

prof. dr hab. inż. Janina Molenda, Katedra Energetyki Wodorowej, Wydział Energetyki i Paliw,  
Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie

# Perspektywy rozwoju ogniw litowych i sodowych

Technologie ogniw litowych są obecnie najdynamiczniej rozwijającym się obszarem związanym z magazynowaniem i przetwarzaniem energii elektrycznej dla potrzeb urządzeń mobilnych, transportu, bezpieczeństwa energetycznego instalacji produkcyjnych, energetyki odnawialnej i w niedalekiej przyszłości inteligentnych sieci energetycznych (*smart grids*). Rys.1 przedstawia prognozy rynku ogniw litowych.

Lit występuje w postaci soli  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  i  $\text{LiCl}$  w słonych jeziorach (21,6 Mt litu, rys. 2) głównie w Chile, Boliwii, Argentynie i Chinach oraz jako złoże spodumenu  $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$  (niemal 8 Mt), głównie w Australii. Również pola naftowe i złoże geotermalne a także technologie odsalania wody morskiej, prowadzone na coraz większą skalę mogą być źródłem dodatkowych rezerw litu.

Pozostałe pierwiastki, niezbędne do produkcji ogniw Li-ion, takie jak żelazo, mangan, nikiel, miedź, glin czy tytan są dużo bardziej dostępne niż lit, źródła ich dostępne są także w Polsce. Złoże litu jednak nie są w stanie zaspokoić gigantycznego wzrostu popytu na ogniw litowe w związku z pojawiającymi się ciągle nowymi możliwościami ich zastosowań. Wydaje się iż alternatywą dla ogniw litowych będą ogniwa sodowe (pracujące na tej samej zasadzie), zwłaszcza dla wielkoskalowych magazynów energii elektrycznej.

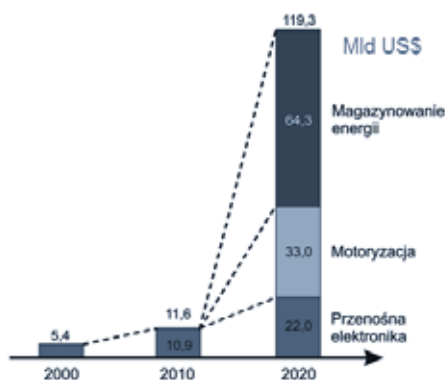
## ■ Jaki jest mechanizm pracy akumulatorów Li-ion i Na-ion?

Akumulatory Li-ion (Na-ion) wykorzystują reakcję interkalacji tj. zdol-

ność związków metali przejściowych  $\text{M}_a\text{X}_b$  (M - metal przejściowy; X= O, S) o strukturze warstwowej lub szkieletowej do odwracalnego wprowadzania w ich strukturę jednego lub więcej moli litu lub sodu na mol  $\text{M}_a\text{X}_b$  w temperaturze pokojowej bez zasadniczych zmian

w strukturze krystalograficznej [1-3]. W procesie tym podstawowe elementy struktury nie ulegają zmianie, za wyjątkiem niewielkich odwracalnych zmian parametrów sieciowych. Niezmiennosc struktury w trakcie tego procesu związana jest z zachowaniem silnych wią-

Rynek akumulatorów litowych - prognozy

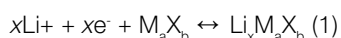


T.-H. Kim, J.-S. Park, S.K. Chang, S. Choi, J.H. Ryu, H.-K. Song, *Adv. Energy Mater.* 2 [2012] 860.

Rys. 1. Rynek akumulatorów litowych - prognozy

zań jonowo-kowalencyjnych pomiędzy atomami M i X w podstawowych elementach struktury.

Reakcję interkalacji litu (lub sodu) do związków metali przejściowych  $M_aX_b$ , która zawsze przebiega jonowo-elektronowo można zapisać:



W reakcji tej wykorzystuje się energię głębokich poziomów energetycznych typu d w związkach metali przejściowych, które mając wartość kilku eV/atom stwarzają możliwość akumulacji energii rzędu kilkuset Wh/kg, co daje możliwość uzyskania źródeł energii o znacznej objętościowej i masowej gęstości.

