

Akumulatory

Wydział SiMR, kierunek IPEiH
III rok I stopnia studiów, semestr V
dr hab. inż. Leszek Niedzicki

**Przyszłość ogniwi.
Nowoczesna chemia ogniwi.**

Poza ogniwa litowo-jonowe

Tak zwane „beyond Li-ion” to ogniwa zwykle prototypowe, eksperymentalne, wszystkie (w obecnej formie realizacji) wymyślone po 1990 roku. W praktyce wszystkie są wciąż w fazie badań, jedynie bliższe lub dalsze od wdrożenia. Niektóre z nich są już produkowane na małą skalę na potrzeby testów i ew. niszowych zastosowań (Na-ion). Wciąż problemem jest jednak utrzymanie ich stabilności i długiego życia (ponad 100 cykli). Ze względu na odległość wdrożenia (i wątpliwość, czy i kiedy się to zdarzy), pominięto tutaj opisy ogniwi opartych na magnezie, wapniu i aluminium.

2

Poza ogniwa litowo-jonowe

W praktyce chodzi o ogniwa:

- Na-ion
- Li-air
- Zn-air
- Li-S
- Na-air

3

Ogniwa sodowo-jonowe

Zasadniczo identyczne co do budowy i zasady działania z ogniwami Li-ion. Różnica, czyli użycie kationu sodu, ma spowodować niższą cenę produkcji. Sód jest wielokrotnie tańszy od litu i powszechnie dostępny na całym świecie. Niestety gęstość energii, nawet teoretyczna, jest wyraźnie niższa od tej w Li-ion. Nie przeszkadza to jednak przewidywanym zastosowaniom (przynajmniej w początkowej fazie wprowadzania na rynek), czyli **grid energy storage** (przechowywanie energii na potrzeby równoważenia lub podtrzymywania sieci elektroenergetycznej). Tam bowiem liczy się przede wszystkim niska cena.

4

Ogniwa sodowo-jonowe

Od ok. 2010 roku prace nad odpowiednimi elektrodami gwałtownie przyspieszyły. Jednak dopiero niedawno (przełom 2015/2016) francuskie instytuty zademonstrowały prototyp fabryczny ogniwa w większej skali (18650) i większej ilości. Ogniwo ma 90 Wh/kg, a więc wyraźnie mniej niż współczesne Li-ion, ale niedużo mniejsze od pierwszych ogniwi Li-ion w latach 90. Podobno wytrzymuje cyklowanie do 2000 razy.

Problemem jest większa średnica kationu sodu (o ok. 25%). Przez to trzeba było szukać nowych (lub przystosować istniejące), a nie jedynie wziąć gotowe rozwiązania z ogniwi Li-ion (na co początkowo liczone).

5

Ogniwa sodowo-jonowe

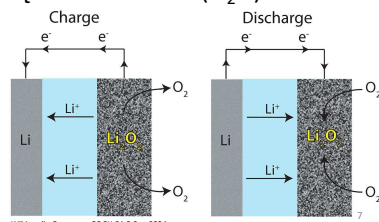
Najpopularniejszymi materiałami do komponentów ogniwi Na-ion (wśród badaczy) są:

- Anoda: hard carbon, ale szeroko bada się inne formy węgla (nanorurki i inne nanostruktury), stosuje się też różne kompozyty węglowe z Sb lub Sn;
- Elektrolit: NaClO_4 w PC lub NaPF_6 w mieszaninach bateryjnych (czyli sodowe wersje elektrolitów dla ogniwi litowych i Li-ion);
- Katoda: sodowe formy tlenków metali przejściowych podobne do tych w Li-ion, np. $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$, tlenki wanadu, także fosforany (z Fe, Cr, Al, Co, Mn, itd.) i krzemiany (np. żelaza); duże nadzieje wiąże się też z domieszkowanym (np. litem) tlenkiem tytanu (TiO_2).

6

Ogniwa litowo-powietrzne

Ogniwa litowo-powietrzne wciąż stanowią przedmiot frustracji naukowców na całym świecie. Ogólna zasada działania jest prosta – powietrze, a konkretnie tlen jest katodą, lit (metaliczny) jest anodą. Lit się utlenia do kationu, tlen redukuje do anionu O_2^{2-} . Tworzy się więc nadtlenek litu Li_2O_2 . Niestety reakcja naturalnie biegnie do końca, a więc do tlenku litu (Li_2O). Tlenku litu nie da się przeprowadzić w czasie ładowania z powrotem do metalicznego litu i czystego tlenu.



Wikimedia Commons CC BY-SA 3.0 na9234

Ogniwa litowo-powietrzne

Aby reakcja chciała zatrzymać się na nadtlenku, a nie na tlenku (do O^{2-} , tworząc Li_2O), potrzebny jest odpowiedni katalizator, z uzyskaniem którego są problemy. Większość katalizatorów prowadzi reakcję do tlenku przynajmniej w pewnym stopniu (lub wręcz jako główny produkt).

Dodatkowym utrudnieniem jest to, że Li_2O_2 jest izolatorem dla elektronów, więc jego tworzenie się na katodzie blokuje działanie ogniwa dość szybko. Prace idą więc w kierunku tworzenia podłoży porowatych, na których nadtlenek osadzał się bardzo cienkimi warstwami, wówczas tworząca się cienka warstewka Li_2O_2 zużywałaby cały lit.

8

Ogniwa litowo-powietrzne

Alternatywnie stosuje się dodatkową warstwę katodową, np. węglową, w której zachodzi reakcja. Jednak w tym rozwiązaniu tak samo elektroda jest blokowana przez powstający na powierzchni Li_2O_2 , jedynie miejsce osadzania się zmienia.

Oprócz problemu tworzenia się Li_2O (zamiast Li_2O_2) jest też kłopot z pozostałymi składnikami powietrza, czyli z azotem, dwutlenkiem węgla i wilgocią, które również reagują z litem (tworząc trwałe, nieprzewodzące i nieodwracalne Li_3N , Li_2CO_3 i $LiOH$). Stąd potrzebne jest też stosowanie membran selektywnych przepuszczających jedynie tlen. Nie jest to jednak proste i w praktyce zawsze niewielkie ilości zanieczyszczeń dochodzą do anody trwale degradując ogniwo.

9

Ogniwa litowo-powietrzne

Równolegle pracuje się nad ogniwami używającymi elektrolitów wodnych, w których produktem zamiast Li_2O_2 byłby $LiOH$. Tu dla równowagi jest problem reaktywności litu metalicznego z wodą. Potrzebny jest więc dodatkowy elektrolit niewodny, nie przepuszczający wody. Oznacza to jednak stosowanie elektrolitów polimerowych lub ceramicznych o kiepskim przewodnictwie i zmniejszające gęstość mocy. Sama obecność dodatkowego komponentu powoduje spadek gęstości energii, czyli obu głównych zalet ogniwa Li-air.

10

Ogniwa litowo-powietrzne

Zastosowanie rozwiązania opartego na elektrolitach wodnych zwiększa wydajność cyklu, gdyż w niewodnych ogniwach sięga on 70%, a tych z elektrolitami wodnymi zbliża się do 90%. Wynika to z braku reakcji ubocznych do tlenku. Dzięki wodzie w dużym stopniu ograniczone są także reakcje uboczne do azotku i węglanu. Tworzący się wodorotlenek jest też przepuszczalny dla jonów i nie blokuje reakcji. Niestety tak jak nadtlenek też nie przewodzi elektronowo.

11