

Baterije budućnosti

Šimić, Ante

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Science / Sveučilište u Splitu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:166:747346>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-20**

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Science](#)



Sveučilište u Splitu
Prirodoslovno – matematički fakultet
Odjel za fiziku

BATERIJE BUDUĆNOSTI

Završni rad / Bachelor thesis

Ante Šimić

Split, rujan 2017.

Zahvaljujem svom mentoru prof. dr. sc. Ivici Avianiju na svom uloženom trudu, pomoći i zalaganju kroz pisanje ovog rada. Također se zahvaljujem svojoj obitelji za potporu kroz cijelo studiranje. Bez njih ovo ne bi bilo moguće.

Temeljna dokumentacijska kartica

Sveučilište u Splitu
Prirodoslovno – matematički fakultet
Odjel za fiziku
Ruđera Boškovića 33, 21000 Split, Hrvatska

Završni rad

Baterije budućnosti

Ante Šimić

Sveučilišni preddiplomski studij Inženjerska fizika, termodinamika i mehanika

Sažetak:

Mnogobrojna istraživanja provedena na tehnologiji litij-ionskih baterija rezultirala su pouzdanim i snažnim spremnikom energije, koji je pokrenuo industriju mobilnih električnih uređaja, a u zadnje vrijeme i industriju električnih automobila. U tom razvoju dosegnuta su određena ograničenja kada je u pitanju gustoća pohranjene energije, gustoća snage i broj ciklusa punjenja/praznjenja ovih baterija. Međutim, suvremena istraživanja ukazuju da će se ta ograničenja prevladati kroz nove obećavajuće tehnologije baterija poput litij–sumpor (Li–S) baterije, litij-zračne baterije i baterije koja koristi organske materijale. Uskoro se očekuje i nova generacija litij-ionskih baterija u potpunosti temeljenih na nanomaterijalima. U ovome radu dan je pregled principa rada i performansi trenutnih baterija i baterija čija se komercijalizacija očekuje u bliskoj budućnosti.

- Ključne riječi:** Baterije, baterije budućnosti, gustoća energije, energija
- Rad sadrži:** 19 stranica, 16 slika, 2 tablica, 5 literaturnih navoda. Izvornik je na hrvatskom jeziku
- Mentor:** izv. prof. dr. sc. Ivica Aviani
- Ocjenjivači:** izv. prof. dr. sc. Ivica Aviani
prof. dr. sc. Franjo Sokolić
doc. dr. sc. Bernarda Lovrinčević
- Rad prihvaćen:** 29. rujan 2017.

Rad je pohranjen u knjižnici Prirodoslovno – matematičkog fakulteta, Sveučilišta u Splitu.

Basic documentation card

University of Split
Faculty of Science
Department of Physics
Ruđera Boškovića 33, 21000 Split, Croatia

Bachelor thesis

Batteries of the future

Ante Šimić

University undergraduate study programme Engineering Physics, Thermodynamics and Mechanics

Abstract:

Numerous studies on lithium-ion battery technology have resulted in a reliable and powerful energy storage device that has advanced the mobile electric device industry and, more recently, the electric car industry. During this development, certain limits were reached in terms of the density of stored energy, power density, and number of charge/discharge cycles of these batteries. However, modern research suggests that these limits are being overcome by promising new battery technologies such as lithium-sulphur (Li - S) batteries, lithium-air batteries, and batteries that use organic materials. A new generation of lithium-ion batteries based entirely on nanomaterials is also expected soon. This thesis gives an overview of the operation and performance of current batteries and batteries that are expected to come on the market in the near future.

Keywords: Batteries, batteries of the future, energy density, energy

Thesis consists of: 19 pages, 16 figures, 2 tables, 5 references. Original language: Croatian

Supervisor: Asoc. Prof. Dr. Ivica Aviani

Reviewers: Asoc. Prof. Dr. Ivica Aviani
Prof. Dr. Franjo Sokolić
Assist. Prof. Dr. Bernarda Lovrinčević

Thesis accepted: September 29, 2017.

Thesis is deposited in the library of the Faculty of Science, University of Split.

