

Využití lithia v pokročilých technologiích ukládání energie

Ladislav Kavan
kavan@jh-inst.cas.cz



J. Heyrovský 1959



RESEARCH PROGRAMME

**EFFICIENT
ENERGY
CONVERSION
AND STORAGE**

Strategie AV,
prog. 2.7

<http://www.jh-inst.cas.cz>



Dolejškova 3, Praha 8

(Elektrochemická) akumulace (elektrické) energie: *baterie, superkondenzátory, palivové články*



Proč Li-baterie?....: Využití lithia (2015)

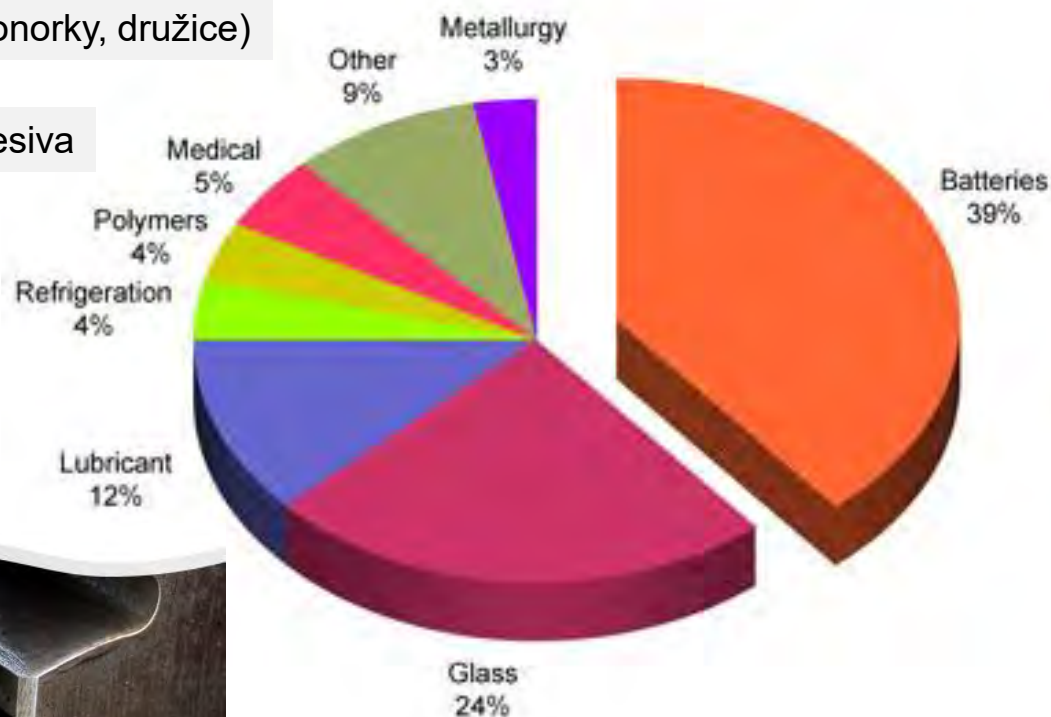
LiOH (ponorky, družice)

antidepresiva

LiBr (místo freonu)

ztužování maziv
Li-stearát

sklo, keramika
 Li_2CO_3



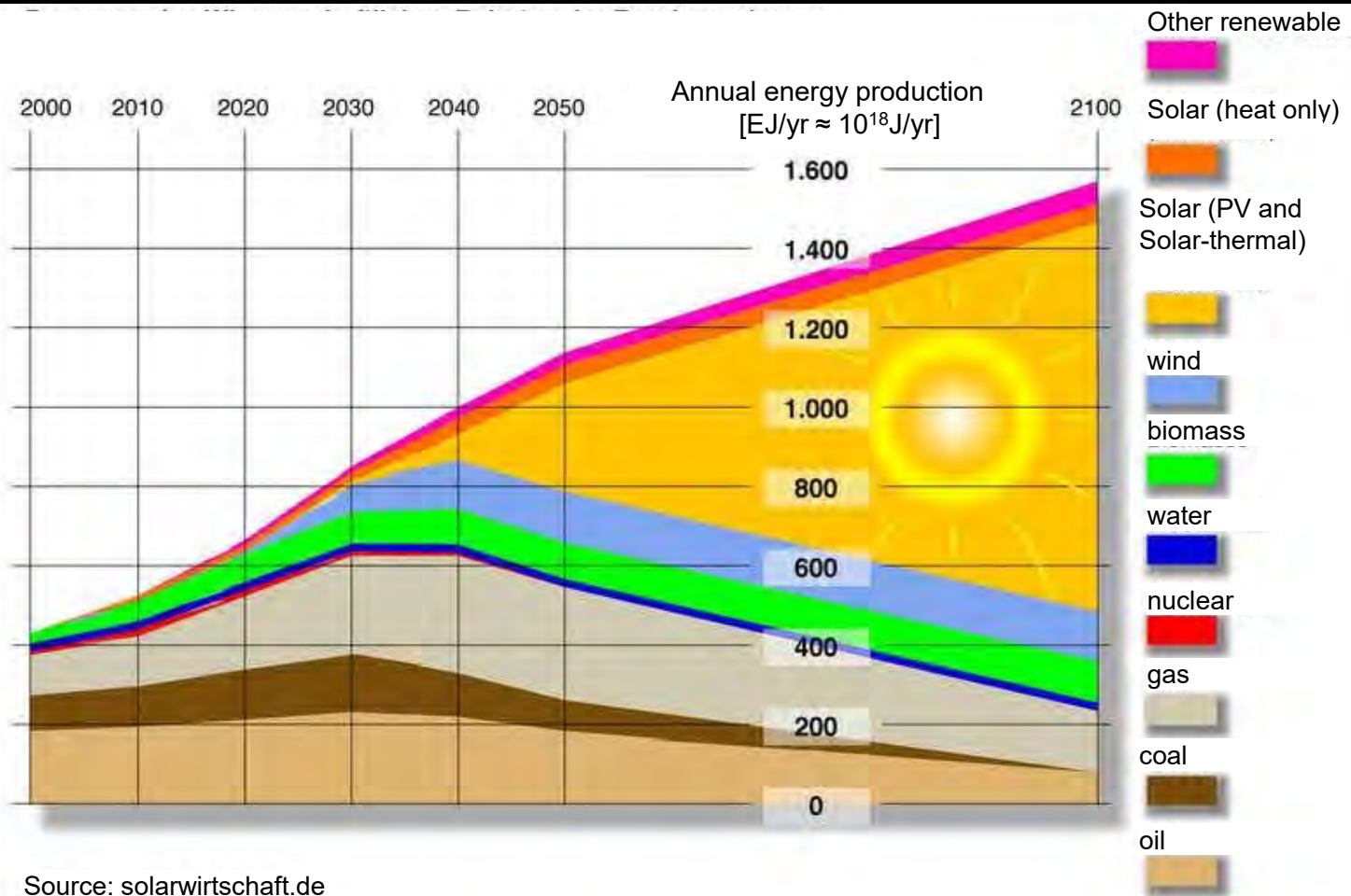
Humanity's top ten problems for next 50 years

1. Energy
2. Water
3. Food
4. Environment
5. Poverty
6. Terrorism & War
7. Disease
8. Education
9. Democracy
10. Population

