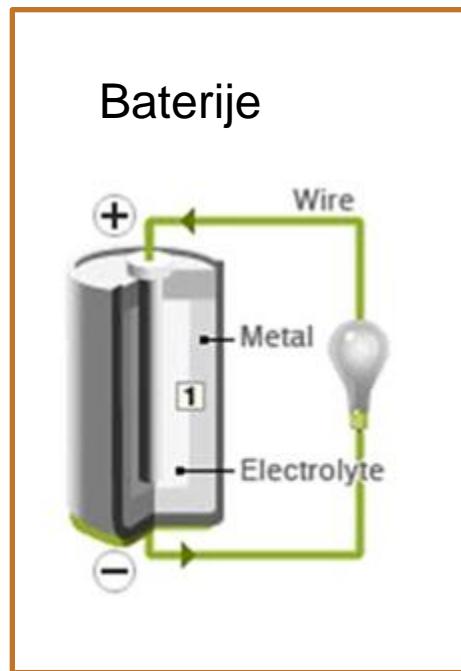


# MATERIJALI ZA KONVERZIJU ENERGIJE: ISPITIVANJE I PRIMENA

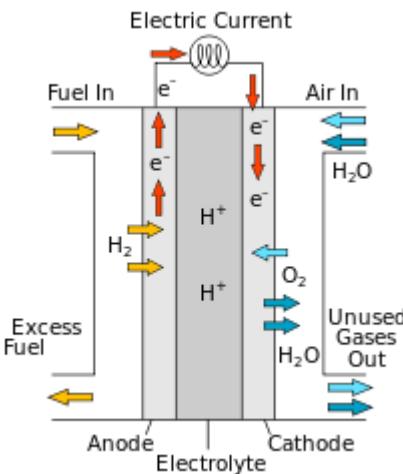
---

Ivana Stojković Simatović, v. prof  
[ivana@ffh.bg.ac.rs](mailto:ivana@ffh.bg.ac.rs)

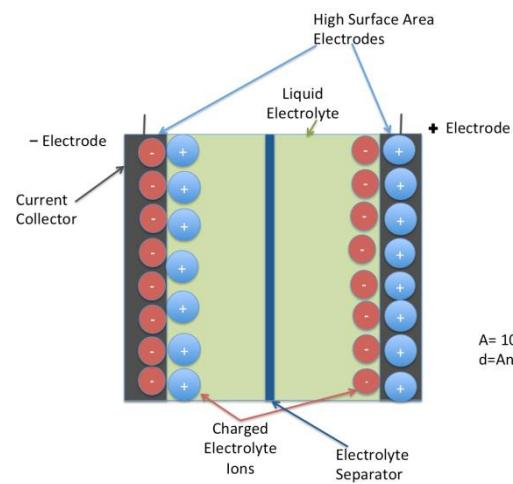
Elektrohemski izvori energije su uređaji u kojima se energija hemijske reakcije (Gibsova slobodna energija reakcije) direktno pretvara u električnu energiju ili se skladišti kao električna energija.



**Gorivne ćelije**



**Elektrohemski kondenzatori**



Iako se mehanizmi konverzije i skladištenja energije razlikuju, zajednička karakteristika ovih sistema je da se sastoje od dve elektrode koje su u kontaktu sa elektrolitom, da se energija obezbeđuje procesima koji se dešavaju na faznoj granici elektroda/elektrolit i da je transport jona i elektrona odvojen.

# Karakteristike baterija

✓ Radni napon

✓ Kapacitet

specifičan kapacitet

nominalni kapacitet

✓ Jačina struje punjenja/praznjenja

✓ Gustina struje

✓ Specifična energija

✓ Gustina energije

✓ Specifična snaga

✓ Ciklus

✓ Životni vek

Razlika ravnotežnih potencijala katode i anode odgovara **elektromotornoj sili**  $\varepsilon$  (ili naponu otvorenog kola) galvanskog elementa.

$$\varepsilon (\text{EMS}) = E_{\text{katode}} - E_{\text{anode}}$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

Promena slobodne energije hemijske reakcije predstavlja najveći mogući rad koji se može ostvariti u uslovima izoternskog i izobarnog toka hemijske reakcije.

$$\Delta G^\circ = -nF \varepsilon^\circ$$

Ipak, promenu slobodne energije hemijske reakcije nije moguće u potpunosti prevesti u električnu energiju, jer pad napona između elektroda kada je kolo zatvoreno (tj. na krajevima potrošača), tzv. **radni napon  $U$** , umanjen je u odnosu na napon otvorenog kola  $\varepsilon$ ,

$$U = \varepsilon - Ir$$

usled gubitaka koji potiču od unutrašnjeg otpora ćelije  $r$ . Ovaj gubitak napona čine polarizacioni gubici na elektrodama usled stvaranja nadnapona, omski gubici usled otpora elektrolita, elektroda i drugih komponenata ćelije.

Kada jačina struje  $I$  koja protiče kroz kolo teži nuli, tada se reakcije približavaju reverzibilnom toku (stanju ravnoteže), razni otpori vezani za razliku u brzinama prenosa elektrona i jona bi bili zanemarljivi i napon ćelije bi odgovarao naponu otvorenog kola, a  $U$  bi težio  $\varepsilon$ .

## Kapacitet

mera za količinu električne energije koju baterija može dostići prilikom punjenja, te koju može dati tokom pražnjenja. Uobičajena merna jedinica je mAh (mili amper sat). Određen je količinom aktivnih materijala.

$$C = \int_0^t I(t) dt \quad 1Ah = 3600C$$

Ako je struja pražnjenja konstantna kapacitet se definiše kao

$$C = I \Delta t$$

gde je  $\Delta t$  vreme potrebno da se baterija isprazni – vreme pražnjenja.

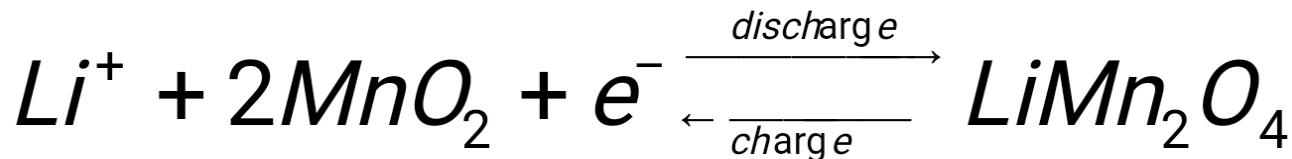
Kapacitet često izražava po jedinicu mase, u Ah/kg, kada se naziva **specifični kapacitet**.

Specifični kapacitet se može definisati za bateriju u celini ili za svaki elektrodni materijal pojedinačno. Kada se računa specifični kapacitet baterije, osim mase aktivnih materijala uzimaju se u obzir i mase svih inertnih komponenata baterije.

Specifični kapacitet datog elektrodnog materijala, osim od prirode samog materijala, zavisi od struje i temperature: sa povećanjem struje pražnjenja specifični kapacitet opada, a sa povećanjem temperature specifični kapacitet raste.

Svaki elektrodni materijal ima svoj teorijski specifični kapacitet npr. kod litijum-jonskih baterija se računa pod prepostavkom kompletног uklanjanja litijuma iz elektrodnog materijala.

# Izračunavanje teorijskog specifičnog kapaciteta = zF/M



$$\frac{1e^- \cdot 96485 A \cdot s}{1 mol} \cdot \frac{1 h}{3600 s} \cdot \frac{1000 mA}{1 A} \cdot \frac{1 mol}{181 g} = 148 mAh g^{-1}$$

Često se koristi i **nominalni kapacitet** ( $C$ ) ili kapacitet pri konstantnoj struji pražnjena na  $T=20^{\circ}\text{C}$ , kao standardna vrednost koja karakteriše bateriju.

Za  $C$  se uzima teorijski kapacitet ispitivanog materijala a  $t$  je vreme za koje je potrebno da materijal tom brzinom punjenja/praznjenja dostigne teorijski kapacitet.

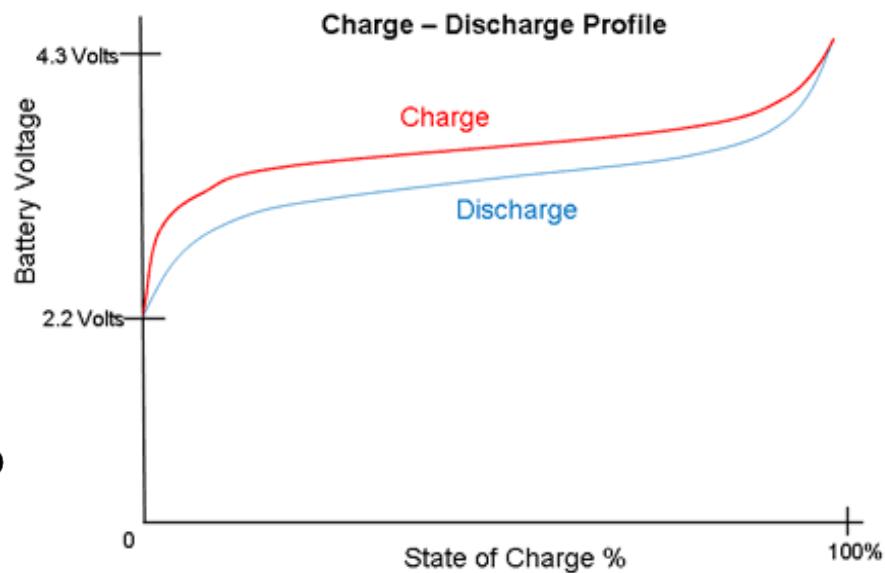
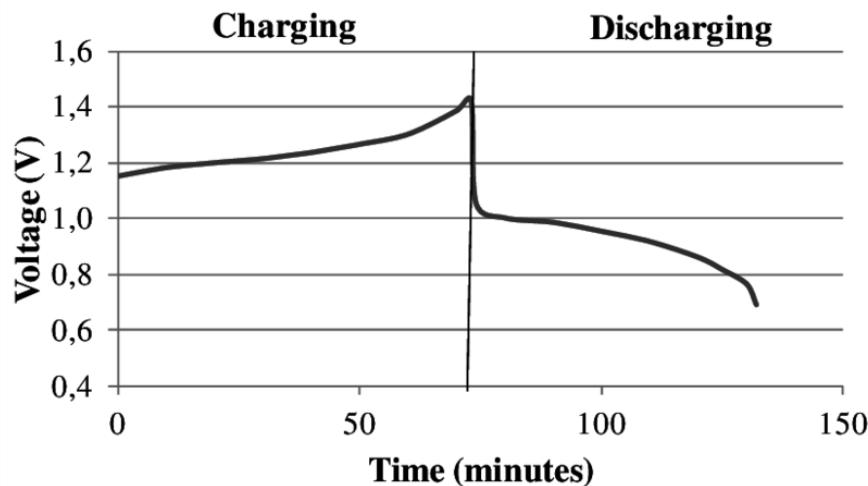
**Jačina struje pražnjenja**  $1C$  predstavlja onu jačinu struje koja će u potpunosti isprazniti bateriju kapaciteta  $C$  u roku od  $1h$ .

Jačina struje  $2C$  je dvaput veća i isprazniće bateriju za  $0,5h$ . S druge strane, jačina struje  $C/2$  učiniće to za  $2h$ .

Jačina struje pražnjenja (ili punjenja) se često izražava kao **gustina struje**, po jedinici površine elektrode ( $\text{mA/cm}^2$ ) ili po jedinici mase aktivnog materijala ( $\text{mA/g}$ ).

## Ciklus

pod ciklусом se podrazumeva jedno pražnjenje i jedno punjenje baterije. Obično se podrazumeva da se baterija uvek puni do kraja.

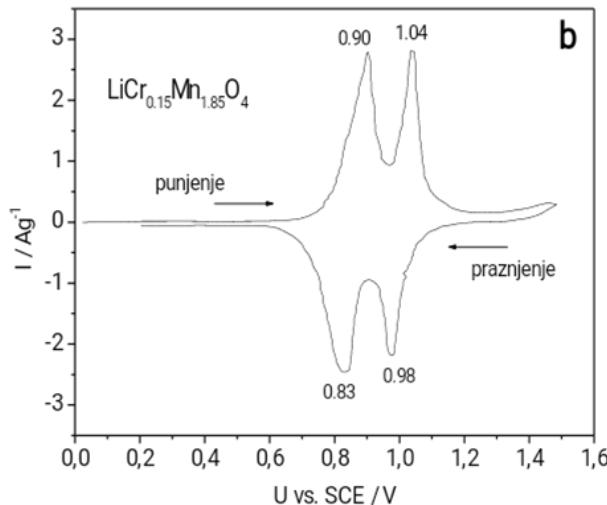


## Životni vek

broj ciklusa nakon kojeg kapacitet baterije nepovratno padne ispod 80% početnog kapaciteta. Takođe, pod životnim vekom može se smatrati i vreme (npr. broj godina) nakon kojeg dolazi do osetnog pogoršanja performansi baterije.

