

OGNIWA LITOWO-JONOWE WYSOKIEJ MOCY: PRZEGLĄD MATERIAŁÓW KATODOWYCH

HIGH POWER LITHIUM-ION CELLS: A REVIEW OF CATHODE MATERIALS

Kamil Urbanek

*Uniwersytet Jagielloński w Krakowie,
Wydział Chemii,
ul. Gronostajowa 2, 30-387, Kraków
e-mail: kamil.urbanek.01@gmail.com*

*Praca wyróżniona w konkursie Krakowskiego Oddziału PTChem na konferencji
studenckiej Horyzonty Nauki – Forum prac Dyplomowych 2017*

Abstrakt

1. Ogniwa litowo-jonowe
 - 1.1. Właściwości ogniw litowo-jonowych
2. Materiały katodowe dla ogniw wysokiej mocy
 - 2.1. Spinel litowo-manganowy LiMn_2O_4
 - 2.2. Materiały fosforanowe o strukturze oliwinu: LiMPO_4
 - 2.3. Tlenki warstwowe LiMO_2

Uwagi końcowe

Piśmiennictwo cytowane

Kamil Urbanek, od roku 2014 jest studentem Zaawansowanych Materiałów i Nanotechnologii, a od roku 2017 studentem tego kierunku na specjalności nanomateriały na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie. Pracę licencjacką realizował pod opieką dr inż. Michała Świętosławskiego na tymże wydziale. Od 2014 roku jest także członkiem zarządu Koła Naukowego Nanotechnologów.

ABSTRACT

Due to lack of practical energy sources – ones that are ecological, economic, portable and capable of being regenerated – storage is necessary in modern world for many areas of life to which people became accustomed. Development of many devices requires convenient electric power sources, often providing high currents and voltages, capable of ensuring large amounts of energy in short time. New technologies of lithium-ion cell batteries are a promising solution to this problem – current technologies are frequently inadequate – however they still require massive workloads in research, development, implementation to industry, and then to consumer market. Because of advancement in this area and evergrowing group of people interested in it is imperative to render an overview of the situation and knowledge of this topic. This article presents a review of most intensely studied cathode materials capable of providing high power, viable paths of improvement and short description of most important features of lithium-ion cells along with issues requiring solutions.

Keywords: lithium-ion cells, cathode materials, LiMn_2O_4 , LiFePO_4 , LiMnO_2

Słowa kluczowe: ogniwa litowo-jonowe, materiały katodowe, LiMn_2O_4 , LiFePO_4 , LiMnO_2

WPROWADZENIE

Współcześnie świat zмага się z wyzwaniami jakimi są m.in. poszukiwania alternatyw dla spalinowych silników samochodowych, które są jednym ze źródeł smogu. Obecnie przemysł motoryzacyjny rozwija się w kierunku lokomocji opartej o napęd elektryczny, toteż rodzi to konieczność opracowania tanich urządzeń, bez ograniczeń geometrycznych i o wysokiej pojemności grawimetrycznej i wolumetrycznej oraz przede wszystkim sprawnie magazynujących energię elektryczną. Akumulatory takie powinny dać się ładować i rozładowywać dużymi prądami bez strat pojemności zarówno w czasie pojedynczego cyklu pracy, jak i w całej eksploatacji. Właściwości takie posiadają ogniwa litowo-jonowe. Akumulatory wysokiej mocy umożliwią łatwe i szybkie przygotowanie pojazdu do jazdy i pozwolą osiągać duże przyspieszenia w pojazdach sportowych takich jak bolidy, a nawet w ciężkich pojazdach takich jak ciężarówki, ciągniki, wywrotki itp. [1–3].

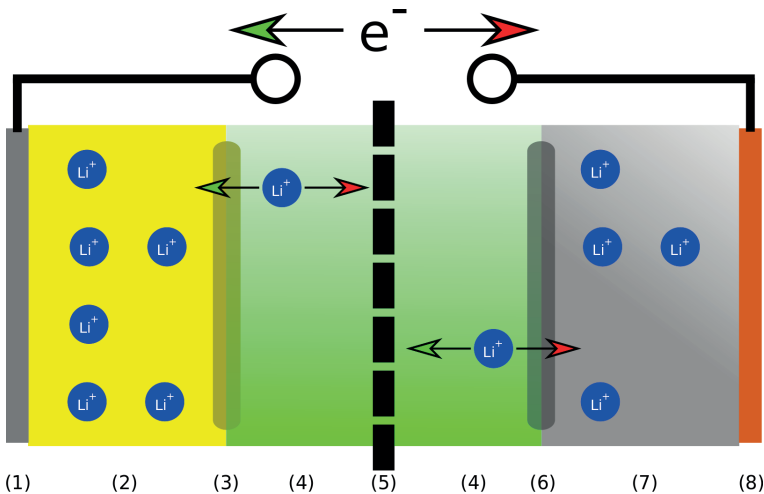
Przechowywanie energii może zapewnić mnóstwo korzyści i oszczędności również dla sieci energetycznej. Wielkoskalowe magazynowanie energii pozwala na bardziej wydajne wykorzystanie zasobów paliw kopalnych lub źródeł odnawialnych, minimalizując ceny, zmniejszając emisję spalin i zapewniając niezawodność dostarczania prądu. Tradycyjne elektrownie oparte o paliwa kopalne, takie jak węgiel czy gaz naturalny, muszą regulować produkcję dostosowując się do wahań zapotrzebowania, nie pozwalając na maksymalnie wydajną pracę. Oznacza to większy koszt i więcej zanieczyszczeń niż jest konieczne, by zaspokoić wymagania energetyczne. Ponadto ich powolne reakcje mogą nie nadążać za nagłymi wzrostami zużycia powodując spadki napięcia i niestabilności prądu. Magazynowanie energii znajduje swoje zastosowanie również przy wytwarzaniu prądu ze źródeł odnawialnych, ze względu na nieregularną naturę tych mechanizmów. Przechowywane nadmiary energii mogą zasilać sieć nawet, gdy powietrze czy woda są nieruchome. Dodatkowo technologie szybkiego magazynowania energii pozwalają elektrowniom stabilizować prąd elektryczny, zwiększając jakość zasilania [4].