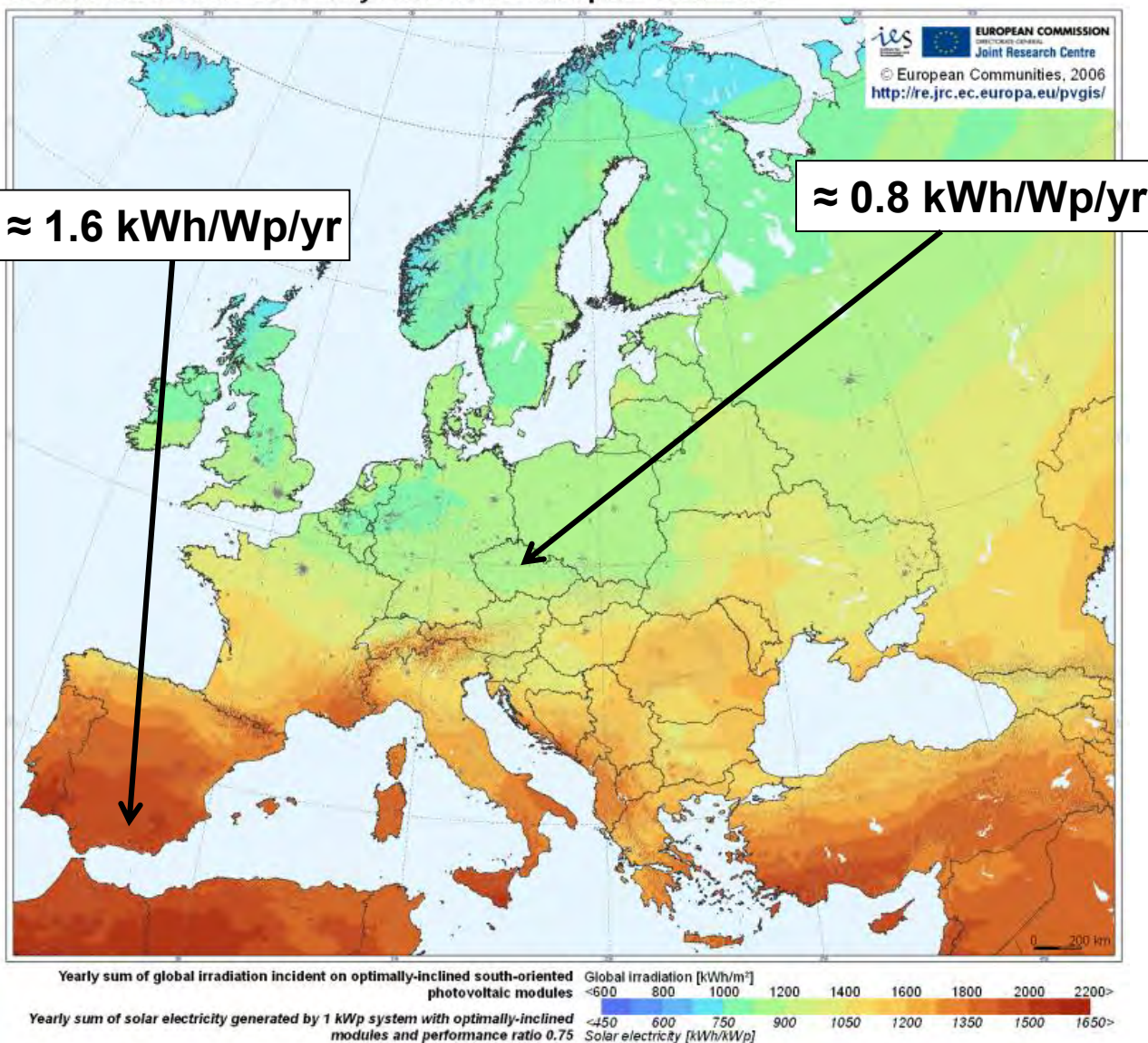
(Source: WTO)



Světové zdroje energie do r. 2100



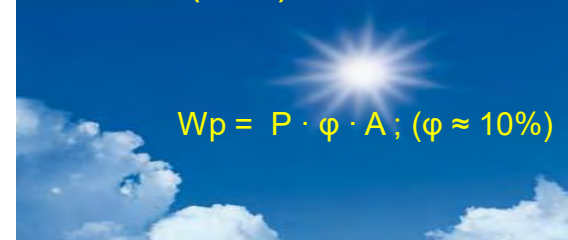
Photovoltaic Solar Electricity Potential in European Countries



Prům spotřeba (CZ): 1400 kWh/capita/rok ≈ 1750 Wp (pouze domácnosti)
Zdroj/Spotřeba se nekryjí (časově, geograficky). Fluktuace! → “Solární baterie”

Source: Photovoltaic energy barometer 2016 - EurObserv'ER1

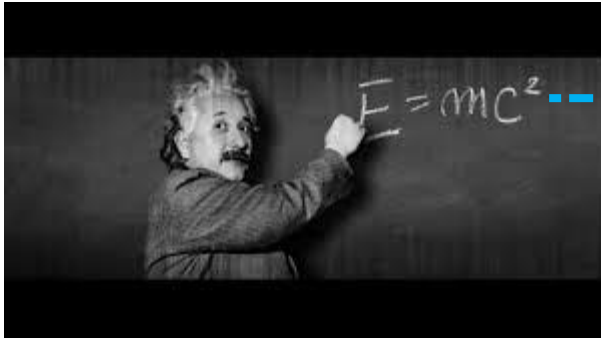
AM1.5 (Sun) P = 1 kW/m²



$$W_p = P \cdot \varphi \cdot A; (\varphi \approx 10\%)$$

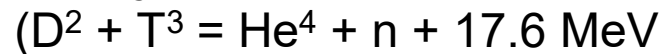
No.	Country	Wp/capita (2015)
1	Germany	489.8
2	Italy	311.3
3	Belgium	286.7
4	Greece	241.7
5	Luxembourg	222.0
6	Czech Republic	197.7
7	Malta	170.5
8	Bulgaria	141.7
9	Denmark	94.8
10	Unied Kingdom	137.7
11	Slovenia	124.8
12	Slovakia	109.8
13	Austria	108.9
14	Spain	106.0
15	France	99.1
16	Netherlands	83.1
17	Cyprus	82.0
18	Romania	66.7
19	Portugal	44.3
20	Lithuania	25.0
21	Sweedeen	13.3
22	Croatia	10.6
23	Estonia	3.1
24	Finland	2.7
25	Poland	2.3
26	Latvia	0.8
27	Ireland	0.5

Kolik energie lze uložit v 1 kg hmoty..?



25 TWh/kg ($T \approx 10^{12}$)

H/He jaderná fúze (slunce)...0.2 TWh/kg



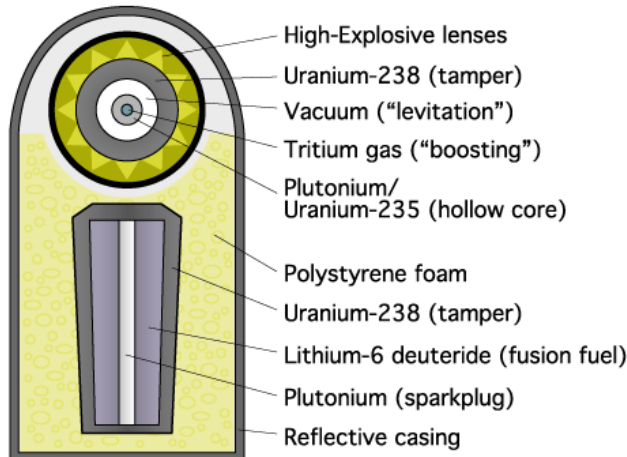
^{235}U (jaderné štěpení).....25 GWh/kg ($G \approx 10^9$)

Světová spotřeba ≈ 20 PWh/yr ($P \approx 10^{15}$)

($\approx 10^6$ kg ^{235}U /yr)

($\approx 10^6$ toe/yr; toe = *ton of oil equivalent*)

1 toe = 11.63 MWh = 1.42857143 tce



Energetická kapacita materiálů

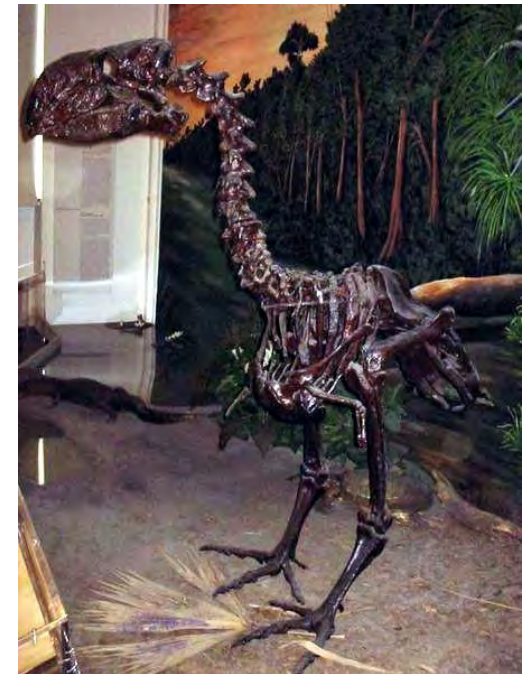
Nosič energie	kWh/kg	kWh/L
Vodík (kap. 23 K)	33	2.4
Vodík (plyn 20 MPa)	33	0.5
Benzín	13	9
Pb-baterie	0.03	0.09
Li-baterie	0.2	0.5
Superkondenzátor	0.005	0.01



Gaston Planté (1834-1889)
Objevitel olověného akumulátoru (1859)



12V, 40 Ah autobaterie:
40 Ah @ **C/24** rychlost nabíjení



Gastornis:
(pták, paleocen)

BATERIE (sekundární; akumulátory)