Sadržaj

1	Uvod	1
2	Princip rada i glavne karakteristike	2
3	Izgradnja boljih baterija	3
3.1	Litij– ionske baterije	5
3.2	Litij – sumporne baterije.....	8
3.2.1	Metalno-organski okvirni separator (MOF) za Li – S baterije.....	10
3.3	Litij – kisik baterije.....	12
3.3.1	Ograničenja za Li – kisik baterije sa ne-tekućim elektrolitom.....	13
3.3.2	Ograničenja za Li – kisik baterije s tekućim elektrolitom.....	15
3.4	Alternativne izvedbe baterija.....	16
4	Gdje baterije završavaju a superkondenzatori počinju	17
5	Zaključak	19
6	Literatura.....	20

1 Uvod

Tehnološka revolucija pokretana je uglavnom energijom izgaranja fosilnih goriva, uz emisiju ugljikovog dioksida, što je dovelo do globalnih klimatskih promjena. Za dobrobit budućih generacija, hitno trebamo razmotriti način na koji pohranjujemo i koristimo energiju. Ako će se pojaviti novi izvor, mora biti baziran na relativno jeftinoj, dostupnoj i održivoj energetskej opskrbi.

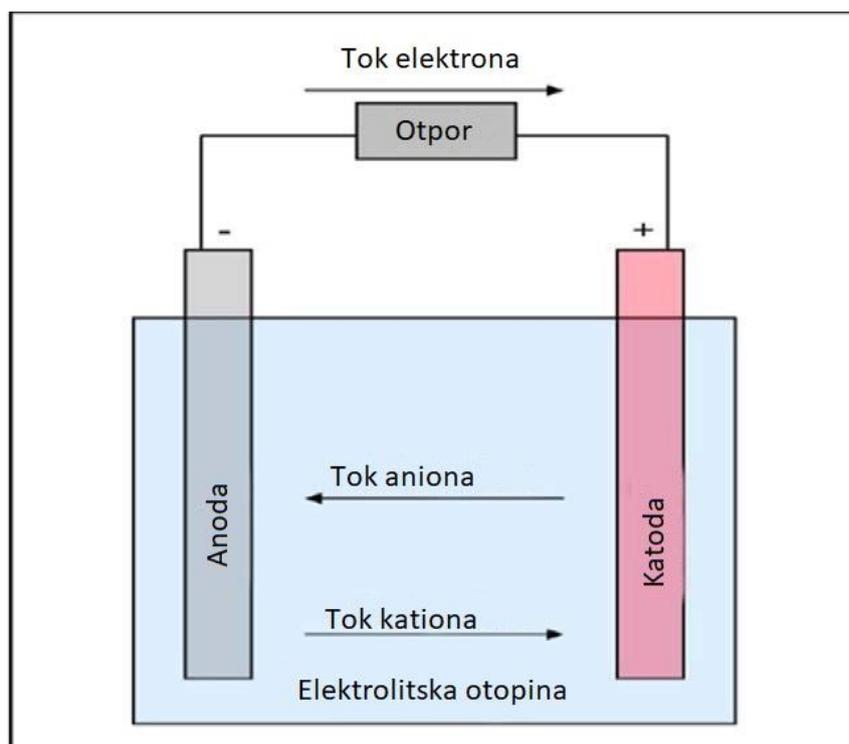
Kroz ovaj rad pokazati ćemo načela rada baterije te neke od najizglednijih baterija budućnosti. Baterije su uređaji koji skladište električnu energiju tako da je dostupna u svakom trenutku za raznorazne primjene. Koristimo ih svakodnevno, napajajući satove, mobitele, laptope i još brojne različite uređaje, sve do električnih automobila. Razvoj baterija nije nimalo lak zadatak, kao što ćemo pokazati na sljedećim stranicama kroz tri vrste baterija za koje se smatra će biti prekretnica u ovom polju. Sagledat ćemo niz tehnoloških i znanstvenih problema koji se pojavljuju, što ukazuje na samu delikatnost ovog razvoja i istraživanja.

Pokazat ćemo nove vrste baterija na kojima su ostvarene visoke gustoće energije i stabilnost te poboljšanja kojima je moguće ukloniti neke od najvažnijih problema poput tzv. *shuttle* mehanizma koji stvara probleme kod litij-sumpor baterije i litij – kisik baterija. Velika je mogućnosti primjena, npr. u auto industriji za električna vozila, jer se baterija odlikuje velikom gustoćom energije te konkurira gorivu za motore s unutrašnjim izgaranjem. Gubici pretvorbe električne energije baterije u koristan rad kod električnih vozila daleko su manji nego kod današnjih standardnih motora s unutrašnjim izgaranjem. Zbog toga je logično da napredak bude u smjeru razvoja baterija, jer bi nam dugoročno to značilo ogromne ekološke dobitke i uštede.