Rys. 3 przedstawia schematycznie mechanizm pracy komercyjnego akumulatora typu  $Li_xC_6/Li^+/Li_{1-x}CoO_2$ . W procesie ładowania jony litu wyprawdane są z materiału katodowego Li-

$CoO_2$  poprzez elektrolit i wprowadzane są do materiału anodowego - grafitu. Równocześnie obwodem zewnętrznym równoważna ilość elektronów jest przekazywana od katody do anody. W procesie rozładowania akumulatora zachodzi proces odwrotny. Jony litu wyprowadzane są z zainterkalowanego grafitu  $Li_xC_6$  (anody) poprzez elektrolit do materiału katodowego  $Li_{1-x}CoO_2$ , a wędrujące elektrony od anody do katody wykonują pracę użyteczną w obwodzie zewnętrznym.

Zasadniczy parametr ogniw Li-ion (Na-ion) tj. gęstość energii wyrażona na jednostkę masy lub objętości, zależna od siły elektromotorycznej ogniwa i jego pojemności, określa struktura krystaliczna i elektronowa obu materiałów elektrodowych w aspekcie biegnącej reakcji interkalacji litu (sodu). Gęstość czerpanego prądu z ogniwa uwarunkowana jest właściwościami transportu jonowo-elektronowego w obu ma-

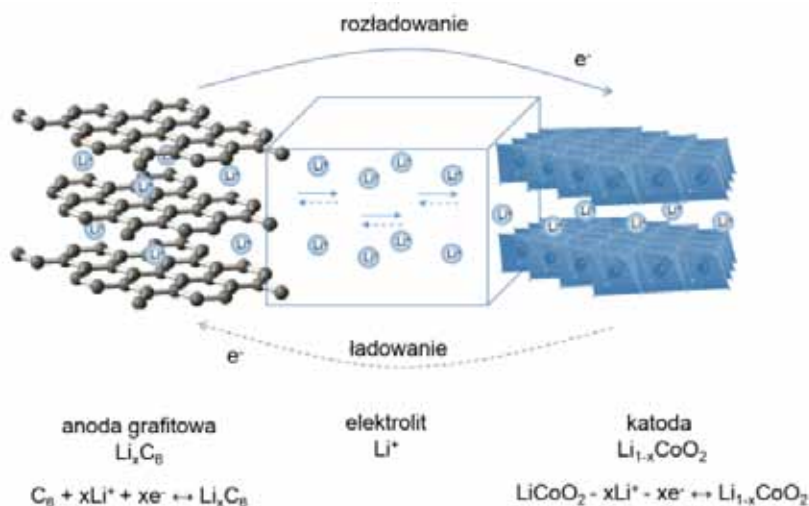
teriałach elektrodowych. Żywotność ogniwa istotnie zależy od procesów zachodzących na granicy faz materiał elektrodowy/elektrolit. Bezpieczeństwo użytkowania ogniwa zależy od termicznej i chemicznej stabilności materiałów elektrodowych i elektrolitu. Potencjalne możliwości osiągnięcia wyższych parametrów ogniw Li-ion (Na-ion) tkwią przede wszystkim w doskonaleniu materiału katodowego.

Obecnie w technologii Li-ion baterii, obok  $LiCoO_2$ , stosowane są również jako materiały katodowe  $LiCo_{1-y}Ni_yO_2$  i  $LiMn_2O_4$ , wykazujące jednak sporo wad użytkowych.

Rozwijana przez autora nowa dyscyplina naukowa - inżynieria stanów elektronowych - jest skuteczną metodą w projektowaniu funkcjonalnych materiałów dla ogniw litowych i sodowych o zwiększonej gęstości energii i podniesionym bezpieczeństwie użytkowania [4-6]. Uzyskane wyniki i opracowane



Rys. 2. Stone jeziora Salar de Uyuni, Boliwia [5]



Rys. 3. Schemat pracy komercyjnego akumulatora  $\text{Li}_x\text{C}_6/\text{Li}^+/\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$

technologie w Katedrze Energetyki Wodorowej AGH wskazują, iż istnieje realna szansa komercjalizacji tych rozwiązań, istnieją już patenty w tym zakresie.

