

AKUMULATORY LITOWE JAKO WSPÓŁCZESNE SYSTEMY MAGAZYNOWANIA ENERGII

LITHIUM BATTERIES AS MODERN ENERGY STORAGE SYSTEMS

Monika Bakierska^{*}, Agnieszka Chojnacka

*Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, Zakład Technologii Chemicznej
ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków*

**e-mail: bakierska@chemia.uj.edu.pl*

Praca nagrodzona przez Krakowski Oddział PTChem

Abstract

Wprowadzenie

1. Elektrochemiczne ogniwa odwracalne we współczesnej technice
 - 1.1. Podstawowe wielkości charakteryzujące akumulatory
 - 1.2. Rodzaje wykorzystywanych akumulatorów
2. Akumulatory litowe
 - 2.1. Budowa i zasada działania
 - 2.2. Materiały elektrodowe
 - 2.2.1. Materiały katodowe
 - 2.2.2. Materiały anodowe
 - 2.3. Elektrolity

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane



Mgr Monika Bakierska w roku 2012 ukończyła studia na kierunku zaawansowane materiały i nanotechnologie, realizowanym na Wydziale Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej oraz Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego. Obecnie jest doktorantką w Zakładzie Technologii Chemicznej, w Zespole Technologii Materiałów i Nanomateriałów Wydziału Chemii UJ. Główne zainteresowania naukowe to: systemy magazynowania energii ze szczególnym uwzględnieniem akumulatorów litowych (Li-Ion), materiały katodowe dla akumulatorów litowych oraz alternatywne źródła energii.



Mgr Agnieszka Chojnacka w roku 2011 ukończyła studia o specjalności chemia środowiska na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego. Obecnie jest doktorantką w Zakładzie Technologii Chemicznej, w Zespole Technologii Materiałów i Nanomateriałów Wydziału Chemii UJ. Jej zainteresowania naukowe obejmują szeroko pojętą chemię materiałów ze szczególnym uwzględnieniem nowoczesnych materiałów kompozytowych. Obecnie zajmuje się syntezą i charakterystyką materiałów anodowych dla akumulatorów litowych o wysokiej pojemności.

ABSTRACT

Due to the need for comprehensive management of energy resources, the storage of energy becomes an increasingly important issue. From the analysis of the advantages and drawbacks of all methods of energy storage, reversible electrochemical cells seem to be the most effective. Among them, rechargeable lithium batteries are characterized by high energy density (Fig. 1), high voltage and good cyclic stability [7]. Thus, they have been a dominant technology of energy storage systems for over a decade. It is expected that market demand for Li-Ion cells in the coming years will grow at a rapid rate, as a result of their widespread use inter alia in portable electronic devices such as mobile phones, smartphones, tablet PCs and laptops (Fig. 2) [9].

This article presents the characteristics of lithium batteries. The most commonly used cathode material in Li-Ion battery is layered cobalt oxide (130 mAh/g). However, it is expensive and toxic material, thus manganese-based compounds (LiMnO_2 , LiMn_2O_4), polyanionic olivine structured materials (LiFePO_4) and silicates Li_2MSiO_4 ($M = \text{Mn, Co, Fe}$) gain an increasing interest. Due to the presence of two lithium ions in the structure of silicates, these materials have a high theoretical capacity, reaching about 300 mAh/g (Tab. 2) [1, 7–9, 11, 12].

Commercially used anode material is graphite (372 mAh/g). Nevertheless, scientists are still looking for new anode materials with a higher gravimetric capacity. Researches are primarily focused on modifications of the graphite or the use of lithium alloys with other elements (Sn, Al, Si) (Tab. 3) [1, 9, 12, 14, 15].

In the Lithium-Ion cells only non-aqueous solutions are used in the character of electrolytes. As a best material, the inorganic electrolyte lithium salts (such as LiBr , LiAsF_6 , LiPF_6 , LiBF_4 , etc.) soluble in organic solvents are used [1, 2, 7, 8]. However, the study on alternative solutions (polymer electrolytes) is very important.

Continuous technological progress makes the research on improving the reversible electrochemical cells necessary to fulfill the expectations of users in order to improve the quality of their lives.

Keywords: Li-Ion batteries, anode materials, cathode materials, electrolytes

Słowa kluczowe: Akumulatory litowe, materiały anodowe, materiały katodowe, elektrolity

WPROWADZENIE

Obecnie coraz bardziej istotnym problemem staje się magazynowanie energii. Związane jest to ze wzrastającą koniecznością kompleksowego gospodarowania zasobami energetycznymi. Z analizy zalet i wad wszystkich sposobów przechowywania energii – elektrochemiczne ogniwa odwracalne wydają się najbardziej efektywne [1]. Akumulatory, czyli elektrochemiczne ogniwa odwracalne to urządzenia służące do magazynowania energii elektrycznej w postaci energii chemicznej. W układach tych, po zakończonym cyklu rozładowania wytworzone produkty można za pomocą prądu elektrycznego z zewnętrznego źródła przeprowadzić ponownie w substraty.

