

MONIKA BAKIERSKA
(UNIwersYTET JagIELLOŃSKI)

MATERIAŁY KATODOWE DLA NOWEJ GENERACJI AKUMULATORÓW TYPU LI-ION

STRESZCZENIE

Od wielu lat kwestia uzyskania możliwie taniej energii do celów przemysłowych i konsumpcyjnych nabiera coraz większej wagi. Wyczerpywanie się zasobów nieodnawialnych, jak również wymagania prawne w zakresie ochrony środowiska zmuszają kraje o wysokim poziomie rozwoju gospodarczego do dywersyfikacji źródeł wytwarzania i gromadzenia energii. Wśród szeregu urządzeń i układów do magazynowania energii, ze względu na obiecujące parametry użytkowe, do których należą: duża gęstość energii, wysokie napięcie pracy, niski współczynnik samorozładowania, dobra trwałość cykliczna oraz szeroki zakres temperatur pracy, na uwagę zasługują akumulatory Li-Ion. Obecnie jednym z największych wyzwań w konstrukcji systemów litowo-jonowych jest znalezienie nowych rozwiązań materiałowych, które doprowadzą do zmniejszenia kosztów, poprawy parametrów pracy oraz bezpieczeństwa użytkowania ogniw.

SŁOWA KLUCZOWE

systemy magazynowania energii, akumulatory litowo-jonowe, materiały katodowe

INFORMACJE O AUTORCE

Monika Bakierska
Wydział Chemii
Uniwersytet Jagielloński
e-mail: bakierska@chemia.uj.edu.pl

* Autorka została wyróżniona w konkursie na najciekawszą tematykę posteru podczas konferencji „Horyzonty Nauki: Forum Prac Dyplomowych 2014”.

WSTĘP

Każdego dnia gospodarka do sprawnego funkcjonowania potrzebuje ogromnych ilości energii elektrycznej. Bez taniej energii kraj nie sprosta międzynarodowej konkurencji na rynku dóbr przemysłowych, a społeczeństwo nie osiągnie satysfakcjonującego poziomu życia. Obecnie więc, kiedy coraz bardziej istotnym problemem staje się wyczerpywanie podstawowych surowców nieodnawialnych¹, wykorzystywanych w działalności człowieka, szczególną uwagę zwrócono na odnawialne zasoby środowiska². Postęp w zakresie niekonwencjonalnych źródeł energii oraz poprawa efektywności energetycznej są jednak uwarunkowane szeregiem prac naukowo-badawczych nad systemami magazynowania energii elektrycznej, które mają zasadnicze znaczenie dla dalszego rozwoju wielu sektorów gospodarczych, w tym energetycznego, elektronicznego i motoryzacyjnego³. Biorąc pod uwagę wszystkie dostępne sposoby magazynowania energii (Ryc. 1), elektrochemiczne ogniwa odwracalne cieszą się obecnie największym zainteresowaniem⁴.

Wśród nich najważniejszą rolę odgrywają akumulatory litowo-jonowe (Li-Ion), które od pozostałych technologii ogniw elektrochemicznych wyróżnia przede wszystkim duża gęstość energii (Ryc. 2), wysokie napięcie pracy oraz wydajność, odporność na dużą liczbę cykli ładowania oraz rozładowania i długa żywotność⁵.

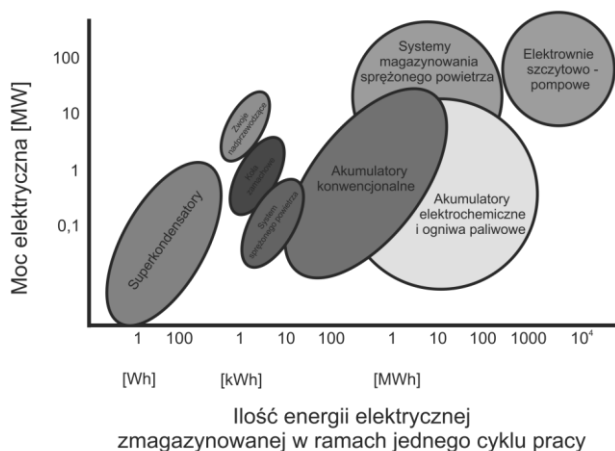
¹ M. Malczewski, *Wzrost gospodarczy i zasoby naturalne w gospodarce z endogenicznym postępem technicznym*, [online] http://zif.wzr.pl/pim/2011_4_8_9.pdf [dostęp: 3.10.2014]; U. E. Gołębiowska, *Teoretyczne aspekty wyczerpywania naturalnych surowców energetycznych*, [w:] *Wykorzystanie biomasy w energetyce – aspekty ekonomiczne i ekologiczne*, red. M. Jasiulewicz, [online] <http://bioenergypromotion.w.interia.pl/011a.pdf> [dostęp: 3.10.2014]; *Strategia dotycząca zrównoważonego wykorzystania zasobów naturalnych*, Komunikat Komisji do Rady, Parlamentu Europejskiego, Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego oraz Komitetu Regionów, [online] http://europa.eu/legislation_summaries/environment/sustainable_development/128167_pl.htm [dostęp: 2.10.2014].

