

NOVI TREND OVI RAZVOJA ELEKTROHEMIJSKIH IZVORA ZA AKUMULACIJU ENERGIJE

*Milan Vojnović, Petar Rakin, Miloš Simičić**

Ključne reči: *akumulacija električne energije, novi akumulatori, metal-hidrid/nikal-oksid akumulatori, litijum-jon akumulatori*

SAŽETAK:

Poslednju deceniju ovoga veka karakterišu brz razvoj i pojava masovne proizvodnje novih akumulatora različitih elektrohemijjskih sistema. U radu se razmatraju neke osobenosti i dalje perspektive akumulatora dva nova elektrohemijjska sistema – metal-hidrid/nikal-oksid i litijum-jon. Ovi novi akumulatori, po performansama i potencijalnim mogućnostima daljeg razvoja, imaju značajne perspektive u mnogim primenama – od napajanja malih, prenosnih elektronskih uređaja do pogona električnih vozila.

1. UVOD

Istraživanje i razvoj akumulacije energije na bazi elektrohemijjskih izvora ima u perspektivi izuzetan značaj za korišćenje ekološki čiste energije i ekonomisanje energetskim resursima. U industrijski razvijenim zemljama se intenzivno radi na istraživanju i razvoju akumulatora novih elektrohemijjskih sistema, a u poslednjoj deceniji se po popularnosti razvoja ističu metal-hidrid/nikal-oksid i litijum-jon akumulatori. Masovna produkcija ovih akumulatora je već prisutna na svetskom tržištu, za sada manjih dimenzija i kapaciteta (do 2500mAh), pretežno za napajanje prenosnih elektronskih uređaja (mobilni telefoni, prenosni računari). Intres za istraživanja i razvoj akumulatora ovih elektrohemijjskih sistema postoji već duže vreme u nekoliko naših naučnoistraživačkih ustanova i u toku su istraživačko-razvojni radovi [1-6].

U daljem tekstu razmotriće se osobenosti, performanse i perspektive razvoja u daljoj primeni akumulatora ova dva nova elektrohemijjska sistema.

* Dr Milan Vojnović, red. profesor, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd,

dr Petar Rakin, mr Miloš Simičić, Institut za hemijske izvore struje, Batajnički put 23, 11080 Beograd

2. METAL-HIDRID/NIKAL-OKSID AKUMULATORI

Novi akumulatori metal-hidrid/nikal-oksidi (u daljem tekstu: MH/NiOOH akumulatori) nastali su kao prirodna posljedica savremenih ekoloških zahteva da se zamene toksični kadmijum u aktivnom materijalu negativne elektrode klasičnih, alkalnih akumulatora kadmijum/nikal-oksidi (u daljem tekstu: Cd/NiOOH akumulatori) ekološki povoljnijim aktivnim materijalom. Kao rešenje razvijeni su novi, netoksični materijali na bazi metal-hidrida za negativnu elektrodu alkalnih akumulatora. Osim ove značajne novine, ostale komponente elektrohemijaskog sistema (pozitivna nikal-oksidna elektroda, separator i alkalni rastvor elektrolita), konstrukcijska rešenja i tehnologija izrade identični su ili vrlo slični kao i kod klasičnih Cd/NiOOH akumulatora. Zbog ove sličnosti, kada je već razvijena negativna elektroda na bazi metal-hidrida, vrlo brzo su osvojeni MH/NiOOH akumulatori (1991. god.). Danas već postoji masovna produkcija cilindričnih akumulatora (kapaciteta 550-2500mAh) i dugmetastih akumulatora (kapaciteta 12-320 mAh) u više industrijskih zemalja (Japan, SAD, Nemačka, Francuska).

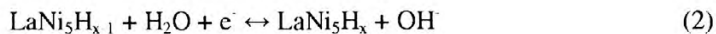
Negativna elektroda MH/NiOOH akumulatora je specifičan oblik vodonične elektrode. Vodonik, koji se dobija pri punjenju akumulatora, apsorbira se u atomskom obliku u specijalnu leguru (ili intermetalno jedinjenje). U procesu apsorpcije ostvaruje se hemijska veza metala i vodonika, tj. formira se metal-hidrid. Uspostavljena hemijska veza nije potpuno stabilna i u procesu pražnjenja akumulatora metal-hidrid se razlaže, a stvoreni vodonik elektrohemijski reaguje. U ovoj reakciji vodonik se jonizuje i u prisustvu OH jona iz elektrolita daje vodu, kao krajnji produkt.

