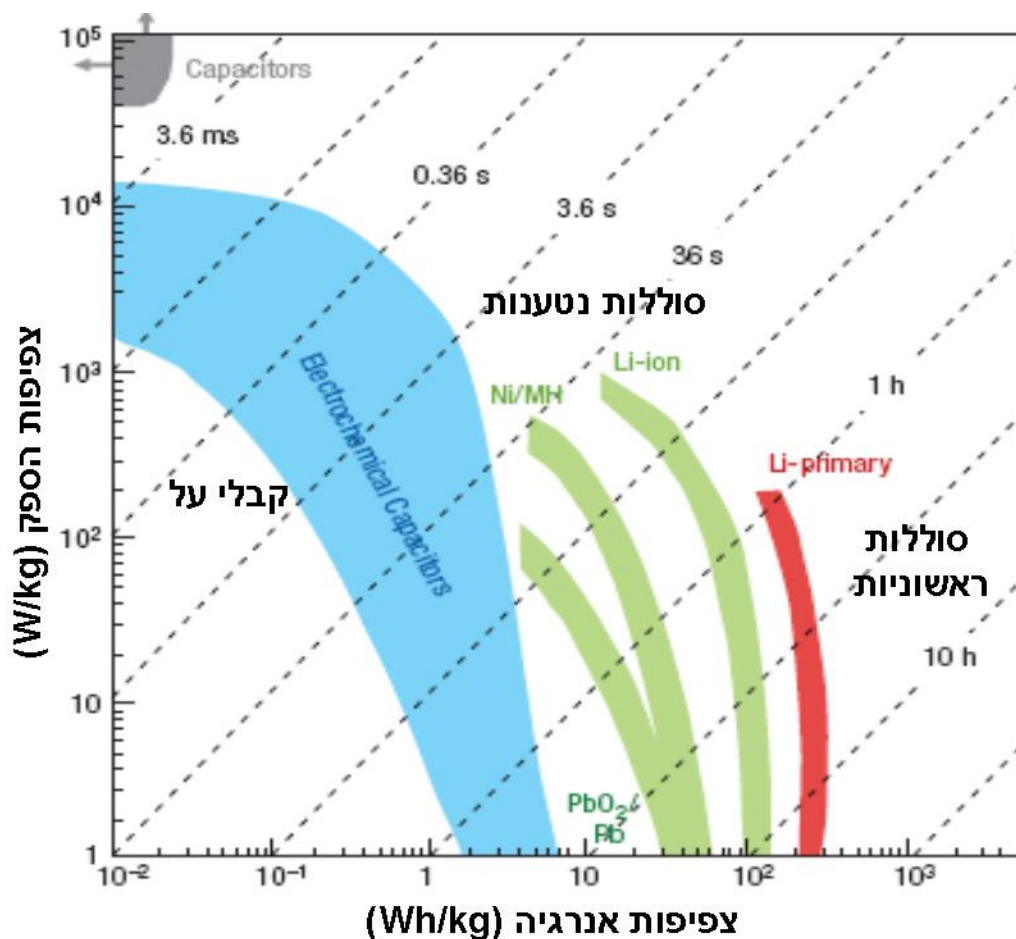


נספח 1. התנהגות מקורות כוח: צפיפות הספק מול צפיפות אנרגיה

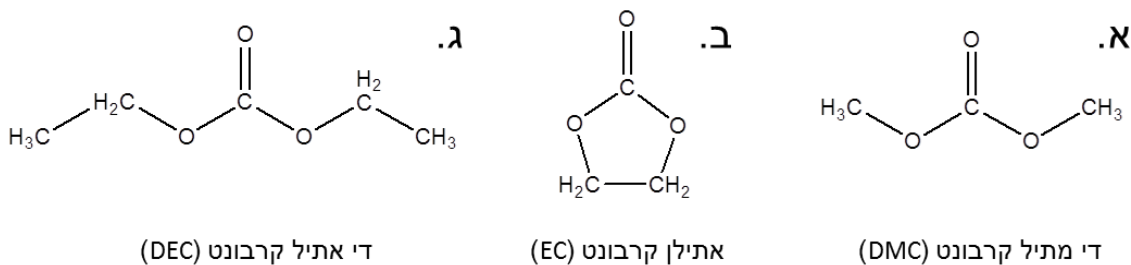
כפי שהוסבר במאמר צפיפות האנרגיה וצפיפות ההספק באות אחת על חשבות השנייה. דרך אופיינית לתיאור הקשר הזה הינה דיאגרמת רגוני (Ragone) המדגימה את התלות של צפיפות ההספק בצפיפות האנרגיה והיא מוצגת באיור 1.



איור 1. דיאגרמת רגוני (Ragone diagram) הממחישה באופן גרפי את הקשר שבין צפיפות הספק לבין צפיפות אנרגיה עבור מערכות אלקטרוכימיות שונות

בדיאגרמה מסוג זה ניתן לראות שעבור סוללות צפיפות האנרגיה הינה גבוהה אך צפיפות ההספק נמוכה, משמע, לסוללה כמות אנרגיה רבה אך קצב הטעינה-פריקה שלה הוא איטי. לעומת זאת לקבליים צפיפות הספק גבוהה אך צפיפות אנרגיה נמוכה, משמע, קבליים מעבירים כמות מסען גדולה (זרם) בפרקי זמן קצרים. הסקאלות בדיאגרמה הן לוגריתמיות.

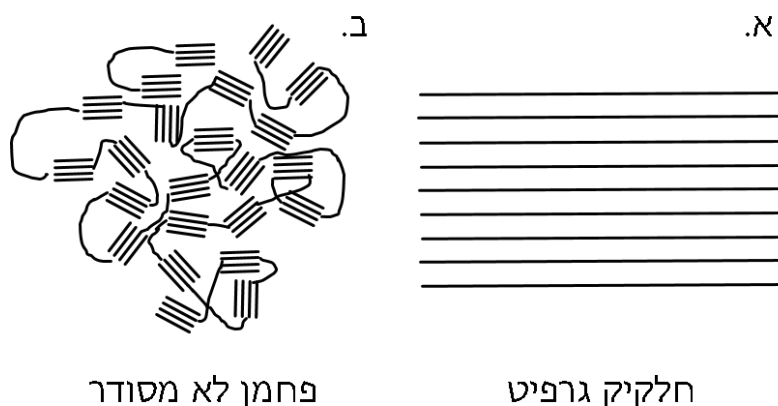
נספח 2. נוסחאות המבנה של ממסים אופייניים עבור סוללות יוני ליתיום נטענות



משפחה זו של מולקולות נקראת אלקיל קרבונטים והם מאופיינות בפחמן המחובר לשני חמצנים בקשר קוולנטי יחיד וחמצן נוסף בקשר קוולנטי כפול. תמיסות לסוללות ליתיום יון מכילות ברוב המקרים תערובת של כמה ממסים כאלה. לממסים אלה יציבות גבוהה לחמצון ואילו בתהליכי חיזור שלהם נוצרות שכבות הגנה טובות לאנודות גרפיט.

נספח 3. אנודות לסוללות יוני ליתיום

יש לציין שבסוללות יוני ליתיום מוותרים על שימוש במתכת ליתיום כאנודה שלה קיבול תיאורטי של 3800 mAh/g ומתח העבודה הנמוך ביותר האפשרי לטובת אנודות בעלות קיבול קטן בהרבה. הרווח הוא ביציבות ובהפיכות. החומרים האנודיים בסוללות יוני ליתיום הן תרכובות ליתיום המשחררות ליתיום ואלקטרונים בפוטנציאלים נמוכים. החומרים החשובים ביותר הם חומרים פחמניים בעיקר גרפיט (ממקור טבעי או סינתטי) וכן פחמנים לא מסודרים. איור 2 מציג את שני המבניים היסודיים.



איור 2. תיאור סכמטי של (א) חלקיק גרפיט, אשר יוני הליתיום עוברים אינטרקציה דרך שכבות הפחמנים במתח עבודה נמוכים, (ב) פחמן לא מסודר המכיל תפוזרת של ננו-גבישי גרפיט

במקרה של חומר פחמני לא מסודר יוני הליתיום יכולים לעבור אינטרקלציה בין השכבות הפחמניות כמו גם להיספח אלקטרוסטטית (בצורה הפיכה ולא הפיכה) בין הגבישים.

