

Contract nr: PD 26/2020

Cod Proiect: PN-III-P1-1.1-PD-2019-0555

Acronim: BeLion

Raport științific final

Faza 1/2020: *“Sinteza compusului tris(trimetilsilil)borat (TMSB) folosit ca aditiv pentru electroliți”*

Activitatea propusă în cadrul primei Etape a inclus activități privind sinteza și caracterizarea compusului Tris(trimetilsilil)borat (TMSB) în vederea utilizării ca aditiv în sistemele de electroliți ce prezintă siguranță ridicată și îmbunătățire considerabilă față de stadiul actual al tehnologiei Li-ion. Obținerea compusului Tris(trimetilsilil)borat care constituie punctul de plecare al acestor cercetări, a fost confirmată în detaliu din punct de vedere fizico-chimic prin Spectroscopie în Infraroșu (FTIR-ATR), Spectroscopie de Rezonanță Magnetică Nucleară (RMN) și Analiză elementală.

Rezultate obținute la sfârșitul Etapei I:

- ✓ Sinteza compus Tris(trimetilsilil)borat (TMSB)
- ✓ Elaborare protocol de sinteză
- ✓ Raport privind caracterizarea compusului TMSB
- ✓ Realizare pagina web proiect
- ✓ Raport științific și tehnic

Faza 2/2021 *“Realizarea și testarea celulelor pouch - partea I”*

Activitatea propusă în cadrul Etapei a doua a avut ca obiective elaborarea de rețete și producere la scară mare a electrozilor (anod și catod), cât și formularea de electroliți folosiți în etapa de asamblare a celulelor Li-ion. În conformitate cu Planul de Realizare al proiectului, în cadrul acestei etape s-au preparat amestecurile de electrod și anume catodul pe bază de NMC811 și anodul pe bază de grafit, ce s-au depus pe substrat de aluminiu respectiv cupru, folosind tehnologia de depunere rolă/folie. De asemenea, s-au elaborat diferite formulări de electroliți, iar efectul aditivului Tris(trimetilsilil)borat (TMSB) a fost testat în celule de tip coin CR2032 – configurație half-cell și full-cell. S-au dezvoltat protocoale de testare electrochimică – voltametrie ciclică, performanța la diferite rate de curent sau stabilitate ciclică și s-au realizat măsurători de impedanță înainte cât și după testarea celulelor. După ciclare, celulele au fost dezasamblate iar electrozii (anod și catod) au fost caracterizați prin tehnica de Spectroscopie în Infraroșu FTIR-ATR cât și Microscopie electronică de baleiaj SEM cuplată cu Spectroscopie de Raze X prin dispersie de energie EDAX.

Rezultate obținute la sfârșitul Etapei a II-a:

- ✓ Formulare și producere la scara mare a electrozilor
- ✓ Elaborare protocol privind rețetele și producerea electrozilor
- ✓ Formulare electroliți
- ✓ Elaborare protocol privind formularea electroliților

- ✓ Participare la o conferință internațională
- ✓ Actualizarea site-ului web al proiectului
- ✓ Raport științific și tehnic

Faza 3/2023 “Realizarea și testarea celulelor pouch - partea II”

Ultima etapă a prezentului proiect a avut ca obiective asamblarea, testarea și validarea celulelor prototip BeLion, de tip *pouch* folosind linia pilot R&D. Procesul de realizare a celulelor de tip *pouch* a presupus mai multe etape: profilare electrozi (tăiere), presare electrozi, proces asamblare, sudură colectori de curent, realizare carcase Al laminat, umplere celule cu electrolit și sigilare celule *pouch*. Similar celulelor de tip coin configurație half-cell și full-cell, și în cazul *pouch*-urilor s-au elaborat formulări de electroliti fără aditiv (TMSB) și electroliti cu diferite concentrații de TMSB cuprinse între 0.5-5 wt.% ce s-au adăugat electrolitului standard. S-au asamblat atât celule *pouch* – single layer (un catod - NMC811 și un anod - grafit) cât și celule *pouch* - multi layer (5 anodi și 4 catodi). Influența aditivului TMSB în electrolit asupra performanțelor celulelor a fost evaluată prin testare electrochimică.



Flux tehnologic de realizare a celulelor de tip pouch pe bază de NMC811/Grafit

Rezultate obținute la sfârșitul Etapei a III-a:

- ✓ Realizare 18 celule prototip BeLion (celule de tip *pouch*)
- ✓ Caracterizare electrochimică electrolit standard cu aditiv TMSB – optimizare sistem electroliti
- ✓ Participarea la o conferință internațională

- ✓ Două abstracte acceptate spre publicare
- ✓ Elaborare propunere brevet invenție
- ✓ Raport științific final

Concluzii

Rezultatele obținute în cadrul proiectului sunt dovada clară a îmbunătățirii performanței electrochimice a material activ NMC811 ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$), considerat unul dintre cele mai promițătoare materiale catodice pentru bateriile litiu-ion de generație viitoare.

