

■ Prof. dr hab. inż. Janina Molenda,
Katedra Energetyki Wodorowej, Wydział Energetyki i Paliw, Akademia Górniczo-Hutnicza

Rozwój polskiej technologii ogniw do magazynowania energii

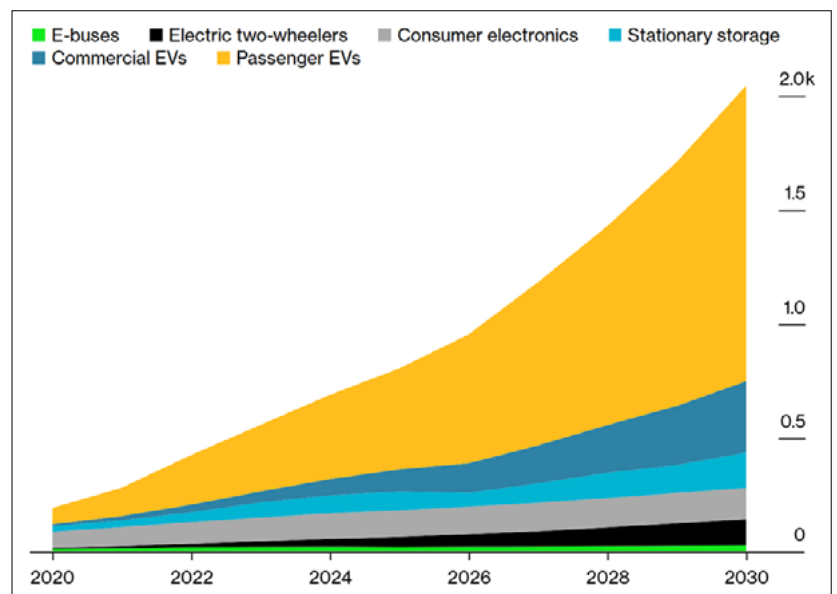
Technologie ogniw litowych są najdynamiczniej rozwijającym się obszarem związanym z magazynowaniem energii elektrycznej. Przewiduje się gwałtowny wzrost rynku ogniw litowych sięgający 1000% w ciągu najbliższych 10 lat. (rys. 1). Samochody elektryczne będą siłą napędową popytu na baterie litowe.

Według najnowszej analizy Bloomberg, do 2030 r. zapotrzebowanie na akumulatory do pojazdów elektrycznych wzrośnie do 3486 GWh. Aktualnie ten sektor jest zdominowany przez Chiny, ale przemysł bateriowy dynamicznie rozwija się również w innych regionach świata. Wzrośnie także znacząco rynek ogniw dla stacjonarnych magazynów energii do magazynowania energii ze źródeł odnawialnych, natomiast udział w rynku przenośnej elektroniki niewiele się zmieni.

Ograniczone globalne zasoby litu już wydają się niewystarczające dla wzrastającego w gigantycznym tempie rynku ogniw litowych, stąd szuka się gwałtownie alternatywnych technologii magazynowania energii elektrycznej w odwracalnych sodowych ogniwach elektrochemicznych pozbawionych pierwiastków krytycznych takich jak kobalt i nikiel. Wg Bloomberg, bez recyklingu baterii na poważną skalę obecne rezerwy surowców nie sprostają skumulowane-

mu zapotrzebowaniu na lit, kobalt i nikiel. Ogniw sodowe to nie jest całkiem nowa alternatywa. Badania nad ogniwami

sodowymi były prowadzone w latach 70 i 80. XX w. równoległe z ogniwami litowymi (obroniłam swoją drugą pra-



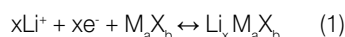
Rys.1. Rozwój rynku ogniw Li-ion. Wykres przedstawia zapotrzebowanie na ogniwa wyrażone w GWh [https://www.bloomberg.com/news/storythreads/2021-09-16/how-far-can-lithium-ion-batteries-go]

