

## Лекція 7

### Тема лекції “Літєві та літійонні джерела електричної енергії”

**Мета лекції:** познайомити студентів з електрохімічними процесами в літєвих та літійонних гальванічних елементах.

#### Вступ

Функціонування сучасної відео-, радіо- та фотоапаратури, різної побутової техніки неможливе без використання гальванічних джерел електричної енергії. Гальванічні джерела знайшли широке використання в мобільних телефонах, калькуляторах, ноутбуках, портативних контрольно-вимірювальних і навігаційних приладах, медичному обладнанні, в тому числі імплантованих кардіостимуляторах, океанографічному і метрологічному устаткуванні, системах озброєння.

На цю пору створюються електрохімічні джерела акумуляторного типу з високою питомою енергією для використання в електромобілях, а також з метою накопичення електричної енергії, одержаної від відновлювальних альтернативних джерел.

#### План лекції

1. Електрохімічні процеси в літєвих джерелах електричної енергії.
2. Струмоутворення в літійонних джерелах електричної енергії.

#### Зміст лекції

##### 1. Електрохімічні процеси в літєвих джерелах електричної енергії

Гальванічний елемент, як джерело електричної енергії, можна побудувати на основі будь-якої окиснювально-відновлювальної реакції. Електродні матеріали у даній електрохімічній системі повинна бути підібрана таким чином, щоб джерело струму (ДС) мало високе значення електрорушійної сили (ЕРС) і відповідно розрядної напруги. Анодний електрод, атоми якого окиснюються і постачають електрони для реакції відновлення йонів на катоді, підбирають із

більш від'ємним значенням електродного потенціалу по відношенню до потенціалу електроду-окиснювача. При цьому ЕРС гальванічного елемента не повинна перевищувати напругу розкладу електроліту.

Конструктивно в гальванічному елементі процеси окиснення та відновлення розділені у просторі мембраною. Електрони від відновника до окиснювача переходять через зовнішнє коло, здійснюючи при цьому корисну роботу.

Від часу винайдення гальванічного елемента було випробувано декілька тисяч перспективних електрохімічних систем для можливого їх застосування в ДС і тільки 40-50 з них доведені до стадії практичного використання.

Найкращими матеріалами для виготовлення аноду джерел струму є лужні метали, а серед них – літій, який при окисненні  $\text{Li} - \bar{e} \rightarrow \text{Li}^+$  має найбільш від'ємний стандартний електродний потенціал, рівний  $-3.04 \text{ В}$ . Питома енергетична ємність літієвого аноду становить  $3860 \text{ мА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ .

Перші спроби щодо створення джерел струму з використанням літієвого аноду були проведені в 60-тих роках минулого століття, а промисловий випуск літієвих гальванічних елементів із апротонним електролітом був здійснений в 70-тих роках.

Літієві джерела струму можуть працювати в широкому інтервалі температур ( $-70 \div +70^\circ \text{C}$ ), добре зберігають електричний заряд (10 років і більше), мають у 5-10 разів більшу питому енергію у порівнянні із традиційними хімічними елементами.

На даний час з'ясовано, що стійкість металічного літію при контакті з різними газами ( $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ); органічними і неорганічними розчинниками і розчинами забезпечується самочинними утворенням на поверхні металу особливої пасивуючої плівки у вигляді нерозчинних продуктів. Ця суцільна плівка товщиною 1-100 нм володіє низькою електронною провідністю і уповільнює реакцію взаємодії літію з оточуючим середовищем. Однак ізолююча плівка не позбавляє літій електрохімічної активності. При контакті із електролітом літій може функціонувати як електрод і здатний розчинятися з

досить великою швидкістю, забезпечуючи густину струму до  $0,1-0,5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  без порушення суцільності пасивуючої плівки. Наявність ізолюючої плівки запобігає самочинну корозію літієвого електроду і завдяки цьому вирішується проблема саморозряду літієвих елементів.

Високий від'ємний потенціал літієвого аноду дозволяє використовувати матеріал катоду навіть з невисоким від'ємним потенціалом.