גרפיט הוא חומר מסודר המכיל יוני ליתיום בין שכבות הפחמן עד לסטוכיומטריה של LiC_6 (שכבת יוני ליתיום בין כל שכבה פחמנית). הקיבול המקסימאלי מגיע ל- 372 mAh/g . במצב של LiC_6 , מתקבלת תרכובת פעילה ביותר המשחררת אלקטרונים ויוני ליתיום במתחים קרובים מאוד לאלו של מתכת הליתיום עצמה. גם פחמנים לא מסודרים כוללים אתרים מסוגים שונים שיכולים להכיל יוני ליתיום. לפחמנים לא מסודרים יתכן קיבול גבוה מזה של גרפיט, אך מתח העבודה שלהם מתנודד בין 0V ל-1V יחסית למתח העבודה של מתכת הליתיום.

ניתן להשתמש גם בתרכובות סיליקון-ליתיום כאנודות לסוללות ליתיום מתקדמות. אנודת סיליקון הינה בעלת קיבול תיאורטי ספציפי של 3572 mAh/g (קיבול קרוב לזה של ליתיום מתכתי) מתחי תהליכים אלו נעים בין 0V ל-1V יחסית למתחי הפעולה של אנודות ליתיום. במצב טעון מתקבל מבנה של $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$. למרות הקיבול הגבוה, אנודה זו סובלת מהתרחבות נפחית של כ-300%. שינויים נפחיים כאלה גורמים בהכרח להתנהגות בלתי יציבה של החומרים האלה. במהלך השנים האחרונות הוכח שניתן לפתח אנודות פרקטיות לסוללות ליתיום נטענות על בסיס סיליקון, על ידי יצירת מבנים מורכבים של סיליקון-פחמן, תוך שימוש בחלקיקי סיליקון ננומטריים ובמרכיבים אלסטיים בעלי תכונות קשירה יחודיות. שימוש באנודות סיליקון מרוכבות יאפשר הגדלה משמעותית של הקיבול לעומת חומרים פחמניים.

יש לציין שתרכובות פחמן-ליתיום או סיליקון-ליתיום הן חומרים מחזרים פעילים ביותר התוקפים בהכרח את התמיסות האלקטרוליטיות האורגניות בהם חייבים להשתמש בסוללות אלה. מסתבר ששימוש בממסים אלקיל קרבונטים מביא לתגובות על פני שטח אלקטרודות ליתיום-פחמן וליתיום-סיליקון, המייצרות שכבות שטח האוטמות את האלקטרודות, מונעות המשך חיזור ומאפשרות מעבר יוני ליתיום דרכן. למעשה כל הסוללות הללו עובדות תודות לתופעות שטח ייחודיות על פני האלקטרודות, היוצרות שכבות הגנה שבולמות תגובות צד פריזיות אך מאפשרות מעבר חופשי של יוני ליתיום. תופעות שטח אלה היו ועודן במוקד של מחקרים בסיסיים מרתקים.

נספח 4. קתודות לסוללות יוני ליתיום

הקתודה היא הצד החיובי של הסוללה. היא זו שקולטת יוני ליתיום ואלקטרונים בזמן פריקת הסוללה.

לכן, כשמחפשים חומר קתודי מתאים הוא צריך לעמוד לפחות באחד מהתנאים:

א. שתהליך החיזור-קליטת האלקטרונים-יקרה בפוטנציאל גבוה, מה שיתרום לצפיפות אנרגיה והספק גבוהים.

ב. שקיבול החומר יהיה גבוה- שהחומר יהיה יציב גם אחרי שרב הליתיום יצא ממנו במהלך תהליך הטעינה, מה שיתרום אף הוא לצפיפות האנרגיה של הסוללה.

בנוסף נלקחים בחשבון שיקולים של עלות החומר, רעילות, בטיחות בשימוש, איכות הסביבה, יציבות- האם החומר יכול לעבוד טוב לאורך זמן, משקל נמוך יחסית לנפח- כדי שצפיפות הכח והאנרגיה יהיו גבוהות.

החומרים בהם משתמשים הם חומרים שיש להם מבנה סריגי עם תעלות או שכבות שבתוכן ומתוכן יכולים להיכנס ולצאת יוני הליתיום. למשל תחמוצות של מתכות מעבר כמו ונדיום, ניקל, קובלט ומנגן במבנה שכבתי או ספינל : LiNiO_2 , LiCoO_2 , LiMn_2O_4 (spinel), LiV_2O_5 . או תחמוצות מתכת פוספט במבנה אוליביני (LiMPO_4 ; $\text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$)

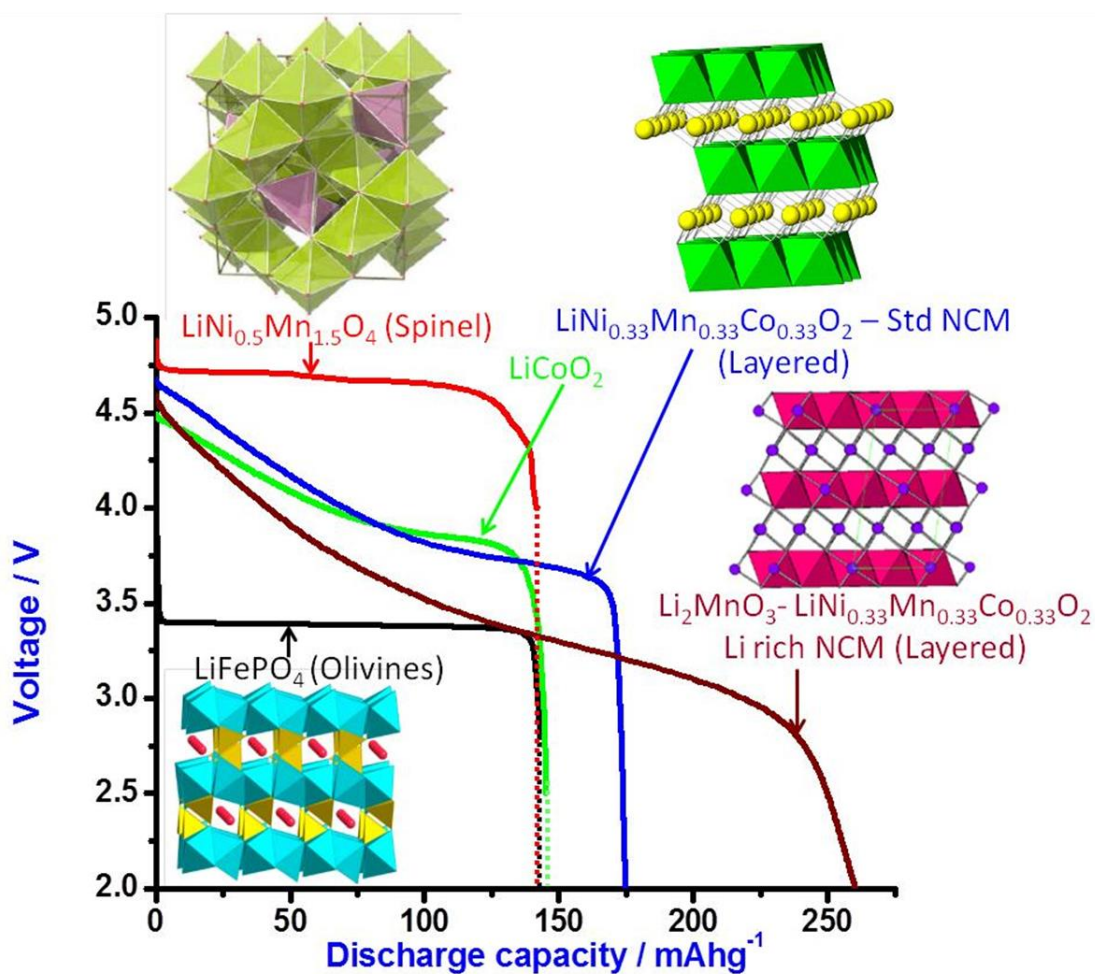
בזמן טעינת הסוללה אנחנו מפעילים מתח וכתוצאה מכך אלקטרונים נשאבים מהקתודה ומוזרמים לאנודה ובמקביל יוצאים יוני ליתיום מן הקתודה אל התמיסה האלקטרוליטית ודרכה זורמים אל האנודה. בזמן תהליך החמצון, מתכת המעבר מתחמצנת על מנת לשמור על תרכובת ניטרלית, למשל בקתודת LiMnO_2 : $\text{Mn}^{+3} \rightarrow \text{Mn}^{+4}$. ונוצר מבנה MnO_2 . בתהליך הפריקה קורה תהליך הפוך, כך שיוני הליתיום נכנסים חזרה אל תוך החומר הקתודי והמתכת מתחזרת למצבה הראשוני $\text{Mn}^{+4} \rightarrow \text{Mn}^{+3}$. ככל שניתן להוציא יותר יוני ליתיום ולהביא את הקתודה למבנה של MO_2 שבה מתכת המעבר היא במצב חמצון של +4, כך ניתן להגיע לקיבול מקסימאלי. במקרים רבים צריך להסתפק בחמצון חלקי של הקתודות בטעינה שכן טעינה וחמצון למצב מקסימאלי של MO_2 מביא ליצירת מבנים לא יציבים ושחרור חמצן. לדוגמא – טעינה של LiCoO_2 למצב מלא של CoO_2 מביא לאי יציבות. צריך להסתפק בטעינה חלקית ל- $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ כדי להשיג יציבות לאורך מחזורי רבים וכך הקיבול המעשי הוא כ-140 mAh/g במקום הקיבול התיאורטי של 270 mAh/g.