cę doktorską w 1984 r. na Uniwersytecie w Bordeaux z ogniw sodowych na bazie Na_xCoO_2 , ponieważ w tym czasie ogniwa litowe wykazywały znacznie lepsze parametry od sodowych - to na nich głównie skupili się badacze. Obecnie obserwuje się gwałtowny powrót do badań nad ogniwami sodowymi, z uwagi na obfite zasoby sodu. Nastąpiło ogromne przyspieszenie w badaniach i już powstały pilotażowe linie produkcji ogniw sodowych i planuje się budowę kilku gigafabryk ogniw sodowych na świecie. Badania pokazują, że można znaleźć wysokonapięciowe bezkobaltowe sodowe materiały elektrodowe o pojemności wyższej niż klasyczny LiCoO_2 , pracujące w oparciu o ten sam mechanizm. Gęstość czerpanego prądu z ogniw sodowych (moc) często jest niższa niż uzyskiwana z ogniw litowych. Wiąże się to z większym rozmiarem jonów sodu w stosunku do litu i ograniczeniami kinetycznymi dla dyfuzji jonów sodu. Zatem z uwagi na większą gęstość mocy i energii na jednostkę masy i objętości zmagazynowaną w ogniwach litowych - pozostaną one wykorzystywane do zasilania samochodów elektrycznych i przenośnej elektroniki. Ogniwa sodowe natomiast mają szansę zastosowania w wielkoskalowych systemach magazynowania energii z farm wiatrowych i słonecznych, a także rozwiązaniach prosumenckich, gdzie maksymalizacja gęstości energii nie jest czynnikiem decydującym.

Jak funkcjonują akumulatory typu Li-ion (Na-ion)?

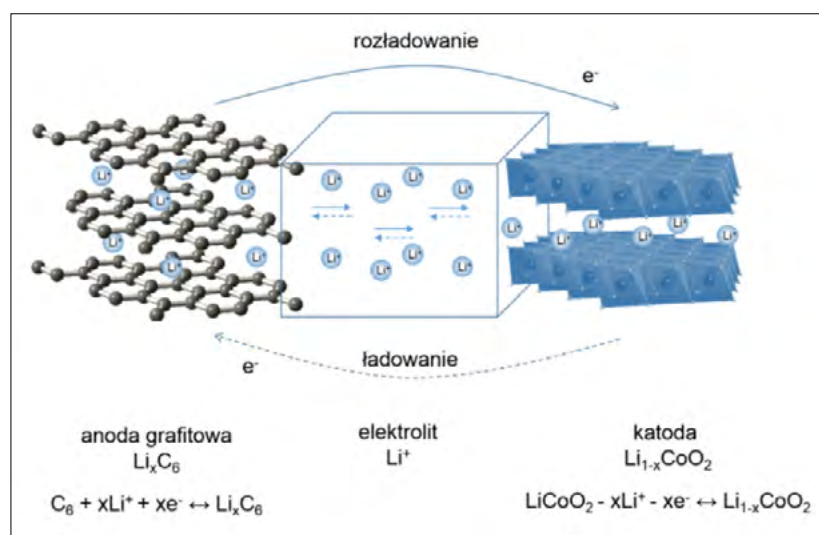
Akumulatory Li-ion wykorzystują zdolność związków metali przejściowych M_aX_b (M =metal przejściowy, $\text{X}=\text{O}, \text{S}$) o strukturze warstwowej lub szkieletowej do odwracalnego wbudowywania znacznych ilości litu (sodu) w ich strukturę krystaliczną w temperaturze pokojowej bez zasadniczych zmian w strukturze. Reakcją interkalacji litu do związków metali przejściowych M_aX_b , która zawsze

przebiega jonowo-elektronowo można zapisać:



W reakcji tej wykorzystuje się energię głębokich poziomów elektronowych typu d w związkach metali przejściowych, które mając wartość kilku eV/atom stwarzają możliwość akumulacji energii o wielkości rzędu kilkuset Wh/kg, co daje możliwość uzyskania źródeł energii o znacznej objętościowej i masowej energii. Rys. 2 przedstawia schematycznie mechanizm pracy komercyjnego ogniwa typu $\text{Li}_x\text{C}_6 / \text{Li}^+ / \text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$.