² *Jeśli nie lupki to co – alternatywne źródła czystej energii*, [online] <http://www.lupkipolskie.pl/strefa-wiedzy/jesli-nie-gaz-z-lupkow-to-co-alternatywy#1> [dostęp: 2.10.2014]; *Rozwój alternatywnych źródeł energii w Polsce*, [online] <http://www.skandia.pl/oferta/40plus/artykuly/alternatywna-energia.html> [dostęp: 3.10.2014]; *Odnawialne źródła energii*, [online] <http://www.mg.gov.pl/Bezpieczenstwo+gospodarcze/Energetyka/Odnawialne+zrodla+energii> [dostęp: 5.10.2014].

³ *Systemy magazynowania energii elektrycznej sposobem na zwiększenie niezawodności sieci i upowszechnienie źródeł odnawialnych*, [online] <http://www.frost.com/prod/servlet/press-release.pag?docid=250982671> [dostęp: 29.09.2014]; H. Majchrzak, G. Tomasiak, M. Kwiatkowski, *Wykorzystanie technologii magazynowania energii do integracji energetyki wiatrowej z systemem elektroenergetycznym*, „Energetyka” 2012, nr 10, s. 579–588.

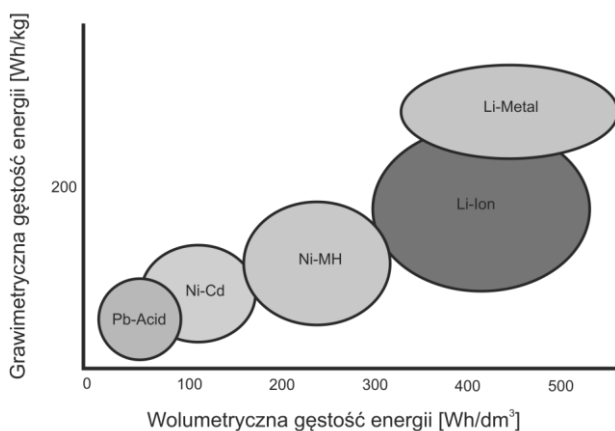
⁴ A. Czerwiński, *Akumulatory, baterie, ogniwa*, Warszawa 2005.

⁵ M. Yoshio et al., *Lithium-Ion Batteries. Science and Technologies*, New York 2009.



Ryc. 1 Rozkład typowych mocy jednostkowych i zdolności magazynowania dla wybranych grup technologii magazynowania energii

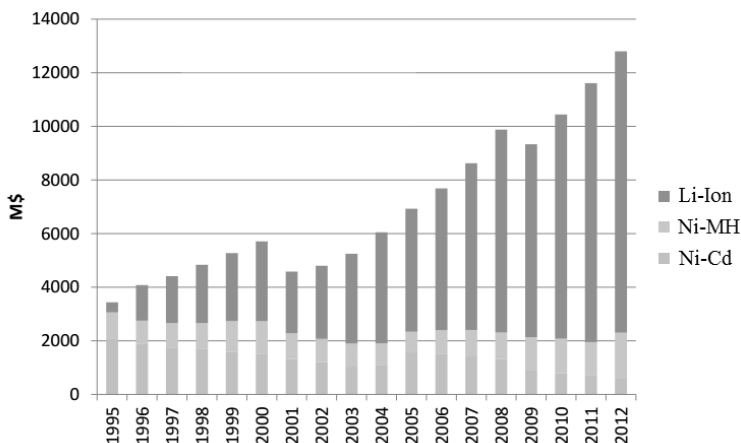
Źródło: H. Majchrzak, G. Tomasik, M. Kwiatkowski, *Wykorzystanie technologii magazynowania energii do integracji energetyki wiatrowej z systemem elektroenergetycznym*, „Energetyka” 2012, nr 10, s. 579–588.



