



Od baterii z Bagdadu do nowoczesnych ogniw paliwowych

Sławomir Domagała

Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej
Uniwersytet Łódzki, Wydział Chemii,
91-403 Łódź, ul. Tamka 12

slawomir.domagala@chemia.uni.lodz.pl

wprowadzenie ...

- *Technologia akumulatorów to jeden z tych obszarów, w którym uzyskuje się wiele obiecujących wyników badań, ale bardzo niewiele w postaci produktów komercyjnych.*
- *Akumulatory **litowo-jonowe** stanowią awangardę nowoczesnych systemów magazynowania energii.*
- *Producenci litu w ostatnich latach ostrzegali, że świat może wkrótce stanąć w obliczu niedoboru litu, prawdopodobnie już w 2025 roku.*
- *Już wkrótce może się to zmienić dzięki akumulatorom **sodowo-jonowym**, które są bezpieczniejsze, trwalsze i tańsze w produkcji w porównaniu z konwencjonalnymi akumulatorami litowo-jonowymi.*



Produkcja litu i rezerwy w tonach

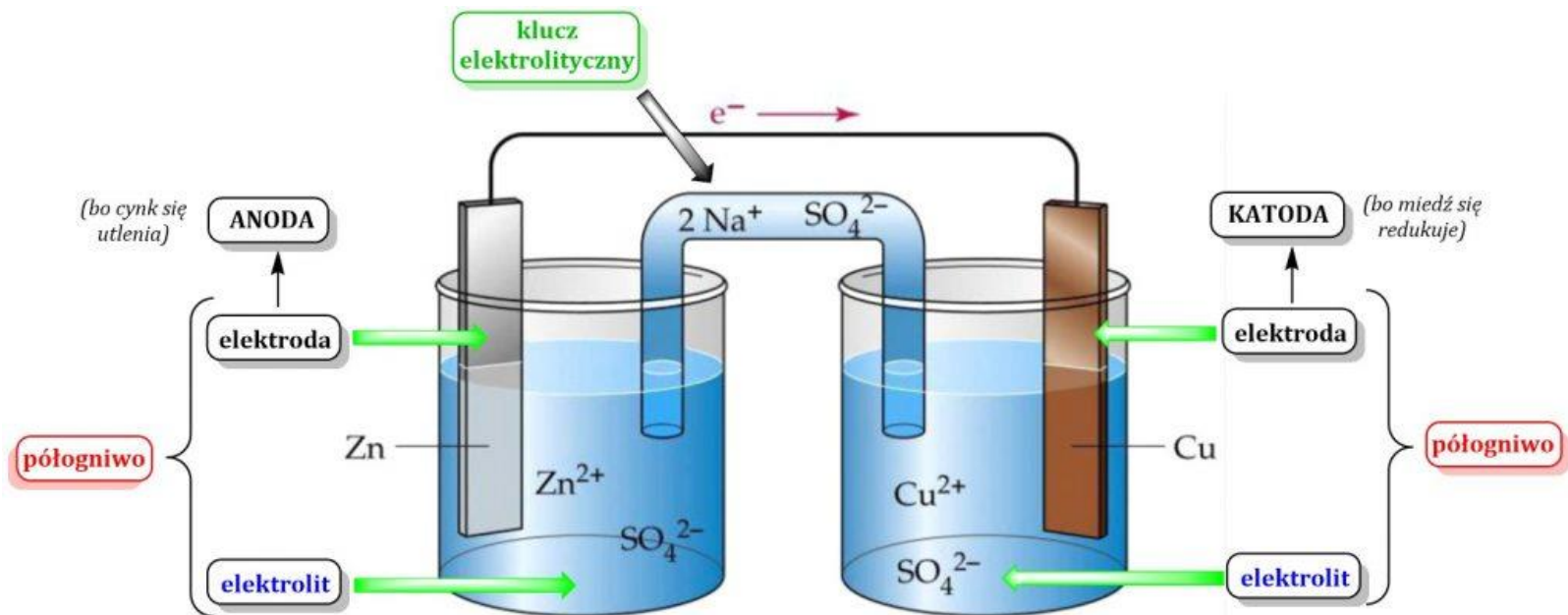
Państwo ▲	Produkcja ⇅	Rezerwy ^[41] ⇅
Argentyna	2900	850 000
Australia	13 000	1 500 000
Brazylia	400	48 000
Chile	12 900	7 500 000
Chiny	5000	3 500 000
Portugalia	570	60 000
Świat	34 000	13 500 000
Zimbabwe	1000	23 000

*Największe rezerwy litu zawiera obszar **Salar de Uyuni** w **Boliwii**, którego zasoby szacuje się na 5,4 miliona ton litu.*

Litowy Trójkąt
– Chile, Argentyna i Boliwia

trochę teorii ...

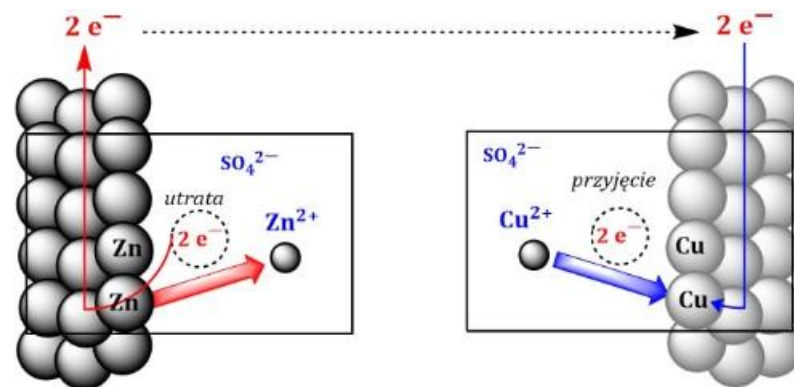




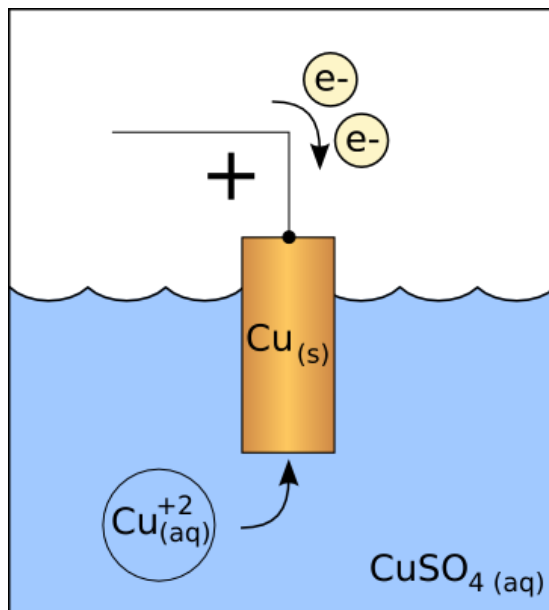
Ogniwo galwaniczne

układ dwu elektrod (**półogniw**) zanurzonych w elektrolicie, zamieniający bezpośrednio **energię chemiczną** na energię **elektryczną prądu stałego**

proces ten następuje w wyniku reakcji elektrochemicznych (tzn. reakcji chemicznych z oddawaniem lub przyłączaniem elektronów)



Półogniwo - układ, w którym istnieje **stan równowagi** pomiędzy **dwoma różnymi** co do stopnia utlenienia **formami tej samej substancji**

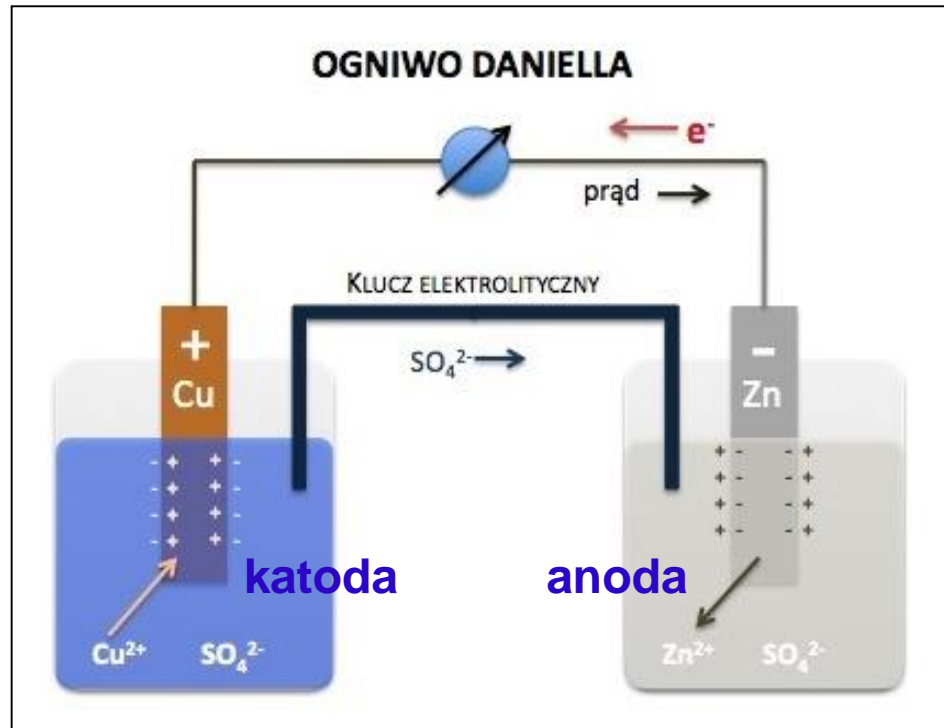


Na powierzchni metalu ustala się stan równowagi

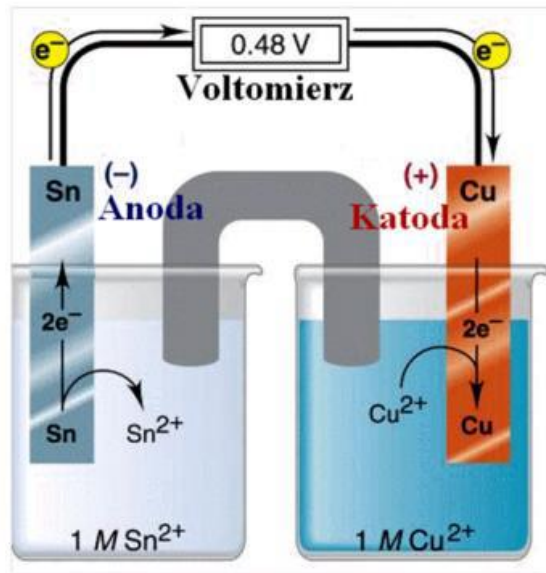


Ogniwo galwaniczne

- ogniwo posiada dwa bieguny:
 - "+" katoda
 - "-" anoda
- na **ujemnym biegunie** baterii zbierają się elektrony
- jeżeli połączymy przewodem biegun ujemny z dodatnim - **elektrony będą przemieszczać się z bieguna ujemnego do dodatniego**
- **prąd płynie w stronę przeciwną!**



OGNIWO GALWANICZNE



ANODA
(-)

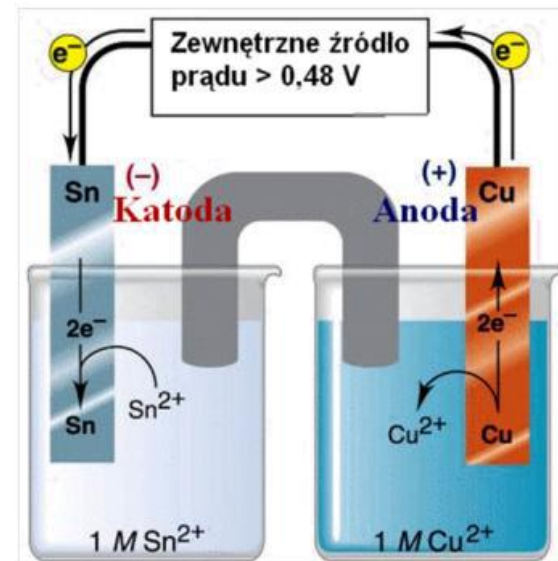
Reakcja utleniania
 $\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}^{2+} + 2\epsilon$

KATODA
(+)

Reakcja redukcji
 $\text{Cu}^{2+} + 2\epsilon \rightarrow \text{Cu}$



ELEKTROLIZER

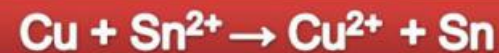


ANODA
(+)

Reakcja utleniania
 $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\epsilon$

KATODA
(-)

Reakcja redukcji
 $\text{Sn}^{2+} + 2\epsilon \rightarrow \text{Sn}$



Schemat przedstawiający działanie oraz reakcje elektrodowe podczas elektrolizy oraz pracy ogniwa.

Zapis schematu ogniwa - konwencja sztokholmska

1. W zapisie schematu ogniwa:

po prawej stronie - umieszczamy elektrodę, na której zachodzi proces redukcji - **katodę**
po lewej stronie - umieszczamy elektrodę, na której zachodzi proces utlenienia - **anodę**

(-) anoda | roztwór anodowy || roztwór katodowy | katoda (+)

| - oznacza granicę faz

|| - oznacza klucz elektrolityczny

| - oznacza membranę półprzepuszczalną

składniki danej fazy wymieniamy kolejno oddzielając je przecinkami
dla faz gazowych podaje się ciśnienia cząstkowe składników,
dla roztworów podaje się stężenia

2. **SEM ogniwa** oblicza się odejmując **od potencjału elektrody PRAWIEJ** (katody) **potencjał elektrody LEWEJ** (anody)

$$\text{SEM} = E_p - E_L$$

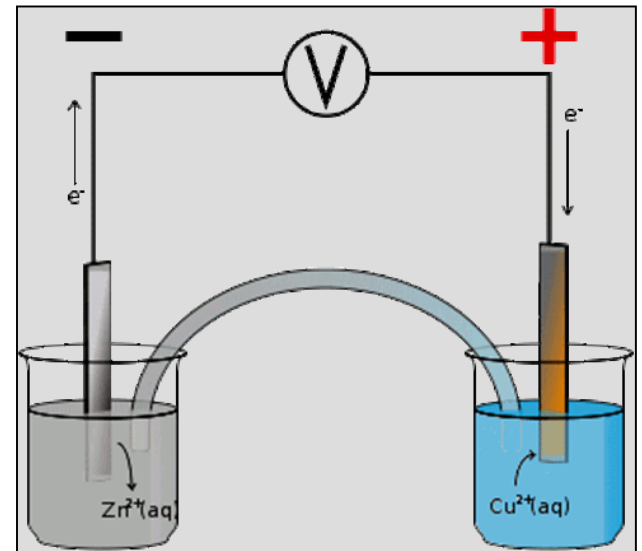
3. Jeśli tak obliczona **SEM > 0** to proces w ogniwo **jest samorzutny**

Siła elektromotoryczna ogniwa - SEM

jest to **graniczna wartość różnicy potencjałów elektrycznych** między elektrodami ogniwa galwanicznego w warunkach, **gdy ogniwo jest w stanie równowagi**, tzn. **gdy przez ogniwo nie płynie prąd elektryczny** (ogniwo otwarte)

$$\text{SEM} = E_{\text{katody}} - E_{\text{anody}}$$

- **źródłem SEM** są reakcje przebiegające w półogniwach
- **SEM** zależy od:
 - aktywności jonowej składników półogniw,
 - temperatury i ciśnienia
- **katoda** charakteryzuje się zawsze **wyższym potencjałem**



Potencjał red-oks półogniwa

potencjał red-oks półogniwa można obliczyć za pomocą równania Nernsta:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{utl}}}{a_{\text{red}}}$$

E^0 - potencjał standardowy (wielkość charakterystyczna dla danego układu),

R - stała gazowa, $8.314 \text{ J/mol} \times \text{K}$

T - temperatura w skali Kelvina,

F - stała Faraday'a (96450 C),

n - liczba elektronów przenoszonych w reakcji red-ox.

po podstawieniu stałych liczbowych i zamianie \ln na \log otrzymujemy:

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{a_{\text{utl}}}{a_{\text{red}}}$$

gdym: $a_{\text{utl}} = [\text{utl}]$
i $a_{\text{red}} = [\text{red}]$

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{utl}]}{[\text{red}]}$$

Podział ogniw

kryterium podziału: samorzutny lub wymuszony przebieg procesu

ELEKTROLIZERY

Procesy elektrodowe nie są samorzutne –
są wymuszane przepływem prądu z zewnętrznego źródła napięcia

OGNIWA GALWANICZNE:

Procesy elektrodowe przebiegają samorzutnie
układ dwu półogniw, w których kosztem energii chemicznej powstaje
energia elektryczna

Podział ogniw

kryterium podziału: możliwość regeneracji

Ogniwa dzielimy na pierwotne i wtórne.