Rozwój technologii akumulatorów jest konieczny dla postępu w wielu dziedzinach i zastosowaniach jak np. w przenośnych urządzeniach, umożliwiając im osiągnięcie dużej mocy, zwiększając wygodę w użyciu i skracając czas potrzebny do wykonania danego zadania. W ratownictwie medycznym akumulator taki może szybko dostarczyć konieczne ilości energii w przenośnych automatycznych defibrylatorach, skracając czas w jakim urządzenie gotowe będzie do udzielenia niezbędnej pomocy. W miarę postępu technologicznego pokonane mogą zostać bariery mocy czy też pojemności uniemożliwiające wykorzystanie ogniwa do zasilania broni energetycznej, zarówno montowanej na pokładach statków, jak i z czasem tej, w którą wyposażać się będzie piechotę; sprawniejszych protez czy wspomagających egzoszkieletów, pozwalając pacjentowi odzyskać pełnię sprawności, a nawet przekroczyć ograniczenia ludzkiego ciała; spawarek typu MiG, plazmowych itp. Są to tylko niektóre z potencjalnych zastosowań.

1. OGNIWA LITOWO-JONOWE

Ogniwo litowo-jonowe jest rodzajem ogniwa galwanicznego, w którym nośnikami ładunku są jony litu migrujące między elektrodami w trakcie ładowania i rozładowywania. Głównym procesem wtedy zachodzącym jest zjawisko interkalacji i deinterkalacji jonów litu w katodzie, która najczęściej jest tlenkiem lub siarczkiem metalu, i w anodzie składającej się powszechnie z grafitu. Całe urządzenie składa się z dwóch elektrod będących rezerwuarami jonów litu o odpowiednim (różnym) potencjale, elektrolitu pozwalającego się przemieszczać nośnikom ładunku, separatora oddzielającego elektrody, a także kolektorów prądowych przenoszących ładunek między elektrodami a stykami, przez które przepływa prąd obciążający ogniwo lub je ładujący. Separator pełni rolę izolatora dla ruchu elektronów, jednocześnie pozwalającego na kontakt elektryczny na sposób ruchu jonowego. Separacja ta wymusza na elektronach przepływ przez zewnętrzny obwód, gdzie może zostać wykonana użyteczna praca, do elektrody, gdzie neutralizują powstający dodatni ładunek pochodzący od przybywających jonów Li^+ .

Poniższy rysunek przedstawia schematycznie typowe ogniwo litowo-jonowe. Ruch ładunku w trakcie ładowania został oznaczony strzałkami o kolorze czerwonym, a rozładowywania zielonym [1, 2].



Rysunek 1. Schematyczna ilustracja typowego ogniwa litowo-jonowego: (1) aluminiowy kolektor prądu, (2) aktywny katodowy materiał tlenkowy, (3) i (6) stała elektrolityczna warstwa międzyfazowa, (4) ciekły elektrolit (5) porowaty separator nasączony elektrolitem, (7) anodowa warstwa aktywna, (8) miedziany kolektor prądu

Figure 1. Typical lithium-ion cell: (1) aluminum current collector, (2) oxide cathodic active material, (3) and (6) solid electrolyte interphase, (4) liquid electrolyte, (5) electrolyte soaked porous separator, (7) anodic active layer, (8) copper current collector

W przypadku najpowszechniej stosowanych anod grafitowych, wbudowywanie się weń litu przebiega przez fazy takie jak LiC_{27} , LiC_{24} , LiC_{12} poprzez reakcje prze-

miany fazowej pierwszego rodzaju pomiędzy nimi. Pierwsze naładowanie elektrody grafitowej w dowolnym aprotonowym roztworze soli litu zużywa nieodwracalnie pewien ładunek na redukcję pewnej ilości składników elektrolitu. Tworzy się wtedy warstwa pasywująca zapewniająca metastabilne warunki dla fazy LiC_6 , formowanej podczas cykli ładowania. Warstwa ta pochłania jednak część jonów litu pomniejszając miarę dostępną do dalszej pracy ogniwa. Konieczny zatem jest odpowiedni dobór: substancji elektrolitycznych [1, 5]; płaszczyzn sieciowych eksponowanych przez materiał elektrody [6], morfologii i obróbki węgla [5]. Stała międzyfazowa warstwa elektrolityczna (SEI), powstająca z produktów rozkładu elektrolitu, ma istotny wpływ na działanie ogniwa, zwłaszcza przy dużych prądach czy głębokim stopniu naładowania [5].

