

Wstęp teoretyczny

KOMERCYJNIE STOSOWANE OGNIWA

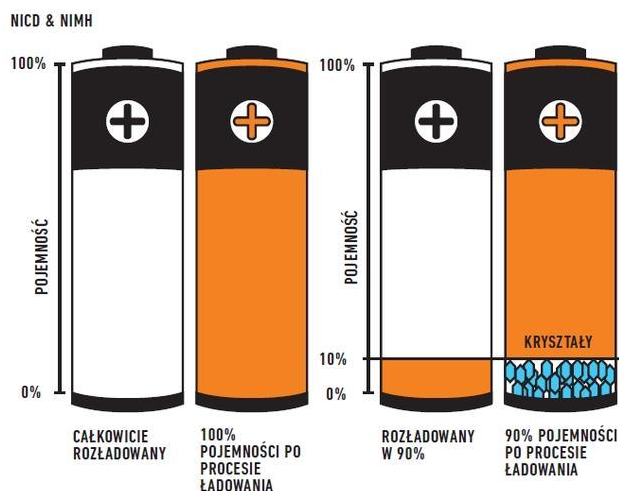
W ostatnich kilku dekadach obserwuje się gwałtowny wzrost zapotrzebowania na elektronikę użytkową (telefony komórkowe, laptopy, tablety itp.). Ponadto widoczne jest również stale rosnące zainteresowanie pojazdami elektrycznymi oraz hybrydowymi ze względu na brak lub znacznie zmniejszoną ilość spalin emitowanych do środowiska. Wszystkie powyższe urządzenia mają jedną cechę wspólną – wymagają źródła przenośnej energii, które stanowi ogniwo elektrochemiczne lub pakiet ogniw elektrochemicznych (bateria). Należy wspomnieć, że pojęcie bateria jest często mylnie używane na wszystkiego rodzaju ogniwa elektrochemiczne, podczas gdy powinno być stosowane dla połączonych ze sobą stosów/pakietów ogniw. Ponadto, warto wspomnieć, że wyróżnia się tzw. ogniwa pierwszego rodzaju oraz drugiego rodzaju. Pierwsze z nich charakteryzują się nieodwracalnymi procesami zachodzącymi na anodzie i katodzie i nie mogą być ponownie naładowane (są to m.in. popularne „paluszki”), natomiast drugie stanowią grupę odwracalnych ogniw elektrochemicznych, które mogą być ładowane i rozładowywane wiele razy. Poniżej zaprezentowano przykłady typowych ogniw elektrochemicznych, dostępnych komercyjnie (tab. 1).

Tabela 1 Komercyjne ogniwa elektrochemiczne.

Nazwa ogniwa	Katoda	Anoda	Elektrolit	Napięcie	Informacje
Akumulator kwasowo-ołowiowy	Tlenek ołowiu(IV) (PbO ₂)	Ołów (Pb)	Kwas siarkowy(VI) (H ₂ SO ₄)	6 ogniw (2,1V) połączonych szeregowo	Stosowany standardowo w samochodach
Ni-Cd	Hydroksytlenek niklu(III) (NiO(OH))	Kadm (Cd)	Zasada potasowa (KOH)	~1,2V	Niedawno wycofane ze sprzedaży ze względu na rakotwórczy kadm
Ni-MH	Hydroksytlenek niklu(III) (NiO(OH))	Wodorki metali (MH)	Zasada potasowa (KOH)	~1,2V	Zastąpiły Ni-Cd, popularne „akumulatorki”
Ogniwo Leclanchego (I rodzaju)	MnO ₂ + C	Cynk (Zn)	Chlorek amonu (NH ₄ Cl)	~1,5V	Popularne paluszki, <u>nieładowalne!</u>
Ogniwa litowe	Tlenek/sól metali przejściowych: LiTiS ₂ LiCoO ₂ (kobalt może być częściowo podstawiony Ni lub Al) LiFePO ₄ Li ₂ MnO ₄	Metaliczny lit , związki węgla, głównie grafit	LiPF ₆ rozpuszczony w organicznych rozpuszczalnikach	~3,8V (LiCoO ₂) ~4,2V (Li ₂ MnO ₄) ~3,45V (LiFePO ₄) *napięcia mogą być nieznacznie niższe/wyższe ze względu na możliwą modyfikację struktury krystalicznej katody	Znajdują zastosowanie w przenośnej elektronice i samochodach elektrycznych