Praktički sve može biti pokretano elektricitetom, tako da je razvoj baterija budućnosti zasigurno jedno od najuzbudljivijih područja istraživanja.

2 Princip rada i glavne karakteristike

Baterija se sastoji od dvije elektrode povezane ionskim vodičem– elektrolitom. Te dvije elektrode imaju različite potencijale čija razlika je napon baterije. Kada se spoje na trošilo, elektroni spontano teku od negativne do pozitivne elektrode čineći električnu struju. Pozitivni ioni prolaze kroz elektrolit u suprotnom smjeru zatvarajući strujni krug. Ovaj proces na jednostavnom primjeru prikazan je na **slici 1**.



Slika 1. Osnovni princip rada baterije. Slika preuzeta iz [7]

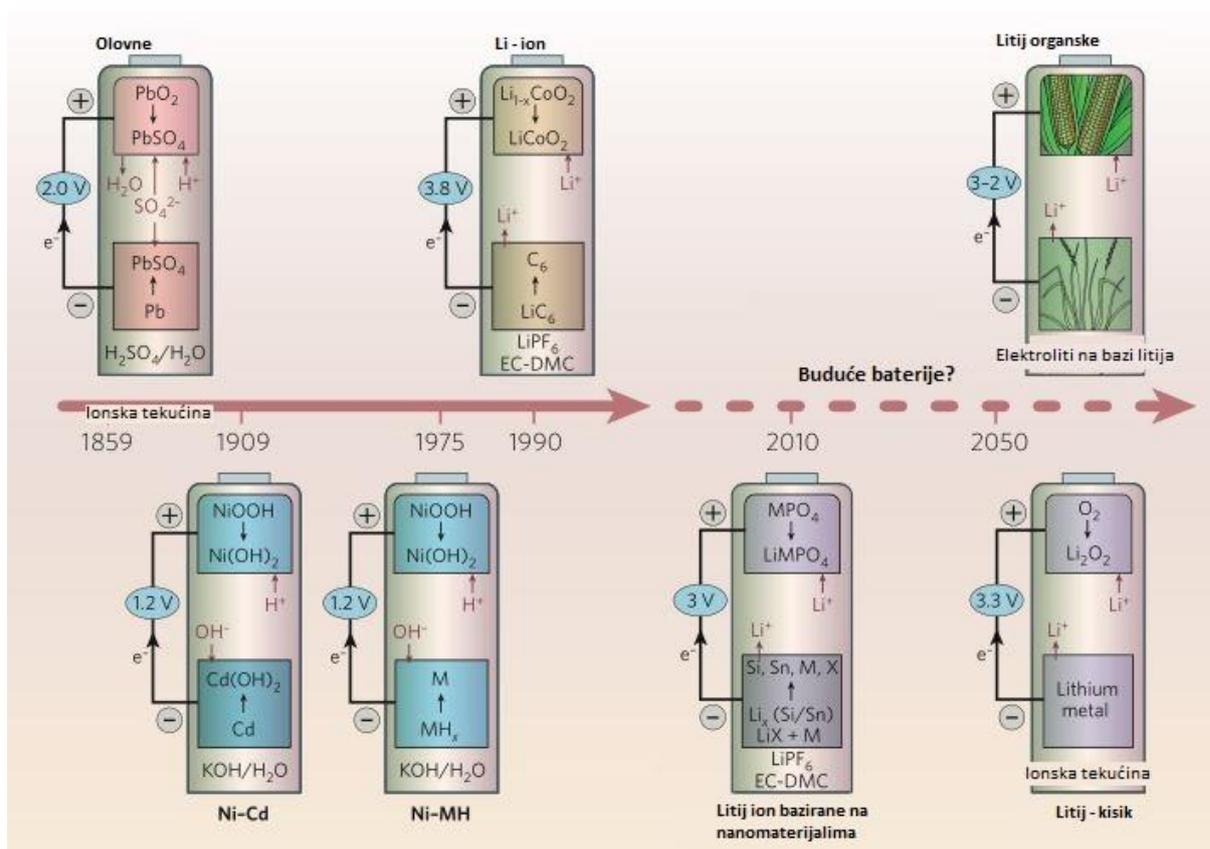
Materijali koji čine elektrode te elektrolit, birani su tako da se razvije potrebna elektromotorna sila (EMF) i struja između terminala dostatna za napajanje žarulja, strojeva i bilo kojih drugih uređaja. Kako elektrode sadrže konačan broj jedinica kemijske energije koje se mogu pretvoriti u električnu energiju, to znači da će nakon izvjesnog vremena prestati s radom, odnosno može pohraniti određenu količinu energije koju zovemo kapacitet baterije. Još jedno važno svojstvo je vrijeme, odnosno broj ciklusa punjenja/pražnjenja nakon kojeg baterija postane neupotrebljiva. Dakle baterija mora moći obaviti što veći broj ciklusa za koji se neće značajno smanjiti njen kapacitet. Uz to baterije su prijenosni uređaji, njihova svrha je skladištiti energiju koju koristimo kada nismo priključeni izvor napona pa je poželjno skladištiti što veću energiju po jediničnoj masi baterije.