- **Pierwotne**
po wyczerpaniu nie nadają się do dalszego użytkowania,
np. *ogniwo Lecklanche'go*
- **Wtórne**
można regenerować przez ładowanie
np. *akumulatory*

Podział ogniw

inne kryteria:

- ***rodzaj elektrolitu:***

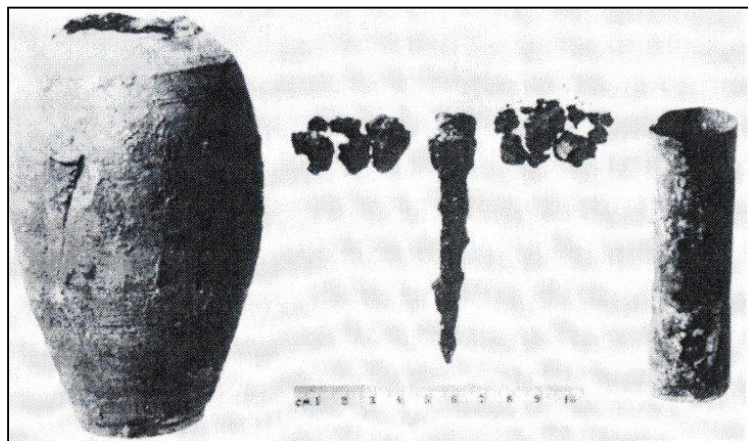
ogniwa dzielimy na kwasowe i zasadowe

- ***rodzaj materiału elektrodowego***

metaliczne: Cu, Zn, Pb, Ni, Cd, Hg, Ag, Li

węglowe/grafitowe: C, PG, HOPG, GC

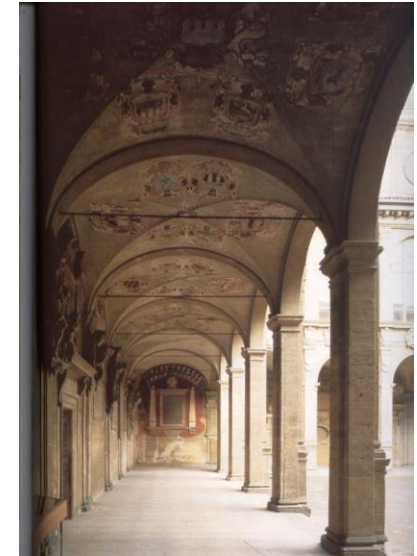
... trochę historii ogniw galwanicznych

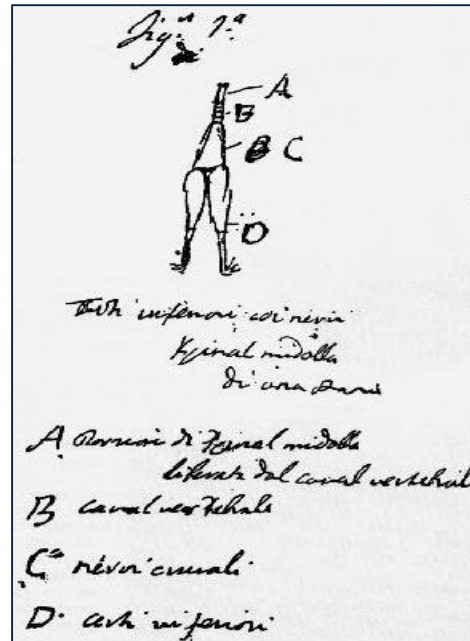
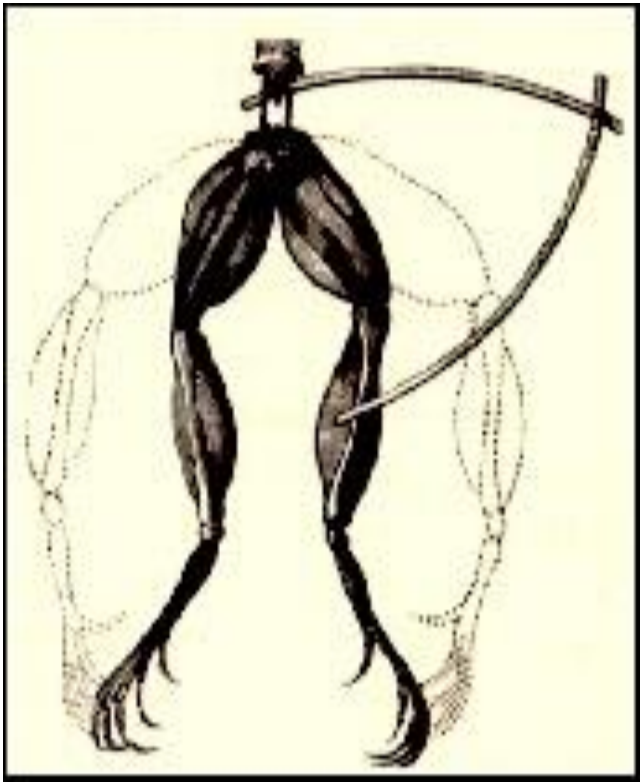




Luigi Galvani (1737-1798)

- *Włoski lekarz, fizyk i fizjolog.*
- *Profesor Uniwersytetu w Bolonii.*
- *Prekursor badań elektrofizjologicznych.*





*Strona z notatnika
Galvaniego*

W 1786 roku Galvani dokonał słynnego odkrycia

przy jednoczesnym dotknięciu mięśnia wypreparowanej kończyny żaby dwoma różnymi metalami - połączonymi ze sobą jednym końcem - **mięsień kurczy się**



Pierwsze ogniwa galwaniczne

(ogniwa kwasowe)



- Volty
- Zamboniego
- Daniela
- Bunsena
- Westona
- Plantego
- Leclanchego

Ogniwo Volty

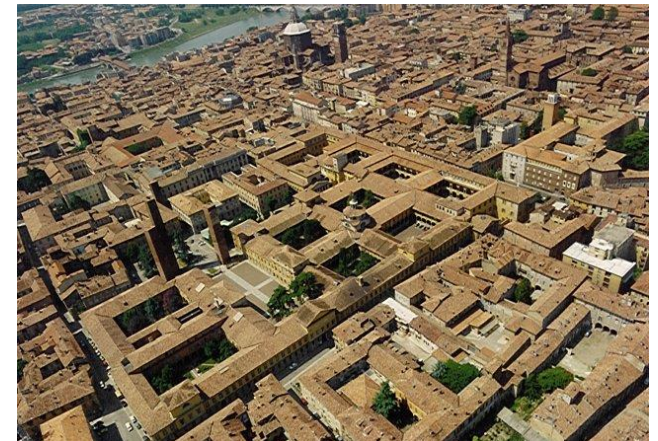


Pila di Volta



Alessandro Volta (1745-1827)

- *fizyk, profesor na uniwersytetach w Como i Pavii we Włoszech.*
- *jako pierwszy zbudował ogniwo galwaniczne.*





Zrekonstruowany gabinet A. Volty na Uniwersytecie w Pawii



Tempio Voltiano - Mauzoleum A. Volty w Como



Banknoty włoskie z wizerunkiem A. Volty

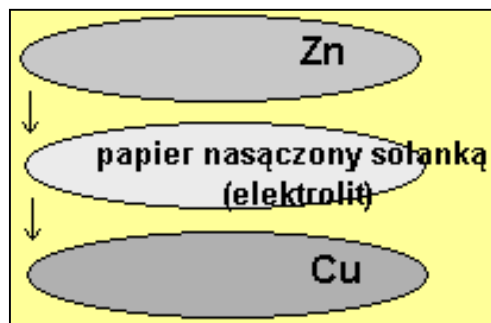
Ogniwo Volty $U = 1,1 V$

blaszki Zn i Cu zanurzone
w wodnym roztworze H_2SO_4

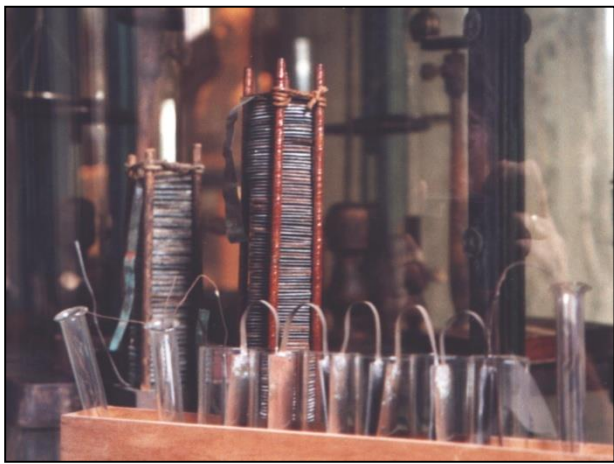


Anoda (-) $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$

Katoda (+) $2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\uparrow$



Pila di Volta



Alessandro Volta prezentuje ogniwo Napoleonowi

(obraz G. Bertiniego z 1897 r.)
muzeum Volty w Como



- 1801 r. - w Paryżu Volta zademonstrował swój wynalazek przed Napoleonem
- w dowód uznania Volta został hrabią i senatorem Królestwa Lombardii
- 1881 r. - dla uczczenia jego pamięci jednostkę napięcia nazwano od nazwiska A. Volty

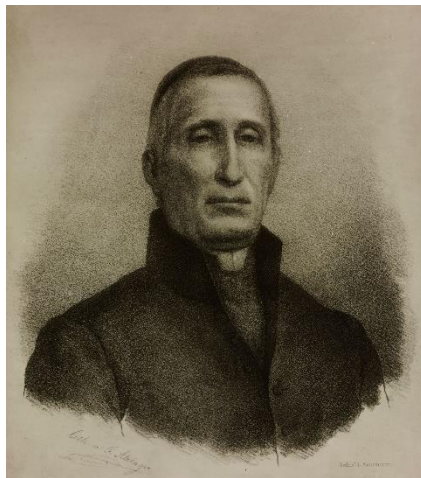
Ogniwo Zamboniego



Giuseppe Zamboni

1776 – 1846, ur. i zm. w Wenecji)

fizyk na Uniwersytecie w Veronie

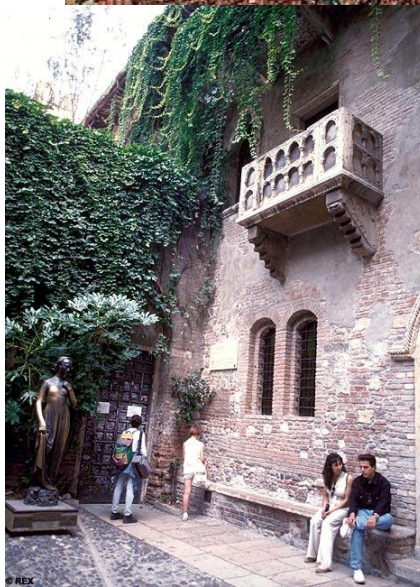


Venezia

a



Verona



Stos Zamboniego (tzw. suchy stos Duluc)

rodzaj "baterii elektrostatycznej"

- papierowe dyski powleczone folią Ag lub Zn z jednej strony oraz MgO z drugiej
- jako „lepiszcze” stosowano miód
- generuje:
 - napięcia rzędu kilku tysięcy voltów
 - ale natężenie prądu jest tylko rzędu nanoamperów
- w latach 80tych XX wieku stosowane lampach kineskopowych

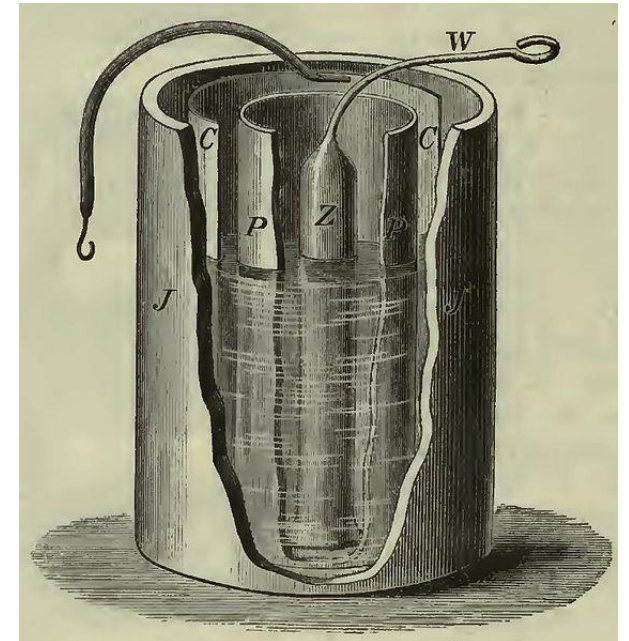


Dyski ok 20 mm średnicy są składane w stosy, po kilka tysięcy warstw, a następnie skompresowane w szklanej tubie

- oxfordzki dzwonek elektryczny od 1840 roku jest zasilany stosami Zamboniego, stworzony przez profesora fizyki Roberta Walkera
- Bateria nie wymaga wymiany, napędzany przez nią zegar został wystawiony w laboratorium Clarendon



Ogniwo Daniella



John Frederic Daniell

(1790 – 1845)

chemik i fizyk angielski

oprócz ogniwa, wynalazł higrometr i barometr wodny



Chapel on the Strand Campus



[The Maughan Library on Chancery Lane is the College's main library](#)