Ogniwa Ni-Cd

Ogniwa niklowo-kadmowe stanowią jedne z najpopularniejszych „akumulatorków”. Znajdują zastosowanie najczęściej w elektronice użytkowej, w której żywotność, niska cena oraz wysoka pojemność rozładowania są najbardziej pożądane. Niestety, ogniwa te zawierają kadm, który jest wysoce szkodliwy dla środowiska oraz kancerogeny dla człowieka, dlatego powoli wycofuje się je ze sprzedaży. Ogniwa Ni-Cd dobrze sprawdzają się przy dużych i długotrwałych obciążeniach prądowych, źle natomiast reagują na przechowywanie i używanie „od czasu do czasu”, co objawia się **efektem pamięciowym**, czyli realną lub pozorną utratą pojemności. Z chemicznego punktu widzenia w takim ogniwie podczas składowania na elektrodzie z wodorotlenku niklu tworzą się kryształy, które ograniczają dostępną pojemność (Rys. 1). Do czynienia z negatywnym efektem pamięciowym mamy również w przypadku niecałkowitego rozładowywania – w takim wypadku ogniwo „zapamiętuje” ilość oddanej energii. Dlatego bardzo ważne jest całkowite rozładowywanie tego typu ogniw.



Rys. 1 Schematyczne przedstawienie efektu pamięciowego w ogniwach Ni-Cd oraz Ni-MH. Źródło [1].

Zalety ogniw Ni-Cd:

- Szybkie i proste ładowanie
- Żywotność: ponad 1000 cykli ładowania/rozładowania
- Wysoka wydajność – działają nawet przy niskich temperaturach (nawet -40°C)
- Niska cena
- Dostępne w różnych wersjach obudów (zegarkowe, cylindryczne itp.)

Wady ogniw Ni-Cd:

- Relatywnie niska gęstość energii (w porównaniu z nowszymi systemami magazynowania energii)
- Efekt pamięci
- Szkodliwe dla środowiska (ze względu na kadm)
- Relatywnie wysoki współczynnik samorozładowania – po długim przechowywaniu wymagają ponownego naładowania

Ogniwa Ni-MH

Ogniwa Ni-MH odznaczają się wysoką gęstością energii oraz brakiem negatywnego wpływu na środowisko. Obecnie ogniwa Ni-MH oferują ok. 40% wyższą gęstość energii w porównaniu do Ni-Cd. Jednakże ogniwa te są mniej trwałe od swoich poprzedników – duże obciążenia i przechowywanie w podwyższonych temperaturach przyczyniają się do skrócenia żywotności.

Zalety ogniw Ni-MH:

- 30-40% wyższa pojemność w porównaniu do ogniw Ni-Cd
- Mniej podatne na efekt pamięciowy
- Przyjazne środowisku

Wady ogniw Ni-MH:

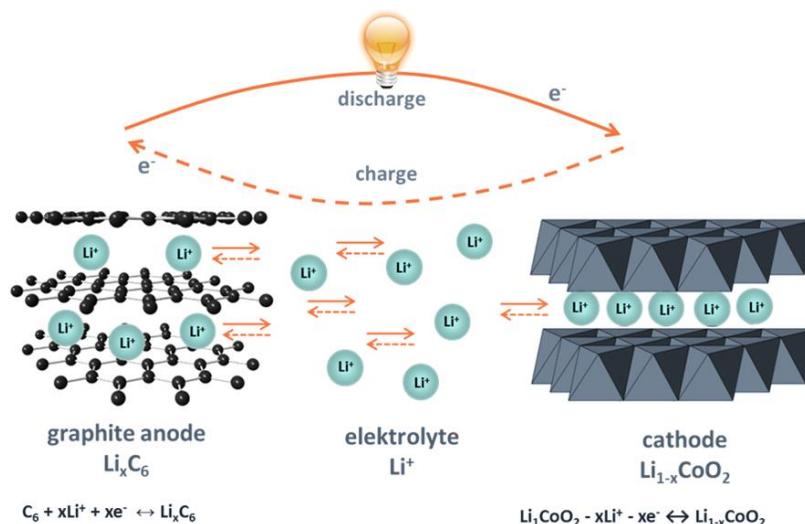
- Skrócona żywotność – szczególnie w warunkach pracy pod wysokimi obciążeniami prądowymi
- Niższe prądy rozładowania
- Potrzebne specjalistyczne protokoły ładowania – podczas ładowania generują sporo ciepła i wymagają dłuższego ładowania niż Ni-Cd. Ładowanie musi odbywać się pod kontrolą
- Wysoki współczynnik samorozładowania – ok. 50% wyższy niż dla Ni-Cd.
- Droższe od Ni-Cd (o ok. 20%)