החומרים הנפוצים ביותר בשימוש היום הם LiMn_2O_4 במבנה הנקרא ספינל, LiCoO_2 וכן תרכובות הכוללות כמה מתכות מעבר, למשל $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ או תוספות של מתכות אחרות כמו אלומיניום בשביל הייצוב.

לקובלט יש בעיות של רעילות ובנוסף זוהי מתכת יקרה יחסית.

לכן קבוצות מחקר רבות ברחבי העולם ממשיכות לחקור ולחפש חומרים אפשריים אחרים שיוכלו לספק אנרגיה ומתח גבוהים יותר, להאריך את חיי המדף ואת כמות המחזוריים של הסוללות נחקרים חומרים יותר יציבים, נבדקת יצירת שכבת הגנה (מלאה או חלקית) לחומרים הפעילים כיום^{1,2}, שימוש בתוספים לתמיסות האלקטרוליטיות³, הגורמים לשיקוע של שכבות הגנה⁴. יש לציין שבמאמץ שהזכרנו לעיל לפיתוח סוללות ליתיום נטענות מתקדמות, הגורם המכריע הוא הקתודה, שכן היא קובעת את מתח הסוללה ומגבילה את הקיבול. כחלק מהמאמץ, פותח חומר בהרכב $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ במבנה ספינל, שלו פעילות חמצון-חיזור בפוטנציאל של 4.7V (יחסית לליתיום).

כמו כן, חומרים בעלי סטוכיומטריה $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1/3+y}\text{Ni}_{1/3-z}\text{Co}_{1/3-w}\text{O}_2$ שמשמעותה עודף מנגן וליתיום מתקבלים בסינתזה רגילה כתערובת שני מרכיבים: מרכיב בלתי פעיל- Li_2MnO_3 וכן מרכיב $\text{Li}[\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z]\text{O}_2$ פעיל. הפעילות במתח מעל 4.6V (יחסית לליתיום) מובילה לשינוי במבנה של המרכיב הבלתי פעיל תוך כדי שחרור חמצן ויוני ליתיום, ומתקבל חומר קתודי פעיל בקיבול גבוה מאד- עד 300 mAh/g (פי 2 מזה של קתודות LiCoO_2 הקונבנציונאליות). המחקר באשר לחומרים אלה הוא בעיצומו. איור 3 מציג מבנים עיקריים של חומרים קתודיים וכן עקומות פריקה: מתח/קיבול של כמה קתודות נבחרות. בניסיונות אלה המדגישים את ההתנהגות הבסיסית של הקתודות. משתמשים באנודות ליתיום מתכתיות כאלקטרודות השליליות הנגדיות.



איור 3. מבנה גבישי ועקומות פריקה סטנדרטיות עבור חומרים קתודיים מסוגים שונים

במבנים ניתן לראות את התעלות דרך נכנסים ויוצאים יוני הליתיום במהלך הפריקה והטעינה בהתאמה.

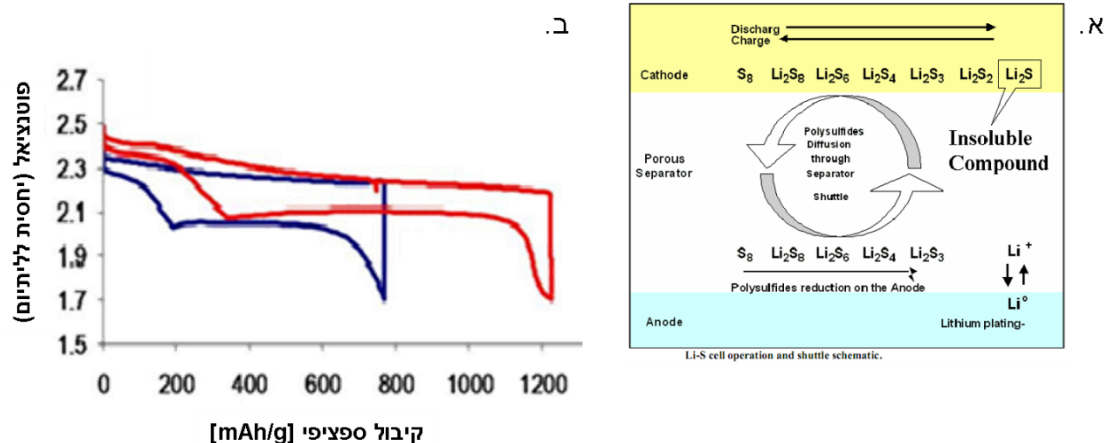
נספח 5. סוללות ליתיום מתקדמות

סוללות ליתיום-גופרית

לסוללות ליתיום-גופרית צפיפות אנרגיה תיאורטית הגבוהה בסדר גודל מזו של סוללות ליתיום מסחריות. בגלל הקיבול התיאורטי הגבוה של קתודות גופרית, 1675 mAh/gr , פי 10 מזה של קתודות המשמשות בסוללות ליתיום קונבנציונאליות. היכולת הזאת נובעת מהאפשרות של הגופרית לקבל שני אלקטרונים במעבר בין היסוד גופרית (S_8) לבין ליתיום סולפיד (Li_2S). יתר על כן, גופרית לא נחשבת כיסוד רעיל והיא נפוצה בטבע ומתקבלת כתוצר לוואי של תעשיות פטרוכימיות כך שמדובר במרכיב זמין וזול ולכן אטרקטיבי מאוד לשימוש מסחרי. יש לזכור שלמרות הקיבול התיאורטי העצום, הקיבול המעשי המתקבל קטן יותר מכיוון שהגופרית איננה מוליכה אלקטרונית ויש צורך להוסיף מסגרת מוליכה לגופרית ע"מ לאפשר פעילות אלקטרוכימית⁵.