Sastav i struktura legure su od bitnog značaja za karakteristike negativne elektrode MH/NiOOH akumulatora. U sastav legure ulaze dve ili više komponenti. Istraženo je više tipova binarnih legura [4]: A_2B , (na primer, Ti_2Ni), $AB(TiFe)$, $AB_2(TiNi_2)$ i $AB_5(LaNi_5)$. Pored ovih razvijena je čitava niz višekomponentnih legura, kao što je "Ovonik" ("Ovonik") legura, jedan višekomponentni i višefazni materijal, amorfne strukture, u čiji sastav ulaze V, Ti, Zr, Ni, Co, Fe, Mn i Cr, a pokazao je izvanredne karakteristike u primeni novih alkalnih akumulatora [5]. Svaka od komponenti ovakvih složenih specijalnih legura ima određenu ulogu u kontrolisanju bitnih karakteristika aktivnog materijala negativne elektrode [5]. V, Ti i Zr daju visok kapacitet apsorpcije (skladištenja) atomskog vodonika. Ni kontroliše jačinu veze metal-vodonika, tj. smanjuje stabilnost hidrida, čime se ostvaruje reverzibilno punjenje/pražnjenje negativne elektrode. Ostali metali imaju ulogu modifikacije katalitičkih osobina aktivnog materijala, izuzev Cr koji povećava korozionu postojanost aktivnog materijala u alkalnom elektrolitu.

Ako se uopšteno specijalna legura označi sa M, a metal-hidrid sa MH_x , kao što je uobičajeno u literaturi ($x=H/M$, odnos atomskog vodonika prema molu legure) [4], elektrohemijaska reakcija na negativnoj elektrodi MH/NiOOH akumulatora je:



Na primer, binarna legura $LaNi_5$ pri potpunom punjenju daje metal-hidrid $LaNi_5H_6$ ($x=H/M=6$) [4]. Prema tome, tačniji oblik elektrohemijanske reakcije bio bi:

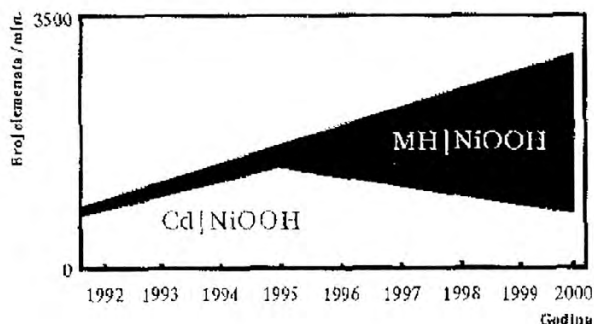


gde je $x=1-6$.

Prema iskustvenim podacima, povoljne karakteristike MH/NiOOH akumulatora, već prisutnih na tržištu (za sada manjih kapaciteta), bile bi kao što sledi [4]:

- **ekološko povoljni akumulatori.** Nema toksičnih materijala kao što su živa, kadmijum i olovo, a bez štetnih posledica mogu se reciklirati;
- **povećana specifična energija.** Kapacitet je povećan za 30-40% u odnosu na Cd/NiOOH akumulatora, što daje specifičnu energiju MH/NiOOH akumulatora oko 60Wh/kg;
- **dug radni vek.** Pri normalnoj upotrebi očekivani radni vek je oko 1000 ciklusa punjenja/pražnjenja;
- **nema “memorijskog efekta”.** Promena morfologije aktivne mase kadmijumske elektrode pri cikliziranju uzrok je smanjenja kapaciteta Cd/NiOOH akumulatora sa brojem ciklusa, tzv. “memorijskog efekta”. Zbog odsustva kadmijuma ovaj nepovoljni efekat ne postoji kod novih alkalnih akumulatora;
- **ravna kriva pražnjenja.** Napon pražnjenja ostaje na 1.2 V u toku 80% vremena pražnjenja pri strujama pražnjenja $0.1Q_{10}/A$ (Q_{10}/A – nazivni kapacitet 10-časovnog režima pražnjenja u amperima);
- **dobra karakteristika napon-struja.** Struje pražnjenja do $3Q_{10}/A$ podnose bez znatnijeg gubitka kapaciteta;
- **pouzdanost.** Unutrašnji pritisak u gasnom prostoru akumulatora pri cikliziranju je nizak (1-5bara), a ugrađen je ventil sigurnosti. Ovi akumulatori su otporni su prepunjavanje, prepražnjavanje i pojave suprotnog polariteta.

