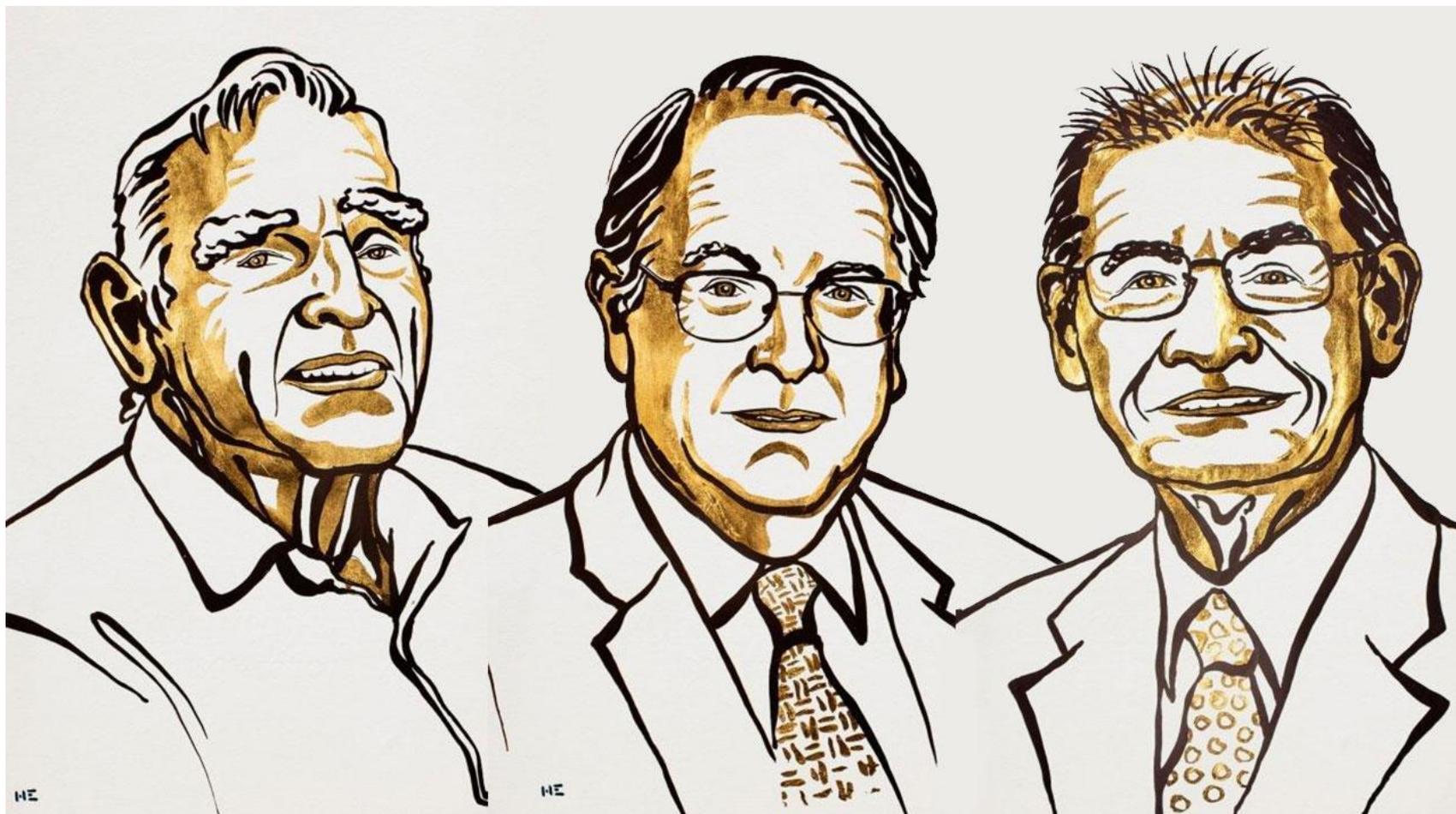


Materijali za konverziju energije: ispitivanje i primena

Ivana Stojković Simatović

**NOBELOVA NAGRADA ZA HEMIJU 2019
ZA RAZVOJ LITIJUM JONSKIH BATERIJA**



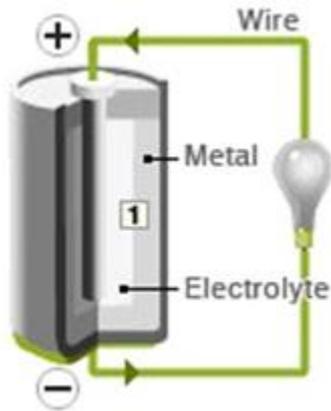
**JOHN B GOODENOUGH
THE UNIVERSITY OF TEXAS**

**M STANLEY WHITTINGHAM
BINGHAMTON UNIVERSITY**

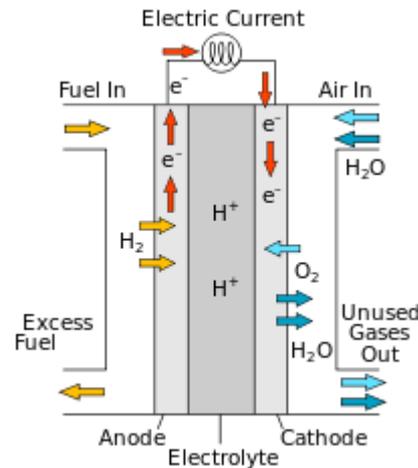
**AKIRA YOSHINO
MEIJO UNIVERSITY**

Elektrohemijski 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.

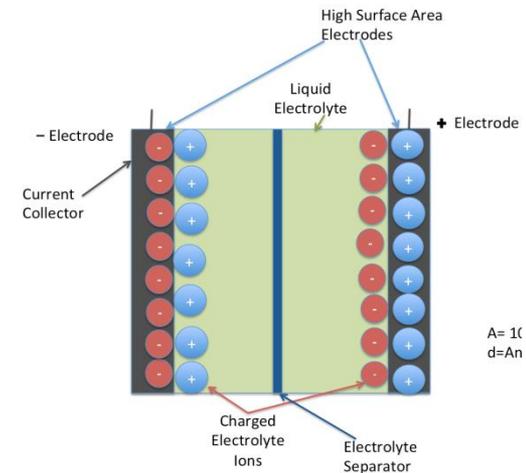
Baterije



Gorivne ćelije



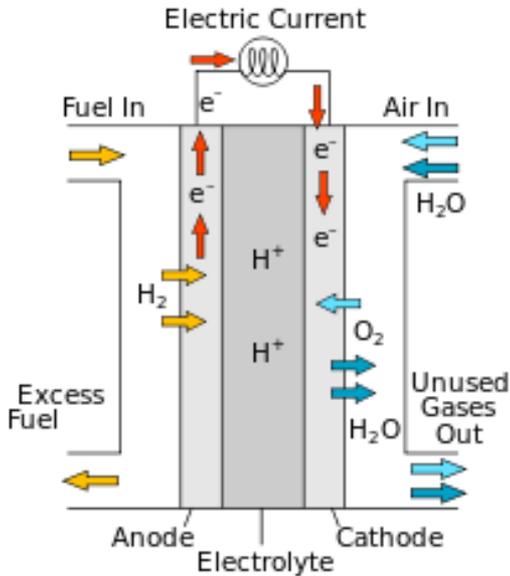
Elektrohemijski kondenzatori



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.

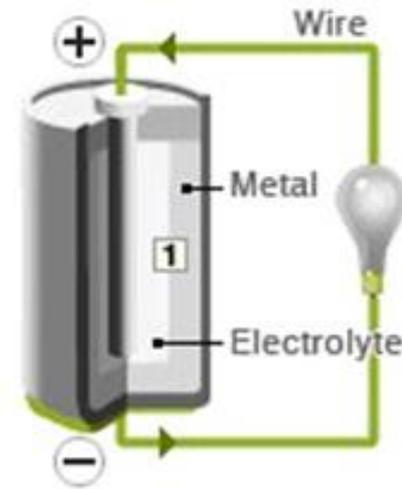
Kod baterija i gorivnih ćelija električna energija se stvara iz hemijske energije preko redoks reakcije na granici elektroda sa elektrolitom.

Gorivne ćelije



- ✓ Otvoren sistem
- ✓ Anoda i katoda su gasovi u kontaktu sa Pt katalizatorom
- ✓ Stalno se dovode reaktanti, pa nije potrebno punjenje

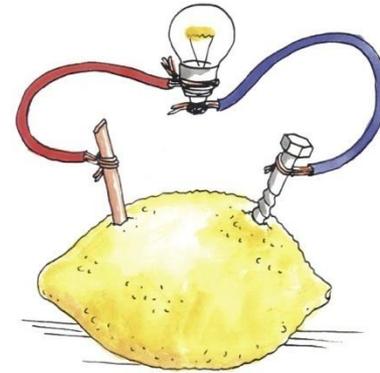
Baterije



- ✓ Zatvoren sistem
- ✓ Anoda i katoda su čvrsti reaktanti
- ✓ Reaktanti se troše, pa je potrebno periodično punjenje

Svaki hemijski izvor struje sastoji se od tri osnovne komponente

anode
katode
elektrolita



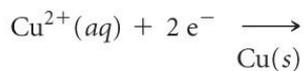
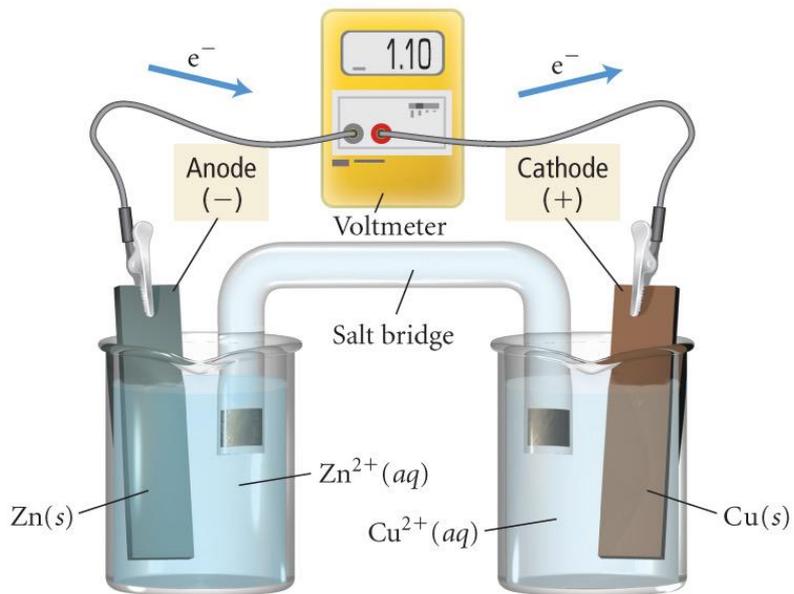
Anoda-proces oksidacije tj. dolazi do otpuštanja elektrona

Katoda-proces redukcije tj. dolazi do primanja elektrona

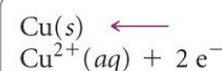
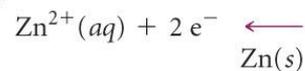
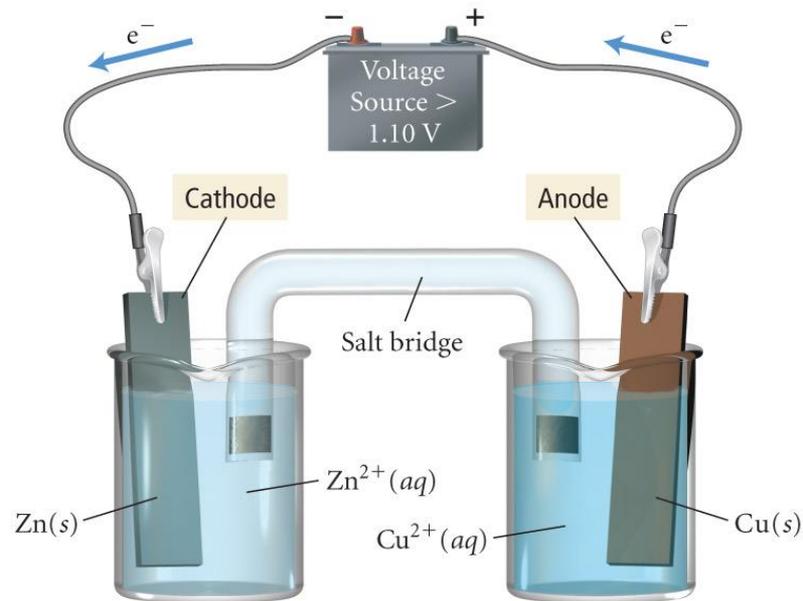
Joni se kreću kroz elektrolit, a kroz metalni deo kola elektroni.

Separator služi da fizički odvoji katodu od anode i na spreči nastajanje kratkog spoja.

Galvanska ćelija



Elektrolitička ćelija



GDE SE SVE KORISTE BATERIJE?