Zasadniczy parametr ogniw Li-ion (Na-ion), tj. gęstość energii wyrażona na jednostkę masy lub objętości, zależy od siły elektromotorycznej ogniwa i jego pojemności, określa struktura krystaliczna i elektronowa obu materiałów elektrodowych w aspekcie biegnących reakcji w ogniwie (rys. 2). Gęstość czerpanego prądu z ogniwa uwarunkowana jest właściwościami transportu jonowo-elektronowego w obu materiałach elektrodowych. Liczba cykli pracy ładowanie/rozładowanie zależy od procesów zachodzących na granicy faz materiałów elektrody/elektrolit. Bezpieczeństwo użytkowania ogniwa zależy od termicznej i chemicznej stabilności komponentów

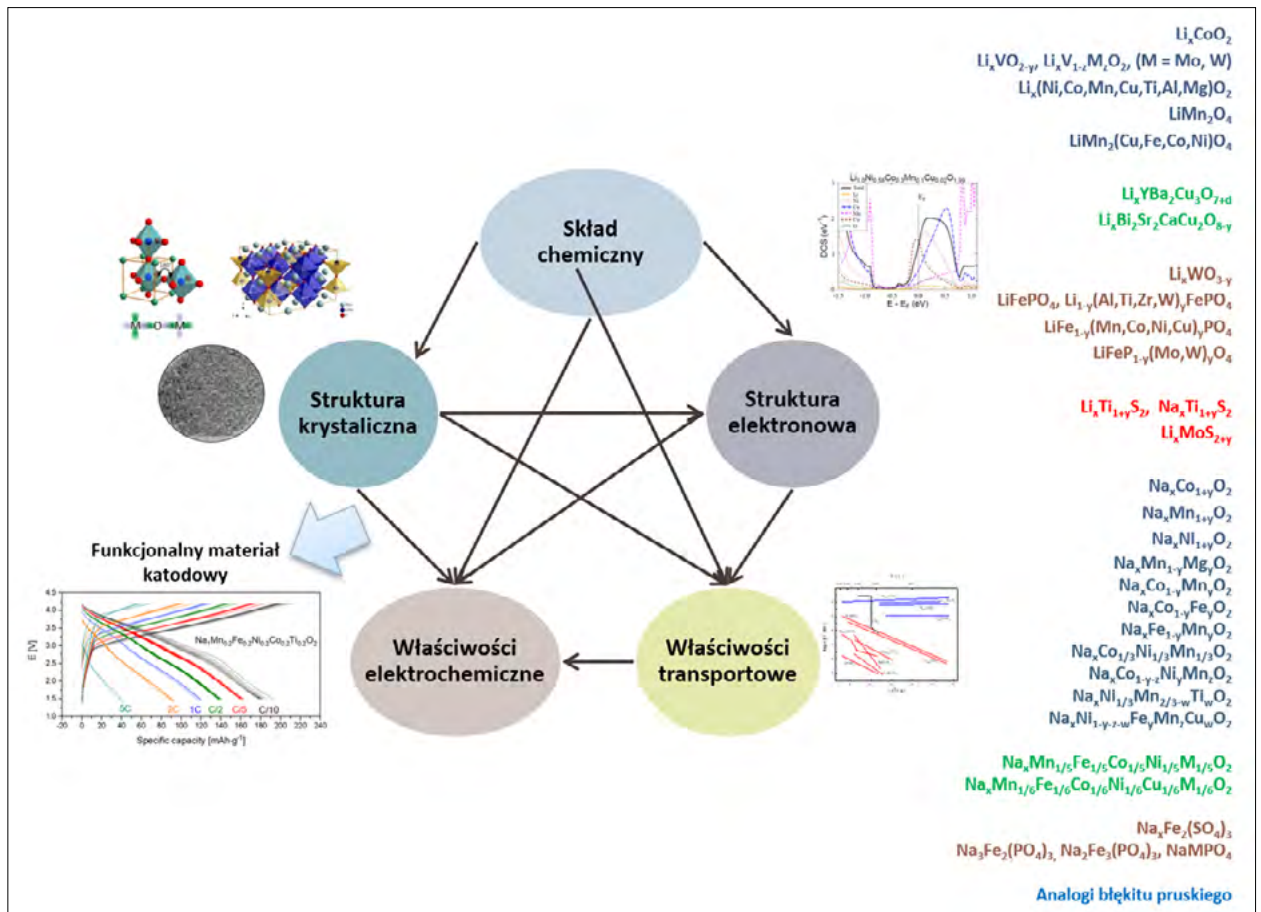


Rys. 2. Schemat działania komercyjnego ogniwa litowo-jonowego $\text{Li}_x\text{C}_6 / \text{Li}^+ / \text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$

W procesie ładowania jony litu są wyprowadzane z materiału katodowego LiCoO_2 poprzez ciekły 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 zalitowanego grafitu poprzez elektrolit i wprowadzane do $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$. Płynące obwodem zewnętrznym elektrody od anody do katody wykonują pracę użyteczną.