	Napětí	Hustota energie	
		(Wh/kg)	(Wh/l)
<i>Vodný elektrolyt</i>			
Olověný akumul.	2.0	30	100
Ni-Cd	1.2	35	100
Ni-MH	1.2	75	300
<i>Nevodný elektrolyt</i>			
Lithium-Ion	3.7	150	400
Lithium-Polymer	3.7	150	400

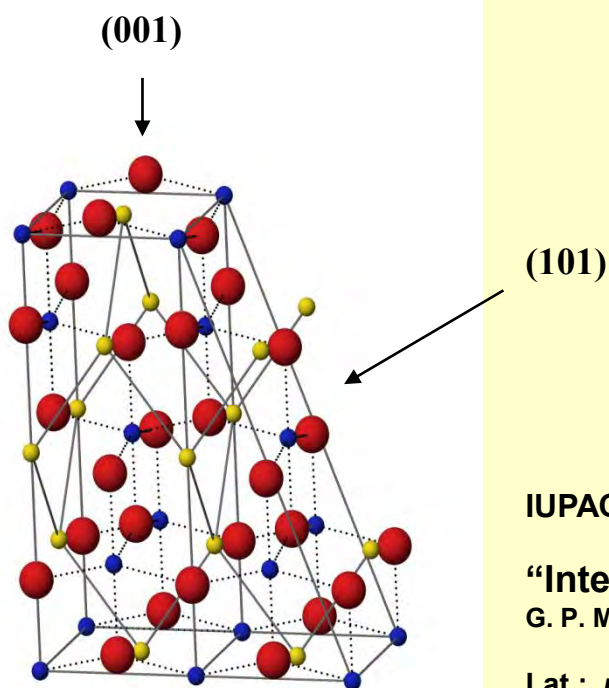
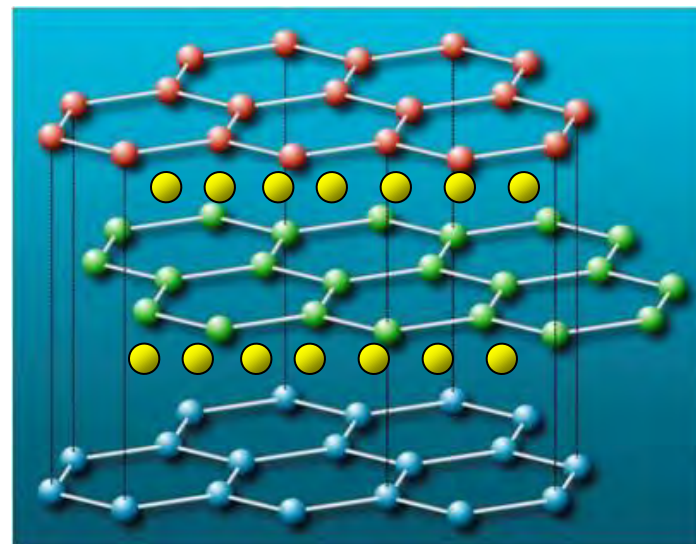
● Li⁺

Grafit interkalace:



$$E_{\text{form}} \approx 0.2 \text{ V vs. Li/Li}^+$$

$$Q_{\text{spec}} = 1340 \text{ C/g} = 372 \text{ mAh/g}$$



TiO₂ (anatas) inserce:



$$E_{\text{form}} \approx 1.85 \text{ V vs. Li/Li}^+$$

$$Q_{\text{spec}} = 168 \text{ mAh/g}$$

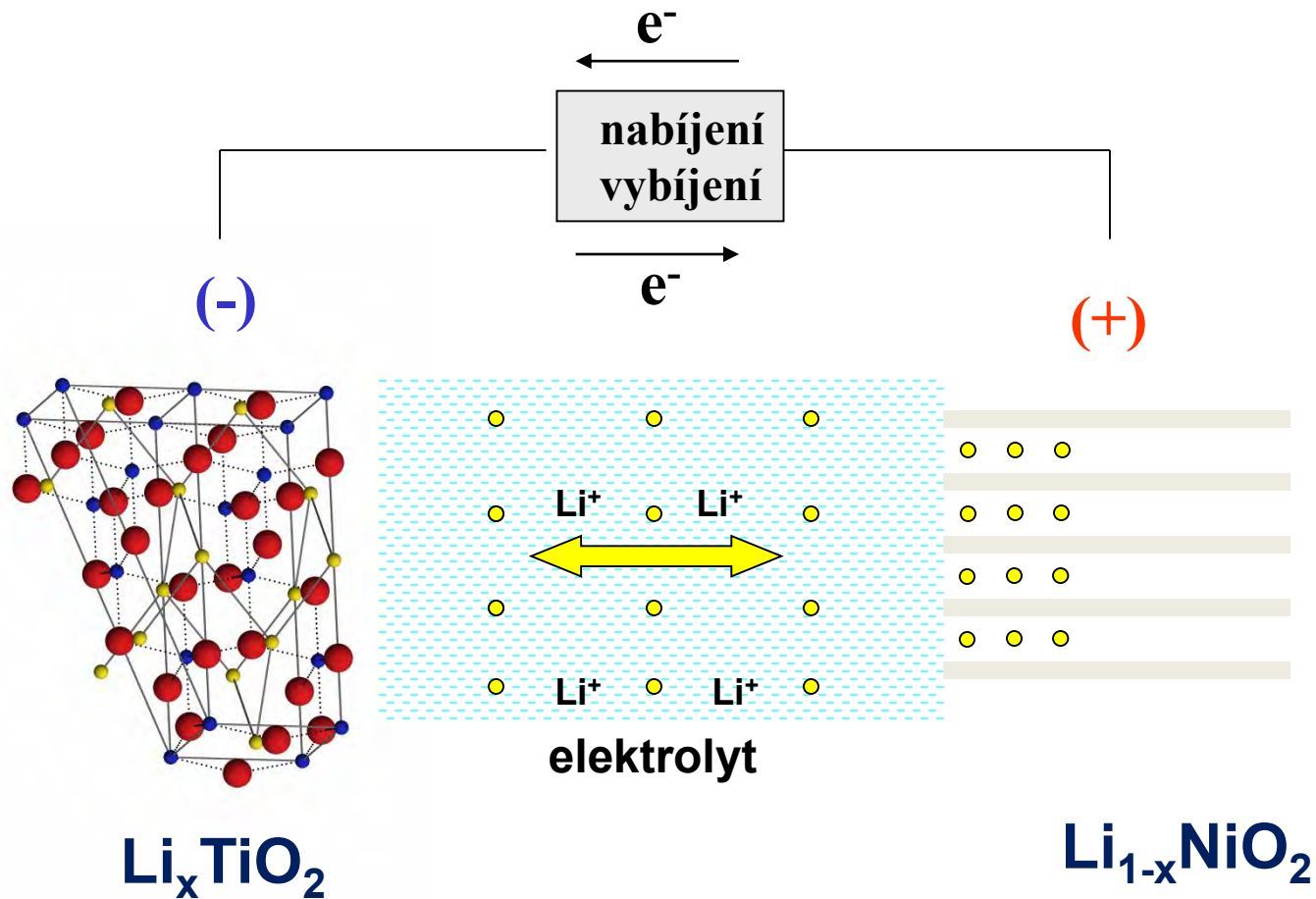
IUPAC definice:

“Intercalation” = non covalent inclusion into **laminar hosts**

G. P. Moss, P. A. S. Smith, D. Tavernier, *Pure Appl. Chem.* 1995, 67, 1307-1375

Lat.: *mensis intercalarius* (Julianská/Gregoriánská reforma kalendáře, 46 BC)

