

Market of portable batteries and accumulators

Rynek akumulatorów i baterii małowabarytowych

DOI: dx.medra.org/10.12916/przemchem.2014.709

Basic information on compn. of the most popular portable batteries and accumulators and their possible impact on the environment. A rapid replacement of portable batteries and accumulators of various types with Li batteries on the global battery market indicates was obsd.

Zaprezentowano podstawowe informacje na temat składu najpopularniejszych małowabarytowych baterii i akumulatorów i ich możliwego wpływu na środowisko. Zachodzące zmiany światowego rynku akumulatorów i baterii wskazują na szybkie zastępowanie różnego rodzaju baterii i akumulatorów akumulatorami litowymi.

Do zasilania różnorodnych urządzeń elektronicznych, medycznych, pojazdów itp. niezbędne są przenośne źródła energii. Obecnie na rynku światowym dostępne są ogniwa i akumulatory różnych typów, rozmiarów i różnej mocy. Wśród elektrochemicznych źródeł prądu wyróżnia się ogniwa pierwotne (jednorazowego użytku) m.in. ogniwa cynkowo-węglowe i alkaliczne oraz akumulatory (baterie ładowalne) m.in. akumulatory kwasowo-ołowiowe, niklowo-kadmowe, niklowo-wodorkowe lub litowe. Zapotrzebowanie na przenośne źródła energii wciąż rośnie, a najpopularniejsze wśród ogniw pierwotnych są cały czas baterie cynkowo-węglowe i alkaliczne. W segmencie akumulatorów obserwuje się dynamiczny rozwój technologii ogniw litowych. W artykule zaprezentowano podstawowe informacje na temat składu najpopularniejszych baterii i akumulatorów małowabarytowych i ich możliwego wpływu na środowisko, zmian jakie zaszły w ostatnich latach oraz prognoz rozwoju rynku akumulatorów. Z uwagi na dominującą i stabilną pozycję na rynkach akumulatorów rozruchowych i przemysłowych akumulatorów kwasowo-ołowiowych oraz sprawnie działający system zbiórki i recyklingu tych akumulatorów, pominięto aspekty związane z tym typem elektrochemicznych magazynów energii. Zagadnienia dotyczące powyższych rynków przedstawione zostaną w odrębnym artykule.

Skład najpopularniejszych baterii i akumulatorów

Obecnie istnieje możliwość korzystania z szerokiej gamy akumulatorów i baterii różniących się wielkością, kształtem, materiałami

elektrodowymi oraz sposobem dostarczania i odprowadzania substratów i produktów reakcji elektrodowych. Ze względu na działanie ogniwa elektrochemiczne można podzielić na trzy podstawowe grupy^{1, 2)}. Ogniwa pierwszego rodzaju (pierwotne), odwracalne (ładowalne, akumulatory) oraz ogniwa paliwowe. Ogniwo pierwszego rodzaju charakteryzuje się tym, że jego działanie nie jest wywołane wcześniejszym ładowaniem z zewnętrznego źródła prądu. Opiera się wyłącznie na przebiegających w nim nieodwracalnych reakcjach elektrodowych, których kierunku nie można zmieniać. W wyniku całkowitej przemiany reagentów ogniwo rozładowuje się i staje się bezużyteczne. Przykładem ogniw pierwotnych są popularne baterie cynkowo-węglowe i alkaliczne. W przeciwieństwie do ogniw pierwszego rodzaju, w ogniwach odwracalnych mamy możliwość ich ładowania. Przepływający w tym procesie prąd elektryczny z zewnętrznego źródła powoduje przemianę produktów otrzymanych po rozładowaniu ponownie w substraty. Energia elektryczna ulega przekształceniu w chemiczną. Przykładem ogniwa ładowalnego może być akumulator kwasowo-ołowiowy. Trzecią grupę stanowią ogniwa paliwowe, w których zachodzi utlenianie paliwa. Proces ten przebiega przy ciągłym dostarczaniu substratów i odprowadzaniu produktów reakcji elektrodowych. Innym sposobem podziału baterii i akumulatorów jest podział na małowabarytowe (stosowane w przenośnym sprzęcie elektrycznym i elektronicznym), przemysłowe (przeznaczone tylko do celów przemysłowych, zawodowych albo do stosowania w pojazdach elektrycznych) oraz samochodowe (stosowane w rozruchu (inicjowania zapłonu) i do zasilania instalacji elektrycznej w pojazdach).