RAZLIČITI TIPOVI BATERIJA



Karakteristike baterija

✓ Radni napon

✓ Kapacitet

specifičan kapacitet

nominalni kapacitet

✓ Jačina struje punjenja/praznjenja

✓ Gustina struje

✓ Specifična energija

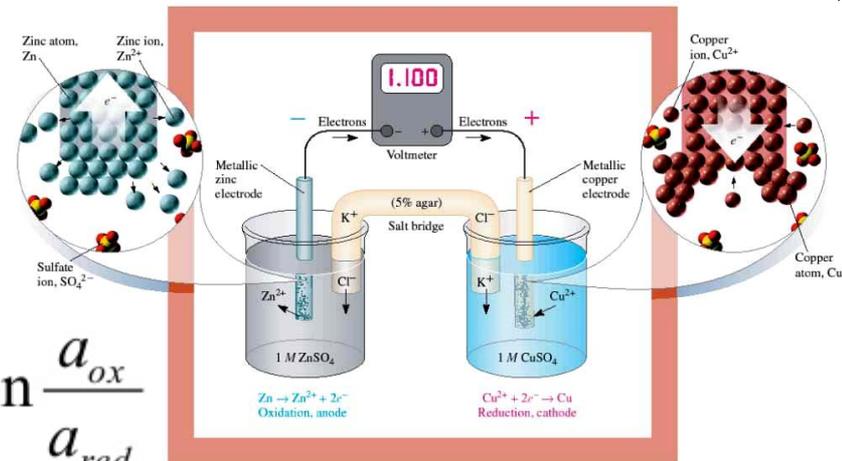
✓ Gustina energije

✓ Specifična snaga

✓ Ciklus

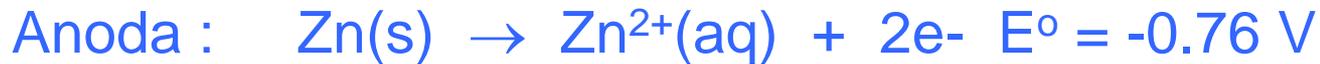
✓ Životni vek

Radni napon



$$EMS = E_{\text{katode}} - E_{\text{anode}} \quad E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

$$E^{\circ}_{\text{ćelije}} = E^{\circ}_{\text{katoda}} - E^{\circ}_{\text{anoda}}$$



$$E^{\circ}_{\text{ćelije}} = E^{\circ}_{\text{katoda}} - E^{\circ}_{\text{anoda}} = 0.34 - (-0.76) = +1.10 \text{ V}$$

na temperaturi od 25 °C i kada je $[\text{Zn}^{2+}]$ i $[\text{Cu}^{2+}] = 1.0 \text{ M}$.

$$E_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{cell}} + \frac{0.0591}{2} \log \left[\frac{\text{Cu}^{2+}}{\text{Zn}^{2+}} \right]$$

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

$$\varepsilon = E_k - E_a$$

Promena slobodne energije hemijske reakcije predstavlja najveći mogući rad koji se može ostvariti u uslovima izotermnog 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 ε ,

$$U = \varepsilon - Ir$$

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 ε

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). Može se reći da kapacitet od 600 mAh znači da baterija sat vremena može davati struju od 600 mA. Naravno, ako dva sata daje struju od 300 mA ima takođe kapacitet od 600 mAh. Određen je količinom aktivnih materijala.

$$1\text{Ah} = 3600\text{C}$$

$$C = \int_0^t I(t) dt.$$

Ako je struja pražnjenja konstantna kapacitet se definiše kao

$$C = I \Delta t$$

gde je Δt vreme potrebno da se baterija isprazni – vreme pražnjenja.

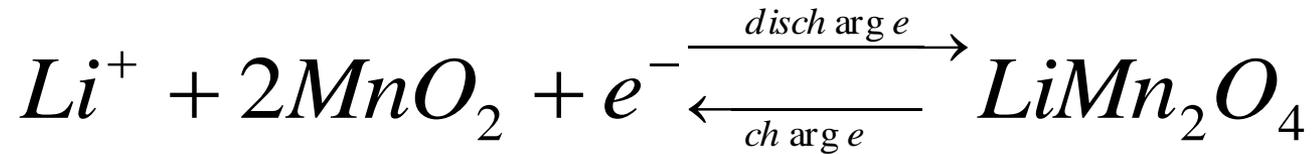
Kapacitet često izražava po jedinicu mase, u Ah/kg, kada se naziva **specifični kapacitet**.

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 pretpostavkom potpunog uklanjanja litijuma iz elektrodnog materijala.

Izračunavanje teorijskog specifičnog kapaciteta = zF/M



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

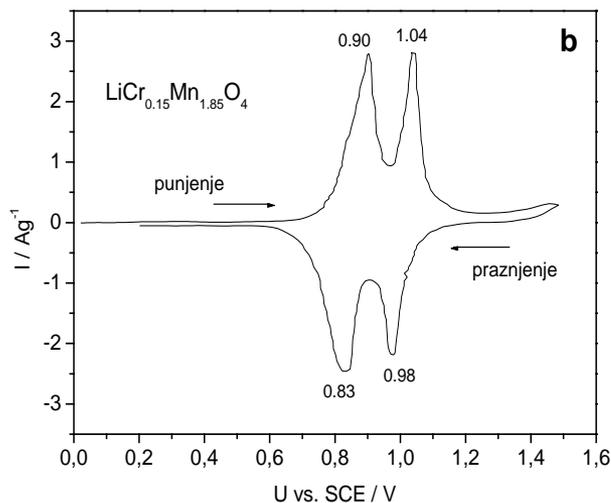
Izračunavanje teorijskog specifičnog kapaciteta = zF/M



$$\text{LiFePO}_4 = ? \text{ mAhg}^{-1}$$

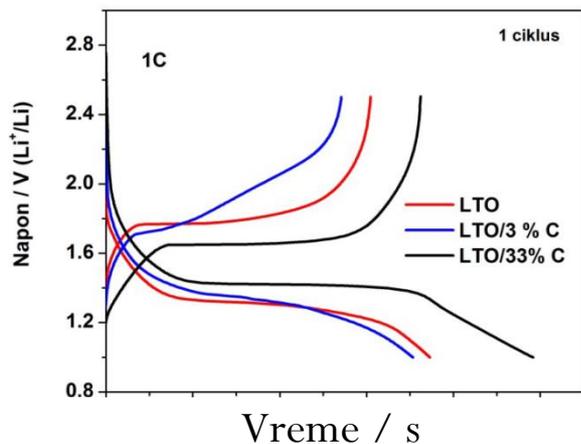
Određivanje kapaciteta punjenja/pražnjenja (mAhg^{-1})

Ciklična voltometrija

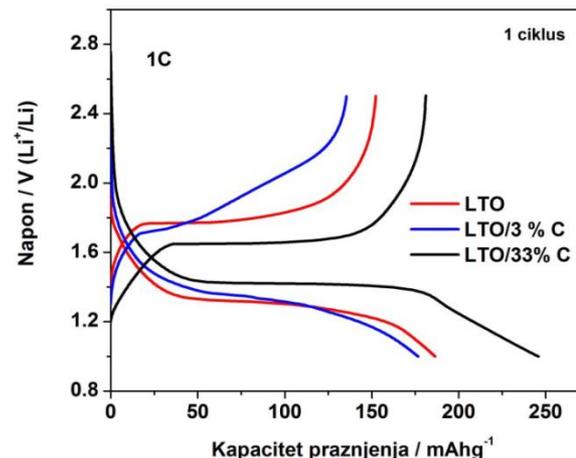


v je brzina polarizacije (mV/s)
prevedemo napon (V) \rightarrow vreme (s)
 I struja (A)
 m masa aktinog materijala (g)

Galvanostatsko punjenje i pražnjenje konstantnom strujom



Vreme se pomnoži
brzinom cikliranja



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/pražnjenja 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 (mA/cm^2) ili po jedinici mase aktivnog materijala (mA/g).

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.

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/dm³).

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

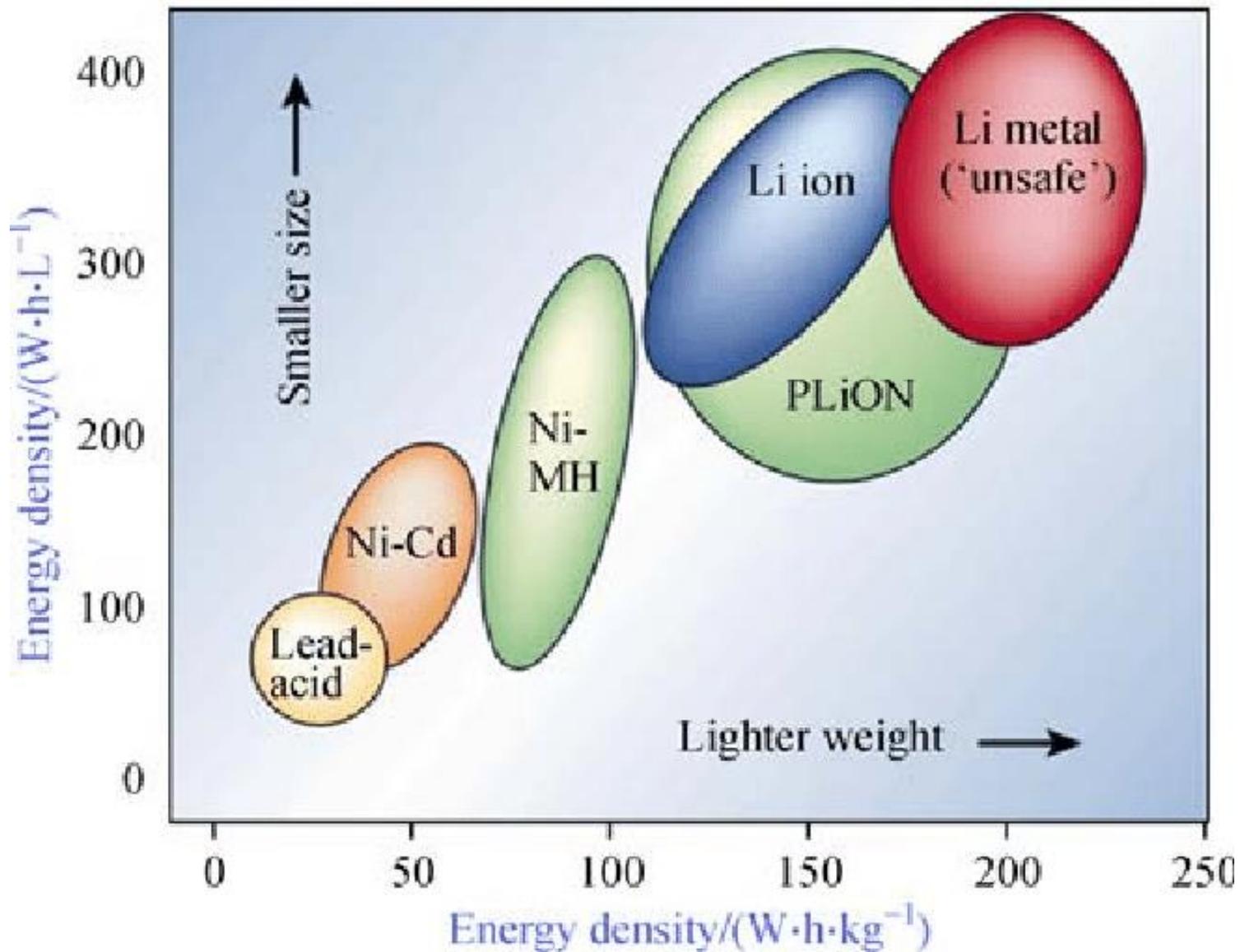
Gravimetrijska gustina energije (specifična energija)

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

Volumetrijska gustina energije

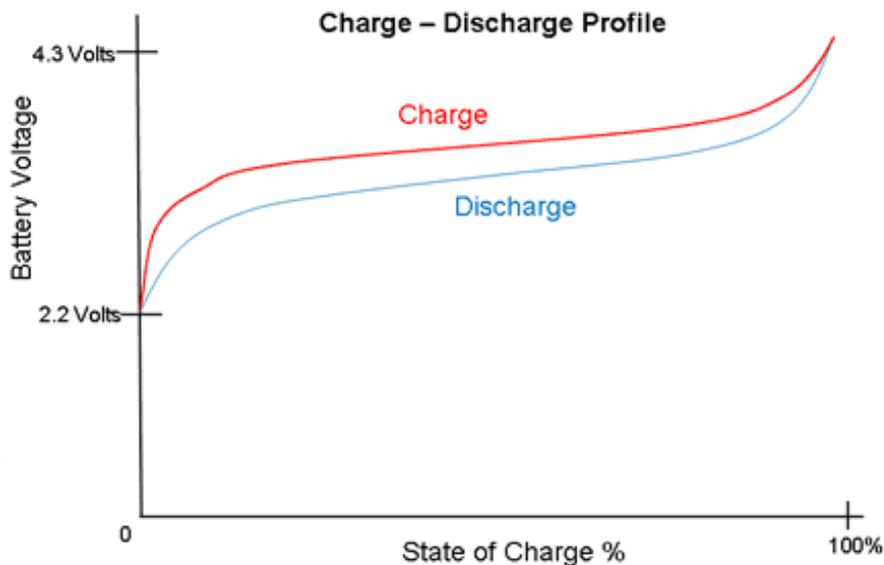
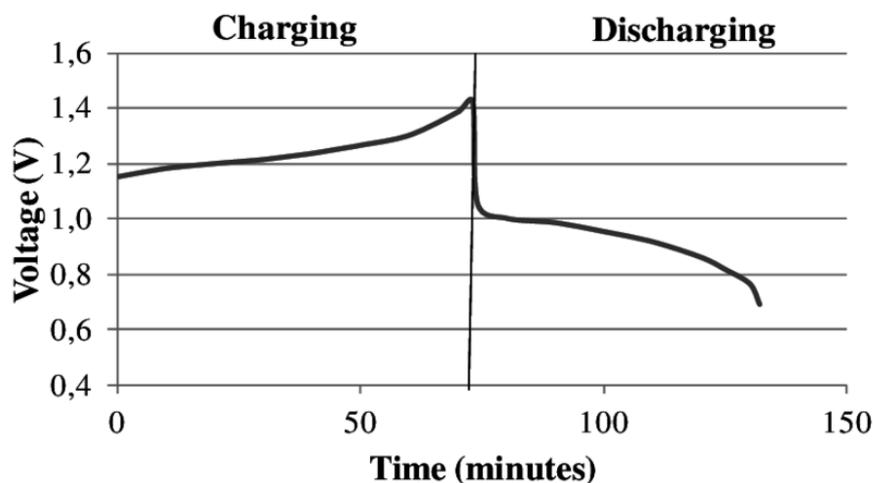
Energetski sadržaj baterije po jedinici zapremine baterije, u Wh/dm³.

