Technologie baterii samochodowych – stan obecny i perspektywy

Władysław Wieczorek

Wydział Chemiczny

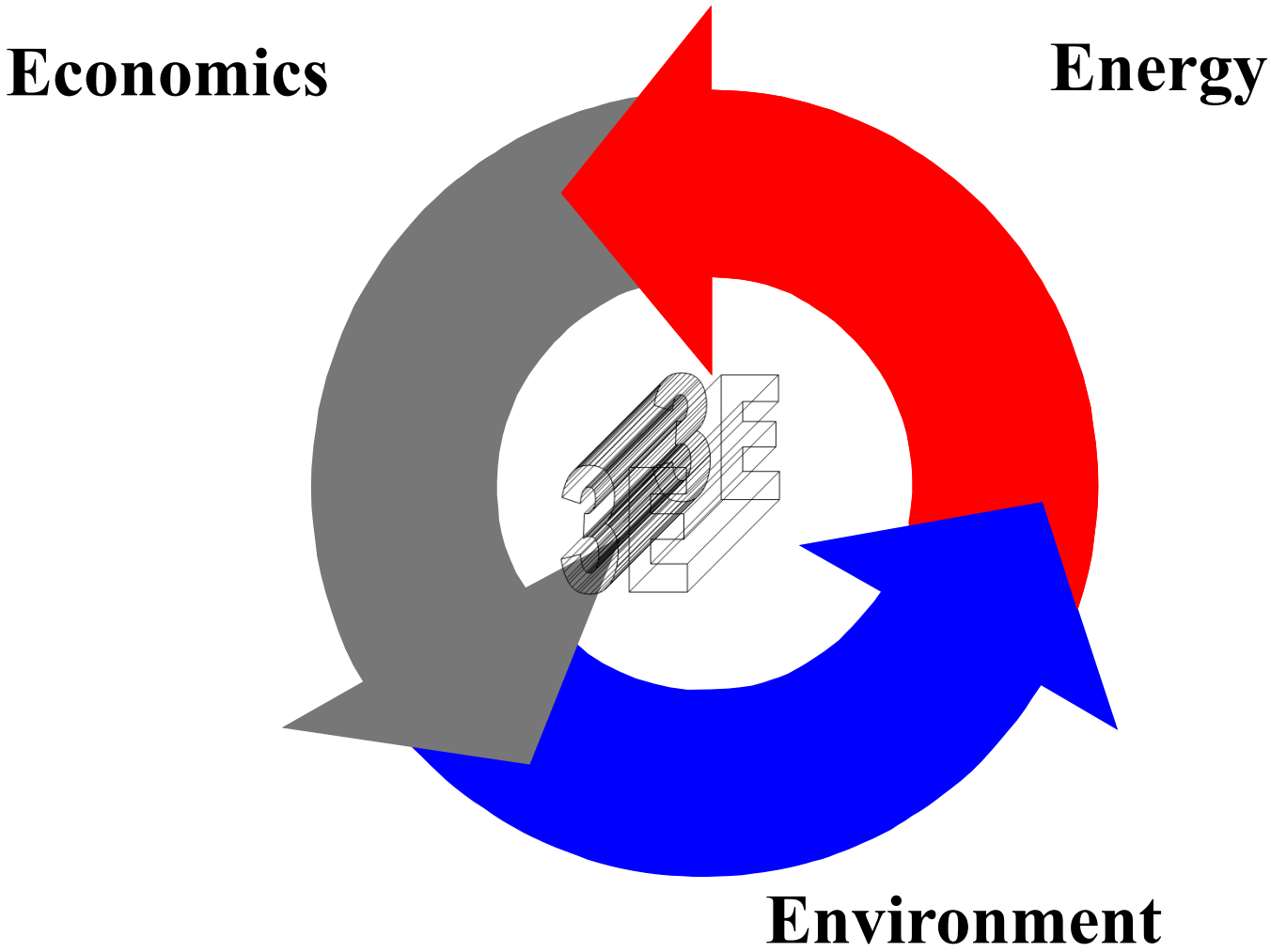
Politechnika Warszawska

II Kongres producentów pojazdów elektrycznych i infrastruktury do ich ładowania
12 stycznia, 2018 roku