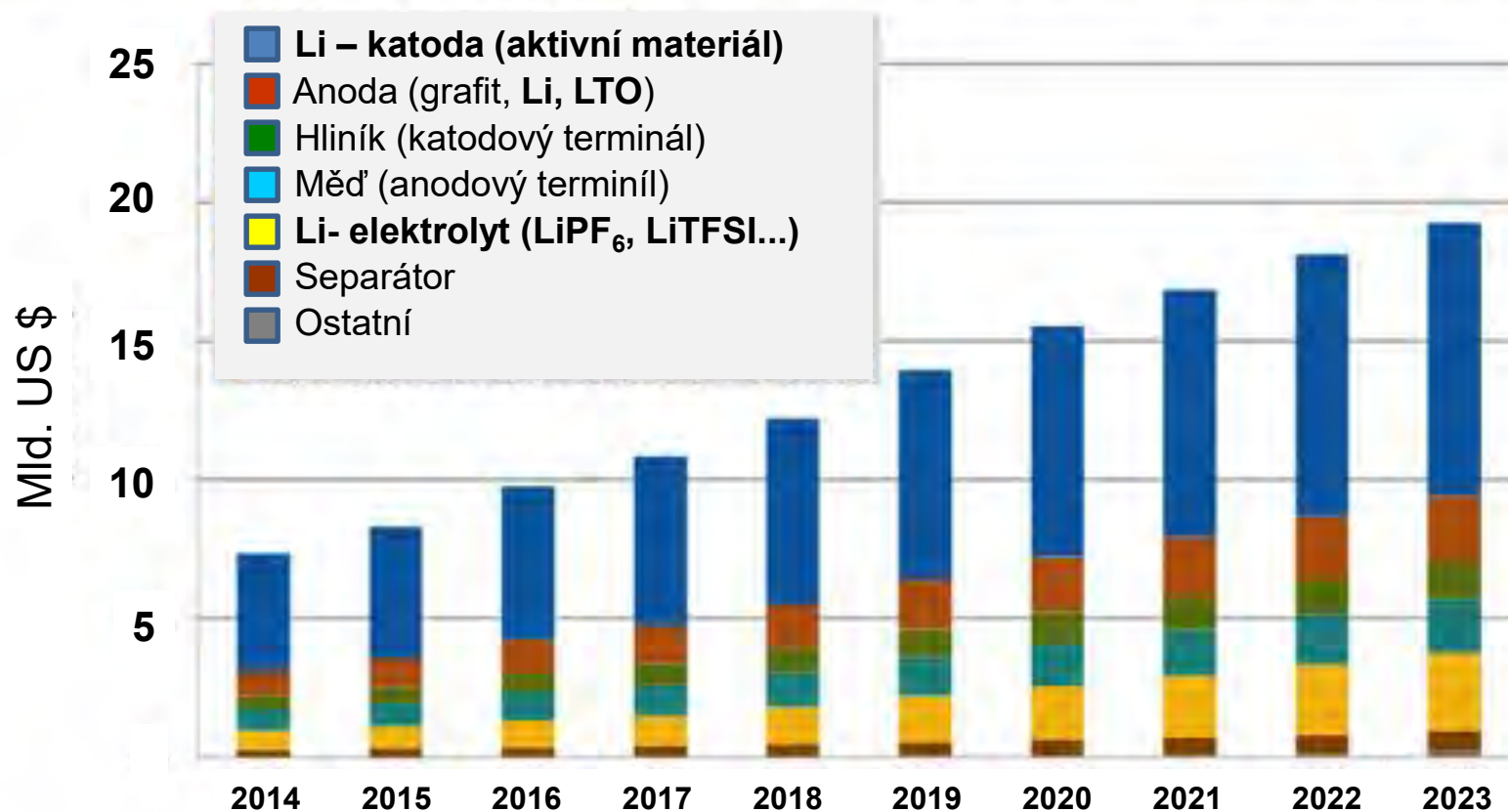
Baterie Li-ion: SONY 1991 (první komerční)



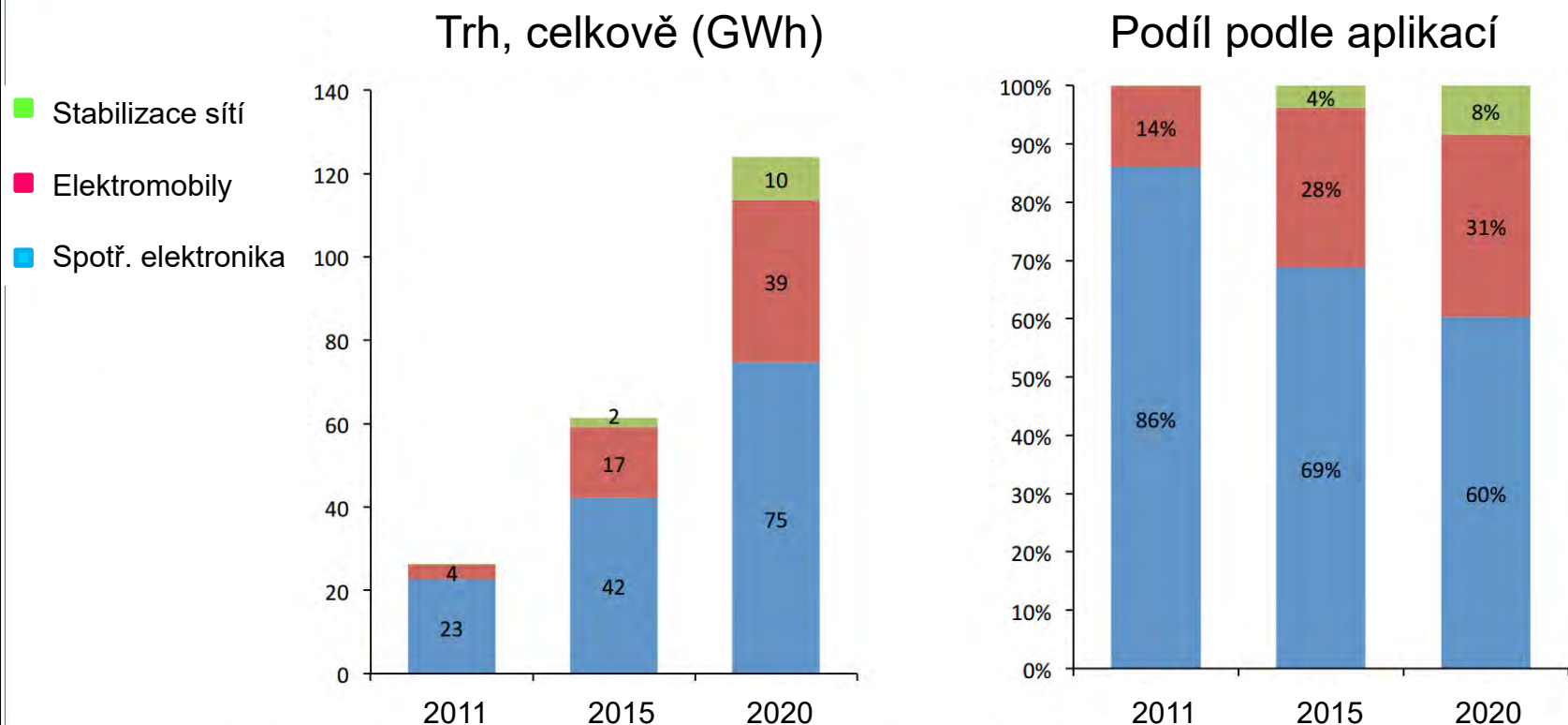
[**grafit**, Li, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$...]

[**LiCoO₂**, LiMn_2O_4 , LiFePO_4 , ...]

Světový trh komponent pro Li-baterie (2014-2023)



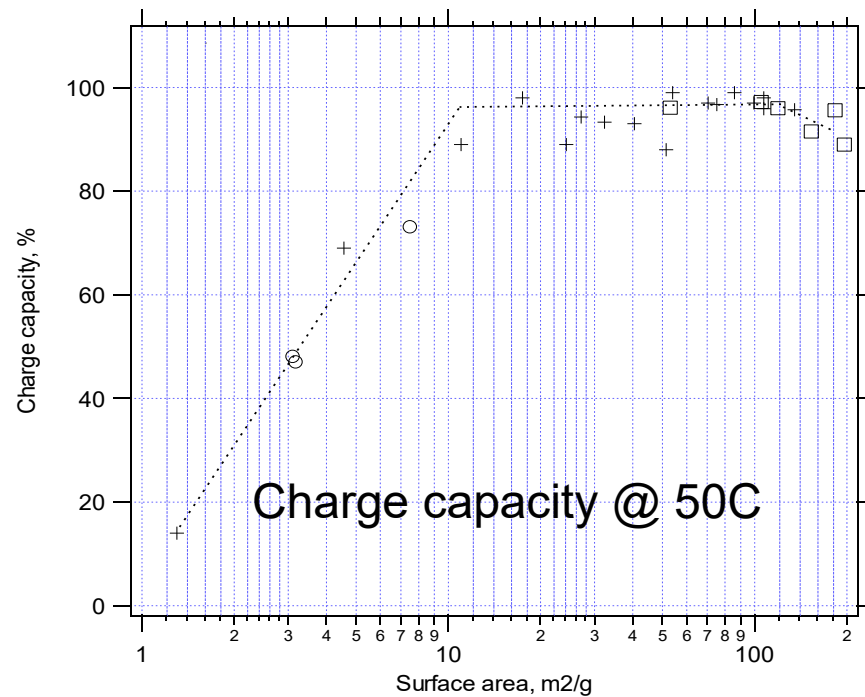
Trh Li-baterií podle aplikací: střednědobý trend



- 1) Spotřební elektronika trhu dominuje a pozice se uchová i ve střednědobém výhledu
- 1) Nejrychlejší nárůst trhu baterií pro stabilizaci sítí, avšak celkově minoritní segment
- 2) Nárůst trhu baterií pro elektromobily, v dynamice i objemu

1) Nanotechnology & Li-ion bat.