	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



Ciklus

pod ciklusom se podrazumeva jedno pražnjenje i jedno punjenje baterije. Obično se podrazumeva da se baterija uvek puni do kraja, a prema tome koliko se baterija isprazni razlikujemo plitke i duboke cikluse.

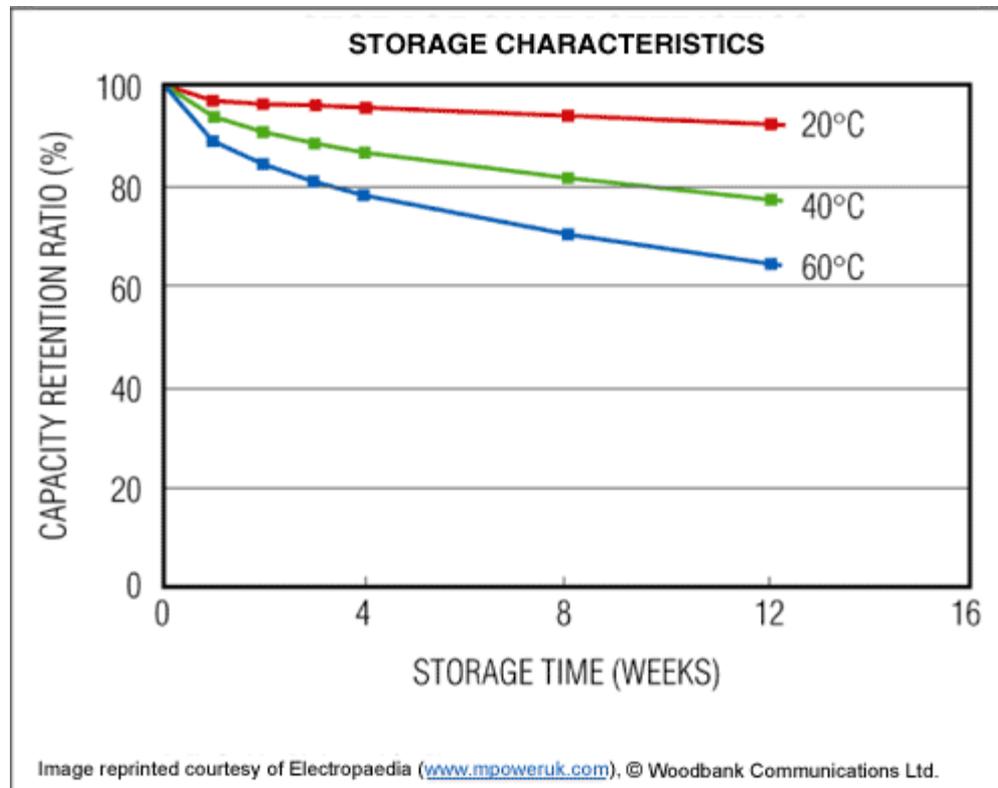


Životni vek

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.

Samopražnjenje baterija

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



Primarne baterije nisu podložne puno samopražnjenju. Ako se ne koriste, alkalne baterije na sobnoj temperaturi gube manje od 2% kapaciteta godišnje. Na 30°C gube oko 5% a na 38°C gube čak 25 % kapaciteta godišnje.

Za razliku od njih sekundarne baterije su više podložne samopražnjenju. Ni-Cd i nikal-metal hidridne (Ni-MH) baterije gube i po 1-2% kapaciteta dnevno na sobnoj temperaturi, pri čemu je proces sporiji što je temperatura niža. Litijum-jonske baterije gube 2-8% kapaciteta mesečno ako se ne upotrebljavaju.

Average self-discharge rate per month (room temperature)

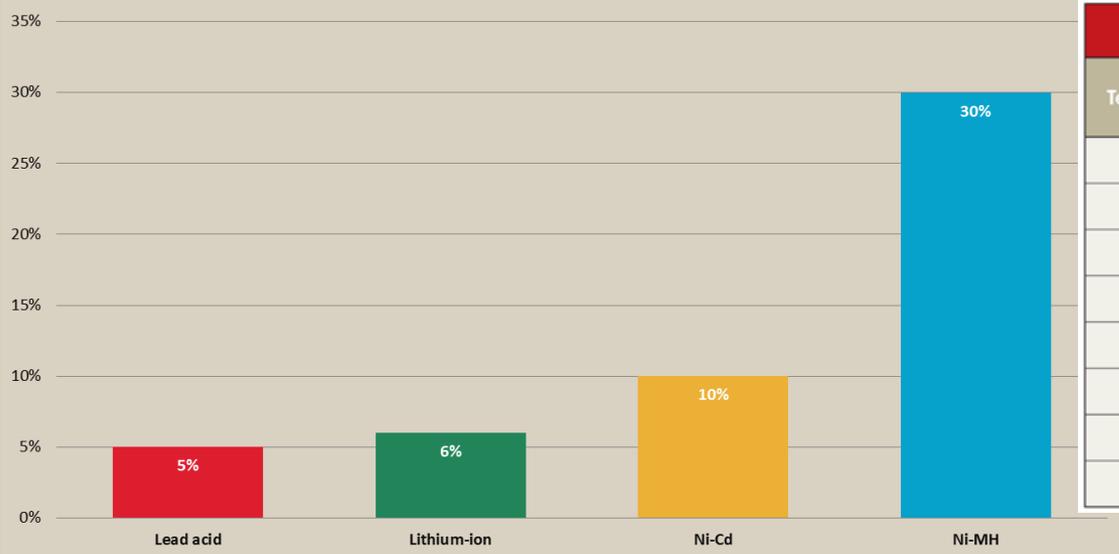


TABLE 3: BATTERY SELF-DISCHARGE RATE

Technology	Anode	Cathode	Electrolyte	Self-discharge (%/month)
Lithium	Li	MnO ₂	LiClO ₄	<0.08
Alkaline	Zn	MnO ₂	KOH	<0.17
Silver oxide	Zn	Ag ₂ O	NaOH/KOH	<0.17
Li-ion	LiCoO ₂	LiC ₆	Li salt (varies)	2 to 3
Lead-acid	PbO ₂	PbO ₂	H ₂ O ₄	~ 6
Zinc-air	Zn	O ₂	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.

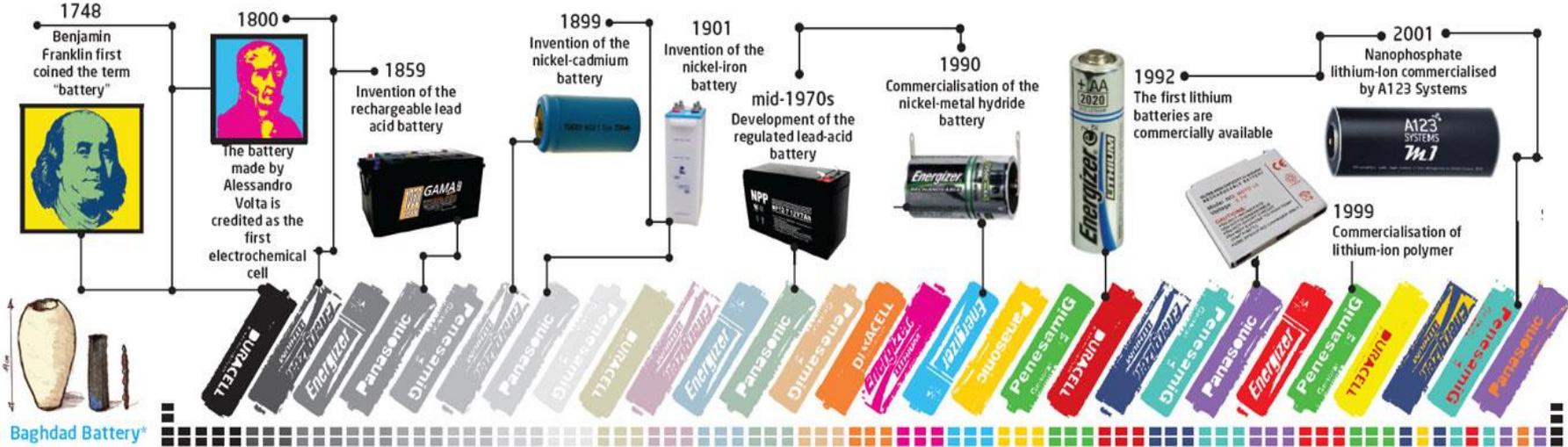
Komercijalne sekundarne baterije bi trebalo da ispunjavaju sledeće uslove:

- 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.

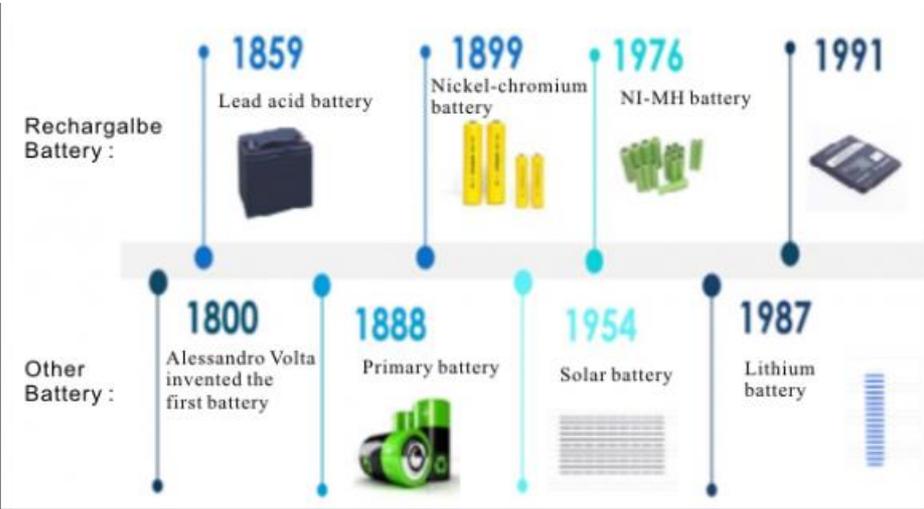
Nijedna od savremenih komercijalnih baterija ne ispunjava u potpunosti sve ove uslove. Najveći broj uslova ispunjavaju litijum jonske baterije.

Razvoj baterija

HISTORY OF THE BATTERY



*There is a possibility that the battery was invented twice. Discovered by German archaeologist Wilhelm Konig on the outskirts of Baghdad, terracotta jars with a copper sheet inlay and an iron rod. These two combine to form an electrochemical couple in an electrolyte, the building blocks of a battery. The jars are believed to be 2000 years old.