Zbog navedenih, povoljnih osobina smatra se da će MH/NiOOH akumulatori manjih kapaciteta vrlo brzo zamenjivati Cd/NiOOH akumulatora za napajanje prenosnih elektronskih i elektromehaničkih uređaja (slika 1) [4].



Slika 1. Rast svetskog tržišta malih, hermetičkih akumulatora sistema MH/NiOOH u poređenu sa sistemom Cd/NiOOH (prema firmi "Varta")

Razvoj MH/NiOOH akumulatora većih kapaciteta je u završnom stadijumu. pri čemu su posebno značajni rezultati postignuti u razvoju akumulatorskih baterija za pogon električnih vozila [5]. Tako su kod akumulatora visoke energije za električna vozila postignute vrednosti specifične energije od 80Wh/kg i gustine energije od 220Wh/dm³. Moguće je kontinualno strujno opterećenje od 3Q₁₀/A, a maksimalne vrednosti specifične snage i gustine snage 200 W/kg i 600 W/dm³, respektivno. Radni vek akumulatora, izražen kao broj ciklusa (3-časovno punjenje/1-časovno pražnjenje), iznosi preko 2000 ciklusa, pri pražnjenju od 100% do prekidnog napona.

3. LITIJUM-JON AKUMULATORI

Zahvaljujući visokim teorijskim vrednostima specifičnog kapaciteta (3860 mAh/g) i negativnog standardnog potencijala (oko -3V), metalni litijum je intenzivno proučavan kao potencijalni aktivni materijal negativne elektrode elektrohemijjskih izvora energije sa nevodnim rastvorima elektrolita na bazi aprotonskih organskih i neorganskih rastvarača. Sredinom 70-tih godina započeta je industrijska produkcija litijumskih primarnih baterija više različitih elektrohemijjskih sistema od kojih neke imaju široku primenu za napajanje prenosnih elektronskih uređaja (na primer, primarne baterije sistema litijum/mangandioksid), dok druge imaju specifične, pretežno vojne primene (na primer, primarne baterije sistema litijum/tionil-hlorid) [6]. Dok su litijumske primarne baterije relativno brzo razvijene do industrijske produkcije, litijumski akumulatori su se u tehnički prihvatljivom obliku, kao litijum-jon akumulatori, pojavili na tržištu nedavno (u 1990. god.).

Osnovni problem na kome se oko 15 godina spoticao razvoj litijumskih akumulatora je negativna elektroda od metalnog litijuma [6]. Metalni litijum, formiran pri punjenju akumulatora, u kontaktu sa nevodnim rastvorima elektrolita, ima veoma nepovoljnu morfologiju, tj. dolazi do pojave dendrita. Dobijeni metal stoga nije kompaktna i na pojedinim mestima je prevučen neprovodnim filmom reakcionih produkata (pasivni film). U toku pražnjenja akumulatora metalni litijum gubi električni kontakt sa osnovom elektrode (pojava tzv. efekta kapsulacije). Kao posledica ovih pojava iskorišćenje aktivnog materijala, a samim tim i kapacitet litijumove elektrode, brzo opada sa brojem ciklusa punjenja/pražnjenja – približno 1% po ciklusu. U ranijoj fazi razvoja litijumskih akumulatora problem se pokušao rešiti ugradnjom znatno veće mase litijuma u negativnu elektrodu od teorijske. Međutim, pokazalo se da i pri četverostrukom višku litijuma (965mAh/g), litijumski akumulatori ne mogu da izdrže više od 300 ciklusa punjenja/pražnjenja, što je daleko od potrebnog (preko 1000 ciklusa).

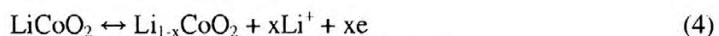
Proboj u razvoju litijumskih akumulatora učinjen je zahvaljujući novim elektrodnim materijalima. Kod aktivnog materijala negativne elektrode, otkriveno je da se umesto metalnog litijuma može koristiti interkalaciono jedinjenje litijuma i grafita, Li_xC₆ (0 ≤ x ≤ 1), koje se formira u procesu punjenja elektrode iz Li⁺ jona iz nevodnog rastvora elektrolita i grafita (kao osnove elektrode) [6]:



Ovaj proces je reverzibilan, što omogućava punjenje/praznjenje negativne elektrode. Teorijski specifični kapacitet ovakve elektrode je 372 mAh/g i izgleda značajno manji u odnosu na elektrodu od metalnog litijuma. Međutim, izračunavanja su pokazala da elektroda sa interkalacionim jedinjenjem Li_xC_6 (sledstveno tome i odgovarajući litijum-jon akumulatori) izdrzava 1200 ciklusa punjenja/praznjenja i to sa dubokim praznjenjima (do 350 mAh/g). U procesu punjenja, ne nastaje metalni litijum (nema problema sa dendritičnom morfologijom i dr.) i nema problema kod prepunjavanja. Sa interkalacionim jedinjenjem zaobilazi se problem održavanja električnog kontakta u aktivnoj masi negativne elektrode i gubitka aktivnog materijala, što je tipično za metalni litijum. Najzad, u havarijskim režimima akumulatora interkalaciono jedinjenje se ponaša znatno bolje od metalnog litijuma sa stanovišta rizika.

Kao polazni materijal za interkalaciju litijuma na početku razvoja je korišćen samo grafit. U dobro definisanoj slojevitoj strukturi grafita pri interkalaciji i potpunom punjenju elektrode nastaje jedinjenje LiC_6 ($x=1$ za Li_xC_6). Proces interkalacije odigrava se pri potencijalima +0.4 do 0.0 V (prema litijumskoj elektrodi). Analize su pokazale da su još bolje za reverzibilnu interkalaciju litijuma amorfne ugljenične strukture, koje sadrže mezofaze, tj. nukleuse kristalita grafita. Ovakvi materijali su petrol-koks, pirografit i produkti karbonizacije (pirolize) polimera. Proces reverzibilne interkalacije litijuma u ovim materijalima teče pri nešto većem rasponu potencijala, od +0.9 do 0.0 V (prema litijumskoj elektrodi).

Novi aktivni materijali pozitivne elektrode, koja se spreže sa negativnom elektrodom na bazi interkalacionih jedinjenja litijum-ugljenik, moraju da imaju visok oksidacioni potencijal, oko +4.0 V (prema litijumskoj elektrodi). Razlog je u tome što potencijal pozitivne elektrode (oko 3V za litijumske sisteme) treba povećati za motornu potencijalnu razliku procesa interkalacije negativne elektrode (+0.9 do 0.0 V prema litijumskoj elektrodi). Stoga su razvijeni elektroaktivni materijali sa visokim oksidacionim potencijalima prema litijumu, kao što su LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 i dr. [6]. Navedene formule odnose se na ispražnjeno stanje pozitivne elektrode. U napunjenom stanju elektrode, odgovarajuće formule su $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$, $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ i $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$, gde je $x=(0-1)$, stepen interkalacije. Na primer, reverzibilni proces interkalacije, tj. punjenje/praznjenje pozitivne elektrode sa LiCoO_2 je:



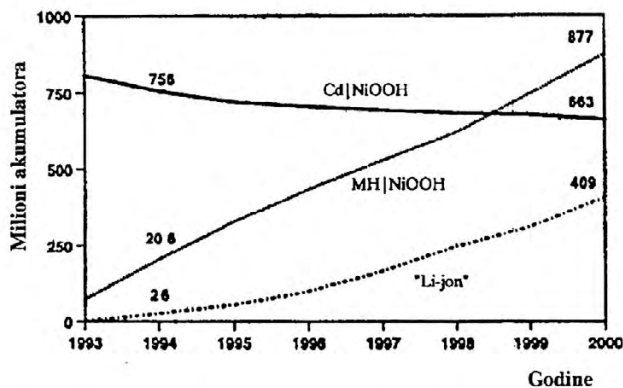
Navedeni elektroodni materijali, pored visokih pozitivnih potencijala interkalacije, imaju veliku stabilnost, a zadržavaju strukturu i elektrohemijske osobine i pri dugotrajnom cikliziranju (preko 1000 ciklusa punjenja/praznjenja). Osnovni problem sa ovim aktivnim materijalima pozitivne elektrode (sledstveno tome i sa litijum-jon akumulatorima) je stabilnost rastvora elektrolita na bazi aprotonskih, organskih rastvarača. Naime, visoki pozitivni potencijali katodnih materijala izazivaju degradaciju rastvarača, a samim tim i pogoršanje performansi akumulatora. Za sada je ovaj problem na zadovoljavajući način rešen optimizacijom sastava rastvora elektrolita, tj. pogodnim izborom smeša organskih rastvarača [6]. Ova problematika je još uvek aktuelna, a u najnovije vreme intenzivno se razvijaju "tankoslojni" litijum-jon akumulatori kod kojih se tečni elektrolit zamenjuje čvrstim polimernim elektrolitom [6].