Istnieje także wiele alternatywnych materiałów anodowych dla związków węgla. Pośród nich można wyróżnić materiały o charakterystycznych mechanizmach: interkalacji i deinterkalacji, czyli wbudowywaniu się w strukturę materiału; tworzenia stopów z litem; konwersji (redukcji lub utlenienia) metali przejściowych z utworzeniem lub rozkładem związków litu [9]. Ów podział nie oddaje mnogości możliwości, jednak szerszy opis materiałów anodowych, elektrolitycznych i ich interakcja ze sobą wykracza poza zakres niniejszego artykułu.

Elektrolit ogniwa litowo-jonowego wybrany musi zostać także w oparciu o inne kryteria – np. praca z silnie utleniającym materiałem dodatnich lub redukującym ujemnych elektrod ogniwa litowo-jonowych wymaga odpowiednie szerokiego okna stabilności termodynamicznej. Pożądane jest też aby nie ulegał on szybkiemu rozkładowi poza tym zakresem potencjałów. Najczęściej stosowanym elektrolitem jest roztwór LiPF_6 w węglanach etylenu, dimetylu, etylometylu lub ich mieszaninach [1]. Stosowane są także stałe polimerowe elektrolity, które podzielić można na: usieciowane ruchliwe łańcuchy tworzące sieci spęcznione roztworami soli litu; te o strukturze kompozytów supramolekularnych [8]. Korzystanie z polimerów w elektrolicie stałym dokłada dodatkowych zastrzeżeń związanych ze stabilnością elektrochemiczną tworzywa [2, 7], jak na przykład odpowiednie jego profile starzenia i degradacji.

1.1. WŁAŚCIWOŚCI OGNIW LITOWO-JONOWYCH

Jedną z ważnych właściwości ogniwa litowo-jonowego jest pojemność właściwa, czyli ilość ładunku na masę, jaką układ jest w stanie zgromadzić [10]. Najczęściej podaje się ją w jednostce mili amperogodziny na gram (mAh/g). Inaczej można ją interpretować jako natężenie prądu jakie ogniwo może utrzymać przez dany czas. Na właściwość tę wpływ mają wewnętrzne cechy materiałów z jakich wykonane jest ogniwo [2], a w ich liczbie przewodność elektronowa, dyfuzyjność jonów litu, których duża wartość pozwala osiągać wysoki stopień pojemności teoretycznej [11]; gęstość upakowania tych, które zdolne są przenosić ładunek między elektrodami.

Moc układów elektrycznych może być wyrażana, jako iloczyn napięcia na zaciskach tego układu i natężenia prądu przezeń przepływającego. Istotne zatem jest dla ogniwa wysokiej mocy maksymalizowanie zarówno zdolności do dużego przepływu elektronów przez elektrody, jak i jonów litu, a także dobór katody i anody różniące się, możliwie jak najbardziej, potencjałami pracy. Z punktu widzenia inżynierskiego pożądane jest także, aby owe napięcie utrzymywało stałą, dużą wartość przez całość cyklu pracy, zapewniając niezmiennie warunki dostarczania energii do obciążającego ogniwo układu zewnętrznego. W wypadku gdy napięcie maleje w miarę rozładowywania urządzenia, w celu utrzymania stałej mocy pobierany jest większy prąd, skutkując zmniejszeniem pojemności właściwej ogniwa w danym cyklu, a więc szybszym jej rozładowaniem, gdyż pojemność właściwa maleje wraz ze wzrostem natężenia prądu [10], ponieważ wedle prawa Ohma przy większym prądzie spadek napięcia rośnie i napięcie graniczne osiągnięcie jest szybciej.

Prądy płynące poprzez ogniwo zależą od dyfuzyjności jonów litu [11]. Układy szybko osiągające równowagę koncentracji litu na granicy faz między elektrodą a elektrolitem podczas zmiany potencjału przyłożonego pomiędzy zaciski ogniwa, a także o jednolitych elektrodach przewodzą prąd ograniczany głównie przez dyfuzyjność jonów litu, zatem natężenie będzie od współczynnika dyfuzji jonów litu [12]. Wewnątrz kryształu dyfundują one głównie poprzez pozycje międzywęzłowe dzięki ich małemu promieniowi, jednak ruch ten jest mocno hamowany przez sąsiednie jony. W materiałach polikrystalicznych zaznacza się także ruch jonów litu na granicach ziaren. Współczynnik dyfuzji tego rodzaju przemieszczania się jest często większy niż wewnątrz ziaren, ze względu na niskie bariery aktywacyjne i duże koncentracje zdefektowania w nim pośredniczącego. Wraz z dyfuzją w ogniwie litowo-jonowym w trakcie pracy współlistnieje także przewodnictwo elektronowe, konieczne, aby dostarczać ładunek do procesów redox [11]. Tempo dyfuzji jonów litu z i do materiału także ma istotne znaczenie. Zmniejszanie ziaren materiału, prowadzące do powiększenia stosunku eksponowanej powierzchni do ich objętości, zwiększa szybkość zachodzenia owego procesu, skracając drogę dyfuzji [13]. Dyfuzja przez granicę elektrody z elektrolitem także zależna jest od orientacji ziaren [14] – pewne płaszczyzny krystalograficzne eksponują więcej kanałów, przez które dyfundują jony litu, co istotne jest zwłaszcza w przypadku materiałów charakteryzujących się jedno lub dwuwymiarowymi ścieżkami przewodnictwa. Przewodnictwo zwiększyć można też kontrolując mikrostrukturę i morfologię krysztalitów. Szczególnie dla warstwowych materiałów pewne kształty ziaren minimalizują drogę dyfuzji [3].