LTO: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$



Altairnano
innovation at work

HIGH ENERGY 3D ACCUMULATOR



135 m²/g

107 m²/g

100 m²/g

70 m²/g

50 m²/g

33 m²/g

27 m²/g

20 m²/g

13 m²/g

4 m²/g

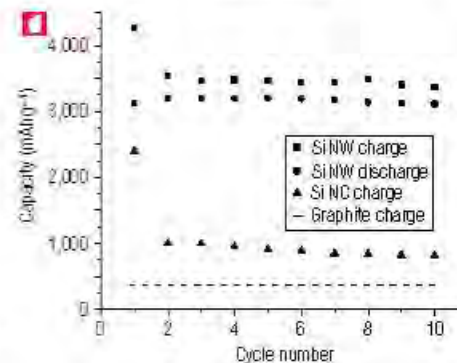
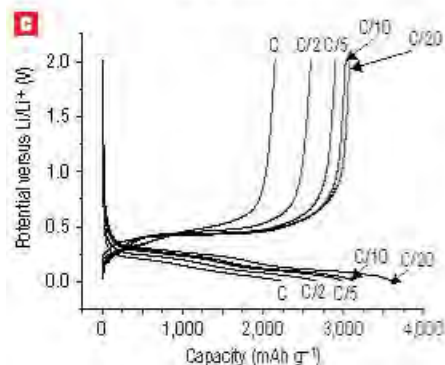
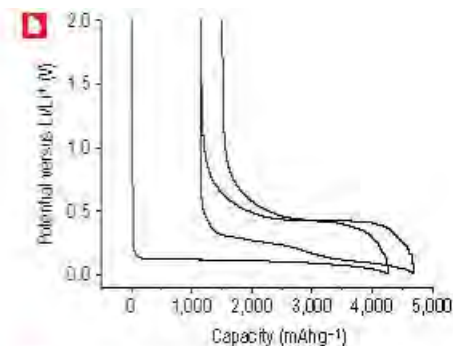
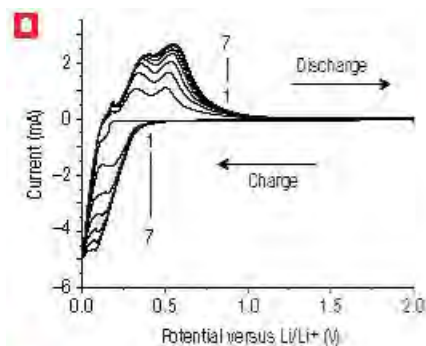
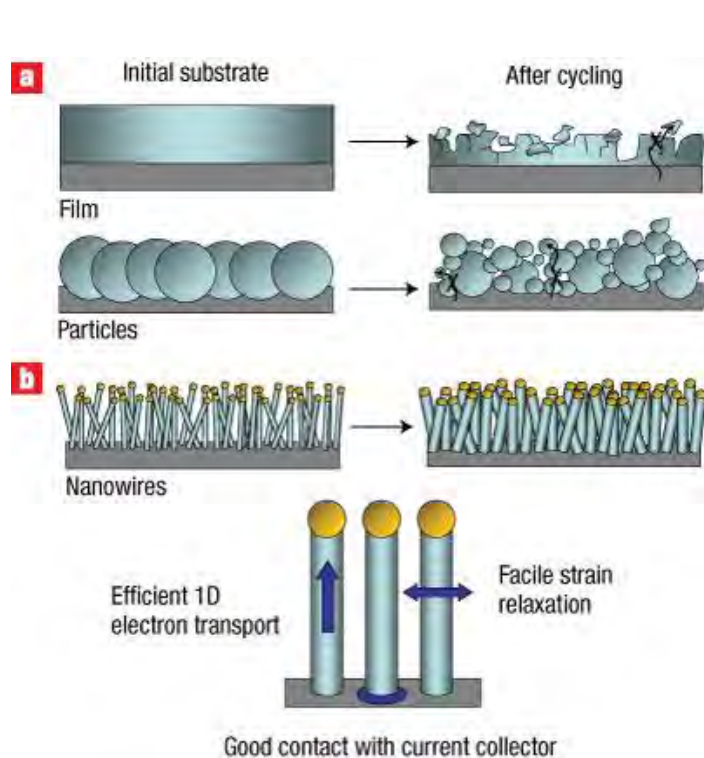
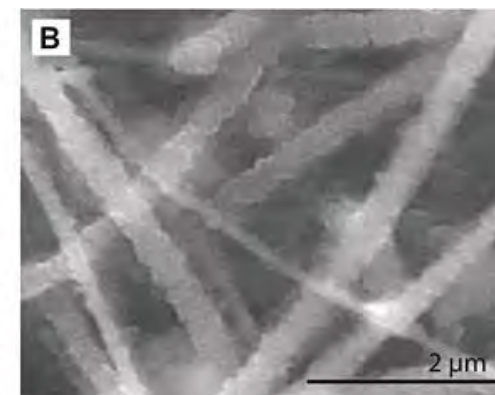
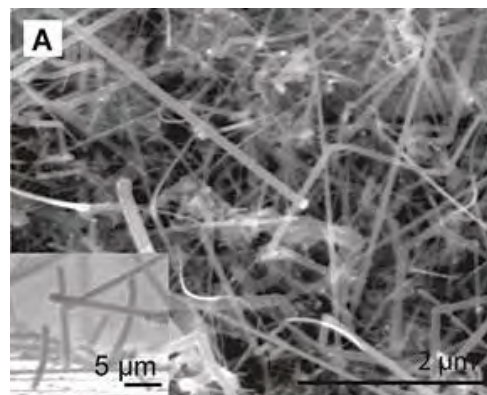
Spitler, Procházka, Kavan et al.: US 7,547,490 (2009)

Kavan, Procházka et al.: *J. Electrochem. Soc.* 150, A1000 (2003)

2) Nanotechnologie & Li-ion bat.

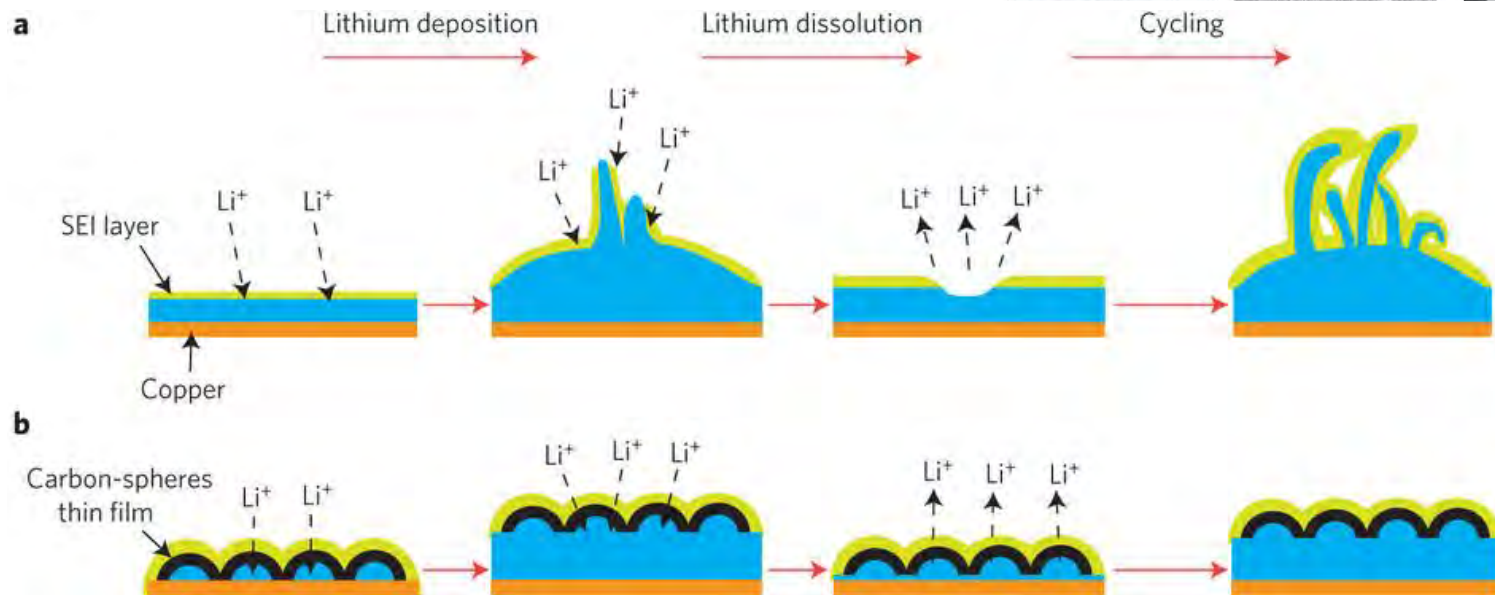
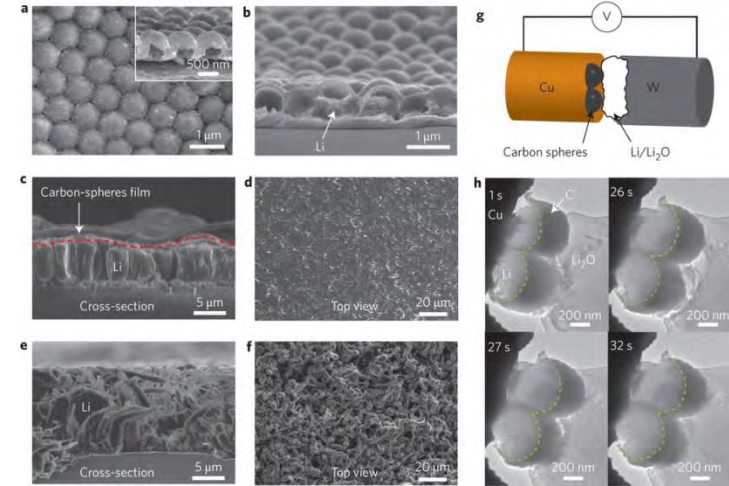
Si-nanodráty: anoda pro Li-ion
>3000 mAh/g (srov. grafit 372 mAh/g)