При виборі матеріалу катоду звертають особливу увагу на його хімічну стійкість і нерозчинність в електроліті, електропровідність та величину хімічного еквіваленту.

Упродовж всього періоду дослідження і вдосконалення літієвих джерел енергії запропоновано велику кількість як органічних так і неорганічних речовин для катоду. Серед неорганічних речовин можна виділити галогени й галогеніди –  $\text{I}_2$ ,  $(\text{CF}_x)_n$ , сульфіди, селеніди та телуриди –  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{InSe}$ ,  $\text{GaSe}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ; оксиди металів –  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{CuO}$  та інші.

Незважаючи на можливість використання в якості катоду великої кількості матеріалів, якраз від'ємний електрод обмежує енергетичну спроможність літієвого джерела в цілому. Це обумовлено значним хімічним еквівалентом катодної речовини, перебігом побічних реакцій на катоду.

Таким чином, матеріал катоду повинен володіти особливими фізико-хімічними властивостями, які б забезпечували:

- велику ємність щодо атомів літію;
- швидкий транспорт іонів літію структурними каналами матеріалу до місця їх локалізації;
- електронну провідність;
- незмінність координаційного оточення катіонів матеріалу при зміні їх ступеня окислення і структури матеріалу в цілому;
- донорно-акцепторну активність катіонів матеріалу;

- відсутність побічних хімічних реакцій матеріалу катода з електролітом.

Ступінь інтеркаляції атомів літію ( $x$ ) в матеріал катода розраховують за рівнянням:

$$x = (nF)^{-1} \frac{MIt}{m} \quad (1),$$

де  $n$  – кількість електронів, що задіяна в окиснювально-відновних реакціях за участю одного атому літію;  $F$  – стала Фарадея (96484.56 Кл/моль);  $M$  – молярна маса матеріалу катода;  $m$  – маса катодного матеріалу;  $I$  – струм;  $t$  – час розрядження джерела. Параметр  $x$  фактично вказує на кількість хімічних еквівалентів літію, які абсорбуються одним молем катодного матеріалу і забезпечують струмоутворення.

Із рівняння (1) виводиться формула для розрахунку електричної ємності катодного матеріалу  $P$ :

$$P = nF \frac{x}{M} \quad (2).$$

Це рівняння дозволяє дійти важливого висновку, що серед катодних матеріалів з однаковим ступенем інтеркаляції літію більшою електричною ємністю володіє матеріал, що має меншу молекулярну масу.

Серед рідких окиснювачів-катодів літієвих ДС практичне використання знайшли діоксид сірки  $SO_2$  та тіонілхлорид  $SOCl_2$ .

Гальванічні елементи системи  $Li | SOCl_2$  мають високу розрядну напругу 3,5 В і широкий інтервал робочих температур від  $-70$  до  $+70^\circ C$ . Питома енергія літієвого джерела рівна  $185 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ . Катодне відновлення тіонілхлориду здійснюється на поверхні інертного вугільного електроду-струмомознімача.

Хімічні джерела зазначеної системи мають суттєвий недолік. При порушенні режиму експлуатації і зберігання елементів, наприклад короткому замиканні, перегріві, глибокому розрядженні та перезарядженні, механічних пошкодженнях можуть вибухати, вражаючи людей і руйнуючи апаратуру.

## 2. Струмоутворення в літійонних джерелах електричної енергії

Дослідження щодо створення літійонних акумуляторів багаторазового використання розпочалися в середині 70-х років минулого століття. Для позитивного електроду (анода) дослідники продовжували використовувати металічний літій, а для матеріалу катода – застосовували халькогеніди або оксиди металів змінної валентності .

Найбільш дослідженими матеріалами щодо їх використання в ДС є сульфіди титану  $TiS_2$ ,  $TiS_3$ ; ванадію  $VS_2$ ; ніобію  $NbS_2$ ,  $NbS_3$ ; молібдену  $MoS_2$ ; селеніди ванадію  $VSe_2$ ; ніобію  $NbSe_2$ ;  $NbSe_3$  .