1. ELEKTROCHEMICZNE OGNIWA ODWRACALNE WE WSPÓŁCZESNEJ TECHNICIE

1.1. PODSTAWOWE WIELKOŚCI CHARAKTERYZUJĄCE AKUMULATORY

W zależności od przeznaczenia i warunków eksploatacji dobiera się ogniwa o odpowiednich do potrzeb parametrach. Jednym z podstawowych parametrów charakteryzujących ogniwo, jest napięcie pomiędzy anodą i katodą. W przypadku, gdy pomiar napięcia dokonywany jest na niepracującym ogniwie (przez układ nie płynie prąd, a procesy na elektrodach są w stanie równowagi) wartość napięcia będzie równa sile elektromotorycznej SEM ogniwa, określonej jako różnica potencjałów elektrody dodatniej i ujemnej (1.1):

$$E = \varphi^+ - \varphi^- \quad (1.1)$$

Tuż po naładowaniu bądź po zakończonej pracy, ogniwo nie znajduje się w stanie równowagi, a zmierzone napięcie pracy U (1.2) trudno jest przyrównać do siły elektromotorycznej. Jest ono zawsze mniejsze od SEM podczas rozładowania, zaś większe podczas ładowania. Zjawisko to spowodowane jest omowymi stratami napięcia w elektrodach i elektrolicie oraz przede wszystkim polaryzacją elektrod [2].

$$U = E - \sum \eta \pm I \cdot R_s \quad (1.2)$$

gdzie: E – siła elektromotoryczna, η – nadpotencjał reakcji elektrodowych, I – natężenie prądu ładowania/rozładowania; R_s – opór wewnętrzny ogniwa.

Z uwagi na to wprowadzono termin OCV (ang. *open circuit voltage*), czyli napięcie obwodu otwartego [1]. Pojęcie to odnosi się do wartości napięcia niepracującego ogniwa, zmierzonej za pomocą miernika wykazującego bardzo duży opór wewnętrzny.

Istotną charakterystyką ogniwa jest również jego pojemność właściwa C_s , która uzależniona jest od stosunku liczby elektronów uczestniczących w reakcji chemicz-

nej przebiegającej w ogniwie do masy molowej reagujących substancji, dana zależnością (1.3):

$$C_s = \frac{z \cdot F}{M} \quad (1.3)$$

gdzie z – liczba elektronów wymienianych w sumarycznej reakcji elektrodowej, F – stała Faradaya, M – masa molowa składników elektroaktywnych.

Kolejną znaczącą wielkością opisującą ogniwa jest energia właściwa E_s (tzw. grawimetryczna gęstość zgromadzonej energii). Wartość energii E_s opisana jest poprzez iloczyn napięcia OCV ogniwa oraz jego pojemności elektrycznej właściwej (1.4):

$$E_s = U_{OCV} \cdot C_s \quad (1.4)$$

Poza masową gęstością magazynowanej energii, wykorzystuje się również pojęcie gęstości wolumetrycznej (wielkości energii przechowywanej przez ogniwo, odniesionej do jednostki objętości).

Przydatność akumulatora do pracy określa także wydajność energetyczna, czas życia, efektywność działania w danym zakresie temperatur, wytrzymałość mechaniczna i wiele innych.

Aby elektrochemiczne ogniwa odwracalne w pełni nadawały się do szerokiego użytku powinny spełniać następujące wymagania [3]:

- mieć wysokie napięcie podczas pracy,
- posiadać znaczną pojemność oraz energię właściwą,
- charakteryzować się wysoką sprawnością energetyczną,
- wykazywać odporność na dużą liczbę cykli ładowania/rozładowania,
- cechować się długą żywotnością,
- sprawnie działać w szerokim zakresie temperatur.

Ponadto ogniwa te powinny być lekkie, tanie i łatwe w eksploatacji.

1.2. RODZAJE WYKORZYSTYWANYCH AKUMULATORÓW

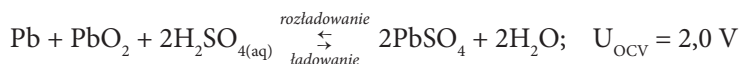
Istnieje wiele kryteriów podziału elektrochemicznych ogniw odwracalnych między innymi ze względu na: rodzaj zastosowanego materiału, z którego wykonane są elektrody (niklowe, cynkowe itp.), stanu skupienia elektrod (z elektrodą stałą, z elektrodą gazową), składu elektrolitu (organiczne/nieorganiczne, kwasowe/zasadowe), kształtu i rozmiaru akumulatora (np. cylindryczne R10, prostokątne S8), zakresu temperatury pracy czy też przeznaczenia.

Do najpopularniejszych typów ogniw wtórnych należą:

- akumulatory kwasowo-ołowiowe (ang. *lead acid battery*; *Pb-Acid*),
- akumulatory niklowo-kadmowe (ang. *nickel-cadmium battery*; *Ni-Cd*),
- akumulatory wodorkowe (ang. *nickel-metal hydride battery*; *Ni-MH*),

- akumulatory litowe (ang. *lithium battery*; *Li-Metal*, *Li-Ion*, *PLiON*).

Akumulatory kwasowo-ołowiowe to urządzenia znane od dawna i dobrze nadające się do uruchamiania silników samochodowych, gdzie do tej pory ze względu na niski koszt produkcji i znakomitą odtwarzalność układu elektrochemicznego pozostają w zasadzie niezastąpione. W układzie tym, podczas pracy anodą jest ołów, a katodą tlenek ołowiu(IV). Obie elektrody zanurzone są w wodnym roztworze kwasu siarkowego(VI). Proces chemiczny zachodzący w ogniwie można przedstawić następującym równaniem:

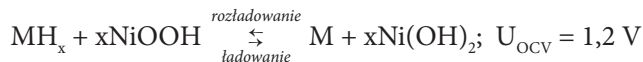


Akumulatory niklowo-kadmowe to układy pracujące z wodorotlenkiem niklu jako elektrodą dodatnią oraz mieszaniną kadmu i żelaza jako elektrodą ujemną. Elektrolit stanowi wodny roztwór wodorotlenku sodu lub potasu. W ogniwie tym reakcje ładowania/rozładowania zachodzą według równania:



Układy te wykazują szeroki zakres zastosowań od bezprzewodowych urządzeń elektrycznych po przełączniki sieci wysokiego napięcia i napędy pojazdów. Ogniwa tego typu są droższe od akumulatorów Pb-Acid, lecz mają wiele zalet: trwałość, niewielkie wymogi obsługi i dobrą charakterystykę w niskich temperaturach. Pomimo dość dobrych parametrów pracy są stopniowo wycofywane z rynku ze względu na zawartość bardzo toksycznego kadmu [4].