W bateriach znajduje się wiele różnych materiałów, które mają określoną wartość komercyjną i z punktu widzenia prowadzenia racjonalnej gospodarki surowcowej powinny być poddane recyklingowi. Jednocześnie praktycznie we wszystkich bateriach znajdują się substancje, które są toksyczne i mogą szkodzić środowisku. W związku z tym baterie i akumulatory zaliczone do kategorii odpadów niebezpiecznych powinny zostać poddane procesowi unieszkodliwiania, a jeśli to jest możliwe recyklingowi³⁻⁷⁾.

W skład baterii wchodzi materiały, z których w wyniku reakcji chemicznych uzyskiwane są elektrony, jak np. w reakcji ołowiu i tlenku ołowiu(IV) z kwasem siarkowym(VI) w akumulatorze kwasowo-ołowiowych. Aby zapewnić przewodnictwo jonowe w skład baterii wchodzi elektrolit, czyli roztwór zawierający sole składające się z jonów (transporterów ładunku elektrycznego) oraz rozpuszczalnika, w którym są one rozтворzone. Przykładowo w ogniwach

Dr Zbigniew ROGULSKI – notkę biograficzną i fotografię Autora wydrukowaliśmy w nr 3/2014, str. 333.

* Autor do korespondencji:

Instytut Chemii Przemysłowej im. prof. Ignacego Mościckiego, ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa, tel.: (22) 568-24-47, fax: (22) 568-22-93, e-mail: zbigniew.rogulski@ichp.pl

Prof. dr hab. Andrzej CZERWIŃSKI – notkę biograficzną i fotografię Autora wydrukowaliśmy w nr 3/2014, str. 334.

cynkowo-węglowych elektrolitem jest roztwór wodny chlorku cynku. W alkalicznych ogniach cynkowo-manganowych jest nim 30-proc. wodorotlenek potasu. Wymienione reagenty muszą zostać unieruchomione. Służą do tego matryce, które jednocześnie pełnią funkcję kolektorów ładunku elektrycznego. Przykładem mogą być tutaj akumulatory kwasowo-ołowiowe, w których masy czynne reagentów są umieszczone na kratkach wykonanych ze stopów ołowiu. Kratki te pełnią funkcję matrycy (nośnika) masy czynnej oraz kolektora ładunku elektrycznego. Aby zapobiec zwarceniu pomiędzy elektrodami o przeciwnym znaku elektrycznym, reagenty anody oddzielone są od katody separatorem. Wykonany jest on ze specjalnych pochodnych celulozy lub z tworzyw sztucznych (np. polietylen). Wszystkie wymienione elementy razem z układem uszczelniającym i wyprowadzeniem kontaktów elektrycznych są osadzone w obudowie. Przykładowo, ogniwa alkaliczne są umieszczone w kubeczkach stalowych, cynkowo-węglowe w kubkach cynkowych i obudowie stalowej.

Baterie cynkowo-węglowe po rozładowaniu zawierają jony cynkowe, nieprzereagowany metaliczny cynk, związki manganu(III) i (IV) oraz chlorek cynku^{1, 2)}. Najłatwiej odzyskiwanym odpadem z tych baterii jest obudowa stalowa, która może być poddana recyklingowi. Związki manganu(III) mogą ulec samorzutnej przemianie w nierozpuszczalny tlenek manganu(IV) oraz związki manganu(II), które są dobrze rozpuszczalne w wodzie, a więc mogą łatwo przenikać do wód gruntowych. W związku z powyższym zużyte baterie cynkowo-węglowe stanowią zagrożenie dla środowiska. Dodatkowym zagrożeniem jest potencjalna obecność rtęci, która była stosowana przez wielu producentów ogniów galwanicznych. Jej dodatek znakomicie poprawiał parametry pracy ogniwa i przedłużał jego żywotność. Europejskie normy od wielu lat nie zezwalają na wprowadzanie na rynek ogniów o zawartości rtęci 0,0005%. Zmiany zapoczątkowane przez producentów baterii w połowie lat osiemdziesiątych XX w. doprowadziły w krótkim czasie do znaczącej redukcji ilości rtęci w nowym bateriach cynkowo-węglowych i alkalicznych (rys. 1).