Ogniwa litowe (Li-ion, Li-Poly)

Obecnie najszerszej stosowanymi ogniwami odwracalnymi do zasilania głównie przenośnej elektroniki są ogniwa typu Li-ion (ang. *Lithium-ion Batteries*), nazywane **ogniwami litowymi**. Na ich szerokie zastosowanie wpływ mają unikatowe właściwości litu – najlżejszego metalu układu okresowego pierwiastków. Są to m.in. niska masa molowa (6,94 g/mol), niewielka gęstość (0,53 g/cm³) czy wysoki potencjał względem standardowej elektrody wodorowej (-3,04V). Cechy idealnego ogniwa litowego to m.in.: niewielka waga, długi cykl życia, krótki czas ładowania, nietoksyczność (zarówno w stosunku do użytkownika, jak i środowiska przy składowaniu), przystępna cena oraz bezpieczeństwo użytkowania.

Ogniwo litowe składa się z trzech głównych elementów: katody (zwykle jest to tlenek metalu przejściowego i litu lub sól metalu przejściowego i litu), anody (komercyjnie stosuje się grafit, jednakże w trakcie testów laboratoryjnych używa się metalicznego litu, którego stały potencjał chemiczny stanowi poziom odniesienia zmian potencjału w katodzie) oraz elektrolitu - zwykle w formie ciekłej: sól litu LiPF₆ rozpuszczona w organicznych rozpuszczalnikach (**Li-ion**) oraz soli LiPF₆ naniesionej na polimerowe podłoże (**Li-Poly**). Najważniejszą część ogniwa (ok. 1/3 kosztów produkcji) stanowi materiał katodowy.

Praca takiego ogniwa opiera się o proces **interkalacji**, czyli odwracalnego wbudowywania się jonów litu w strukturę materiału katodowego (zwykle tlenku metalu przejściowego lub soli metalu) bez większych zmian w tej strukturze. Proces odwrotny nosi nazwę deinterkalacji. Interkalacja zachodzi podczas procesu rozładowania (jony litu przemieszczają się z anody na katodę), natomiast deinterkalacja zachodzi podczas ładowania (jony litu wracają na anodę). Proces ten został zilustrowany na Rys. 2.



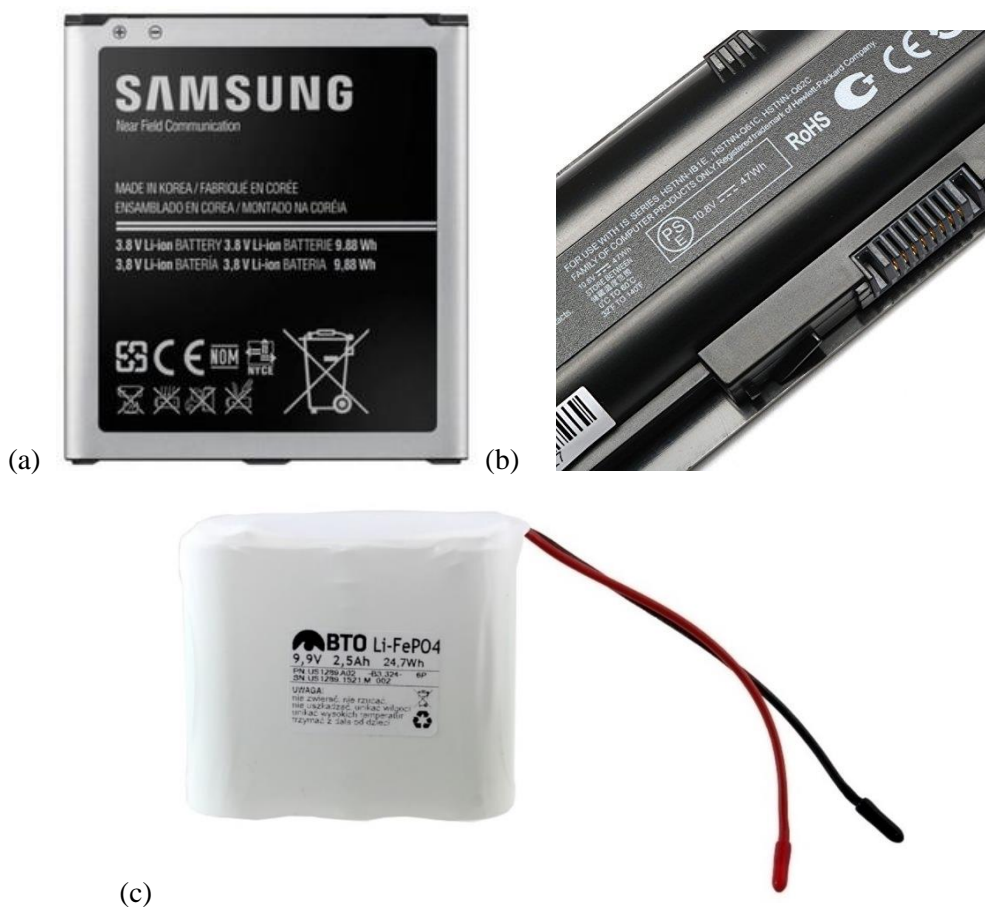
Rys. 2 Schematyczne przedstawienie procesu interkalacji/deinterkalacji. Źródło: KEW.