Ogniwo Daniella $U = 1,103 V$

- płytka Zn zanurzona w $ZnSO_4$
- płytka Cu zanurzona w roztworze $CuSO_4$

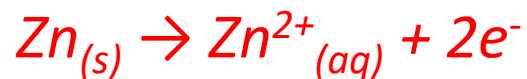


oba półogniwa nie stykają się ze sobą bezpośrednio
są połączone kluczem elektrolitycznym -
najczęściej wykonanym z roztworu KCl w agarze

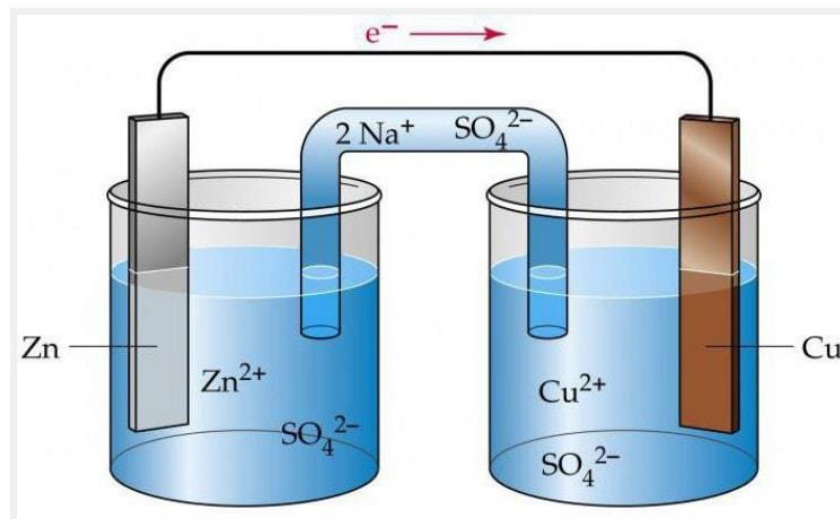
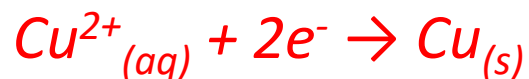
klucz elektrolityczny:

- zapobiega mieszaniu się roztworów elektrolitów
- zapobiega gromadzeniu się nadmiaru ładunku

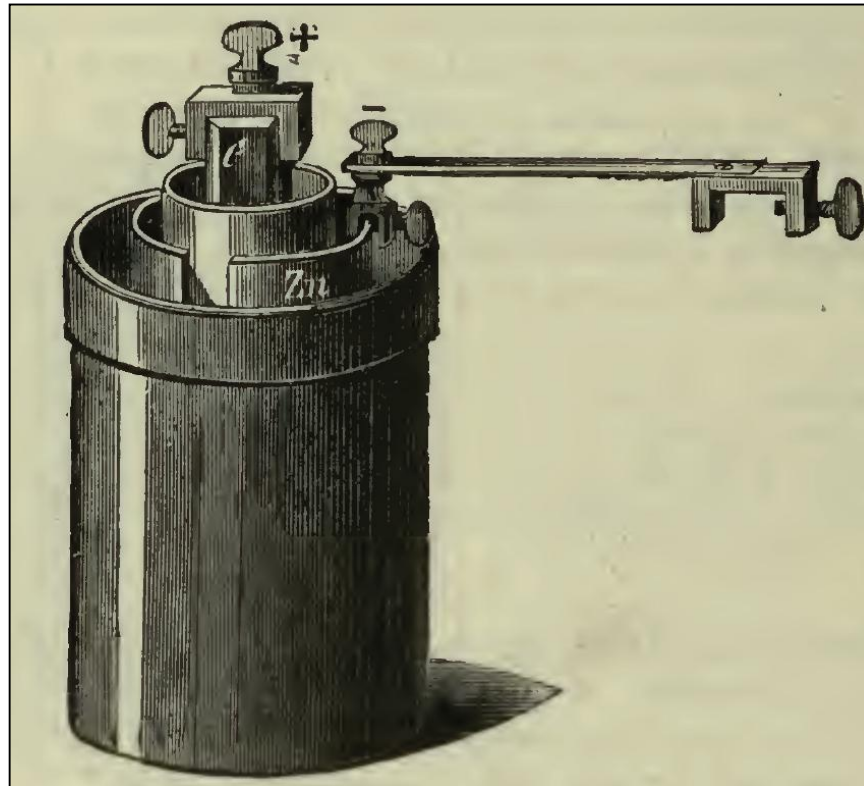
na anodzie:



na katodzie:



Ogniwo Bunsena



Ogniwo Bunsena (1841) $U = 1,7 \text{ V}$

A (katoda) - ceramiczne naczynie,
w którym znajduje się cylindryczna **płytką cynkowa (Zn)**

B (anoda) - wewnątrz katody umieszczone jest ceramiczne naczynie, w
którym jest **grafitowy pręt**

Ceramika wewnętrznego naczynia jest porowata,
zapewnia przepływ prądu
ogranicza mieszanie elektrolitu z depolaryzatorem

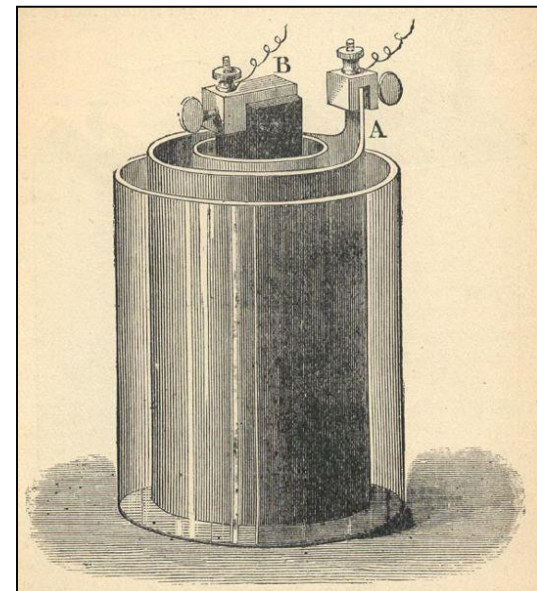
elektrolit - roztwór H_2SO_4 (10%)

depolaryzator elektrody węglowej - HNO_3

anoda $\text{Zn}_{(s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + 2e^-$ $E = -0.76 \text{ V}$

katoda $\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e^- \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$ $E = 0.96 \text{ V}$

$3\text{Zn} + 8\text{H}^+ + 2\text{NO}_3^- \rightarrow 3\text{Zn}^{2+} + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$ $E = 1.72 \text{ V}$



*W procesie utleniania Zn na
anodzie i redukcji HNO_3 na
katodzie wytwarza się
bezbardwy **NO***

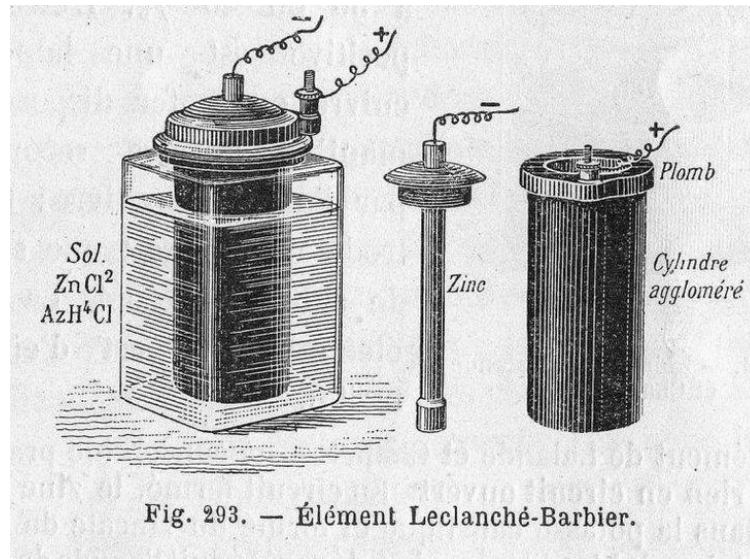
*i szybko przekształca się w
kontakcie z powietrzem w
brunatny **NO₂***

Niedoskonałości pierwszych ogniw galwanicznych

1. zbieranie się na elektrodzie miedzianej pęcherzyków H_2 , które zmniejszały jego reagującą powierzchnię
2. wytrącanie się osadu $ZnSO_4$ na płytce Zn
3. stały wzrost oporu wewnętrznego ogniwa i zmniejszenie napięcia na jego biegunach

Rozwiązaniem tych problemów zajął się -
francuski chemik, Georges Leclanché

- zastąpił on płytkę Cu - **prętem grafitowym**
- pozostawił **Zn** jako **biegun ujemny**
- jako elektrolitu użył stężonego roztworu **NH₄Cl**



Ogniwo Leclanché



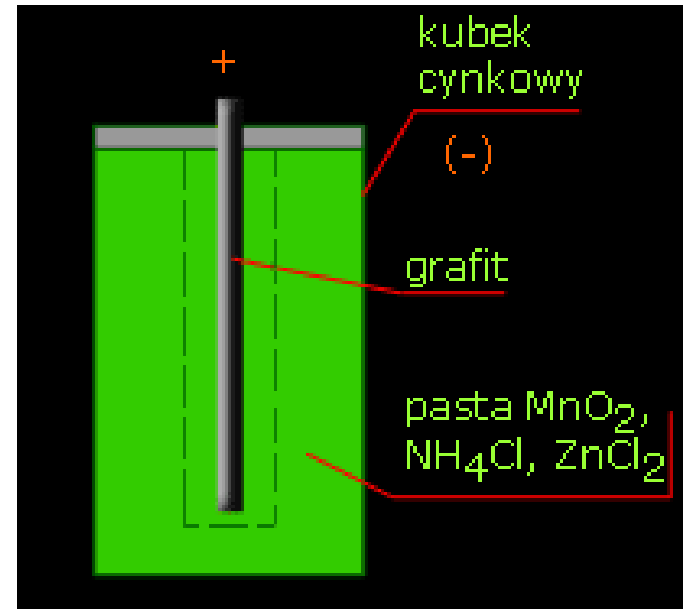


Georges Leclanché (1839-1882),
chemik francuski,
ukończył Oxford i École Centrale Paris



*laboratorium Leclanché'go
rue de Bellefond / rue de Laval
w Paryżu*

ogniwo Leclanche U= 1,7 V



- biegunem ujemny

obudowa Zn

- biegun dodatni

pręt grafitowy w MnO_2

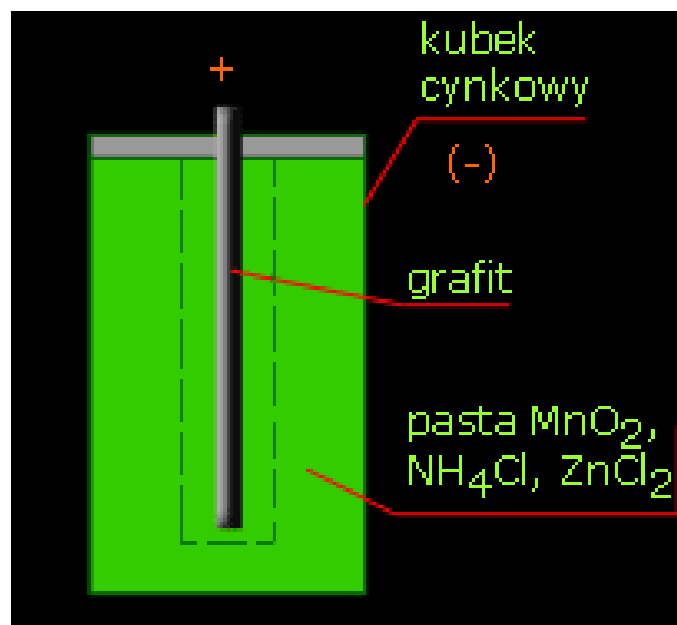
- elektrolit

pasta NH_4Cl , ZnCl_2 , H_2O i ziemia krzemkowa

Anoda (elektroda Zn)



Katoda (elektroda węglowa):
redukcja jonów amonowych



powstający **amoniak** jest wiązany przez Zn^{2+}



powstający H_2 jest wiązany przez MnO_2 , który pełni rolę depolaryzatora



Ogniwo Westona



Edward Weston

1850 – 1936 angielski chemik

Oswestry, (hr. Shropshire) Wielka Brytania



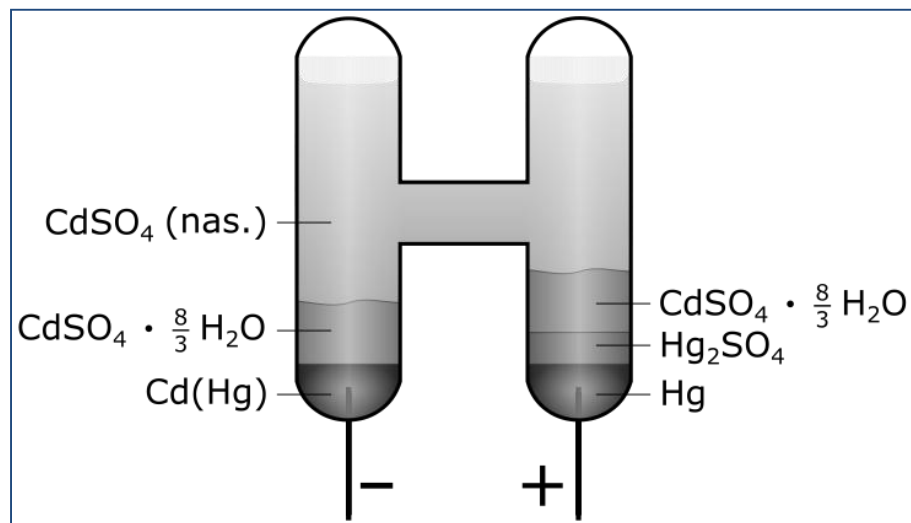
Ogniwo Weston

$$E = 1,0185 - 1,0187 \text{ V}$$

elektroda dodatnia – Hg

elektroda ujemna - amalgamat Cd

elektrolit - nasycony roztwór CdSO_4



- nad rtęcią znajduje się pasta z Hg_2SO_4 utarta z CdSO_4 oraz z Hg
- w obu rurkach znajdują się także kryształy CdSO_4
- całość wypełniona jest wodnym roztworem CdSO_4
- przewężenia zapobiegają przemieszczaniu się roztworów