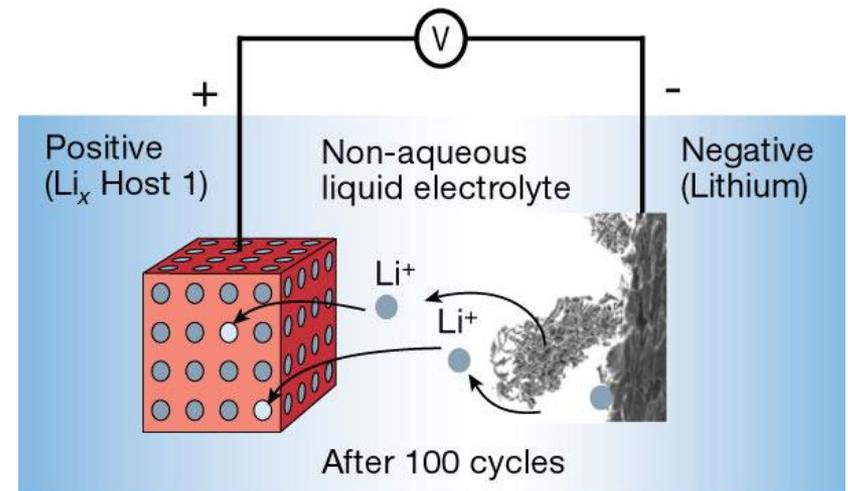


Litijumske baterije

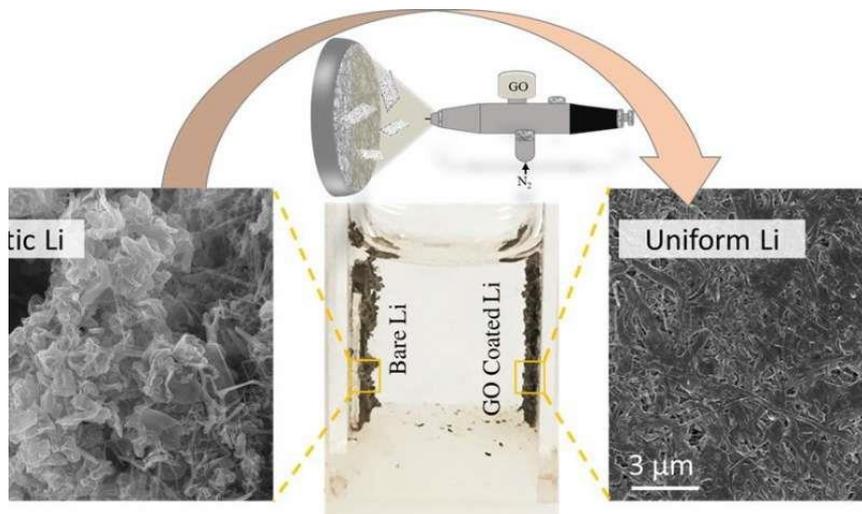
Metalni litijum

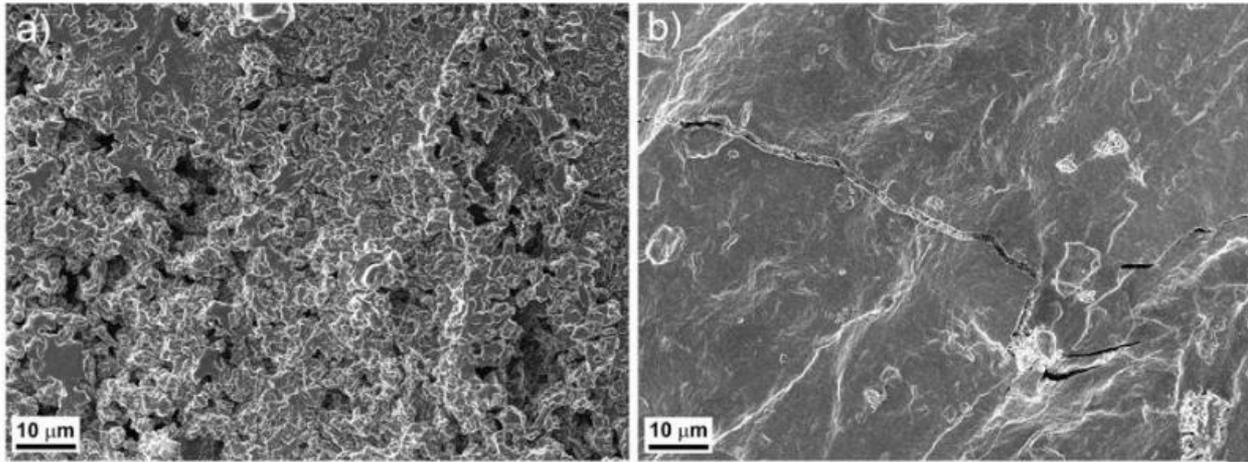
- ✓ Najnegativniji element, $E^{\circ} = -3.04 \text{ V}$ u odnosu na *SVE*
- ✓ Najlakši metal
- ✓ Stabilan u nekim nevodenim elektrolitima
- ✓ Litijumske baterije
- ✗ Pojava dendrita tokom punjenja

Teorijski kapacitete 3600 mA h g^{-1}

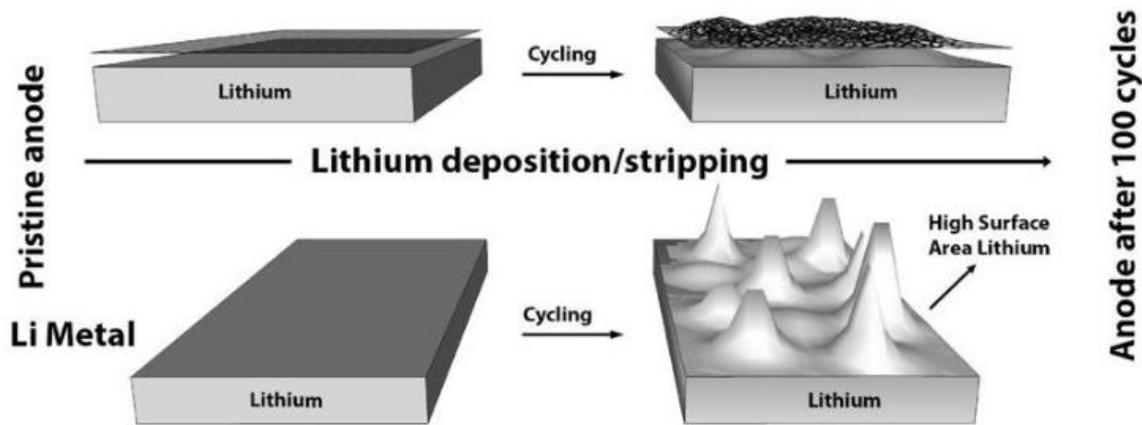


Tarascon, J.M. & Armand, M., *Nature*, **414**, (2001)





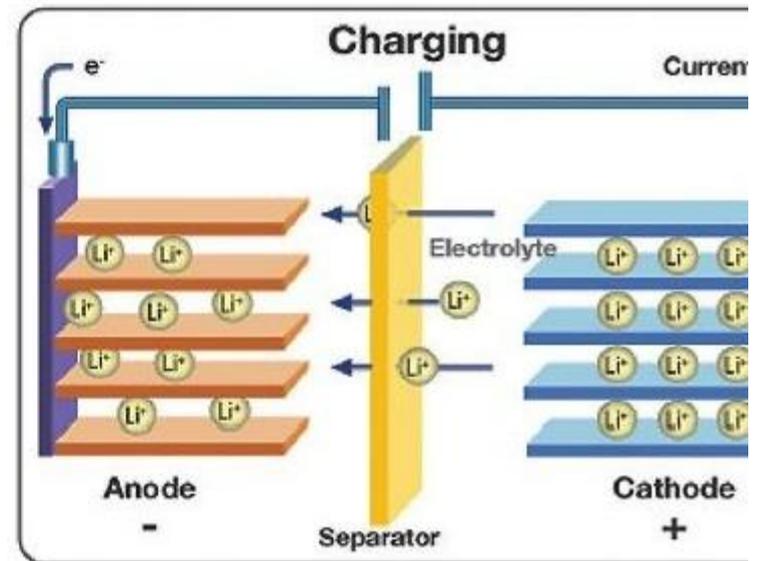
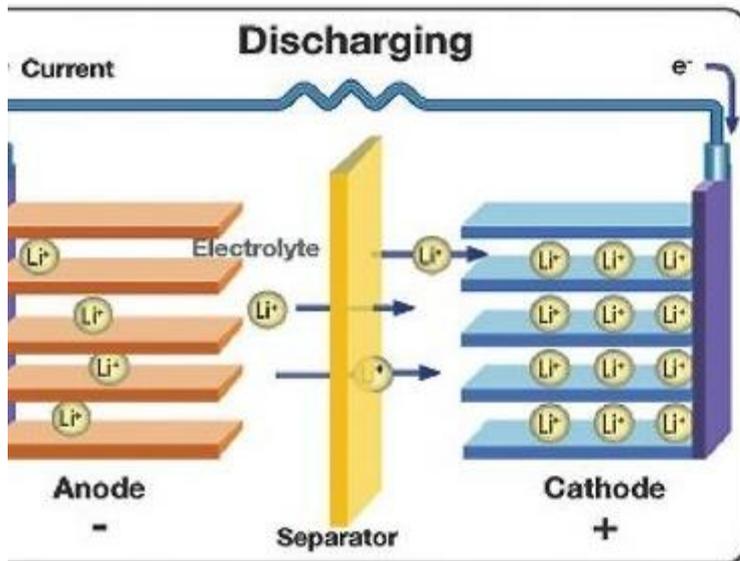
c) Protective Fluorinated reduced graphene oxide interlayer @ Li metal



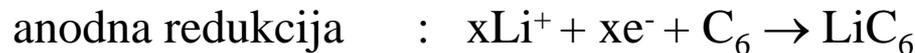
Jernej Bobnar, Matic Lozinšek, Gregor Kapun, Christian Njell, Rémi Dedryvère, Boštjan Genorio, Robert Dominko, Fluorinated reduced graphene oxide as a protective layer on the metallic lithium for application in the high energy batteries, *Nature Scientific Reports* (2018) 8:5819, DOI:10.1038/s41598-018-23991-2

Princip rada Li-jonske baterije

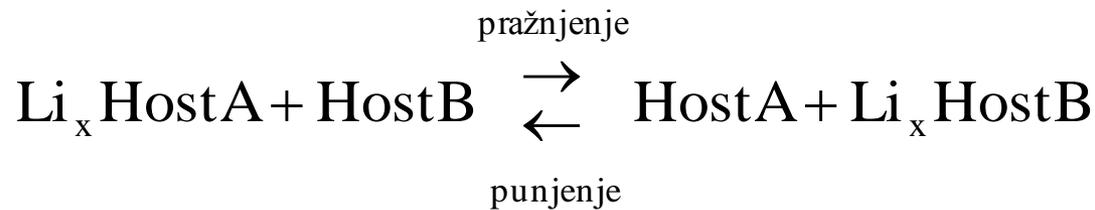
Prva komercijalna litijum-jonska baterija je napravljena 1991. godine od strane firme SONY



proces pražnjenja:

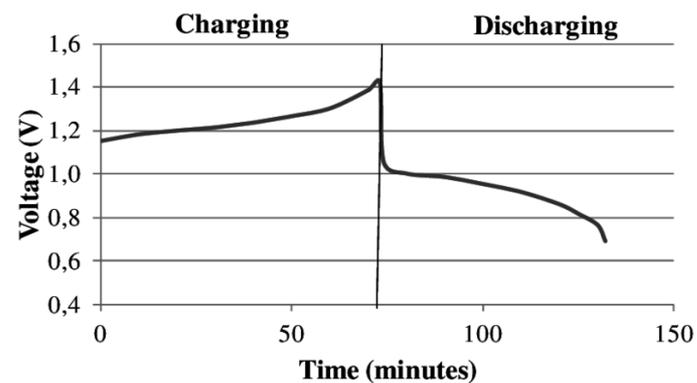
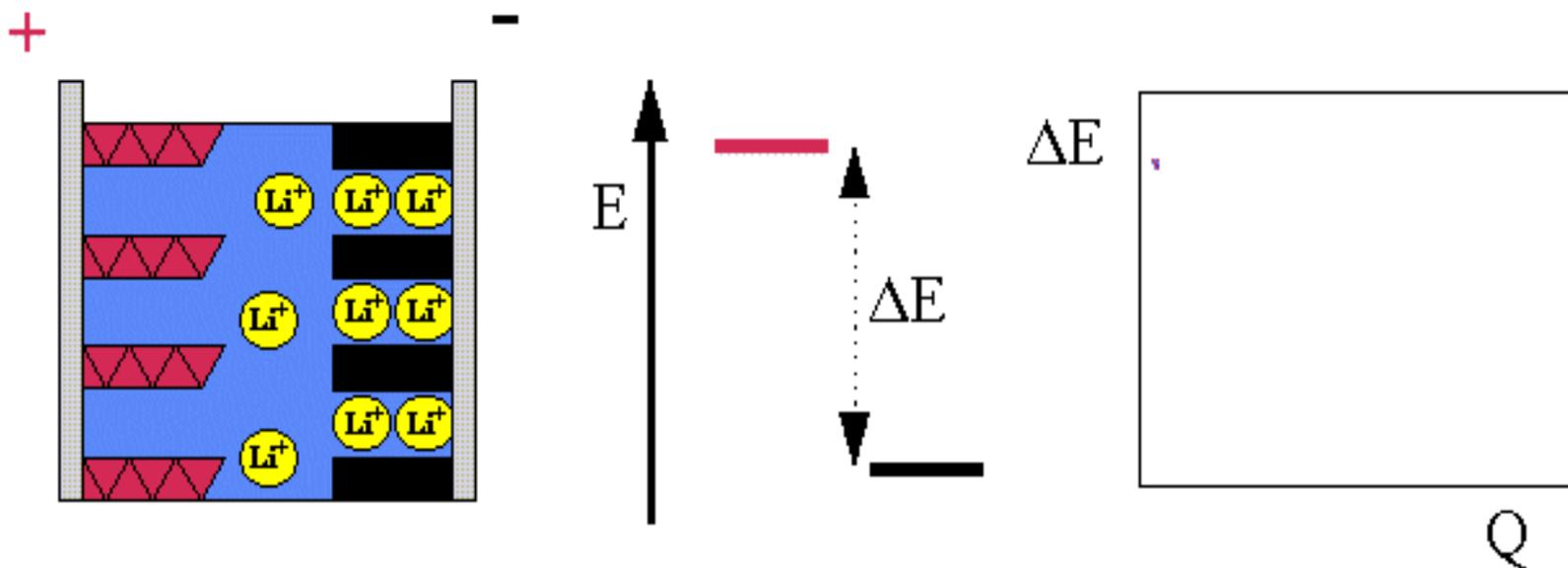