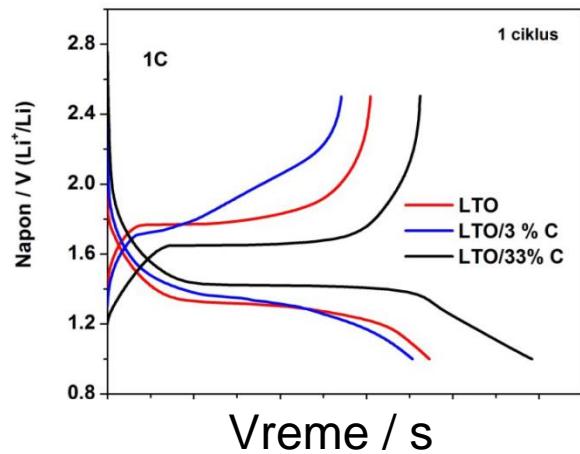
# Određivanje kapaciteta punjenja/praznjenja ( $\text{mAhg}^{-1}$ )

## Ciklična voltametrija

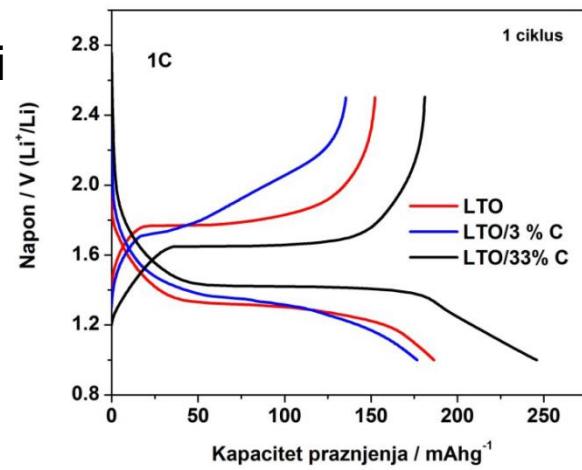


$v$  je brzina polarizacije (mV/s)  
prevedemo napon (V) → vreme (s)  
 $I$  struja (A)  
 $m$  masa aktinog materijala (g)

## Galvanostatsko punjenje i praznjenje konstantnom strujom



Vreme se pomnoži  
brzinom cikliranja



# Samopražnjenje baterija

Samopražnjenje zavisi od hemije samog sistema, može biti prouzrokovano nekim nečistoćama u toku prozvodnje koje kao sporedne reakcije mogu da troše nanelektrisanje a zavisi i od temperature jer što je temperatura veća na kojoj se baterija čuva to je i samopražnjenje veće.

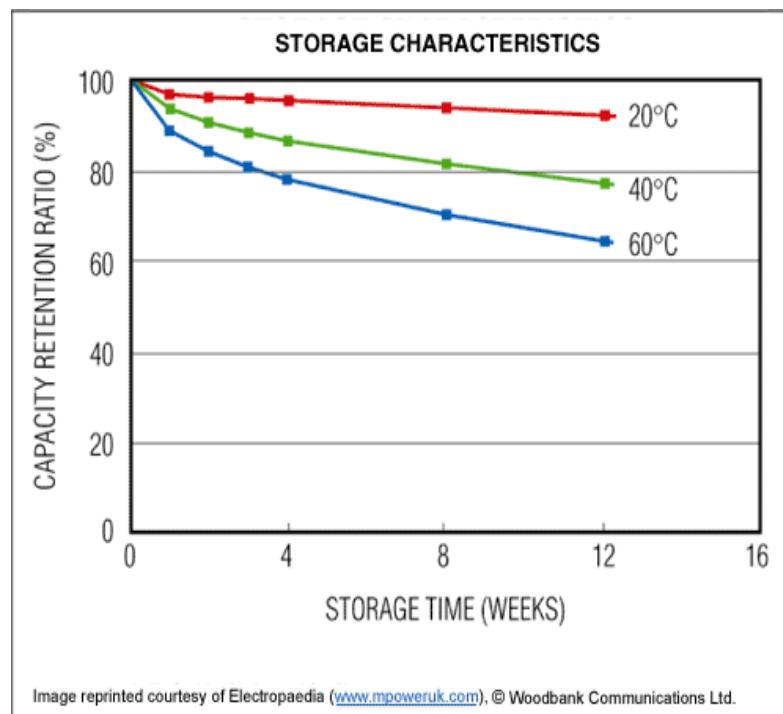


TABLE 3: BATTERY SELF-DISCHARGE RATE				
Technology	Anode	Cathode	Electrolyte	Self-discharge (%/month)
Lithium	Li	MnO <sub>2</sub>	LiClO <sub>4</sub>	<0.08
Alkaline	Zn	MnO <sub>2</sub>	KOH	<0.17
Silver oxide	Zn	Ag <sub>2</sub> O	NaOH/KOH	<0.17
Li-ion	LiCoO <sub>2</sub>	LiC <sub>6</sub>	Li salt (varies)	2 to 3
Lead-acid	PbO <sub>2</sub>	PbO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	~ 6
Zinc-air	Zn	O <sub>2</sub>	Zn	~ 8 (exposed)
NiCd	NiOOH	Cd	KOH	15 to 20
NiMH	NiOOH	Varies	KOH	~ 30

# **MEMORIJSKI EFEKAT**

Termin **memorijski efekat** opisuje baterijsko pamćenje do tačke do koje je obično pražnjena.

Dolazi do kristalizaciji unutar baterije usled čega se smanjuje korisna površina, pa dolazi do pada napona i pada kapaciteta baterije.

Rešenje ovog problema bilo je u povremenom punom ciklusu pražnjenja i punjenja, tj. bateriju je bilo potrebno nekoliko puta uzastopno potpuno isprazniti i napuniti, a taj postupak održavanja trebao se ponoviti svakih mesec dana.

Starije generacija NiCd baterija imale su izražen memorijsli efekat, ali današnje baterije ga više ne poseduju.

Kada se specifični kapacitet pomnoži sa radnim naponom dobija se **energetski sadržaj** koji baterija može da skladišti po jedinici mase. Ova veličina naziva se **specifična energija** ili **gravimetrijska gustina energije**, a izražava se u Wh/kg. Veća gustina energije znači lakšu bateriju uz isti kapacitet i napon.

Na dijagramu napona ćelije naspram specifičnog kapaciteta, specifična energija predstavljena je površinom ispod krive.

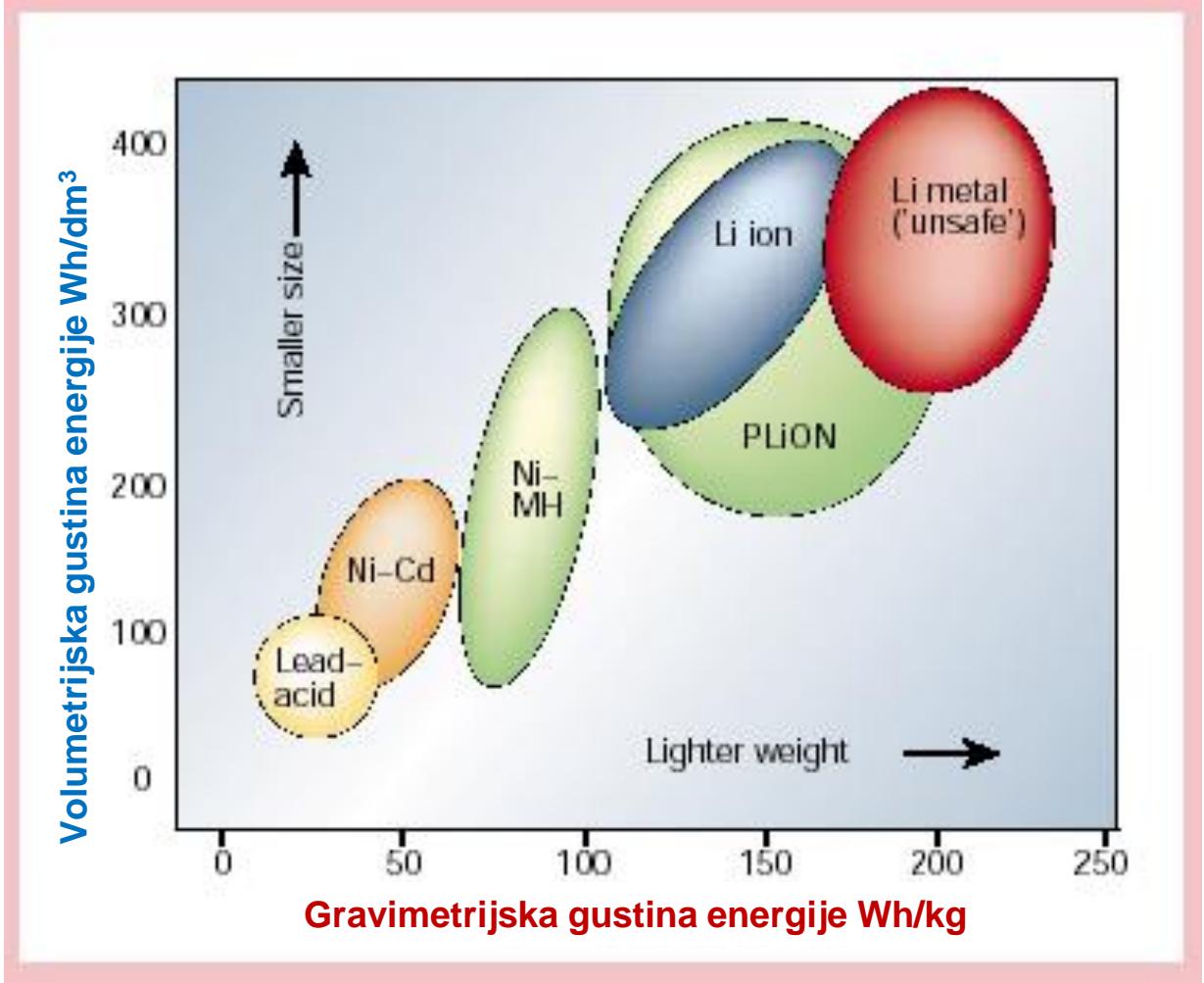
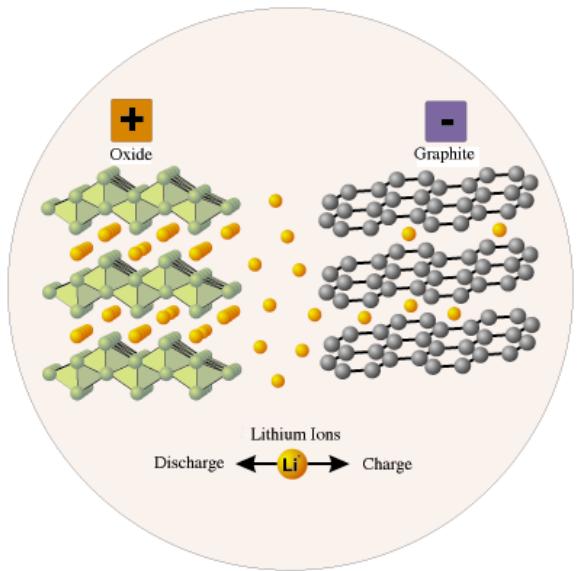
## Gravimetrijska gustina energije (specifična energija)

Energetski sadržaj baterije po masi baterije, u Wh/kg.

## Volumetrijska gustina energije

Energetski sadržaj baterije po jedinici zapremine baterije, u Wh/dm<sup>3</sup>.