W bateriach alkalicznych zagrożeniem dla użytkownika jest elektrolit, którym jest stężony (30%) wodorotlenek potasu lub sodu. Przedstawione dwa typy baterii stanowią ponad 80% ogniów wprowadzanych na polski rynek.

Rynek akumulatorów związany jest z takimi typami ogniwoładowalnych, jak niklowo-kadmowe (Ni-Cd), niklowo-wodorkowe (Ni-MH), kwasowo-ołowiowe i litowe. Jednymi z popularniejszych do niedawna magazynów energii elektrycznej były akumulatory niklowo-kadmowe. Były one powszechnie stosowane we wszelkiego typu elektronarzędziach oraz w różnych urządzeniach elektronicznych, jak np. lampach błyskowych lub radioodbiornikach^{1, 2)}. Najbardziej toksycznym składnikiem tych akumulatorów jest kadm,

który w przypadku dostania się do organizmu stanowi poważne zagrożenie nie tylko dla zdrowia, ale nawet dla życia. Według obowiązujących regulacji prawnych produkcja akumulatorów niklowo-kadmowych została znacząco ograniczona. Należy pamiętać, że elektrolitem w akumulatorach Ni-Cd jest 30-proc. ług potasowy lub sodowy (w związku z tym zaliczane są do grupy akumulatorów zasadowych), który jest groźny w kontakcie ze skórą i może poważnie skazić środowisko. Pomimo obowiązujących regulacji prawnych akumulatory niklowo-kadmowe ze względu na swe właściwości (np. dobre parametry w niskich temperaturach) jeszcze przez długi okres będą stosowane w wąskich obszarach, np. w lotnictwie lub w sprzęcie wojskowym.

Na miejsce akumulatorów Ni-Cd wprowadzane są akumulatory niklowo-wodorkowe. W porównaniu z ogniwami Ni-Cd przy takim samym napięciu mają prawie dwukrotnie większą pojemność i nie obserwuje się w nich szkodliwego tzw. „efektu pamięci”^{1, 2)}. Ze względu na zasadowy elektrolit (30% KOH) są one podobnie jak ogniwa Ni-Cd zaliczane do akumulatorów zasadowych. Ogniwa te stanowią m.in. podstawowe źródło zasilania silnika elektrycznego w obecnych na rynku samochodach o napędzie hybrydowym (np. Toyota Prius). Składniki tych ogniów są znacznie mniej toksyczne niż ich poprzedników. Jednakże ze względu na wysoką cenę niektórych składników stopów chłonących wodor (np. cyrkon, tytan, lantanowce) komponenty tych baterii powinny wraz z niklem zostać poddane recyklingowi.

Olbrzymią liczbę ogniów odwracalnych stanowią akumulatory kwasowo-ołowiowe, które są stosowane nie tylko jako akumulatory rozruchowe w samochodach, ale również w urządzeniach przemysłowych, stacjach zasilania awaryjnego, na kolei, w pojazdach elektrycznych (wózki golfowe, podnośniki widłowe)^{1, 2)}. Oprócz ołowiu w takich akumulatorach znajdują się inne toksyczne metale (składniki krater), jak np. antymon, selen a czasami nawet kadm. Elektrolitem jest 40-proc. roztwór kwasu siarkowego(VI). Zastosowanie ołowiu i jego związków do konstrukcji krater, przygotowania mas dodatnich i ujemnych sprawia, że proces recyklingu tego typu akumulatorów jest stosunkowo łatwy i może być prowadzony z dużą wydajnością.