Akumulatory wodorkowe wykazują znaczne podobieństwa konstrukcyjne do akumulatorów Ni-Cd. Zasadniczą różnicą jest natomiast zastosowanie w ogniwach Ni-MH jako elektrody ujemnej stopów metali, które wykorzystując elektrolizę wody mogą wydzielać i absorbować wodór, wiązany chemicznie w postaci wodorków. Na skutek rozładowania takiego nasyconego wodorem stopu, wodorek metalu rozkłada się na metal i jony wodorowe wraz z uwolnieniem elektronów. Procesy chemiczne w tym ogniwie zachodzą zgodnie z równaniem:

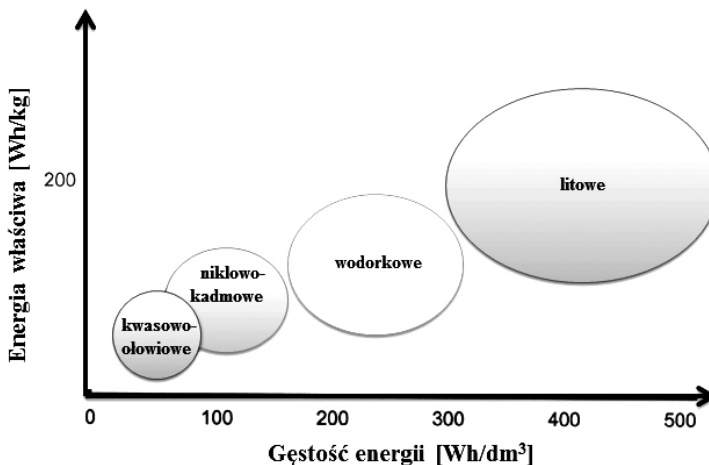


Akumulatory litowe to wspólnie najbardziej obiecujące elektrochemiczne ogniwa odwracalne. Każdego miesiąca na świecie produkuje się miliony ogniw litowych różnego typu, o coraz to lepszych parametrach. Znajdują one zastosowanie zarówno w przemyśle elektronicznym jak i motoryzacyjnym. Od pozostałych technologii produkcji akumulatorów wyróżnia je przede wszystkim duża gęstość energii (Rys. 1), wysokie napięcie pracy oraz dobra trwałość cykliczna (Tab. 1). Dokładniejsze informacje na temat akumulatorów litowych można znaleźć w rozdziale 2.

W Tabeli 1 zebrano najpopularniejsze typy elektrochemicznych ogniw odwracalnych wraz z ich podstawowymi parametrami [5, 6].

Tabela 1. Zestawienie najpopularniejszych akumulatorów wraz z ich parametrami użytkowymi
 Table 1. Summary of the most popular batteries and their functional parameters

Typ baterii	Pb-Acid	Ni-Cd	Ni-MH	Li-Metal	Li-Ion
Średnie napięcie ogniwa [V]	2,0	1,2	1,2	3,0	3,3÷3,8
Energia właściwa [Wh/kg]	30÷50	45÷80	60÷120	140	90÷190
Stabilność cykli ładowania/rozładowania [liczba cykli]	200÷300	1000	300÷500	1000	500÷2000
Ubytek ładunku [%/miesiąc]	5	20	30	2	10
Sprawność energetyczna [%]	70÷90	70÷90	60÷70	brak informacji	99
Zakres temperaturowy pracy [°C]	-20÷50	-30÷65	-20÷60	-30÷50	-20÷60
Efekt pamięciowy	Nie	Tak	Nie	Nie	Nie



Rysunek 1. Porównanie powszechnie znanych technologii produkcji akumulatorów pod względem gęstości energii [7]

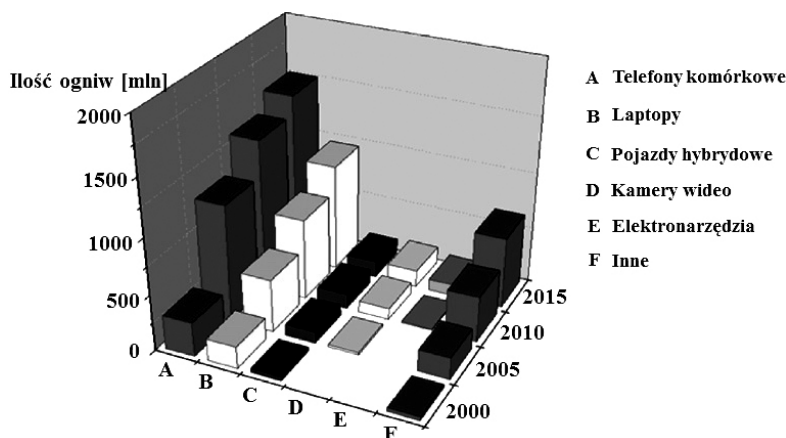
Figure 1. Comparison of the commonly known battery technologies in terms of energy density [7]

Dla ogniów o określonych rozmiarach większa wartość gęstości zmagazynowanej energii przekłada się na mniejsze i lżejsze ogniwa.