	Energy Density (Wh/l)	Specific Energy (Wh/kg)
Supercapacitor	35	20
Lead Acid Battery	40	20
Nickel Metal Hydride	90	90
Lithium-Iron-Phosphate	220	110
Lithium-ion	440	175
Zinc-Air	1600	470



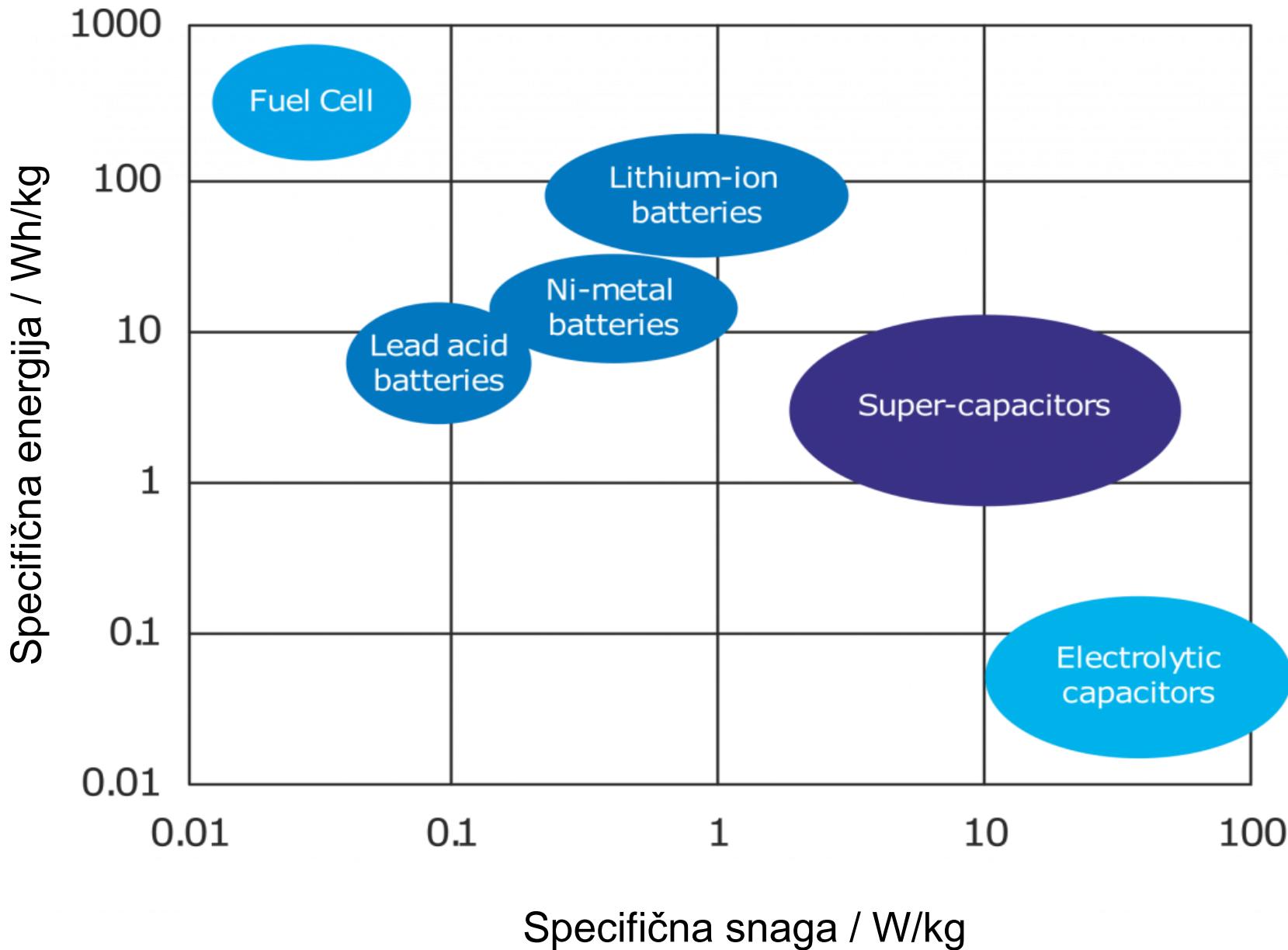
**Litijum jonske baterije imaju najveću gustinu energije. To omogućava da se mogu koristiti u električnim automobilima i prenosivim uređajima.**

Proizvod napona i struje koju baterija može da isporuči definiše **snagu baterije**,  $W$ . Radi poređenja, snaga se definiše po jedinici mase ili jedinici zapremine baterije, kada se naziva **specifična snaga** ( $W/kg$ ), odnosno **gustina snage** ( $W/dm^3$ ).

Specifična snaga se često definiše i kao **gustina energije** koju je baterija u stanju da isporuči po jedinici vremena.

Grafički predstavljena zavisnost *specifične energije* naspram *specifične snage* naziva se **Ragonov dijagram**.

# Ragonov dijagram



## **Komercijalne sekundarne baterije bi trebalo da ispunjavaju sledeće uslove:**

- veliki i stabilan napon tokom pražnjenja,
- visoka specifična energija i visoka energetska gustina
- visoka izlazna snaga po jedinici mase i zapremine
- širok temperaturski interval korišćenja
- veliki stepen iskorišćenja aktivnih materijala
- dug ciklični život sa dubokim pražnjenjem
- sposobnost da prihvati brzo punjenje
- mali stepen samopražnjenja
- sposobnost da podnese prepunjavanje i prepražnjenje
- pouzdanost i bezbednost u radu (baterije ne smiju da cure, da ispuštaju opasne materije ili da prouzorkuju eksplozije)
- mehanička i hemijska stabilnost,
- da je baterija napravljena od lako dostupnih, jeftinih materijala koji nisu toksični i štetni po životnu okolinu
- pogodna da se reciklira.

Najveći broj uslova ispunjavaju litijum jonske baterije.

U idealnom slučaju litijum-jonske baterije bi trebalo da imaju sledeće osobine:

- ✓ reakcija bi trebalo da ima veliku promenu Gibsove energije  $\Delta G$  da bi se postigao visok napon ćelije;
- ✓ tokom pražnjenja ćelije Gibsova energija bi trebalo da što manje varira tako da postignuti napon bude što je moguće stabilniji;
- ✓ potpuno napunjena negativna elektroda,  $\text{Li}_x\text{HostA}$ , bi trebalo da ima visok oksidacioni potencijal tj. nizak napon u odnosu na metalni litijum, dok potpuno napunjena pozitivna elektroda, Host B, bi trebalo da ima mali oksidacioni potencijal tj. visok napon u odnosu na metalni litijum;
- ✓ materijal domaćin bi trebalo da je što manje mase i da može da primi značajnu količinu jona litijuma tj. da  $x$  ima visoku vrednost, a sve u cilju da bi se obezbedio veliki elektrodni kapacitet izražen u  $\text{mAh g}^{-1}$ . Ćelije sa visokim naponom i kapacitetom imaju i visoku specifičnu energiju i snagu;

- ✓ difuzioni koeficijent litijuma,  $D_{Li}$ , u elektrodi domaćinu bi trebalo da bude što je moguće veći da bi sama ćelija imala veliku brzinu tj. da bi mogla brzo da se puni i prazni;
- ✓ elektroda domaćin bi trebalo da je dobar elektronski provodnik;
- ✓ elektroda domaćin bi trebalo da je stabilna u čitavom opsegu napona i nerastvorna u elektrolitu sa kojim ne stupa u hemijsku reakciju;
- ✓ opseg napona u kome je stabilan elektrolit mora da prevaziđa donji i gornji limit radnog napona ćelije;
- ✓ da bi se održala dobra cikličnost ćelije, materijal domaćin bi trebalo da trpi minimalne modifikacije u strukturi tokom celog opsega x i minimalne promene parametra rešetke;
- ✓ elektrodni materijali ne bi trebalo da budu skupi i toksični.

Ono što danas odlikuje komercijalne Li-jonske baterije je:

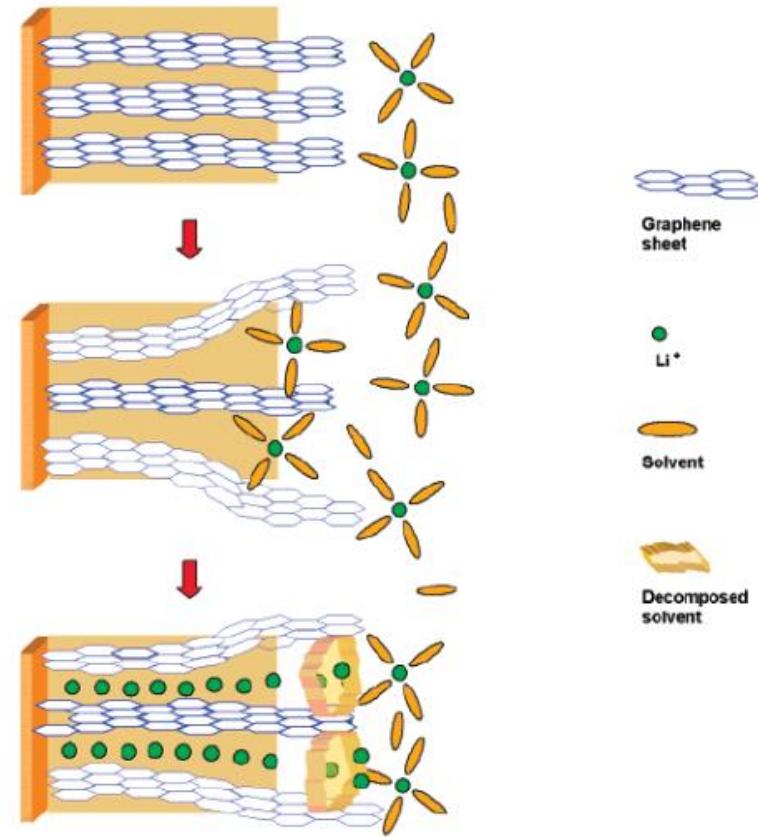
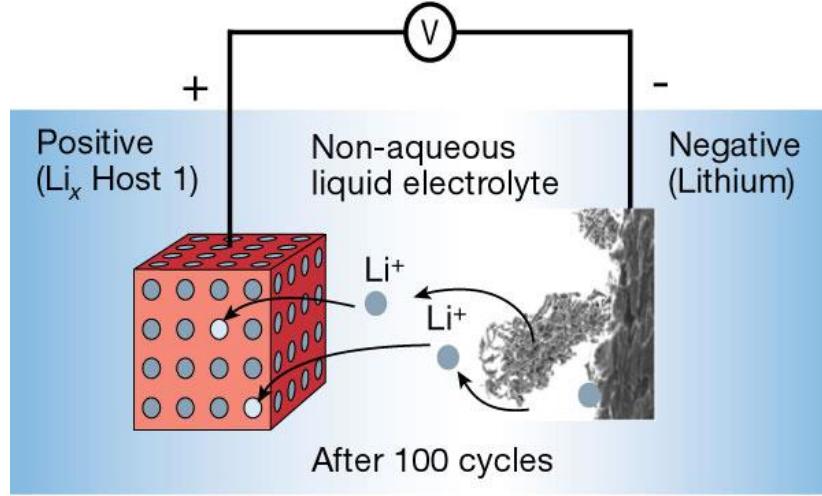
- ✓ visok radni napon (oko 3.6 V) što je tri puta veći radni napon u odnosu na Ni-Cd i Ni-MH ćeliju;
- ✓ kompaktnost, mala težina i visoka gustina energije;
- ✓ velika brzina punjenja (za jedan sat baterije mogu da se napune do 80-90 % punog kapaciteta);
- ✓ velika brzina pražnjenja, iznad 3C;
- ✓ širok opseg radne temperature, od -20 do 60 °C;
- ✓ dug ciklični život, preko 500 ciklusa punjenja i pražnjenja;
- ✓ odlična bezbednost;
- ✓ mala vrednost samopražnjenja od 8 do 12 % mesečno;
- ✓ dug život same baterije, oko 5 godina;
- ✓ odsustvo memorijskog efekta;
- ✓ ekološka prihvatljivost jer ne sadrže toksične metale poput Pb, Cd ili Hg.