Ryc. 2 Porównanie powszechnie znanych technologii produkcji akumulatorów pod względem gęstości energii

Źródło: M. Yoshio et al., *Lithium-Ion Batteries. Science and Technologies*, New York 2009.

Te podstawowe korzyści podkreślają atrakcyjność rozwiązania oraz wskazują na potencjał, który posiadają akumulatory litowo-jonowe (Ryc. 3).

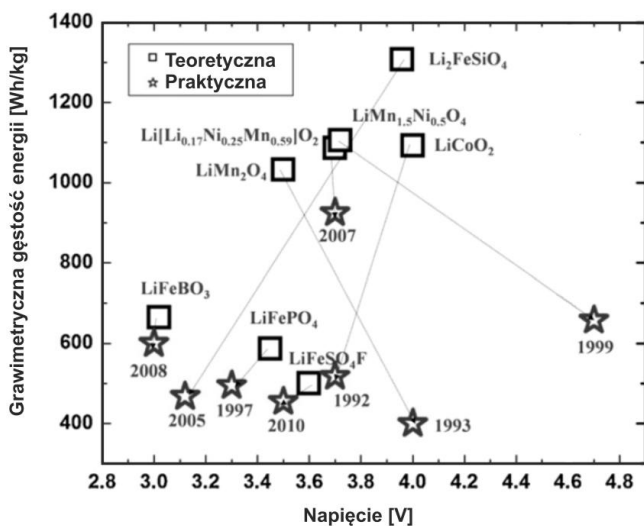


Ryc. 3 Wartość światowego rynku odwracalnych ogniw elektrochemicznych

Źródło: *Battery market development: Materials Requirements and Trends 2012–2025*, [online] <http://www.sdle.co.il/AllSites/810/Assets/c%20pillot-avicenne.pdf> [5.10.2014].

Współcześnie największym wyzwaniem w konstrukcji wszystkich systemów litowych jest znalezienie optymalnej współzależności pomiędzy materiałami katodowymi i anodowymi, które determinują parametry funkcjonowania ogniw, takie jak: napięcie, pojemność, odwracalność reakcji ładowania/rozładowania oraz stabilność chemiczna. Materiały elektrodowe muszą nie tylko odpowiednio współpracować ze sobą, lecz wspólnie z elektrolitem i separatorem tworzyć układ synergistyczny. Badania w tym zakresie są prowadzone w wielu ośrodkach naukowych. Problemy związane z każdym z tych materiałów mogą zaszkodzić pracy ogniwa bądź też negatywnie wpłynąć na bezpieczeństwo jego użytkowania⁶. Warto tu jednak zaznaczyć, iż potencjalne możliwości osiągnięcia większej mocy w ogniwach Li-Ion tkwią w głównej mierze w doskonaleniu materiału katodowego. Cały czas trwają więc intensywne prace nad modyfikacją znanych dotychczas układów (Ryc. 4), jak również poszukiwane są nowe, aktywne materiały, które pozwolą na obniżenie kosztów, poprawę parametrów oraz bezpieczeństwa pracy akumulatorów.

⁶ M. Kopczyk, M. Osińska-Broniarz, *Akumulator – ekologiczna alternatywa źródła energii dla napędu w systemie transportu*, „Zeszyty Problemowe – Maszyny Elektryczne” 2013, nr 2, s. 19–24.

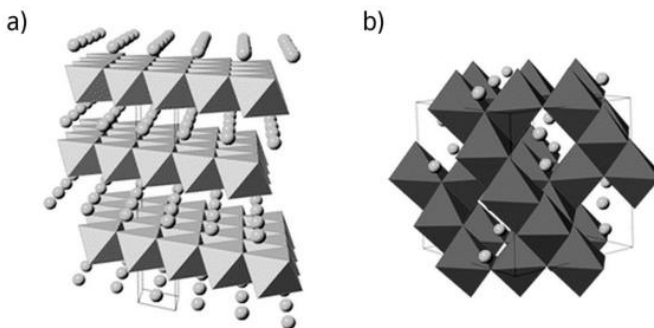


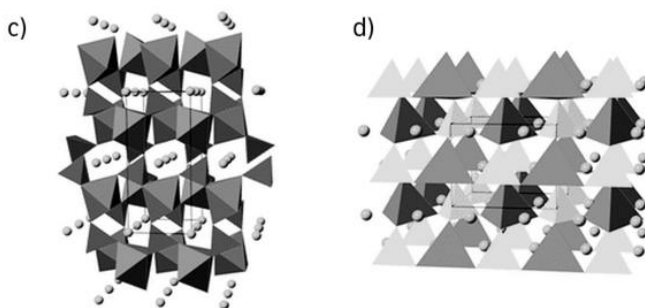
Ryc. 4 Porównanie teoretycznej i praktycznej gęstości energii znanych materiałów katodowych

Źródło: B. Xu, D. Qian, Z. Wang, Y. S. Meng, *Recent progress in cathode materials research for advanced lithium ion batteries*, "Materials Science and Engineering R" 2012, No. 73, s. 51–65.