Anoda grafitowa nie limituje parametrów użytkowych ogniw litowych. Potencjalne możliwości osiągnięcia wyższych parametrów ogniw tkwią przede wszystkim w doskonaleniu materiału katodowego.

W AGH od 40. lat prowadzę kompleksowe badania szerokiej grupy materiałów katodowych. Wypromowałam 20 doktorów w obszarze ogniw litowych i sodowych oraz zrealizowałam ponad 30 projektów badawczych finansowanych przez NCN oraz kilka projektów międzynarodowych. Prowadzone prze-



Rys. 3. Schemat badań nad opracowaniem funkcjonalnych materiałów elektrodowych do ogniw Li-ion i Na-ion

ze mnie badania (rys. 3), których rezultatem jest ponad 170 publikacji o zasięgu międzynarodowym - doprowadziły do opracowania nowego narzędzia w projektowaniu funkcjonalnych właściwości materiałów dla ogniw litowych i sodowych, bazujące na inżynierii stanów elektronowych. W mojej grupie badawczej opracowano technologie kilku wysokonapięciowych bezkobaltowych materiałów katodowych z grupy warstwowych tlenków metali przejściowych, związków polianionowych oraz wysokoentropowych tlenków metali przejściowych zarówno dla ogniw litowych, jak i sodowych - zabezpieczone patentami krajowymi zagranicznymi.

Równie imponująco przedstawia się dorobek Politechniki Warszawskiej w obszarze elektrolitów dla ogniw litowych i sodowych. Naukowcy z Wydzia-

łu Chemicznego Politechniki Warszawskiej prowadzą unikalne i przetomowe w skali światowej prace dotyczące projektowania, syntezy i badania materiałów dla nowych generacji elektrolitów do baterii Li-ion i Na-ion, opartych o dostępne surowce. Opracowana no-

większeniu gęstości mocy (energii) układu pracującego w szerszym zakresie potencjałów. Wynikiem tych prac jest ponad 100 publikacji cytowanych ponad 6000 razy i ponad 30 patentów (w tym 12 zagranicznych). Praktycznym rezultatem badań jest wdrożenie

„ Ograniczone globalne zasoby litu już wydają się niewystarczające dla wzrastającego w gigantycznym tempie rynku ogniw litowych, stąd szuka się gwałtownie alternatywnych technologii magazynowania energii elektrycznej (...)

wa generacja soli litowych zawierająca aniony Huckla, jako komponentów elektrolitów zmniejsza skutki rozkładu elektrolitu, co prowadzi do poprawy bezpieczeństwa pracy baterii, wydłużenia ich czasu pracy, przy jednoczesnym

w 2018 r. do produkcji przez firmę Arkema nowych soli litowych (drugie na świecie, pierwsze w Europie), zawierających aniony Huckla, jako komponentów elektrolitów używanych w ogniwach litowo-jonowych.

Naukowcy z Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego opracowali i opatentowali szereg technologii materiałowych pozwalających na wytworzenie materiałów katodowych i anodowych do ogniw Li-ion i Na-ion. Te zrównoważone technologie wykorzystują tanie i łatwo dostępne surowce, w tym surowce odnawialne, dzięki czemu niezależniają i zabezpieczają łańcuchy dostaw.

Można podsumować, iż w Polsce istnieje poważny potencjał naukowo-badawczy w obszarze ogniw litowych i sodowych, zabezpieczony patentami. Nasze dokonania i opracowane technologie są konkurencyjne dla Europy i dla świata. Można z ulgą przyjąć, że Europa się wreszcie obudziła. Mając ogromny potencjał naukowy w obszarze elektrochemicznego magazynowania energii praktycznie nie posiadała fabryk produkujących ogniwa litowe. Daleki Wschód o dużo niższym potencjale naukowym posiada 90% produkcji światowej ogniw. Europa dopiero teraz rozumiała że bez baterii, bez możliwości efektywnego magazynowania energii wszystkie kraje europejskie będą miały problemy z utrzymaniem niezależności gospodarczej. W 2017 r. w Brukseli został zawiązany Sojusz na rzecz baterii European Battery Alliance. Przeznaczono na rozwój europejskiej technologii baterii w sumie 2,2 mld euro. Komisja Europejska postrzega produkcję baterii na poziomie Unii Europejskiej jako strategiczny cel i jest przekonana, że kluczowe decyzje biznesowe w tej kwestii muszą zostać podjęte szybko. Zaplanowano budowę 22 fabryk ogniw litowych w Europie o różnej wielkości od 10-30 GWh. W większości będą to narodowe fabryki ze wsparciem Unii Europejskiej. Dominują inwestycje w Niemczech, Francji, Skandynawii. Polska jest białą plamą.