U Li-jonskim baterijama odigrava se sledeća reakcija tokom punjenja tj. pražnjenja baterije:



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



Li-jonske baterije -savremene litijumske baterije

- Interkalatna jedinjenja kao anoda i katoda
- Interkalacija/deinterkalacija jona Li^+
- Anoda – ugljenični materijali
- Katoda – MnO_2 , V_2O_5 , LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , LiFePO_4
- Elektrolit: rastvarač – PK, EK, DMK
so – LiClO_4 , LiPF_6

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

- ✓ reakcija bi trebalo da ima veliku promenu Gibsove energije ΔG 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, Li_xHostA , 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 mAhg^{-1} . Ćelije sa visokim naponom i kapacitetom imaju i visoku specifičnu energiju i snagu;

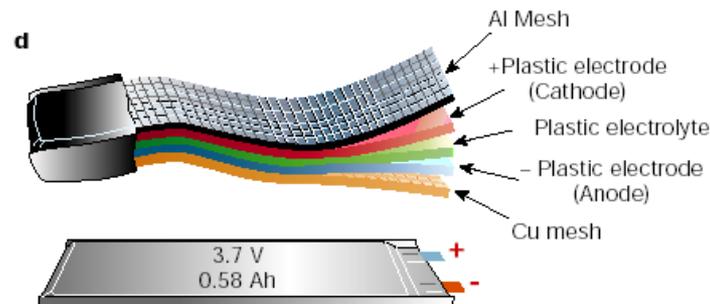
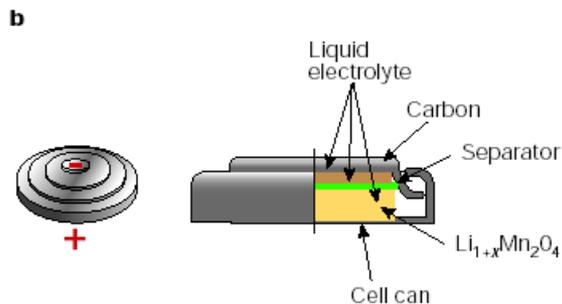
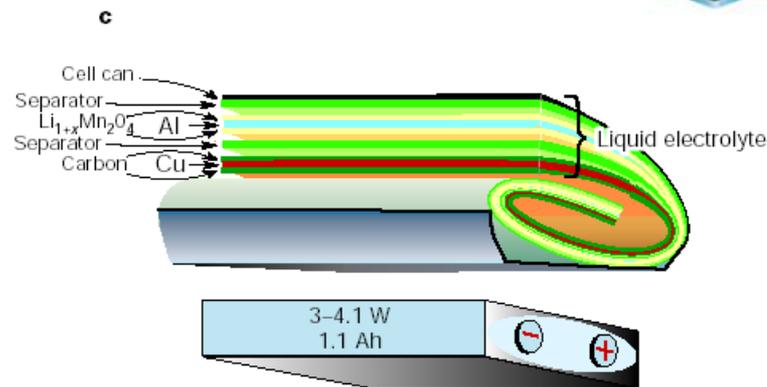
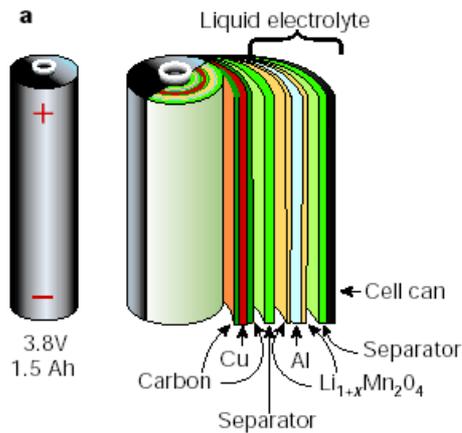
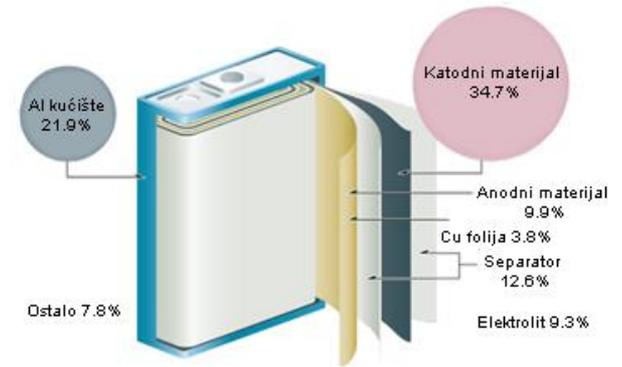
- ✓ difuzioni koeficijent litijuma, D_{Li} , u elektrodi domaćinu bi trebalo da bude što je moguće veći da bi sama ćelija imala veliku brzinu tj. da bi mogla brzo da se puni i prazni;
- ✓ elektroda domaćin bi trebalo da je dobar elektronski provodnik;
- ✓ elektroda domaćin bi trebalo da je stabilna u čitavom opsegu napona i nerastvorna u elektrolitu sa kojim ne stupa u hemijsku reakciju;
- ✓ opseg napona u kome je stabilan elektrolit mora da prevazilazi 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.

Sastav litijum-jonske baterije

Anoda
Katoda
Elektrolit
Separator



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 ćelijama se koriste alkil karbonati (etilen karbonat EK, propilen karbonat PK, dimetil karbonat DMK, dietil karbonat DEK, etilmetil karbonat EMK), estri (γ -butirolakton γ BL, metil acetat MA, etil acetat EA), etri (dimetoksi metan DMM, dimetoksietan DME, tetrahidrofuran THF).

Solvent	Structure	M. Wt	T_m / °C	T_b / °C	η/cP 25 °C	ϵ 25 °C	Dipole Moment/debye	T_f / °C	d/gcm^{-3} , 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	4.23	97	1.199
γ BL		86	-43.5	204	1.73	39	4.23	97	1.199
γ 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 ^a	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

Razlika elektrodnih potencijala u litijum-jonskim baterijama veća je od 4V što prevazilazi napon razlaganja vode, pa se kao elektrolit mora koristiti neki nevodeni, aprotični čvrsti, tečan ili polimeran elektrolit.

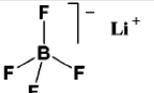
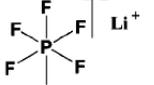
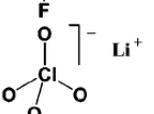
Rastvarač koji se često koristi i to pre svega u eksperimentalne svrhe je PK. Međutim, primećeno je da tokom cikliranja u PK dolazi do stvaranja dendrita na površini koji mogu dovesti do kratkog spoja unutar same ćelije, a uz to povećava se aktivnost samog litijuma. PK zajedno sa jonom Li interkalira u anodu koja sadži ugljenik, pa se u takvim sistemima ne može koristiti. Za takve sisteme se koriste ili drugi rastvarači ili smeša dva ili više rastvarača.

Kako EK gradi zaštitni sloj na površini elektrode (SEI) na taj način se sprečava interkalacija solvatisanih jona, pa se može koristiti u kombinaciji sa PK kao i sa linearnim karbonatima (DMK, DEK, EMK). Kombinacija EK sa drugim rastvaračima je neophodna i zbog toga što je on na sobnoj temperaturi u čvrstom stanju.

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 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	$T_m / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{decomp.}} / ^\circ\text{C}$ in solution	Al- corrosion	$\sigma / \text{mS cm}^{-1}$ (1.0 M, 25 $^\circ\text{C}$)	
						in PC	in EC/DMC
LiBF₄		93.9	293 (d)	> 100	N	3.4 ^a	4.9 ^c
LiPF₆		151.9	200 (d)	~ 80 (EC/DMC)	N	5.8 ^a	10.7 ^d
LiAsF₆		195.9	340	> 100	N	5.7 ^a	11.1 ^e
LiClO₄		106.4	236	>100	N	5.6 ^a	8.4 ^d
Li Triflate	$\text{Li}^+ \text{CF}_3\text{SO}_3^-$	155.9	>300	>100	Y	1.7 ^a	
Li Imide	$\text{Li}^+ [\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]^-$	286.9	234 ^b	>100	Y	5.1 ^a	9.0 ^e
Li Beti	$\text{Li}^+ [\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]^-$				N		

LiClO₄ zbog Cl u visokom oksidacionom stanju je jako oksidativno sredstvo u mnogim organskim rastvaračima, dok je LiAsF₆ toksičan.

Iz tog razloga u komercijalne svrhe najčešće se koristi LiPF₆ i LiBF₄, a u eksperimentalne LiClO₄.

Organski elektrolit:

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

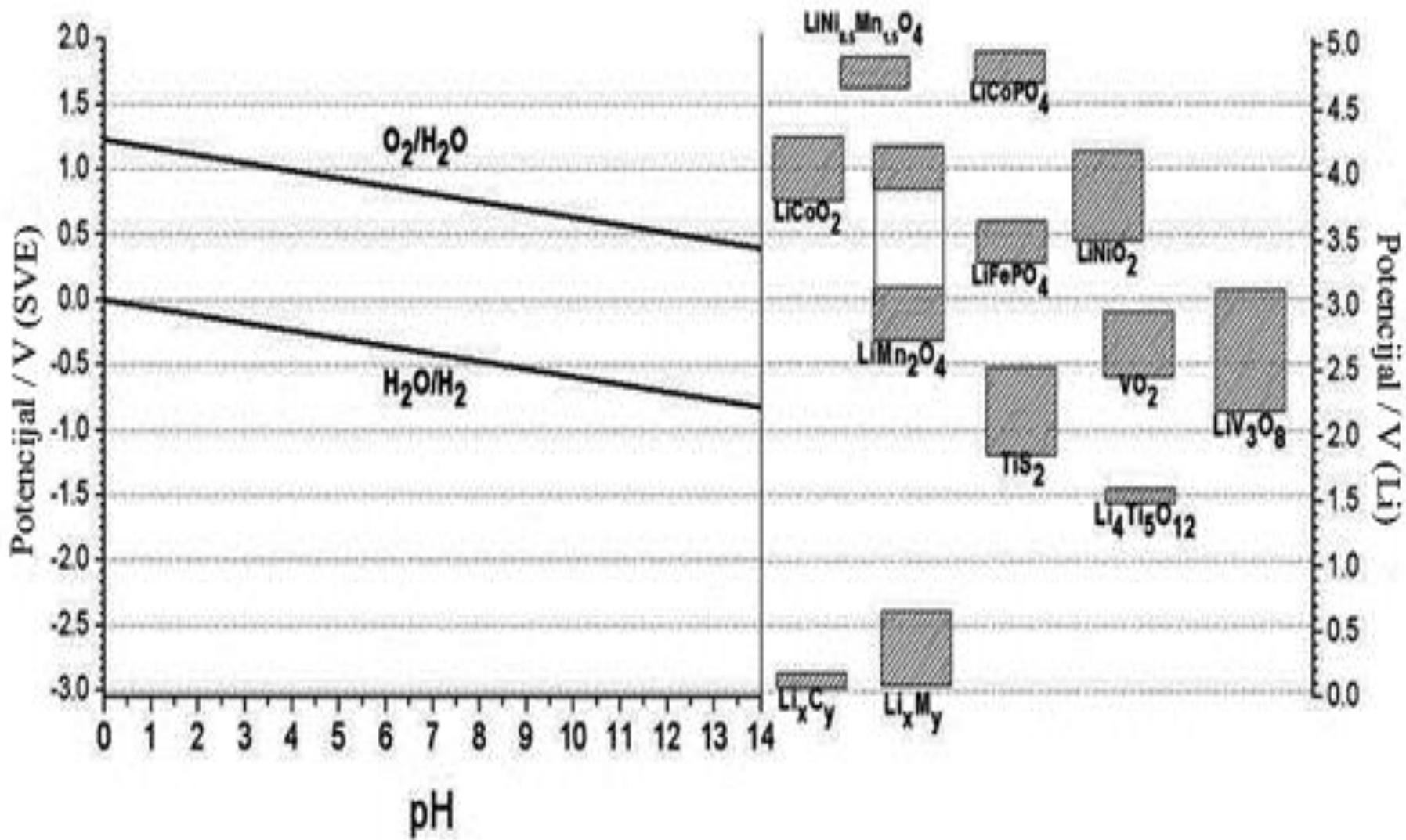
Vodeni elektrolit

- ✓ **Nije toksičan**
- ✓ **Za dva reda ima veću jonsku provodljivost od organskog elektrolita**
- ✓ **Pojednostavljuje proizvodnju baterija**
- × **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 očekivati 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