פרופיל המתח הגליונוסטטי (בזרם קבוע) בטמפרטורת החדר של תהליך הפריקה מאופיין בשתי ישורות: ישורת אחת באזור 2.3 וולט המתייחס לפתיחת טבעת הגופרית (S_8) וליצירת פולי-סולפידים מסדר גבוה (Li_2S_y) ($4 \leq y \leq 8$) בעל קיבול של ($\sim 400 \text{ mAh/g}$) וישורת שניה באזור 2.1 וולט אשר מיוחס ליצירת Li_2S ו- Li_2S_2 ($\sim 800 \text{ mAh/g}$) אשר עוברים שיקוע בסוללה כיוון שהמסיסות שלהם הרבה יותר נמוכה.⁶⁻⁸

הכימיה של סוללות ליתיום-גופרית שונה במהותה מזו של סוללות הליתיום הנפוצות. במהלך הפריקה מתקבלות שרשראות של ליתיום פולי-סולפידים מסדר גבוה (LiS_n) אשר מסיסות ברוב הממסים הנפוצים. מצד אחד זה עוזר לנצל את הגופרית אשר איננה חשופה בתחילה לתמיסה האלקטרוליטית, אך מצד שני תרכובות LiS_n הנוצרות עוברות בקלות דיפוזיה לאנודה. מתקבל מצב שבו האלקטרודה השלילית, האנודה, מחזרת ישירות באופן כימי תרכובות LiS_n הנוצרות עקב חיזור גופרית. כך שלטעינת הסוללה, שהיא תהליך אלקטרוכימי שעיקרו חמצון LiS_n בחזרה לגופרית, יש תחרות מצד תגובת החיזור הכימית שקורית על פני האנודה. כך יוצא שלא ניתן לטעון עד הסוף סוללות ליתיום גופרית בגלל תגובת החיזור הצדדית המתחרה הקורית על פני שטח האנודה. על כן, רוב המחקר ופיתוח של הסוללות הללו מתרכז בניסיון להגביל את המסיסות של הפולי-סולפידים ולמנוע את התגובות הפרזיטיות המתוארות לעיל. באיור 4 אפשר לראות תיאור סכימטי של טעינה מלאה וטעינה חלקית כתוצאה מחיזור מתמיד של תוצרי תגובת הקתודה על פני שטח האנודה.



איור 4. (א) תיאור סכמתי של אופן הפעולה של סוללת ליתיום-גופרית. בעת פריקת הסוללה ישנו מעבר מגופרית טבעית דרך תרכובות פולי-סולפידיות ובסופו של התהליך נוצר Li_2S . בעת הטעינה מתרחש התהליך ההפוך. ישנה פריקה עצמית על גבי אנודת הליתיום שמונעת יכולת קיבולית מלאה (מצוין ע"י התהליך המעגלי בתמונה הימנית). (ב) עקומות פריקה אופייניות עבור סוללות מסוג ליתיום-גופרית. הגרף האדום מציג טעינה טובה ומלאה לעומת הגרף הכחול המציג טעינה חלקית.

הפתרון הראשון הינו יצירת שכבת הגנה על פני האנודה בעזרת שימוש בתוספים פעילים כמו ליתיום ניטראט (LiNO_3) המגיבים על פני האלקטרודה השלילית. שכבת ההגנה הנוצרת מאפשרת מעבר יוני ליתיום אך מונעת מעבר אלקטרונים חופשי מהאלקטרודה השלילית לרכיבי התמיסה. בנוכחות LiNO_3 המהווה ראגנט חמצון, נוצרת שכבה של תרכובות Li_xNO_y ו- Li_xSO_y על פני אנודת הליתיום אשר מונעת מעבר אלקטרונים לפולי-סולפידים הנמצאים בתמיסה⁹⁻¹¹. הפתרון השני מציע להכניס ממברנה סלקטיבית בין הקתודה לאנודה (בנוסף לספרטור). ממברנה זו אמורה לעצור את תוצרי חיזור הגופרית בדרכם לאנודה ובכך לאפשר מעבר אך ורק של יוני ליתיום¹².

הפתרון השלישי הוא מעבר לתמיסות שבהם המסיסות של הפוליסולפידים נמוכה או זניחה, למשל תמיסות של נוזלים יוניים²⁶. פתרון נוסף הוא כליאת גופרית בתוך מבנים פחמניים המביאות לכך שכל התגובה הקתודית תתרחש בתוך מטריצת גופרית-פחמן. לאחרונה נוסף גם שימוש בתחמוצות של מתכות מעבר בקתודה הקושרות אליהן תרכובות LiS_n ובכך מונעות את הדיפוזיה שלהן לאנודה.

האתגר השני אשר עומד בפני המסחור של הסוללה ה הינו הצורך להחליף את אנוודת הליתיום המתכתית, המהווה בעיה בטיחותית ואינה מאפשרת קבלת מחזורי פריקה וטעינה רבים, באנודה בטיחותית יותר דוגמת סיליקון¹³.

לסיכום, לסוללות ליתיום-גופרית יש פוטנציאל גדול, מבחינת קפיצת מדרגה בצפיפות האנרגיה, אך נדרשת עבודה מקיפה לפיתוח סוללות בעלות קיבול יציב לאורך מספר רב של מחזורי פריקה-טעינה וכן למצוא מערכות המשלבות קתודות גופרית עם אנודות מתאימות שאינן ליתיום מתכתית.

סוללות ליתיום חמצן

תא ליתיום אוויר או יותר נכון תא ליתיום-חמצן הוא תא אלקטרוכימי שעיקרון הפעולה שלו חיזור של חמצן, חמצון ליתיום ויצירת מלח Li_2O_2 כתוצר סופי. התגובה הזו היא הפיכה: ניתן להפעיל מתח, להכריח תהליך חמצון שמהותו שחרור חמצן ויוני ליתיום. טכנולוגיה זו זוכה להתעניינות רבה בגלל צפיפות האנרגיה התיאורטית הגבוהה של מערכת כזו. סוללות הליתיום חמצן עשויות להתאים לאפליקציה של רכב חשמלי מפני שצפיפות האנרגיה התיאורטית של מצבר זה קרובה מאוד לזו של מנוע שריפה פנימי. בעזרת האנרגיה הרבה הזו יהיה אפשר להאריך את זמן הפריקה וכך לנסוע למרחקים גדולים יותר מאשר מרחקי הנהיגה הרלוונטיים לטכנולוגיות סוללות יוני ליתיום קיימות.

מבנה קתודת החמצן משפיע רבות על פעילות הסוללה, הקתודה ברובה מכילה פחמן פורוזיבי בעל שטח פנים גבוה שאמור להכיל גם קטליזאטורים מסוג MnO_2 . מבנה התא בנוי כך שהקתודה חשופה לאוויר מצד אחד והצד השני שלה חשוף לתמיסה האלקטרוליטית. קתודות האוויר מתחלקות לשני סוגים עיקריים על פי תמיסות העבודה:

במס אפרוטי : בקתודה בזמן הפריקה מתבצעות שתי תגובות עיקריות- חיזור חמצן לסופר אוקסיד ודיספרופורציונציה של הסופר אוקסיד לפר-אוקסיד, שני התוצרים של התגובות אינם מסיסים בממסים אפרוטים ולכן הם שוקעים בתא או מצפים את הקתודה מה שגורם למוליכות על פני שטח הקתודה לרדת. התגובה נעצרת לאחר שיקוע מסיבי של תוצרים (Li_2O_2) שסותמות את הקתודה. כאמור התגובה הפיכה. קיימות בעיות בלתי פתורות הקשורות לתגובות פרזיטיות שלא ניתן להיפטר מהן וכן מציאת אנודה חלופית לליתיום, המתאימה לסוללות נטענות.

במס מימי : היתרון העיקרי של מס מימי על הממסים האפרוטים באשר לתגובות חמצון חיזור הוא היכולת של המים להמיס את תוצרי תגובת חיזור החמצן, ליתיום אינו יציב בסביבה מימית

ולכן אם רוצים לפתח תאי ליתיום יון מימי ים צורך להגן על המתכת הפעילה, או בעזרת ציפוי קרמי מוליך יונים או בעזרת חלוקת התא לשני תאים: תא מימי בשביל הקתודה ותא אפרוטי בשביל האנודה. התכנון המסובך של תא מפוצל גרם לחוקרים רבים לזנוח את הרעיון הזה.

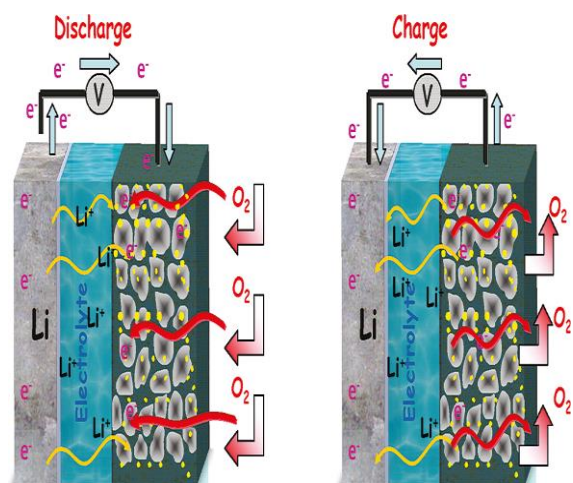
מערכות ליתיום חמצן רחוקות ביותר מיישום בגלל הסיבות הבאות:

מספר מחזורים ומשך חיים- תאי ליתיום אוויר נוכחיים עדיין לא מצליחים להציג יותר ממחזורים ספורים, למרות צפיפות האנרגיה הגבוהה היחסית שמפיק כל מחזור, יש להגדיל את מספר המחזורים המתקבל האפשרי כדי להצדיק אפשרויות שימושיות. הקיבול הבלתי הפיך במערכות אלה גבוה ביחס למערכות ליתיום יון, מנגנון החמצון והחיזור מופרע על ידי תגובות צדדיות רבות.