Pierwszym komercyjnie zastosowanym ogniwem litowym były ogniwa bazujące na materiale katodowym $LiTiS_2$ z anodą z metalicznego litu. Wprowadzone na rynek w 1991r. ogniwa te odniosły porażkę ze względu na problemy z metalicznym litem, szczególnie podczas ładowania, kiedy to na anodzie narastały „igielki” metalicznego litu, tzw. **dendryty**, przebijały warstwę elektrolitową i stykały się z katodą, powodując zwarcie, a w konsekwencji wybuch ogniwa. Dlatego też w obecnych czasach anody z metalicznego litu stosuje się tylko i wyłącznie podczas testów laboratoryjnych, ponieważ lit metaliczny ma stały potencjał chemiczny, dzięki czemu naukowcy mogą analizować zmiany potencjału chemicznego materiału katodowego. Dziś standardowym materiałem anodowym dla ogniw litowych jest **grafit**, który dzięki swojej warstwowej budowie jest w stanie „pomieścić” jony litu w strukturze.

Standardowo do przenośnej elektroniki jako materiał katodowy stosuje się tlenek litowo-kobaltowy ($LiCoO_2$) lub zmodyfikowany tlenek litowo-kobaltowy (np. z podstawionymi innymi pierwiastkami w podsiatkę kobaltu, np.: $LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O_2$). Modyfikacje struktury krystalicznej mają na celu poprawę kinetyki procesów zachodzących w ogniwie. Przykładem może być fakt, że niemodyfikowany $LiCoO_2$ jest w stanie odwracalnie interkalować/deinterkalować tylko 0,5 mola litu (choć w strukturze znajduje się 1 mol litu). Po przekroczeniu wartości 0,5 mola litu materiał staje się niestabilny chemicznie – może dojść do wydzielania tlenu, który reagując z ciekłym elektrolitem, może przyczynić się do wybuchu ogniwa. Dlatego też w ogniwach zawierających $LiCoO_2$ wymagane są odpowiednie urządzenia elektroniczne do kontrolowania zakresu pracy.

Każdy użytkownik komercyjnych ogniw, może sam określić na podstawie napięcia nominalnego, który materiał katodowy został zastosowany w jego urządzeniu elektronicznym. Zwyczajowo, mniejsze urządzenia, jak np. telefony komórkowe, pracują dzięki $LiCoO_2$ (~3,6V) oraz jego modyfikowanych wersjach (tutaj często producenci chronią swoje „know-how”, nie podając w jakich konkretnie

proporcjach kobalt został podstawiony). Rzadziej stosowany jest spinel manganowy (LiMn_2O_4) o wyższym napięciu nominalnym $\sim 4,1\text{V}$. W ostatnim czasie komercjalizacja LiFePO_4 (LFP) spowodowała gigantyczny wzrost zastosowania baterii opartych na tym układzie w zastosowaniach wymagających pakietów ogniw, m.in. w samochodach elektrycznych, autobusach czy awaryjnym zasilaniu budynków użyteczności publicznej. Ze względu na swoją wysoką stabilność pracy, nietoksyczność oraz długą żywotność, materiał ten doskonale nadaje się do w/w zastosowań. Jego napięcie nominalne to ok. $3,45\text{V}$, dlatego też często łączy się ogniwa ze sobą w celu uzyskania wyższych napięć. Rysunek 3 prezentuje przykładowe zastosowania ogniw.