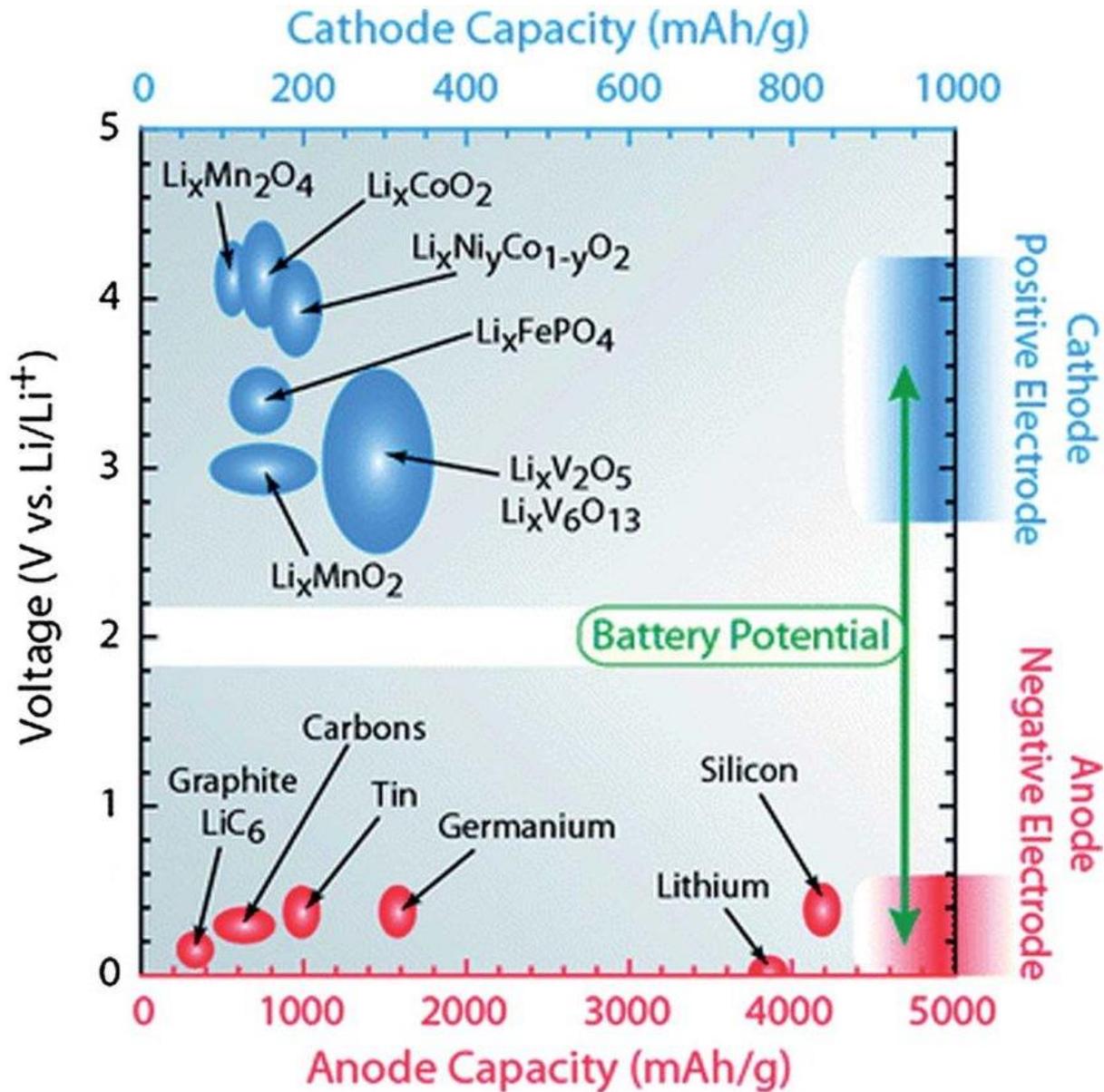
Kao separatori se koriste celulozni papiri i celofani, jonoizmenjivačke membrane i u zadnje vreme mikroporozne membrane napravljene od polimernih materijala.

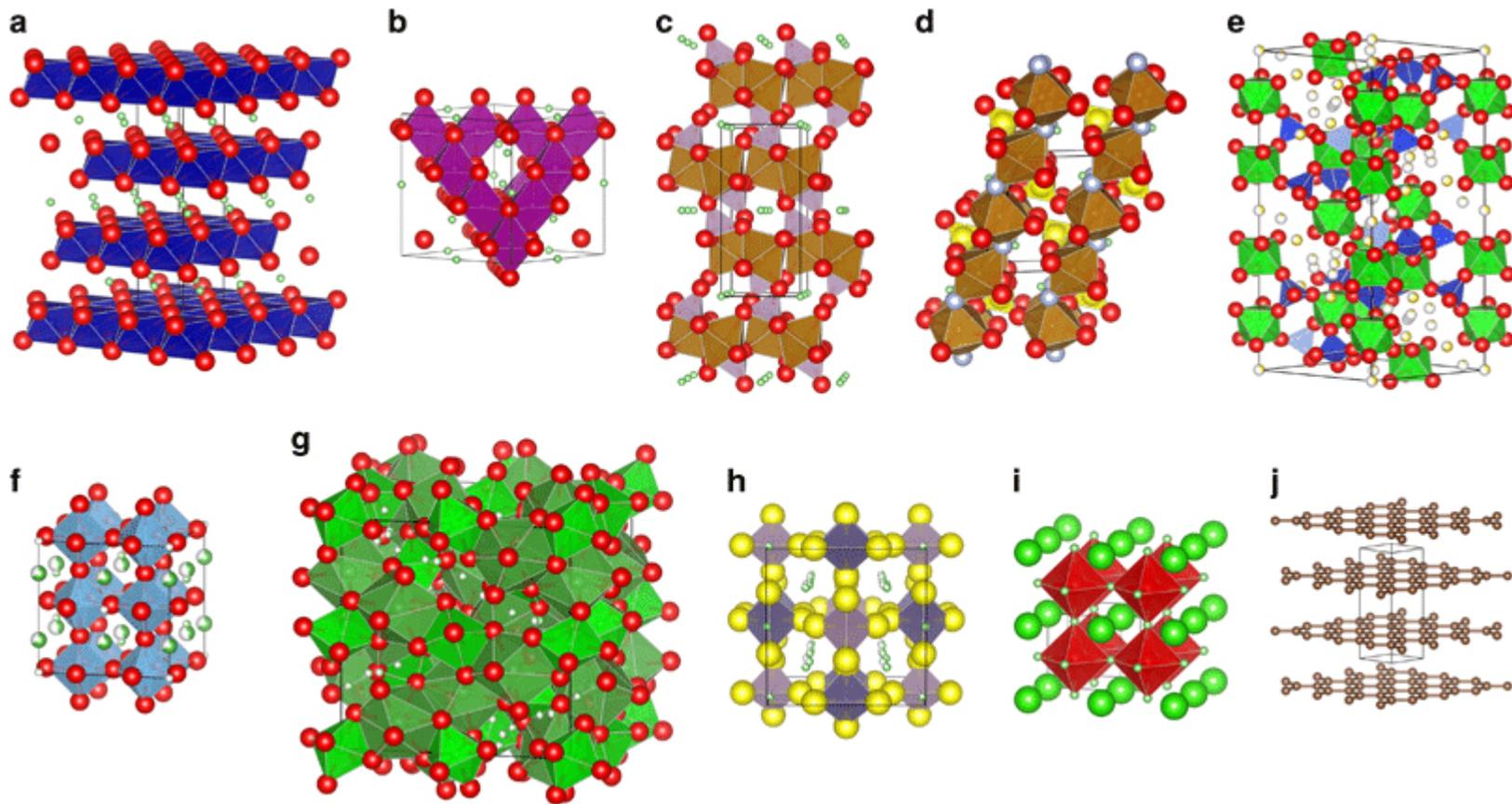
U slučaju litijum-jonskih baterija danas su u upotrebi mikroporozne poliolefinske membrane debljine ispod 25 μm napravljene od polietilena, polipropilena ili njihove smeše. Karakteristike ovih membrana su, pre svega, odlična mehanička svojstva, hemijska stabilnost i prihvatljiva cena.

Ove membrane nisu pokazale nikakvu značajnu promenu kako hemijskih tako i fizičkih osobina i nakon cikliranja baterije od nekoliko stotina puta.

Komercijalne membrane imaju pore u intervalu od 0.03 do 0.1 μm i poroznost od 30 do 50 %.

Elektrodni materijali



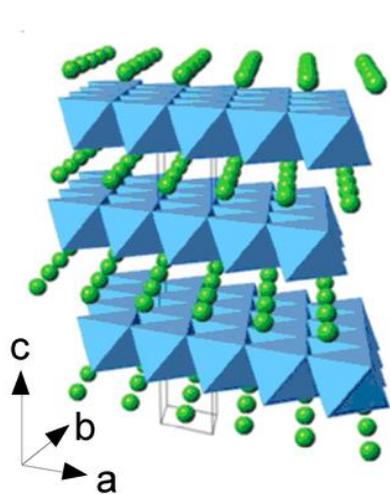


Kristalna struktura (a) slojevitog LiCoO_2 , (b) spinela LiMn_2O_4 , (c) olivina LiFePO_4 , (d) LiFeSO_4F , (e) Natrium Superlionic CONductor (NASICON) $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$, (f) perovskita $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$, (g) $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, (h) e $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$, (i) Li_3OCl i (j) grafita.

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.

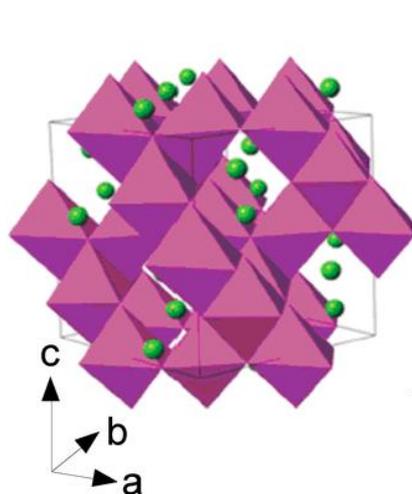
Material	Structure	Potential versus Li/Li ⁺ , average V	Specific capacity, mAh/g	Specific energy, Wh/kg
LiCoO ₂	Layered	3.9	140	546
LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂ (NCA)	Layered	3.8	180–200	680–760
LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂ (NMC)	Layered	3.8	160–170	610–650
LiMn ₂ O ₄ and variants (LMO)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



layered LiCoO₂
2D

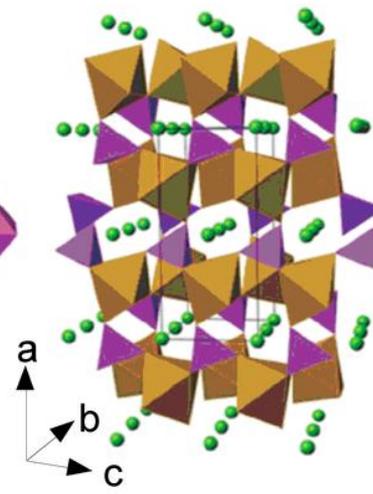
a) slojevita struktura

LiCoO₂



spinel LiMn₂O₄
3D

*b) spinelna
struktura LiMn₂O₄*



olivine LiFePO₄
1D

*c) olivinska
struktura LiFePO₄*

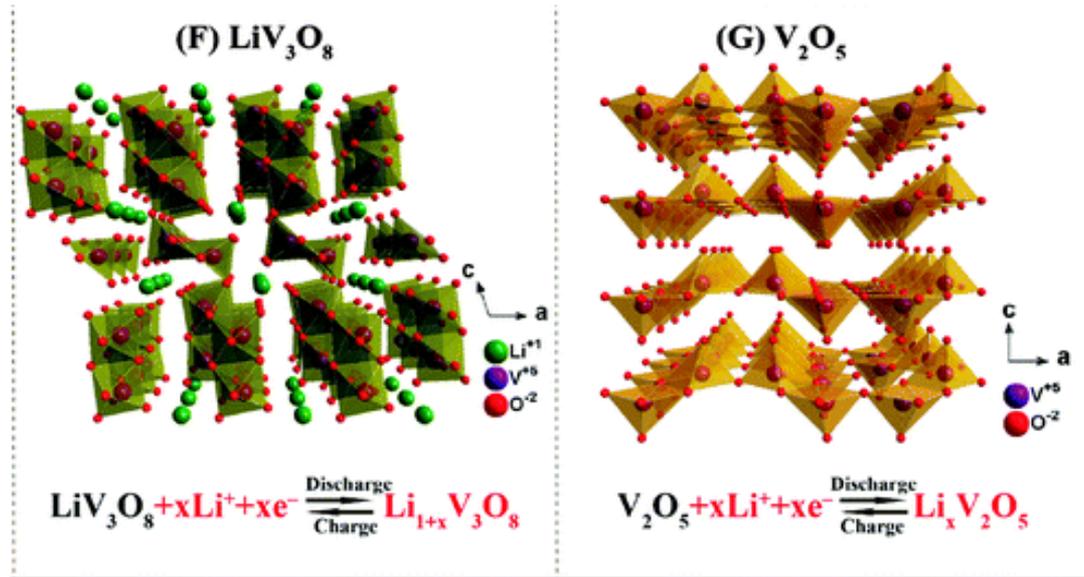
Skoro svi materijali koji se komercijalno koriste kao i oni koji se istražuju mogu se podeliti u dve grupe materijala.

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 LiTiS_2 , 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, LiMn_2O_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, LiFePO_4 .