Серед зазначених речовин найбільшу теоретичну питому енергію мають катоди на основі  $TiS_3$  та  $NbS_3$  . За участю даних сполук у реакції струмоутворення можуть приймають участь три молі літію на один моль катодного матеріалу:



Однак практично тільки один моль катіонів  $Li^+$  впроваджується з можливістю зворотної деінтеркаляції та осадження на аноді, а два інші впроваджуються не зворотно.

Інтеркаляція іонів літію в халькогеніди перехідних металів супроводжується відновленням катіонів  $Me^{4+}$  до  $Me^{3+}$ . Катоди на основі вказаних матеріалів мають велику електронну провідність. Потенційна питома енергетична ємність катодного матеріалу  $LiTiS_2$  становить  $240 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$  при розрядній напрузі  $\sim 2 \text{ V}$ . Однак, на 400 циклі зарядження / розрядження джерела втрачається 20 % ємності катода.

Більш високі енергетичні показники демонструють катоди на основі фторидів хрому, вісмуту та заліза. Діелектрична природа даних матеріалів обумовлює їх використання в композиції з струмопровідними добавками.

При розрядженні джерела з композиційним катодом  $FeF_3(H_2O)_{0.33} / MoS_2$  в інтервалі 4.5-2.0 В струмом в режимі 0.1С питома ємність катодного матеріалу становить  $169 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ . Після 30 циклів розрядження / зарядження джерела вона зменшується до 83 %.

Прийнято, що в режимі 1С розрядження (зарядження) джерела здійснюють впродовж 1 години номінальним струмом, який чисельно відповідає його питомій енергії.

Літієві акумулятори з катодом на основі  $MnO_2$  мають розрядну напругу  $\sim 3.0$  В. Їх енергетичні показники залежать від природи електроліту, структури матеріалу, величини струму розрядження. Питома енергетична ємність становить  $130-200$   $mA \cdot год \cdot g^{-1}$ .

Хімічні процеси струмоутворення в необоротному (первинному) гальванічному елементі базуються на розчиненні літієвого аноду, окисненні атомів літію з утворенням іонів літію та їх впровадженням в структурні порожнини матеріалу катоду. У літієвому акумуляторі при його зарядженні відбувається зворотній процес – деінтеркаляція йонів літію з матеріалу катоду, перенесення їх до аноду, на якому іони літію відновлюються і осаджуються на літієвому електроді.

Рівняння струмоутворення в літієвому джерелі з катодом на основі оксиду металу ( $MeO$ ) записують у вигляді:



За минулі роки для літієвих джерел було вибрано багато придатних катодних матеріалів, однак задовільно вирішити проблему, пов'язану з утворенням дендритів які осаджується на аноді при заряджанні акумулятора, так і не вдалося. Непровідна щодо електронів захисна плівка обмежує зрощення літієвих дендритів з електродом і не дозволяє їм приймати участь у повторному анодному розчиненні.

Вихід був знайдений у використанні для виготовлення аноду графіту з впровадженими атомами літію. Шарувата атомна будова графіту здатна до електрохімічної інтеркаляції і деінтеркаляції йонів літію в електроліті на основі апротонних розчинів літійвмісних солей. Причому електродний потенціал вуглецю легованого літієм близький до потенціалу металічного літію.

Оборотні джерела струму, в яких позитивний і від'ємний електрод виготовлені на основі сполук впровадження та не застосовується металічний літій, називаються літіййонними. На рис. 1 показана схема роботи літіййонного акумулятора.