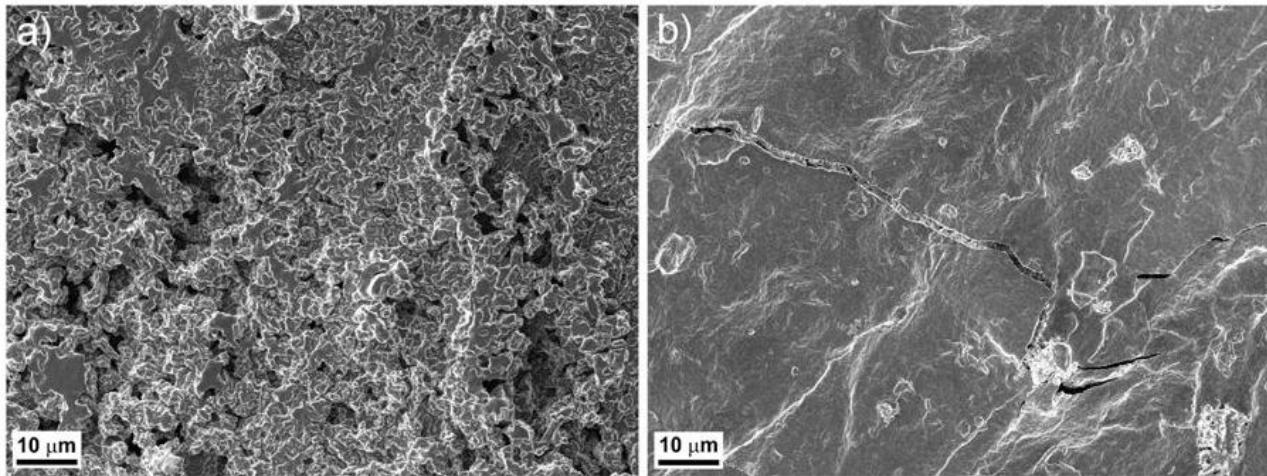
# Litijumske baterije

Teorijski kapacitete  $3600 \text{ mA h g}^{-1}$

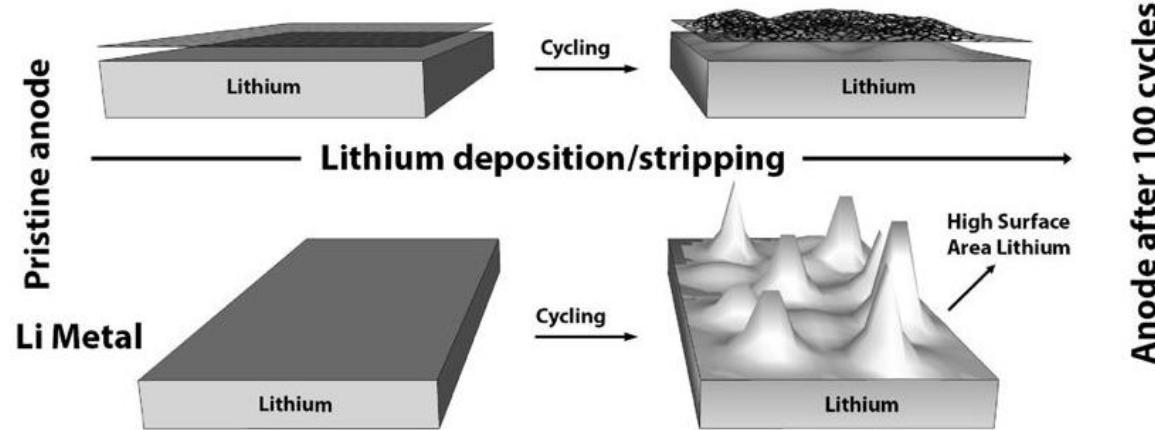
## Metalni litijum

- ✓ Najnegativniji element,  $E^\circ = -3.04 \text{ V}$  u odnosu na SVE
- ✓ Najlakši metal
- ✓ Stabilan u nekim nevodenim elektrolitima
- ✓ Litijumske baterije
- Pojava dendrita tokom punjenja





c) Protective Fluorinated reduced graphene oxide interlayer @ Li metal

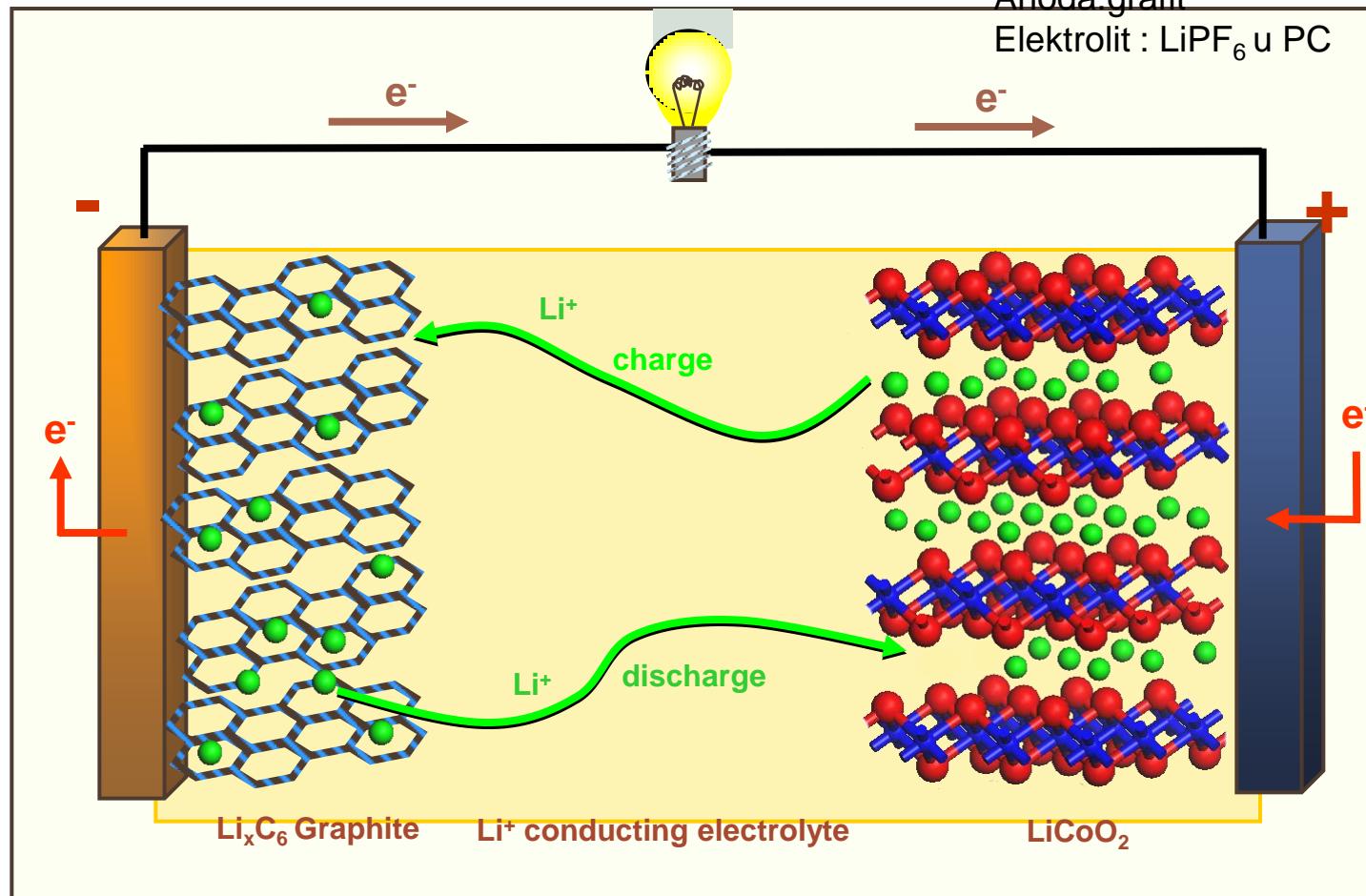


Jernej Bobnar, Matic Lozinšek, Gregor Kapun, Christian Njel, Rémi Dedryvère, Boštjan Genorio, Robert Dominko, Fluorinated reduced graphene oxide as a protective layer on the metallic lithium for application in the high energy batteries, Nature [Scientific Reports](#) (2018) 8:5819, DOI:10.1038/s41598-018-23991-2

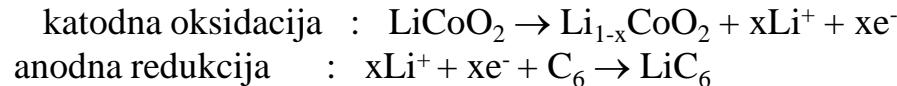
# LITIJUM-JONSKE BATERIJE

Prva komercijalna litijum-jonska baterija Sony (1991):

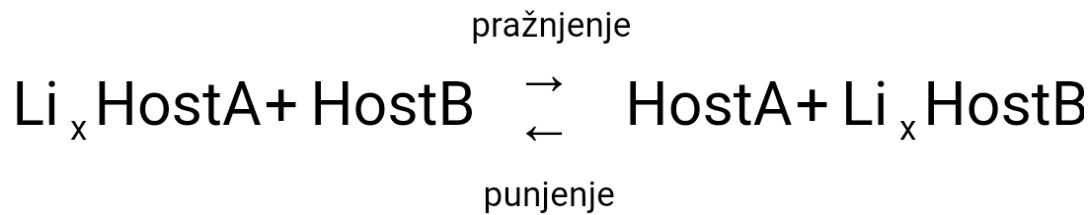
Katoda: slojeviti oksid  $\text{LiCoO}_2$   
Anoda: grafit  
Elektrolit :  $\text{LiPF}_6$  u PC



## proces pražnjenja

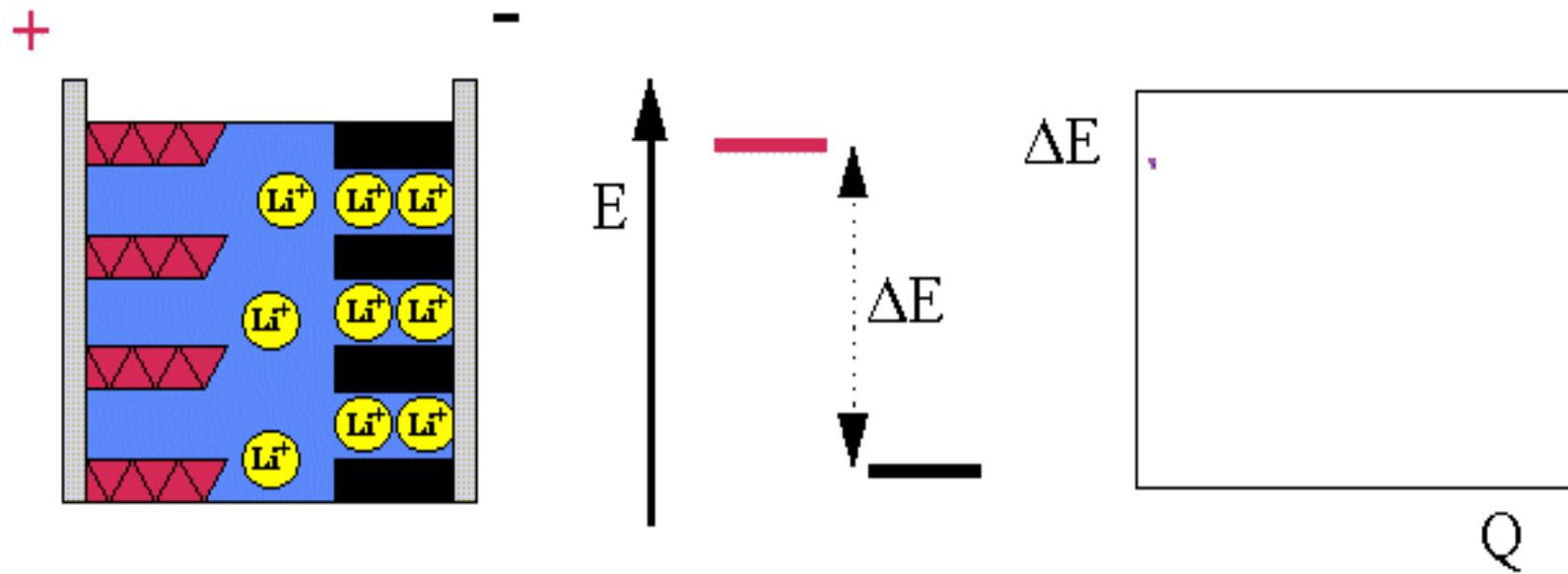


U Li-jonskim baterijama odigrava se sledeća reakcija tokom punjenja tj. pražnjenja baterije:



u kojoj HostA označava negativnu, HostB pozitivnu elektrodu. Tokom pražnjenja  $x$  Li jona se oslobađa (deinterkalira) iz strukture negativne elektrode uz njenu oksidaciju i umeće se (interkalira) u strukturu pozitivne elektrode koja se redukuje. Tokom pražnjenja proces je obrnut. Host A i Host B su jedinjenja koja mogu da otpuštaju i primaju litijumske jone, a da im se pri tome struktura bitno ne menja.