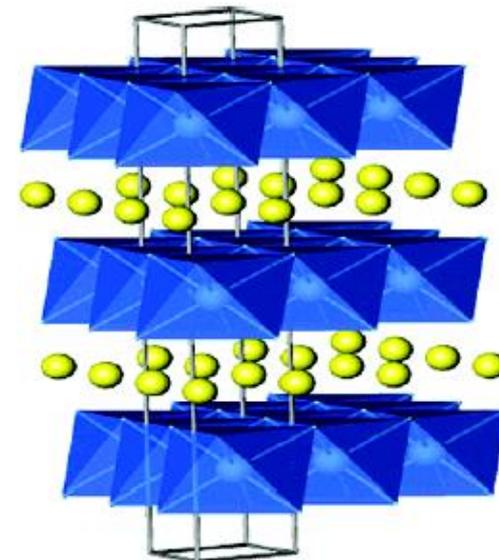


Prednost prve grupe jedinjenja je u tome što zbog kompaktnije rešetke mogu da uskladište veću količinu energije po jedinici zapremine.



Whittingham (1970.)

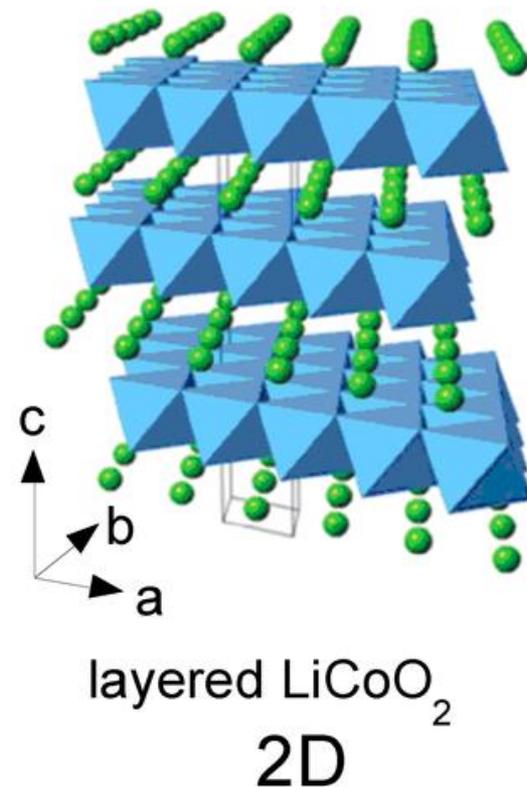
- Li se interkalira između slojeva
- Prvi interkalatni materijal koji je našao i komercijalnu primenu
- Čisti TiS_2 ima veliku elektronsku provodljivost
- Interkalacija jona Li varira između $1 \geq x \geq 0$
- Kapacitet $\sim 250 \text{ Ah/kg}$
- Napon $\sim 1.9 \text{ Volts}$ (veliki nedostatak ovog materijala)
- Gustina energije $\sim 480 \text{ Wh/kg}$



Exxon je proizveo 1970. godine prvu punjivu bateriju koja je kao elektrodni materijal imala interkalatno jedinjenje takozvanu Whittinghamovu litijumsku bateriju koja je imala kao katodni materijal LiTiS_2 a kao anodni Li-Al.

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

- Li se interkalira u oktaedarske pozicije između CoO_2 slojeva
- Dobar električni provodnik
- Deinterkalacija litijuma je u intervalu $0 \geq x \geq 0.5$ i proces je reverzibilan
- Kapacitet ~ 45 Ah/kg
- Napon ~ 3.7 Volts
- Gustina energije ~ 165 Wh/kg
- **Mana-cena kobalta**



1983. godine Yoshino je napravio prvu bateriju sa LiCoO_2 kao katodnim i poliacetilenom kao anodnim materijalom koji je 1985. godine zamenio ugljeničnim materijalom

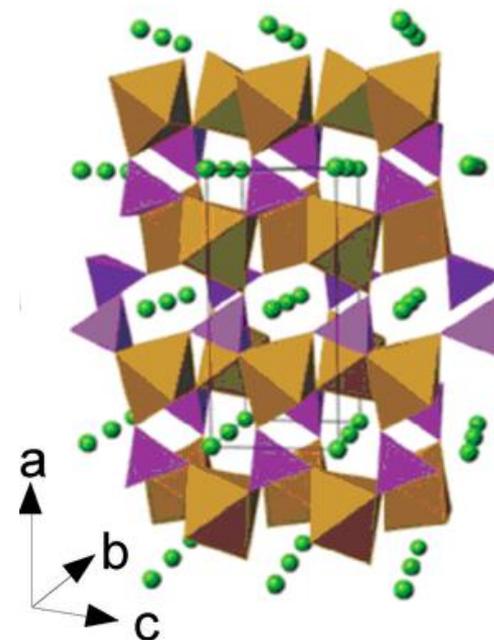
LiFePO₄

(otkriven 1996, Goodenough)

- Visoka termalna stabilnost LiFePO₄ i FePO₄
- 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
LiCoO₂ ~ 10⁻³ S/cm LiMn₂O₄ ~ 10⁻⁵ S/cm
vs. LiFePO₄ ~ 10⁻¹⁰ S/cm
- Nizak srednji napon pražnjenja
~ 3.5 V for LiFePO₄ / grafit



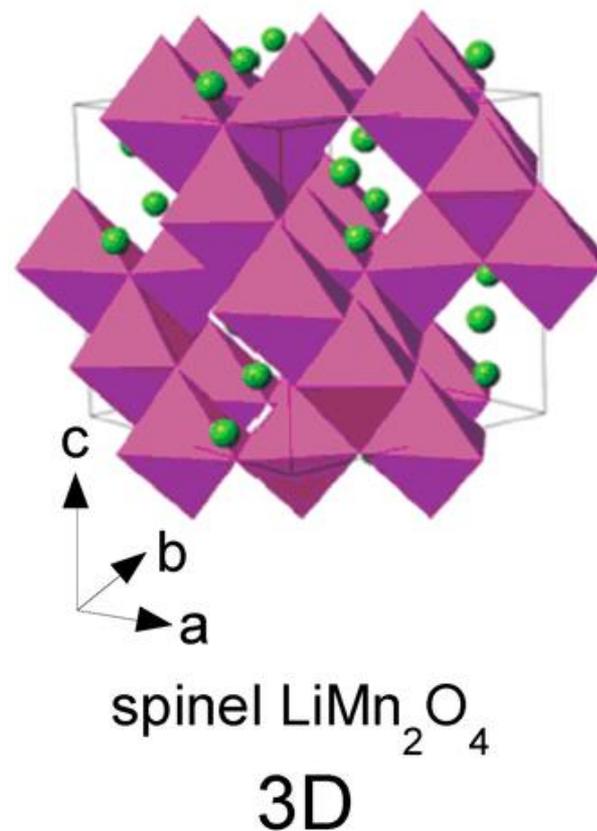
olivine LiFePO₄
1D

Struktura olivina



Thackeray (1983.)

- Struktura spinela, Mn joni zauzimaju oktaedarske pozicije dok joni litijuma zauzimaju tetraedarske pozicije.
- Relativno loš električni provodnik
- Deinterkalacija litijuma je u intervalu $0 \leq x \leq 1$ i proces je reverzibilan
- Kapacitet ~ 36 Ah/kg
- Napon ~ 4 Volts
- Gustina energije ~ 137 Wh/kg
- Mn nije toksičan i jeftiniji je u odnosu na Co



Prva komercijalna baterija je napravljena 1996. godine.

Osobine LiMn_2O_4

- ✓ Visok napon (~ 4V)
- ✓ Dobar početni kapacitet
- ✓ Mali procenat samopražnjenja
- ✓ Netoksičnost
- ✓ Niska cena
- ✗ Brz pad kapaciteta nakon dužeg cikliranja

Razlozi brzog pada kapaciteta su:

- deformacija površine usled Jahn-Teller-ovog efekta
- rastvaranje mangana
- zamena pozicija katjona, Li i Mn
- strukturna deformacija u oblasti dvofazne reakcije
- pojava mikronaprezanja

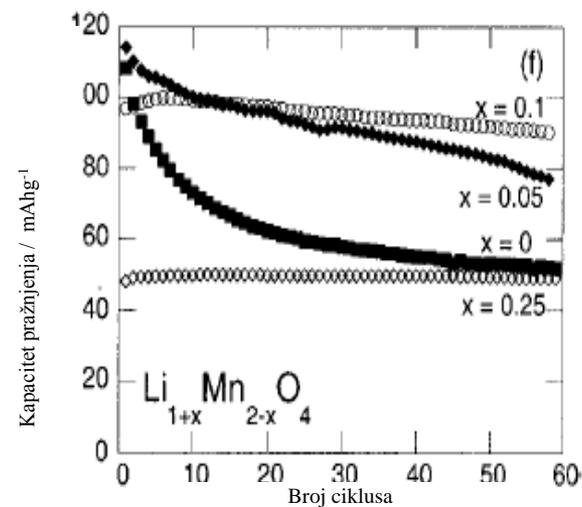
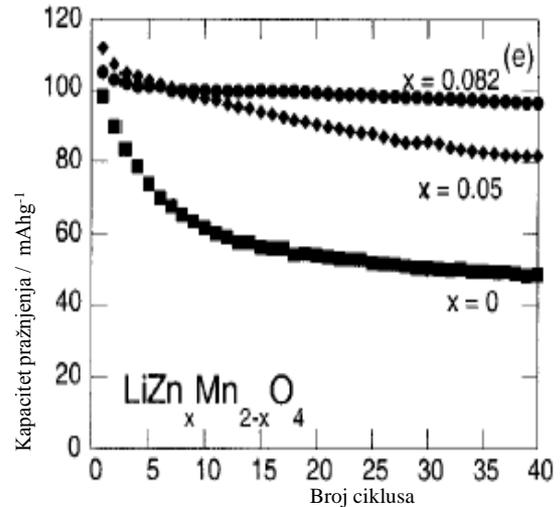
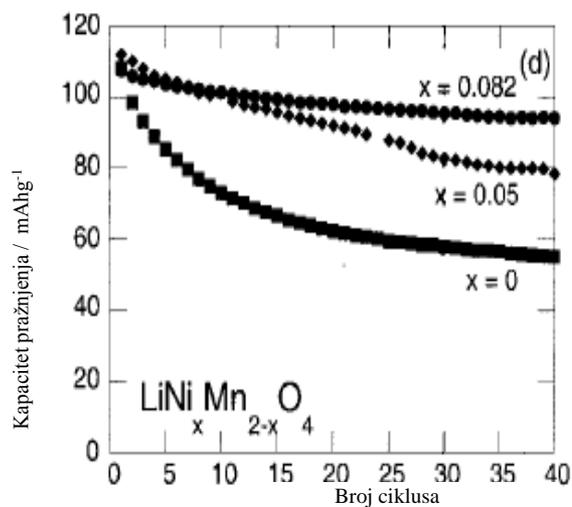
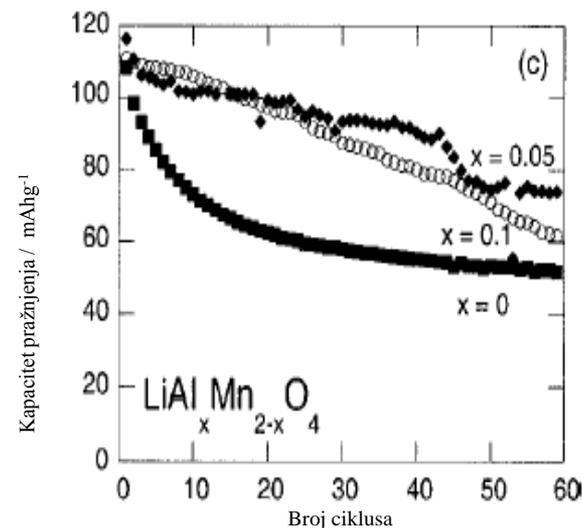
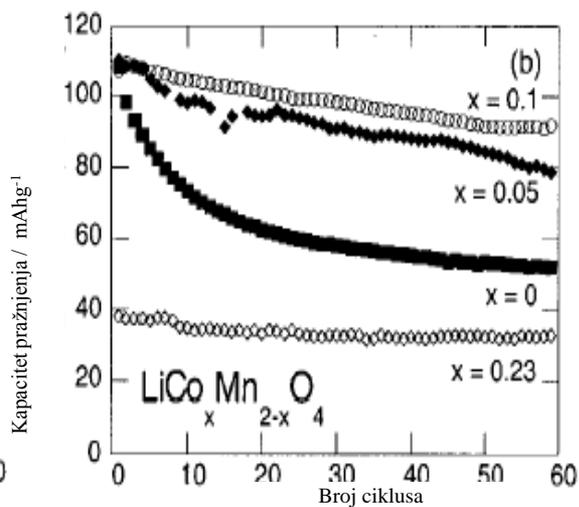
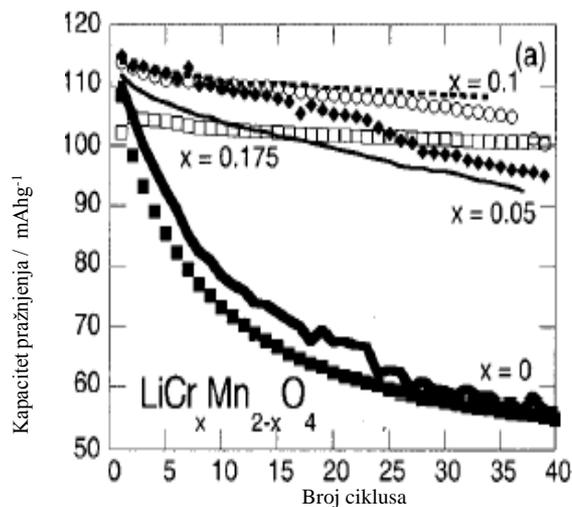
Poboljšanje osobina LiMn_2O_4

Supstitucija jednog dela manganovih jona pojedinim metalnim katjonima M (Co, Ni, Cr, Zn, Li, Al, itd.)