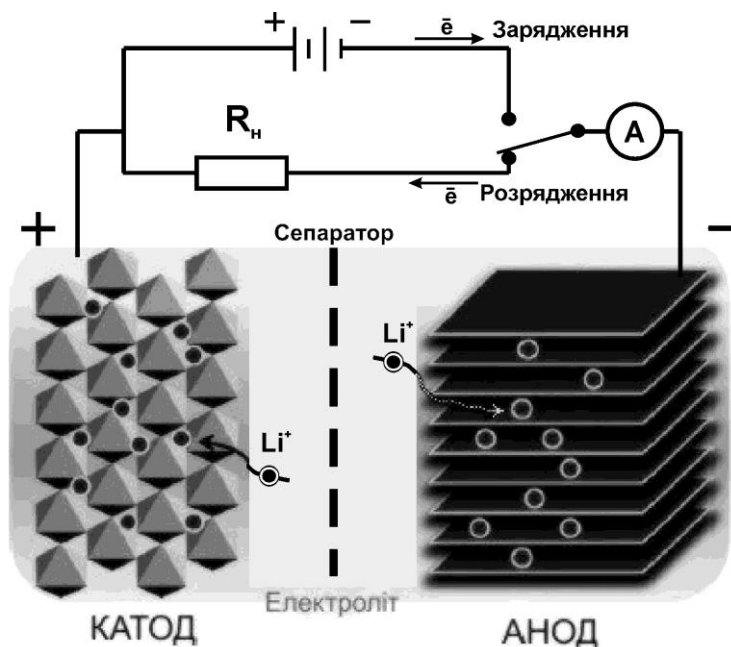


Рис. 1. Принципова схема функціонування літіййонного акумулятора

Інтеркаляцію/деінтеркаляцію іонів літію в структуру вуглецевого матеріалу записують у вигляді рівняння:



На графічній залежності потенціалу  $\text{Li}_x\text{C}_6$  від ступеня інтеркаляції  $x$  присутні горизонтальні ділянки, які відповідають утворенню фаз  $\text{LiC}_6$ ,  $\text{Li}_{0.5}\text{C}_6$  та  $\text{Li}_{0.33}\text{C}_6$ .

У своїх роботах дослідники намагалися знайти взаємозв'язок між будовою вуглецевого матеріалу і його здатністю щодо зворотної інтеркаляції / деінтеркаляції іонів літію.

Було з'ясовано, що кращі енергетичні показники мають літіййонні джерела з вуглецевим анодом, який містить аморфну основу з включеннями

мезофази – зародків кристалічного графіту. Таку будову мають кокс, пірографіт і продукти карбонізації полімерних матеріалів.

Енергетична спроможність зазначених матеріалів перевищує значення  $\text{LiC}_6$ -аноду ( $372 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ ). Їх реальна ємність може становити  $600\text{-}700 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ .

Зростання циклів зарядження/розрядження акумуляторного джерела приводить до незворотнього зменшення інтеркаляційної ємності вуглецевого матеріалу. Для запобігання втрати ємності частинки вихідного матеріалу окиснюють озonom, модифікують шляхом утворення хімічних сполук із азотом  $\text{C}_x\text{N}_6$ , легують B, P, Na, Al, металізують Sn, Cu, Pd.

Новий напрямок щодо вдосконалення літійонних акумуляторів було започатковано у 80-х роках минулого століття. У піонерській роботі [46] автори для акумулятора з  $\text{Li}_x\text{C}_6$ - анодом використали як катод літійований оксид кобальту  $\text{LiCoO}_2$ . Робота від ємного електроду в ньому зводилася до деінтеркаляції літію, при зарядженні акумулятора і інтеркаляції літію при розрядженні в інтервалі  $0.5 \leq x \leq 1.0$ :



На даний час широкий ряд літійвмісних шпінельних матеріалів із загальною формулою  $\text{Li}_x\text{Me}_n\text{O}_m$  ( $\text{Me} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ ) досліджувався на можливість використання в катодах ДС.

Із вказаних матеріалів тільки  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  та  $\text{LiNiO}_2$  знайшли практичне застосування при виготовленні літійонних акумуляторів. Причому 80-90 % сучасних ДС оснащуються катодами на основі  $\text{LiCoO}_2$  і 5-7 % – катодами  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ . Енергетична ємність відомих електродних матеріалів приведено на рис. 2.