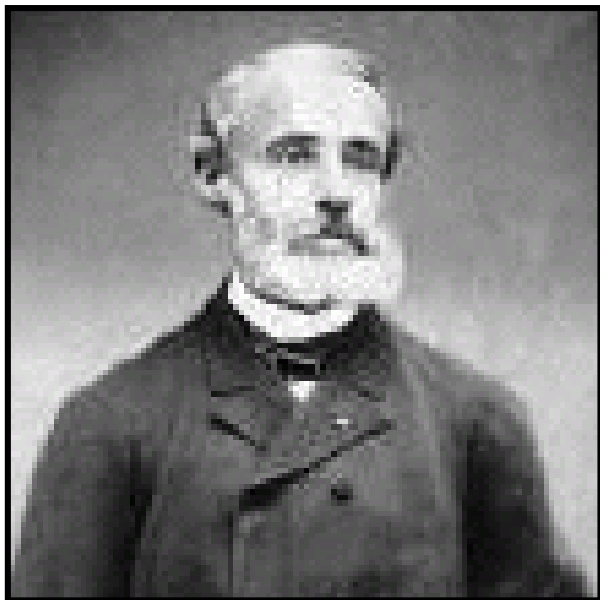
Ogniwo Westona - zastosowanie

wzorzec jednostki miary napięcia elektrycznego



Akumulator Planté



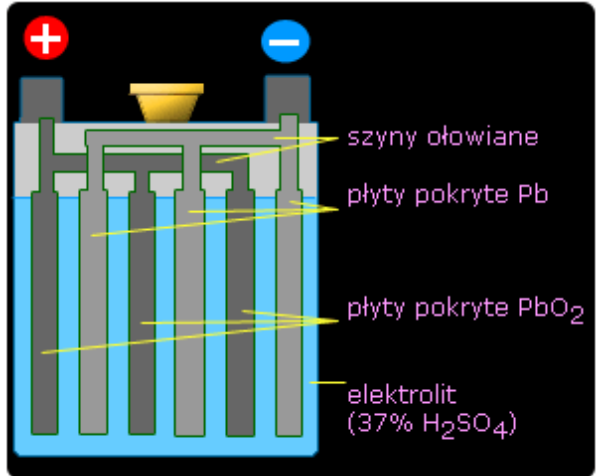
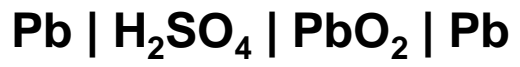


Raymond Gaston Planté (1834-1889)
fizyk i chemik francuski

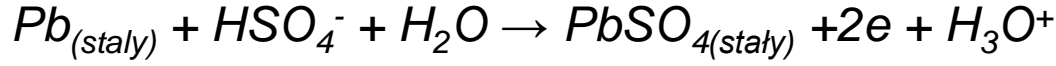


AKUMULATOR OŁOWIOWY E = 2,23 V

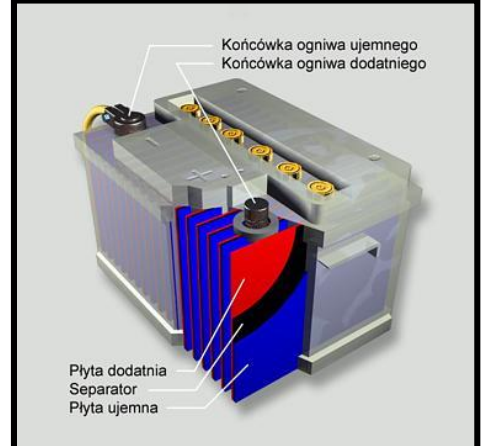
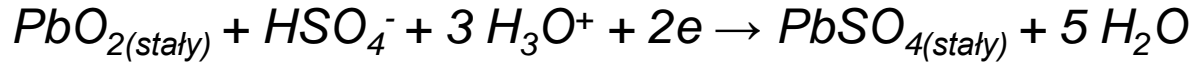
odnawialne źródło prądu elektrycznego



ANODA:

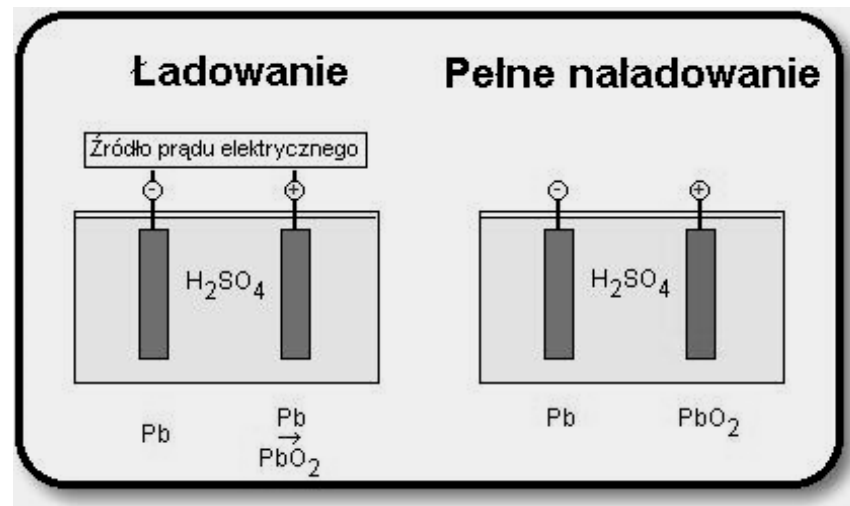


KATODA:



SEM akumulatora ołowiowego:

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a^2_{H_2O}}{a^4_{H^+} a^2_{SO_4^{2-}}} =$$
$$= E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H_2SO_4}}{a_{H_2O}}$$



pierwsze ładowanie akumulatora:

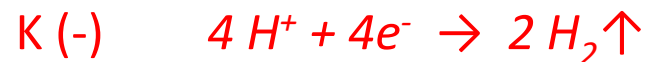
na anodzie:

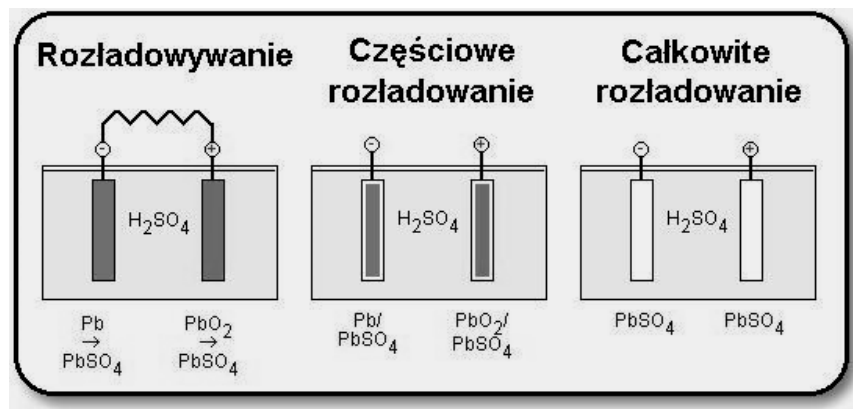


- elektroda pokrywa się stopniowo osadem PbO₂
- obfite wydzielanie się gazu na anodzie, jest oznaką naładowania akumulatora:



na katodzie ulegają redukcji kationy wodorowe:



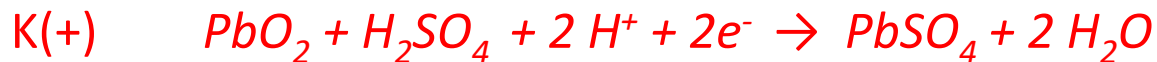


Tryb ogniwa - pobieranie prądu z ogniwa

ołowiana anoda reaguje z kwasem siarkowym, tworząc osad $PbSO_4$



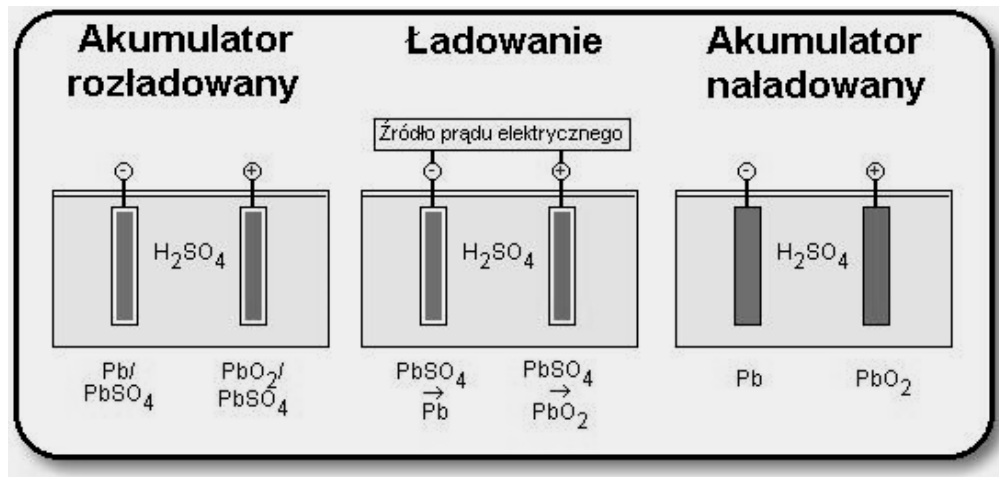
na katodzie w miejsce PbO_2 wytrąca się osad $PbSO_4$



- gęstość elektrolitu zmniejsza się

- dodatnia podczas ładowania anoda staje się dodatnią katodą,

- powstający osad $PbSO_4$ zwiększa opór wewnętrzny ogniwa, zmniejszając jego SEM



• ponowne ładowanie akumulatora:



- podczas ponownego ładowania gęstość elektrolitu rośnie
- pełne naładowanie akumulatora wiąże się z intensywnym wydzielaniem gazów, związanym z elektrolizą wody

Bezobsługowe akumulatory kwasowo-ołowiowe VRLA

(*valve regulated lead acid*)

wykonywane w dwóch technologiach:

AGM - (Absorbed Glass Mat)

elektrolit jest uwięziony w separatorach z włókna szklanego o dużej porowatości

Żelowej – (Gel)

elektrolit jest w postaci żelu, powstałym po wymieszaniu kwasu siarkowego z krzemionką



Zalety akumulatorów VRLA (w stosunku do tradycyjnych):

- są przyjazne dla środowiska
- nie wymagają uzupełniania elektrolitu
- posiadają niższą oporność wewnętrzną niż konwencjonalne akumulatory
- są dużo mniejsze i prawie połowę lżejsze od konwencjonalnych akumulatorów
- **są bezpieczne i łatwe w użyciu**, w ciągłej gotowości do pracy.



Zastosowanie

NOWOCZESNE

AKUMULATORY ALKALICZNE

AKUMULATOR ŻELAZOWO – NIKLOWY (Fe Ni)

AKUMULATOR NIKLOWO – KADMOWY (Ni Cd)

AKUMULATOR CYNKOWO – SREBROWY (Zn Ag)

AKUMULATOR NIKLOWO – CYNKOWY (Ni Zn)

AKUMULATOR NIKLOWO - KADMOWY (U = 1,35 – 1,40 V)

Wildman Jungner w 1899

katoda- płytka niklowa pokryta Ni(OH)₂/NiO(OH)

anoda -metaliczny kadm



anoda: $\text{Cd} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cd(OH)}_2 + 2e^-$

katoda: $\text{NiO(OH)} + \text{H}_2\text{O} + e^- \rightarrow \text{Ni(OH)}_2 + \text{OH}^-$

sumaryczna reakcja elektrodowa:

rozładowanie



ładowanie

AKUMULATOR ŻELAZOWO – NIKLOWY



Wynaleziony przez **Wildman Jungner** jako akumulator **niklowo – kadmowy** w 1899

Thomas Edison zmodyfikował go w 1901 i zastąpił **Cd - Fe**

Pierwsze zastosowanie – jako akumulatory do samochodów produkowanych w *Detroit Electric* and *Baker Electric*

Akumulatory te produkowane były przez Edison's company od **1903** **to 1972** (*Edison Storage Battery Company in East Orange, NJ*)



*Edison and a 1914 Detroit Electric, model 47
National Museum of American History)*

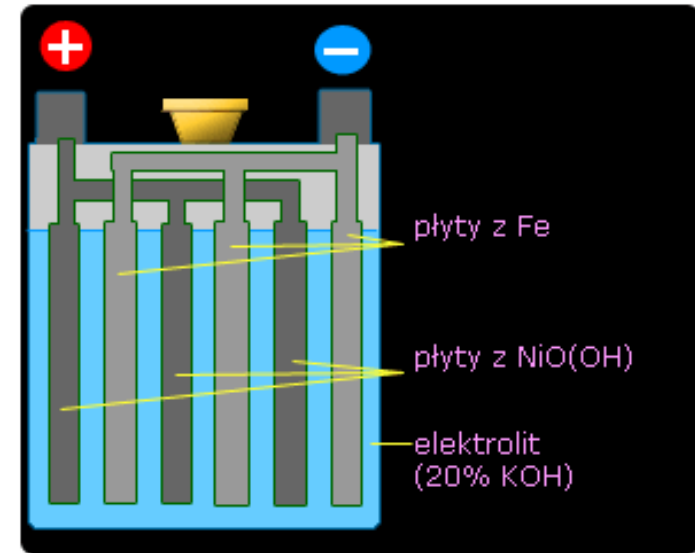


AKUMULATOR ŻELAZOWO – NIKLOWY

(akumulator Edisona lub NiFe)

(U = 1,40 V)

- zbudowany jest z płyt stalowych
- **elektroda dodatnia** : wodorotlenek niklu, nikiel i grafit
- **elektroda ujemna** – sproszkowane Fe i Cd
- płyty dodatnie połączone są ze stalową obudową akumulatora
- **Elektrolit** 21% roztwór KOH lub LiOH



Fe | KOH | NiO(OH) | Ni

rozładowanie



ładowanie

Akumulatory nikielowo-wodorkowe - Ni-MH (U=1.2 V)

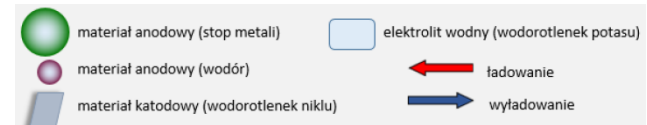
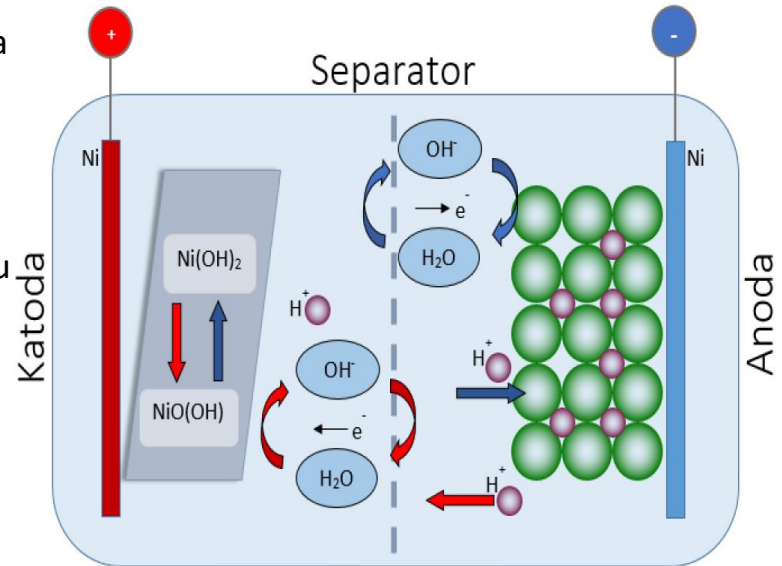
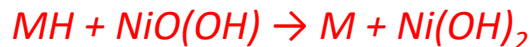
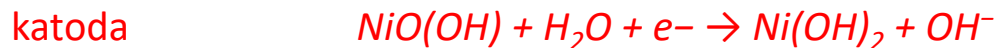
Katoda - płytka niklowa pokryta $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiO(OH)}$ i zawierająca dodatki elektrodowe –związki Co, Ca i materiały węglowe

Anoda - wieloskładnikowy stop metali ziem rzadkich lub niklu z innymi metalami, typu AB₅, np. MnNi 3,55 Al 0,3 Mn 0,4 Co 0,75; typu AB₂, np. Zr 0,9 Ti 0,1 Mn 0,6V 0,2 Co 0,1 Ni 1,1

z którym reaguje wydzielający się podczas ładowania wodór tworząc wodorek metalu

Elektrolit - KOH

- nie zawiera toksycznych związków kadmu jak akumulator NiCd
- Posiada jedną z najwyższych gęstości energii (360 MJ/m³)



Toyota Prius Plug-In Hybrid Concept na Frankfurt Motor Show w 2009 r.