### ■ Nowy bezpieczny materiał katodowy dla akumulatorów samochodowych na bazie związków żelaza

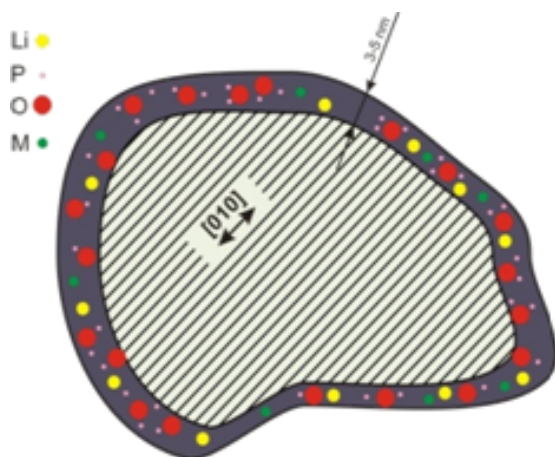
Trwające nieustannie poszukiwania materiału katodowego na bazie związków żelaza, które jest tanie, występuje w skorupie ziemskiej w dużej obfitości

i jest bardziej przyjazne środowisku niż kobalt, nikiel czy mangan zaowocowały odkryciem nowej grupy materiałów, której obiecującym przedstawicielem jest fosforan litowo-żelazowy  $\text{LiFePO}_4$  o strukturze oliwiny [7-11]. Posiada on istotne zalety - wysoką pojemność teoretyczną (170 mAhg<sup>-1</sup>), najwyższą stabilność chemiczną spośród znanych materiałów katodowych gwarantującą bezpieczeństwo ogniów oraz wykazuje brak spadku pojemności z liczbą cykli pracy. W jego strukturze heksagonalna, gęsto upakowana podsić tlenu posiada jednowymiarowe kanały

- potencjalne drogi szybkiej dyfuzji dla jonów litu. Jednakże uwarunkowania strukturalne powodują, iż materiał ten jest praktycznie izolatorem elektrycznym. Jego przewodnictwo elektryczne w temperaturze pokojowej (tj. w temperaturze pracy ogniwa) jest, jak na materiał katodowy, niezmiernie małe i wynosi  $10^{-9} \text{ Scm}^{-1}$  (niższe o kilka rzędów wielkości od  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ). Prowadzone w wielu laboratoriach światowych liczne próby poprawy przewodnictwa jonowo-elektronowego tego materiału poprzez domieszkowanie i podstawienia w podsić litu, żelaza i fosforu nie powiodły się.

Dla poprawy efektywności elektrochemicznej katody na bazie  $\text{LiFePO}_4$  przejście do nanoskali jest najbardziej owocnym rozwiązaniem, skraca efektywną długość drogi dyfuzji litu a tym samym poprawia wydajność prądową ogniwa. Wyrafinowane metody syntezy niskotemperaturowej pozwalają wytworzyć ten materiał w postaci bardzo aktywnych elektrochemicznie nanoziaren z „odsłoniętymi” drogami dla szybkiej dyfuzji litu (rys. 4).

W Katedrze Energetyki Wodorowej, WEIP AGH opracowano tanią, ekologiczną metodę otrzymywania nanometrycznego kompozytu  $\text{LiFePO}_4$  o wysokiej aktywności interkalacji/deinterkalacji litu, pozwalającym praktycznie wykorzy-



**Amorficzna warstwa powierzchniowa o wysokim przewodnictwie jonowo-elektronowym**

**Nanokrystal LiFePO<sub>4</sub> - drogi szybkiej dyfuzji Li<sup>+</sup> wzdłuż kierunku [010]**

Rys. 4. Koncepcja reaktywnego nanokompozytu  $\text{LiFePO}_4$



Rys. 5. Laboratorium badawczo-wdrożeniowe ogniw litowych i sodowych AGH

stać pełną pojemność materiału katodowego (patent).