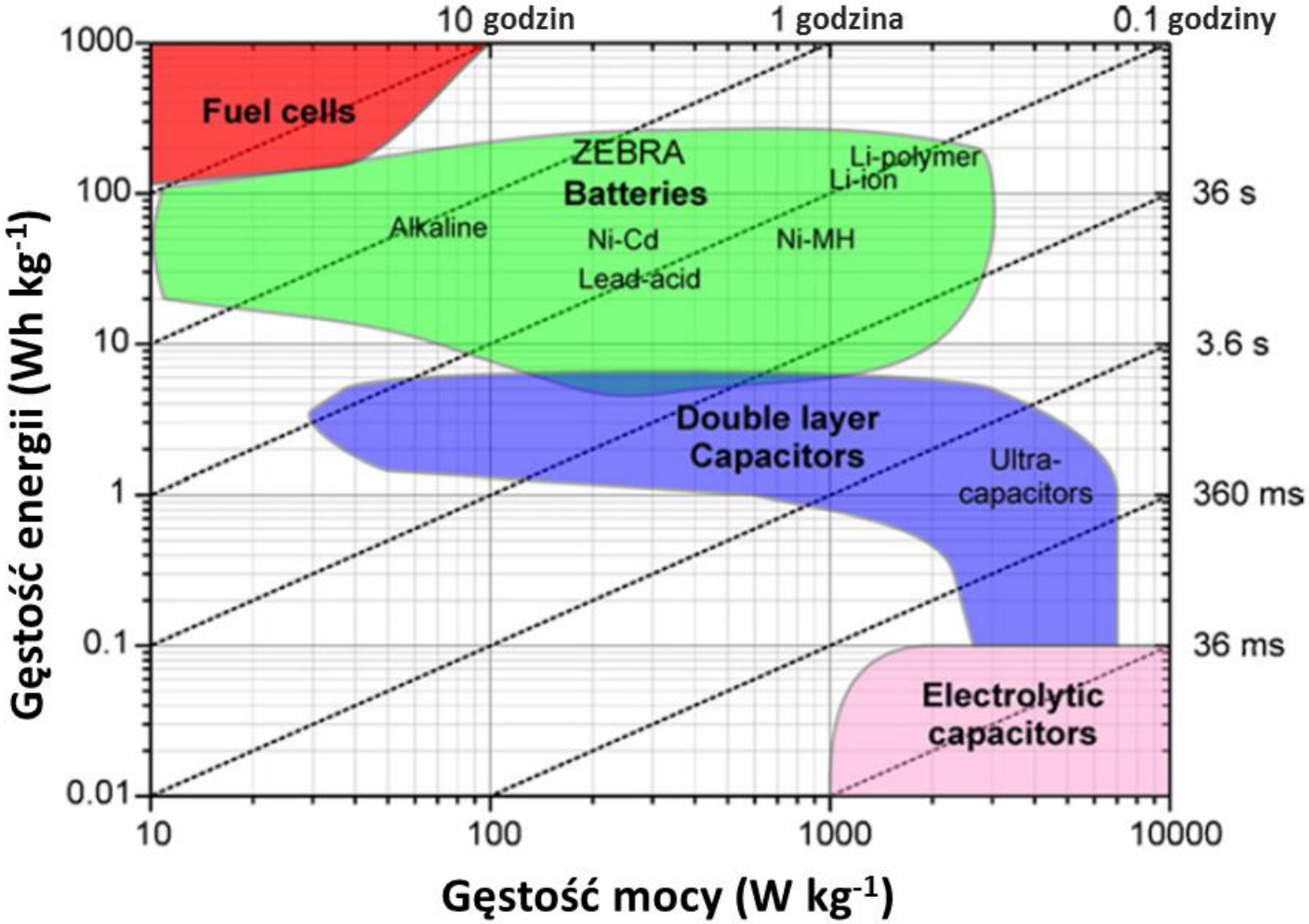
Plan Prezentacji

1. Wprowadzenie
2. Rodzaje chemicznych źródeł prądu stosowanych w napędach samochodów elektrycznych: stan wiedzy, ograniczenia, kierunki rozwoju badań
   - ogniwa paliwowe
   - superkondensatory
   - baterie
3. Baterie litowo-jonowe a nowe rodzaje baterii
4. Jak to robią inni? Przykłady dobrych praktyk
5. Czego potrzeba aby zaprojektować i wykonać polskie prototypy
   - potencjał naukowy a ograniczenia sprzętowe
6. Podsumowanie