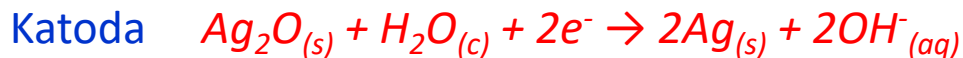
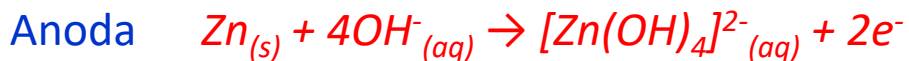
AKUMULATOR CYNKOWO – SREBROWY

$U = 1,85 \text{ V}$

opracowany w 1941 roku



lub



rozładowanie



ładowanie

NOWOCZESNE AKUMULATORY

LITOWE i LITOWO-JONOWE



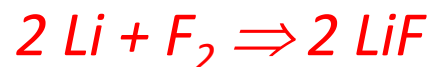
Najnowsze ogniwa

reakcje półkowe półogniw
o skrajnych wartościach
potencjałów standardowych:

elektroda	E^0, V_{she}
$Li \Rightarrow Li^+ + e$	- 3,045
$Na \Rightarrow Na^+ + e$	- 2,714
$Mg \Rightarrow Mg^{2+} + 2 e$	- 2,363
$Ag \Rightarrow Ag^+ + e$	+ 0,799
$Cl_2 + 2 e \Rightarrow 2 Cl^-$	+ 1,359
$F_2 + 2 e \Rightarrow 2 F^-$	+ 2,870



Daje to następujące możliwości zestawiania ogniw:



$$\Delta E^0 = 6,05 \text{ V (!!!)}$$



$$\Delta E^0 = 3,64 \text{ V}$$



$$\Delta E^0 = 3,51 \text{ V}$$

takie zestawienie bardzo aktywnych pierwiastków wymaga:

- całkowicie niewodnych roztworów
- i doskonałych złączy elektrycznych
- zapewniają to hermetyczne kapsuły i elektrolity na bazie rozpuszczalników niewodnych takich jak:
 - węglan propylenu (PC),
 - dimetylosulfotlenek (DMSO) itp.

Ogniwa litowe



ogniwa litowe

anoda Li metaliczny

katoda w formie pasty ze sproszkowanego:

MnO_2 (Li-Mn, "CR"), SOCl_2 ,
 BrCl , Li-BCX, SO_2 , $(\text{CF})_x$ ("BR")
 I_2 , Ag_2CrO_4 , $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$
SVO, CSVO, CuO , $\text{Cu}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$
 CuS , PbCuS , FeS , FeS_2
 $\text{Bi}_2\text{Pb}_2\text{O}_5$, Bi_2O_3 ,
 V_2O_5 , CoO_2 , CuCl_2 , MnO_2

zmieszanych z grafitem

i zanurzonych w ciekłym roztworze elektrolitu:

jodek litu (LiI)

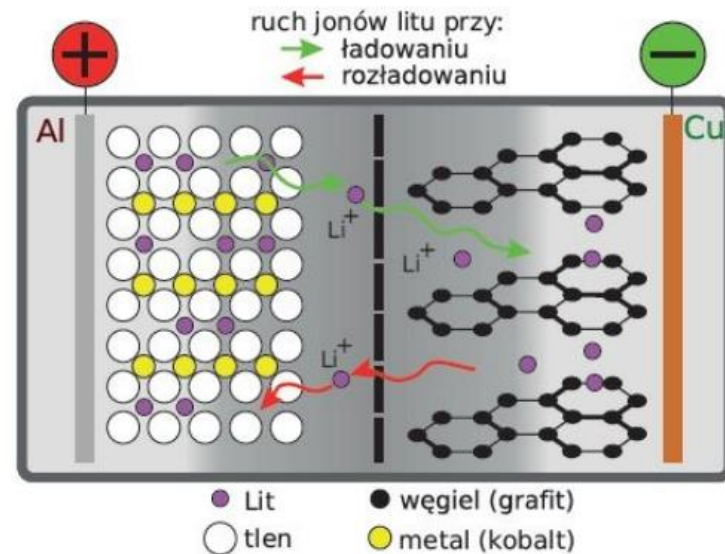
rozpuszczalniki:

węglan propylenu,

dioksolan, dimetoksyetan

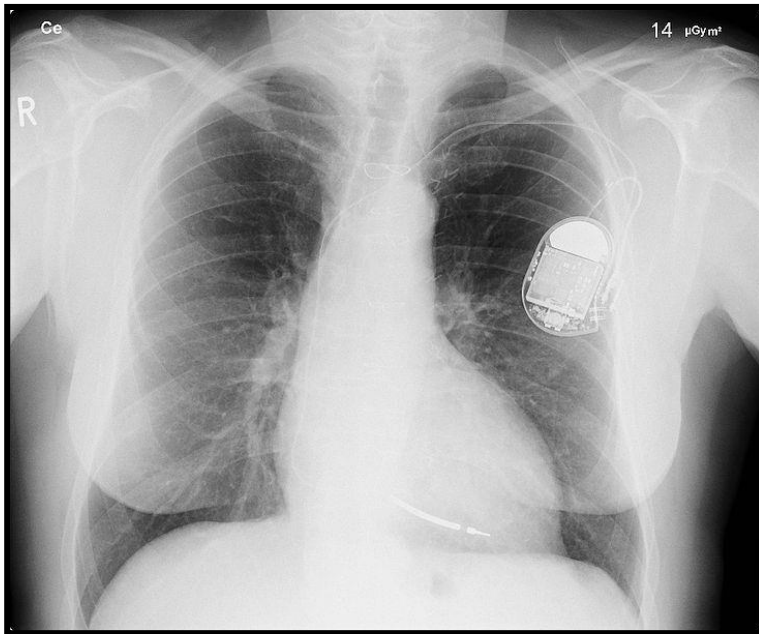
Zalety:

- są odporne na temperatury od -35 do +60 st. C
- mają bardzo długi - bo aż 15 letni okres przydatności do użytku
- producenci baterii litowych twierdzą, że można nimi wykonać do 7 razy więcej zdjęć niż tradycyjnymi bateriami alkalicznymi



Sztuczny rozrusznik serca (*stymulator serca, kardiostymulator*)

- W Polsce żyje ponad 100 000 osób z wszczepionym kardiostymulatorem,
- liczbę wszczepień szacuje się na 9500 rocznie



Ogniwa litowo-jonowe





Nagroda Nobla w dziedzinie chemii 2019

za prace nad bateriami litowo-jonowymi

Amerikanin John B. Goodenough,

Brytyjczyk M. Stanley Whittingham

Japończyk Akira Yoshino



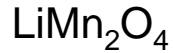
Ogniwo litowo-jonowe $U=3,6\text{ V}$

materiał katodowy

potencjał



3.7 V



4.0 V



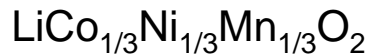
3.5 V



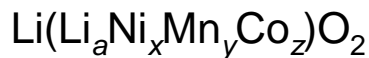
3.3 V



3.6 V



3.6 V



4.2 V

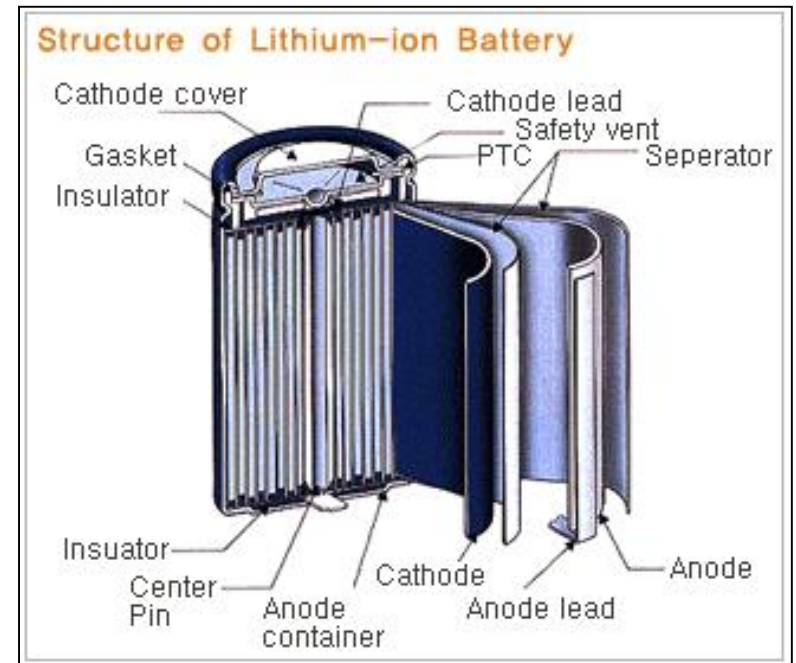
anoda: związli Li z C (grafitem), Ti, Si, Ge

katoda: tlenki metali

Elektolity

sole litu : LiPF_6 , LiBF_4 or LiClO_4

Rozpuszczalniki : węglan etylenu, dimetylu i dietylu



materiał anodowy

potencjał

Grafit (LiC_6)

0.1-0.2 V

Tytan ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)

1-2 V

Si ($\text{Li}_{4.4}\text{Si}$)

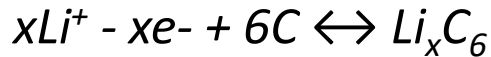
0.5-1 V

Ge ($\text{Li}_{4.4}\text{Ge}$)

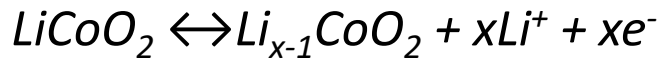
0.7-1.2 V

Działanie ogniwa litowo-jonowego

anoda

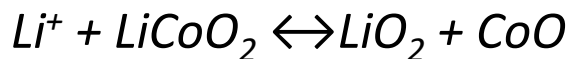


katoda

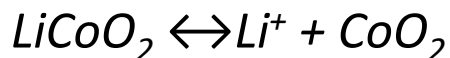


Ograniczenia:

Nadmierne rozładowanie powoduje powstanie Li_2O i CoO

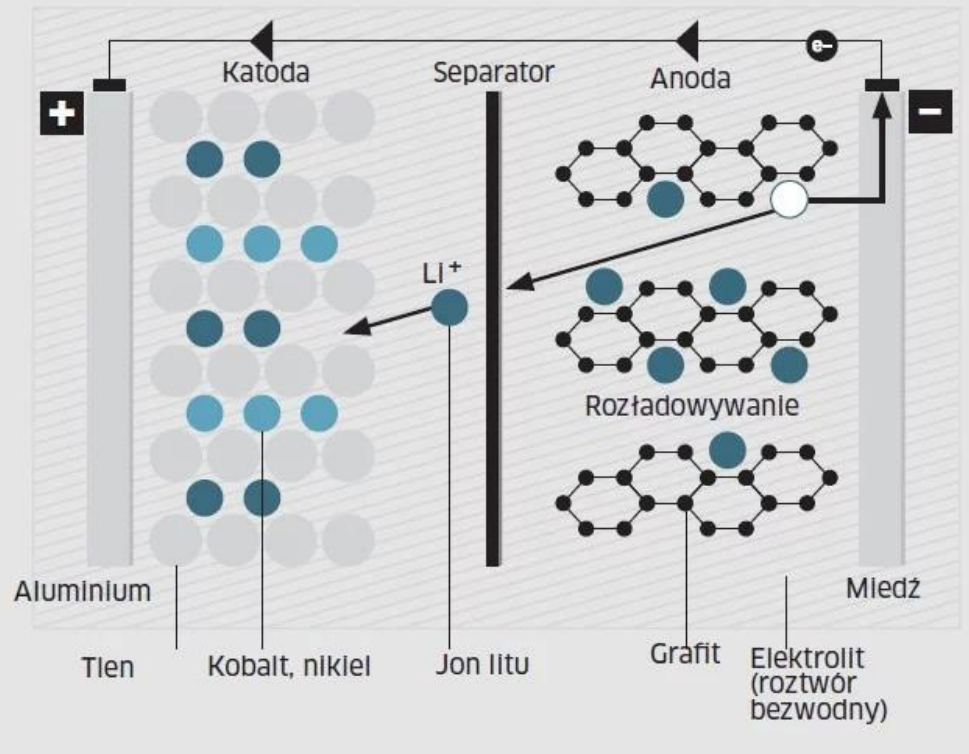


Nadmierne przeładowanie (do 5.2 V) prowadzi do utworzenia tlenku kobaltu(IV)



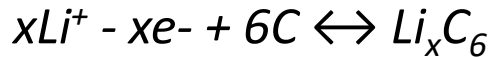
Tak działa akumulator litowo-jonowy

Źródłem elektronów w ogniwie litowo-jonowym jest lit (Li). Podczas ładowania anody atomy litu wiążą się z warstwami grafitu (LiC_6). W trakcie rozładowywania lit oddaje elektrony, a jego jony (Li^+) wędrują do matrycy katodowej (tlenek litowo-kobaltowy).