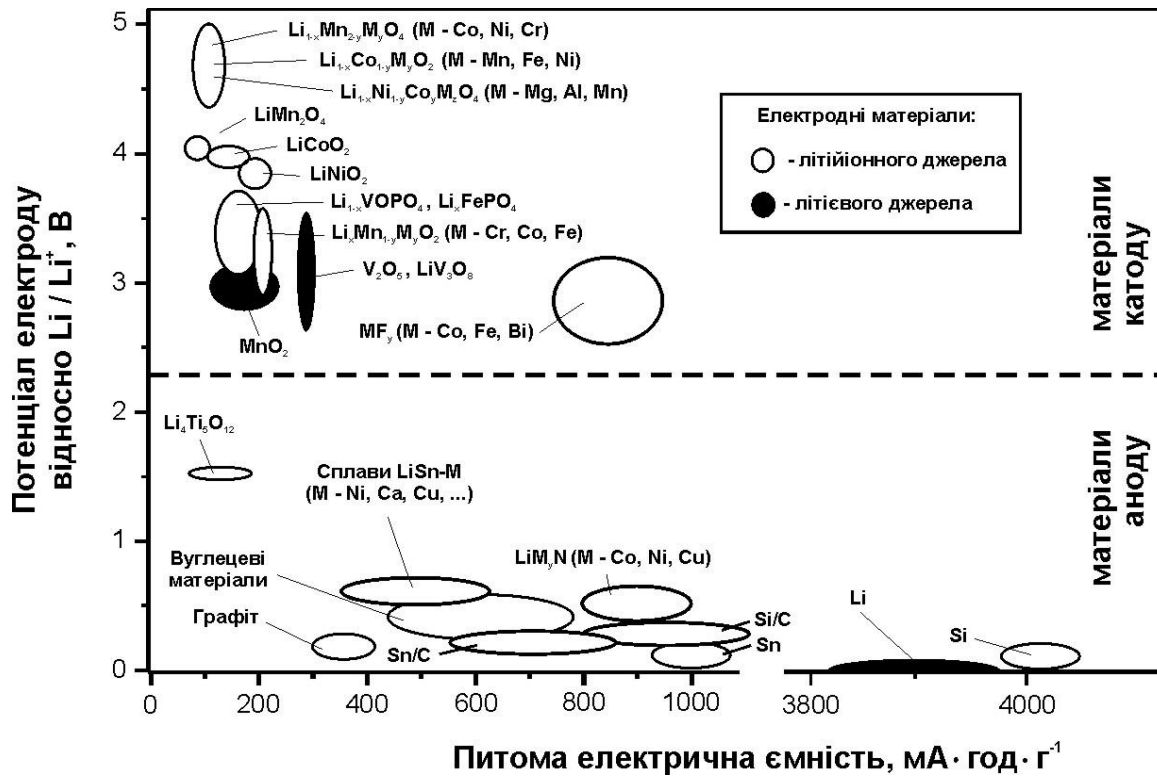


Рис. 2. Енергетичні характеристики відомих електродних матеріалів літійєвих та літійонних джерел струму

Недоліками катодних матеріалів  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  та  $\text{LiNiO}_2$  є недостатньо висока їх питома енергетична ємність, яка із збільшенням кількості циклів зарядження / розрядження акумулятора зменшується. Так ємність  $\text{LiCoO}_2$  на перших циклах становить  $160\text{-}140 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ . Із збільшенням циклів вона зменшується і на 50-му циклі рівна  $100\text{-}80 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ .

Незворотня втрата ємності катодного матеріалу пов'язана в першу чергу із його структурною деградацією. Ефективність акумуляторів у рівній мірі залежить від досконалості як електродних матеріалів так і електролітів.

Літійонні джерела в даний час функціонують переважно на основі рідкофазних електролітів. Для їх одержання використовують солі літію і апротонні органічні розчинники. Широке практичне застосування знайшли електроліти на основі  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$  і деяких інших солей. В якості розчинників використовують неполярні органічні сполуки – пропіленкарбонат,  $\gamma$ -бутиролактон, тетрагідрофуран, диметилсульфоксид, тіонілхлорид та інші. В акумуляторах із металічним літійєвим анодом

використання рідких електролітів пов'язане з проблемою їх реакційної взаємодії, що приводить до пасивації літійового електроду. Передбачається, що дана проблема може бути вирішена при використанні відповідного полімерного електроліту. Однак, створені на даний час полімерні електроліти не володіють високою йонною провідністю.