2. AKUMULATORY LITOWE

Stworzenie i wprowadzenie do obiegu w roku 1970 pierwotnych (nieładownych) ogniów litowych istotnie poszerzyło obszar zastosowań elektrochemicznych źródeł prądu. Zdarzenie to zapoczątkowało również badania nad opracowaniem odwracalnego układu Li/Li⁺, który stałby się podstawą wydajnych ogniów wtórnych, zdolnych do pracy w wielokrotnie powtarzanych cyklach. Przełom w tej kwestii nastąpił wraz z odkryciem licznych związków nieorganicznych (związków interka-

lacyjnych), które jak wykazano, mogą reagować z litem w sposób odwracalny [1]. W 1972 roku firma Exxon przedsięwzięła projekt mający na celu rozwój odwracalnych ogniw litowych I generacji, w których anodę stanowił metaliczny lit, katodę siarczek tytanu, a elektrolit nadchloran litu rozpuszczony w dioksolanie [8]. Pomimo nienagannej pracy elektrody dodatkowo, system Li-Metal okazał się być niebezpieczny i nieopłacalny, ze względu na powstawanie pasywnej warstwy na powierzchni litu, wytwarzającej się w kontakcie z organicznym rozpuszczalnikiem. Próba rozwiązania tego problemu, było zastąpienie czystego litu stopem litowo-glinowym. Taki zabieg, nie przyniósł jednak oczekiwanych rezultatów, gdyż ogniwo wykorzystujące jako materiał anodowy stop litu z glinem cechowało się znacznie mniejszą mocą i pojemnością właściwą. Kolejny postęp uczyniono wraz z rozwojem materiałów interkalacyjnych, w wyniku czego, pod koniec lat 80. XX wieku opracowano technologię ogniw II generacji z interkalowanym litem i jego jonami w stałych elektrodach (Li-Ion). Intensywne działania prowadzone w Asahi Chemicals doprowadziły do powstania w 1990 roku pierwszych, komercyjnie dostępnych odwracalnych ogniw litowo-jonowych, wyprodukowanych przez koncern Sony [7]. Od tego czasu rynek akumulatorów litowych rozwija się bardzo dynamicznie (Rys. 2).



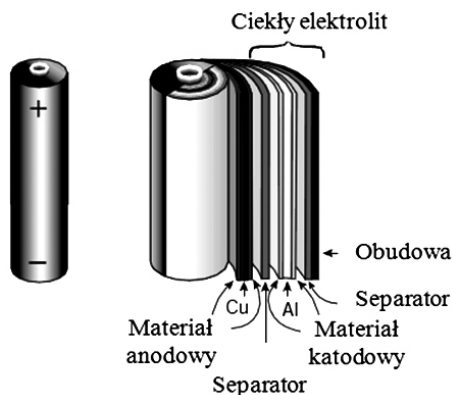
Rysunek 2. Rozwój sprzedaży akumulatorów litowych na rynku elektronicznym i motoryzacyjnym [9]
Figure 2. Sales development of lithium batteries in the electronic and the automotive market [9]

Wciąż jednak poszukiwane są nowe rozwiązania materiałowe i konstrukcyjne mające na celu zmniejszenie kosztów, poprawę parametrów oraz bezpieczeństwa pracy akumulatorów. Zamierzenia te mogą zostać osiągnięte poprzez [9]:

- zastąpienie powszechnie stosowanych materiałów elektrodowych, materiałami cechującymi się lepszą pojemnością, trwałością, większą dostępnością i niższą ceną;
- zastąpienie obecnie używanych organicznych elektrolitów, bezpieczniejszymi i bardziej niezawodnymi układami.

2.1. BUDOWA I ZASADA DZIAŁANIA

Nieodłącznymi częściami każdej celi elektrochemicznej (Rys. 3) są elektrody – ujemna (anoda) i dodatnia (katoda), obdarzone zdolnością przewodzenia elektronów i zawierające substancje aktywne, mogące ulegać utlenieniu bądź redukcji. Obie elektrody oddzielone są za pomocą elektrolitu, wykazującego jedynie przewodność jonową. Dodatkowymi elementami celi są separatory, umieszczane pomiędzy elektrodami o przeciwnych znakach. Ich rolą jest przede wszystkim zapobieganie przed zwarciami wewnątrz celi. Co więcej, separatory muszą umożliwiać swobodny transport jonów, a ich budowa powinna być zwarta, pozbawiona wszelkich porów [2].

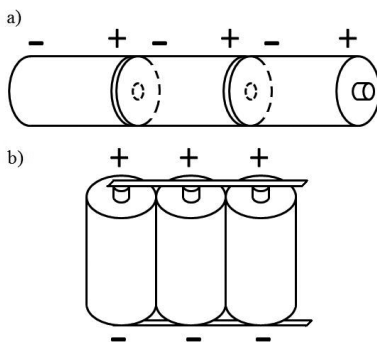


Rysunek 3. Rozwiązanie konstrukcyjne dla cylindrycznej celi elektrochemicznej [8]

Figure 3. Constructional solution of the cylindrical electrochemical cell [8]

Akumulatory litowe mogą pracować jako pojedyncze cele, bądź też układy kilku cel, połączonych ze sobą w odpowiedni sposób – szeregowo bądź równoległe (Rys. 4). Zastosowanie konkretnego połączenia pozwala na uzyskanie większego napięcia pracy lub odpowiednio większej pojemności i mocy akumulatora¹.

¹ Akumulator złożony z cel połączonych szeregowo charakteryzuje się napięciem równym sumie napięć poszczególnych cel oraz pojemnością równą pojemności pojedynczej celi. Przy drugim sposobie łączenia – równoległym, pojemność akumulatora jest sumą pojemności elektrycznej cel, a napięcie jest równe napięciu pojedynczej celi.