Działanie ogniwa litowo-jonowego

anoda



katoda



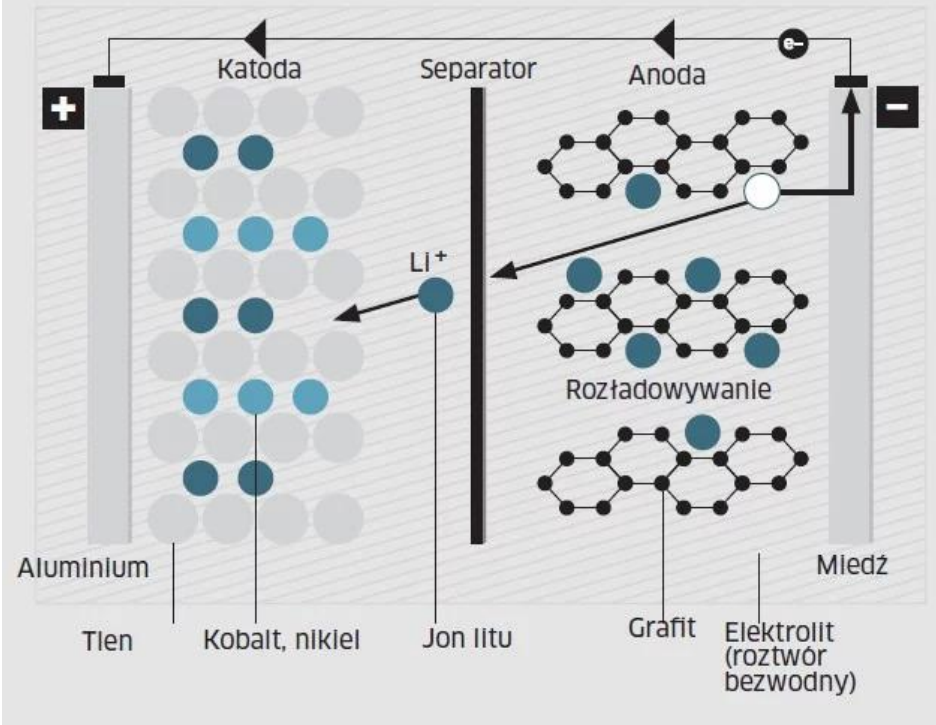
Pojemność ogniwa litowo-jonowego zależy od tego, jak wiele jonów litu daje się uwięzić w matrycy anodowej, którą dziś wykonuje się z grafitu.

Grafit jednak nie jest on materiałem najefektywniej wiążącym lit.

Znacznie lepiej sprawdza się w tej roli krzem.

Tak działa akumulator litowo-jonowy

Źródłem elektronów w ogniwie litowo-jonowym jest lit (Li). Podczas ładowania anody atomy litu wiążą się z warstwami grafitu (LiC_6). W trakcie rozładowywania lit oddaje elektrony, a jego jony (Li^+) wędrują do matrycy katodowej (tlenek litowo-kobaltowy).



Dla porównania, do **uwięzienia jednego jonu litu** potrzeba **sześciu atomów węgla**, podczas gdy **pojedynczy atom krzemu** jest w stanie **związać nawet cztery jony litu** jednocześnie.

Wady nowych ogniw

1. zużyte są niebezpieczne dla środowiska
2. zbyt mały zysk dla firm je produkujących – akumulator jest bardzo trwały, a cena nie jest wysoka
3. mają niższą pojemność i większą masę od nowocześniejszych ogniw

Zalety

1. są stosunkowo tanie
2. mogą być używane w ciężkich warunkach a także w środowiskach zagrożonych wybuchem
3. są odporne na złe warunki pracy czyli wysoką temperaturę (40° C) i przetadowania
4. nie mają tendencji do eksplozji przy wysokiej temperaturze

... przyszłość ogniw galwanicznych



Akumulator sodowo-jonowy



- w 2009 akumulator *Na-ion* był w fazie prac eksperymentalnych
- w przyszłości **może się on okazać tańszą alternatywą** dla obecnie powszechnie stosowanego akumulatora litowo-jonowego
- jako **nośniki ładunku wykorzystywane są jony sodu (Na^+)**.
- Baterie sodowo-jonowe nie są nową koncepcją, ale pomysł ich produkcji na dużą skalę zyskał popularność dopiero w ostatnich latach.
- **Sód występuje w znacznie większej ilości niż lit.**
- Jest **tańszy i łatwiejszy** do pozyskania, np. ze słonej wody a jednocześnie jest mniej podatny na napięcia geopolityczne.
- cena **węglań sodu** ok **300 \$/tonę**
- **węglan litu** do akumulatorów **20.500 \$/tonę**

Ogniwo sodowo-jonowe

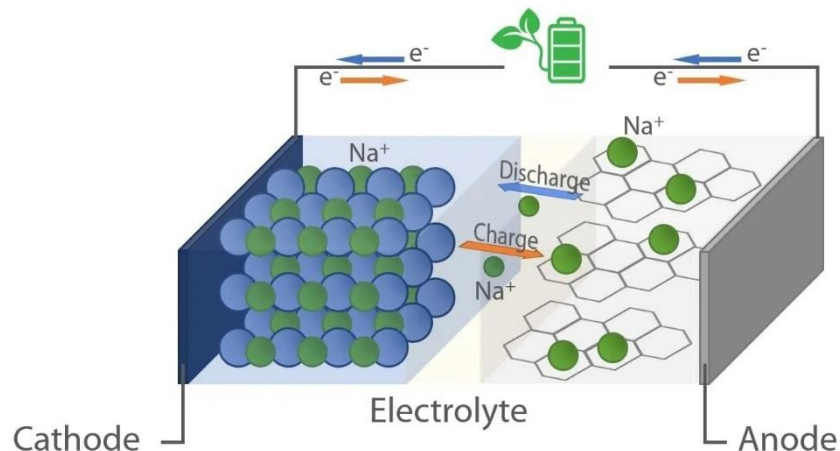
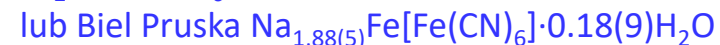
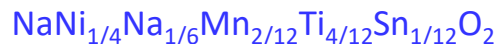
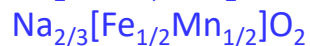
Anoda

Materiał węglowy (hard carbon, charcoal) zawierający Na^+

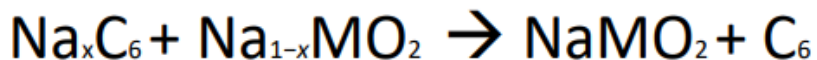


Katoda

mieszane **fosforany** i ich pochodne, tlenki, oksoaniony:



- Magazynuje energię w wiązaniach chemicznych anody
- Podczas ładowania jony Na^+ migrują w kierunku anody.
- Jednocześnie elektrony równoważące ładunek przechodzą z katody do anody zewnętrznym obwodem elektrycznym.
- W czasie rozładowania następuje przepływ elektronów z powrotem z anody do katody, a jony Na^+ przenikają z powrotem do katody
- promień jonowy Na^+ 116 μm a Li^+ 90 μm .
- Wadą większego promienia jonowego Na^+ względem Li^+ jest wolniejsza kinetyka interkalacji materiałów elektrod sodowo-jonowych



Ogniwo sodowo-jonowe

Zalety

- bezpieczniejszy,
- tańszy w produkcji
- bardziej zrównoważony od najpopularniejszych na rynku baterii niklowych, manganowych , kobaltowych czy baterii litowo-żelazowo-fosforanowych
- jest wytwarzany z wykorzystaniem szeroko dostępnych pierwiastków, takich jak żelazo i sód.
- Bateria została zbudowana na bazie węglowej anody (określanej przez Northvolt jako hard carbon) oraz żelazowej katody bazującej na tzw. pruskiej bieli (Prussian White).
- Bateria nie zawiera natomiast takich pierwiastków jak lit, nikiel czy grafit.

Wady

- ogniwa sodowo-jonowe są w dalszym ciągu niezdolne do utrzymania silnego ładunku po wielokrotnym ładowaniu i rozładowaniu.
- Po 50 cyklach większość akumulatorów sodowo-jonowych zachowuje jedynie 50% pierwotnej pojemności.

Ogniwa sodowo-jonowe w Polsce



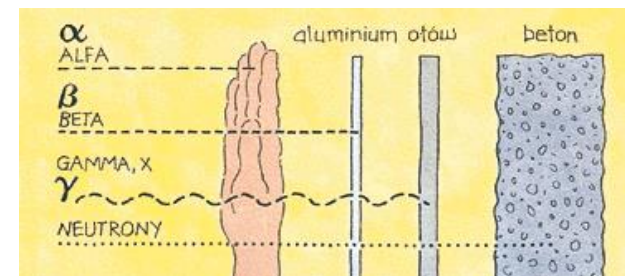
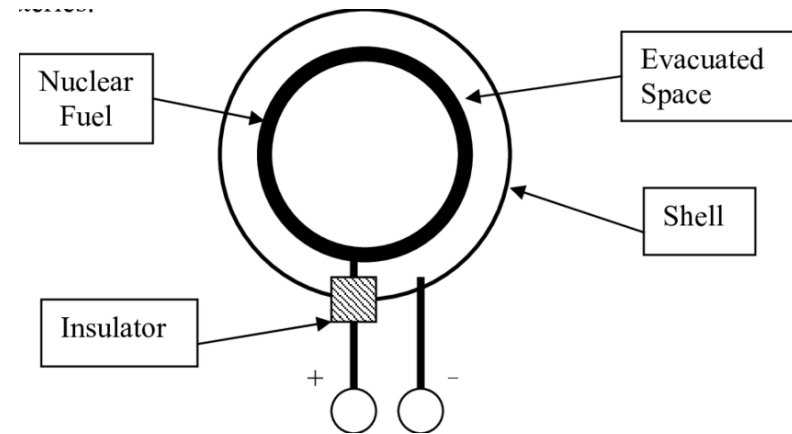
- Szwedzki koncern **Northvolt**, europejski dostawca ogniw i systemów bateryjnych, rozpoczął produkcję pierwszych magazynów energii w nowej fabryce **Northvolt Dwa** w **Gdańsku**.
- Budowa zakładu produkcyjnego Northvolt rozpoczęła się pod koniec 2021 roku na terenie Pomorskiego Centrum Inwestycyjnego w Gdańsku.
- W półtora roku wybudowano halę produkcyjną, budynek biurowy, dwa magazyny wysokiego składowania, infrastrukturę techniczną, portiernię, parking, drogi wewnętrzne oraz zbiorniki retencyjne.
- Łączna powierzchnia wybudowanych obiektów obejmuje 25 tys. m².

Bateria jądrowa

- **izotop promieniotwórczy stanowi jedną elektrodę** oraz odizolowana próżnią lub dielektrykiem druga elektroda.
- Stosowane są izotopy: ^3H (tryt), ^{63}Ni , ^{147}Pm , ^{99}Tc i ^{241}Pu



- Izotop podczas rozpadu emituje promieniowanie β , które jest wychwytywane przez przeciwległą elektrodę.
- **Elektroda z radioizotopem uzyskuje ładunek elektryczny dodatni, a druga ładunek ujemny.**
- Gromadzący się ładunek wywołuje różnicę potencjałów pomiędzy elektrodami



Promieniowanie jonizujące

promieniowanie alfa (α), czyli jądra helu; ładunek elektryczny $+2e$;
promieniowanie beta (β^{-} , β^{+}), czyli elektrony i antyelektrony; ładunek elektryczny, odpowiednio, $-e$, $+e$;
promieniowanie gamma, czyli wysokoenergetyczne fotony.

Bateria jądrowa

Bateria betawoltaiczna

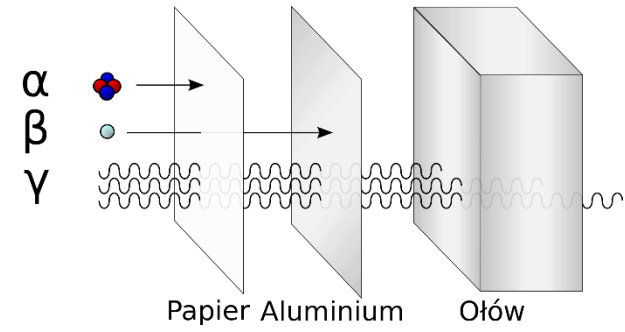
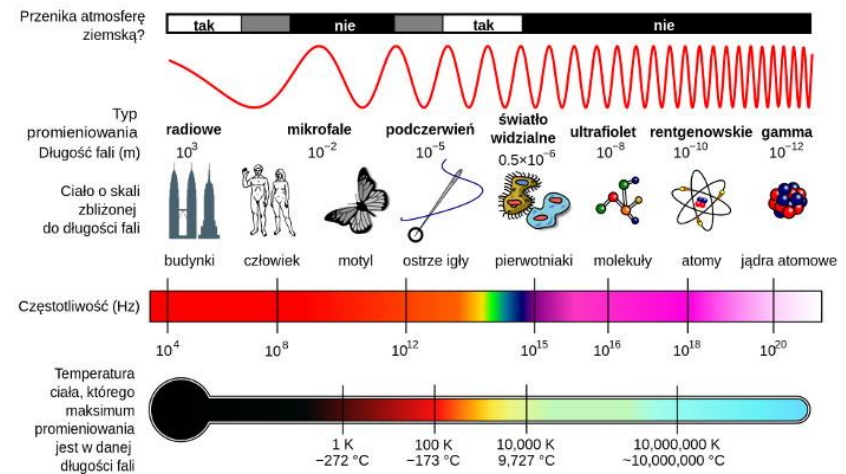
- Używają izotopów emitujących **promieniowanie β niskiej energii**.
- **Niskie energie są konieczne** aby zapobiec powstawaniu **promieniowania hamowania**, które wymaga stosowania ciężkich ekranów ochronnych.
- **okres rozpadu powinien być na tyle długi**, aby bateria nie straciła w krótkim czasie swojej mocy.

Zalety

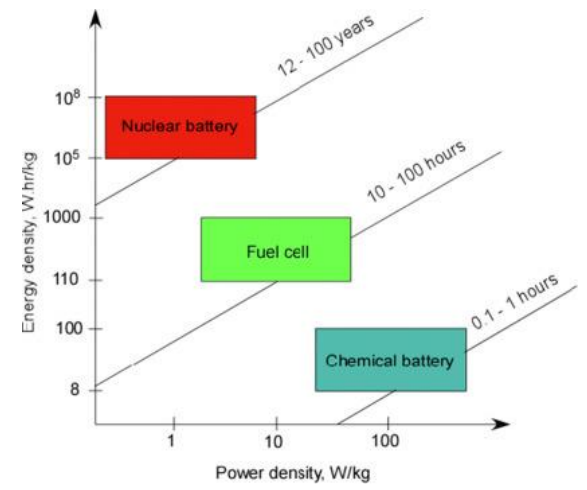
- Może wytworzyć **dużo więcej energii z jednostki masy baterii niż baterie chemiczne**
- jest w stanie pracować przez dziesiątki lat.

Wady

- niewielka sprawność (około 0,1–5%)
- mała wydajność rzędu nano- lub mikrowatów na cm^2 ,
- baterie konwencjonalne osiągają wydajność kilku W/cm^2 .
- dlatego do uzyskania odpowiedniej mocy konieczne jest użycie elektrod o dużej powierzchni.



