

Ogniwa galwaniczne i paliwowe Wydział Chemiczny, kierunek TCh I rok II stopnia studiów, semestr II

prof. dr hab. Paweł Kulesza
dr hab. inż. Leszek Niedzicki, prof. PW



Politechnika
Warszawska



2

Sprawy organizacyjne

- 20 godzin wykładu + 10 godzin seminarium
- Dwa zaliczenia – na ósmym i na ostatnim wykładzie
- Poprawa (jeśli będzie potrzebna) na ostatnich zajęciach przed sesją
- Prowadzący: prof. dr hab. Paweł Kulesza
współprowadzący: dr hab. inż. Leszek Niedzicki
- Namiary i dane kontaktowe na stronie [www](http://www.leszek.niedzicki@pw.edu.pl)
email: leszek.niedzicki@pw.edu.pl
www: lniedzicki.ch.pw.edu.pl (wykłady w pdf)
konsultacje: terminy na stronie

Treść wykładu

1. Wprowadzenie do technologii chemicznych źródeł prądu
 - przegląd dostępnych technologii
 - omówienie technologii ze względu na problemy materiałowe, parametry działania baterii (ograniczenia), względy środowiskowe, koszty
2. Ogniwa galwaniczne starej generacji
 - Ogniwa kwasowo-ołowiowe
 - Ogniwa nikłowo-kadmowe
 - Ogniwa nikłowo-wodorkowe
 - Ogniwa litowo-jonowe
2. Nowe generacje ogniw litowo-jonowych
 - redukcja kosztownych i trudno dostępnych materiałów (Co, F)
 - ogniwa z wysokonapięciowymi katodami, nowe materiały, ograniczenia ze strony elektrolitu
4. Wprowadzenie do ładowalnych ogniw galwanicznych w erze po ogniwach litowo-jonowych. Przegląd technologii, przesłanki ekonomiczne.
6. Przewidywane kierunki rozwoju chemicznych źródeł prądu

3

Bibliografia

Książki polecane, ale nieobowiązkowe. Polecane dla uzupełnienia wiedzy, powtórzenia materiału, wyjaśnienia teorii w inny sposób. Do zaliczenia wystarczy opanowanie wiedzy przedstawionej na wykładach.

- A. Czerwiński – „Akumulatory, baterie, ogniwa”
- G.A. Nazri, G. Pistoia – „Lithium Batteries”

Uzupełniająca literatura będzie podawana na wykładach – artykuły naukowe, w tym przeglądowe.

4

Ogniwa galwaniczne i paliwowe Wydział Chemiczny, kierunek TCh I rok II stopnia studiów, semestr II

dr hab. inż. Leszek Niedzicki, prof. uczelni

Przegląd chemicznych źródeł prądu



Politechnika
Warszawska



6

Przechowywanie energii

Od największej do najmniejszej skali stosowania:

- Elektrownie szczytowo-pompowe
- Termiczne (stopiona sól lub oleje mineralne)
- Paliwo do ogniw paliwowych (fuel cells)
- Ogniwa galwaniczne (akumulatory)
- Superkondensatory (EDLC, hybrydowe)
- Ogniwa przepływowe (flow cells)
- Bezwładniki (koła zamachowe – flywheels)
- Sprężone powietrze (CAES) lub inne gazy

Przechowywanie energii

Od największej do najmniejszej skali stosowania:

- Elektrownie szczytowo-pompowe
- Termiczne (stopiona sól lub oleje mineralne)
- Paliwo do ogniw paliwowych (fuel cells)
- Ogniw galwaniczne (akumulatory)
- Superkondensatory (EDLC, hybrydowe)
- Ogniw przepływowe (flow cells)
- Bezwładniki (koła zamachowe – flywheels)
- Sprężone powietrze (CAES) lub inne gazy

7

Ogniw galwaniczne

Wszelkie chemiczne źródła energii, w których w wyniku reakcji utleniania-redukcji dochodzi do przepływu elektronów przez zewnętrzny obwód ale nie mają struktury otwartej i nie mają źródła paliwa lub innego materiału obiegu.

Podstawowy podział na ładowalne (wtórne) i nieładowalne (pierwotne). Nieładowalne ogniw zwykle nie przekraczają pojemności kilku Wh i nie są używane w magazynach energii na dużą skalę. Zespoły ogniw ładowalnych do zastosowań energetycznych mają skalę nawet ponad 100 MWh.

8

Ogniw galwaniczne

Do podstawowych istniejących na rynku ogniw ładowalnych należą:

- ogniw kwasowo-ołowiowe
- ogniw niklowo-kadmowe (w zaniku)
- ogniw niklowo-wodorkowe
- ogniw litowo-jonowe (wraz ze wszystkimi podtypami) – główny typ akumulatorów używany we wszystkich nowych zastosowaniach poza akumulatorami rozruchowymi do samochodów o napędzie spalinowym

9

Ogniw Li-ion

Ogniw litowo-jonowe (Li-ion) dzielą się na podtypy i generacje zależnie od materiału anodowego i katodowego.