Rysunek 4. Schemat szeregowego (a) i równoległego (b) łączenia cel
 Figure 4. Scheme of serial (a) and parallel (b) cell connection

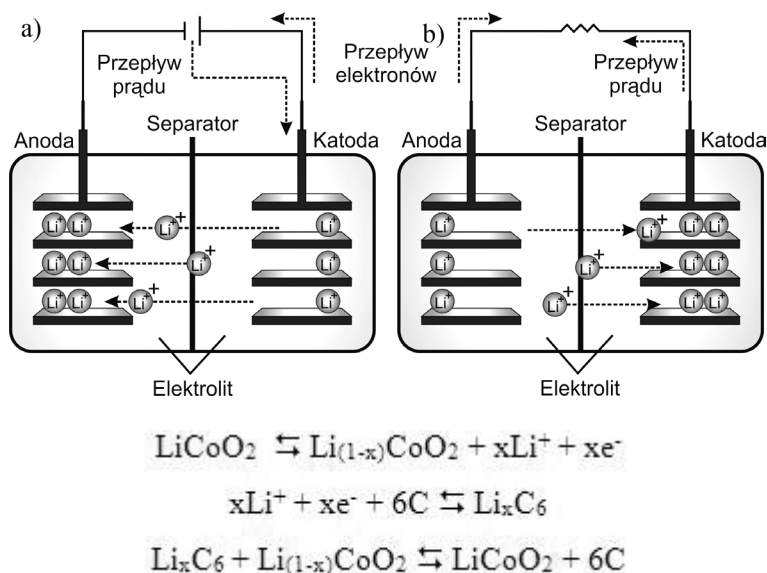
Zestawy cel w ogniwach litowych potrzebują dodatkowo specjalnych układów elektrycznych i elektronicznych sprawujących kontrolę nad ich funkcjonowaniem [1].

Zasada działania akumulatora litowego (Rys. 5) opiera się na zjawisku interkalacji/deinterkalacji² jonów litu [10]. W procesie rozładowania, jony litu na skutek gradientu stężenia wędrują poprzez elektrolit z anody do materiału katodowego, który stanowi związek metalu przejściowego. Migracja jonów Li^+ pomiędzy elektrodami powoduje obniżenie energii układu i równoczesny przepływ elektronów w obwodzie zewnętrznym akumulatora. Na katodzie następuje redukcja³ jonu metalu przejściowego oraz wbudowanie jonów litu w strukturę materiału aktywnego. Proces odwrotny (ładowanie) uzyskuje się przez przyłożenie do elektrod zewnętrznego źródła napięcia. Pod wpływem różnicy potencjałów, na elektrodzie dodatniej następuje reakcja elektrochemiczna, w wyniku której jon metalu przejściowego zwiększa swój stopień utlenienia. Reakcji tej towarzyszy usunięcie jonów Li^+ z materiału katody i ich migrację przez elektrolit do anody. W przypadku zastosowania anody grafitowej, reakcja redoks na elektrodzie ujemnej nie zachodzi, jony litu są lokowane pomiędzy warstwami tworzącymi strukturę grafitu, a elektrony w jego paśmie przewodnictwa.

Schemat reakcji zachodzących na elektrodach akumulatora, którego katodą jest związek oparty na tlenku kobaltu (LiCoO_2), a anodą grafit (C) przedstawiono poniżej:

2 Interkalacja to proces odwracalnego wbudowywania w strukturę ciała stałego jonów, atomów lub cząsteczek innej substancji, przebiegający bez zasadniczych zmian w strukturze krystalicznej interkalowanego materiału. Proces odwrotny nosi nazwę deinterkalacji [11].

3 Reakcje utleniania i redukcji są podstawą funkcjonowania ogniw i dają możliwość bezpośredniej zamiany energii uwalnianej podczas reakcji chemicznej na energię elektryczną [1].



Rysunek 5. Schemat działania odwracalnego ogniwa typu Li-Ion: proces rozładowania (a) i ładowania (b)
 Figure 5. Functional diagram of a reversible Li-Ion battery: the process of discharging (a) and charging (b)

2.2. MATERIAŁY ELEKTRODOWE

Stosowane do konstrukcji akumulatorów litowych materiały elektrodowe determinują parametry funkcjonowania ogniwa. Trwają więc intensywne prace prowadzące do ich udoskonalenia i wciąż poszukiwane są nowe, aktywne materiały, charakteryzujące się:

- dobrą odwracalnością reakcji ładowania i rozładowania, co zapewni długą żywotność ogniwa,
- wysoką pojemnością właściwą, utrzymującą się przez jak największą liczbę cykli,
- mieszanym przewodnictwem jonowo-elektronowym,
- dużą stabilnością chemiczną wpływającą na bezpieczeństwo (nie mogą one reagować z elektrolitem),
- niską ceną,
- łatwością w otrzymywaniu,
- niską toksycznością czy uciążliwością dla środowiska.

2.2.1. MATERIAŁY KATODOWE

W ogniwach I generacji (Li-Metal), jako materiał katodowy wykorzystywano związki metali przejściowych z tlenowcami typu M_aX_b oraz $\text{L}_x\text{M}_a\text{X}_b$ (m.in. TiS_2 ,

MnO_2 , V_2O_5 , Li_xCoO_2 itp.), które posiadają postać fazy przewodzącej i mogą reagować z jonami litu pochodzącymi z materiału anody w sposób odwracalny [11]. To zachowanie jest związane ze strukturą materiału, zawierającą warstwy lub kanaliki, w które metal alkaliczny może wnikać, nie powodując zasadniczych zmian w strukturze ani właściwościach elektrochemicznych [1].

W akumulatorach typu Li-Ion, w większości których anodę stanowi materiał węglowy, nie zawierający litu, materiały katodowe muszą działać jako źródło metalu alkalicznego. W tym celu stosowane są jedynie związki litowane $\text{Li}_x\text{M}_a\text{X}_b$. Oprócz wymagań opisanych na początku podrozdziału 2.2., związki te powinny charakteryzować się wysokim potencjałem chemicznym względem litu, zapewniającym wysokie napięcie ogniwa. W związku z tym metal przejściowy M w tym związku powinien posiadać wysoki stopień utlenienia.