Przenikliwość promieniowania jądrowego



Bateria betawoltaiczna



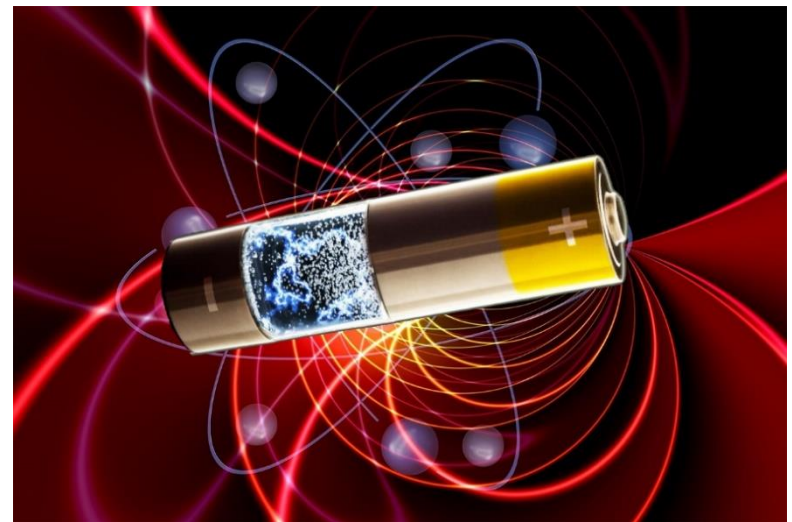
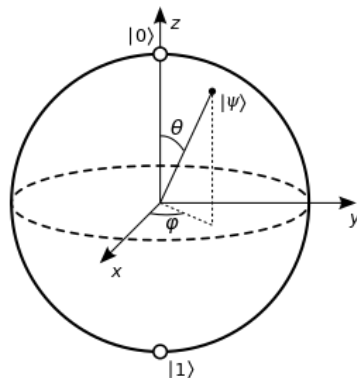
- jest odmianą baterii jądrowej.
- Zamiast elektrody zastosowana jest **płytką półprzewodnikowa ze złączem p-n.**
- Pierwiastek promieniotwórczy podczas rozpadu, **emituje promieniowanie β , co powoduje wytworzenie się w półprzewodniku par *dziura-elektron*.**
- **Gromadzenie się tych par, wywołuje powstanie siły elektromotorycznej.**
- Zasada działania jest podobna do działania baterii słonecznej, w której fotony światła widzialnego (a nie promieniowanie jonizujące) powodują powstanie par dziura-elektron.

Bateria kwantowa

- koncepcja zakładająca budowę magazynu energii elektrycznej, funkcjonującego podobnie do akumulatora, w oparciu o założenia fizyki kwantowej
- działanie ma polegać na **przenoszeniu kubitów do wyższego stanu energetycznego i obniżaniu tego stanu w miarę rozładowywania się baterii**, co ma umożliwić magazynowanie energii do wykorzystania w przyszłości.
- Jest technologią dopiero rozwijaną, znajdująca się w fazie badań

W 2012 r. prof. **Robert Alicki** z Uniwersytetu Gdańskiego i prof. **Mark Fannes** z Uniwersytetu Leuven opublikowali o pracę dowodzącą, że teoretycznie może istnieć coś takiego jak bateria kwantowa.

Bazowałyby ona na przechowywujących energię ogniwach kwantowych.



- **Kubit** (ang. qubit od quantum bit, bit kwantowy) – **najmniejsza i niepodzielna jednostka informacji kwantowej**.
- Z fizycznego punktu widzenia kubit jest **kwantomechanicznym układem** opisanym dwuwymiarową przestrzenią Hilberta – wobec czego różni się od klasycznego bitu tym, że może znajdować się w dowolnej superpozycji dwóch stanów kwantowych.
- Jako model fizyczny kubit najczęściej podaje się przykład cząstki o spinie $\frac{1}{2}$, np. elektronu, lub polaryzację pojedynczego fotonu. Kubitom może też być kropka kwantowa, a dokładnie – jej ładunek.
- Nazwa kubit (ang. qubit) po raz pierwszy pojawiła się w 1995 roku w pracy Quantum coding amerykańskiego fizyka Benjamina Schumachera,

Ogniwa paliwowe



Juliusz Verne (08. 01. 1828 – 24. 03. 1905)

- jeden z twórców literackiego nurtu Science Fiction

w roku 1874, w powieści „**Tajemnicza Wyspa**” napisał:

„Wierzę, że pewnego dnia

woda będzie wykorzystywana jako paliwo,

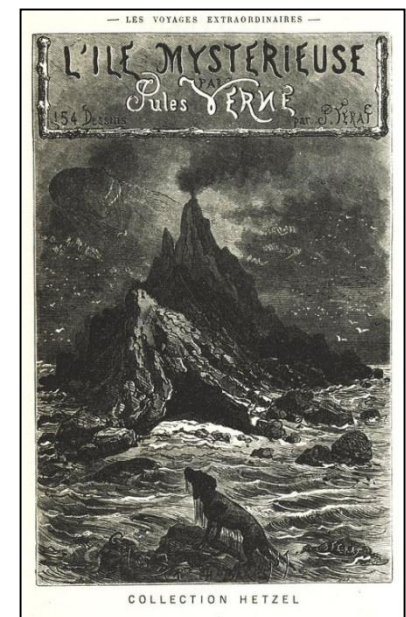
wodór i tlen które ją tworzą,

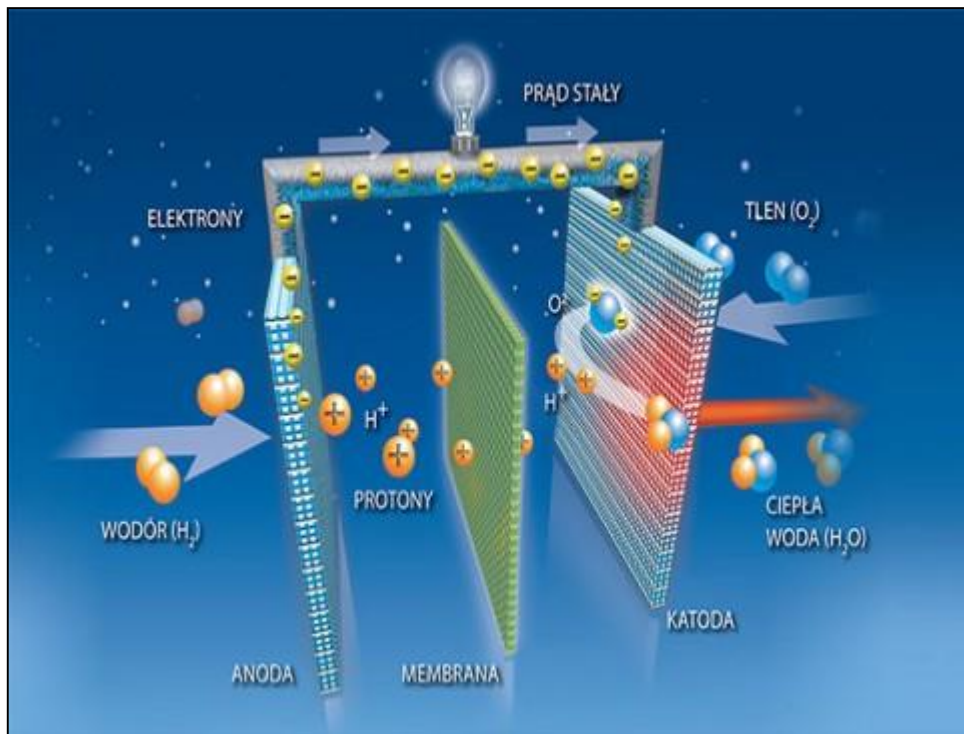
używane razem bądź oddzielnie,

będą stanowiły niewyczerpalne źródło ciepła i światła, na

dużo większą skalę niż dzisiaj węgiel.

Woda stanie się węglem przyszłości...” –





Ogniwo paliwowe - jest urządzeniem pozwalającym na ciągłą przemianę energii chemicznej paliwa w energię elektryczną oraz ciepło

Historia ogniw paliwowych

1838 – odkrycie przez szwajcarskiego chemika **Christiana Schönbeina** zasady działania ogniw paliwowych

1839 – stworzenie przez walijskiego naukowca, sir **Williama Grove** pierwszego działającego ogniwa



Lata 60-te XX wieku – pierwsze praktyczne wykorzystanie ogniw paliwowych w czasie programów **Apollo, Gemini, Skylab** do produkcji energii elektrycznej i wody pitnej

Specjaliści oceniają, że zastąpienie tradycyjnych metod wytwarzania energii elektrycznej z węgla przez ogniwa paliwowe powinno **zmniejszyć emisję:**

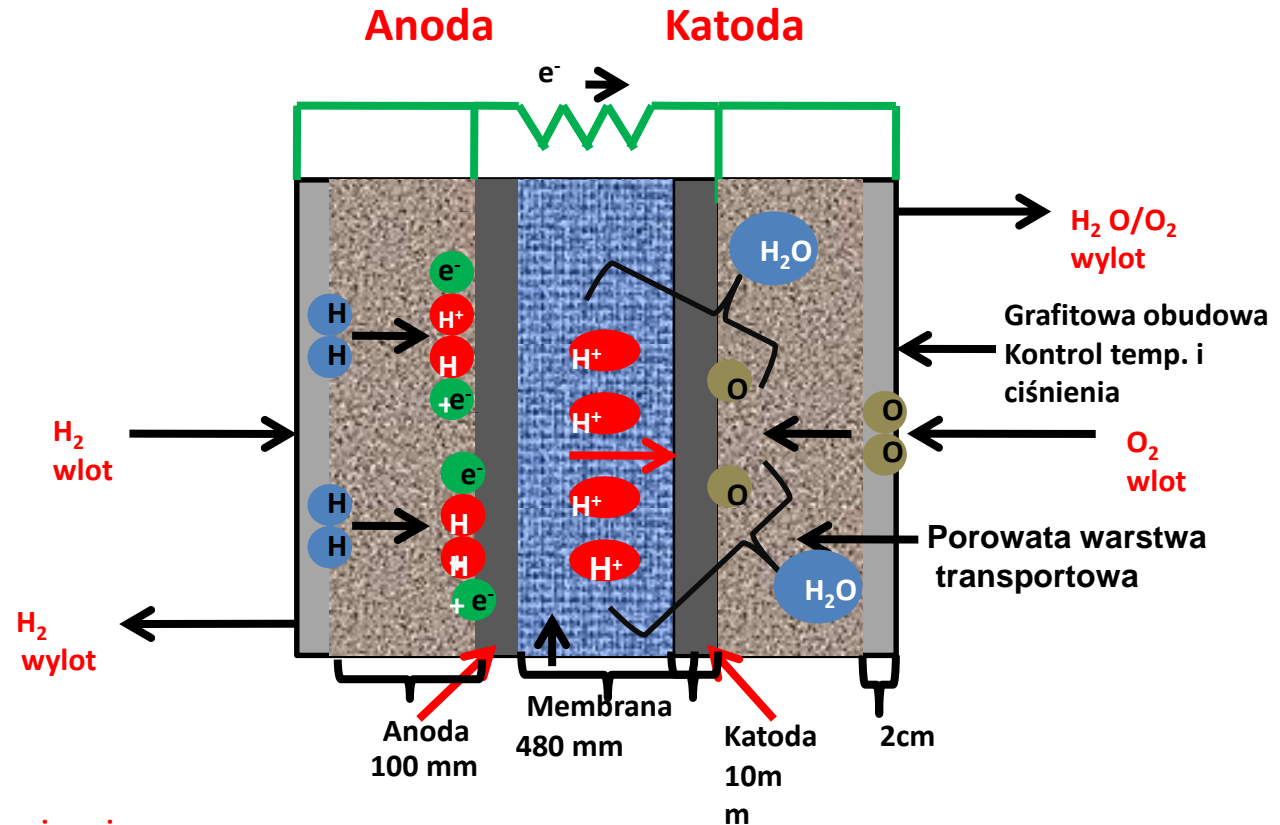
**dwutlenku węgla o 40% - 60%,
tlenków azotu o 50% - 90%.**

Zasada działania ogniwa paliwowego

anoda i katoda rozdzielone są elektrolitem, który przepuszcza tylko dodatnio naładowane jony H^+

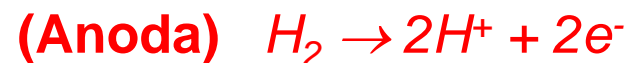
elektrody pokryte są warstwą katalizatora

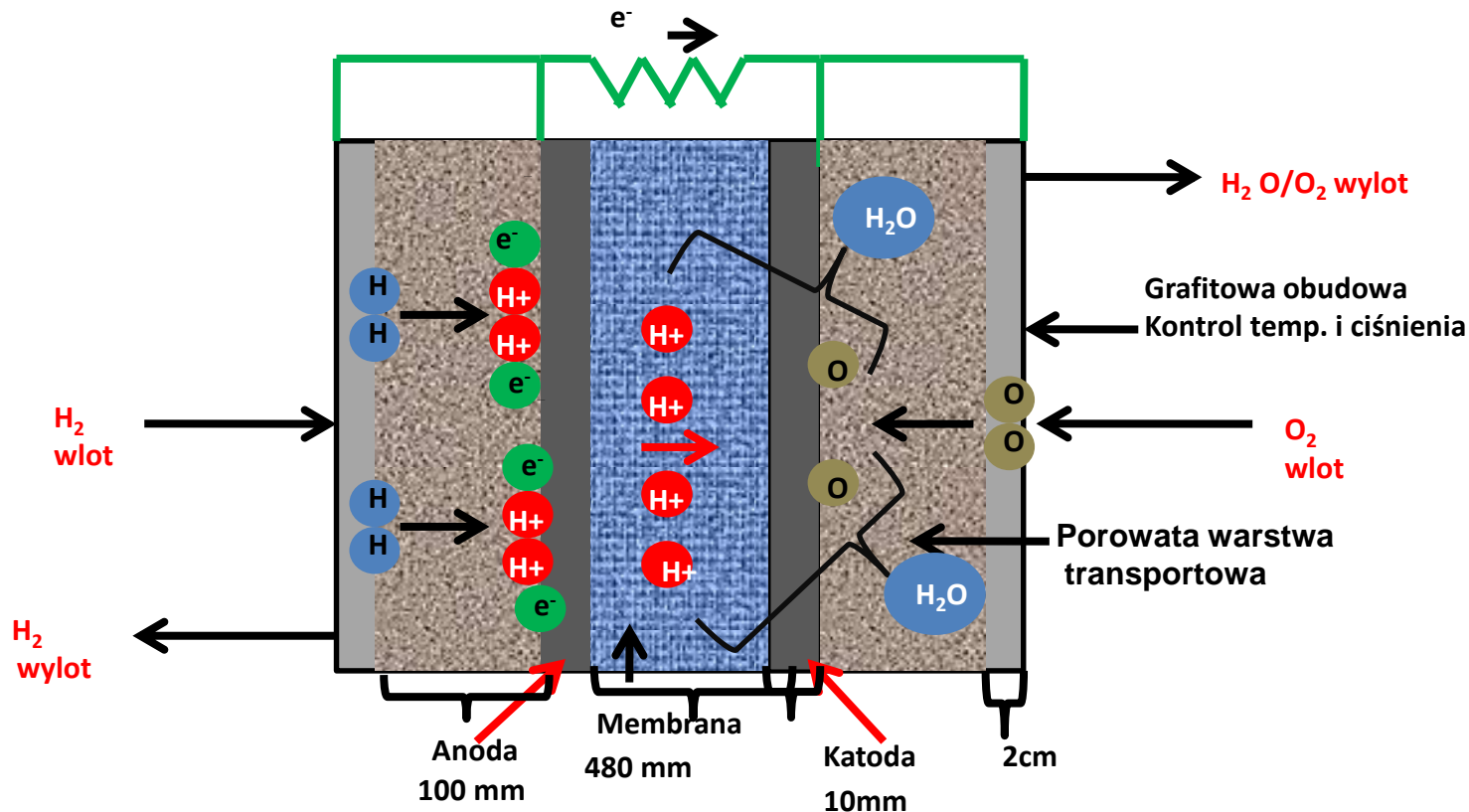
do anody dostarczane jest paliwo w postaci wodoru



obecność katalizatora powoduje jonizację atomów wodoru - „uwolnienie elektronów”

elektrony te przepływają przez obwód elektryczny na drugą stronę elektrolitu - do katody





elektrony, które docierają do katody, pod wpływem warstwy katalitycznej, jonizują atomy tlenu



jonny tlenu O^{2-} łączą się z protonami tworząc cząsteczki wody

Rodzaje ogniw paliwowych

Ogniwa alkaliczne
(AFC – Alkaline Fuel Cell)