W trakcie eksploatacji ogniwa tracą część swojej pojemności. Wynika to często z utraty nośników ładunku np. na rzecz warstwy pasywującej osadzającej się na powierzchni często zarówno anody grafitowej jak i katody. Żywotność w tych układach zależy także od charakteru granic faz elektrod i elektrolitu – ważne jest, aby materiał był odporny na wymywanie przez roztwór elektrolitu, lub inne interakcje z nim. W trakcie rozładowywania lub ładowania ogniwa wbudowywanie lub wybu-

dowywanie się jonów litu może prowadzić do pęknięcia materiału i odłamywania się jego części, w skutek zmian w parametrach sieciowych lub przemian fazowych, prowadzących do zmian w objętości materiału [15].

Komercyjne wykorzystywanie ogniw litowo-jonowych narzuca konieczność spełniania przez nie wymogów bezpieczeństwa. Bezpieczeństwo to wynika ze stabilności anody, katody i ich powierzchni [2]. W przeciętnym ogniwie osiągnane są zakresy napięć przekraczające okna termodynamicznej stabilności elektrolitów, toteż często ulegają egzotermicznemu rozkładowi lub procesom redox przy kontakcie z naładowanym materiałem aktywny zarówno anodowym jak i katodowym. Ponadto materiały katodowe przy wysokim potencjale mogą uwalniać tlen przy podwyższonych temperaturach [7].

Wszystkie wymienione własności i wiele innych parametrów można modyfikować różnymi zabiegami. Wiąże się to jednak najczęściej z polepszeniem jednych, a jednoczesnym pogorszeniem innych. Na przykład zmniejszanie cząstek skutkuje lepszą przewodnością, związaną z krótszymi drogami dyfuzji i większą powierzchnią granicy faz elektrody z elektrolitem, ale z drugiej strony ten sam fakt powoduje zmniejszenie stabilności elektrody podwyższając utratę pojemności ogniwa w trakcie eksploatacji, w związku z większą aktywnością powierzchni.

2. MATERIAŁY KATODOWE DLA OGNIW WYSOKIEJ MOCY

2.1. SPINEL LITOWO-MANGANOWY LiMn_2O_4

Spinelami nazywa się minerały o ogólnym wzorze sumarycznym $\text{A}^{2+}\text{B}_2^{3+}\text{O}_4^{2-}$, krystalizujące w regularnym układzie krystalograficznym, gdzie aniony tlenu są ułożone w strukturę fcc, a kationy A i B zajmują odpowiednio jedną ósmą tetraedrycznych i jedną drugą oktaedrycznych luk w sieci [12, 16].

W strukturze tej występują najczęściej tlenki o sieci fcc z dwoma tetraedrycznymi i jedną oktaedryczną luką na jednostkę elementarną. Przestrzenie tetraedryczne są mniejsze niż oktaedryczne, toteż jony $\text{Mn}^{3+/4+}$ zajmują połowę luk oktaedrycznych, podczas gdy jony Li^+ mieszczą się w jednej ósmej pozycji tetraedrycznych [12, 17]. Pozycje tetraedryczne w spinelu będące obszarami międzywęzłowymi struktury Mn_2O_4 mogą być rozważane jako ścieżki transportu jonów litu, tworzące trójwymiarową sieć [3], zapewniającą zdolność do pracy przy wysokim tempie ładowania i rozładowywania [1].

Wbudowywanie i wydobywanie się jonów litu w sieć spinelu odbywa się w dwóch etapach: w tetraedryczne pozycje przy około 4 V z zachowaniem pierwotnej symetrii regularnej, a także w pozycje oktaedryczne przy około 3 V poprzez mechanizm dwufazowy z udziałem spinelu LiMn_2O_4 o symetrii regularnej oraz tetragonalnego nasyconego litem spinelu $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$. Przeniesienie jonu litu pomiędzy pozycjami tetraedrycznymi z udziałem energetycznie niekorzystnej pozy-

cji oktaedrycznej wiąże się z istnieniem głębokiej studni potencjałów – wysokiej bariery aktywacyjnej – skąd istnieje różnica około 1 V potencjałów między tymi pozycjami. Występowanie efektu Jahna-Tellera związanego z przejściem fazowym, skutkuje zmianami objętości komórki elementarnej utrudniając zachowanie spójności przez elektrodę, praktycznie wykluczając obszar pracy przy 3 V i limitując osiągalną teoretyczną pojemność do około 120 mAh/g [12]. Ładowanie i rozładowywanie materiału powoduje zmianę ilości jonów litu w strukturze, co za sobą pociąga przejścia fazowe pierwszego rodzaju. Gdy ilość jonów litu spada poniżej 0,45 ułamka molowego w równowadze termodynamicznej zaczynają współistnieć dwie fazy – różnice parametrów sieciowych powodują naprężenia w ziarnach i ich rozpad. [19]

Spinel litowo-manganowy poddawany ładowaniu i rozładowywaniu ulega degradacji pogarszającej jego właściwości. Odbywa się to głównie poprzez utratę jonów litu lub rozpad materiału aktywnego, a także poprzez wzrost impedancji.