Nature Nanotechnology, 3, 31, 2008



3) Nanotechnologie & Li-ion bat.

Anoda z čistého Li (3850 mAh/g)



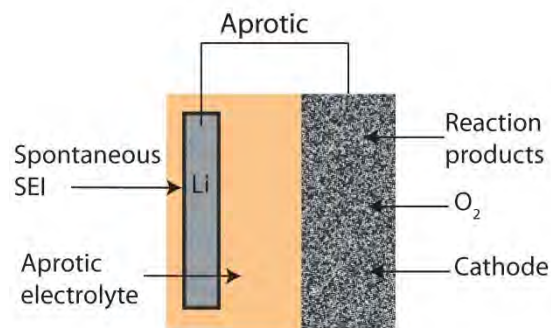
Další antikoroziční vrstvy : grafen, BN...

Baterie Li-vzduch

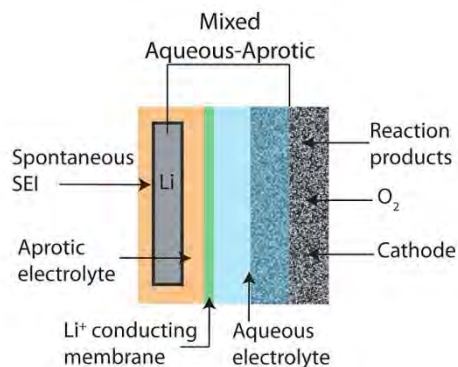
Anoda: $\text{Li} \leftrightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$ [3850 mAh/g]

Katoda: $\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{O}^{2-}$ [LiOH; Li₂O, Li₂O₂, Li₂O₂]

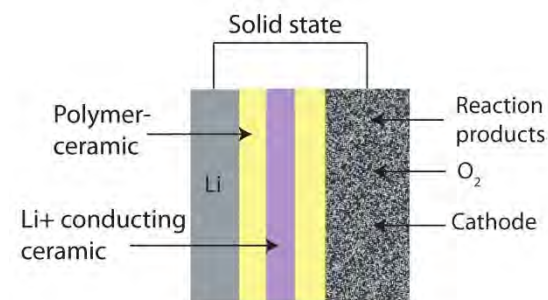
Nevodný elektrolyt



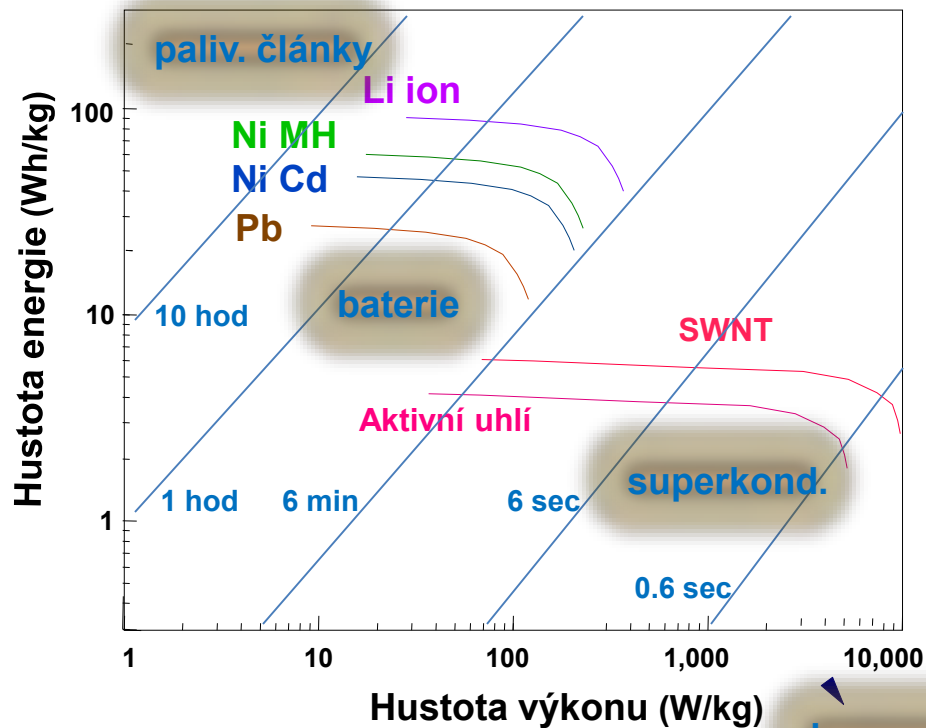
Smíšený (kapalný) elektrolyt



Pevný elektrolyt



Kolik?



Jak rychle?