De asemenea, celulele prototip BeLion de tip *pouch* prezintă noutate absolută, având în componență un sistem de electrolit cu grad ridicat de siguranță termică, pe bază de LP30 (1M LiPF_6 în EC:DMC 1:1) și aditiv tris(trimetisilil) borat –TMSB. 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 electrolitilor 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* folosite pentru stocarea energiei, respectiv domeniul automotive.

Potențiali utilizatori

Valorificarea științifică a rezultatelor aparține mediilor universitare, forurilor naționale și internaționale de tehnologii aferente, precum și companiilor producătoare de baterii din România, precum ROMBAT, care nu dispune de resurse de cercetare la nivel „*proof of concept*”, bazându-se exclusiv pe aportul oferit de instituțiile de cercetare-dezvoltare.

Contract no PD 26/2020

Project Code: PN-III-P1-1.1-PD-2019-0555

Acronym: BeLion

Final Scientific Report

WP1/2020 *"Synthesis of Tris(trimethylsilyl)borate as an electrolyte additive"*

The aim of the first WP included activities regarding the synthesis and characterization of the compound Tris(trimethylsilyl)borate (TMSB) in order to be used as an additive in electrolyte systems showing high safety and considerable improvement compared to the state of art of Li-ion technology. The Tris(trimethylsilyl)borate, was investigated by Infrared Spectroscopy (FTIR-ATR), Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR) and Elemental Analysis.

Results obtained at the end of WP1:

- ✓ Synthesis of the compound Tris(trimethylsilyl)borate (TMSB)
- ✓ Synthesis protocol
- ✓ Report regarding the characterization of the TMSB compound
- ✓ Project page website
- ✓ Scientific and technical report

WP2/2021 *"Pouch cells manufacturing and testing (part I)"*

The objectives of the activity proposed in the second WP were the development of recipes and scale-up production of electrodes (anode and cathode), as well as the formulation of electrolytes. In accordance with the Project Implementation Plan, the electrode slurry was prepared. NMC811 cathodes and graphite anodes were developed by roll-to-roll coating method using the R&D pilot line.

Also, different electrolyte formulations were developed, and the effect of the additive Tris(trimethylsilyl)borate (TMSB) was tested in CR2032 coin type cells - half-cell and full-cell configuration. Electrochemical testing protocols were developed - cyclic voltammetry, performance at different current rates or cyclic stability, and impedance measurements were made before and after cell testing. After cycling, the cells were disassembled and the electrodes (anode and cathode) were characterized by the following's techniques: Infrared Spectroscopy FTIR-ATR, Scanning Electron Microscopy SEM coupled with EDAX Energy Dispersive X-ray Spectroscopy.

Results obtained at the end of WP2:

- ✓ Formulation and scale-up production of electrodes
- ✓ Recipes and electrodes manufacture
- ✓ Electrolytes formulation protocol
- ✓ Participate in an international scientific conference
- ✓ Project website update
- ✓ Scientific and technical report

WP3/2023 "Pouch cells manufacturing and testing (part II)"

The last WP of this project aimed to assemble, test and validate the BeLion pouch prototype cells using the R&D pilot line. The pouch cells manufacturing involved several stages: electrode calendaring (cutting), electrode pressing, assembly process, current collector welding, fabrication of laminated Al casings, the electrolyte filling process and the sealing of pouch cells. Similar to the coin half-cell and full-cell configuration, also in the case of pouch cells, distinct formulations of electrolytes without/with different concentrations of additive (0.5-5 wt.% TMSB) have been developed.

Both pouch cells - single layer (a cathode - NMC811 and an anode - graphite) and pouch cells - multi layer (5 anodes and 4 cathodes) were assembled. The influence of the TMSB additive in the electrolyte on the cell performance was evaluated by electrochemical testing.

Results obtained at the end of WP3:

- ✓ 18 BeLion prototype cells (pouch cells)
- ✓ Electrochemical characterization of standard electrolyte with TMSB additive – electrolyte system optimization
- ✓ Participate in an international conference
- ✓ Two accepted abstracts submitted for publication
- ✓ Patent application
- ✓ Final scientific report



Technological flow for producing pouch cells based on NMC811/Graphite

Conclusions

The results obtained within the project are the clear proof of the improvement of the electrochemical performance of the active material NMC811 ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$), considered one of the most promising cathode materials for next-generation lithium-ion batteries.

Also, the BeLion prototype pouch cells present an absolute novelty, comprising an electrolyte system with a high degree of thermal safety, based on LP30 (1M LiPF_6 in EC:DMC 1:1) and tris(trimethylsilyl) borate additive - TMSB. Moreover, the electrolyte system with boron - tris(trimethylsilyl) borate –TMSB compatible electrode – separator assembly contributes to the improvement of electrochemical performance at high voltage by modifying the electrode surface and inhibiting further electrolyte decomposition and dissolution transition metals.

In conclusion, the addition of TMSB represents, one of the most economical ways to reduce flammability and gas swelling of lithium-ion pouch cells, used for energy storage, respectively the automotive field.

Potential users

The scientific exploitation of the results belongs to the university environments, national and international forums of related technologies, as well as battery producing companies in Romania, such as ROMBAT, which does not have research resources at the "proof of concept" level, relying exclusively on the input provided by research and development institutions.