Jednym z niepożądanych zjawisk jest utrata jonów manganu, który w spinelu o niskim poziomie naładowania wykazuje tendencje do dysproporcjonowania z +3 na +4 i +2 stopień utlenienia. Jony Mn^{2+} mogą rozpuszczać się w elektrolicie, zmniejszając ilość materiału aktywnego, a więc redukując pojemność ogniwa [15, 18].

Podczas rozładowywania (spadku potencjału), zwłaszcza przy dużych prądach, jony litu, ze względu na mniejszy współczynnik dyfuzji w spinelu niż w elektrolicie, gromadzą się przy materiale powodując wchodzenie dodatkowych jonów litu w sieć, indukując odkształcenia sieci poprzez efekt Jahna-Tellera. Niesie to ze sobą zmianę objętości katody, a co za tym idzie może to powodować pękanie struktury i utratę materiału aktywnego. [15, 18]

Przy wysokim stopniu naładowania materiał zachodzi także w reakcje z kwasem fluorowodorowym formowanym jako proces hydrolizy $LiPF_6$, w trakcie której mangan jest wymywany z struktury kryształu. [15]

Właściwości materiału można polepszać różnymi zabiegami, które podzielić można na: pokrywanie warstwami, regulowanie kształtów i wielkości krystalitów i domieszkowanie. Przykładem tej ostatniej grupy jest np. substytucja niewielkiej części manganu układami niklu i kobaltu lub magnezu i glinu, w obu przypadkach poprawiające stabilność termiczną i utrzymanie pojemności przez spinel podczas pracy w podwyższonej temperaturze [20, 21]. Istotne jest to dla ogniw wysokiej mocy, w których podwyższone obciążenie może powodować wydzielanie się ciepła. Dzieje się to najprawdopodobniej dzięki tłumieniu efektu Jahna-Tellera [22], zmniejszaniu rozpuszczania się manganu, oraz wzmacnianiu wiązań kryształu przez domieszki [21]. Innym przykładem jest domieszkowanie podsieci tlenu siarką, które wpływa na podwyższenie zarówno pojemności właściwej jak i zdolności do szybkiego ładowania i rozładowywania ogniwa [23].

Pokrywanie warstwami może przyjmować mnóstwo różnych postaci, np. kalcyfikacja spinelu z kwasem cytrynowym, skutkująca pokryciem się ziaren warstwą tlenku manganu(II), poprawiła utrzymanie pojemności przez ogniwo, nawet przy

podwyższonym tempie rozładowywania [24]. Taki sam efekt uzyskano po zastosowaniu warstwy ochronnej z fosforanem kobaltu(II) [25], czy ze stałego elektrolitu złożonego z lantanu, manganu, strontu i tlenu. Także powlekanie materiału metalami takimi jak miedź czy srebro stabilizuje powierzchnię i zapobiega rozkładowi elektrolitu [22]. Uważa się, że naniesienie płaszczki składającego się z nanostrukturizowanego tlenku tytanu(IV) powstrzymuje powstawanie stałej międzyfazowej warstwy elektrolitu oraz rozpuszczanie manganu. Powłoka taka także ułatwia transport jonów litu i przyspiesza kinetykę reakcji transportu ładunku polepszając zdolność ogniwa do przewodzenia dużych prądów [26]. Innym ciekawym podejściem jest pokrycie spinelu warstwą domieszkowanego niklem spinelu litowo-manganowego. Zabieg taki zwiększa utrzymywanie pojemności przez materiał w trakcie pracy w temperaturze zarówno pokojowej jak i 55 stopniach Celsjusza [27].

Ukształtowanie drobin spinelu litowo-manganowego też ma spore znaczenie. Spinel syntezowany w postaci monokryształów o kształcie pręcików wielkości poniżej mikrometra, cechuje się możliwością pracy pod dużym obciążającym natężeniem prądu bez większych strat na pojemności w trakcie eksploatacji i o obniżonej utracie pojemności właściwej względem niższych prądów [28].

Na właściwości materiału katodowego wpłynąć można także poprzez osadzenie ziaren spineli na zredukowanej grafenowej warstwie. Poprawia to parametry elektrody poprzez zwiększenie przewodnictwa elektrycznego i jonowego ze względu na obniżenie zdefektowania powierzchni kryształów [29].