בטיחות- במצברי ליתיום יון אחת הבעיות הגדולות הוא התחממות המצבר שיכולה להוביל לבעיות בטיחותיות רבות. בסוללות ליתיום חמצן בעיה זאת פחות מפריעה מפני שהתא אמור להיות פתוח והאוויר שנכנס לחלק הקתודי מקרר את התא כולו. לעומת זאת הבעיה הגדולה ביותר של סוללות אלו היא השימוש באנודת ליתיום מתכתי שידועה בתור מפגע בטיחותי, אנודת הליתיום מייצרת דנדריטים שיכולים לגרום לקצר חשמלי במהלך טעינה (שיקוע ליתיום).

המשך המחקר הקשור למערכות מעניינות אלה מתמקד בכיוונים הבאים:

- א. הבנה כמותית (קיבול) של התהליכים האלקטרוכימיים והקשר שלהם לזרמי הפריקה והטעינה. נושא זה חשוב להבנת הניצולת במשך המחזורים.
- ב. פיתוח של ממסים שלא מתחמצנים בפוטנציאלים גבוהים בנוכחות חמצן, ולא מגיבים עם תוצרי חיזור חמצן כגון LiO_2 , Li_2O_2 .
- ג. פיתוח קטליזטורים חדשים וזולים שיגבירו את יכולת החמצון של תוצרי חיזור חמצן במתח נמוך ככל האפשר.
- ד. פיתוח אנודות מתאימות יותר מאלקטרודות ליתיום כגון ליתיום-סיליקון.
- ה. אתגרים הנדסיים בעיצוב מצבר שבחלקו פתוח לאוויר ובחלקו חייב להיות אטום הרמטית.



Negative $Li \leftrightarrow Li^+ + e^-$

Positive (1) $LiO_2 + Li^+ + e^- \rightarrow Li_2O_2$

Positive (2) $O_2 + Li^+ + e^- \rightarrow LiO_2$

איור 5. עיקרון פעולתו של תא ליתיום אוויר בממס אפרוטי

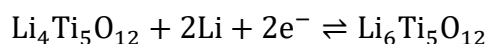
בעת הפריקה מתרחש חיזור של גז חמצן ליצירת מלח Li_2O_2 , המתפרק בעת הטעינה.

חשוב לציין שישנן עוד מספר מערכות של מתכת-אוויר, בנוסף לסוללות ליתיום אוויר. סוללות נתרן אוויר: עיקרון פעולתן קרוב לזה של סוללת ליתיום אוויר, הן יכולות להיות נטענות ונעשה בהן שימוש בנתרן מתכתי כאנודה (גם שם התמיסה האלקטרוליטית הינה אל-מימית). סוללות אבץ אוויר: סוללות ראשוניות מימיות שהשימוש העיקרי שלהן הוא בעבור מכשירי שמיעה וסוללות אלומיניום אוויר, אלה הן ראשוניות ומימיות.

נספח 6. מערכות להמרה וצבירה של אנרגיה מתחדשת

סוללות ליתיום יון המתאימות לצבירה והמרה של אנרגיה מתחדשת

רוב סוללות הליתיום אינן מתאימות לצבירה והמרה של אנרגיה מתחדשת בגלל בעיות מחיר, יציבות, התאמה ליצור סוללות גדולות ומספר מחזורים גבוה במיוחד הנדרש לשימושים אלה. ניתן, בכל זאת, להציע מערכת יוני ליתיום שיכולה להתאים כמערכת אגירה לאנרגיה מתחדשת (בצמוד לפאנלים סולאריים או טורבינות רוח). החומר $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ במבנה ספינל (נקרא בקיצור LTO) פעיל אלקטרוכימית במתח של 1.5V יחסית לליתיום ועובר את התגובה ההפיכה הבאה :



כאשר הקיבול המתקבל בעבור התגובה הנ"ל הינו כ-150 mAh/gr. החומר $\text{Li}_6\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ יכול לשמש כאנודה מעולה בסוללות ליתיום נטענות. מתח הפעולה הגבוה יחסית מבטיח היעדר תגובות צדדיות. החומר יציב ביותר ויכול לעבור עשרות אלפי מחזורי טעינה ופריקה ללא שינוי. מדובר בחומר זול וקל יחסית לייצור. החומר הקתודי LiFePO_4 (הנקרא בקיצור LFP) במבנה אוליבין עובר תהליך אלקטרוכימי הפיך במתח של כ-3.4V יחסית לליתיום :



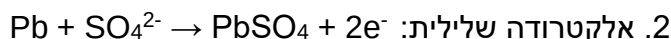
הקיבול המתקבל עבור התגובה הנ"ל הינו כ-160 mAh/gr. מדובר בחומר קתודי זול וקל יחסית לייצור. למרות שלחומר זה תכונות הולכה גרועות, ניתן לייצרו כחומר ננומטרי, כך שעם תוספת אחוזים בודדים של פחמן הוא מוליך חשמל מצוין. חיבור של אנודת LTO עם קתודת LFP מביא ליצירת סוללות יוני ליתיום במתח של כ-1.9V המסוגלות לעבוד בטווח טמפרטורות רחב (כולל טמפרטורות נמוכות ביותר של -40°C) בהספקים עצומים ולתת מספר רב מאוד של מחזורי טעינה-פריקה ללא איבוד קיבול. ניתן להרכיב סוללות גדולות, בטוחות לשימוש וזולות, ולכן מדובר במערכת אידיאלית לצבירה והמרה של אנרגיה מתחדשת.

סוללות עופרת חומצה

היסודות לשימוש בסוללות העופרת חומצה הונחו לפני 150 שנה. גסטון פלאנטה (Gaston Planté) הראשון לדווח שפריקת מטען יכולה להיווצר מחיבור זוג משטחי עופרת שנטבלו בחומצה גופרתית¹. מאוחר יותר, קמיל פאור (Camille Alphonse Fauré) הציע את הרעיון של חיבור פלטות מודבקות הכוללות עופרת מתכתית ותחמוצת עופרת המהווים יחד סוללה חשמלית¹⁴. במהלך 150 השנים, המבנה הבסיסי של הסוללה לא עבר שינויים משמעותיים. העיצוב הנפוץ ביותר של הסוללות הוא פלטות משוטחות (flat plates) המוכנות על ידי ציפוי

בעיסה מעופרת חמצנית על רשתות עופרת (grid) או סגסוגת עופרת מוליכה (current collector) בתמיסה מרוכזת של חומצה גופרתית המהווה את המערכת האלקטרוליטית. תהליך אלקטרוליזה ראשוני הנעשה במפעל המייצר, הופך את העופרת החמצנית לעופרת מתכתית כאנודה ותחמוצת עופרת (PbO_2) כקתודה.