W ostatnich latach widoczna jest ekspansja baterii i akumulatorów litowych. Głównym zagrożeniem dla środowiska są zawarte w nich rozpuszczalniki organiczne, które stanowią podstawę elektrolitów stosowanych w ogniach litowych^{1, 2)}. Praktycznie wszystkie są szkodliwe dla zdrowia, przy czym niektóre z nich są wyjątkowo niebezpieczne, jak np. chlorek tionylu. Rozpuszczalniki stosowane w bateriach litowych po przedostaniu się do gleby skażają ją i stanowią zagrożenie dla wód gruntowych. W związku z powyższym powinny zostać poddane procesowi unieszkodliwiania. Jako materiał katodowy w tego typu ogniach jest stosowanych wiele różnych substancji w zależności od przeznaczenia baterii. Są to najczęściej tlenki lub siarczki miedzi, tlenki manganu, kobaltu, niklu czy innych bardziej cennych metali.

Rynek akumulatorów i baterii

Analiza rynku baterijnego musi uwzględniać aktualne trendy oraz przewidywany wzrost popytu i produkcji poszczególnych typów akumulatorów i baterii. Na rys. 2–7 przedstawiono ogólnosiwiatowe dane na temat rynku akumulatorów (z wyłączeniem akumulatorów kwasowo-ołowiowych) oraz prognozy zmian na najbliższe dziesięciolecie^{8, 9)}. Pod koniec XX w. rozpoczęła się szybka ekspansja akumulatorów litowych, które w chwili obecnej stanowią ponad połowę akumulatorów wprowadzanych na rynek.

W tym samym czasie zaobserwowano wahania rynku akumulatorów niklowo-wodorkowych oraz zmniejszenie liczby sprzedanych sztuk akumulatorów niklowo-kadmowych (rys. 2). Pierwsza ze zmian związana była z wyparciem ogniów Ni-MH z segmentu rynku związanego z zasilaniem telefonów komórkowych oraz komputerów osobistych. Druga wynikała bezpośrednio z ograniczenia stosowania

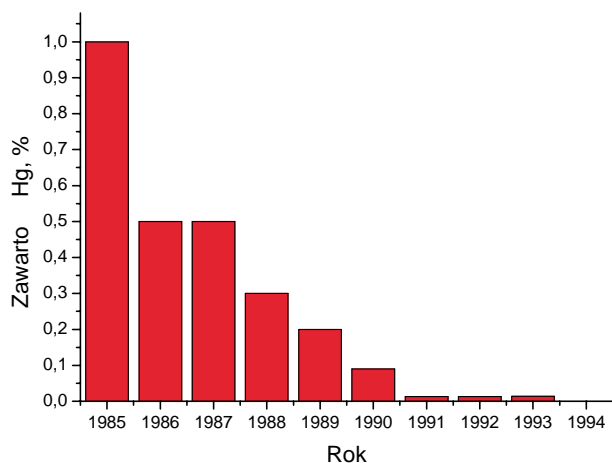


Fig. 1. Changes in mercury content of alkaline batteries in the years 1985–1994⁹⁾