Najpowszechniej stosowanym materiałem katodowym w akumulatorach typu Li-Ion jest warstwowy tlenek kobaltu. W czystej postaci, LiCoO_2 wykazuje ograniczoną pojemność właściwą (130 mAh/g), wynikającą z uwalniania jedynie połowy jonów litu na jednostkę strukturalną materiału [12]. Fakt ten, nie stanowi jednak problemu w szerokim użyciu tego związku. Ograniczeniem jest natomiast jego wysoka cena, toksyczność i względy bezpieczeństwa, dlatego też niemożliwe jest stosowanie tego materiału w bateriach ogniwi o dużej energii i mocy.

Tańszym i mniej toksycznym odpowiednikiem LiCoO_2 , wydawał się być warstwowy tlenek niklu. Wykazywał on wyższą pojemność właściwą, natomiast również stwarzał problemy dotyczące bezpieczeństwa pracy ogniwi. Aby poprawić stabilność termiczną, LiNiO_2 domieszkowano kobaltem, tworząc kompozycję $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$. Równocześnie prowadzono próby domieszkowania warstwowych tlenków innymi pierwiastkami, takimi jak glin, gal, magnez, czy tytan. Doprowadziło to, do powstania fazy $\text{LiNi}_{(1-x)}\text{Ti}_{x/2}\text{Mg}_{x/2}\text{O}_2$, która, jak twierdzono, jest bezpieczna i której praktyczna pojemność właściwa wynosi 180 mAh/g [8].

Związki oparte na manganie (LiMnO_2 oraz spinel LiMn_2O_4), to kolejne, alternatywne materiały katodowe. W porównaniu do LiCoO_2 oraz LiNiO_2 cechuje je nieco niższa pojemność właściwa, ale również znacznie niższa cena, większa dostępność oraz mniejsza uciążliwość dla środowiska. Te trzy ostatnie cechy zadecydowały o możliwości szerokiego zastosowania tych materiałów. Mimo to, udział tych ogniwi na rynku jest wciąż stosunkowo niewielki [7].

Na szczególną uwagę, wśród materiałów katodowych, zasługują polianionowe materiały o strukturze oliwinów [9]. Charakteryzują się one wysoką stabilnością chemiczną i termiczną, co przekłada się na bezpieczeństwo użytkowania. Oliwin LiFePO_4 , główny przedstawiciel tej grupy materiałów, składa się z powszechnie dostępnych pierwiastków, a więc potencjalny koszt jego uzyskania nie może być wysoki. Ponadto związek ten ma neutralny wpływ na środowisko, co czyni go wyjątkowo atrakcyjnym. Jedyną wadą tego materiału, jest niska przewodność elektryczna, która uniemożliwia pełne wykorzystanie jego pojemności teoretycznej.

Poza oliwinami, nową klasę materiałów katodowych stanowią krzemiany $\text{Li}_2\text{M-SiO}_4$ (M = Mn, Co, Fe). Dzięki zawartości dwóch jonów litu w swojej strukturze,

cechują się wysoką pojemnością teoretyczną, sięgającą ok. 300 mAh/g. Materiały te są również obojętne dla środowiska, a ich zastosowanie powinno znacznie obniżyć koszty produkcji akumulatorów. Podobnie jak materiały o strukturze oliwinów, nie mają dobrej przewodności elektrycznej, ale są stabilne.

W Tabeli 2 zestawiono omówione materiały katodowe, wykorzystywane w odwracalnych ogniwach typu Li-Ion wraz z ich najważniejszymi parametrami pracy.

Tabela 2. Materiały katodowe stosowane w produkcji akumulatorów litowych wraz z parametrami użytkowymi [7]

Table 2. Cathode materials used in the production of lithium batteries with the functional parameters [7]

Materiał	Praktyczna pojemność właściwa [mAh/g]	Wolumetryczna gęstość energii [mAh/cm ³]	Bezpieczeństwo	Koszt
LiCoO ₂	160	808	średnie	wysoki
LiNiO ₂	220	1056	niskie	średni
LiNi _{0,8} Co _{0,2} O ₂	180	873	średnie	średni
LiMn ₂ O ₄	110	462	dobrze	niski
LiFePO ₄	160	592	dobrze	niski

2.2.2. MATERIAŁY ANODOWE

Spośród wszystkich materiałów anodowych, za najbardziej atrakcyjny (pod względem właściwości elektrochemicznych) uważa się bardzo aktywny chemicznie, najlżejszy z metali ($d = 0,534 \text{ g/cm}^3$) - lit. Metal ten ma najniższy potencjał standardowy (ok. $-3,0 \text{ V}$) oraz bardzo dużą elektryczną pojemność właściwą, wynoszącą 3860 mAh/g [1]. Skonstruowanie więc stałej anody litowej wydawało się być najprostszym rozwiązaniem. Okazało się jednak, że w przypadku odwracalnych ogniw litowych, zjawisko powstawania pasywnej warstwy (elektroosadzania litu na powierzchni anody) jest czynnikiem szkodliwym, stwarzającym problemy dla dobrej odtwarzalności procesów elektrodowych. Na skutek zablokowania przez wytworzone dendryty litowe, fragmenty elektrody ujemnej zostają odcięte od kontaktu elektrycznego. W związku z tym, po kilku cyklach ładowania/rozładowania, pojemność ogniwa znacznie się zmniejszała, co jednocześnie skutkowało spadkiem stabilności, prowadzącym do zwarć wewnętrznych ogniwa, wzrostu temperatury i niejednokrotnych wybuchów. Akumulatory stosujące stałą anodę litową zostały wprowadzone na rynek, jednak niezbyt zadowalające parametry oraz względy bezpieczeństwa sprawiły, iż po krótkim czasie zaprzestano ich sprzedaży i produkcji.