Wymagania Stawiane Urządzeniom Elektrochemicznym- reguła 3 x E



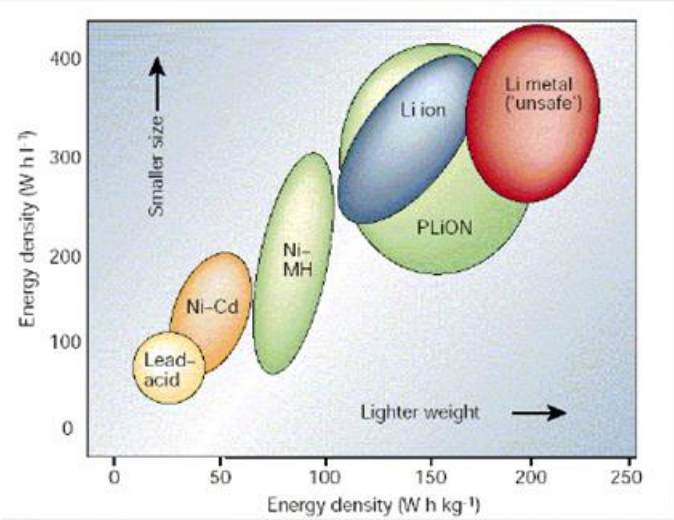
Porównanie metod



Q. Cai, D.J.L. Brett, D. Browning, N.P. Brandon, J. Power Sources 195 (2010) 6559.

Postęp w przemyśle bateryjnym

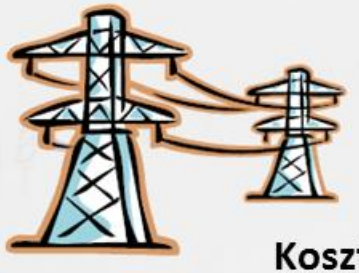
Wydajność



Zastosowanie

Wzrost wielkości baterii

Bezpieczeństwo



Koszt

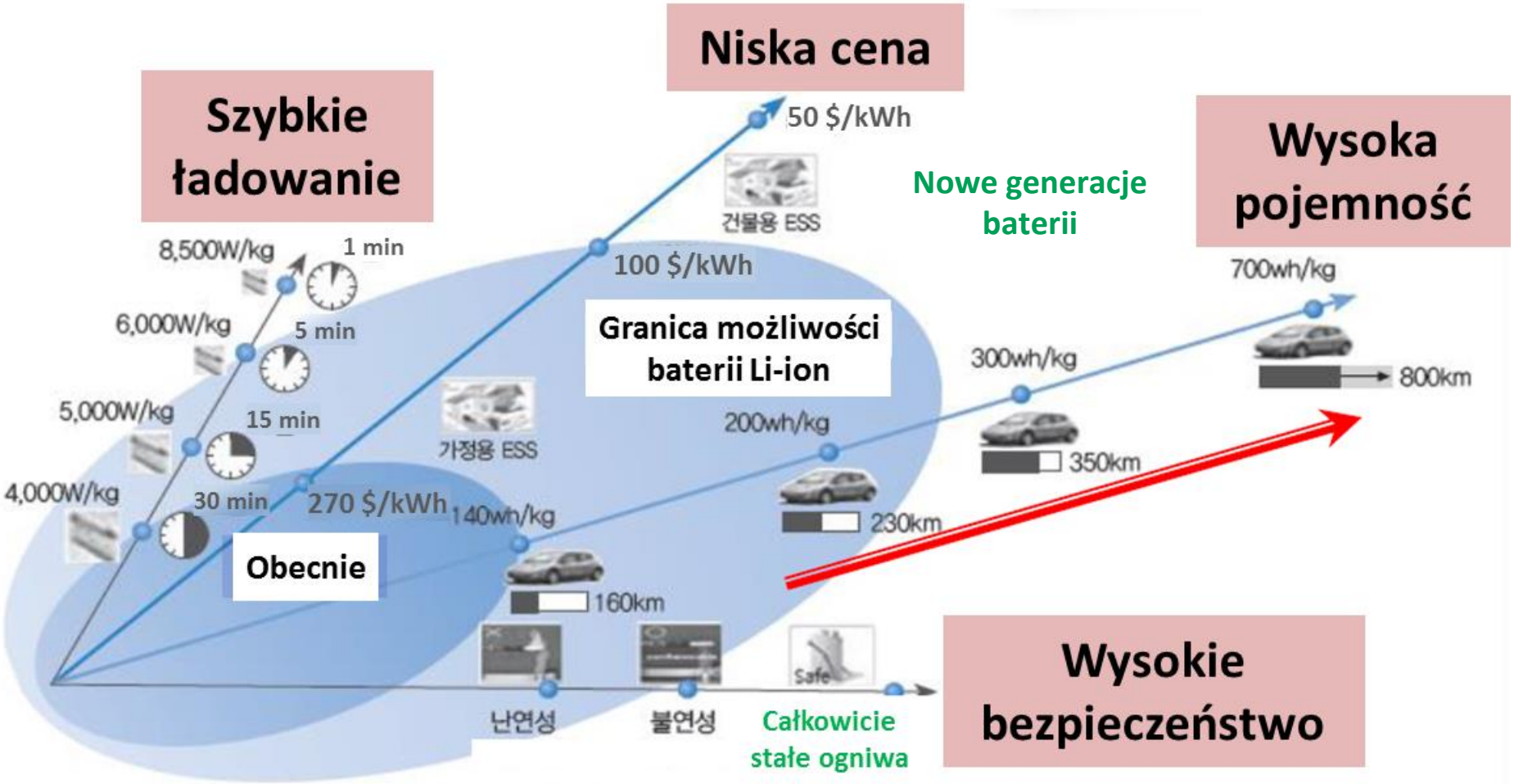
Zrównoważenie

Zużycie energii/wody

Możliwość odzysku

Rzadkie vs. powszechnie występujące materiały

Przewidywany rozwój ogniw



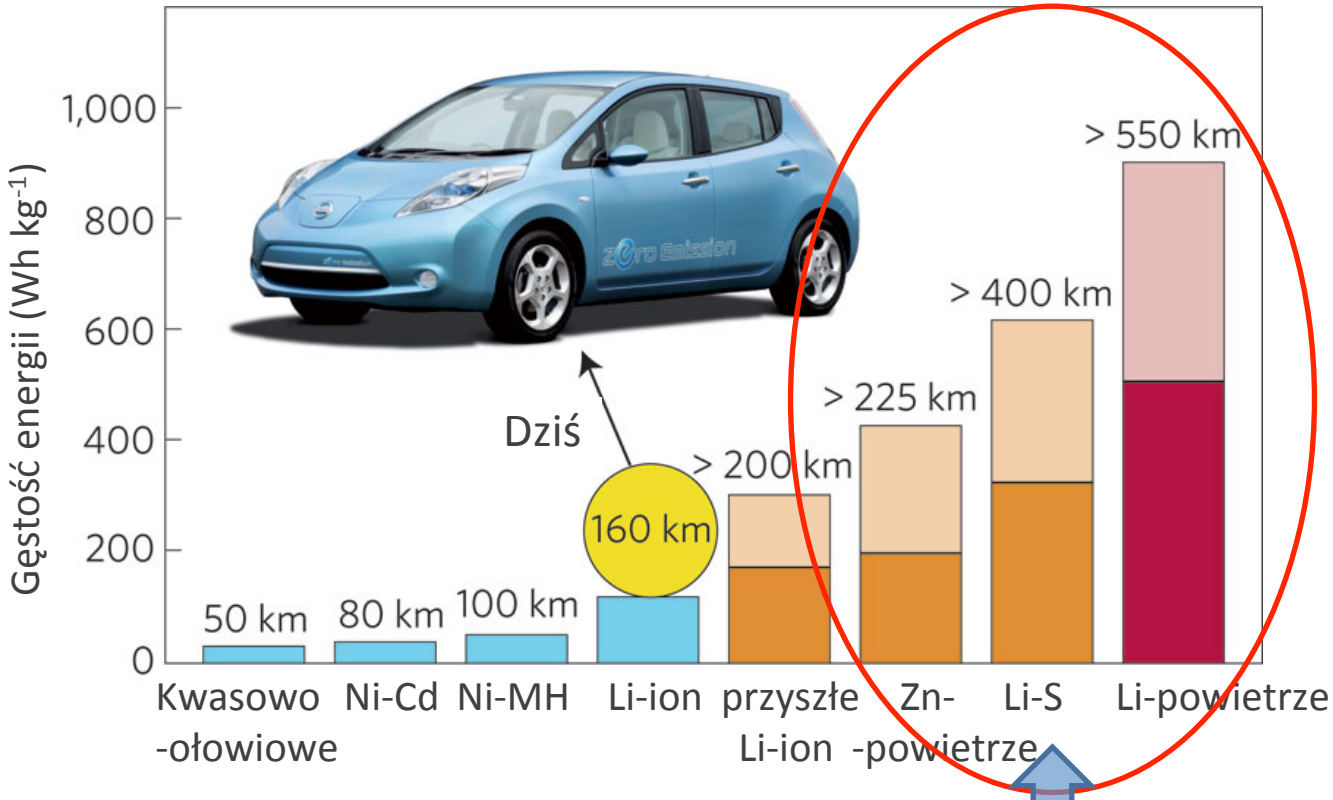
Gęstość energii liczona dla baterii Li-ion dla samochodu elektrycznego
Zasięg samochodu liczony dla Nissana Leaf / cel ustalony dla NEDO (480 km)
Koszty liczone dla pojedynczych ogniw

Jakie są możliwości?

Teoretyczne

Praktyczne

Poszukiwania poza chemię interkalowaną



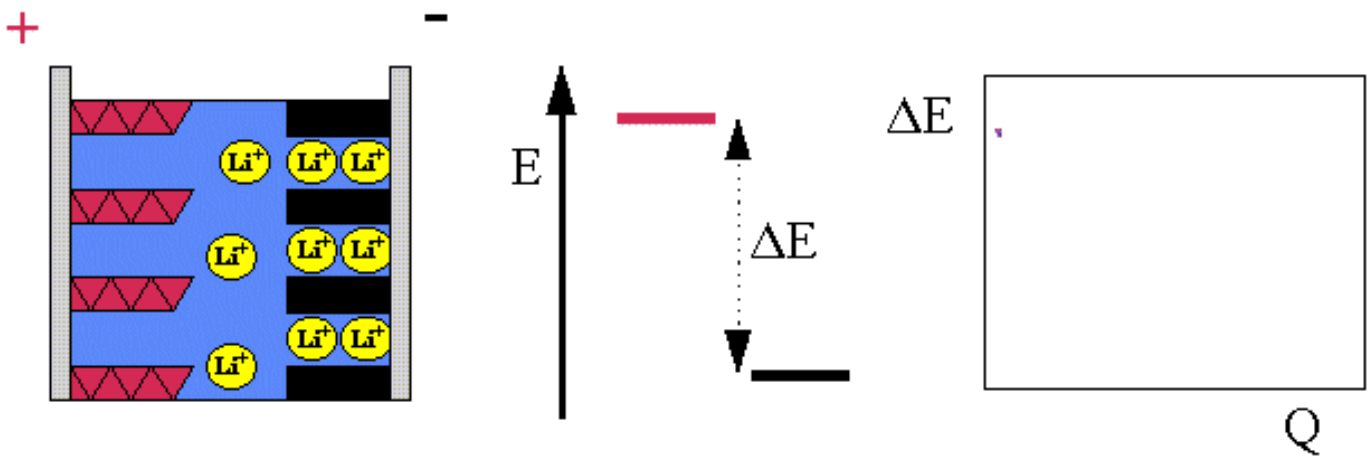
Cena ($ kWh^{-1})

Kwasowo -ołowiowe	Ni-Cd	Ni-MH	Li-ion	przyszłe Li-ion	Zn- -powietrze	Li-S	Li-powietrze
200	600	900	600	< 150	< 150	< 150	< 150
Dostępne				Badania rozwojowe			R&D