Більш ефективно використання енергетичної спроможності літійового аноду частково вдається досягти за рахунок сплавів літію з металами Al, Si, Sn, Pd, In, Bi, Sb, Ag. У таблиці приведені показники питомої ємності анодних матеріалів на основі літійових інтерметалідів, а також відносної зміни їх об'єму в циклах розрядження та зарядження акумуляторного джерела.

Таблиця 1

Питома ємність анодних матеріалів на основі інтерметалідів літію

Характеристики матеріалу	Хімічна формула матеріалу			
	Li <sub>4.4</sub> Ge	Li <sub>4.4</sub> Si	Li <sub>4.4</sub> Sn	Li <sub>3</sub> Bi
Теоретична питома ємність матеріалу, мА · год · г <sup>-1</sup>	1600	4200	990	385
Зміна об'єму матеріалу в циклах розрядження / зарядження, %	376	~ 400	~ 300	115

Для запобігання втрати ємності аноди ДС виготовляють із пустотілих мікросферичних частинок кремнію, у яких товщина стінок становить ~ 40 нм (рис. 4). Після 100 циклів розрядження / зарядження джерела впродовж 1 години струмом 2000 мА питома ємність анодного матеріалу залишається незмінною на рівні 2800 мА · год · г<sup>-1</sup>.

Як матеріал аноду використовують також масив стержневидних кремнієвих частинок довжиною ~ 8 мкм і діаметром ~ 1 мкм, вирощених на мідній підкладці. Для збільшення площі контакту із електролітом частинкам надана гвинтоподібна форма (рис. 5). Питома ємність вказаного анодного

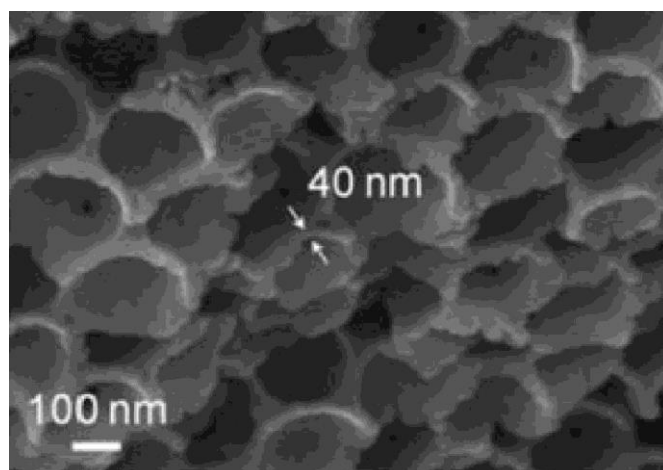


Рис. 4. Анодний матеріал на основі мезопористих частинок кремнію

матеріалу становить  $3600 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ . Після 70 циклів зарядження / розрядження джерела кулонівська ефективність анодного матеріалу знижується лише до 83%.

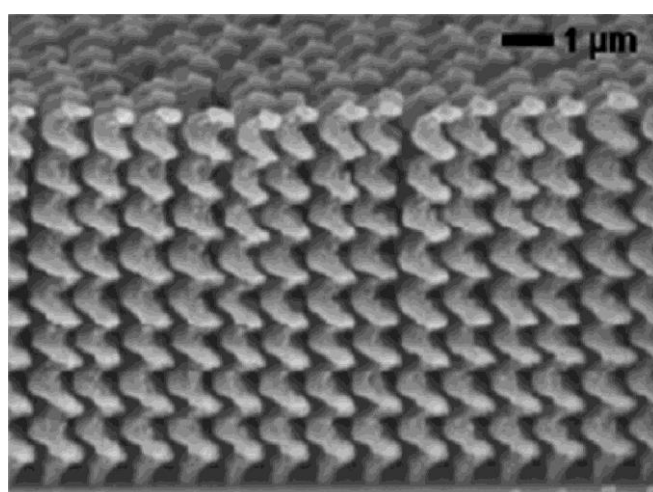


Рис. 5. Анодний матеріал у вигляді масиву кремнієвих гвинтоподібних стержнів, вирощених на мідній підкладці

У даний час для живлення електронних пристроїв використовують електрохімічні джерела струму третього покоління. Однак у наукових лабораторіях ведуться дослідження щодо створення джерел четвертого покоління. Науковці стверджують, що їм вдалося розробити літійонні

акумулятори з питомою потужністю  $\sim 600 \text{ Вт} \cdot \text{год} \cdot \text{дм}^{-3}$  і ємністю до  $10000 \text{ А} \cdot \text{год}$ , які можуть експлуатуватись у широкому інтервалі температур від  $-40^\circ\text{C}$  до  $75^\circ\text{C}$ . Окремі акумулятори здатні розряджуватися в режимі 20С, а заряджуватися за декілька хвилин.