תגובות הפריקה של תא העופרת חומצה:



צפיפות האנרגיה הפרקטית של מערכות אלו היא כ-30-40 וואט-שעה לק"ג. החומרים הפעילים באלקטרודות שהם מוליכי אלקטרונים (בפליטה החיובית עופרת דו חמצנית, PbO_2 ובפליטה השלילית עופרת מתכתית Pb), מגיבים עם התמיסה האלקטרוליטית, החומצה הגופרתית, ליצירת תוצר מוצק, שהוא מבודד מבחינה חשמלית PbSO_4 . תגובת הפריקה הכוללת מלווה בהגדלת הנפח של הפאזה המוצקה. אתגר מפתח בסוללות אלו הוא למקסם את יכולתן בעזרת רצף אספקה, מגע ואינטראקציות של המגיבים. העיקרון הנ"ל מצריך אספקה הולמת של חומצה, מגיבים מוצקים בעלי שטח פנים גדול, מגע טוב בין חלקי החומר הפעיל (בעיקר באלקטרודה החיובית שמראה נטייה להתרחבות בתהליכי הפריקה-טעינה) וצמצום האפקט המבודד של PbSO_4 . אחרי כל פריקה, התנאים האופטימליים שהזכרנו לעיל צריכים לחזור למצב ההתחלתי על ידי תגובות טעינה, שהן התגובות ההפוכות של המשוואות 1 ו-2. במקרה האידיאלי קיבול הטעינה הוא קבוע לאורך מחזורי התא. אף בעיצובים המתקדמים ביותר של הסוללות המסחריות הניצול בפועל של החומרים הפעילים בדרך כלל מוגבל לפחות מ-50% כשהפריקה מבוצעת בקצב של חמש שעות או פחות.

לסוללות עופרת חומצה יישומים במגוון תחומים. לכל תחום מותאם מחזור טעינה פריקה ייחודי. ברכבים בעלי מנועי שריפה פנימיים, הסוללה מספקת פולסים מהירים של זרם גבוה להתנעה וזרם נמוך וממושך לשאר שימושי הרכב, הסוללה נשארת במצב טעינה גבוה ברוב זמני הפעולה. מצד שני סוללות לרכבים חשמליים צפויות לעבור פריקה עמוקה וטעינה מחדש במחזורי של כמה שעות הלוך ושוב. בתווך נמצאות הסוללות של הרכבים ההיברידיים ושל מערכות הספק לאזורים מרוחקים אשר נמצאות רוב הזמן במצב ביניים של פריקה וטעינה, לעיתים קרובות סביב 50%.

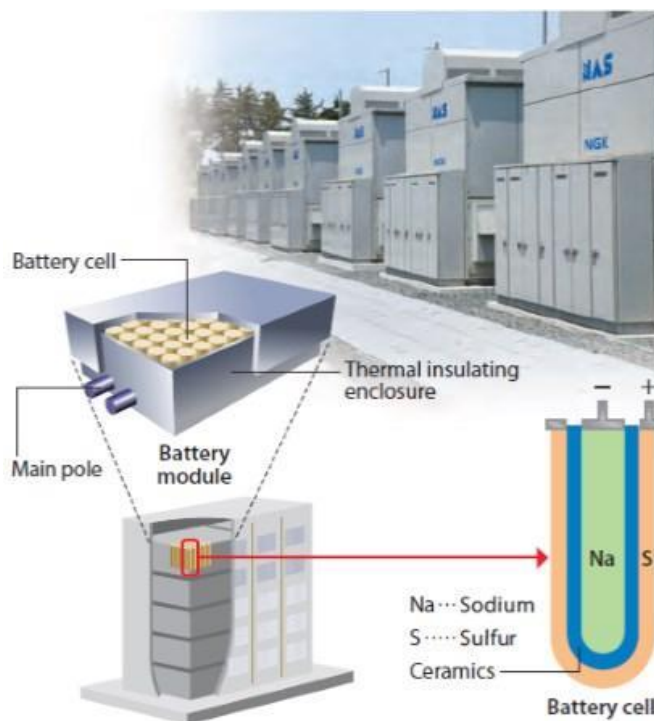
בכל המצבים הסוללות חייבות לעבוד בהספק גבוה המתאים למטרות להן הן מיועדות. גורמים נוספים הם מחיר התחלתי, אורך חיים ותחזוקה של הסוללה. סוללות עופרת חומצה מתאימות במיוחד לאחסון אנרגיה בקנה מידה גדול משום שהן מציעות שילוב של ביצועים טובים בעלות נמוכה באופן משמעותי ממערכות אחרות. עופרת נפוצה בטבע, זולה להפקה וקל מאוד למחזר סוללות עופרת חומצה משומשות. האתגר העיקרי הוא הגדלת מספר המחזורים האפשרי לאלפים רבים. אם ניתן היה להשיג יעד כזה, הרי סוללות עופרת חומצה יכולות לשמש כמערכות אגירה מעולות לאנרגיה מתחדשת, בצמוד לפאנלים סולאריים וטורבינות רוח.

סוללות עופרת חומצה מתאימות גם לשימוש כמערכות start-stop ברכבים קונבנציונאליים. מערכות ה start-stop מהוות טכנולוגיה להפחתת צריכת הדלק ברכב. במהלך פעולת ה start-stop, המנוע נכבה באופן אוטומטי כאשר הרכב מגיע לעצירה ולאחר מכן במהירות מופעל מחדש כאשר ההנעה רצויה על ידי המפעיל. מערכות כאלה יכולות להפחית בצורה יעילה את זמן העבודה המיותר של המנוע ברכב, מה שמוביל לחיסכון דלק והפחתת פליטות גזים לא רצויות. סוללות עופרת-חומצה משמשות כיום ברכבי start-stop ומאפשרות פעילות בטמפרטורות נמוכות ובעלות ראשונית נמוכה.

סוללות נתרן גופרית Na-S

סוללות נתרן גופרית פותחו לראשונה ע"י חברת פורד (Ford Motor Company) בשנות ה-60 ואלו סוללות חשובות בהקשר של צבירה והמרה של אנרגיה מתחדשת. נכון להיום, חברת NGK היפנית מייצרת סוללות אלו עבור יישומים נייחים. המערכת פועלת בטמפרטורות גבוהות- בין 300 ל 500 מעלות צלזיוס, דבר היכול להוות בעיה תפעולית עבור פעולות לסירוגין. החומרים הפעילים בסוללות נתרן גופרית, הם גופרית מותכת המשמשת כאלקטרודה החיובית ונתרן מותך המשמש כאלקטרודה השלילית. האלקטרודות מופרדות ע"י מוצק קרמי, נתרן-אלומינה, שמשמש בנוסף גם כאלקטרוליט. חומר זה מאפשר רק למטען חיובי של יוני נתרן לעבור דרכו. במהלך תהליך הפריקה, אלקטרונים יוצאים מן הנתרן המתכתי (אלקטרון אחד עבור כל אטום נתרן) דבר המוביל ליצירת יוני הנתרן אשר נעים דרך האלקטרוליט לאלקטרודה החיובית. האלקטרון שיצא מהנתרן המתכתי נע דרך המעגל החיצוני לאלקטרודה החיובית בסוללה, שם האלקטרון מחזר את הגופרית המותכת ליצירת פוליסולפיד (polysulfide). יוני הנתרן הטעונים חיובית נעים לתוך האלקטרודה החיובית על מנת לייצב את מטען האלקטרונים הזורם אליה. במהלך הטעינה נעשה התהליך ההפוך. הסוללה חייבת להישמר בחום גבוה (בדרך כלל מעל 300 מעלות צלזיוס) על מנת שהתהליך יתרחש. טכנולוגיה זו מבטיחה מאוד בזכות צפיפות האנרגיה הגבוהה שלה, אורך חיים מצוין,

חומרים בעלות נמוכה ויעילות גבוהה. חסרונותיה כוללים את הצורך לתפעול בטמפרטורות גבוהות, העובדה שהחומר המבודד בין האלקטרודות הינו שביר במהותו, וכן הראקטיביות הגבוהה והמסוכנת של מתכת הנתרן הדורשת מערך בטיחות מיוחד.