Możliwe duże obniżenie kosztów

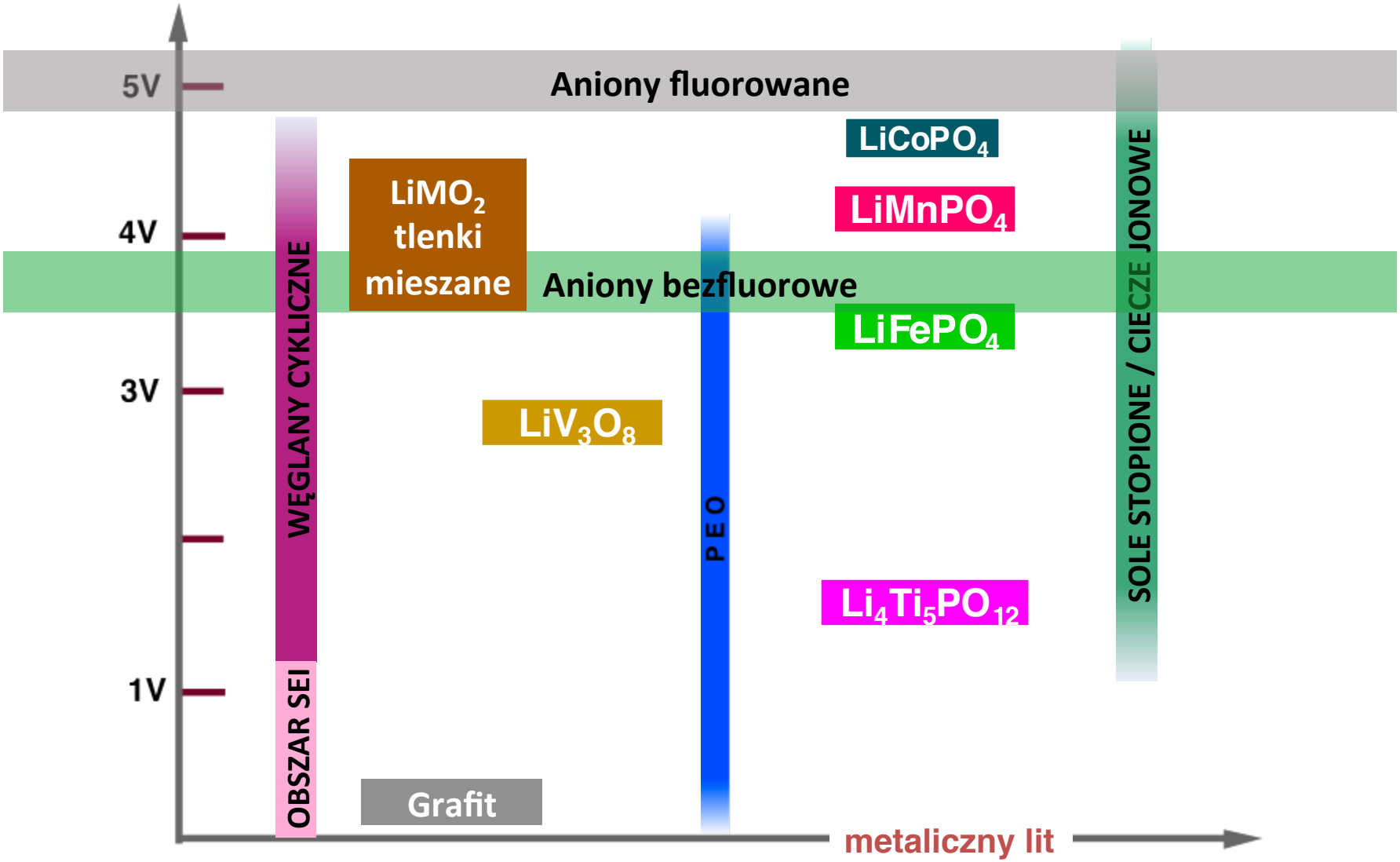
Li-S najbliższe komercjalizacji

Schemat baterii litowo-jonowej



http://www.cienciateca.com/stslibat.html

Obszary stabilności



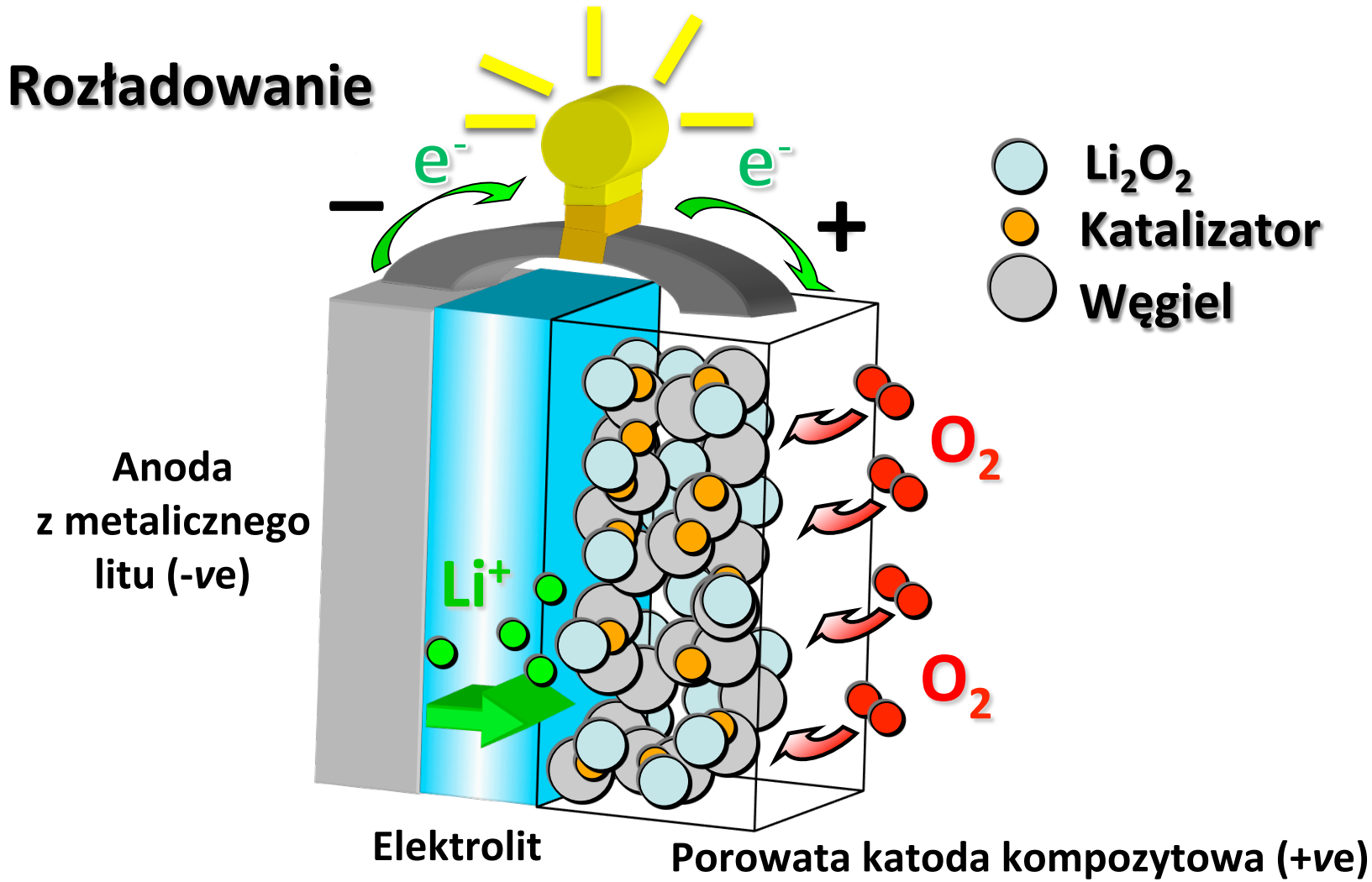
Baterie litowo-jonowe a nowe generacje baterii

Teoretyczne magazyny energii

Battery	Potential/ V	Specific Energy/ Wh kg^{-1}	Energy Density/ Wh L^{-1}
Li-ion – stan obecny: $C/LiCoO_2$	3.8	387	1015
metaliczny $Li/LiCoO_2$	3.9	534	2755
Li/S: $2Li + S = Li_2S$	2.2	2567	2199
Li/powietrze (bezwodne): $2Li + O_2 = Li_2O_2$	3.0	3457	3459
Li/powietrze (wodne): $2Li + ½O_2 + H_2O = 2LiOH$	3.2	3582	2234