W odpowiedzi na Europejski Sojusz EBA 21 lutego 2018 r. w Ministerstwie Energii powołano Polskie Konsorcjum Elektrochemicznego Magazynowania Energii Polstoren. W skład Konsorcjum

wchodzi jednostki naukowe: Akademia Górniczo-Hutnicza, Politechnika Warszawska, Politechnika Poznańska, Politechnika Gdańska, Uniwersytet Jagielloński, Uniwersytet Warszawski oraz CLAIo. Celem Konsorcjum jest skupienie krajowego potencjału naukowego, dla zintegrowania wspólnych działań w zakresie rozwoju strategicznych dla polskiej gospodarki technologii ogniw litowych i sodowych. Partnerzy konsorcjum dysponują w obszarze magazynowania energii rozwiązaniami i technologiami produktowymi, chronionymi patentami i zgłoszeniami patentowymi polskimi i zagranicznymi. Własna produkcja ogniw litowych i sodowych do magazynowania energii przyniosłaby korzyści dla polskiej gospodarki w wielu jej dziedzinach, gwarantując bezpieczeństwo energetyczne w dobie

będzie kolejnym krokiem w kierunku rozwoju zielonych technologii w Polsce, niestety bez udziału rozwiązań powstałych w polskich uczelniach. Czy stać nas na takie marnotrawienie polskiego potencjału?

Polska posiada zasoby by zbudować własną fabrykę ogniw Na-ion, bazując całkowicie na polskich patentach i własnych technologiach. Mamy do tego odpowiednie surowce i konkurencyjne dla świata technologie, które mogłyby zapewnić niezależność polskiej energetyce oraz wysoką konkurencyjność polskiej gospodarki. Dla magazynowania i bilansowania energii z rozproszonych źródeł OZE najefektywniejszym jest rozwiązanie na bazie ogniw Li-ion lub Na-ion zarówno pod względem niezawodności systemowej, kosztów eksploatacji, jak i bezpieczeń-

” Europa dopiero teraz rozumiała że bez baterii, bez możliwości efektywnego magazynowania energii wszystkie kraje europejskie będą miały problemy z utrzymaniem niezależności gospodarczej

transformacji i strategiczne uniezależnienie od importu. Potencjał rozwiązań naukowo-technicznych Postorenu osiągnął poziom umożliwiający generowanie rozwiązań innowacyjnych w gospodarce.

Co prawda, można zauważyć, iż przemysł bateriowy w ostatnich kilku latach zaczyna się rozwijać na terenie Polski. Inwestycje te jednakże nie korzystają z polskich rozwiązań, tylko z taniej dobrze wykwalifikowanej kadry inżynierskiej. Fabryka baterii LG Energy Solution pracuje korzystając z licencji, jednakże nie uwzględniono strategicznej możliwości udziału polskich rozwiązań w trakcie powoływania inwestycji zagranicznej. Polski rząd nawet udzielił wsparcia finansowego firmie LG Energy Solution. Ostatnia inicjatywa budowy fabryki baterii na terenie Stoczni Gdańskiej przez firmę szwedzką NorthVolt,

stwa operacyjnego i środowiskowego. Jest to rozwiązanie nieporównywalnie efektywniejsze niż magazynowanie energii w wodorze. Dlatego strategicznym celem dla polskiej gospodarki jest rozwój polskiego przemysłu magazynów energii systemu Na-ion wykorzystujących polskie innowacje oparte na technologiach zabezpieczonych/dostępnych surowcowo (eliminacja surowców potencjalnie konfliktowych). Własny, pełny i zrównoważony łańcuch wartości ogniw Na-ion (dostępność, wydobywanie i przetwarzanie surowców, projektowanie i produkcja ogniw, systemy magazynowania, powtórne wykorzystanie, recykling), to gwarancja bezpieczeństwa energetycznego i efektywności energetycznej oraz niezależności od zewnętrznych dostawców dla zapewnienia konkurencyjności gospodarki cyrkularnej. □