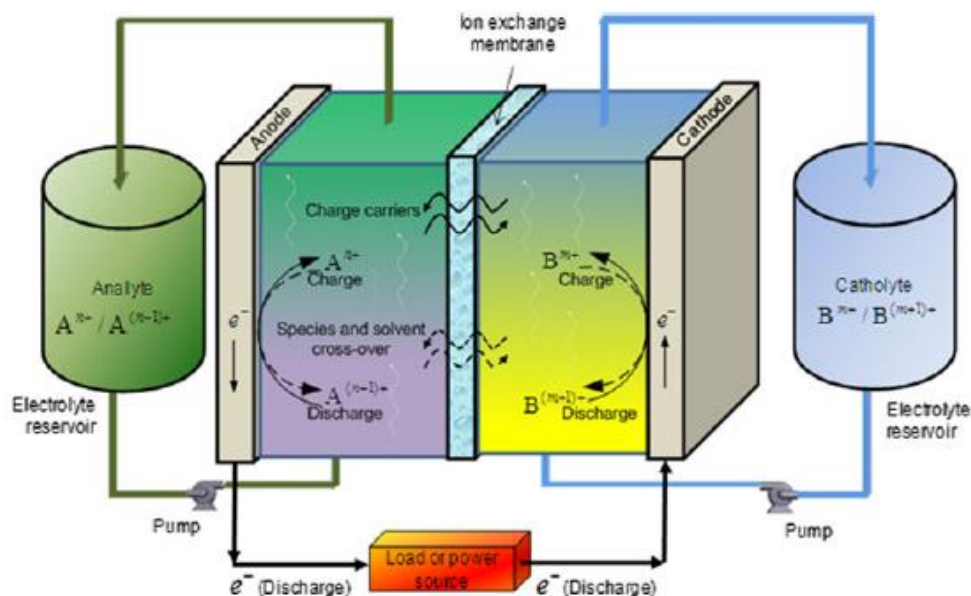
איור 6. יישום הרשת ומבנה סוללת Na-S טיפוסית

- אנרגיה ספציפית: כ-150-760 Wh/kg
- צפיפות אנרגיה: כ-151 Wh/L
- כוח ספציפי: 200 W/kg
- יעילות פריקה: כ-72% ל-90%
- אנרגיה/מחיר לצרכן: 0.4 Wh/dollar
- חיי מדף: בין שנתיים לשלוש שנים עבור רוב הסוגים.
- יציבות מחזורית: מעל 4,200 עם 80% DOD
- מתח תא התחלתי: 2V
- מתח פריקה: 1.78V-1.9V
- טמפרטורה: 350 מעלות צלזיוס מפותחות עתה סוללות כאלו היכולות לעבוד גם בטמפרטורות נמוכות יותר.

סוללות זרימה

סוללות זרימה (RFB – redox flow batteries) הן מערכות אלקטרוכימיות המהוות את אחת הטכנולוגיות בעלות פוטנציאל גבוה לשימוש באגירת אנרגיה מתחדשת. מדובר בהתקן להמרת אנרגיה אלקטרוכימית המנצל תהליכי חמצון וחיזור של יצורים אלקטרו-פעילים שונים המצויים בתמיסות ומאוחסנים במיכלים חיצוניים. התמיסות מוזרמות לתאים אלקטרוכימיים בעלי זוגות אלקטרודות לצורך ההפעלה. איור 9 מתאר באופן סכמתי פעולה של סוללת זרימה. התמיסות מוזרמות לאלקטרודות באופן מופרד, ובין התמיסות מפרידות בתאים ממברנות סלקטיביות המעבירות יונים, מגיבים ותוצרים מתאימים ע"פ תגובת החמצון-חיזור של המערכת. במהלך הפריקה נכנסים לתא עם התמיסות המגיבים ויוצאים איתן התוצרים. טעינת הסוללות נעשית ע"י הזרמה בכיוון ההפוך, תוך ביצוע תהליך אלקטרוליזה של תוצרי הפריקה.

המאפיינים החשובים במערכות מעין אלו הם; גמישות התפעול, היכולת לשנות את ממדי ההתקן בקלות יחסית ע"פ הצורך, יעילות, עומק פריקה גבוהה, עמידות גבוהה, תגובה מהירה והשפעה נשלטת על הסביבה. מאפיינים אלו מאפשרים עבודה בטווח רחב של הספקים ופריקות ובכך מציבים אותם כחלק ממערכות מתקדמות לייצור חשמל ממקורות אנרגיה מתחדשים. לעומת זאת, צפיפות האנרגיה וההספק נמוכים בהשוואה לטכנולוגיות אחרות.



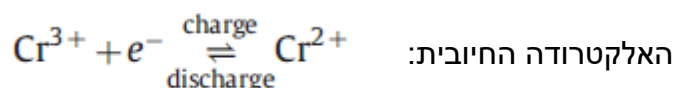
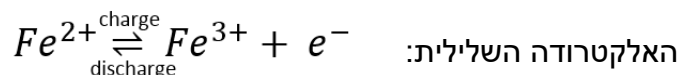
איור 7. תרשים של התקן RFB עם מעבר אלקטרון במעגל החיצוני ומעבר יונים בממס (תמיסה אלקטרוליטית) דרך הממברנה

היצורים האלקטרואקטיביים והמעבר מסה מתרחש בתוך הממס.

סוגי מערכות RFB:

מערכת Fe-Cr

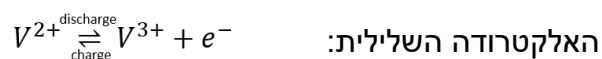
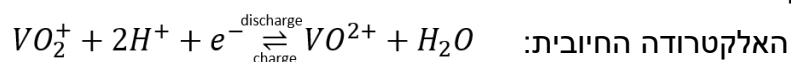
התגובה היא כדלהלן:



מתח ההדקים הוא 1 וולט, חסרונות המערכת כוללות תגובה איטית של יוני הכרום, התיישנות הממברנה וצפיפות אנרגיה נמוכה. מאפיינים אלו מציבים מערכת זו בנחיתות לעומת מערכות VFB (Vanadium flow batteries).

מערכת VFB

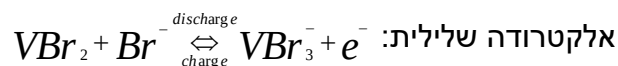
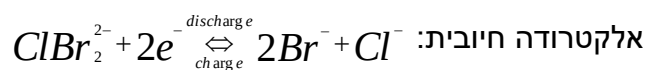
סוללת זרימה זו מכילה צמדי יונים שונים מבוססי ונדיום: מגנזיום-ונדיום, סריום-ונדיום, פולי הלידים-ונדיום ועוד. רוב המערכות המוצלחות של RFB הן מסוג זה ואף הצליחו להתמסחר. קיימת גם מערכת יוני ונדיום המבוססת על תמיסת חומצה גופרתית 5M. התגובה היא כדלהלן:



במהלך הטעינה יוני הידרוניום עוברים דרך הממברנה כדי לקיים אלקטרו-ניטרליות. מתח ההדקים הוא 1.4 וולט בעוד מתח העבודה נמוך יותר (כ-1.25 וולט). צפיפות הזרם הינה 50-80 mAc⁻¹ וצפיפות ההספק היא כ-0.1Wcm⁻².

מערכת V-Br

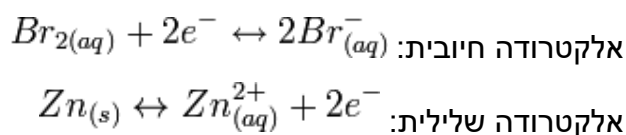
זו מערכת משופרת שפותחה בשנים האחרונות על ידי שימוש בצמד V-Br אשר מתמוסס בתמיסות כחומצה כלורית (1.5-2M) ואשר מבוססת על התגובה הבאה:



מתח ההדקים הינו 1.3 וולט וצפיפות האנרגיה יכולה להגיע ל- 70Wh/L. השימוש בברום כמגיב מהווה כמובן בעיה עקב היותו חומר קורוזיבי.