Rys. 1. Zmiana zawartości rtęci w bateriach alkalicznych w latach 1985–1994⁹⁾

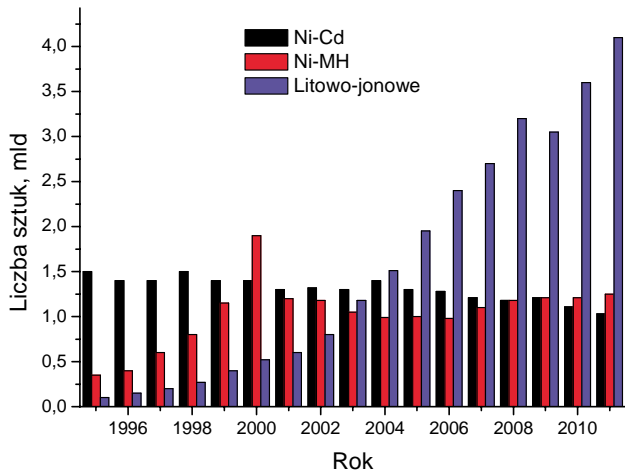


Fig. 2. Evolution of the global battery market⁹⁾

Rys. 2. Zmiany światowego rynku akumulatorów⁹⁾

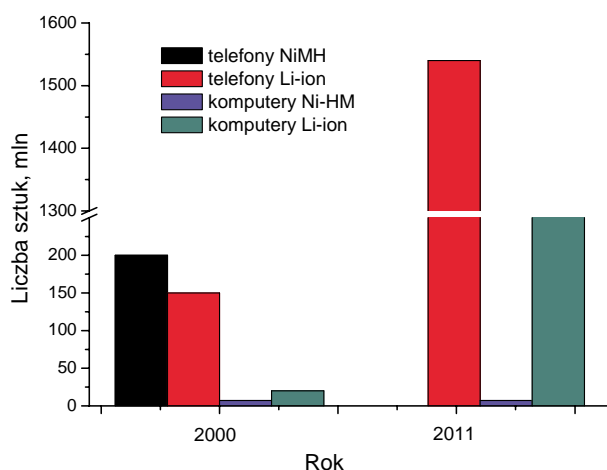


Fig. 3. Evolution of the global lithium ion(Li-ion) and Ni-MH batteries markets⁹⁾

Rys. 3. Zmiany światowego rynku akumulatorów litowo-jonowych (Li-ion) i nikielowo-wodorkowych (Ni-MH)⁹⁾

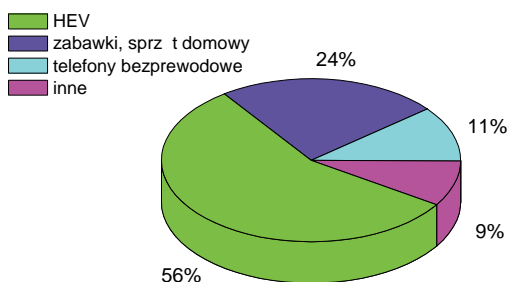


Fig. 4. Main applications of Ni-MH batteries in 2011⁹⁾

Rys. 4. Zastosowanie akumulatorów Ni-MH w 2011 r.⁹⁾

akumulatorów zawierających kadm. Miniaturyzacja i rozwój urządzeń telekomunikacyjnych, m.in. telefonów komórkowych oraz wprowadzenie tabletów, spowodowało ponad czterokrotny wzrost liczby sprzedanych sztuk akumulatorów litowych stosowanych w telefonach komórkowych oraz ponad dwunastokrotny w przypadku zastosowania do zasilania komputerów (rys. 3.).

Zachodzące zmiany nie pociągnęły za sobą pojawienia się nowych wytwórców akumulatorów. W zależności od typu akumulatorów, w 2011 r. głównymi „graczami” na rynku byli uznani producenci, tacy jak Sanyo-Panasonic i BYD (ponad 60-proc. udział w rynku akumulatorów Ni-Cd), Sanyo-Panasonic i PEVE (ponad 70-proc. udział w rynku akumulatorów Ni-MH), oraz

Sanyo-Panasonic, Samsung SDI, LG, Sony (ponad 70-proc. udział w rynku akumulatorów litowych). Po wyparciu z segmentu rynku związanego z zasilaniem telefonów komórkowych i komputerów przenośnych, akumulatory nikielowo-wodorkowe stosowane były do zasilania samochodów o napędzie hybrydowym, zabawek i przenośnego sprzętu domowego (rys. 4). Pomimo nieustających prac badawczych związanych z modyfikacją materiałów wodorochłonnych wykorzystywanych w ogniach Ni-MH, ukierunkowaną w głównej mierze na wykorzystanie do magazynowania wodoru

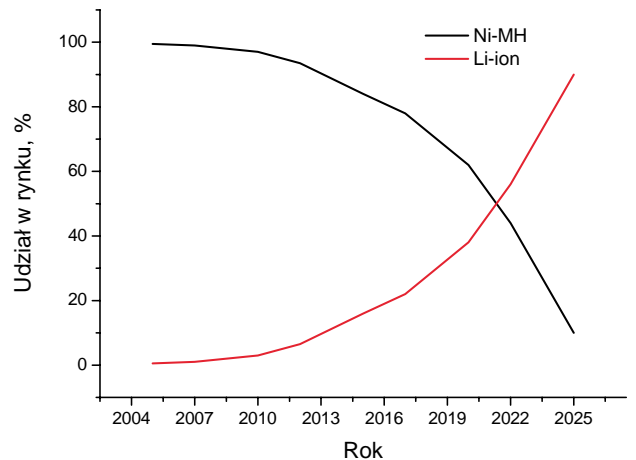


Fig. 5. Evolution and forecast of lithium ion and nickel-metal hydride batteries markets in hybrid electric vehicles (HEV) segment⁹⁾