P.G. Bruce et al., "Li–O_2 and Li–S batteries with high energy storage" ***Nature Materials*** **(2012)**
Review available on vital to download for your general interest

Ogniwo litowo-tlenowe



$$2Li^+ + 2e^- + O_2 \rightarrow Li_2O_2$$

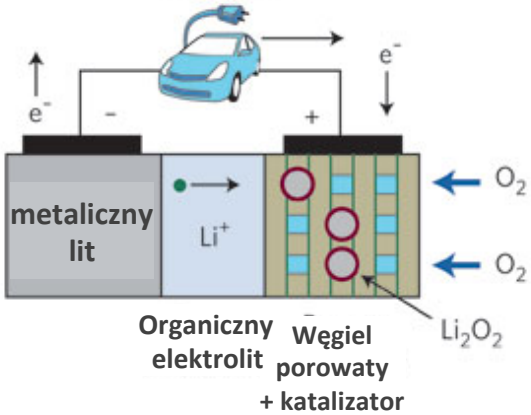
$Li\text{-}O_2$ → zestawienie wyzwań

Anoda

Problemy z metalicznym litem

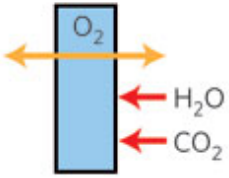
- **Tworzenie dendrytów** →
- **Wydajność cyklowania**
- **Wymaga stabilnej warstwy międzyfazowej**
- **Problemy z bezpieczeństwem**

Rozładowanie

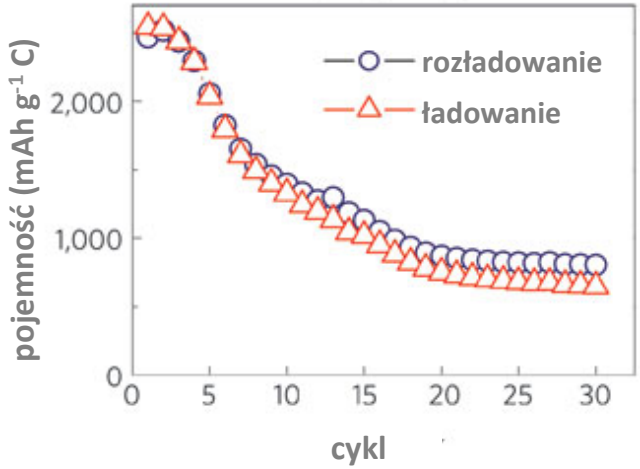


Katoda

Katoda wymaga membrany blokującej CO_2 i H_2O a przepuszczającej tlen



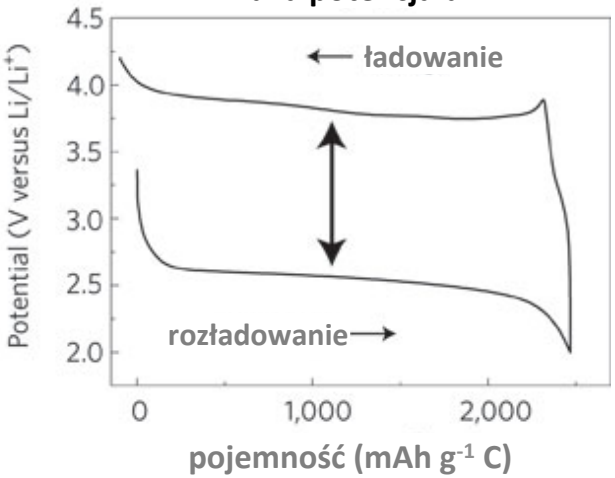
Spadek pojemności



Elektrolit

- **Stabilność**
- **Przewodnictwo**
- **Lotność rozpuszczalnika**
- **Rozpuszczalność i przepuszczanie tlenu**