# Punjenje i pražnjenje Li-jonske baterije



2009

2010

2011

2012

Tesla  
Roadster

Tesla Model S

Cadillac XTS  
PHEVVolvo V70  
PHEVMini  
EV

Zenn EV

Wheego  
LiFeMitsubishi i-  
MiEVPorsche 918  
PHEV

Smart for two



Think City



Toyota Prius

Honda insight  
PHEV

GM Volt



Nissan Leaf



Coda EV

Toyota Rav4  
EV

BYD e6 EV



Ford Focus EV

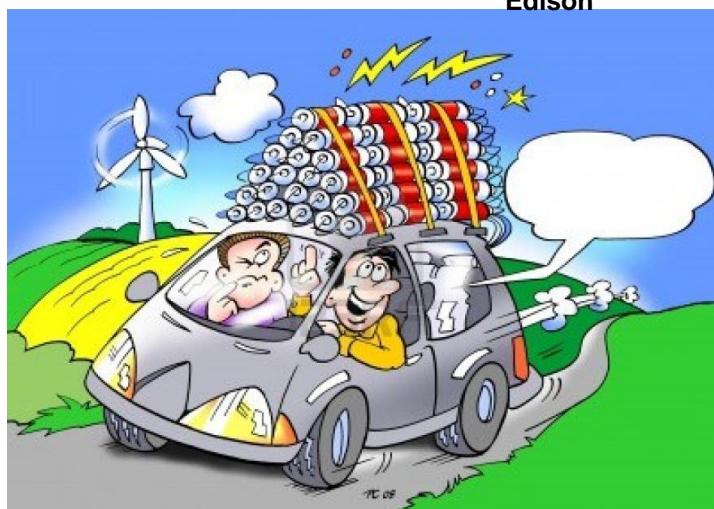
Smith Electric  
Edison

Navistar eStar

Ford Transit Connect  
E-cellMercedes Vito E-  
cellRenault  
Kangoo

Bright Auto Idea

Prosečna težina baterija u električnim automobilima je oko 400 kg.

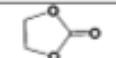
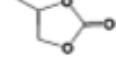
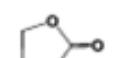
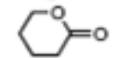
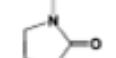
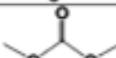
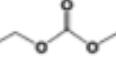
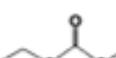
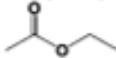
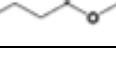


# Rastvarači

Rastvarači u litijum jonskim baterijama trebalo bi da ispunjavaju sledeće osobine:

- ✓ da rastvaraju soli u dovoljnim koncentracijama
- ✓ da imaju veliku dielektričnu konstantu,
- ✓ da imaju nisku viskoznost,
- ✓ da su inertni prema svim komponentama ćelije, pre svega, da ne dovode do promena na površini katode i anode,
- ✓ da su u tečnom stanju u širokom temperaturskom opsegu,
- ✓ da su bezbedni, netoksični i ekonomični.

Kao rastvarači u litijum-jonskim čelijama se koriste alkil karbonati (etilen karbonat EK, propilen karbonat PK, dimetil karbonat DMK, dietil karbonat DEK, etilmethyl karbonat EMK), estri ( $\gamma$ - butirolakton  $\gamma$ BL, metil acetat MA, etil acetat EA), etri (dimetoksi metan DMM, dimetoksietan DME, tetrahidrofuran THF).

Solvent	Structure	M. Wt	T <sub>m</sub> / °C	T <sub>b</sub> / °C	$\eta/\text{cP}$ 25 °C	$\epsilon$ 25 °C	Dipole Moment/debye	T <sub>f</sub> / °C	d/gcm <sup>-3</sup> , 25 °C
EC		88	36.4	248	1.90, (40 °C)	89.78	4.61	160	1.321
PC		102	-48.8	242	2.53	64.92	4.81	132	1.200
BC		116	-53	240	3.2	53			
$\gamma$ BL		86	-43.5	204	1.73	39	4.23	97	1.199
$\gamma$ VL		100	-31	208	2.0	34	4.29	81	1.057
NMO		101	15	270	2.5	78	4.52	110	1.17
DMC		90	4.6	91	0.59 (20 °C)	3.107	0.76	18	1.063
DEC		118	-74.3 <sup>a</sup>	126	0.75	2.805	0.96	31	0.969
EMC		104	-53	110	0.65	2.958	0.89		1.006
EA		88	-84	77	0.45	6.02		-3	0.902
MB		102	-84	102	0.6			11	0.898
EB		116	-93	120	0.71			19	0.878

# So

So koja se koristi u litijum jonskim baterijama bi trebalo da ispunjava sledeće osobine:

- ✓ da bude potpuno rastvorena i disosovana u rastvaraču u kome bi trebalo da  $\text{Li}^+$  ima veliku pokretljivost,
- ✓ anjon mora biti inertan u elektrolitičkom rastvoru,
- ✓ anjon i katjon moraju da budu inertni prema svim delovima ćelije (separatoru, materijalu u kome se nalazi baterija, raznim supstratima),
- ✓ anjon mora biti netoksičan.

Salt	Structure	M. Wt	T <sub>m</sub> / °C	T <sub>decomp., / °C in solution</sub>	Al-corrosion	σ /mScm <sup>-1</sup> (1.0 M, 25 °C)	
					in PC	in EC/DMC	
<b>LiBF<sub>4</sub></b>		93.9	293 (d)	> 100	N	3.4 <sup>a</sup>	4.9 <sup>c</sup>
<b>LiPF<sub>6</sub></b>		151.9	200 (d)	~ 80 (EC/DMC)	N	5.8 <sup>a</sup>	10.7 <sup>d</sup>
<b>LiAsF<sub>6</sub></b>		195.9	340	> 100	N	5.7 <sup>a</sup>	11.1 <sup>e</sup>
<b>LiClO<sub>4</sub></b>		106.4	236	>100	N	5.6 <sup>a</sup>	8.4 <sup>d</sup>
<b>Li Triflate</b>	Li <sup>+</sup> CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	155.9	>300	>100	Y	1.7 <sup>a</sup>	
<b>Li Imide</b>	Li <sup>+</sup> [N(SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	286.9	234 <sup>b</sup>	>100	Y	5.1 <sup>a</sup>	9.0 <sup>e</sup>
<b>Li Beti</b>	Li <sup>+</sup> [N(SO <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>				N		

LiClO<sub>4</sub> zbog Cl u visokom oksidacionom stanju je jako oksidativno sredstvo u mnogim organskim rastvaračima, dok je LiAsF<sub>6</sub> toksičan.

Iz tog razloga u komercijalne svrhe najčešće se koristi LiPF<sub>6</sub> i LiBF<sub>4</sub>, a u eksperimentalne LiClO<sub>4</sub>.

## **Organski elektrolit:**

- ✓ Stabilan u oblasti potencijala i preko 4 V**
- x Toksičan**
- x Zapaljiv**
- x Zahteva posebne uslove proizvodnje baterija**

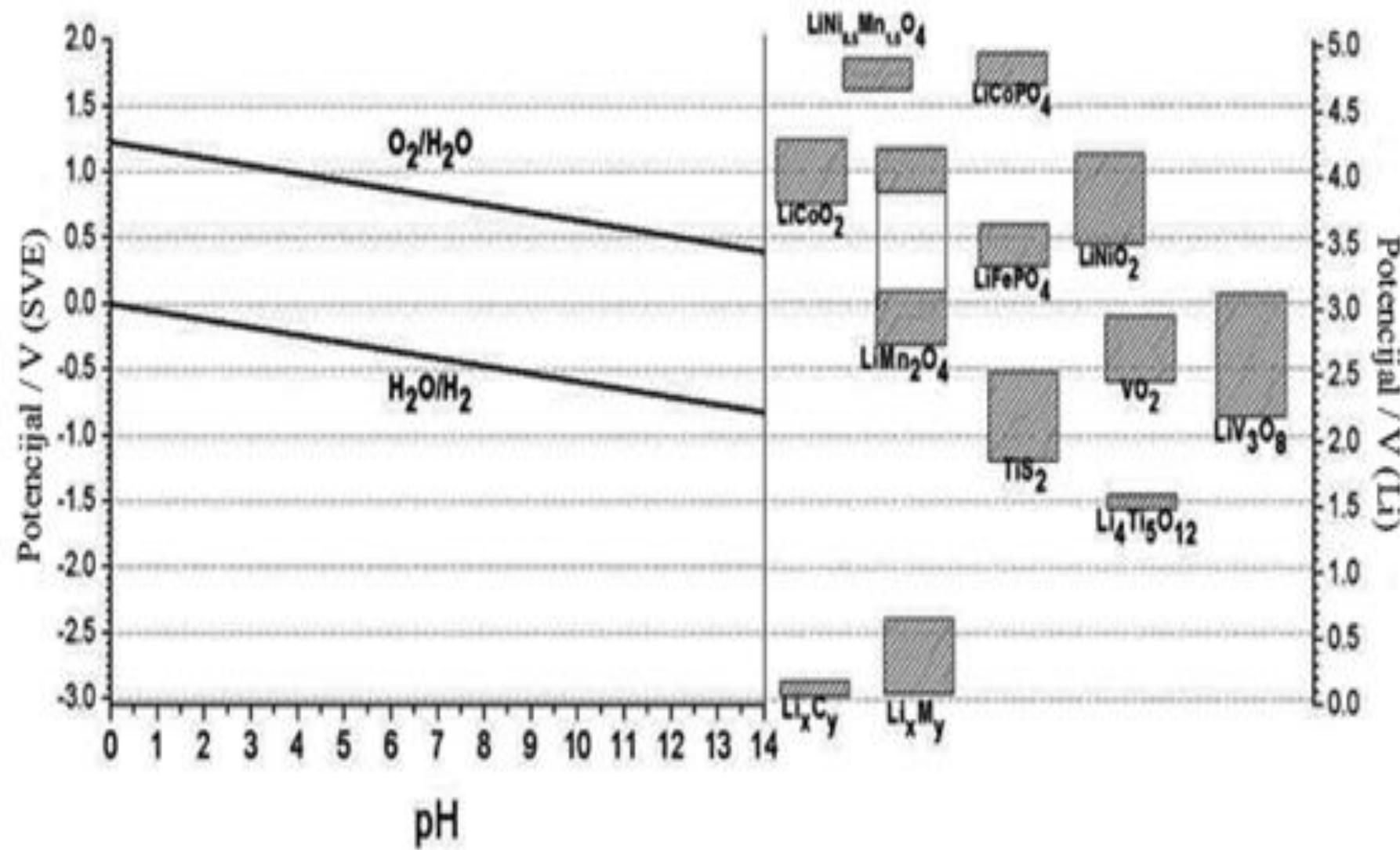
## **Vodeni elektrolit**

- ✓ Nije toksičan**
- ✓ Za dva reda ima veću jonsku provodljivost od organskog elektrolita**
- ✓ Pojednostavljuje proizvodnju baterija**
- x Stabilan u oblasti potencijala do 1.2 V**

Prednost vodenog elektrolita je ta što ne može dovesti do paljenja ili eksplozije baterije, povoljniji je po životnu okolinu, pojednostavljuje proizvodnju baterije, a uz to je i jeftiniji, pa bi se na taj način smanjila cena baterija.

Međutim, glavni problem je naći elektrodni par u koji se joni litijuma mogu interkalirati/deinterkalirati u oblasti potencijala u kojoj ne dolazi do elektrolize vode i koji pri tome imaju dobro ciklično ponašanje tokom većeg broja ciklusa punjenja i pražnjenja baterije.

Naravno, kako je izdvajanje vodonika na većini materijala oko -1 V, a izdvajanje kiseonika na oko 1.5 V, ne može se очekivati da ovakav tip baterije ima visok napon. Taj problem se može rešiti ako se serijski poveže nekoliko ovakvih ćelija i na taj način se može dobiti baterija odgovarajućeg potencijala.