Ogniwa polimerowe
(PEMFC – Polimer Electrolyte Membrane Fuel Cell)

Ogniwa z kwasem fosforowym jako elektrolitem
(PAFC – Phosphoric Acid Fuel Cell)

Ogniwa węglanowe
(MCFC – Molton Carbonate Fuel Cell)

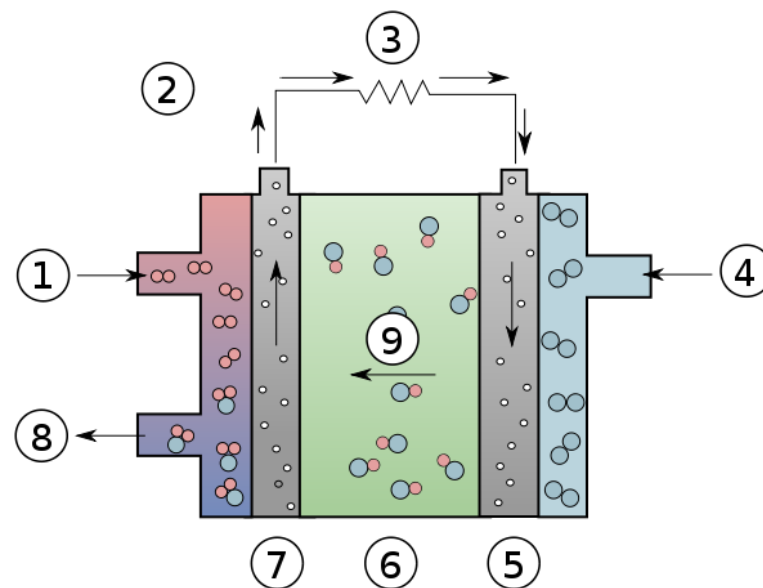
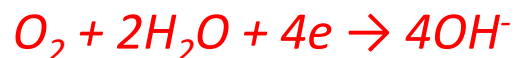
Ogniwa tlenkowo-ceramiczne
(SOFC – Solid Oxide Fuel Cell)

Alkaliczne Ogniwo Paliwowe - *Alkaline Fuel Cell (AFC)*

Utlenienie wodoru na anodzie:



Redukcja tlenu na katodzie:



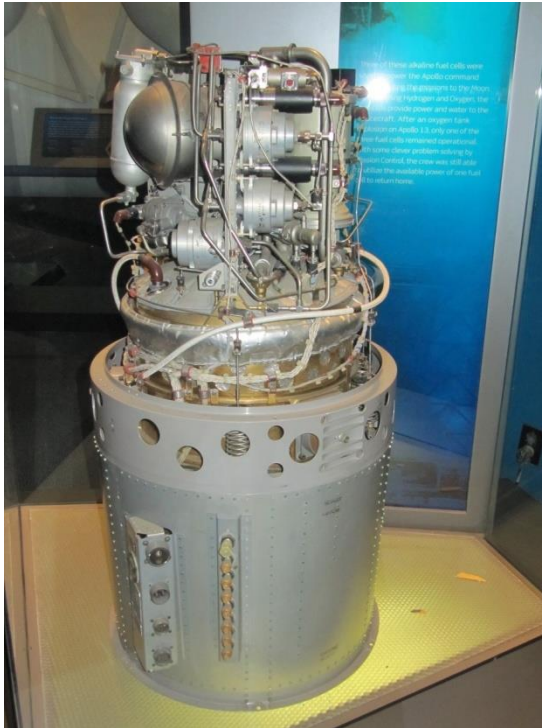
pierwsze nowoczesne ogniwo paliwowe

- szeroko stosowane w amerykańskim programie kosmicznym *Apollo*
- Elektrolit to stężony (85% wag.) KOH

- 1: wodór
- 2: kierunek przepływu elektronów
- 3: odbiornik prądu
- 4: tlen
- 5: katoda
- 6: Elektrolit
- 7: anoda
- 8: woda
- 9: jony OH⁻

Redukcja tlenu w środowisku zasadowym zachodzi szybciej niż w środowisku kwaśnym !

Alkaliczne Ogniwo Paliwowe – *Alkaline Fuel Cell (AFC)*

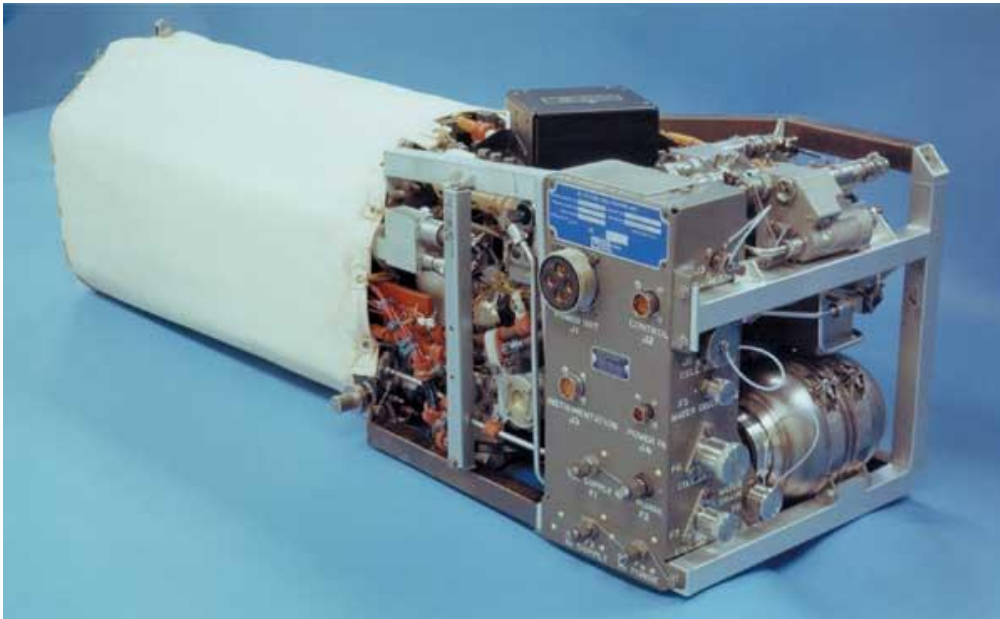


Ogniwo z programu kosmicznego *Apollo*
 $U=0,78$ V (pojedynczego ogniwa),
 $U=27-31$ V (baterii),
 $I=800$ mA/cm²,
moc maksymalna do 1,42 kW,
57 cm, wysokość 1,12 m i masa 110 kg.

- Wymagają paliwa o dużej czystości
- Są czułe na obecność CO i CO₂ w utleniaczu (powietrzu)

Alkaliczne Ogniwo Paliwowe – *Alkaline Fuel Cell (AFC)*

Ogniwo z promu kosmicznego Discovery $U=1,23\text{ V}$
(pojedynczego ogniwa),
 $U=45-72\text{ V}$ (baterii),



- Wymagają paliwa o dużej czystości
- Są czułe na obecność CO i CO₂ w utleniaczu (powietrze)

Ogniwa DMFC (*Direct Methanol Fuel Cell*)



- Charakteryzują się niską temperaturą zachodzącej reakcji
- Przeznaczone są do zasilania urządzeń przenośnych (np. notebooki, telefony komórkowe) oraz do wykorzystania w transporcie

Ogniwa DMFC - (*Direct Methanol Fuel Cell*)

ANODA:



CO₂ usuwany przez pochłaniacze,

protony migrują przez membranę do przestrzeni katodowej,
w której zachodzi reakcja typowa dla elektrody tlenowej:

KATODA:



Zalety ogniw paliwowych

- Wysoka sprawność produkcji energii elektrycznej
- Niski poziom hałasu
- Możliwość stosowania różnych rodzajów paliw
- Technologia bezpieczna dla środowiska naturalnego (H_2O , CO_2)
- Nie istnieje problem emisji tlenków siarki i azotu (występują w śladowych ilościach)
- Brak ruchomych części pracujących w trudnych warunkach
- Możliwość ciągłej pracy (o ile jest dostęp do paliwa i utleniacza)

Wady ogniw paliwowych

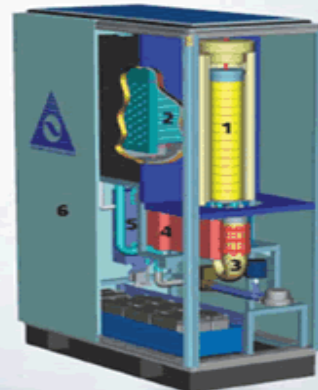
- Niskie napięcie prądu uzyskiwane z pojedynczego ogniwa ($<1V$)
- Drogie materiały na katalizatory
- Stosunkowo niewielkie moce uzyskiwane z modułu
- Produkcja jedynie prądu stałego (czasami jest to zaletą)
- Podatność na wpływ zanieczyszczeń zawartych w paliwie
- Trudności z produkcją, magazynowaniem i dystrybucją paliwa (wodoru)

Zastosowania

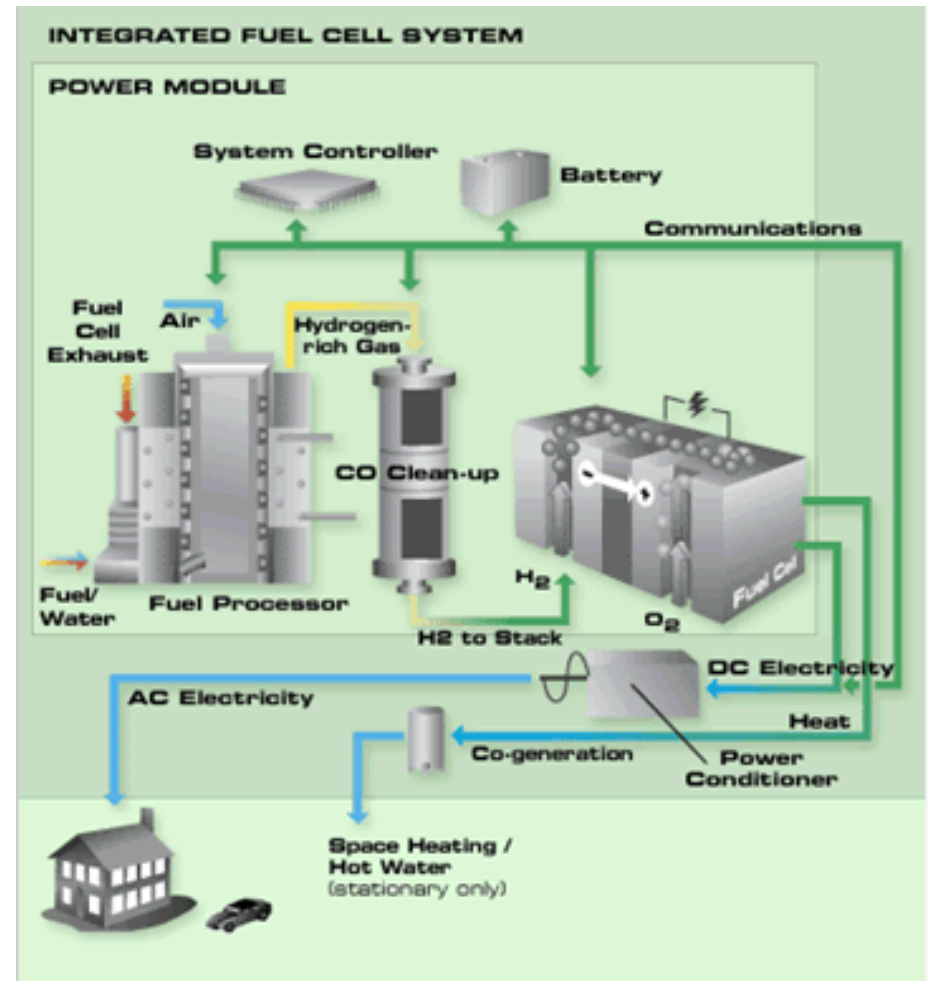
- generatory energii elektrycznej
- generatory ciepła CHP,
- elektrownie małej mocy



Combined Heat & Power (micro-CHP) domestic demonstration unit



- 1 – Fuel cell generator stack
- 2 – Hot water storage tank
- 3 – Heat exchanger & burner
- 4 – Fuel / air pre-treatment
- 5 – Waste heat recovery
- 6 – Mains power converter & controls



*Instalacja 250 kW ogniwa na
gaz ziemny w Oberhausen w
Niemczech w 2002 roku.*



Ogniwo paliwowe oparte na stopionych węglanach
- *Molten carbonate fuel cell (MCFC)*



Anchorage
(Alaska)

ZASTOSOWANIA W TRANSPORCIE



Hybrydowy samochód z ogniwem paliwowym Austin A40 zbudowany przez Karla Kordescha (Austria) w 1970.

Samochód GM Opel Zaphira z ogniwem paliwowym



ZASTOSOWANIE W PRZENOŚNYCH UKŁADACH

- Laptopy, telefony przenośne, ręczne kamery
- Do tych zastosowań wymyślono nowe ogniwo
- **Miniature Direct Methanol Fuel Cell** (DMFC), -
miniaturowe ogniwo paliwowe z bezpośrednim
zasilaniem metanolem



Podsumowanie

Podział ogniw: elektrochemiczne i galwaniczne

ogniwa galwaniczne: pierwotne i wtórne

Pierwsze ogniwa galwaniczne

ogniwa kwasowe Volty, Daniela, Clarka,
Plantego, Leclanchego

Ogniwa alkaliczne

Ogniwa litowe i litowo jonowe (rozpuszczalniki niewodne i elektrolity)

Ogniwa paliwowe

perspektywy wykorzystania źródeł energii w przyszłości:

- zwiększaniem ich wydajności
- produkcji energii na masową skalę,
- redukcji zanieczyszczeń środowiska, spowodowanych pracą konwencjonalnych elektrowni węglowych.

Dziękuję za uwagę