Kao što se vidi iz primera elektrohemijskih reakcija (3) i (4) na negativnoj i pozitivnoj elektrodi novih akumulatora joni litijuma se u procesu punjenja/pražnjenja premeštaju (ili "luljaju") od jednog do drugog interkalacionog jedinjenja (interkalata) suprotnih elektroda. Otuda naziv "litijum-jon" akumulatori. U zapadnoj stručnoj literaturi sreću se i nazivi "swing" ili "rocking chair" akumulatori, što asocira na "luljanje" jona litijuma između interkalata suprotnih elektroda.

Litijum-jon akumulatori, koji su se pojavili na tržištu 1990. god. (za sada manjeg kapaciteta), prema iskustvenim podacima imaju povoljne osobine kao što sledi[6]:

- **visok napon pražnjenja.** Srednji napon pražnjenja je 3.7V. Prema tome, jedan litijum-jon akumulator zamenjuje u akumulatorskoj bateriji tri akumulatora Cd/NiOOH, ili MH/NiOOH (oko 1.2V);
- **visoke specifične performanse.** Specifična energija je 90Wh/kg, a gustina energije 225Wh/dm³;
- **dug radni vek.** Radni vek je preko 1200 ciklusa punjenja/pražnjenja;
- **malo samopražnjenje.** Samopražnjenje je 8% mesečno (kod Cd/NiOOH oko 15%, a kod MH/NiOOH oko 20%).

Zbog ovih povoljnih osobina litijum-jon akumulatori imaju sve širu primenu za napajanje prenosnih elektronskih uređaja (telekomunikacije, računarstvo). Japanske firme smatraju da će u bliskoj budućnosti ovi akumulatori zauzeti dobar deo tržišta gde se primenjuju minijaturni, hermetički akumulatori, a za sada dominiraju sistemi Cd/NiOOH i MH/NiOOH (slika 2).



Slika 2: Procena potreba akumulatora manjih kapaciteta za Japan

Osnovni pravci daljeg razvoja litijum-jon akumulatora su:

1. dalje usavršavanje akumulatora manjeg kapaciteta i ugradnja minijaturnih elektronskih uređaja (čipova) za kontrolu punjenja/pražnjenja i
2. razvoj akumulatora većeg kapaciteta, između ostalog i za potrebe električnih vozila, sa minimalnim performansama 90 Wh/kg, 225 Wh/dm³ i 185 W/kg

(prototip odgovarajuće akumulatorske baterije od 40 kWh za električna vozila je već u procesu testiranja).

LITERATURA

- [1] M. Simičić, P.Rakin: "Elektrohemijske karakteristike legure $\text{LaNi}_{2.48}\text{Co}_{2.43}\text{Mn}_{0.09}$ kao anode u metal-hidrid/nikal-oksidi akumulatorima", *Izvori električne energije*, 2, (1995), str. 245-256.
- [2] N. Krstajić, B.Grgur, M.Zdujić, M.Vojnović, M.Jakšić: "Kinetic properties of the Ti-Ni intermetallic phases and alloys for hydrogen evolution", *J.Alloys and Compounds*, 257 (1997), pp. 245-252.
- [3] N.Krstajić, M.Vojnović: "Metal-hidridne elektrode". *Izvori električne energije*, 2 (1995), str. 256-271.
- [4] M. Vojnović: "Elektrohemijski sistem i osnovne karakteristike metal-hidrid/nikal-oksidi akumulatora", *Izvori električne energije*, 2 (1995), str. 273-288.
- [5] M.Simičić, P.Rakin: "Metal-hidrid/nikal-oksidi pogonska baterija za električna vozila", *Izvori električne energije*, 2 (1995), str. 309-319.
- [6] M.Vojnović: "Tendencije razvoja litijumskih elektrohemijskih izvora energije". *Izvori električne energije*, 3 (1996), str. 217-230.

NEW TRENDS IN DEVELOPMENT OF ELECTROCHEMICAL POWER SOURCES FOR ACUMULATION OF ENERGY

ABSTRACT:

The last decade was characterized by the fast development of the new batteries based on different electrochemical systems and the beginning of their batch fabrication. This paper reflects on some specific characteristics and the future perspectives of the batteries utilizing two new electrochemical systems: metal hydride and lithium-ion. Considering the performances and the capabilities of their further development, these new batteries have the important potential in the wide range of the power supply applications: from the small, mobile electronic devices to electric vehicles.