# Separatori

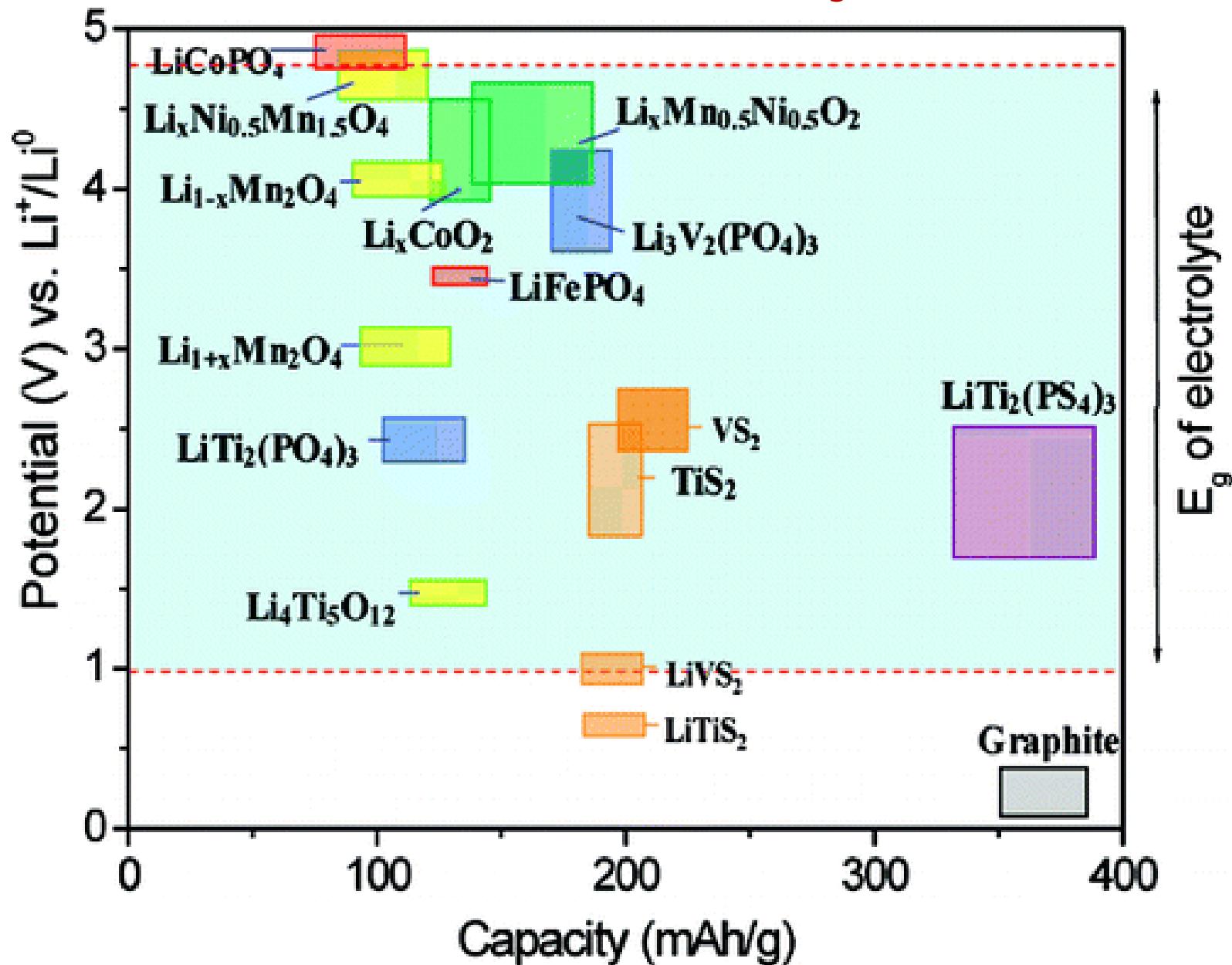
U baterijama anoda i katoda moraju fizički biti odvojene da ne bi došlo do kratkog spoja i u te svrhe se koriste separatori.

Separatori su porozne membrane koje omogućavaju kvašenje elektrolitom i prolazak jona litijuma, a nalaze se između katode i anode i na taj način sprečavaju njihov fizički kontakt.

- ✓ Moraju biti elektronski izolatori
- ✓ Moraju biti jonski provodnici
- ✓ Hemijski oporni
- ✓ Stabilni u elektrolitu



# Elektrodni materijali



# Katodni materijal u punjivim Li-jonskim baterijama mora ispunjavati sledeće uslove:

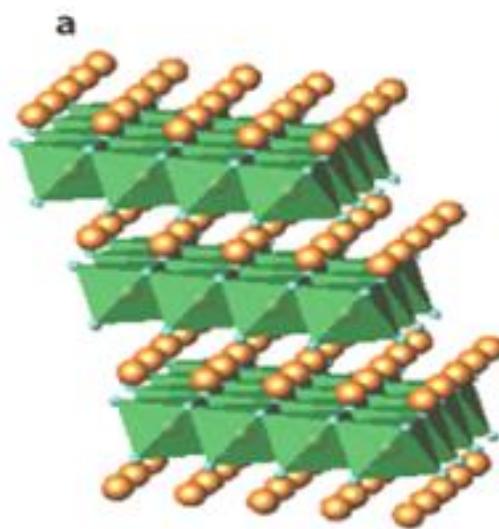
- mora da sadrži jon koji se lako redukuje/oksiduje, npr. prelazni metal
- reakcija materijala i litijuma mora biti povratna
- reakcija materijala sa litijumom mora da ima veliku slobodnu energiju
- trebalo bi da reaguje sa litijumom veoma brzo i u smeru interkalacije i u smeru deinterkalacije
- trebalo bi da bude dobar elektronski provodnik
- trebalo bi da bude stabilan u čitavom opsegu napona i nerastvoran u elektrolitu sa kojim ne stupa u hemijsku reakciju
- da je ekonomski isplativ i ekološki prihvatljiv.

# Katodni materijali

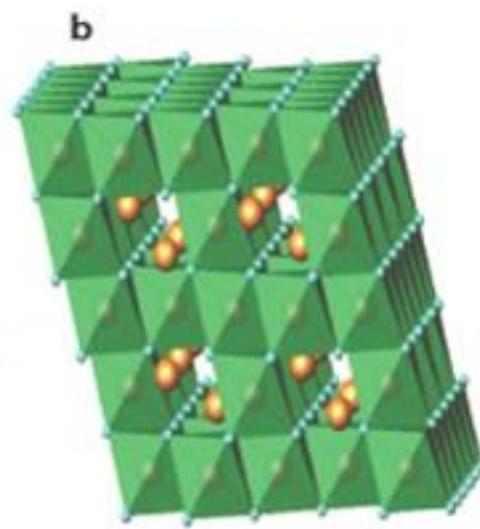
Material	Potential (V)	Specific capacity (Ah/kg)	Energy (Wh/kg)
LiCoO <sub>2</sub>	3.9	130	507 <sup>1</sup>
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	3.95	148	585 <sup>1</sup>
FeF <sub>3</sub>	2.74	712	1951 <sup>2</sup>
BiF <sub>3</sub>	3.13	302	945 <sup>2</sup>
MnF <sub>3</sub>	2.65	719	1905 <sup>2</sup>
CuF <sub>2</sub>	3.55	528	1874 <sup>2</sup>
LiFePO <sub>4</sub>	3.4	170	578 <sup>3</sup>
LiMnPO <sub>4</sub>	4.1	171	701 <sup>3</sup>
LiCoPO <sub>4</sub>	4.8	167	802 <sup>3</sup>
LiNiPO <sub>4</sub>	5.1	167	852 <sup>3</sup>
Li <sub>2</sub> FeSiO <sub>4</sub>	3.3	328	1082
Li <sub>2</sub> MnSiO <sub>4</sub>	4.0	333	1332
Li <sub>2</sub> CoSiO <sub>4</sub>	4.3	325	1397
Li <sub>2</sub> NiSiO <sub>4</sub>	4.7	325.5	1530

1. Ohzuku, T.; Brodd, R. J., *J.Power Sources* **2007**, 174, (2), 449-456; 2. Amatucci, G. G.; Pereira, N., *J. Fluorine Chemistry* **2007**, 128, (4), 243-262; 3. Howard, W. F.; Spotnitz, R. M., *J. Power Sources* **2007**, 165, (2), 887-891.

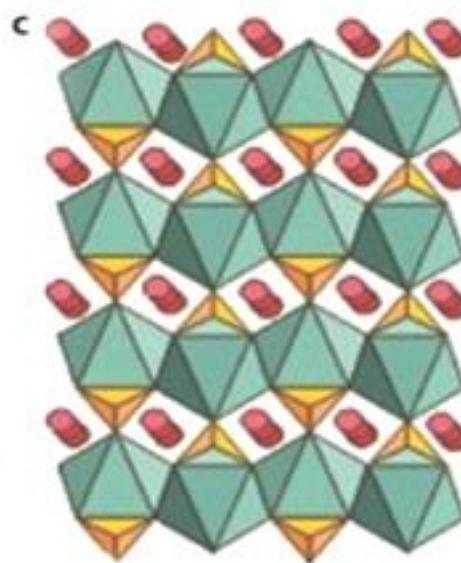
Material	Structure	Potential versus Li/Li <sup>+</sup> , average V	Specific capacity, mAh/g	Specific energy, Wh/kg
LiCoO <sub>2</sub>	Layered	3.9	140	546
LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub> (NCA)	Layered	3.8	180–200	680–760
LiNi <sub>1/3</sub> Co <sub>1/3</sub> Mn <sub>1/3</sub> O <sub>2</sub> (NMC)	Layered	3.8	160–170	610–650
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> and variants (LMO)	Spinel	4.1	100–120	410–492
LiFePO <sub>4</sub> (LFP)	Olivine	3.45	150–170	518–587



a) slojevita struktura  
 $\text{LiCoO}_2$



b) spinelna  
struktura  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$



c) olivinska  
struktura  $\text{LiFePO}_4$

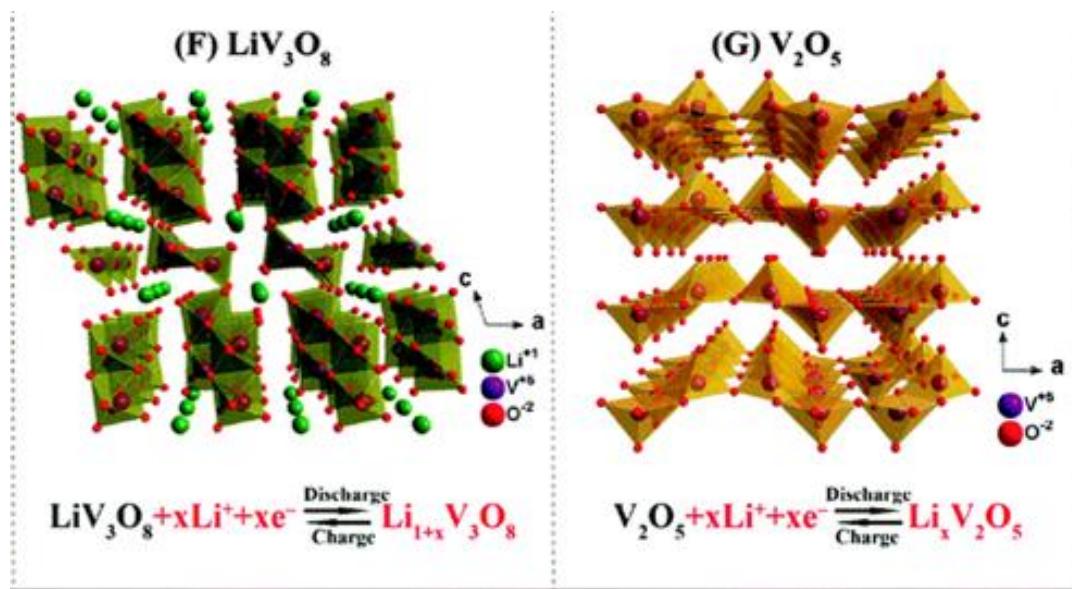
Skoro svi materijali koji se komercijalno koriste kao i oni koji se istražuju mogu se podeliti u dve grupe materijala.

Prva grupa materijala sadrži jedinjenja slojevite strukture sa anjonsko gusto pakovanom rešetkom u kojoj su u okviru anjonske mreže naizmenično postavljeni slojevi okupirani prelaznim metalom sa slojevima okupiranim litijumovim jonima.

U ovu klasu jedinjenja spadaju  $\text{LiTiS}_2$ ,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  i u poslednje vreme veoma aktuelan  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_x\text{Co}_{1-2x}\text{O}_2$ .

Spineli se mogu razmatrati kao posebna vrsta ove grupe katodnih materijala u kojima su katjoni prelaznih metala raspoređeni u svim slojevima,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ .

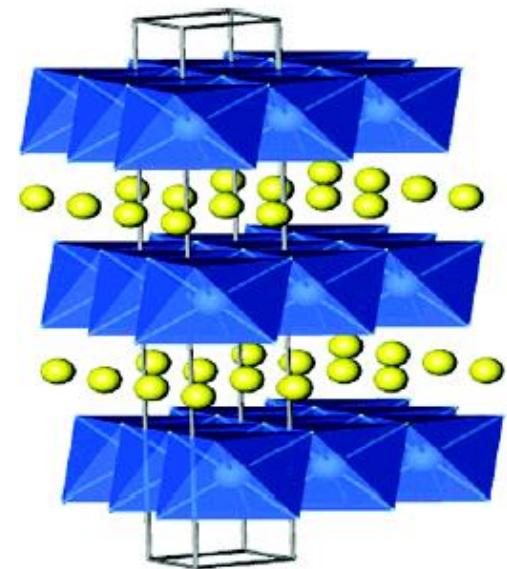
Materijali koji spadaju u drugu grupu imaju daleko otvoreniju strukturu, kao mnogi oksidi vanadijuma, tunelna jedinjenja mangan dioksida i fosfati prelaznih metala kao što je olivin,  $\text{LiFePO}_4$ .



Prednost prve grupe jedinjenja je u tome što zbog kompaktnije rešetke mogu da uskladište veću količinu energije po jedinici zapremine.