Kluczowym zagadnieniem w komercjalizacji uzyskanych innowacyjnych rozwiązań w zakresie ogniw Li-ion i Na-ion jest proces powiększenia skali (*scale up*) opracowywanych technologii. Powyższe jest możliwe dzięki specjalistycznej infrastrukturze technicznej, będącej na wyposażeniu Centrum Energetyki AGH (rys. 6) wspartej wysoko wyspecjalizowaną kadrą naukowo-techniczną.

Obecnie Centrum badawczo-wdrożeniowe technologii ogniw litowych CE AGH prowadzi działania nad:

- wytwarzaniem, modyfikacją i opty-

- malizacją materiałów elektrodowych;
- powiększaniem skali (*scale up*) procesów wytwarzania materiałów;
- montażem pilotażowych partii ogniw (cylindryczne 18650 oraz monetowe);
- testowaniem oraz walidacją ogniw i pakietów ogniw;
- opracowywaniem układów zarządzania pakietami ogniw (*Battery Management System - BMS*);
- badaniami bezpieczeństwa i trwałości ogniw;
- kompleksową integracją rozwiązań, technologii i „know-how” dla opracowania akumulatorów o dedykowanych zastosowaniach;

- produkcją demonstracyjnych akumulatorów;
- testowaniem demonstracyjnych akumulatorów w układach rzeczywistych;
- przewiduje się możliwość uzyskania odpowiednich certyfikatów jakości i bezpieczeństwa.

### ■ Czy Na-ion batteries zastąpią Li-ion batteries?

Ostatnio obserwuje się gwałtowny powrót zainteresowania ogniwami sodowymi Na-ion, które mogą stać się alternatywą dla ogniw Li-ion.



### b) Proces technologiczny Li-ion 18650



Rys. 6. Wyposażenie Laboratorium badawczo-wdrożeniowego ogniw litowych i sodowych w Centrum Energetyki AGH: (a) Wysokociśnieniowy reaktor chemiczny do syntezy materiałów w powiększonej skali, (b) półautomatyczna linia montażu ogniw Li-ion w obudowach cylindrycznych 18650

W przeciwieństwie do litu zasoby sodu na Ziemi są bardzo obfite, sód jest czwartym najbardziej rozpowszechnionym pierwiastkiem na Ziemi, a w związku z tym cena sodu jest dużo niższa niż litu. Sód jednakże posiada około trzykrotnie większą masę niż lit oraz promień jonowy większy od litu o 0,3 Å, dlatego ogniwa sodowe wykazują mniejszą gęstość energii i gorsze właściwości transportu jonowo-elektronowego [12]. Chociaż może się wydawać, że ogniwa Na-ion nie osiągną parametrów ogniw litowych (nieco niższe napięcie pracy) to jednak materiały sodowe mają pewną przewagę związaną z większą tendencją do tworzenia stabilnych struktur warstwowych, co ma ogromne znaczenia dla zwiększenia bezpieczeństwa użytkowanych ogniw. Ponadto w szerokiej grupie warstwowych tlenków  $\text{Na}_x\text{MO}_2$  oraz sodowych związków polianionowych można znaleźć materiały katodowe o konkurencyjnym w stosunku do litowych tlenków napięciu rzędu 3-4 V i pojemności 200 mAh/g [12].