MATERIAŁY KATODOWE

W akumulatorach typu Li-Ion, w których anodę stanowi materiał węglowy (najczęściej grafit) niezawierający litu, jego źródłem musi być materiał katodowy. W tym celu stosowane są jedynie związki interkalowane litem (Ryc. 5).





Ryc. 5 Typy struktur materiałów katodowych zdolnych do interkalacji litem:
 a) warstwowy tlenek typu LiMO_2 , b) spinel litowo-manganowy LiMn_2O_4 ,
 c) fosforan litowo-żelazowy LiFePO_4 , d) polikrzemian Li_2MSiO_4

Źródło: M. S. Islam, C. A. J. Fisher, *Lithium and sodium battery cathode materials: computational insights into voltage, diffusion and nanostructural properties*, “Chemical Society Reviews” 2014, nr 43, s. 185–204.

TLENKI WARSTWOWE TYPU LiMO_2

W powszechnie dostępnych na rynku akumulatorach typu Li-Ion od ponad dwudziestu lat jako materiał katodowy stosowany jest głównie warstwowy tlenek litowo kobaltowy (LCO) i jego pochodne. W czystej postaci LiCoO_2 wykazuje jednak ograniczoną praktyczną pojemność właściwą, ok. 140 mAh/g. Wynika to z faktu, iż elektrochemiczna interkalacja/deinterkalacja litu zachodzi odwracalnie jedynie w zakresie składu $\text{LiCoO}_2 - \text{Li}_{0,5}\text{CoO}_2$ ⁷. Do tego dochodzą: wysoka cena, toksyczność i względy bezpieczeństwa⁸.

Tańszym i mniej toksycznym odpowiednikiem LiCoO_2 , wydawał się warstwowy tlenek litowo nikielowy (LNO). Charakteryzuje się on wyższą pojemnością właściwą (ok. 190 mAh/g), natomiast istnieją duże problemy związane z otrzymaniem uporządkowanej struktury LiNiO_2 . Materiał ten wykazuje bowiem silny efekt mieszania kationów, który pogarsza jego właściwości transportowe i elektrochemiczne. Co więcej, wysoki stopień deinterkalacji litu prowadzi do obniżenia stabilności chemicznej tego materiału, w wyniku czego zachodzi gwałtowna reakcja egzotermiczna z ciekłym elektrolitem, stwarzająca problemy dotyczące bezpieczeństwa pracy ogniów⁹.

⁷ P. Bruce, *Energy storage beyond the horizon: Rechargeable lithium batteries*, “Solid State Ionics” 2008, No. 179, s. 752–760.

⁸ J. M. Tarascon, M. Armand, *Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries*, “Nature” 2001, No. 414, s. 359–367.

⁹ T. Ohzuka, R. J. Brodd, *An overview of positive-electrode materials for advanced lithium-ion batteries*, “Journal of Power Sources” 2007, No. 174, s. 449–456.

Kolejnym i jednym z prostszych w wytwarzaniu, charakteryzującym się niskimi kosztami produkcji materiałem elektrodowym jest materiał katodowy o składzie: lit-nikiel-mangan-kobalt (NMC – $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$)¹⁰. Częściowe zastąpienie niklu i manganu kobaltem zwiększa potencjał elektryczny materiału jedynie w niewielkim stopniu, jednak wystarczającym, by zbudować ogniwo ukierunkowane na oddawanie większej gęstości mocy lub energii, choć niestety nie obydwu parametrów jednocześnie. Materiał ten wykazuje jednak bardzo niepokojącą wrażliwość na zmiany termiczne, podczas których można zaobserwować stosunkowo gwałtowne i niekontrolowane zachowanie. Podobne cechy do materiału katodowego NMC wykazuje materiał katodowy lit-nikiel-kobalt-glin (NCA – $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$), gdzie mangan zastąpiony zostaje znacznie tańszym glinem¹¹.