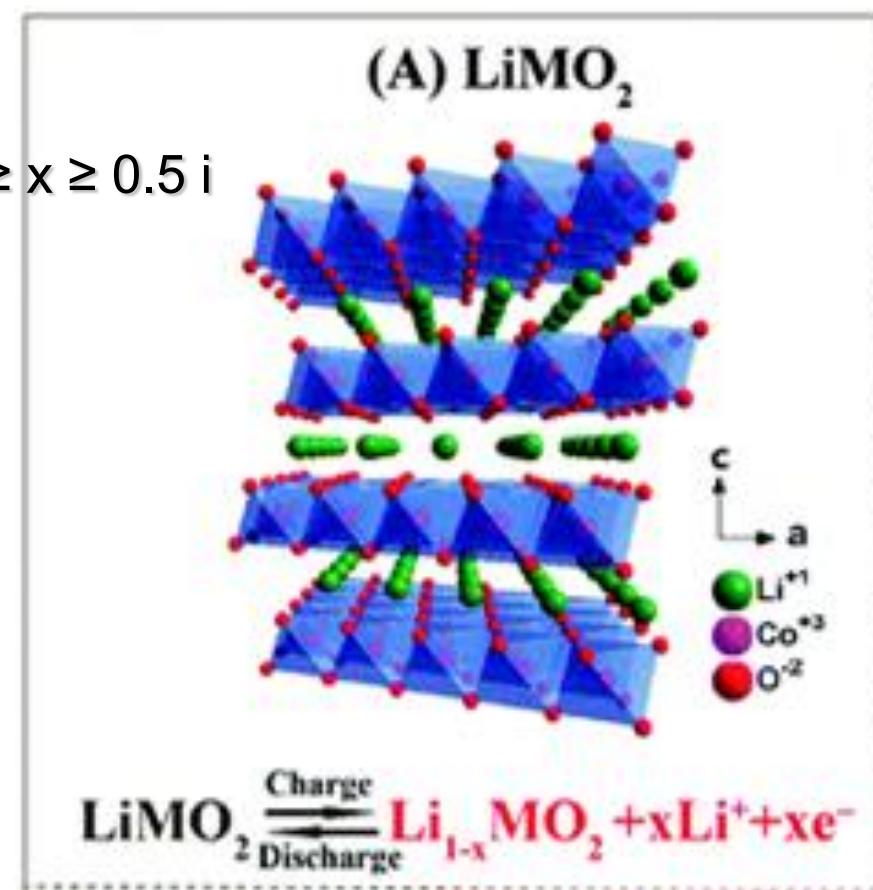
# $\text{Li}_x\text{TiS}_2$

- Li se interkalira između slojeva
- Čisti  $\text{TiS}_2$  ima veliku elektronsku provodljivost
- Interkalacija jona Li varira između  $1 \geq x \geq 0$
- Kapacitet  $\sim 250 \text{ Ah/kg}$
- Napon  $\sim 1.9 \text{ Volts}$  (veliki nedostatak ovog materijala)
- Gustina energije  $\sim 480 \text{ Wh/kg}$



# $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ (Goodenough ,1980)

- Li se interkalira u oktaedarske pozicije između  $\text{CoO}_2$  slojeva
- Dobar električni provodnik
- Deinterkalacija litijuma je u intervalu  $0 \geq x \geq 0.5$  i proces je reverzibilan
- Kapacitet  $\sim 45 \text{ Ah/kg}$
- Napon  $\sim 3.7$  Volts
- Gustina energije  $\sim 165 \text{ Wh/kg}$
- Mana-cena kobalta



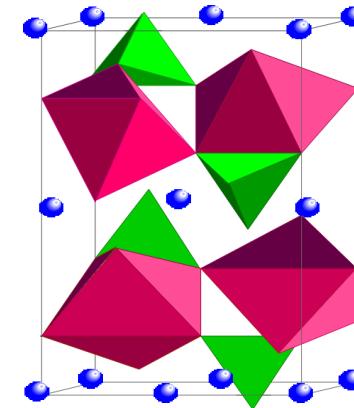
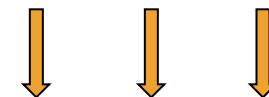
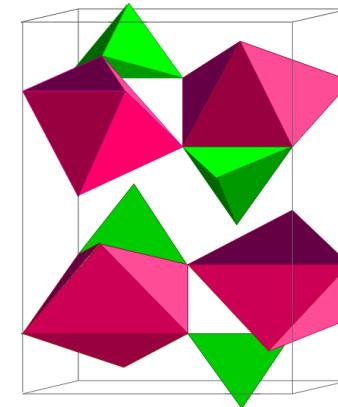
# LiFePO<sub>4</sub>

(otkiven 1996, Goodenough)

- Visoka termalna stabilnost LiFePO<sub>4</sub> i FePO<sub>4</sub>
- Jeftin materijal
- Ne toksičan po životnu okolinu
- Visok teorijski kapacitet od 170 mAh/g i praktični kapacitet je takođe visok 165 mAh/g
- Dobre ciklične osobine
- Stabilnost tokom cikliranja

## Mane

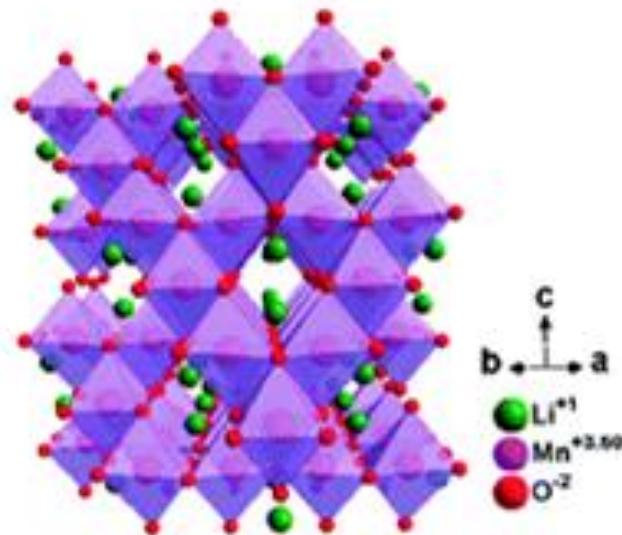
- Mala brzina pražnjenja
- Niska provodljivost  
 $\text{LiCoO}_2 \sim 10^{-3} \text{ S/cm}$        $\text{LiMn}_2\text{O}_4 \sim 10^{-5} \text{ S/cm}$   
vs.  $\text{LiFePO}_4 \sim 10^{-10} \text{ S/cm}$
- Nizak srednji napon pražnjenja  
~ 3.5 V for LiFePO<sub>4</sub> / grafit



Struktura olivina

# $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$

- Struktura spinela, Mn joni zauzimaju oktaedarske pozicije dok joini litijuma zauzimaju tetraedarske pozicije.
- Relativno loš električni provodnik
- Deinterkalacija litijuma je u intervalu  $0 \geq x \geq 1$  i proces je reverzibilan
- Kapacitet  $\sim 36 \text{ Ah/kg}$
- Napon  $\sim 3.8 \text{ Volts}$
- Gustina energije  $\sim 137 \text{ Wh/kg}$
- Mn nije toksičan i jeftiniji je u odnosu na Co



# Anodni materijali

Materijal	Procečni napon V	Specifični kapacitet mA·h/g	Specifična energija kW·h/kg
Graphite ( $\text{LiC}_6$ )	0.1-0.2	372	0.0372-0.0744
Titanate ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ )	1-2	160	0.16-0.32
Si ( $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ )	0.5-1	4212	2.106-4.212

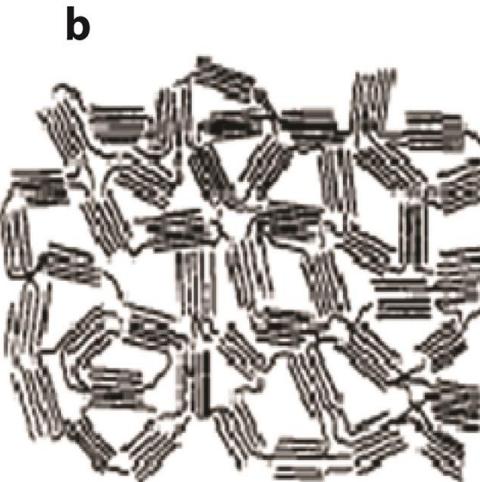
Prvi materijal koji je korišćen u litijum-jonskim baterijama kao anoda je bio metalni litijum koji se danas više ne koristi pre svega iz sigurnosnih razloga. Kao negativna elektroda se koristi neki ugljenični materijal sa heksagonalnom strukturom

Zamena za metalni litijum su bili razni ugljenični materijali u koje se jon litijuma može interkalirati i deinterkalirati, a pri tome sam materijal ima visoki specifični kapacitet i negativan redoks potencijal blizak metalnom litijumu.

Reakcija interkalacije/ deinterkalacije jona litijuma u/iz ugljeničnoog materijala je data sledećom jenačinom



Postoje dve vrste ugljeničnih materijala: grafitni i negrafitni materijali. Grafitne forme (a) postaju uređenije ako se izlože temperaturi između 1500-3000 °C i u ovom slučaju jedan litijum se interkalira na 6 ugljenika pri čemu je sama interkalacija stupnjevita. Sa druge strane se nalaze manje uređeni negrafitni materijali (b), koji nastaju tokom pirolize polimera ili drugih organskih prekursora na temperaturi ispod 1500 °C. Rezultat je nastajanje amorfne strukture u koju se zavisno od vrste negrafitnog materijala može interkalirati 0.5-0.8 litijuma na 6 ugljenika u slučaju „mekih“ negrafitnih materijala ili čak 1.2-5 u slučaju „tvrdih“ grafitnih materijala.



Pored grafitnih materijala, legure metala i litijuma su ispitivane kao potencijalni anodni materijali. Reakcija ovih materijala sa litijumom je data sledećom reakcijom:



gde je M metal (M=Al, Si, Sn, Sb, ...). Međutim, osnovni problem primene ovih materijala u komercijalne svrhe je taj što prilikom interkalacije/deinterkalacije jona litijuma dolazi do drastične promene molarne zapremine što dovodi do raspada same elektrode.

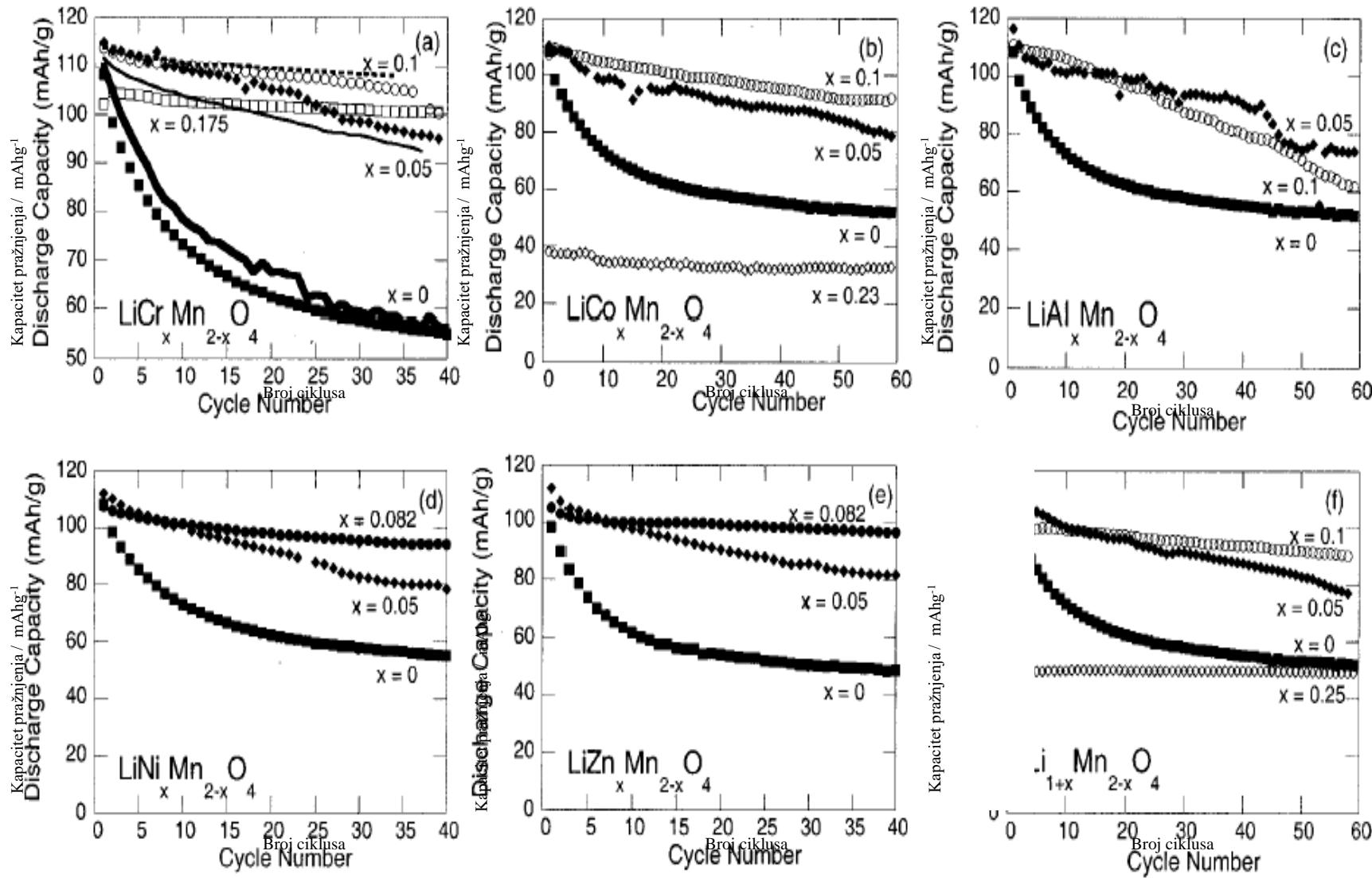
Sličan problem sa promenom zapremine je i u slučaju korišćenja silicijuma kao negativne elektrode. Silicijum ima veoma visok teorijski kapacitet od čak  $4200 \text{ mAhg}^{-1}$  (teorijska vrednost grafita je oko  $400 \text{ mAhg}^{-1}$ ) i nizak potencijal u odnosu na litijum. Poboljšanje ciklabilnosti je postignuta pravljenjem kompozitnih materijala sa grafitom.

