

Akumulatory litowo-jonowe to obecnie najbardziej dynamicznie rozwijające się urządzenia do magazynowania energii elektrycznej dla przenośnej elektroniki, pojazdów elektrycznych i hybrydowych, a także do magazynowania energii na dużą skalę. Ponieważ zasoby litu i metali przejściowych, w szczególności kobaltu są ograniczone, bezkobaltowe akumulatory sodowo-jonowe zostały uznane za jedne z potencjalnych kandydatów dla nowej generacji akumulatorów ze względu na ich porównywalną gęstość energii, znacznie obniżone koszty i praktycznie nieograniczone zasoby sodu. Sód to czwarty najczęściej występujący pierwiastek na Ziemi. Ponadto znane są związki wykazujące odwracalną reakcję z sodem o podobnym mechanizmie działania jak w akumulatorach litowo-jonowych i konkurencyjnym poziomie napięcia 3 – 4 V względem  $\text{Na}^+/\text{Na}$  oraz o pojemności elektrochemicznej 100 – 150 Ah  $\text{kg}^{-1}$ , umożliwiające praktyczne zastosowanie w elektrochemicznym magazynowaniu energii. Chociaż akumulatory sodowe są bardzo obiecującą technologią magazynowania energii, nie są jeszcze dostępne na rynku. Konieczne są wysiłki w zakresie badań i innowacji materiałowych aby przygotować przemysłową produkcję sodowych akumulatorów, a jednocześnie poprawić konkurencyjność przemysłu europejskiego.

W AGH pracujemy nad tanią, ekologiczną metodą niskotemperaturowej syntezy, uzyskując nanometryczny materiał katodowy  $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  o trójwymiarowej strukturze szkieletowej, wykazujący obiecujące właściwości elektrochemiczne. Istnieje tylko kilka doniesień literaturowych dotyczących syntezy tego materiału, które sugerują, iż nie jest możliwe uzyskanie tego materiału bez znacznej ilości zanieczyszczeń (17% wag.) Grupa AGH zaproponowała metodę syntezy, która prowadzi do znacznie niższego poziomu zanieczyszczeń (3 % wag.). Uzyskany materiał katodowy wykazuje najwyższy jak dotychczas potencjał redoks  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ , równy 3,7 V względem  $\text{Na}^+/\text{Na}$ . Tak wysoki potencjał redoks w połączeniu z wysoką zdolnością do interkalacji sodu prowadzi do szczególnie dużej teoretycznej gęstości energii wynoszącej 456 Wh  $\text{kg}^{-1}$ . Cechy te umożliwiają projektowanie akumulatorów sodowo-jonowych konkurencyjnych w stosunku do analogów litowo-jonowych, co do niedawna wydawało się niemożliwe. Aby osiągnąć ten cel, należy przezwyciężyć wewnętrzną wadę tego materiału, tj. niskie przewodnictwo elektryczne, które ogranicza gęstość prądu generowanego z ogniwa.

Zakłada się, że zastąpienie Fe innym metalem 3d może zmienić zlokalizowany charakter stanów elektronowych, odpowiedzialny za bardzo niskie przewodnictwo elektryczne  $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . Ujawnienie zależności pomiędzy strukturą krystaliczną i elektronową, stanami walencyjnymi, właściwościami transportowymi a reaktywnością w stosunku do sodu będzie nieocenionym narzędziem do opracowania wysokiej wydajności procesu interkalacji sodu, a co za tym idzie wysokiej wydajności baterii.

Ze względu na decydującą rolę materiału katodowego w wysokonapięciowych akumulatorach Na-ion zaplanowano kompleksowe interdyscyplinarne badania obejmujące chemię, fizykę i elektrochemię ciała stałego, a także modelowanie komputerowe. Podjęta zostanie optymalizacja metody syntezy, składu chemicznego i morfologii nanometrycznego materiału katodowego na bazie  $\text{Na}_2\text{M}_2(\text{SO}_4)_3$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni} \dots$ ) w celu kontroli procesów elektrochemicznych i potencjału katody oraz jej zmian podczas deinterkalacji / interkalacji sodu, a także w celu zapewnienia wysokiej wydajności i wymaganej niezawodności akumulatorów.

Bazując na doświadczeniu polskiego partnera (prof. J. Molenda) w dziedzinie inżynierii stanów elektronowych oraz partnera niemieckiego (prof. E. Zschech) w zakresie trójwymiarowej charakterystyki mikrostruktury materiałów, po raz pierwszy podjęte zostaną wspólne wysiłki na rzecz opracowania zaawansowanych materiałów katodowych o strukturze hierarchicznej do akumulatorów sodowo-jonowych. Podjęte zostaną dogłębne badania mikrostruktury kompozytowego materiału katodowego w celu poprawy makroskopowej przewodności elektrycznej (poważnej wady tego materiału). Badania te będą ukierunkowane na projektowanie i inżynierię zaawansowanych materiałów z dopasowaną mikrostrukturą 3D. Planujemy zastosować multi-skalowe techniki mikroskopowe, w tym nowo opracowaną transmisyjną mikroskopię rentgenowską o szerokim zakresie energii fotonów (deepXscan DXS 1) powiązaną z układem do badań elektrochemicznych umożliwiającą niedestrukcyjne wysokorozdzielcze obrazowanie procesów elektrodowych w trybie *operando*, aby scharakteryzować trójwymiarową morfologię wytworzonych elektrod o strukturze hierarchicznej i zoptymalizowanej mikrostrukturze. Biorąc pod uwagę potencjał obu partnerów, istnieje realna szansa opracowania w ramach tego projektu materiału katodowego o wysokim napięciu (3,7 V) do ogniw Co-free Na-ion.