2.2. MATERIAŁY FOSFORANOWE O STRUKTURZE OLIWINU: LiMPO_4

Oliwiny należą do ogólnej klasy polianionowych związków chemicznych o ogólnym wzorze strukturalnym LiMPO_4 . Zawierających tetraedryczne anionowe jednostki strukturalne $(\text{XO}_4)^{n-}$ gdzie X to fosfor lub siarka, arsen, molibden lub wolfram, z silnymi kowalencyjnymi wiązaniami, osadzone na rusztowaniu z dzielącymi naroża oktaedrami MO_6 , które obsadzone mogą być atomem żelaza, tytanu, wanadu lub niobu [2, 30]. Struktura oliwину ma obszerną sieć oktaedrów z jednymi kationami atomów przejściowych, dzielących naroża w płaszczyznach (010), oraz z drugimi kationami dzielących krawędzie wzdłuż kierunku [100] [3, 11, 30].

Jednym z najszerzej zbadanych oliwinów jest LiFePO_4 [30]. W jego strukturze tetraedryczne pozycje obsadzone są przez atomy fosforu, a atomy litu formują jednowymiarowe łańcuchy wzdłuż kierunku [010]. Jony litu w tym oliwinie mogą poruszać się właśnie tylko w tym kierunku [31], jednak odbywa się to tak szybko, że limitującym krokiem w przewodzeniu jest adsorbcja litu na powierzchni kryształu [31].

Wybudowywanie się litu z oliwину zachodzi w dwuetapowym procesie i powoduje klasyczne przejście fazowe pierwszego rodzaju do FePO_4 o tej samej rombowej symetrii [1, 10, 30], dzięki czemu profil napięcia od stopnia galwanostatycznego rozładowania jest płaski [3, 30], a zmiana objętości wynosi tylko 6,8% [10, 18],

czemu można przypisać dużą wytrzymałość na eksploatację materiału. Oliwiny fosforanowe cechują się wysokim bezpieczeństwem ze względu na siłę kowalencyjnego wiązania P-O, która wyklucza możliwość uwalniania tlenu [13], a więc zmniejsza ryzyko zapalenia się ogniwa i jego eksplozji. Ponadto fakt, że katoda z LiFePO_4 pracuje przy potencjale około 3,5 V, który znajduje się w oknie stabilności termodynamicznej elektrolitów sprawia, że ogniwo z taką elektrodą może być ładowane i rozładowywane tysiące razy bez większej degradacji [10].

Materiał ten ulega zdefektowaniu, w którym jony żelaza zajmują pozycje jonów litu indukując wakacje w podsięci litu kompensujące ładunek [3]. Jony te mogą także ulec wymianie, skutkującą zatkaniami kanału [1]. Podobnie jak w przypadku spinelu elektrolit ma tendencję rozpuszczać żelazo powodując utratę materiału aktywnego, a co za tym idzie pojemności właściwej. Jony żelaza mogą także ulegać redukcji na powierzchni, prowadząc do wzrostu oporu materiału i utraty jonów litu. Katody wykonane z oliwinu LiFePO_4 cechują się także niskim potencjałem, a więc niską gęstością energetyczną [18]. Zastąpienie żelaza manganem w oliwinie skutkuje podniesieniem potencjału pracy materiału, jednak odbywa się to kosztem pojemności właściwej [3] i zdolnością do pracy przy wysokich prądach [1].

Słabe przewodnictwo elektronowe oliwinów można łatwo poprawić stosując np. cienki płaszcz grafitowy o homogenicznej strukturze, zapewniający dostęp elektronów do drobin materiału z każdej strony. Ponadto węgiel może pełnić funkcję środka zarodkującego, ograniczając rozmiary drobin oliwinu i dzięki temu zapewniając odpowiedni stosunek powierzchni do objętości; reduktora hamującego powstawanie zanieczyszczeń żelazowych. Alternatywą dla węgla może być polianilina, która jest elektrochemicznie aktywna i ma swój przyczynek do pojemności właściwej materiału [10].

Zwiększone przewodnictwo elektronowe uzyskuje się także po zdomieszkowaniu podsięci żelaza magnezem lub niklem, oraz fosforanowej fluorem [32], przy czym zastąpienie co dwudziestego atomu żelaza magnezem ponadto zwiększa przewodnictwo jonowe [33]. Dodatek fluoru zmienia także strukturę chmury elektronowej jonów PO_4^- stabilizując układ i zmniejszając ubytek w pojemności w trakcie eksploatacji – nawet 96,7% zachowywane jest po 100 cyklach przy prądzie rozładowującym ogniwo w ciągu tylko 12 minut [32].

Dodatkowo przewodność jonową można zwiększać poprzez kontrolę morfologii materiału tak, aby skrócić drogę dyfuzji jonów i powiększyć powierzchnię kontaktu z elektrolitem, np. pozyskanie arkuszy o grubości kilku nanometrów, poprzez eksfoliację, eksponujących płaszczyznę (010) pozwala osiągać wysokie pojemności i zdolności do rozładowywania porównywalne z technologiami superkondensatorów [34].

Zdolność do pracy materiału katodowego z LiFePO_4 przy bardzo wysokich prądach, np. takich, które rozładują całą baterię w ciągu 18 sekund, uzyskać można tworząc szybko przewodzącą jony fazę powierzchniową poprzez kontrolowaną niestechiometrię. Materiał taki może osiągać gęstość mocy porównywalną z super-

kondensatorami, jednak utrzymując pojemność właściwą i gęstość energetyczną od jeden do dwóch rzędów większe [32].