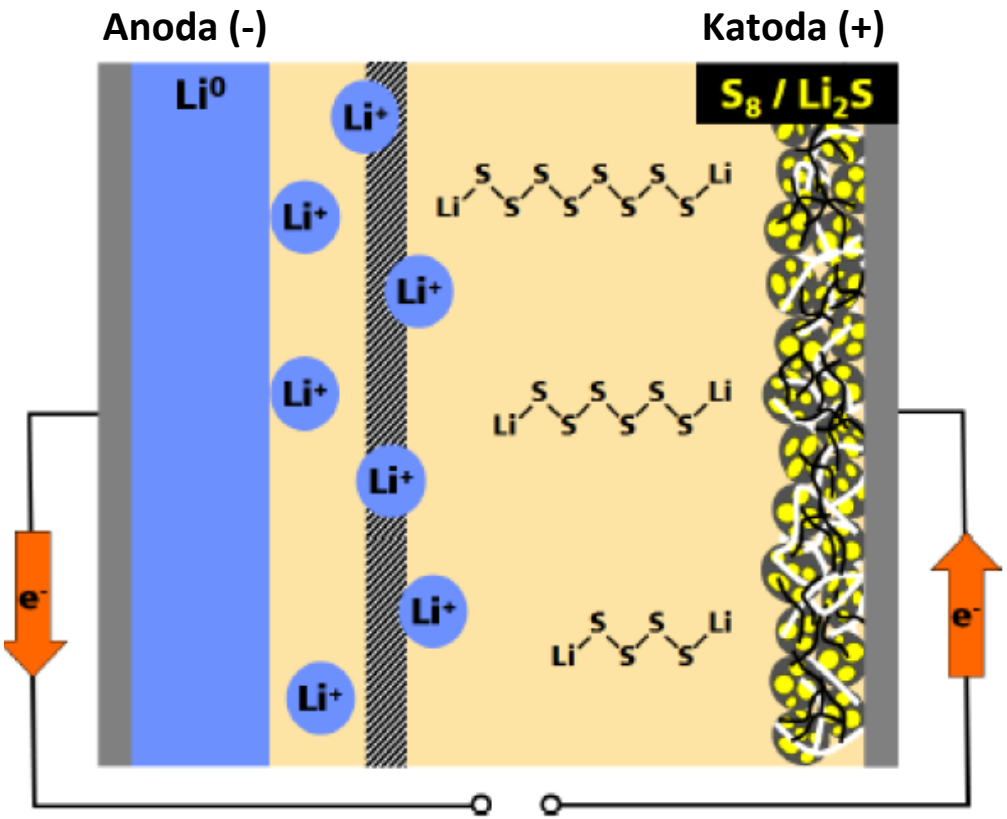
Luka potencjału



Porowata katoda

- **Wielkość porów i ich rozkład**
- **Katalizator – typ, rozkład, upakowanie**

Schemat ogniwa Li-S

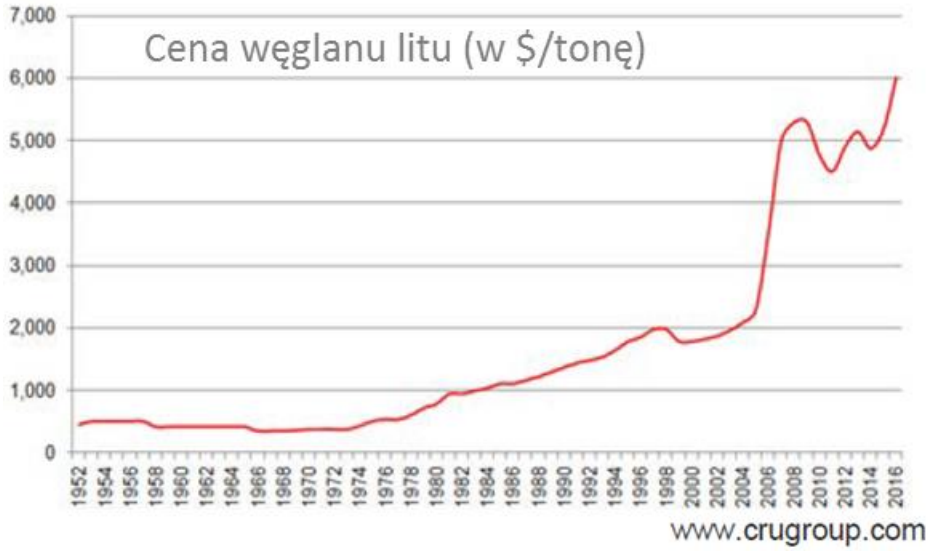


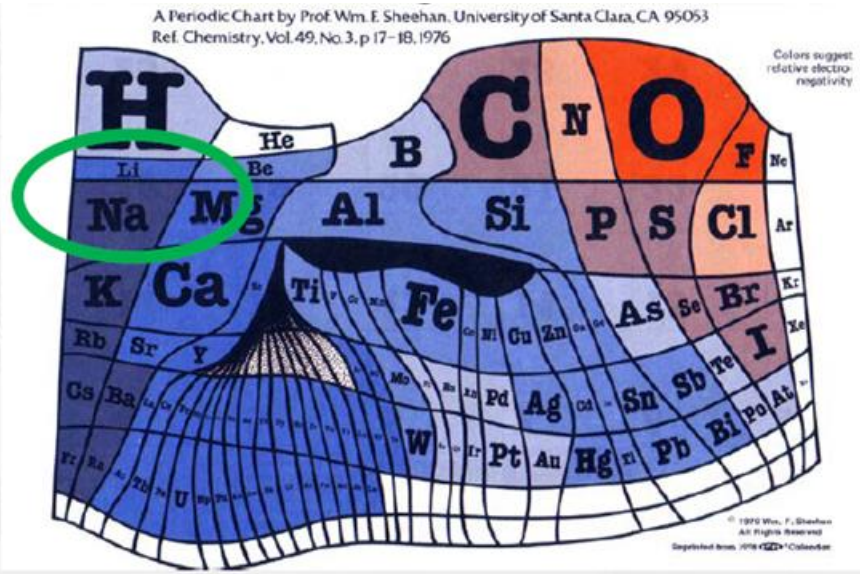
$S_8 + 16\ Li^+ + 16\ e^-\ \ 8\ Li_2S$

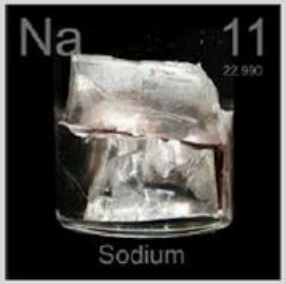
Przy potencjale ~2,1 V względem Li^+/Li

może osiągnąć gęstość energii do 1672 mAh/g_{siarki}

Dlaczego Na-ion?







→ „niewyczerpalnie” zasoby sodu	20 ppm	23600 ppm	skorupy Ziemi
→ niski potencjał redukcji	-3,04	-2,87	vs. NHE
→ tworzenie stopów z aluminium	TAK	NIE	

Jak to robią inni - Dobre praktyki – przykład francuski

1. Sieć RS2E – Research Network on Electrochemical Energy Storage
2. 16 Partnerów Przemysłowych (Airbus, Renault, Saft, Total)
5. 17 organizacji naukowych + dofinansowanie rządowe i regionalne
7. Infrastruktura
   - wybudowano nowoczesne laboratorium – 100 mln Euro
   - wyposażenie laboratorium – 40 mln Euro
5. Gwarantowane (Rząd + przemysł + regiony) 10-letnie finansowanie działania konsorcjum – taki jest przewidywany czas dojścia do fazy produkcyjnej
6. Przykłady rozwiązań – Autobus miejski w technologii sodowo-jonowej

A jakie są możliwości realizacji prac naukowych dotyczących chemicznych źródeł prądu w Polsce ?

Potencjał naukowy w obszarze ogniw i kondensatorów elektrochemicznych

Uniwersytet Warszawski – materiały anodowe i katodowe, ogniwa paliwowe

Akademia Górniczo-Hutnicza – materiały katodowe i anodowe dla Li-ion i Na-ion, elektrolity stałe dla ogniw Li-ion

Uniwersytet Jagielloński – materiały katodowe i anodowe oraz nanokompozyty dla Li-ion, materiały węglowe

Politechnika Gdańska – materiały anodowe dla Li-ion, superkondensatorów, ogniwa paliwowe

Politechnika Poznańska – materiały dla elektrochemicznych hybrydowych kondensatorów, modele ogniw

Politechnika Warszawska – elektrolity dla Li-ion, Na-ion, Li-S

Instytut Metali Nieżelaznych (CLAiO) – ogniwa Li-S i Li-ion, certyfikacja ogniw, recykling ogniw

- **Osiągnięcia naukowe:** około 1000 publikacji – 40000 cytowań

  ` **(4 razy więcej niż w naukach chemicznych w Polsce)**

- **Własność intelektualna:** 56 zidentyfikowanych rozwiązań technologicznych chronionych 18 patentami zagranicznymi, 13 patentami RP i 29 zgłoszeniami patentowymi

- **Wykorzystanie potencjału:** **utworzenie Polskiego Konsorcjum Elektrochemicznego Magazynowania Energii - *PolStorEn***

Struktura konsorcjum

Patronat – Ministerstwo Energii

Partnerzy Naukowi ⟷ **Partnerzy Biznesowi:**

- Grupy Energetyczne
- MŚP
- Start-up'y
- Fundusze Inwestycyjne

Propozycja docelowej formy prawnej – spółki celowe - produktowe

- **Spółki celowe powoływane w celu rozwoju i komercjalizacji danego produktu/technologii**
- **Proponowana struktura właścicielska spółki celowej:**
  - **<u>wspólnik merytoryczny</u>: uczelnie, spółki spin-off – wnoszący technologię i know-how**
  - **<u>wspólnik kapitałowy</u>: agencje rządowe, spółki Skarbu Państwa, inwestor branżowy – wnoszący instrument finansowy**
- **Finansowanie – koszty początkowe + stałe finansowanie przez 10 lat**

Skład części naukowej konsorcjum

- Akademia Górniczo-Hutnicza
- Instytut Metali Nieżelaznych
- Politechnika Gdańska
- Politechnika Poznańska
- Politechnika Warszawska
- Uniwersytet Jagielloński
- Uniwersytet Warszawski

Obszary działalności

- ogniwa litowe typu Li-ion
- kondensatory elektrochemiczne i hybrydowe

Cele krótkoterminowe

- ogniwa sodowe typu Na-ion
- ogniwa z elektrolitem stałym – All Solid State Battery
- ogniwa lit-siarka (Li-S)
- ogniwa paliwowe

Cele średnioterminowe

- certyfikacja ogniw i akumulatorów

Cele długoterminowe

- zasoby surowcowe i recykling surowcowy
- integracja rozwiązań i rozwój dedykowanych produktów w obszarze magazynowania energii