Rys. 5. Zmiany oraz prognozy zmian rynku akumulatorów litowo-jonowych i nikielowo-wodorkowych stosowanych do zasilania samochodów o napędzie hybrydowym (HEV)⁹⁾

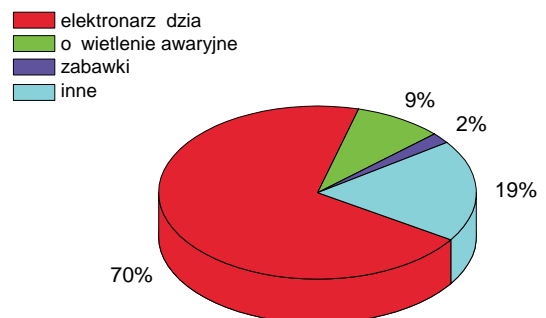


Fig. 6. Main applications of Ni-Cd batteries in 2011⁹⁾

Rys. 6. Zastosowanie akumulatorów Ni-Cd w 2011 r.⁹⁾

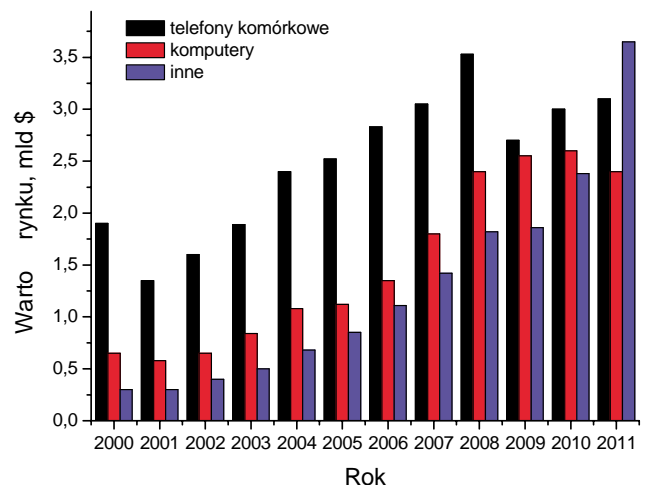


Fig. 7. Main applications of Li-ion batteries in 2011⁹⁾

Rys. 7. Zastosowanie akumulatorów litowo-jonowych w 2011 r.⁹⁾

magnezu i jego stopów, prognozuje się że już ok. 2021 r. udział akumulatorów Ni-MH stosowanych w samochodach o napędzie hybrydowym zmaleje do 50% (rys. 5). W kolejnych kilku latach prognozuje się ich marginalizację.

Z uwagi na regulacje prawne związane z ograniczeniem stosowania kadmu jako materiału elektrodowego w akumulatorach powszechnego użytku zaobserwowano szybką polaryzację rynku tych akumulatorów. W 2011 r. znalazły one zastosowanie przede wszystkim do zasilania elektronarzędzi (rys. 6).

W przypadku akumulatorów litowych, pod koniec pierwszej dekady XXI w. zaobserwowano stabilizację szybkiego wzrostu tego rynku. Zahamowanie związane było z falą kryzysu gospodarczego i uwidoczniło się szczególnie w przypadku rynku akumulatorów stosowanych do zasilania telefonów komórkowych (rys. 7). W tym samym okresie znacząco wzrósł udział tego typu magazynów energii stosowanych do zasilania innych urządzeń, głównie samochodów, odtwarzaczy MP3, gier, tabletów, kamer cyfrowych, rowerów elektrycznych i elektronarzędzi. Zachodzące zmiany na rynku oraz dominację akumulatorów litowych potwierdza porównanie możliwości zmagazynowania energii w poszczególnych typach akumulatorów oraz prognoza przyrostu możliwości magazynowania energii⁹⁾. Przytaczane dane wskazują na prawie sześciokrotny wzrost możliwości magazynowania energii przez akumulatory litowe w okresie od 2010 do 2025 r. Docelowo w 2025 r. parametr ten osiągnąć może wartość ok. 180 GWh.