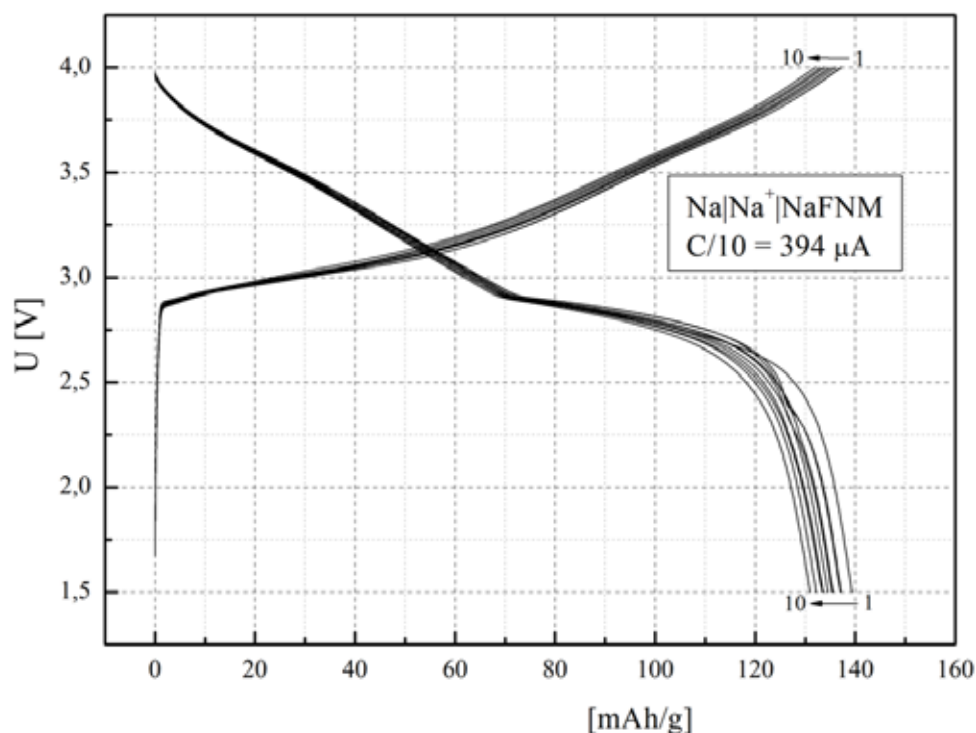
Obserwowany gigantyczny wzrost zapotrzebowania na magazynowanie energii elektrycznej w obliczu kurczących się zasobów litu można zaspokoić rozwijając technologie ogniw sodowych, zwłaszcza do zastosowań wielkoskalowych, w których grawimetryczna i wolumetryczna gęstość energii nie odgrywa tak ważnej roli jak w przypadku elektroniki przenośnej czy samochodów elektrycznych.

□

Praca finansowana przez Narodowe Centrum Nauki z projektów OPUS10 (UMO-2015/19/B/ST8/00856) i OPUS12 (UMO-2016/23/B/ST8/00199).

#### Literatura:

1. J.-M. Tarascon, M. Armand, *Nature* 414 (2001) 3592.
2. B. Dunn, H. Kamath, J.-M. Tarascon, *Science* 334 (2011), 928.
3. V. Etacheri, R Marom, R. Elazari, G. Salitra, D. Aurbach, (2011). *Energy & Environmental Science*, 4 (2011) 3243.
4. J. Molenda, *Functional Materials Letters* 4 (2011) 107.
5. J. Molenda, D. Baster, M. Molenda, K. Świerczek, J. Tobola, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 14845.
6. J. Molenda, A. Milewska, W. Zajac, M. Rybski, J. Tobola, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19 (2017) 25697.
7. A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough. *Journal of the electrochemical society* 144.4 (1997) 1188.
8. J. Molenda, W. Ojczyk, J. Marzec, *Journal of Power Sources* 174 (2007) 689.
9. J. Molenda, M. Molenda, "Composite cathode material for Li-ion batteries based on  $\text{LiFePO}_4$  system", in: *Metal, ceramic and polymeric composites for various uses*. ed. J. Cuppoletti. Croatia Intech 2011. Chapter 30, pp. 621.
10. A. Kulka, A. Braun, T.-W. Huang, A. Wolska, M.T. Klepka, A. Szewczyk, D. Baster, W. Zajac, K. Świerczek, J. Molenda, *Solid State Ionics* 270 (2015) 33.
11. J. Molenda, A. Kulka, A. Milewska, W. Zajac, K. Świerczek, *Materials*, 6(5) (2013) 1656.
12. Y. You, A. Manthiram, *Adv. Energy Mater.* (2017) 1701785.



Rys. 7. Krzywe ładowania i rozładowania ogniwa sodowego Na/Na<sup>+</sup>/NaFNM uzyskane w Katedrze Energetyki Wodorowej AGH