Działania ciągłe

OŚ CZASU

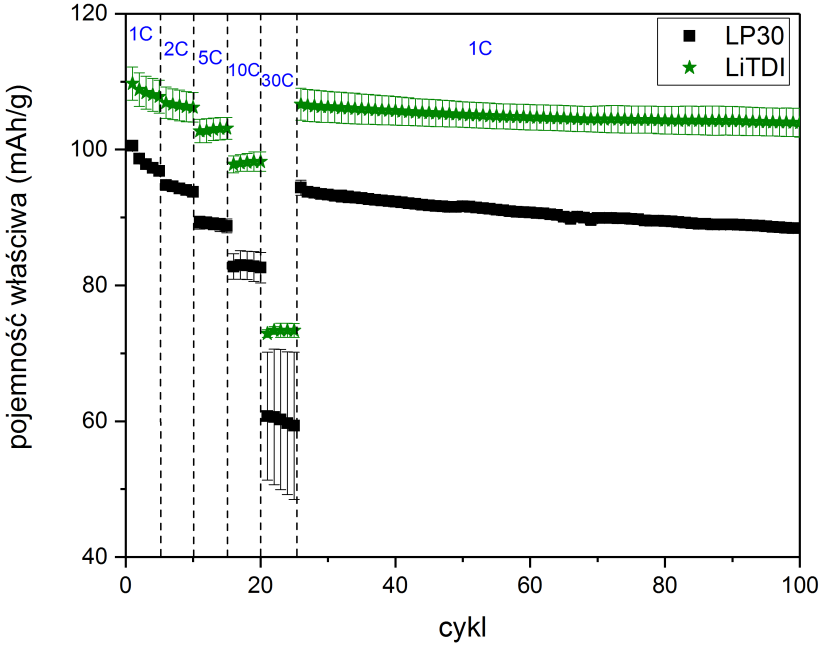
3 lata

5 lat

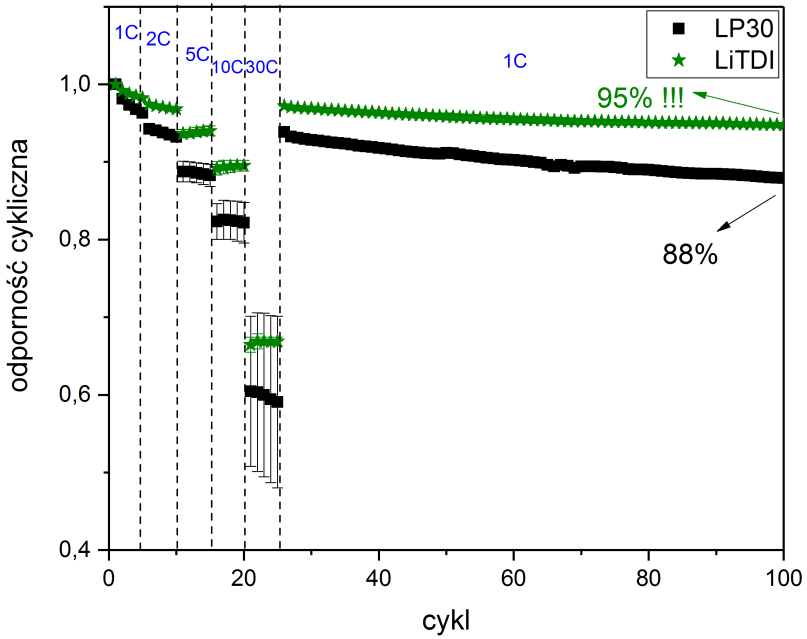
10 lat

Porównanie pracy ogniwa z elektrodą dodatnią $LiMn_2O_4$ z elektrolitem standardowym (LP30) oraz LiTDI. Anoda LTO

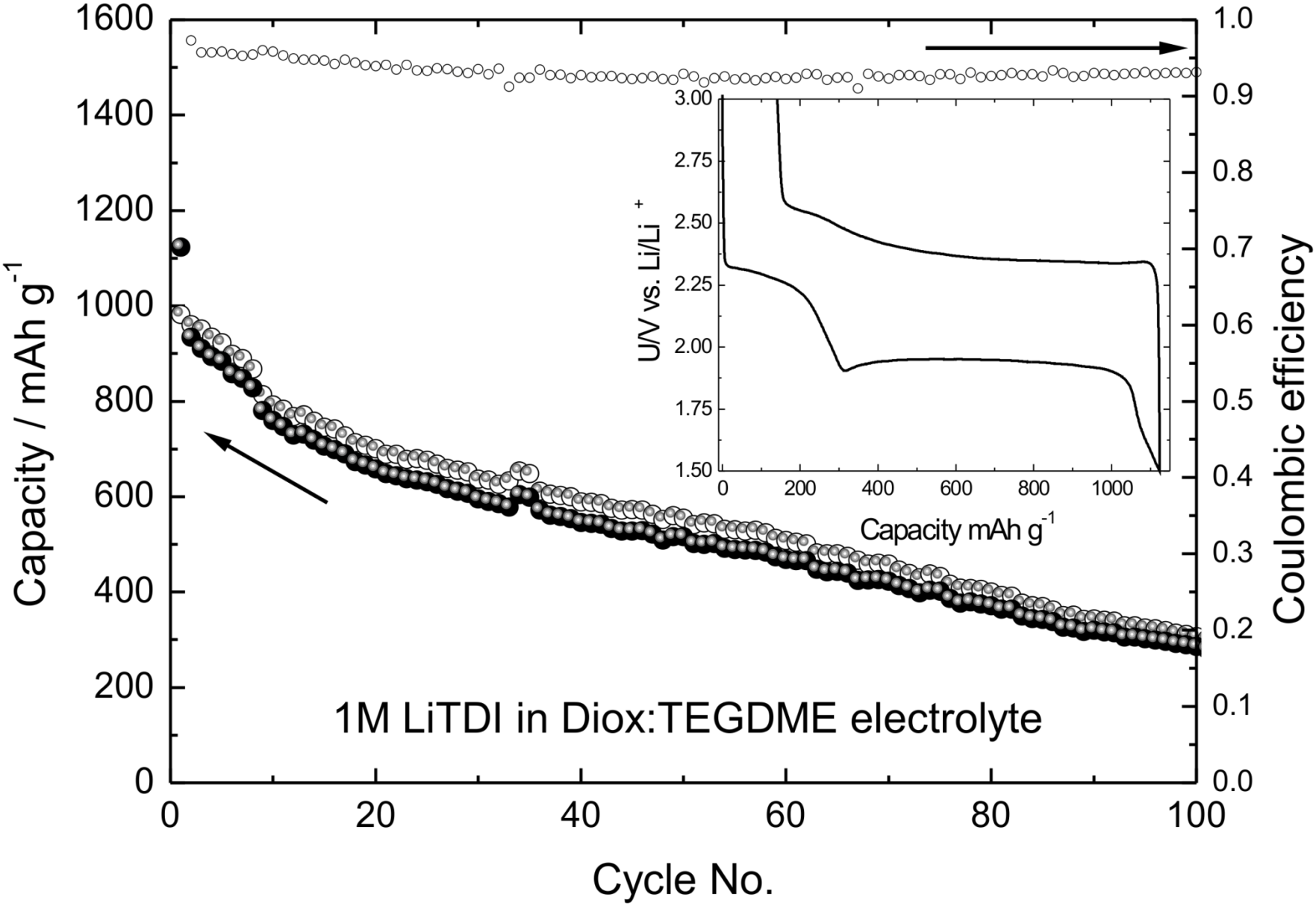
Wartości pojemności właściwej rozładowania elektrody LMO z elektrolitem standardowym (LP30) oraz LiTDI