Prowadzone na całym świecie badania tlenkowych materiałów katodowych dla akumulatorów litowo-jonowych wskazują, iż wciąż istnieją ogromne możliwości poprawy ich właściwości elektrochemicznych, stabilności chemicznej i związanej z nią pojemności odwracalnej, tym bardziej, iż tlenki te wykazują doskonale warunki dla transportu jonowo-elektronowego¹².

SPINEL LITOWO-MANGANOWY LiMn_2O_4

Lepszymi, alternatywnymi materiałami dla LiCoO_2 , z którymi wiąże się wielkie nadzieje, są związki oparte na manganie, które mają praktyczną pojemność właściwą podobną do LiCoO_2 . Równocześnie cechuje je większa dostępność, znacznie niższa cena oraz mniejsza uciążliwość dla środowiska¹³. Wykorzystanie w ogniwie Li-Ion spinelu litowo-manganowego (LMO) oferuje również większą moc ogniwa w porównaniu do stosowanego powszechnie tlenku kobaltowego. Ponadto, trójwymiarowa struktura krystaliczna spinelu manganowego, znacznie zwiększa obszar powierzchni danego materiału, a to pozwala na zwiększenie ilości transportowanych jonów litu pomiędzy elektrodami¹⁴. Stechiometryczny spinel LiMn_2O_4 ma jednak ograniczone zastosowanie. Spowodowane jest to niestabilną strukturą krystaliczną w temperaturze pracy ogniwa, związaną z przejściem fazowym pierwszego rodzaju ze struktury regularnej

¹⁰ M. Kopczyk, M. Osińska-Broniarz, op. cit., s. 19–24.

¹¹ Ibidem.

¹² J. Molenda, *Akumulatory litowe dla samochodów elektrycznych*, „Biuletyn Polskiego Stowarzyszenia Wodoru i Ogniw Paliwowych” 2010, nr 5, s. 63–70.

¹³ J. M. Tarascon, F. Coowar, G. Amatucci, F. K. Shokoohi, D. G. Guyomard, *The $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4\text{C}$ system. Materials and electrochemical aspects*, “Journal of Power Sources” 1995, No. 54, s. 103–108; V. Manev, B. Banov, A. Momchilov, A. Nassalevska, *LiMn_2O_4 for 4 V lithium-ion batteries*, “Journal of Power Sources” 1995, No. 57, s. 99–103; M. M. Thackeray, *Manganese oxides for lithium batteries*, “Progress in Solid State Chemistry” 1997, No. 25, s. 1–71.

¹⁴ M. Kopczyk, M. Osińska-Broniarz, op. cit., s. 19–24.

Fd-3m do rombowej Fddd. Obecność przejścia fazowego, wynikająca z dystorsji Jahn-Tellera wysokospinowych jonów Mn^{3+} w pobliżu temperatury pokojowej, powoduje nieodwracalne straty pojemnościowe przy kolejnych cyklach ładowania i rozładowania¹⁵. Kolejną wadą jest ograniczona stabilność chemiczna $LiMn_2O_4$ w środowisku ciekłych elektrolitów, która powoduje częściowe rozpuszczanie i rozkład spinelu związany z reakcją dysproporcjonowania: $2Mn^{3+}_{(s)} \rightarrow Mn^{4+}_{(s)} + Mn^{2+}_{(c)}$. Odpowiednia modyfikacja spinelu umożliwia jednak otrzymanie materiału pozbawionego tych cech. Wzrost stabilności strukturalnej i chemicznej spinelu uzyskuje się między innymi poprzez modyfikację powierzchni lub zmianę składu chemicznego, na przykład podstawiając siarkę w podsić anionową spinelu litowo-manganowego¹⁶.

FOSFORAN LITOWO-ŻELAZOWY $LiFePO_4$

Na szczególną uwagę wśród materiałów katodowych zasługują również związki na bazie żelaza, które jest tanie, występuje powszechnie w skorupie ziemskiej i ma znacznie bardziej neutralny wpływ na środowisko niż kobalt, nikiel czy mangan¹⁷. Jednakże prosty tlenek litowo-żelazowy $LiFeO_2$ (LFO) o strukturze warstwowej okazał się niestabilny strukturalnie¹⁸. W centrum zainteresowania znalazł się natomiast fosforan litowo-żelazowy $LiFePO_4$ (LFP) o strukturze oliwinu, który po raz pierwszy został zsyntezowany chemicznie i wykorzystany jako materiał elektrodowy w akumulatorze litowym w 1996 roku¹⁹. Ze względu na niski koszt produkcji materiału, brak toksyczności poszczególnych składników, doskonałą stabilność chemiczną i termiczną związku gwarantującą bezpieczeństwo ogni, a także dużą wydajność elektrochemiczną (pojemność ok. 170 mAh/g przy potencjale 3,5 V), fosforan litowo-żelazowy stał się bardzo atrakcyjnym i popularnym materiałem elektrodowym. Pomimo tak wielu zalet niestety nie jest on materiałem idealnym. Kluczową i w zasadzie jedyną przeszkodą przy komercjalizacji tego polianionowego związku jest jego niezmiernie niskie przewodnictwo elektryczne (10^{-9} S/cm w temperaturze pokojowej), które uniemożliwia pełne wykorzystanie jego pojemności teoretycznej. Ten problem udaje się rozwiązać w pewnym stopniu przez przejście do nanoskali, czyli zmniejsze-

¹⁵ A. Yamada, M. Tanaka, K. Tanaka, K. Sekai, *Jahn-Teller instability in spinel Li-Mn-O*, "Journal of Power Sources" 1999, No. 81–82, s. 73–78; L. Yang, *A study on capacity fading of lithium-ion battery with manganese spinel positive electrode during cycling*, "Electrochimica Acta" 2006, No. 51, s. 3228–3234.

¹⁶ M. Molenda, R. Dziembaj, E. Podstawka, W. Łasocha, L. M. Proniewicz, *Influence of sulphur substitution on structural and electrical properties of lithium-manganese spinels*, "Journal of Physics and Chemistry of Solids" 2006, nr 67, s. 1347–1350.

¹⁷ B. Scrosati, J. Garche, *Lithium batteries: Status, prospects and future*, "Journal of Power Sources" 2010, nr 195, s. 2419–2430.

¹⁸ J. Molenda, *Akumulatory litowe...*, op. cit., s. 63–70.

¹⁹ M. Kopczyk, M. Osińska-Broniarz, op. cit., s. 19–24.

nie rozmiaru ziaren, powlekanie ziaren LiFePO_4 warstwą materiałów przewodzących takich jak np. węgiel oraz poprzez domieszkowanie katody kationami metali o odpowiedniej konfiguracji elektronowej w stosunku do żelaza²⁰.

POLIKRZEMIANY Li_2MSiO_4

Nową klasę materiałów katodowych stanowią układy krzemianowe typu Li_2MSiO_4 (LMS), gdzie $M = \text{Fe, Mn, Ni, Co}$. Materiały te krystalizują w strukturze oliwiny, analogicznej do LiFePO_4 . Układy te, dzięki zawartości dwóch jonów litu w swojej strukturze, cechują się wysoką pojemnością teoretyczną, sięgającą nawet ok. 330 mAh/g (dla $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$). Krzemiany, podobnie jak fosforany litowo-żelazowe, charakteryzują się bardzo niską przewodnością elektryczną (10^{-12} – 10^{-15} S/cm w temperaturze pokojowej), co stanowi zasadnicze wyzwanie w badaniach tego materiału katodowego²¹. Znaczną poprawę właściwości transportowych i efektywności elektrochemicznej materiałów Li_2MSiO_4 można osiągnąć między innymi poprzez zastosowanie przewodzących warstw węglowych czy też uzyskanie materiału w postaci nanometrycznej, co w konsekwencji doprowadzi do skrócenia efektywnej długości drogi dyfuzji jonów litu i poprawi wydajność procesu elektrochemicznego²². Bezpieczeństwo akumulatorów Li-ion wykorzystujących krzemiany jest wysokie, co wynika z dużej stabilności chemicznej i termicznej tych materiałów, związanej z występowaniem w ich strukturze bardzo silnych wiązań kowalencyjnych Si-O. Dodatkowo materiały te (w szczególności $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ i $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$) są obojętne dla środowiska, a ich zastosowanie powinno znacznie obniżyć koszty produkcji akumulatorów.

PODSUMOWANIE

Akumulatory litowo-jonowe są aktualnie uważane za jedną z czołowych technologii magazynowania energii, która znajduje szerokie zastosowanie zarówno w prostych, jak i w bardziej skomplikowanych przenośnych urządzeniach teleinformatycznych, telekomunikacyjnych i audiowizualnych oraz jako źródło zasi-

²⁰ J. B. Goodenough, Y. Kim, *Challenges for Rechargeable Li Batteries*, "Chemistry of Materials" 2010, No. 22, s. 587–603; J. Molenda, M. Molenda, *Composite Cathode Material for Li-Ion Batteries Based on LiFePO_4 System*, [w:] *Metal, Ceramic and Polymeric Composites for Various Uses*, red. J. Cuppoletti, InTech 2011; D. Baster, W. Zając, J. Molenda, *Chemiczna modyfikacja powierzchni LiFePO_4 dla uzyskania materiału katodowego dla ogniw litowych o wysokiej pojemności*, „Czasopismo Techniczne” 2012, nr 26, s. 23–31.

²¹ M. Molenda, M. Świątosławski, R. Dziembaj, *$\text{C/Li}_2\text{MnSiO}_4$ Nanocomposite Cathode Material for Li-Ion Batteries*, [w:] *Composites and Their Properties*, ed. N. Hu, Intech 2012.

²² A. Nyten., A. Abouimrane, M. Armand, T. Gustafsson, J. O. Thomas, *Electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ as a new Li-battery cathode material*, "Electrochemistry Communication" 2005, No. 7, s. 156–160.

lania pojazdów mechanicznych z napędem elektrycznym. Coraz częściej stosowane są również we wspomaganiu systemów elektroenergetycznych. Decydują o tym następujące ich cechy:

- duża gęstość energii,
- wysokie napięcie pracy,
- dobra trwałość cykliczna.

Wadą tych ogniw jest natomiast stosunkowo wysoki koszt produkcji i bezpieczeństwo użytkowania w momencie na przykład przeładowania układu. W związku z tym trwają nieustanne poszukiwania nowych rozwiązań materiałowych i konstrukcyjnych, które umożliwią dalszy postęp technologii akumulatorów typu Li-Ion i w konsekwencji będą sprzyjać rozwojowi gospodarstwu.

CATHODE MATERIALS FOR NEW GENERATION LITHIUM-ION BATTERIES

ABSTRACT

The concern about energy sources and comprehensive management of them has made rechargeable battery development into a growth area which has gained high rate for its research activities. Out of all the possible rechargeable systems, the lithium-ion batteries appear to be one of the most dominant and effective technologies in the field of energy storage. They offer high voltage, high energy density, flexible and lightweight design, improved efficiency and longer cycle life than comparable battery technologies. These basic benefits underline the attractiveness of the solution and indicate the application prospects in the field of the portable, entertainment, computing and telecommunication equipment required by today's information-rich, mobile society as well as electric vehicles or renewable energy storage systems. Despite the impressive growth in sales of batteries worldwide, we are still looking for new materials to reduce costs, improve performance and safety of batteries.

KEYWORDS

energy storage systems, Li-Ion batteries, cathode materials

BIBLIOGRAFIA

1. Baster D., Zajac W., Molenda J., *Chemiczna modyfikacja powierzchni LiFePO_4 dla uzyskania materiału katodowego dla ogniw litowych o wysokiej pojemności*, „Czasopismo Techniczne” 2012, nr 26, s. 23–31.
2. *Battery market development: Materials Requirements and Trends 2012-2025*, [online] <http://www.sdle.co.il/AllSites/810/Assets/c%20pillot-avicenne.pdf> [dostęp: 5.10.2014].
3. Bruce P., *Energy storage beyond the horizon: Rechargeable lithium batteries*, “Solid State Ionics” 2008, No. 179, s. 752–760.
4. Czerwiński A., *Akumulatory, baterie, ogniwa*, Warszawa 2005.

5. Gołębiowska U. E., *Teoretyczne aspekty wyczerpywania naturalnych surowców energetycznych*, [w:] *Wykorzystanie biomasy w energetyce aspekty ekonomiczne i ekologiczne*, red. M. Jasiulewicz, [online] <http://bioenergypromotion.w.interia.pl/011a.pdf> [dostęp: 3.10.2014].
6. Goodenough J. B., Kim Y., *Challenges for Rechargeable Li Batteries*, "Chemistry of Materials" 2010, No. 22, s. 587–603.
7. Islam M. S., Fisher C. A. J., *Lithium and sodium battery cathode materials: computational insights into voltage, diffusion and nanostructural properties*, "Chemical Society Reviews" 2014, No. 43, s. 185–204.
8. *Jeśli nie lupki to co – alternatywne źródła czystej energii*, [online] <http://www.lupkipolskie.pl/strefa-wiedzy/jesli-nie-gaz-z-lupkow-to-co-alternatywy#1> [dostęp: 2.10.2014].
9. Kopczyk M., Osińska-Broniarz M., *Akumulator-ekologiczna alternatywa źródła energii dla napędu w systemie transportu*, „Zeszyty Problemowe – Maszyny Elektryczne” 2 (2013), s. 19–24.
10. Majchrzak H., Tomasik G., Kwiatkowski M., *Wykorzystanie technologii magazynowania energii do integracji energetyki wiatrowej z systemem elektroenergetycznym*, „Energetyka” 10 (2012), s. 579–588.
11. Malczewski M., *Wzrost gospodarczy i zasoby naturalne w gospodarce z endogenicznym postępem technicznym*, [online] http://zif.wzr.pl/pim/2011_4_8_9.pdf [dostęp: 3.10.2014].
12. Manev V., Banov B., Momchilov A., Nassalevska A., *LiMn₂O₄ for 4 V lithium-ion batteries*, "Journal of Power Sources" 1995, No. 57, s. 99–103.
13. Molenda J., *Akumulatory litowe dla samochodów elektrycznych*, „Biuletyn Polskiego Stowarzyszenia Wodoru i Ogniw Paliwowych” 2010, nr 5, s. 63–70.
14. Molenda J., Molenda M., *Composite Cathode Material for Li-Ion Batteries Based on LiFePO₄ System*, [w:] *Metal, Ceramic and Polymeric Composites for Various Uses*, ed. J. Cuppoletti, InTech 2011.
15. Molenda M., Dziembaj R., Podstawka E., Łasocha W., Proniewicz L. M., *Influence of sulphur substitution on structural and electrical properties of lithium-manganese spinels*, "Journal of Physics and Chemistry of Solids" 2006, No. 67, s. 1347–1350.
16. Molenda M., Świętosławski M., Dziembaj R., *C/Li₂MnSiO₄ Nanocomposite Cathode Material for Li-Ion Batteries*, [w:] *Composites and Their Properties*, red. N. Hu, Intech 2012.
17. Nyten A., Abouimrane A., Armand M., Gustafsson T., Thomas J. O., *Electrochemical performance of Li₂FeSiO₄ as a new Li-battery cathode material*, "Electrochemistry Communication" 2005, No. 7, s. 156–160.
18. *Odnawialne źródła energii*, [online] <http://www.mg.gov.pl/Bezpieczenstwo+gospodarcze/Energetyka/Odnawialne+zrodla+energii> [dostęp: 5.10.2014].
19. Ohzuka T., Brodd R. J., *An overview of positive-electrode materials for advanced lithium-ion batteries*, "Journal of Power Sources" 2007, No. 174, s. 449–456.
20. *Rozwój alternatywnych źródeł energii w Polsce*, [online] <http://www.skandia.pl/oferta/40plus/artykuly/alternatywna-energia.html> [dostęp: 3.10.2014].
21. Scrosati B., Garche J., *Lithium batteries: Status, prospects and future*, "Journal of Power Sources" 195 (2010), s. 2419–2430.
22. *Strategia dotycząca zrównoważonego wykorzystania zasobów naturalnych*, Komunikat Komisji do Rady, Parlamentu Europejskiego, Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego oraz Komitetu Regionów, [online] http://europa.eu/legislation_summaries/environment/sustainable_development/128167_pl.htm [dostęp: 2.10.2014].
23. *Systemy magazynowania energii elektrycznej sposobem na zwiększenie niezawodności sieci i upowszechnienie źródeł odnawialnych*, [online] <http://www.frost.com/prod/servlet/press-release.pag?docid=250982671> [dostęp: 29.09.2014].

24. Tarascon J. M., Armand M., *Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries*, "Nature" 2001, No. 414, s. 359–367.
25. Tarascon J. M., Coowar F., Amatuci G., Shokoohi F. K., Guyomard D. G., *The $Li_{1+x}Mn_2O_4$ system. Materials and electrochemical aspects*, "Journal of Power Sources" 1995, No. 54, s. 103–108.
26. Thackeray M. M., *Manganese oxides for lithium batteries*, "Progress in Solid State Chemistry" 1997, No. 25, s. 1–71.
27. Xu B., Qian D., Wang Z., Meng Y. S., *Recent progress in cathode materials research for advanced lithium ion batteries*, "Materials Science and Engineering R" 2012, No. 73, s. 51–65.
28. Yamada A., Tanaka M., Tanaka K., Sekai K., *Jahn–Teller instability in spinel $Li-Mn-O$* , "Journal of Power Sources" 1999, No. 81–82, s. 73–78.
29. Yang L., *A study on capacity fading of lithium-ion battery with manganese spinel positive electrode during cycling*, "Electrochimica Acta" 2006, No. 51, s. 3228–3234.
30. Yoshio M. et al., *Lithium-Ion Batteries. Science and Technologies*, New York 2009.