David V. Ragone
rektor CWR Uni, 1988

Hustota energie: U.I.t/m

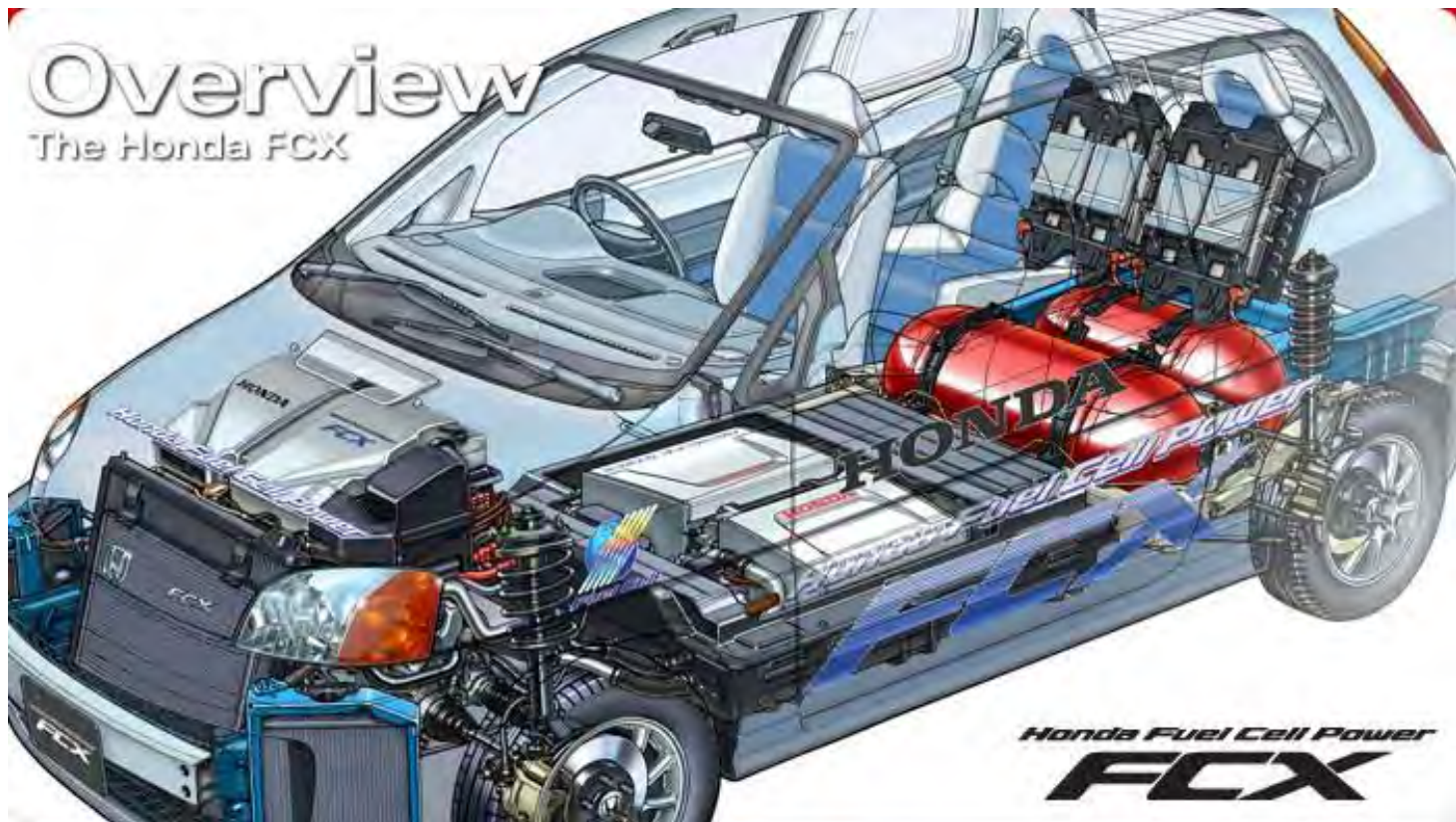
Hustota výkonu: U.I/m

Užitečné schema pro libovolné zařízení:

Vertikální osa: Kolik energie lze uložit

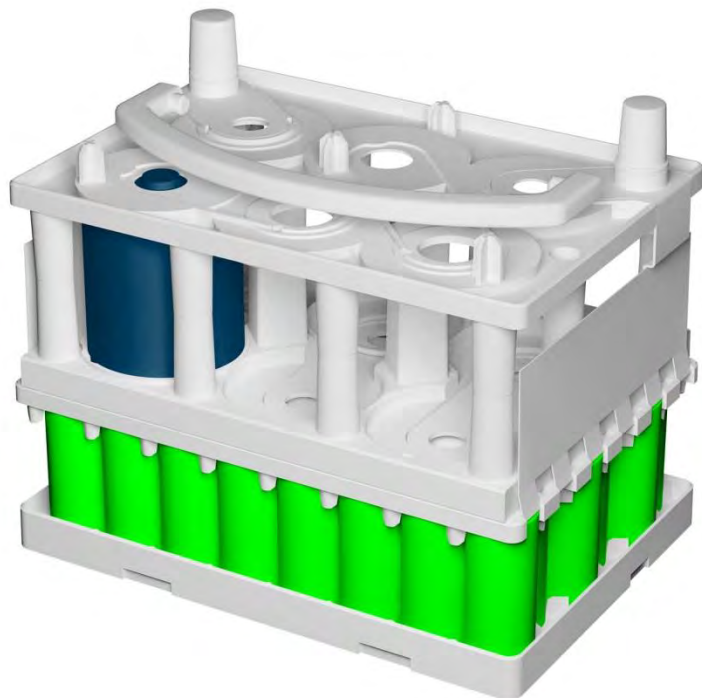
Horizontální osa: Jak rychle lze uloženou energii uvolnit

Honda elektromobil: paliv. článek + superkondenzátor



Energie je krátkodobě ukládána v superkondenzátoru
Během brždění: nabíjení
Akcelpace: vybíjení

1) CZ firmy na trhu Li-baterií



supercapacitor



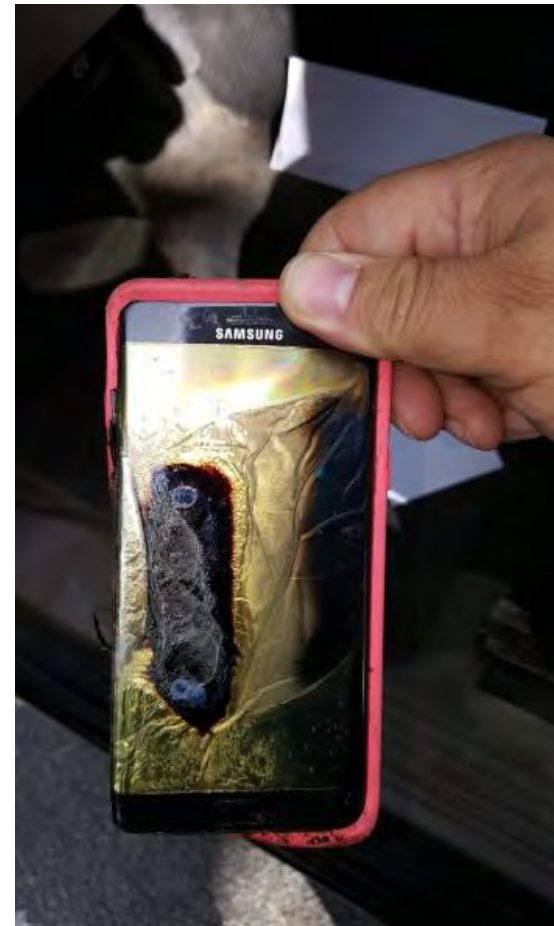
Li-ion battery (LiFePO_4)

Zdroj: <http://www.olife-energy.com/>

Bezpečnost Li-ion baterií



Sony batterie: Dell-notebook



Samsung Galaxy Note 7

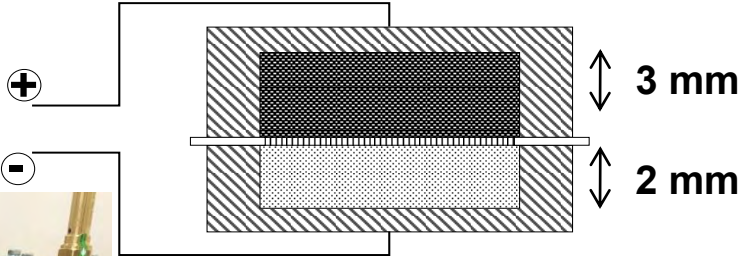
2) CZ firmy na trhu Li-baterií



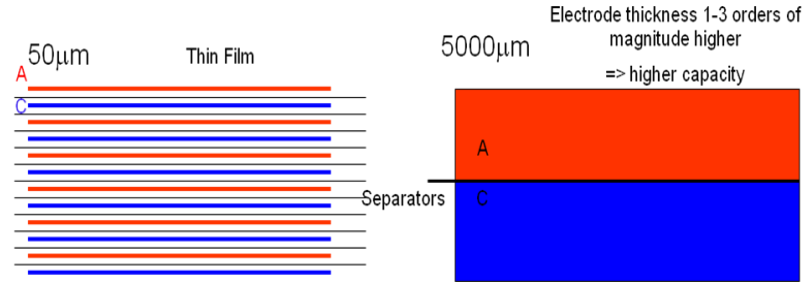
1 kWh; 12 V 90 Ah, HE3DA battery



LCMS ($\text{LiCo}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$)
4.1 V; 90 Ah/kg



LTO ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)
1.5 V; 170 Ah/kg



Nové výzvy: Na-ion

Katoda: uhlík, grafen

Anoda: $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$, $\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$, NaVPO_4F , LTO...

slitinové anode: Na_3Sb , Na_3Sn and Na_3P ...

Na/S baterie, ZEBRA: Na/NiCl_2

Zeolite battery research Africa, Pretoria

Další možnosti (teoreticky): Mg^{2+} , Al^{3+}

ALE: Potřebujeme opravdu nahradit Li?

Světové zásoby Li..... **14-40 Mio tun** (bez oceánů)

Zásoby pod Cínovcem.. 1 Mio tuny?