Lepszym rozwiązaniem w konstrukcji anody, okazało się zastosowanie grafitu. Materiał ten wykazuje zdolność do interkalacji jonów litu pomiędzy warstwy w swej strukturze, dzięki czemu, problem niejednorodnego osadzania się litu na powierzchni elektrody ujemnej, przestał odgrywać jakiegokolwiek znaczenie. Grafit to materiał tani, łatwo dostępny i nietoksyczny. Chociaż wykazuje on znacznie niż-

szą pojemność (dla interkalatu o składzie LiC_6 pojemność wynosi 372 mAh/g), niż metaliczny lit, to dobre parametry bezpieczeństwa pracy i większa trwałość (żywołność), zadecydowały o jego szerokim użyciu w ogniwach komercyjnych. Poprzez zmiany w strukturze grafitu, w której część atomów węgla zastępowana jest atomami boru osiągnięto dwukrotnie większą pojemność właściwą anody. Materiały te okazały się jednakże znacznie mniej odporne na cykle ładowania/rozładowania niż czysty grafit. Modyfikacje grafitu prowadzone są również przez podstawienia atomów węgla innymi pierwiastkami, np. krzemem. Oprócz grafitu, jako materiał anodowy stosuje się również amorficzny węgiel. Pomimo, że może on gromadzić o połowę mniejszy ładunek niż grafit ($\text{Li}_{0,5}\text{C}_6$), cechuje go dobra żywotność, stąd też jest szeroko stosowany w produkcji akumulatorów litowych. Wciąż jednak poszukuje się innych materiałów pochodzenia węglowego, zdolnych do interkalacji jonów litu [14, 15].

Kolejną interesującą grupę materiałów anodowych stanowią stopy litu z innymi pierwiastkami, np. cyną, krzemem, glinem itp. W porównaniu do anod węglowych, charakteryzują się one znacznie wyższą pojemnością właściwą (Tab. 3), która jednak bezpośrednio wiąże się z dużymi zmianami objętości tych materiałów, zachodzącymi na skutek interkalacji jonów litu do ich struktury. Zmiany te mogą sięgać nawet powyżej 300%. W konsekwencji, w ogniwie, pojawiają się ogromne naprężenia, które mogą prowadzić do jego zniszczenia. Ponadto, kontakt elektryczny pomiędzy elektrodą ujemną i pozostałymi elementami akumulatora słabnie, a pojemność w dużym stopniu ulega zmniejszeniu. Rozwiązanie tego problemu może nastąpić wraz z optymalizacją morfologii elektrod i rozwojem nanostrukturalnych układów zdolnych do buforowania dużych zmian objętości, zapewniając jednocześnie długi cykl życia ogniw i ich wysoką pojemność [9]. Materiały te wydają się zatem być bardzo obiecujące. W ostatnich latach firma Sony wyprodukowała akumulatory, w których niskonapięciowa anoda grafitowa została zastąpiona nanostrukturalnym stopem Sn-Co-C. Zastosowanie nowej anody pozwoliło na uzyskanie 30% wzrostu pojemności akumulatora. Badania nad takimi potencjalnymi anodami rozwijają się bardzo dynamicznie.

Innym przykładem nowoczesnych materiałów anodowych są związki oparte na tytanie. Ich atrakcyjność wiąże się z niską ceną, małą toksycznością, ale przede wszystkim, wysokim potencjałem interkalacji litu w ich strukturę (1,5–1,6 V) względem Li/Li^+ , co zapewnia ochronę przed przeładowaniem akumulatora [9, 12].

W Tabeli 3 przedstawiono charakterystykę wybranych materiałów anodowych.

Tabela 3. Charakterystyka wybranych materiałów anodowych [16]
 Table 3. Characteristics of selected anode materials [16]

Materiał anodowy	Li	Si	Al		Ge	Sn	C (grafit)
Związek litowany	Li	Li ₂₂ Si ₅	Al ₄ Li ₉	AlLi	Li ₂₂ Ge ₃	Li ₂₂ Sn ₅	LiC ₆
Teoretyczna pojemność właściwa [mAh/g]	> 3800	> 3000	2234	993	1600	994	372
Zmiany objętości [%]	wzrost dendrytyczny	323	–	97	370	300	9

2.3. ELEKTROLITY

Przy konstrukcji konkretnego akumulatora litowego obok materiałów elektrodowych należy dokonać wyboru najbardziej optymalnego układu sól-rozpuszczalnik jako elektrolitu ogniwa. Narzuca to konieczność rozważenia takich jego własności jak przewodnictwo, aktywność chemiczna i elektrochemiczna.

Głównym zadaniem elektrolitu, w odwracalnych ogniwach litowych, jest zapewnienie przewodnictwa jonowego pomiędzy elektrodą dodatnią i ujemną. Oprócz tego elektrolit zapewnia utworzenie zamkniętego obwodu elektrycznego w ogniwie wówczas, gdy do obciążenia zewnętrznego zostanie podłączone źródło energii elektrycznej [2]. Elektrolit nie może cechować się przewodnictwem elektrodynamicznym natomiast musi wykazywać bierność chemiczną w stosunku do materiałów elektrodowych.