Однак розвиток електромобілебудування, відновлювальної енергетики вимагає створення акумуляторів із більшою питомою електричною енергією і питомою ємністю. У програмі переозброєння НАТО ставиться завдання до 2025 року створити електрохімічні джерела електричної енергії з питомою потужністю  $5.9 \text{ Вт} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ .

Можна сподіватися, що впродовж наступних років будуть розширені наукові дослідження щодо створення нових, більш ефективних матеріалів для електродів літійонних джерел струму. Нові матеріали будуть здатні абсорбувати більшу кількість іонів літію і володітимуть високою структурною стабільністю.

Інший напрямок досліджень стосуватиметься вдосконалення відомих електродних матеріалів, а саме одержання нанодисперсних матеріалів із контрольованою морфологією частинок і композитних структур на їх основі.

## Висновки

Найкращими матеріалами для виготовлення аноду джерел струму є лужні метали, а серед них – літій, який при окисненні  $\text{Li} - \bar{e} \rightarrow \text{Li}^+$  має найбільш від'ємний стандартний електродний потенціал, рівний  $-3.04 \text{ В}$ . Питома енергетична ємність літійового аноду становить  $3860 \text{ мА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ .

Серед катодних матеріалів з однаковим ступенем інтеркаляції літію більшою електричною ємністю володіє матеріал, що має меншу молекулярну масу.

Інтеркаляція іонів літію в халькогеніди перехідних металів супроводжується відновленням катіонів  $\text{Me}^{4+}$  до  $\text{Me}^{3+}$ . Катоди на основі вказаних матеріалів мають велику електронну провідність.

У режимі 1С розрядження (зарядження) джерела здійснюють впродовж 1 години номінальним струмом, який чисельно відповідає його питомій енергії.

Зростання циклів зарядження/розрядження акумуляторного джерела приводить до незворотного зменшення інтеркаляційної ємності вуглецевого аноду.

Недоліками катодних матеріалів  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  та  $\text{LiNiO}_2$  є недостатньо висока їх питома енергетична ємність, яка із збільшенням кількості циклів зарядження / розрядження акумулятора зменшується.

На цю пору розроблені літійонні акумулятори з питомою потужністю  $\sim 600 \text{ Вт} \cdot \text{год} \cdot \text{дм}^{-3}$  і ємністю до  $10000 \text{ А} \cdot \text{год}$ , які можуть експлуатуватись у широкому інтервалі температур від  $-40^\circ\text{C}$  до  $75^\circ\text{C}$ . Окремі акумулятори здатні розряджуватися в режимі 20С, а заряджуватися за декілька хвилин.

### Рекомендована література

1. Електродні матеріали сучасних літієвих та літійонних джерел електричної енергії (огляд) / І.Ф. Миرونюк, В.Л. Челядин // Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія. – 2010. – Випуск XI. – С. 8-21.
2. Анодні матеріали літієвих джерел струму на основі кремнію та кремнійвмісних сполук (огляд) / В.І. Мандзюк, В.М. Сачко, І.Ф. Миرونюк // Фізика і хімія твердого тіла. Т15, №1 (2014) С. 130-146.

### Контрольні запитання

1. Яку перевагу мають літієві та літійонні джерела електричної енергії ?
2. Які недоліки виявлені в анодах на основі металічного літію ?
3. Який механізм струмоутворення в літійонних акумуляторах із вуглецевим анодом ?
4. У чому полягає суть явища інтеркаляції/деінтеркаляції йонів літію ?
5. Що обмежує використання кремнію для виготовлення анодів літійонних акумуляторів ?