$\approx 240 \text{ TWh} \approx 1 \%$ světové spotř. elektřiny

Tesla S Model: 85 kWh; 14 kg Li => 3 mld vozů

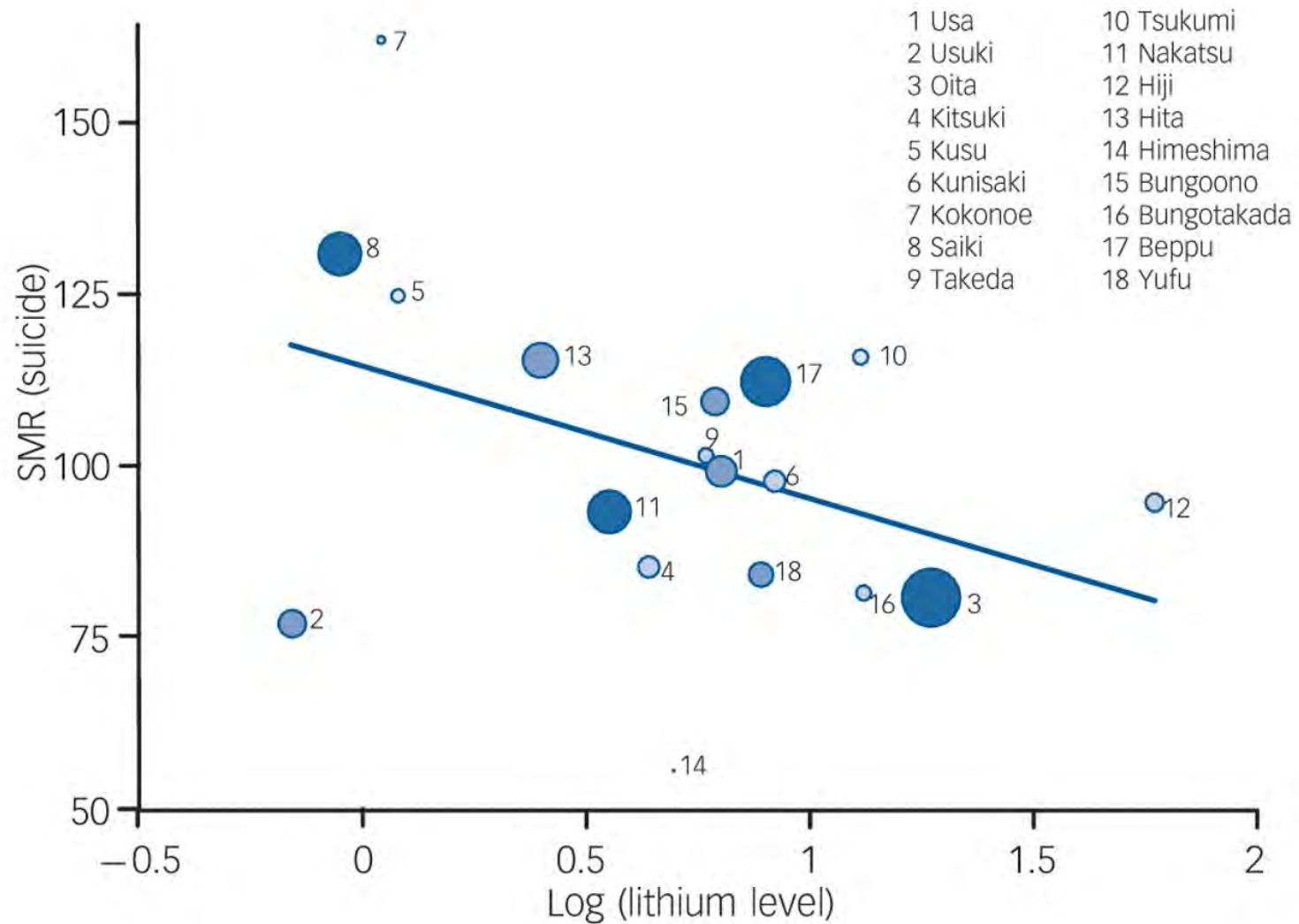
Nissan Leaf: 24 kWh; 4 kg Li => 10 mld vozů

(celkově na světě ca. 1 mld. automobilů)



Děkuji za
pozornost





SMR: standard mortality rate, %
Velikost bodu – velikost populace

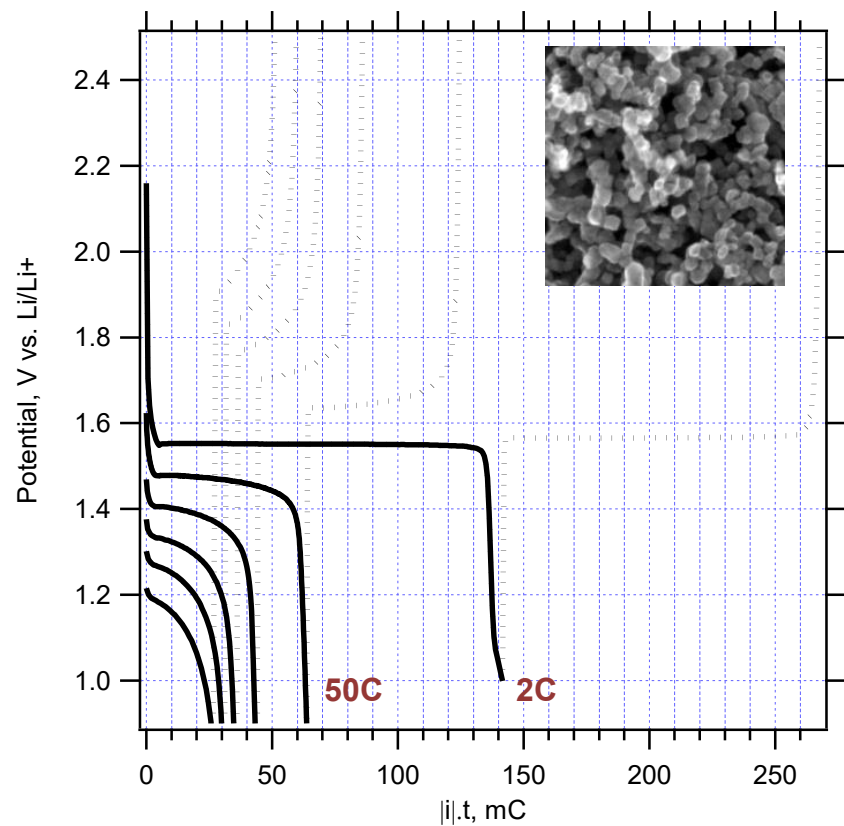
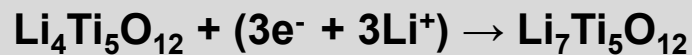
The British Journal of Psychiatry 2009, 194 (5) 464-465.

1) Nanotechnologie & Li-ion bat.

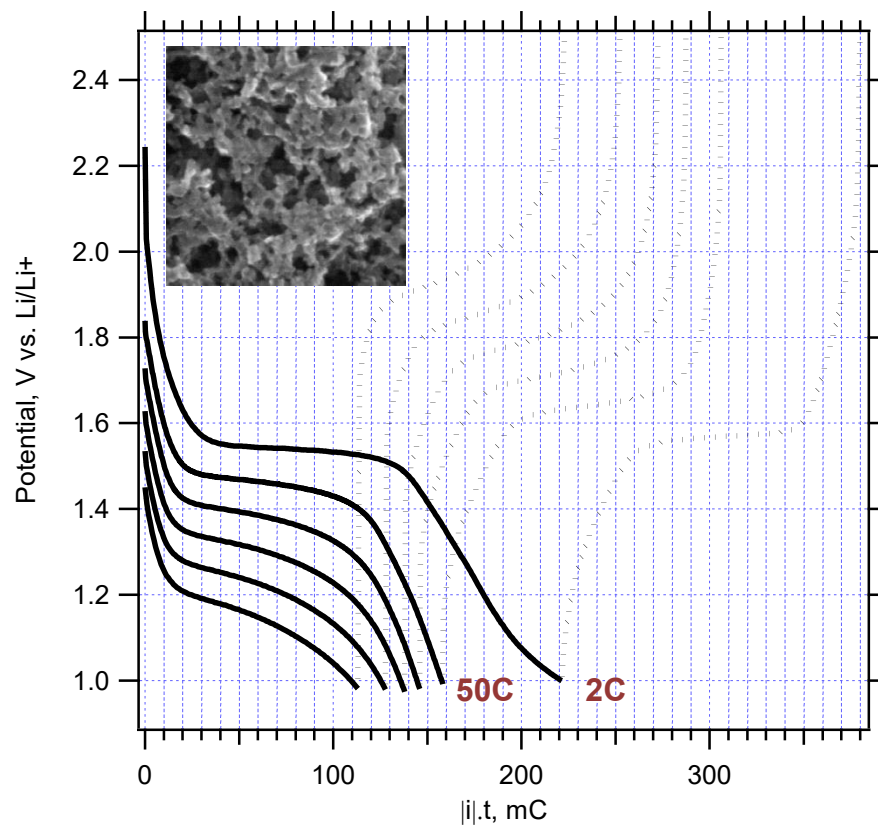
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (spinel): nabíjení/vybíjení

Rychlost (proud):

2C, 50C, 100C, 150C, 200C, 250C



• **Komerční materiál** ($\varnothing \approx 1 \mu\text{m}$)



• **nanomateriál** ($\varnothing \approx 10 \text{ nm}$)