W ogniwach litowych, jako elektrolity stosuje się wyłącznie roztwory niewodne. Wynika to z faktu, iż lit, który wykazuje silnie metaliczne właściwości, gwałtownie redukuje wodę. Jako najlepsze materiały elektrolitowe uznano nieorganiczne sole litu (m.in. LiBr, LiAsF₆, LiPF₆, LiBF₄) rozpuszczalne w organicznych rozpuszczalnikach. Do najbardziej popularnych rozpuszczalników zalicza się: cykliczne estry (węglany etylenu – EC i propylenu – PC), liniowe estry, amidy oraz sulfotlenki [1]. Czasami, wykorzystywane są również rozpuszczalniki mieszane. Ich właściwości są ukierunkowane na osiągnięcie najlepszych, dla danych potrzeb, charakterystyk ogniwa. W celu poprawy właściwości elektrolitów, dodaje się do nich szeregu różnych składników, które można podzielić na [7]:

- środki chroniące przed przeładowaniami,
- środki chroniące materiały elektrodowe,
- środki zwilżające,
- środki ograniczające palność.

Zastąpienie ciekłego elektrolitu elektrolitem polimerowym (stałym, żelowym lub kompozytowym) znacznie poszerza zakres zastosowań ogniwi litowych. Użyty w odwracalnych ogniwach litowych, elektrolit polimerowy, pełniący jednocześnie funkcję separatora, pozwala na konstruowanie supercieńkich akumulatorów [8].

Inne cechy, jakie może wykazywać akumulator oparty na polimerowym elektrolicie są następujące:

- elastyczność konstrukcji,
- brak wycieków,
- odporność na ogień,
- wytrzymałość na wstrząsy i uderzenia,
- wzrost przepustowości oraz poprawa cykliczności.

PODSUMOWANIE

Ze względu na dużą gęstość energii, wysokie napięcie pracy oraz dobrą trwałość cykliczną akumulatory litowe to współcześnie najbardziej obiecujące elektrochemiczne ogniwa odwracalne.

Najpowszechniej stosowanym materiałem katodowym w akumulatorach typu Li-Ion jest warstwowy tlenek kobaltu (130 mAh/g). Jest to jednak materiał drogi i toksyczny, dlatego też coraz większe zainteresowanie zyskują związki oparte na manganie (LiMnO_2 , LiMn_2O_4), polianionowe materiały o strukturze oliwinów (LiFePO_4) oraz krzemiany Li_2MSiO_4 ($M = \text{Mn, Co, Fe}$). Te ostatnie dzięki zawartości dwóch jonów litu w swojej strukturze, cechują się wysoką pojemnością teoretyczną, sięgającą ok. 300 mAh/g.

Komercyjnie stosowanym materiałem anodowym w ogniwach odwracalnych jest grafit (372 mAh/g). Wciąż jednak poszukuje się nowych materiałów anodowych, które wykazywałyby wyższą pojemność gramometryczną. Badania naukowców skupiają się głównie na modyfikacjach struktury grafitu lub zastosowaniem stopów litu z innymi pierwiastkami (Sn, Al, Si).

W ogniwach litowych, jako elektrolity stosuje się wyłącznie roztwory niewodne. Jako najlepsze materiały elektrolitowe uznano nieorganiczne sole litu (m.in. LiBr , LiAsF_6 , LiPF_6 , LiBF_4 , itp.) rozpuszczalne w organicznych rozpuszczalnikach. Ze względu na kwestie bezpieczeństwa oraz możliwości szerszego zastosowania akumulatorów litowych, bardzo istotne w ostatnim czasie stały się badania nad elektrolitami polimerowymi.

Ciągły postęp technologiczny sprawia, że prace nad udoskonalaniem elektrochemicznych ogniw odwracalnych są niezbędne, aby spełnić oczekiwania użytkowników i poprawić jakość ich życia.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] A. Czerwiński, *Akumulatory, baterie, ogniwa*, WKŁ, Warszawa, 2005.
- [2] W. Bagocki, *Chemiczne źródła energii elektrycznej*, WNT, Warszawa, 1965.
- [3] C. Vincent, *Modern Batteries*, Arnold, Londyn, 1997.

-
- [4] Parlament Europejski i Rada Unii Europejskiej, Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej: Dyrektywa 2006/66/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 6 września 2006 r.
- [5] I. Buchmann, Batteries in a portable world [on-line] [dostęp: 23.06.2014]. Dostępny w Internecie: <http://www.buchmann.ca/default.asp>
- [6] W. Kester, *Practical design techniques for power and thermal management*, Analog Devices, Nowy Jork, 1998.
- [7] M. Yoshio, R.J. Brodd, A. Kozawa, *Lithium-Ion Batteries. Science and Technologies*, Springer, Nowy Jork, 2009.
- [8] J. Tarascon, M. Armand, Nature, 2001, **414**, 359.
- [9] B. Scrosati, J. Garche, J. Power Sources, 2010, **195**, 2419.
- [10] K. Świerczek, Zjawisko interkalacji i efekt elektrochromowy [on-line] [dostęp: 23.06.2014]. Dostępny w Internecie: <http://home.agh.edu.pl/~xi/dokumenty/3.pdf>
- [11] R. Huggins, *Advanced Batteries. Materials Science Aspects*, Springer, Nowy Jork, 2009.
- [12] P. Bruce, Solid State Ionics, 2008, **179**, 752.
- [13] I. Buchmann, Types of Lithium-ion [on-line] [dostęp: 23.06.2014]. Dostępny w Internecie: http://batteryuniversity.com/learn/article/types_of_lithium_ion
- [14] H. Azuma, H. Imoto, S. Yamada, K. Sekai, J. Power Sources, 1999, **81-82**, 1.
- [15] Y. Wu, E. Rahm, R. Holze, J. Power Sources, 2003, **114**, 228.
- [16] A. Kamali, D. Fray, Rev. Adv. Mater. Sci., 2011, **27**, 14.

Praca wpłynęła do Redakcji 24 lipca 2014