2.3. TLENKI WARSTWOWE LiMO_2

Warstwowe tlenki metalu są obecnie najczęściej stosowanymi materiałami katodowymi. Związki o ogólnym wzorze LiMO_2 można rozważać jako uporządkowane struktury, w których naprzemienne warstwy jonów tlenu Li^+ lub M^{3+} występujące w międzywęzłowych pozycjach oktaedrycznych regularnej gęsto upakowanej sieci jonów tlenu, składają się na trygonalną sieć o symetrii Rm [35]. Dwuwymiarowa dyfuzja litu w przestrzeni między warstwami tlenków metalu zachodzi, ponieważ układ dzielących krawędzie oktaedrów LiO_6 zezwala na przemieszczanie się jonów pomiędzy wolnymi pozycjami oktaedrycznymi poprzez luki tetraedryczne. Współdzielenie krawędzi przez oktaedry MO_6 zapewnia bezpośrednie oddziaływanie między atomami metalu, odpowiedzialną za przewodność elektronową materiału. [36]

Najczęściej stosowanym materiałem katodowym jest LiCoO_2 , ze względu na przyzwote: przewodność elektronową i współczynnik dyfuzji litu. Rozładowywanie jego jednak ogranicza się do połowy teoretycznej możliwości ze względu na zjawisko powodujące zanik pojemności – zapadanie się materiału podczas wybudowywania jonów litu (odległość między płaszczyznami CoO_2 maleje z 1,422 do 1,288 nm) powoduje: rozpadanie się materiału; rozpuszczanie się kobaltu; odłączenie tlenu z struktury. Ponadto kobalt jest drogi i toksyczny [36], toteż poszukuje się alternatyw dla tego materiału [32].

Innym przykładem tlenku warstwowego w materiałach katodowych jest LiMnO_2 . Mangan jest nie szkodliwym dla środowiska, a także dużo tańszym surowcem w porównaniu z kobaltem; wykazującym dogodne ścieżki dyfuzji dla jonów litu, przy jednoczesnym w miarę płaskim profilu napięcia przy deinterkalacji. Warstwowa struktura LiMnO_2 jest metastabilna i po wybudowaniu połowy litu jony manganu dyfundują do przestrzeni między warstwowej tworząc przestrzenie o strukturze spinelu. Ta przemiana fazowa nie jest odwracalna. [36]

Aby zaradzić mankamentom powyższych materiałów można np. stworzyć mieszany tlenek warstwowy $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, który wykazuje większą stabilność (zmiana objętości wynosi tylko 2% podczas wbudowywania i wybudowywania litu [18]), zachowanie pojemności, niską cenę i wyższą pojemność. Natomiast, aby uczynić materiały katodowe zdolnymi do pracy przy wyższych prądach możliwe jest skonstruowanie elektrody o odpowiedniej nanoarchitekturze tak, aby maksymalizować powierzchnie czynną i minimalizować drogi dyfuzji jonów litu (współczynnik dyfuzji litu jest odwrotnie proporcjonalny do kwadratu długości drogi jaką jon musi przebyć w kryształach), przy jednoczesnym zachowaniu wydajnych ścieżek transportu elektronów. Najlepiej, aby struktura ta była siecią przenikających się trójwymiarowych ścieżek transportu dla jonów i elektronów [37].

UWAGI KOŃCOWE

Wśród konsumentów na całym świecie zdaje się rosnąć popyt na coraz to lżejsze, mniejsze, wydajniejsze i mocniejsze baterie zapewniające lepsze parametry różnych urządzeń np. pozwalające osiągać większą moc, czy dłużej pracować. Taki stan rzeczy stwarza w biznesie zapotrzebowanie na opracowywanie lepszych rozwiązań i technologii. Akumulatory litowo-jonowe cieszą się obecnie zainteresowaniem wielu grup badawczych ze środowisk zarówno akademickich jak i przemysłowych. Dotychczas są one najczęściej używane jako źródła energii w przenośnych urządzeniach elektrycznych oraz spodziewa się, że wraz z ich rozwojem grupa ich zastosowań poszerzy się m.in. o pojazdy elektryczne, autonomiczne urządzenia i wiele innych. Wciąż jednak wiele elementów ogniw wymaga rozwiązania różnych problemów, toteż dziedzina ta pozostawia szeroki wybór w kierunkach badań i poprawy związanych z takimi urządzeniami. Postęp w niej wymaga jednak często międzydiscyplinarnych uzdolnień z zakresu fizyki, nauk o materiałach, elektrochemii, inżynierii chemicznej, modelowania komputerowego itp. Pomimo to wymienione materiały rokują rozwiązania pozwalające na konstruowanie baterii ogniw litowo-jonowych wysokich mocy.

PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] V. Etacheri, R. Marom, R. Elazari, G. Salitra, D. Aurbach, *Energy and Environmental Science*, 2011, **4**, 3243.
- [2] J.-M. Tarascon, M. Armand, *Nature*, 2001, **414**, 359.
- [3] J.W. Fergus, *Journal of Power Sources*, 2010, **195(4)**, 939.
- [4] Applications of Energy Storage Technology, <http://energystorage.org/energy-storage/applications-energy-storage-technology>, dostęp dnia 22.03.17.
- [5] P. Verma, P. Maire, P. Novák. *Electrochimica Acta*, 2010, **55**, 6332.
- [6] M. Hirayama, H. Ido, K.S. Kim, W. Cho, K. Tamura, J. Mizuki, R. Kanno, *Journal of American Chemical Society*, 2010, **132**, 15268.
- [7] P.G. Balakrishnan, R. Ramesh, T. Prem Kumar, *Journal of Power Sources*, 2006, **155**, 401.
- [8] W.H. Meyer, *Advanced Materials*, 1998, **10**.
- [9] S. Goriparti, E. Miele, F. De Angelis, E. Di Fabrizio, R. Zaccaria, C. Capiglia, *Journal of Power Sources*, 2014, **257**, 421.
- [10] L. Yuan, Z. Wang, W. Zhang, X. Hu, J. Chen, Y. Huang, J.B. Goodenough, *Energy and Environmental Science*, 2011, **4**, 269.
- [11] M. Park, X. Zhang, M. Chung, G.B. Less, A.M. Sastry, *Journal of Power Sources*, 2010, **195**, 7904.
- [12] D. Claus, J.O. Besenhard, *Handbook of Battery Materials*, Wyd. 2, Wiley-Interscience, 2011.
- [13] B. Scrosati, J. Garche, *Journal of Power Sources*, 2010, **195**, 2419.
- [14] N. Balke, S. Jesse, A.N. Morozovska, E. Eliseev, D.W. Chung, Y. Kim, L. Adamczyk, R.E. García, N. Dudney, S.V. Kalinin, *Nature Nanotechnology*, 2010, **5**, 749.
- [15] J. Vetter, P. Novák, M.R. Wagner, C. Veit, K.-C. Möller, J.O. Besenhard, M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, A. Hammouche, *Journal of Power Sources*, 2005, **147(1-2)**, 269.

- [16] R.J. Hill, J.R. Craig, G.V. Gibbs, *Chemistry of Minerals*, 1979, **4**(4), 317.
- [17] J.K. Burdett, G.D. Price, S.L. Price, *Journal of the American Chemical Society*, 1982, **104**(1), 92.
- [18] X. Han, M. Ouyang, L. Lu, J. Li, Y. Zheng, Z. Li, *Journal of Power Sources*, 2014, **251**, 38.
- [19] S. Mukerjee, R. Thurston, N.M. Jisrawi, X.O. Yang, J. McBreen, M.L. Daroux, X.K. Xing, *J. Electrochem. Soc.*, 1998, **145**, 466.
- [20] D. Fang, J. Li, X. Liu, P. Huang, T. Xu, M. Qian, C. Zheng, *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, **640**, 82.
- [21] D. Susanto, H. Kim, J. Kim, S. Lim, J. Yang, S.A. Choi, K.Y. Chung, *Current Applied Physics*, 2015, **15**, S27eS31.
- [22] M.O. Guler, A. Akbulut, T. Cetinkaya, M. Uysal, H. Akbulut, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, **39**, 21447.
- [23] M. Molenda, M. Bakierska, D. Majda, M. Świątosławski, R. Dziembaj, *Solid State Ionics*, 2015, **272**, 127.
- [24] J. Zeng, M. Li, X. Li, C. Chen, D. Xiong, L. Dong, D. Li, A. Lushington, X. Sun, *Applied Surface Science*, 2014, **317**, 884.
- [25] J. Zhang X. Feng, L. Yin, *Powder Technology*, 2016, **287**, 77.
- [26] Y. Shang, X. Lin, X. Lu, T. Huang, A. Yu, *Electrochimica Acta*, 2015, **156**, 121.
- [27] T. Qiu, J. Wang, Y. Lu, W. Yang, *Electrochimica Acta*, 2014, **147**, 626.
- [28] D. Zhan, F. Yang, Q. Zhang, X. Hu, T. Peng, *Electrochimica Acta*, 2014, **129**, 364.
- [29] K. Jo, S. Han, J.M. Lee, I.Y. Kim, S. Nahm, J. Choi, S. Hwang, *Electrochimica Acta*, 2013, **92**, 188.
- [30] S. Chung, J.T. Bloking, Y. Chiang, *Nature materials*, 2002, **1**, 123.
- [31] B. Kang, G. Ceder, *NATURE*, 2009, **458**, 190.
- [32] H. Shu, X. Wang, Q. Wu, Q. Liang, X. Yang, S. Yang, L. Liu, Q. Wei, B. Hu, M. Zhou, M. Chen, L. Zhang, *Journal of The Electrochemical Society*, 2012, **159**(11), A1904.
- [33] C. Wang, J. Hong, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2007, **10**(3), A65.
- [34] X. Rui, X. Zhao, Z. Lu, H. Tan, D. Sim, H.H. Hung, R. Yazami, T.M. Lim, Q. Yan, *ACS Nano*, 2013, **7**(6), 5637.
- [35] J. Garche, C.K. Dyer, P.T. Moseley, Z. Ogumi, D.A.J. Rand, B. Scrosati, *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, 2009.
- [36] A. Kraytsberg, Y. Ein-Eli, *Adv. Energy Mater.*, 2012, **2**, 922.
- [37] H. Zhang, X. Yu, P.V. Braun, *NATURE NANOTECHNOLOGY*, 2011, **6**, 277.

Praca wpłynęła do Redakcji 26 maja 2018