# Poboljšanje osobina elektrodnih materijala

- ✓ Katjonsko dopiranje: Supstitucija jednog dela jona prelaznih metala pojedinim metalnim katjonima M (Co, Ni, Cr, Zn, Li, Al, itd.)

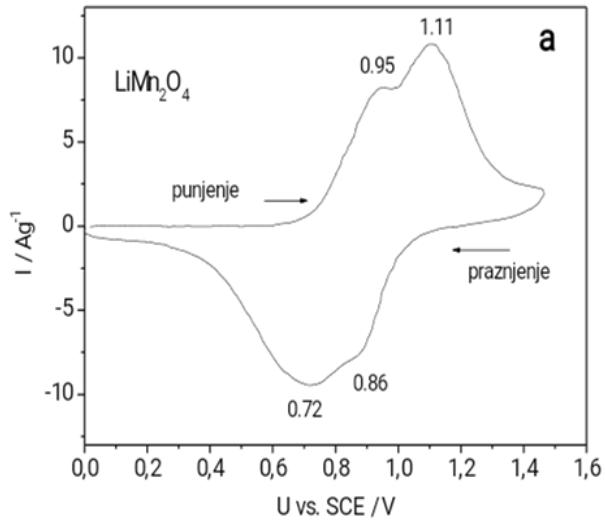
Početni kapacitet opada zbog smanjenja koncentracije jona prelaznih metala, ali je pad kapaciteta nakon dužeg cikliranja manji.
- ✓ Anjonsko dopiranje: zamena jednog dela kiseonika u oksidnim materijalima jonima fluora
- ✓ Pravljenje komponzitnog materijala katodnog (anodnog) sa ugljeničnim materijalima

# Zavisnost kapaciteta pražnjenja od broja ciklusa pri različitim koncentracijama dopiranih katjona a) Cr, b) Co, c) Al, d) Ni, e) Zn i f) Li.

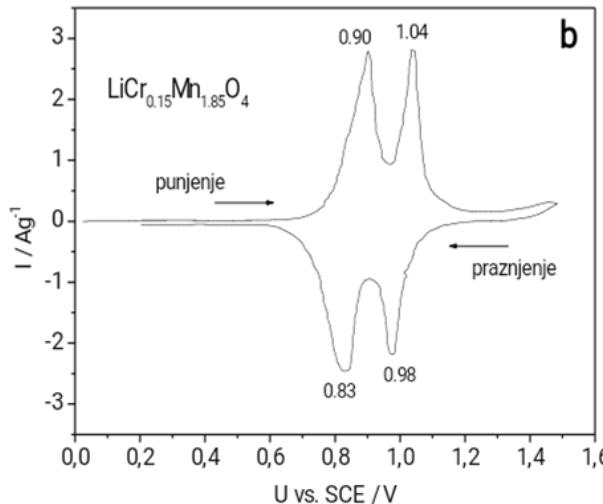
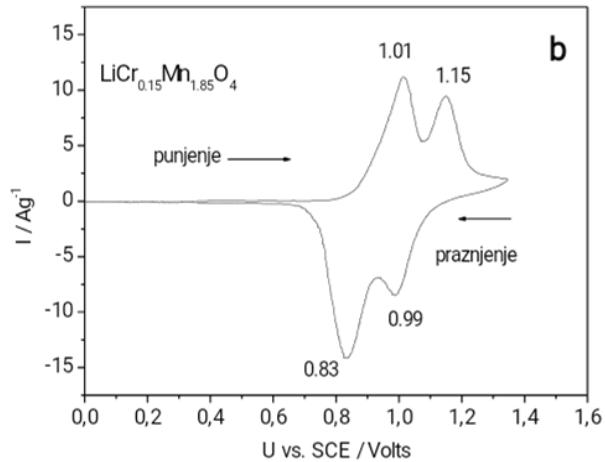
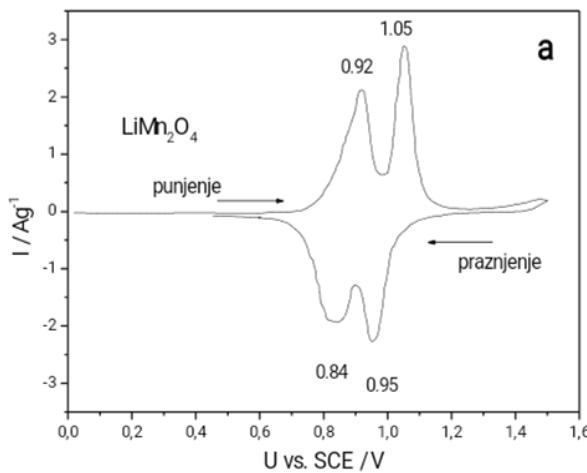


# Ciklovoltamogrami u zasićenom vodenom rastvoru $\text{LiNO}_3$

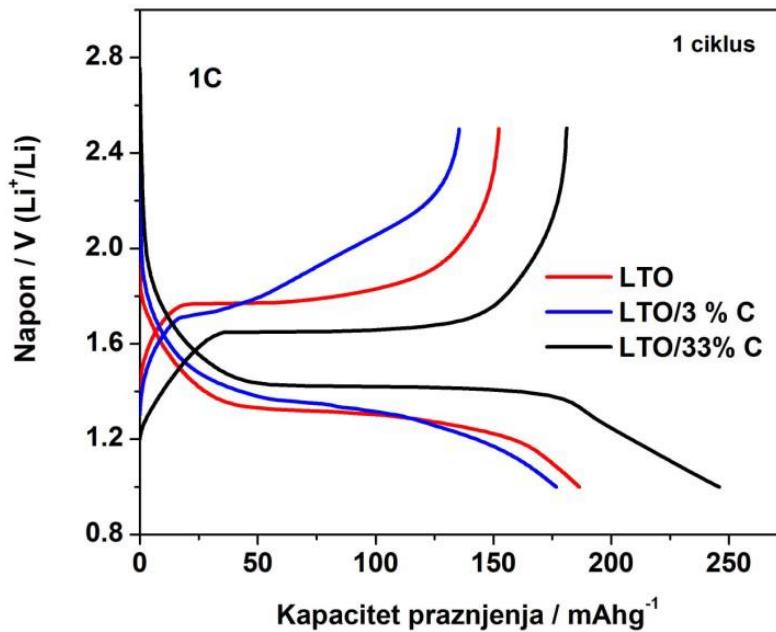
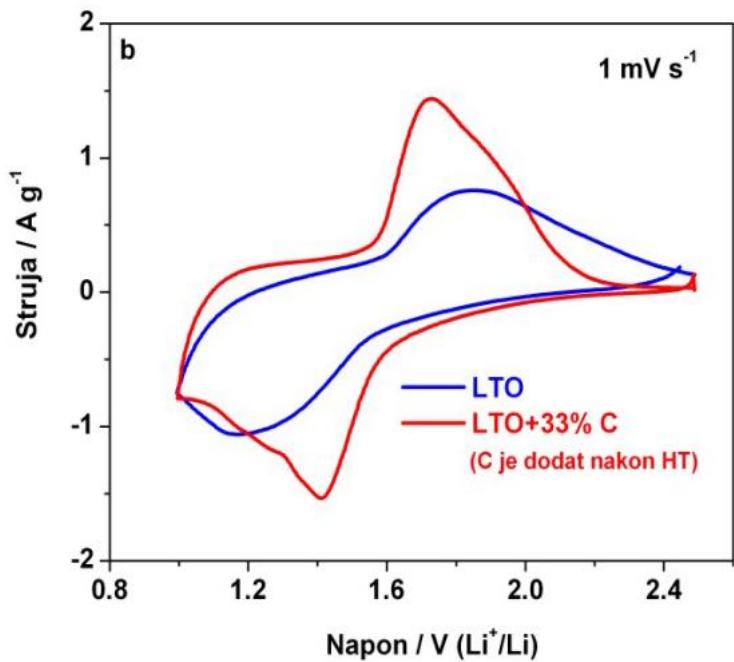
Brzina snimanja  $10 \text{ mVs}^{-1}$ .



Brzina snimanja je  $1 \text{ mVs}^{-1}$ .

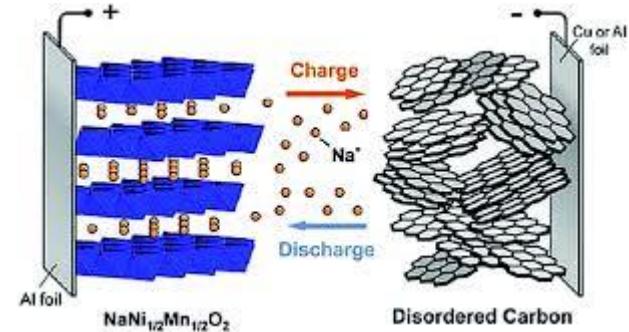


Poslednjih godina veliku pažnju je posvećena ispitivanju spinela litijum titanijum oksida ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) kao anodnog materijala koji ima potencijal 1.5 V u odnosu na metalni litijum. Radi poboljšanja osobina ovog materijala koji je jednostavan za proizvodnju i prihvatljive cene, jedan deo jona titanijuma se zamenjuje nekim drugim katjonima npr. vanadijumom ili se pravi njegov kompozit sa ugljenikom.

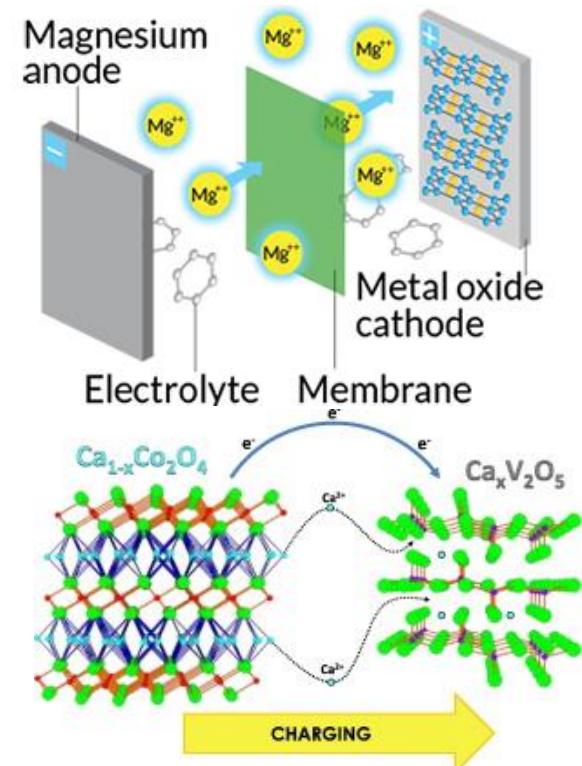


# ALTERNATIVA LITIJUM-JONSKIH BATERIJA

➤ Natrijum-jonske baterije



➤ Magnezijum-jonske baterije



➤ Kalcijum-jonske baterije