Głównym podziałem ze względu na praktyczne zastosowanie to podział na high power (wysoka gęstość prądu) i high energy (wysoka gęstość energii). W języku polskim najczęściej mówi się odpowiednio o bateriach modelarskich (high power) i o wysokiej pojemności (high energy).

10

Ogniw Li-ion

Podstawowe używane anody w ogniwach Li-ion używane w praktyce:

- grafit,
- hard carbon,
- LTO ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, tytanian),
- kompozyty węglowo-krzemowe.

11

Ogniw Li-ion

Podstawowe katody w ogniwach Li-ion:

- LCO (CoO_2 , tlenek kobaltu),
- NMC ($\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$, tlenki mieszane niklowo-manganowo-kobaltowe, typowe stosunki to 1:1:1, 5:3:2, 4:2:2, 6:2:2),
- LFP (FePO_4 , fosforan żelazowo-litowy),
- LMO (MnO_2 , tlenek manganu w formie spinelu),
- NMO ($\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$, tlenki mieszane niklowo-manganowe, typowe stosunki to 1:1, 1:2, 2:1).

12

Ogniwa Li-ion

Badane anody pod kątem użycia w ogniwach Li-ion:

- krzem (w formie nanokrzemu) – ogniwa generacji 4a,
- krzem pokrywany (np. węglem) – ogniwa generacji 4a,
- lit metaliczny - ogniwa generacji 4b.

Badane katody pod kątem użycia w ogniwach Li-ion:

- NMC o składzie 8:1:1 lub nawet 9:0,5:0,5,
- żelazokrzemiany (FeSiO_4),
- manganokrzemiany (MnSiO_4),
- manganofosforany (MnPO_4),
- siarka – ogniwa generacji 5, lub niezależnie ogniwa Li-S.

13

Paliwo do ogniw paliwowych

Ogniwa paliwowe to ogniwa generujące energię elektryczną w wyniku reakcji redoks na elektrodach w wyniku zużywania paliwa, które może ulegać tym reakcjom. Paliwo najczęściej jest zużywane w całości (jednoskładnikowe) i w większości reakcja jest nieodwracalna w ramach metod elektrochemicznych (wyjątkiem wodór).

Jeśli mówimy o przechowywaniu energii w formie paliwa do ogniw paliwowych to może to być dowolne paliwo, które można wygenerować w wyniku użycia energii elektrycznej, najlepiej w ramach odwrócenia działania ogniwa. W praktyce ograniczenie do wodoru (najczęściej jako produkt elektrolizy wody lub odwrócenia działania ogniwa paliwowego).

14

Paliwo do ogniw paliwowych

Jeśli mówimy ogólnie o paliwach do ogniw paliwowych, to może to być również wodór (jeśli jest produktem nie elektrochemicznym, np. z reformingu gazu ziemnego – a to jest 96% produkcji światowej wodoru), metan, metanol, etanol, aldehyd octowy, amoniak, borany, gaz syntezowy i wiele innych.

Większość tych paliw może być również spalana, ale wydajność ogniw paliwowych przewyższa wszystkie metody spalania.

15

Ogniwa przepływowe

Są to ogniwa galwaniczne używające do działania katolitu i anolitu (anody i katody jako zawiesiny/roztwory w elektrolicie) reagujące ze sobą poprzez specjalną membranę (odpowiednik separatora w ogniwach tradycyjnych). W praktyce anolit i katolit to dwa paliwa (wieloskładnikowe), gdyż pojemność ogniwa przepływowego zależy tylko ilości anolitu i katolitu (można go wymieniać, dodawać w trakcie działania, itd.).

O gęstości prądu decyduje powierzchnia membran. Wadą jest duża ilość pneumatyki i ruchomych części oraz ograniczenia w pozyskiwaniu komponentów. Zaletami są tanie powiększanie pojemności i (zwykle) niepalność.

16

Superkondensatory

Kondensatory to urządzenia przechowujące energię w formie ładunku elektrostatycznego na okładkach oddzielonych dielektrykiem. W praktyce do przechowywania energii na skalę przemysłową stosowane są superkondensatory. Przechowują one ładunek na rozbudowanych strukturach (zwykle węglowych, ale także ceramicznych i innych), w których funkcje dielektryka i okładek pełni warstwa podwójna na elektrodach (EDLC), przy czym czasem łączy się tą metodą z przechowywaniem jonów (s. hybrydowe). Skala do 1 kWh (10-20 Wh/kg). Główne wady to koszt i mała gęstość energii. Zaletą jest ogromna gęstość prądu oraz niemal nieskończone życie (w cyklach i w czasie).

17

Nowe generacje ogniw galwanicznych

- Nowe generacje Li-ion (4a, 4b, 5), w tym nowe materiały anodowe, katodowe i/lub elektrolit stały (ew. żelowy),
- Li-S (lit-siarka),
- Li-air (lit-powietrze),
- Na-ion, Na-S, Na-air,
- Mg-ion, Mg-S,
- Al-ion, Zn-air (wielorazowe), etc.

18