מערכת Zn-Br₂

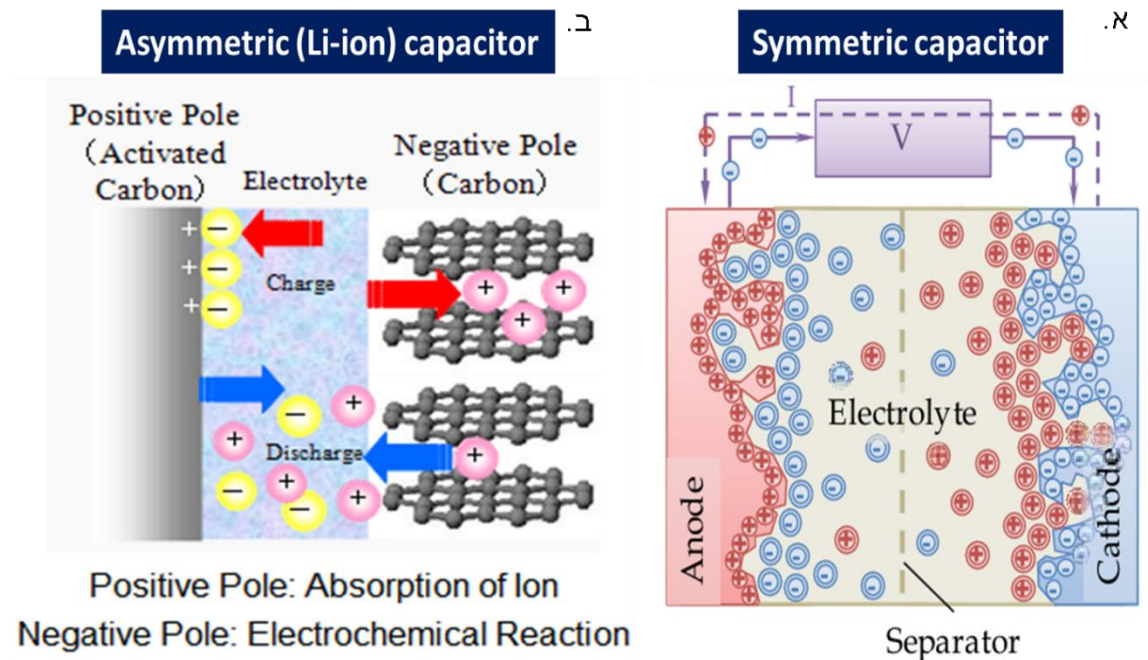
קיימת התעניינות רבה לגבי מערכות Zn/Br₂ בתחום המרת אנרגיה בין היתר בגלל צפיפות האנרגיה הגבוהה, מתח הדקים גבוה (1.85 וולט), הפיכות טובה, עלויות חומרים נמוכות ושכיחות חומרים. בנוסף לכך קיימים כמה חסרונות כגון רעילות (הנובעת מהברום), קורוזיה, פריקה עצמית גבוהה ומעט מחזוריים. למרות חסרונות אלו היעילות האנרגטית יכולה להגיע ל-80% עם צפיפות זה של 15mA/cm² התגובה היא כדלהלן:



סופר קבלים

סופר קבלים הם התקנים לאגירה והמרה של אנרגיה על ידי אינטראקציות אלקטרוסטטיות. מנגנון הפעולה שלהם שונה מזה של סוללות, וכתוצאה מכך גם ביצועיהם. בטריות פועלות על ידי תגובות חמצון-חיזור, כלומר האנודה מוסרת אלקטרונים לקתודה. תגובות חמצון-חיזור עשויות להכיל אנרגיה רבה (כ 50-500 Wh/Kg), לכן צפיפות האנרגיה של בטריות עשויה להיות גבוהה מאד. תגובות אלו כוללות מסירת אלקטרונים וכן שינוי מבנה של החומרים הפעילים על האלקטרודות ולכן הן איטיות יחסית. בסופר קבלים לא מעורבות תגובות כימיות, אלא אינטראקציות של משיכת מטענים מנוגדים בין האלקטרודות לתמיסה המכילה יונים. משיכה כזו נקראת אלקטרוסטטית מכיוון שהאלקטרונים לא עוברים את הממשק שבין האלקטרודות לתמיסה. בתגובות אלקטרוסטטיות מעורבת אנרגיה ספציפית נמוכה בהרבה מזו של תגובות חמצון-חיזור (כ 1-10 Wh/Kg). לכן לסופר קבלים צפיפות אנרגיה נמוכה בהרבה מסוללות. לעומת זאת, תגובות אלקטרוסטטיות מהירות הרבה יותר, ולכן צפיפות ההספק, של סופר קבלים גבוהה בסדרי גודל מזו של סוללות. יכולת זו הופכת אותם למבוקשים במערכות הדורשות זרמים גבוהים למשך פרקי זמן קצרים. בנוסף, מאחר והמנגנון אינו כרוך בשינוי המבנה של האלקטרודה, אורך החיים של סופר קבלים ממושך והם מסוגלים לבצע לעשרות ומאות אלפי מחזורים בלי לאבד קיבול. סופר קבלים נמצאים היום במוקד המחקר של עשרות מוסדות מחקר אקדמיים ותעשייתיים ברחבי העולם¹⁵. המחקר מתמקד בעיקר בהעלאת צפיפות האנרגיה של הקבלים, למשל על ידי הנדסת

אלקטרודות בעלות מבנה פורוזיבי מפותח ומציאת תמיסות אלקטרוליטיות היכולות לפעול במתחי עבודה גבוהים. דרך מעניינת להוספת אנרגיה קיבולית נעשית על ידי ציפוי פני השטח של האלקטרודות בחומרים שיכולים לעבור תגובות חמצון חזר. בקבלים כאלו המטען נאגר הן במנגנון ספיחה אלקטרוסטטית והן על ידי תגובות חמצון חזר של חומרים פעילים הספוחים על פני השטח של האלקטרודות. במעבדות שונות הצליחו חוקרים להראות קבלים בעלי צפיפות אנרגיה המתקרבת לזו של סוללות עופרת חומצה.¹⁶



איור 8. תיאור סכמתי של סופר קבלים

(א) מתאר סופר קבל סימטרי שבו שתי האלקטרודות זהות, מבוססות על תגובות אלקטרוסטטיות ועשויות מפחם פעיל בעל שטח פנים גבוה. (ב) מתאר מערכת א-סימטרית, שבה האלקטרודה השלילית הינה אלקטרודת אינטרקליציה העשויה גרפיט והאלקטרודה החיובית הינה אלקטרודה המבוססת על תגובות אלקטרוסטטיות העשויה מפחם פעיל בעל שטח פנים גבוה.

מקורות לנספחים

- ¹ G.T.-K. Fey, J.-G. Chen, and T.P. Kumar, Journal of Applied Electrochemistry **35**, 177 (2005).
- ² J. Cho, T.-G. Kim, C. Kim, J.-G. Lee, Y.-W. Kim, and B. Park, Journal of Power Sources **146**, 58 (2005).
- ³ B. Markovsky, A. Nimberger, Y. Talyosef, A. Rodkin, A.M. Belostotskii, G. Salitra, D. Aurbach, and H.-J. Kim, Journal of Power Sources **136**, 296 (2004).
- ⁴ S.K. Martha, H. Sclar, Z. Szmuk Framowitz, D. Kovacheva, N. Saliyski, Y. Gofer, P. Sharon, E. Golik, B. Markovsky, and D. Aurbach, Journal of Power Sources **189**, 248 (2009).
- ⁵ J. Guo, Y. Xu, and C. Wang, Nano Letters **11**, 4288 (2011).
- ⁶ S.S. Zhang, Electrochimica Acta **70**, 344 (2012).
- ⁷ C. Barchasz, F. Molton, C. Duboc, J. Lepre, S. Patoux, and F. Alloin, Analytical Chemistry **84**, 3973–3980 (2012).
- ⁸ Y.-C. Lu, Q. He, and H.A. Gasteiger, The Journal of Physical Chemistry C **118**, 5733 (2014).
- ⁹ A. Rosenman, R. Elazari, G. Salitra, E. Markevich, D. Aurbach, and A. Garsuch, Journal of the Electrochemical Society **162**, A470 (2015).
- ¹⁰ S.S. Zhang, Journal of the Electrochemical Society **159**, A920 (2012).
- ¹¹ D. Aurbach, E. Pollak, R. Elazari, G. Salitra, C.S. Kelley, and J. Affinito, Journal of The Electrochemical Society **156**, A694 (2009).

¹² Y.-S. Su and A. Manthiram, Chemical Communications (Cambridge, England) **48**, 8817 (2012).

¹³ Y. Yang, M.T. McDowell, A. Jackson, J.J. Cha, S.S. Hong, and Y. Cui, Nano Letters **10**, 1486 (2010).

¹⁴ P. Ruetschi, Journal of Power Sources **2**, 3 (1977).

¹⁵ D. Kaufman, K.L. Hudson, and R. Mcclamrock, Science **343**, 1210 (2014).

¹⁶ E. Frackowiak, Physical Chemistry Chemical Physics : PCCP **9**, 1774 (2007).