Podsumowanie i wnioski

Dane udostępniane przez producentów elektrochemicznych źródeł energii wskazują, że w przypadku ogniw pierwotnych najpopularniej-

szym typem pozostają w dalszym ciągu ogniwa cynkowo-węglowe i alkaliczne. W przypadku ogniw ładowalnych przedstawione zależności potwierdzają dalszy gwałtowny rozwój technologii ogniw litowych, które po wyparciu akumulatorów nikielowo-wodorkowych z segmentu akumulatorów przenośnych stosowanych do zasilania elektroniki zaczynają z nimi konkurować w zastosowaniach motoryzacyjnych. Przytaczane analizy nie uwzględniają ewentualnego postępu w modyfikacji konstrukcji czy otrzymania nowych materiałów wodorochłonnych stosowanych w akumulatorach Ni-MH. W konsekwencji nie można powiedzieć jednoznacznie, że w ciągu najbliższych 10 lat zostaną one zmarginalizowane.

Praca została wykonana w ramach projektu rozwojowego NR05-0038-10 pt.: „Technologia recyklingu odpadów baterii cynkowo-węglowych i alkalicznych”, finansowanego przez NCBiR.

Otrzymano: 28-10-2013

LITERATURA

1. J. Garche, *Encyclopedia of electrochemical power sources*, Elsevier 2009.
2. A. Czerwiński, *Akumulatory, baterie, ogniwa*, WKŁ, Warszawa 2005.
3. Dyrektywa 2006/66/ w sprawie baterii i akumulatorów oraz zużytych baterii i akumulatorów oraz uchylająca dyrektywę 91/157/EWG.
4. Ustawa z dnia 24 kwietnia 2009 r. o bateriach i akumulatorach (Dz.U. 2009, nr 79, poz. 666).
5. G. Pistoia, *Used battery collection and recycling*, Elsevier, 2001.
6. D.C.R. Espinosa, A.M. Bernardes, J.A.S. Tentório, *J. Power Sources* 2006, **135**, 311.
7. Z. Rogulski, A. Czerwiński, *J. Power Sources* 2006, **159**, nr 1, 454.
8. www.epbaeurope.net, dostęp 24.09.2013 r.
9. Worldwide Rechargeable Battery Market 2011–2025, 2012 Edition Market Report, edycja 21, Avicenne Energy, 2012.



**Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska,
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej,
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie**

zaprasza na

II Sympozjum nt.

**„Postępy w badaniach i zastosowaniach fotokatalizatorów
na bazie ditlenku tytanu (TiO₂ – Szczecin 2014)”**

które odbędzie się w dniach **8–9 lipca 2014 r. w Szczecinie**

Sympozjum będzie stanowić forum do wymiany doświadczeń i integracji krajowych zespołów zajmujących się badaniami i stosowaniem TiO₂ w fotokatalizie. Obecni będą też przedstawiciele innych firm, oferujących produkty fotokatalityczne na rynku krajowym, a także doktoranci, którzy w produktach fotokatalitycznych upatrują szanse w tworzeniu innowacyjnych aplikacji.

Miejsce sympozjum: Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin (budynek tzw. „Starej Chemii”), Aula im. Prof. Józefa Kępińskiego

Zgłoszenie udziału w sympozjum: Wypełnioną kartę zgłoszenia uczestnictwa oraz streszczenie należy przesłać do 30 kwietnia 2014 r. do: **dr inż. Eweliny Kusiak-Nejman** na adres e-mail: **tio2@zut.edu.pl**

Płatność za udział w konferencji: 150 zł studenci i doktoranci, 250 zł pozostali uczestnicy prosimy uiścić do 12 maja 2014 r.

Szczegółowe informacje dotyczące Sympozjum znajdują się na stronie **<http://www.tio2.zut.edu.pl>**

Patronat nad Sympozjum przyjęli:

