

Aneta KALBARCZYK¹
Aldona ZALEWSKA²
Michał MARZANTOWICZ³
Michał KALBARCZYK⁴

Zalety oraz wyzwania stosowania akumulatorów z katodą LFP

Wprowadzenie

Poważne obawy związane ze zmianami klimatycznymi w połączeniu z wysokim poziomem cen paliwa przyczyniają się do rozwoju badań i inwestycji w zrównoważone źródła energii, takie jak energia słoneczna, farmy wiatrowe, elektrownie wodne czy energia geotermalna. Należy pamiętać, iż nie można mówić o zrównoważonej energii, bez jej skutecznego przechowywania w magazynach energii (Chen i in. 2019).

Zastosowanie akumulatorów fosforanu litowo-żelazowego LiFePO₄ (LFP) w magazynach energii oraz samochodach elektrycznych rośnie, odzwierciedlając ogromną przestrzeń do rozwoju. Ze względu na ich długą żywotność, czas cyklu i bezpieczeństwo, baterie LFP są także najbardziej preferowanym wyborem nie tylko w alternatywnych systemach magazynowania energii, ale także w dużych systemach sieciowych (Grey i in. 2020). Porównanie parametrów typowych katod zaprezentowano na rysunkach 1 oraz 2.

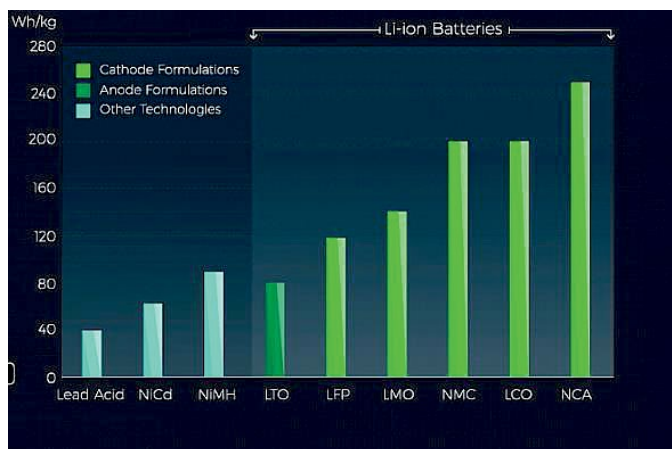
Pomimo niewątpliwych zalet zastosowania katody z LFP takich jak niska cena, przyjazność dla środowiska oraz obfite źródła surowców, katody te posiadają znaczące ograniczenia (Wang i Sun 2012). Należą do nich między innymi niskie przewodnictwo elektronowe, brak możliwości ładowania oraz rozładowania szybko, ciągle oraz impulsowo, a także szybki

¹ Politechnika Warszawska, Warszawa;
ORCID iD: 0000-0003-3116-6815; e-mail: aneta.kalbarczyk.dokt@pw.edu.pl

² Politechnika Warszawska, Warszawa;
ORCID iD: 0000-0002-9326-9505; e-mail: aldonga.zalewska@pw.edu.pl

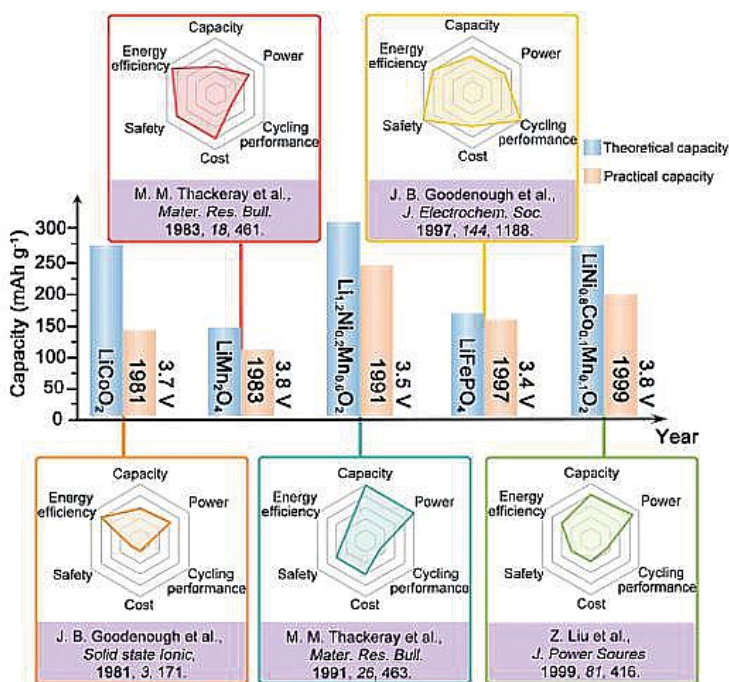
³ Politechnika Warszawska, Warszawa;
ORCID iD: 0000-0003-2427-5263; e-mail: michal.marzantowicz@pw.edu.pl

⁴ Solid Energy Group Sp. z o.o.;
e-mail: solid.energy.polska@gmail.com



Rys. 1. Porównanie gęstości energii typowych katod (Infografika 2023)

Fig. 1. Comparison of energy densities of typical cathodes



Rys. 2. Porównanie pięciu typowych katod stosowanych w bateriach jonowo-litowych pod względem pojemności, gęstości mocy, wydajności cyklicznej, kosztów, bezpieczeństwa i efektywności energetycznej (Liu i in. 2021)

Fig. 2. Comparison of five typical cathodes used in lithium-ion batteries in terms of capacity, power density, cyclic efficiency, cost, safety, and energy efficiency

spadek pojemności w ekstremalnie niskich i wysokich temperaturach. W celu rozwiązania powyższych problemów naukowcy na całym świecie zajmujący się tematyką katod LFP pracują nad opracowaniem strategii zwiększających ich wydajność. Wśród strategii wyróżnić można domieszkowanie metalem, pokrywanie katod warstwami oraz optymalizację cząstek (Ramasubramanian i in. 2021).

1. Budowa katody z LFP oraz mechanizm przemian fazowych

Mechanizm działania katody z fosforanu litowo-żelazowego LiFePO_4 (LFP) polega na (podczas rozładowywania ogniwa) procesach redukcji, co wiąże się z przyjęciem elektronów z zewnętrznego obwodu oraz wejściem weń jonów litu. Idealny materiał katodowy powinien przede wszystkim zawierać jon metalu łatwo ulegającego utlenianiu lub redukcji na przykład jon metalu przejściowego. Ponadto powinien reagować z litem w sposób odwracalny, a reakcja ta powinna zachodzić z wysoką entalpią swobodną oraz szybko i wydajnie. Potencjał ogniwa dla reakcji z litem winien wynosić około 4 V. Ważne jest, aby katoda posiadała możliwe najwyższe napięcie przy czym nie wykraczające poza okno elektrolitu (Preparation of Graphene..., FINAL REPORT 2020). Kolejnym istotnym czynnikiem, który należy mieć na uwadze przy wyborze katody, to jej dobre przewodnictwo elektronowe, co umożliwia łatwy transfer elektronów oraz dobre przewodnictwo jonowe, co spowoduje przyjmowanie jonów z roztworu. Materiał katodowy powinien być również stabilny, czyli nie ulegać degradacji przy kolejnych cyklach ładowania/rozładowania. Bardzo ważnym parametrem jest również brak szkodliwości dla środowiska, stosunkowo niska cena oraz dostęp do surowców (Julien i in. 2014).

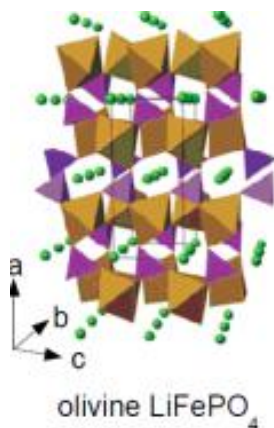
Materiał katodowy jest czynnikiem ograniczającym stosowanie baterii jonowo-litowych. Dlatego tak wiele badań koncentruje się na sposobach optymalizacji wydajności elektrochemicznej materiałów katodowych.

Zrozumienie budowy katody z LFP oraz mechanizmu przemian fazowych i szlaku interkalacji litu w LiFePO_4 ma kluczowe znaczenie, ponieważ kinetyka interkalacji bezpośrednio określa wydajność oraz efektywność kolumbijską (Wang i Sun 2012).

Struktura oliwinowa kryształu LiFePO_4 składa się z polioksyanionowego szkieletu zawierającego oktaedry LiO_6 , oktaedry FeO_6 i czworościany PO_4 . Silne wiązania kowalencyjne P–O w $(\text{PO}_4)^{3-}$ polianionie stabilizują tlen po pełnym naładowaniu i zapobiegają uwalnianiu O_2 przy wysokich stanach naładowania, dzięki czemu LiFePO_4 jest doskonałym, stabilnym i bezpiecznym materiałem katodowym. Strukturę LFP zaprezentowano na rysunku 3.

Słabe przewodnictwo jonów litu wynika z jednowymiarowej dyfuzji jonów Li^+ wzdłuż łańcuchów (oś b) utworzonych przez oktaedry LiO_6 dzielone na krawędziach. Słabe przewodnictwo elektroniczne wynika natomiast z małej rozpuszczalności pomiędzy LiFePO_4 a FePO_4 (Julien i in. 2014).

Ogólnie przyjmuje się, że LiFePO_4 ulega typowej przemianie fazowej pierwszego rzędu z zarodkowaniem i wzrostem drugiej fazy podczas procesu interkalacji/deinterkalacji litu, prowadząc do równowagi dwufazowej składającej się z Li_xFePO_4 ubogiego w Li fazę i bogatą w Li $\text{Li}_{1-y}\text{FePO}_4$, co daje stabilne napięcie przy 3,5 V (Strobridge i in. 2016). Właśnie ta



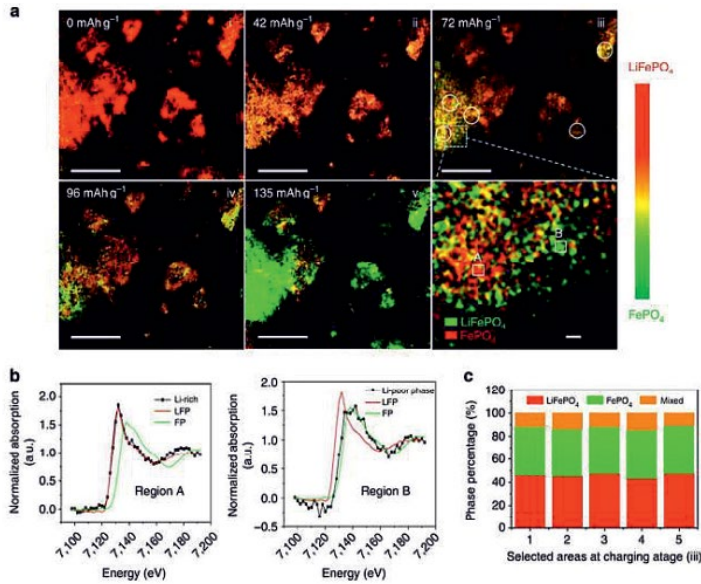
Rys. 3. Struktura LFP (Julien i in. 2014)

Fig. 3. LFP structure

niewielka zmiana objętości podczas transformacji przyczynia się do unikalnych zalet LFP – doskonałej stabilności strukturalnej i zwiększonego bezpieczeństwa. W dalszym ciągu konkretny model przejścia fazowego pozostaje kontrowersyjny. Wśród wielu modeli przejścia na podstawie przeprowadzonych dotychczas badań wyróżnia się: rdzeń-powłoka, kaskada domina, rozkład spinodalny oraz model mozaiki.

Mechanizm przenoszenia energii w katodzie LFP polega na interkalacji/deinterkalacji Li^+ w materiale aktywnym. Podczas reakcji elektrodowych zarówno jony litu, jak i elektrony migrują w określonych kierunkach. W przypadku LiFePO_4 podczas ładowania, jony litu deinterkalują z kryształu LiFePO_4 , i poruszają się w kierunku anody przez elektrolit. Jednocześnie, elektrony migrują z LiFePO_4 , aby utrzymać neutralność elektryczną wraz z eksportem jonów litu (etap rozładowania jest odwracalny). Czas, w jakim poruszają się jony litu, zależy w większości od deinterkalacji z kryształu LiFePO_4 , na które wpływ ma wymiary dyfuzji, drożność dróg dyfuzji i ich długość. Jeśli czas jest długi z powodu ograniczonej drogi dyfuzji, jony litu nie będą skutecznie migrować, aby utrzymać reakcje elektrodowe, które powodują polaryzację stężenia.

Wyznaczenie współczynnika dyfuzji jest trudne – proces dyfuzji litu w tej katodzie nie może być opisany prawem Ficka. Ze względu na niskie przewodnictwo elektryczne interkalacja/deinterkalacja w tym materiale zachodzi według mechanizmu dwufazowego – w układzie występują fazy LiFePO_4 oraz FePO_4 . Dla takiego układu sens fizyczny czynnika jest nieokreślony (Wang i Sun 2012). Na rysunku 4 przedstawiono rentgenowskie mapowanie chemiczne współlistnienia dwufazowego w procesie.



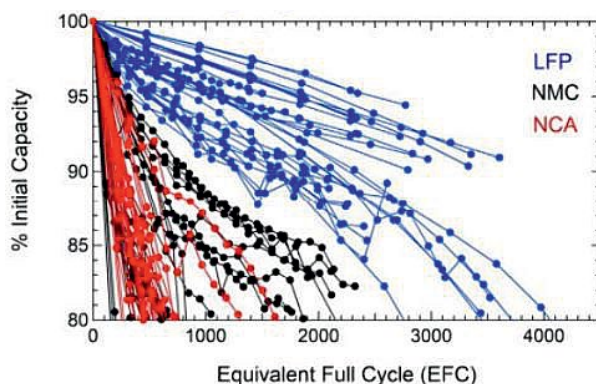
Rys. 4. Rentgenowskie mapowanie chemiczne współistnienia dwufazowego w procesie (Wang i Sun 2012)

Fig. 4. X-ray chemical mapping of two-phase coexistence in the process

2. Spadek pojemności katody z LFP

W trakcie długotrwałej pracy baterii z katodą LFP wciąż zauważalny jest spadek jej pojemności, który uważa się za spowodowany przez zanieczyszczenie wilgocią oraz obecnością wiązań wodorowych w związku z powstaniem HF w elektrolitach. Jednocześnie w praktycznym zastosowaniu akumulatorów niezwykle trudno jest uniknąć bardzo małej ilości wilgoci, a ogniwa narażone są w szczególności na zanieczyszczenie podczas składania ogniw. Gdy wilgoć (woda) dostanie się do elektrolitu, żelazo (II) utlenia się do żelaza (III) na powierzchni LiFePO₄, powoduje powstanie nieaktywnego elektrochemicznie LiFePO₄(OH). Obecność tej fazy żelazowej zmienia pierwotną substancję chemiczną i zmniejsza specyficzną pojemność LiFePO₄ (Safari i Delacourt 2011).

Rysunek 5 przedstawia zachowanie pojemności rozładowania w stosunku do początkowej pojemności – jak widać w przypadku LFP dopiero przy 4000 cyklach pojemność spada do 0, kiedy dla katody z NMC dzieje się to już przy 2000 cyklach.



Rys. 5. Porównanie spadku pojemności z ilością cykli dla różnych katod (Preger i in. 2020)

Fig. 5. Comparison of the drop in capacitance with the number of cycles for different cathodes

3. Zalety i ograniczenia stosowania katody z LiFePO_4

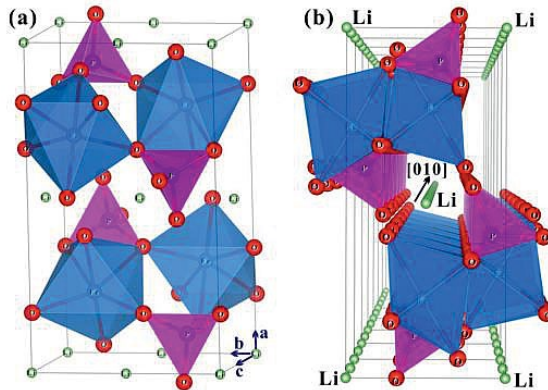
3.1. Zalety stosowania katod LFP

Do zalet stosowania katod z LFP należą:

- niska cena – niezwykle istotne zważywszy, że 25% koszt baterii to koszt katody;
- przyjazność środowisku/brak toksyczności;
- wysoka stabilność termiczna, ze względu na silne wiązania kowalencyjne P-O w struktura oliwinu, która uniemożliwia uwalnianie tlenu;
- praktycznie brak degradacji/spadku pojemności wraz z cyklowaniem;
- bezpieczeństwo;
- teoretycznie duża pojemność – max 170 mAh g^{-1} , w większości do uzyskania w praktyce – 150 mAh g^{-1} ;
- obfite źródła surowców Fe i PO_4 – ułatwiają jego zastosowanie na dużą skalę.

3.2. Ograniczenia w zastosowaniu katod LiFePO_4

Główny problem tego materiału to niskie przewodnictwo elektryczne 10^{-9} S/cm oraz niskie przewodnictwo jonowe uwarunkowane jednowymiarowymi drogami dyfuzji jonów litu wzdłuż drogi [010]. Interkalacja i deinterkalacja litu zachodzą w reakcji dwufazowej z LiFePO_4 i FePO_4 jako elementami końcowymi. Obydwa LiFePO_4 i FePO_4 mają tę samą strukturę, a jony litu w sieć LiFePO_4 może poruszać się właśnie tylko w kierunku [010], ponieważ nie ma ciągłych ośmiościanów LiO_6 . Obliczono iż kanał dyfuzyjny o najniższej ścieżce energii aktywacji przebiega wzdłuż kierunku [010] dla dyfuzji litowo-jonowej. Ścieżkę dyfuzji jonów litu wzdłuż ścieżki [010] prezentuje rysunek 6 (Chen i in. 2019).



Rys. 6. Ścieżka dyfuzji jonów litu wzdłuż drogi [010] (Chen i in. 2019)

Fig. 6. Diffusion path of lithium ions along path [010]

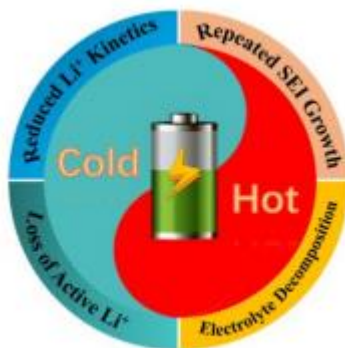
Innymi wadami LiFePO_4 są:

- niski potencjał względem litu (średnio 3,45 V vs Li);
- brak możliwości ładowania oraz rozładowania szybko, ciągle ani impulsowo (nie więcej niż ok. 1C) – wymogi dla akumulatorów w szczególności w pojazdach elektrycznych;
- praktycznie nie przewodzi elektronowo (trzeba dodawać dużo dodatku zwiększającego przewodnictwo elektronowe);
- osiągnięcie wartości teoretycznej jest bardzo trudne;
- wysoka pojemność osiągalna tylko dla małych szybkości rozładowania – dla wyższych szybkości rozładowania osiągalne tylko ok. 150 mAh g^{-1} ;
- szybki spadek pojemności w ekstremalnie niskich/wysokich temperaturach – w niskich temperaturach następuje spadek dyfuzji jonów Li^+ oraz przewodności elektronowej a także utraty aktywnego litu (Zhu i in. 2021). Podwyższone temperatury powodują rozkład LFP poprzez rozpuszczenie Fe^{2+} oraz elektrolitu, przyspieszają zużycie aktywnego litu oraz zwiększają rezystancję międzyfazową poprzez rozrost SEI (warstwa między katodą a elektrolitem). Czynniki niszczenia akumulatorów LFP z warstwą węgla przedstawiono na rysunku 7;
- wzrost rezystancji omowej ze względu na wzrost warstwy SEI, co przyczynia się do starzenia się akumulatorów.

4. Strategie zwiększające wydajność LFP

Problemy z wydajnością katod LFP rozwiązywane są między innymi przez poniższe strategie:

- domieszkowanie metalami (Croce i in. 2002);
- optymalizację cząstek (Wu i in. 2011);

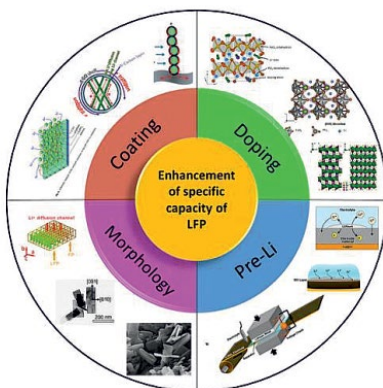


Rys. 7. Czynniki niszczenia akumulatorów LiFePO₄/C w wysokich/niskich temperaturach (Zhu i in. 2021)

Fig. 7. Factors of destruction of LiFePO₄/C batteries at high/low temperatures

- mieszanie z elektronicznie przewodzącymi materiałami, takimi jak węgiel, metale i tlenki metali (Hsu i in. 2004);
- nanoszenie warstw metodami elektrochemicznymi i fizycznymi.

Ilustracja typowych strategii zwiększających wydajność katody z LFP przedstawiono na rysunku 8.



Rys. 8. Zilustrowanie typowych strategii zwiększających wydajność w katodzie LFP (Ahsan i in. 2020)

Fig. 8. Illustrate common strategies to increase efficiency in the LFP cathode

4.1. Domieszkowania metalem

Domieszkowanie jest uważane za jedną z bardziej efektywnych strategii poprawy wewnętrznego przewodnictwa elektronowego oraz jonowego LFP. Zamiana niewielkiej ilości miejsc Li⁺, Fe²⁺ lub O²⁻ z innymi jonami prowadzi do poprawy przewodnictwa elektronicznego, dyfuzji litowo-jonowej i wydajności ładowania/rozładowania przy dużych gęstościach

prądu. Pierwsza praca dotycząca domieszkowania była przedstawiona przez zespół Changa w 2002 roku, gdzie zaraportowano ośmiokrotny wzrost przewodności w obecności małej ilości domieszki Mg (Chung i in. 2002).

Strategię domieszkowania można w prosty sposób podzielić na jednoelementowe domieszkowanie i domieszkowanie wieloelementowe.

Domieszkowanie metalami powoduje zwiększenie defektów sieciowych LFP oraz zajmowanie miejsca litu, co pomaga poprawić szybkość dyfuzji, rozszerzać szlaki dyfuzji Li^+ , przewodność oraz wydajność elektrochemiczną. Ogólnie rzecz ujmując, im mniejszy promień dwóch jonów, tym łatwiej jest je zastąpić. Ponadto, im wyższa wartościowość jonów domieszkujących, tym większa liczba dziur w sieci krystalicznej po domieszkowaniu, które odgrywają bardzo ważną rolę w promowaniu przewodności materiału i dyfuzji jonów litu w materiale (Zhang i in. 2020).

4.2. Optymalizacja cząstek

Zmniejszenie wielkości cząstek LFP powoduje skrócenie drogi dyfuzji litu (Zhu i in. 2013). Jednakże wadą jest to, że duża powierzchnia wymaga większej ilości spoiwa do sklejenia małych cząstek LFP. Ponadto dodatek spoiw dodatkowo zmniejsza pojemność, a zwiększona powierzchnia powoduje wzrost ilości niepożądanych reakcji elektroda-elektrolit (Zhu i in. 2013). Z tego powodu nanomateriały nadal nie mają zastosowania w akumulatorach litowo-jonowych.

Wśród wielu możliwych nanocząstek LFP najczęściej syntetyzowane są nanorurki, nanodrutki oraz struktura rdzeń-powłoka. W szczególności struktura rdzeń-powłoka umożliwia szybki transport elektronów oraz wysoką elektrochemiczną wydajność (Wang i in. 2008).

Wytwarzanie nanometrycznego LFP jest zwykle przeprowadzane w procesach niskotemperaturowych występujących w solwotermach, hydrotermach i współstrącaniu w porównaniu z konwencjonalnymi metodami suchej syntezy (w stanie stałym). Dzięki silnemu wpływowi na morfologię, chemię defektów i właściwości LFP precyzyjna kontrola parametrów syntezy (stężenie reagentów, źródła reagentów, reakcja czas reakcji, temperatura reakcji, pH reakcji i procedura reakcji) jest niezbędna (Qin i in. 2012).

4.3. Pokrywanie warstwami

Zalety pokrywania warstwami:

- przewodnictwo elektronów na powierzchni katody może ulec poprawie;
- reakcje uboczne pomiędzy materiałem katody a elektrolitem są zahamowane;

Poprawie ulegają także parametry baterii takie jak:

- stabilność;
- pojemność;
- bezpieczeństwo.

Pokrywanie katod warstwami węgla lub innych materiałów przewodzących jest efektywną oraz kontrolowaną metodą tworzenia przewodzących warstw wpływających na zwiększenie dyfuzji jonów litu (Wang i Sun 2012).

Generalnie proces powlekania węglem polega na mieszanii materiałów baterii z różnymi prekursorami węgla. To podejście jest proste, wykonalne i odpowiednie dla produkcji przemysłowej na dużą skalę. Wadami tej metody jest uzyskanie jednolitej, kontrolowanej warstwy. Zbyt cienka warstwa powłoki węglowej nie pokryje katody równomiernie, ale zbyt gruba powłoka ogranicza również dyfuzję jonów litu. Ponadto aby zoptymalizować jakość powłoki węglowej dla LiFePO_4 , wybór wysokiej jakości źródła węgla ma kluczowe znaczenie. Niektóre klasyczne źródła węgla obejmują związki organiczne, takie jak glukoza, kwas cytrynowy i laktoza oraz niektóre nieorganiczne, np. sadza acetylenowa, nanorurki węglowe i grafen. W ostatnich latach grafen stał się w centrum uwagi w badaniach baterii Li-ion, ponieważ posiada kilka pożądanych cech, w tym dużą powierzchnię i doskonałe przewodnictwo elektroniczne.

Podsumowanie

Magazyny energii z roku na rok stają się coraz bardziej istotnym elementem systemu elektroenergetycznego, zarówno jako magazyny przydomowe, jak i operatorskie. W związku z tym niezbędne są ciągłe badania związane z udoskonalaniem baterii jonowo-litowych stosowanych w wymienionych magazynach energii związane z poprawą ich wydajności, bezpieczeństwem oraz zmniejszeniem ceny. Katoda z LFP ze względu na jej niską cenę, przyjazność dla środowiska oraz bezpieczeństwo jest jedną z powszechniej stosowaną przez producentów w zastosowaniach bateryjnych. Niestety, ze względu na jej wiele wad, niezbędne są dalsze badania nad udoskonaleniem tej katody głównie związane ze zwiększeniem przewodnictwa elektronowego. W niniejszym rozdziale zostały zaprezentowane najważniejsze strategie związane ze zwiększeniem wydajności katody z LFP.

Literatura

- Ahsan i in. 2020 – Ahsan, Z., Ding, B., Cai, Z., Yang, W., Ma, Y. i Zhang, S. 2020 – Recent Progress in Capacity Enhancement of LiFePO_4 Cathode for Li-Ion Batteries. *Journal of Electrochemical Energy Conversion and Storage* 18(1), s. 1–54, DOI: 10.1115/1.4047222.
- Chen i in. 2019 – Chen, Z., Zhang, W. i Yang, Z. 2019 – A review on cathode materials for advanced lithium ion batteries: microstructure designs and performance regulations. *Nanotechnology* 31(1), DOI: 10.1088/1361-6528/ab4447.
- Chung i in. 2002 – Chung, S.-Y., Bloking, J.T. i Chiang, Y.-M. 2002 – Electronically Conductive Phospho-Olivines as Lithium Storage Electrodes. *Nature Materials* 1(2), s. 123–128, DOI: 10.1038/nmat732.
- Croce i in. 2002 – Croce, F., D’Epifanio, A., Hassoun, J., Deptula, A., Olczac, T. i Scrosati, B. 2002 – A Novel Concept for the Synthesis of an Improved LiFePO_4 Lithium Battery Cathode. *Electrochemical Solid-State Letters* 5(3), DOI: 10.1149/1.1449302.
- Grey, C.P. i Hall, D.S. 2020 – Prospects for lithium-ion batteries and beyond – A 2030 vision. *Nature Communications* 11, DOI: 10.1038/s41467-020-19991-4.

- Hsu i in. 2004 – Hsu, K.-F., Tsay, S.-Y. i Hwang, B.J. 2004 – Synthesis and characterization of nano-sized LiFePO₄ cathode materials prepared by a citric acid-based sol–gel route. *Journal of Materials Chemistry* 14(17), DOI: 10.1039/B406774F.
- Infografika 2023 – [Online] <https://nanoone.ca/technology/cathodes-infographic/> [Dostęp: 14.12.2023].
- Julien i in. 2014 – Julien, C.M., Mauger, A., Zaghbi, K. i Groult, H. 2014 – Comparative Issues of Cathode Materials for Li-Ion Batteries. *Inorganics* 2(1), s. 132–154, DOI: doi.org/10.3390/inorganics2010132.
- Liu i in. 2021 – Liu, J., Wang, J., Ni, Y., Zhang, K., Cheng, F. i Chen, J. 2021 – Recent breakthroughs and perspectives of high-energy layered oxide cathode materials for lithium ion batteries. *Materials Today* 43, s. 132–165, DOI: 10.1016/j.mattod.2020.10.028.
- Preger i in. 2020 – Preger, Y., Barkholtz, H.M., Fresquez, A., Campbell, D.L., Juba, B.W., Romàn-Kustas, J., Ferreira, S.R. i Chalamala, B. 2020 – Degradation of Commercial Lithium-Ion Cells as a Function of Chemistry and Cycling Conditions. *Journal of The Electrochemical Society* 167(12), DOI: 10.1149/1945-7111/abae37.
- Preparation of Graphene-Modified LiFePO₄ Cathode for Li-Ion Battery, FINAL REPORT 2020 – North Dakota, Department of Commerce Renewable Energy Program.
- Qin i in. 2012 – Qin, X., Wang, J., Xie, J., Li, F., Wen, L. i Wang, X. 2012 – Hydrothermally synthesized LiFePO₄ crystals with enhanced electrochemical properties: simultaneous suppression of crystal growth along [010] and antisite defect formation. *Physical Chemistry Chemical Physics* 14(8), s. 2669–2677, DOI: 10.1039/C2CP23433E
- Ramasubramanian i in. 2021 – Ramasubramanian, B., Reddy, M.V., Zaghbi, K., Armand, M. i Ramakrishna, S. 2021 – Growth Mechanism of Micro/Nano Metal Dendrites and Cumulative Strategies for Countering Its Impacts in Metal Ion Batteries: A Review. *Nanomaterials* 11(10), DOI: 10.3390/nano11102476.
- Safari, M. i Delacourt, C. 2011 – Aging of a Commercial Graphite/LiFePO₄ Cell. *Journal of The Electrochemical Society* 158(10), s. A1123–A1135, DOI: 10.1149/1.3614529.
- Strobridge i in. 2016 – Strobridge, F.C., Liu, H., Leskes, M., Borkiewicz, O.J., Wiaderek, K.M., Chupas, P.J., Chapman, K.W. i Grey, C.P. 2016 – Unraveling the Complex Delithiation Mechanisms of Olivine-Type Cathode Materials, LiFe_xCo_{1-x}PO₄. *Chemistry of Materials* 28(11), s. 3676–3690, DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b00319.
- Wang, J. i Sun, X. 2012 – Olivine LiFePO₄: the remaining challenges for future energy storage. *Energy & Environmental Science* 8, s. 1110–1138, DOI: 10.1039/c4ee04016c.
- Wang i in. 2008 – Wang, Yonggang, Wang, Yarong, Hosono, E., Wang, K. i Zhou, H. 2008 – The Design of a LiFePO₄/Carbon Nanocomposite With a Core–Shell Structure and Its Synthesis by an In Situ Polymerization Restriction Method. *Angewandte Chemie International Edition* 47, s. 7461–7465, DOI: 10.1002/anie.200802539.
- Wu i in. 2011 – Wu, Y., Wen, Z. i Li, J. 2011 – Hierarchical Carbon-Coated LiFePO₄ Nanoplate Microspheres with High Electrochemical Performance for Li-Ion Batteries. *Advanced Materials* 23(9), s. 1126–1129, DOI: 10.1002/adma.201003713.
- Xin i in. 2021 – Xin, Y.-M., Xu, H.-Y., Ruan, J.-H., Li, D.-C., Wang, A.-G. i Sun, D.-S. 2021 – A Review on Application of LiFePO₄ based composites as electrode materials for Lithium Ion Batteries. *International Journal of Electrochemical Science* 16(6), DOI: 10.20964/2021.06.33.
- Zhang i in. 2020 – Zhang, Z., Zou, Z., Zhang, S., Liu, J. i Zhong, S. 2020 – A review of the Doping Modification of LiFePO₄ as a Cathode Material for Lithium Ion Batteries. *International Journal of Electrochemical Science* 15(12), s. 12041–12067, DOI: 10.20964/2020.12.71.
- Zhu i in. 2014 – Zhu, J., Fiore, J., Li, D., Kinsinger, N.M., Wang, Q., DiMasi, E., Guo, J. i Kisailus, D. 2014 – Solvothermal Synthesis, Development, and Performance of LiFePO₄ Nanostructures. *Crystal Growth & Design* 13(11), s. 4659–4666, DOI: 10.1021/cg4013312.
- Zhu i in. 2021 – Zhu, S., Xu, Y. i Huang, A. 2021 – Improving Methods for better Performance of Commercial LiFePO₄/C Batteries. *International Journal of Electrochemical Science* 16(5), DOI: 10.20964/2021.05.49.

Zalety oraz wyzwania stosowania akumulatorów z katodą LFP

Słowa kluczowe: odnawialne źródła energii, magazynowanie energii, magazyny energii, OZE, akumulatory, baterie jonowo-litowe

Streszczenie: Poważne obawy związane ze zmianami klimatycznymi w połączeniu z wysokim poziomem ceny paliwa przyczyniają się do rozwoju badań nad nowymi magazynami energii oraz poszczególnymi komponentami magazynów, między innymi katod. Katoda wykonana z fosforanu litowo-żelazowego LiFePO_4 (LFP) stosowana w bateriach magazynów ma bardzo duży potencjał, ponieważ posiada wiele zalet takich jak bezpieczeństwo, niska cena oraz nietoksyczność. W niniejszym rozdziale przedstawiono główne szanse oraz wyzwania związane ze stosowaniem tej katody w magazynach energii wraz z odpowiednimi badaniami literaturowymi. Zaprezentowano również typowe strategie zwiększające wydajność katody z LFP wraz z opisem poszczególnych strategii. W celu rozwoju rynku magazynów energii i upowszechnienia magazynów z katodą LFP niezbędne jest prowadzenie dalszych badań, które będą miały na celu głębsze zrozumienie korelacji kinetyki interkalacji litu w LFP z modyfikacją powierzchni katody.

Advantages and challenges of using batteries with an LFP cathode

Keywords: renewable energy sources, energy storage, renewable energy sources, batteries, lithium-ion batteries

Abstract: Serious concerns about climate change combined with high fuel prices contribute to the development of research on new energy storage facilities and individual storage components, including cathodes. The cathode made of LiFePO_4 lithium iron phosphate (LFP) used in storage batteries has great potential because it has many advantages such as safety, low price and non-toxicity. This chapter presents the main opportunities and challenges related to the use of this cathode in energy storage, along with relevant literature research. Typical strategies to increase the cathode efficiency of LFP are also presented along with a description of each strategy. In order to develop the energy storage market and popularize of LFP storages, it is necessary to conduct further research aimed at a deeper understanding of the correlation between the kinetics of lithium intercalation in LFP and the modification of the cathode surface.