Wartości odporności cyklicznej oraz odporności charakterystyka Peukerta elektrody LMO z elektrolitem standardowym (LP30) oraz LiTDI



Badania wykonane przy współpracy z Pracownią Elektrochemicznych Źródeł Energii Wydziału Chemii UW


1M LiTDI in Diox:TEGDME electrolyte
Capacity / mAh g-1
Coulombic efficiency
Cycle No.
U/V vs. Li/Li+
Capacity mAh g-1
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
1600
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1.0
0
20
40
60
80
100
1.50
1.75
2.00
2.25
2.50
2.75
3.00
0
200
400
600
800
1000

Schemat procesu B+R dla baterii

Tworzenie koncepcji → **Produkcja**

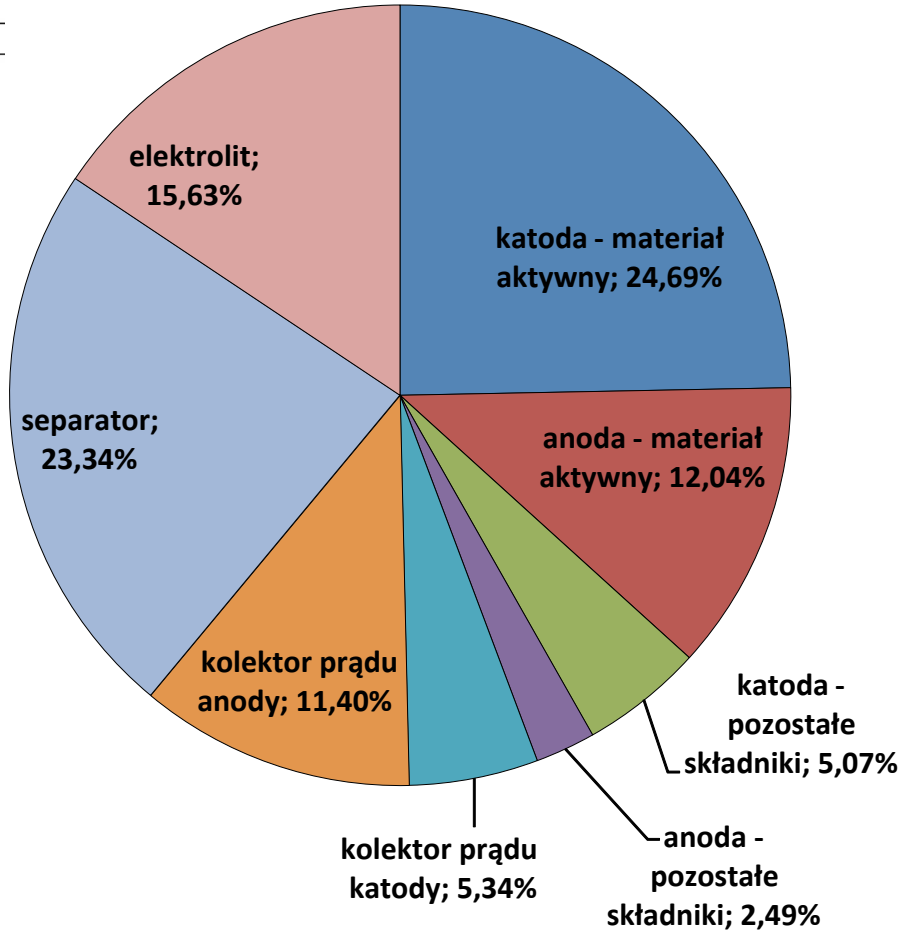
	Test koncepcji	Badania	Badania wdrożeniowe	Rozwój	Dalszy rozwój
	Idea w głowie Przyczynkowe i cząstkowe badania w laboratorium Upewnienie się co do powtarzalności działania Czy jest na to rynek?	Powiększanie skali Zbadanie podstawowych właściwości zjawiska – chemiczne, skład, struktura, itd. Oszacowanie wielkości rynku	Ogniwa prototypowe Wstępna rozpiska osiągów: wydajności, cyklowania, temperatur działania, itd. Powiększanie skali produkcji komponentów Wstępne rozeznanie rynku	Potwierdzenie wyników badań Ustalenie wstępnej formy produktu Rozwój metod produkcji dla operacji składania Produkcja, testowanie i zbadanie 5-10 szarż po 100 ogniw Stworzenie modelu biznesowego	Wstępny projekt gotowego ogniwa Projekt i realizacja maszyn do procesów jednostkowych Powiększona skala produkcji ogniw prototypowych Przeprowadzenie 3-5 pilotażowych cykli produkcji Ostateczny model biznesowy Rozwój sprzedaży
Czas w latach	1-3	1-3	3-4	3-5	2-4
Wielkość zespołu	1	2-4	4-10	8-16	12-30
Wielkość produkcji	gramy	10 g - 50 g	100 g – 1 kg	1 kg – 10 kg	10 kg – 100 kg
Względny koszt	1	2	5	20	50

Koszty składowych ogniwa

Table A-1. Cost of Materials in Cell Windings of a 40-kW 48-Cell Battery (24.7-Ah cells) That Employs the Gen 2 Cell Materials

Type of Material	40-kW Maximum Power-Assist Battery		
	Quantity	Unit Cost	Cost, $
Cathode			
Active material ($LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$)	7.707 kg	20.52/kg	158.15
SFG-6	0.367 kg	15.00/kg	5.51
Carbon black	0.367 kg	6.82/kg	2.50
PVDF binder	0.734 kg	10.00/kg	7.34
NMP binder solvent	5.383 kg	3.18/kg	17.12
Anode			
Active material	5.143 kg	15.00/kg	77.15
PVDF binder	0.478 kg	10.00/kg	4.78
NMP binder solvent	3.504 kg	3.18/kg	11.14
Aluminum foil current collector	34.18 m^2	1.00/m^2	34.18
Copper foil current collector	36.53 m^2	2.00/m^2	73.07
Separator	74.77 m^2	2.00/m^2	149.54
Electrolyte ($LiPF_6$ in EC:EMC)	5.01 liters	20.00/L	100.14
Total material cost			**640.61**

G.L. Henriksen, K. Amine, J. Liu, P.A. Nelson, ANL-03/5



Podziękowania

Prof. Peter Bruce – University of Oxford
Prof. Lawrence Hardwick – University of Liverpool
Dr Robert Kostecki – Lawrence Berkley National Lab
Prof. Jean Marie Tarascon College de France i RS2E
Prof. Patrice Simon – Universite Paul Sabatier Toulouse i RS2E
Prof. Robert Dominko – NHI – Lubljana Słowenia
Dr Seungwan Song - Samsung i KIST
Prof. E. Frąckowiak – Politechnika Poznńska
Prof. Paweł Kulesza - Uniwersytet Warszawski
Prof. Andrzej Czerwiński – Uniwersytet Warszawski

Współpracownicy z Politechniki Warszawskiej
Prof. Adam Proń
Dr hab. inż. Marek Marcinek
Dr inż. Tomasz Trzeciak