Najbolje elektrohemijsko ponašanje pokazuju uzorci supstituisani Cr u koncentraciji do 0.5.

Početni kapacitet opada zbog smanjenja koncentracije Mn^{3+} jona, ali je pad kapaciteta nakon dužeg cikliranja manji.

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



Anodni materijali

Materijal	Procečni napon V	Specifični kapacitet mA·h/g	Specifična energija kW·h/kg
Graphite (LiC₆)	0.1-0.2	372	0.0372-0.0744
Titanate (Li₄Ti₅O₁₂)	1-2	160	0.16-0.32
Si (Li_{4.4}Si)	0.5-1	4212	2.106-4.212

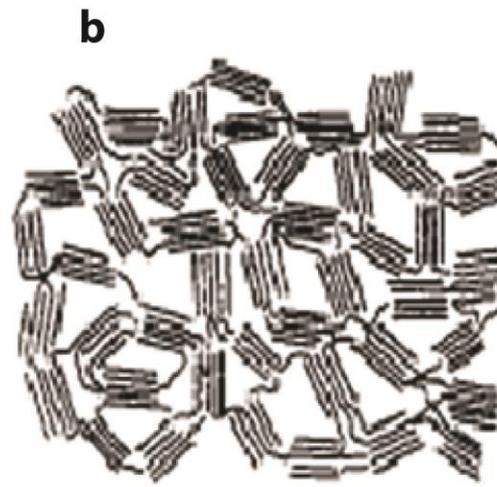
Prvi materijal koji je korišćen u litijum-jonskim baterijama kao anoda je bio metalni litijum koji se danas više ne koristi pre svega iz sigurnosnih razloga. Kao negativna elektroda se koristi neki ugljenični materijal sa heksagonalnom strukturom

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.



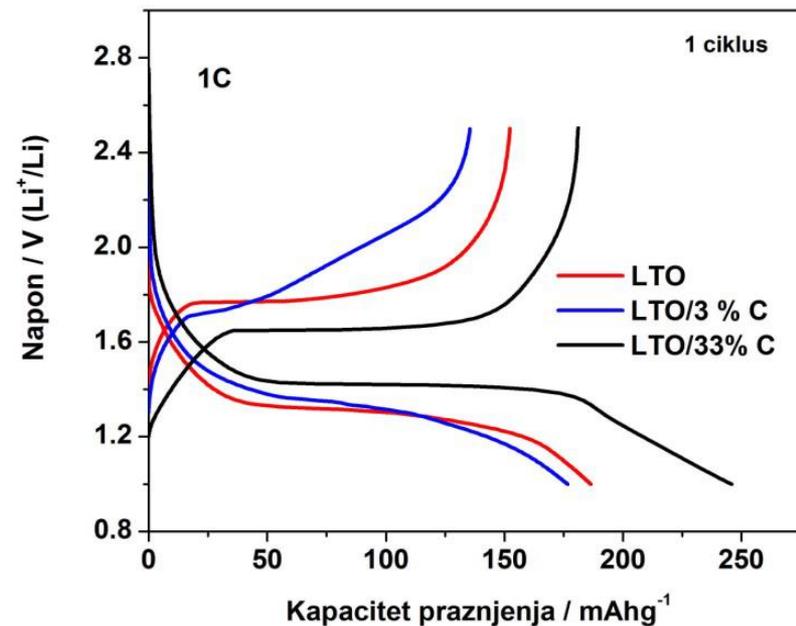
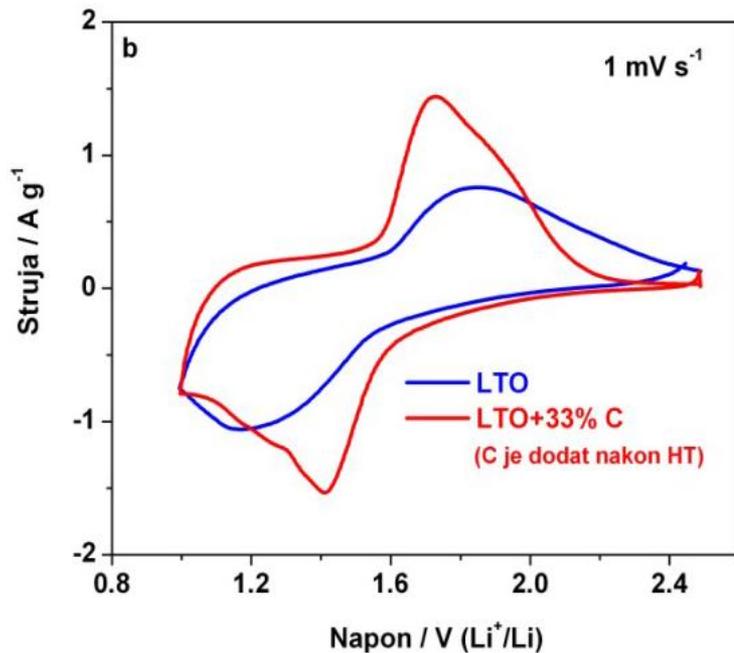
Pored grafitnih materijala, legure metala i litijuma su ispitivane kao potencijalni anodni materijali. Reakcija ovih materijala sa litijumom je data sledećom reakcijom:



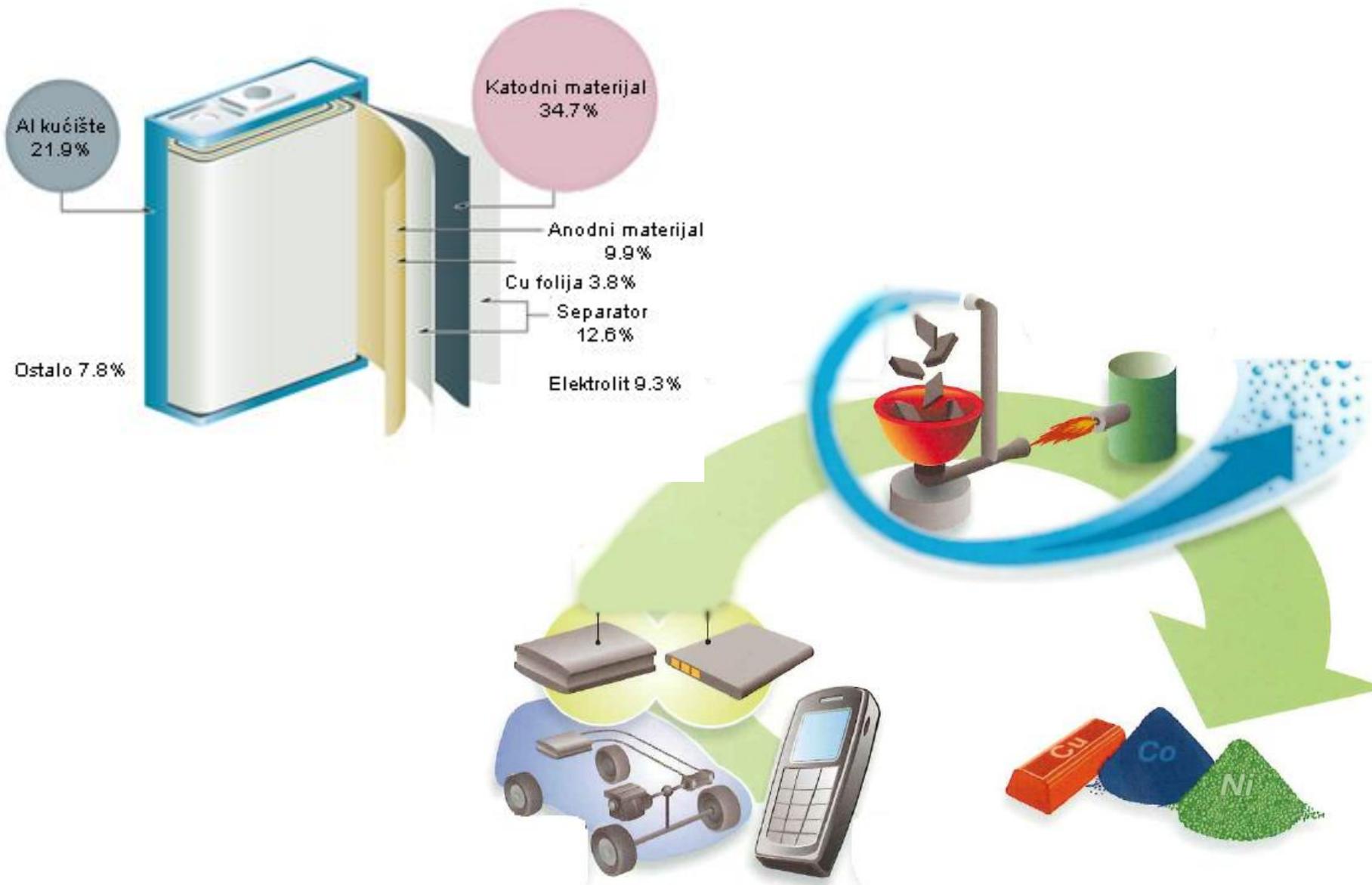
gde je M metal (M=Al, Si, Sn, Sb, ...). Međutim, osnovni problem primene ovih materijala u komercijalne svrhe je taj što prilikom interkalacije/deinterkalacije jona litijuma dolazi do drastične promene molarne zapremine što dovodi do raspada same elektrode.

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

Poslednjih godina veliku pažnja 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.



RECIKLAŽA LITIJUM-JONSKIH BATERIJA





Tesla Roadster



Porsche 918 PHEV



Tesla Model S



Cadillac XTS PHEV



Audi A1 PHEV



Fisker Karma



Volvo V70 PHEV



Mini EV



Zenn EV



Wheego LiFe



Mitsubishi i-MiEV



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



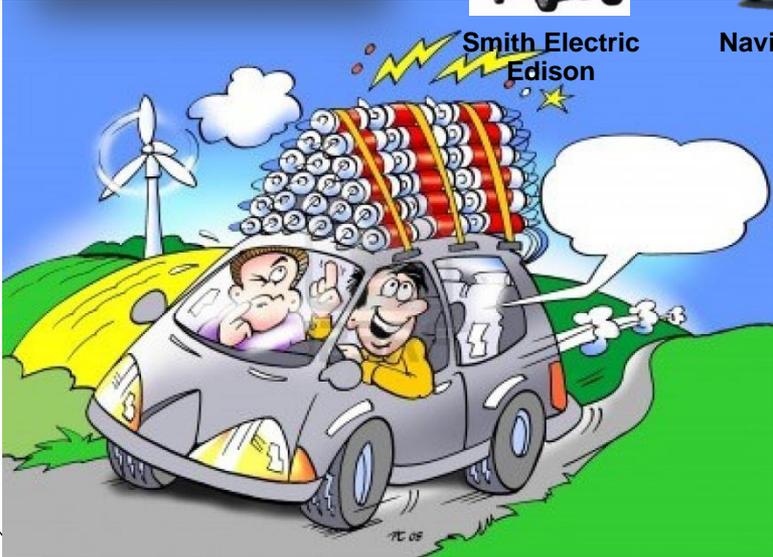
Mercedes Vito E-cell



Renault Kangoo



Bright Auto Idea



Prosečna težina baterija u električnim automobilima je oko 400 kg.

SIGURNOST LITIJUMSKIH BATERIJA

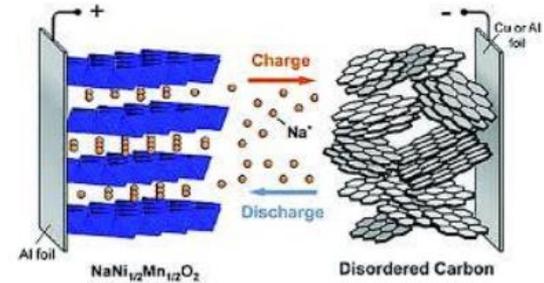
Baterije se ne smeju prepunjavati, bacati, uništavati, izlagati visokoj temperaturi ili rastavljati.

Koristite samo Li-jon baterije sa zaštitnom elektronikom.

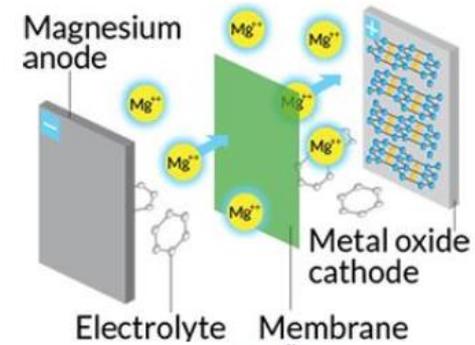


ALTERNATIVA LITIJUM-JONSKIH BATERIJA

➤ Natrijum-jonske baterije



➤ Magnezijum-jonske baterije



➤ Kalcijum-jonske baterije