Rys. 3 Komercyjnie dostępne ogniwa: Samsung 3,8V (a); HP 10,8V (b); pakiet firmy BTO 9,9V (c).
Źródła zdjęć: [2], [3], [4].

Zalety ogniw litowych:

- Wysoka gęstość energii
- Relatywnie niski współczynnik samorozładowania
- Brak efektu pamięciowego
- Można przechowywać przez długi okres czasu

Wady ogniw litowych:

- Zazwyczaj potrzebna dodatkowa elektronika, która odcina wyższe/nizsze napięcia
- Efekt starzenia – uniknąć go można poprzez przechowywanie ogniw w stanie 40%-naładowania
- Ok. 40% wyższe koszty produkcji niż ogniw Ni-Cd.

Źródła:

[1] <http://blog.lupo-baterie.pl/wlasciwosci-akumulatorow-nicd-oraz-nimh/>

[2] <https://images.mobilefun.co.uk/graphics/450pixelp/49930.jpg>

[3] <https://images-na.ssl-images-amazon.com/images/I/51Si7Nk%2BXLL.jpg>

[4] <https://www.bto.pl/Miniaturki/74/74E41F0C386BBAC937DACE4394CFA958.jpg>

Tabela 2 Porównanie komercyjnie używanych ogniw.

	Ni-Cd	Ni-MH	Kwasowo- olowiowe	Li-ion	Li-Poly
Grawimetryczna gęstość energii [Wh/kg]	45-80	60-120	30-50	110-160	100-130
Opór wewnętrzny [mΩ]	100-200 ¹ (pakiet 6V)	200-300 ¹ (pakiet 6V)	<100 ¹ (pakiet 12V)	150-250 ¹ (pakiet 7,2V)	200-300 ¹ (pakiet 7,2V)
Żywotność (do 80% początkowej pojemności)	1500 ²	300-500 ^{2,3}	200-300 ²	500-1000 ³	300-500
Czas szybkiego ładowania	~1h	2-4h	8-16h	2-4h	2-4h
Tolerancja na przeładowanie	umiarkowana	niska	wysoka	Bardzo niska	niska
Samorozładowanie/miesiąc (w temp.pokojowej)	20% ⁴	30% ⁴	5%	10% ⁵	~10% ⁵
Napięcie nominalne	1,25V ⁶	1,25V ⁶	2V	3,6-4,2V	3,6-4,2V
Prąd ładowania: - maksymalny - najlepsze osiągi	20C 1C	5C <0,5C	5C 0,2C	>2C 1C lub niższy	>2C 1C lub niższy
Temperatura pracy (rozładowanie)	-40 – 60°C	-20 – 60°C	-20 – 60°C	-20 – 60°C	0 – 60°C
Wymagana konserwacja (całkowite rozładowanie/naładowanie)	Tak, co 30-60 dni	Tak, co 60-90 dni	Tak, co 3-6 miesięcy	Nie	Nie
Koszt wykonania baterii	50\$ (7,2V)	60\$ (7,2V)	25\$ (6V)	100\$ (7,2V)	100\$ (7,2V)
Koszt/cykl	0,04\$	0,12\$	0,10\$	0,14\$	0,29\$
W użytku komercyjnym od:	1950	1990	1970	1991	1999

¹Wewnętrzny opór pakietu ogniw różni się w zależności od typu elektroniki użytej do ochrony, liczby ogniw

²Cykl życia związany jest z regularną konserwacją ogniw. Niestosowanie całkowitego rozładowania może zmniejszyć trójrotnie cykl życia ogniwa

³Cykl życia związany jest z rozładowaniem. Niecałkowite rozładowania ogniwa pozwalają zachować ogniwo dłużej „przy życiu”.

⁴Rozładowanie jest najwydatniejsze zaraz po ładowaniu. W ogniwach Ni-Cd zmniejsza się o ok. 10% po 24-godzinnej przerwie pomiędzy ładowaniem a rozładowaniem.

⁵Wewnętrzne obwody bezpieczeństwa konsumują ok. 3% magazynowanej energii na miesiąc.

⁶1,25V to napięcie OCV (open circuit voltage), czyli bez obciążenia prądowego. 1,2V to napięcie, które jest używane na co dzień przy oznaczaniu ogniw.