Time smo identificirali glavna svojstva baterija, a to su kapacitet baterije, broj ciklusa punjenja/pražnjenja koji može obaviti i gustoća energije, odnosno energija koju može pohraniti po jedinici mase.

3 Izgradnja boljih baterija

U današnje vrijeme različite moderne uređaje, od mikročipova do auta, pokreće električna energija baterija. Razvojem novih tehnologija, stvara se potreba za izradom baterija koje svojim performansama mogu zadovoljiti sve zahtjevnije primjene. Kroz ovo poglavlje ćemo razraditi modele baterija i njihove karakteristike, od kojih su neke u upotrebi a neke se razvijaju i predstavljaju baterije koje ćemo koristiti u budućnosti. Najvažnije vrste baterija navedene su u **tablici 1.** u kojoj su navedene glavne karakteristike i utjecaj na okoliš svake od tih. [1]

Slika 2. prikazuje vremenski razvoj baterija od olovnih i Ni-Cd, preko Li – S, Li – kisik sve do Li – organskih. Možemo zaključiti da zbog svojstava litija kao elementa, budućnost baterija leži u tehnologiji litija.



Slika 2. Vremenski razvoj baterija koji uključuje i baterije na kojima će se temeljiti budućnost (slika preuzeta iz [1])

Tablica 1. Prikaz karakteristika i utjecaja na okoliš najkorištenijih baterija i onih najbližih realizaciji;
(Podaci preuzeti iz tablice na str.5 iz [1])

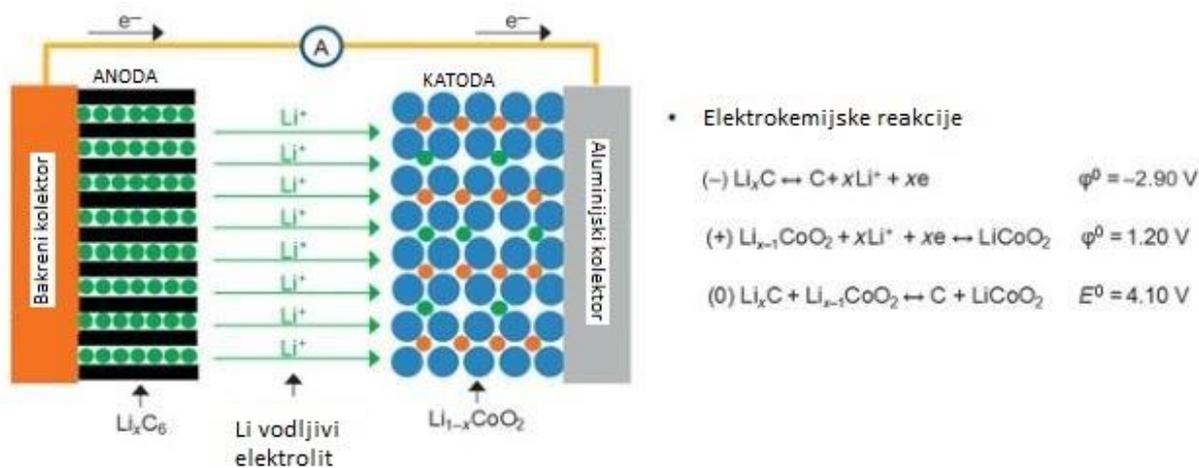
Tip baterije	Karakteristike	Utjecaj na okoliš
Ni-MH (u upotrebi)	Niski napon, gustoća energije srednjeg iznosa, visoka gustoća snage Primjene: prijenosne	Ni – nije dobar za okoliš (komplicirana ekstrakcija, neodrživ), toksičan. Mogućnost recikliranja
Olovne (u upotrebi)	Niska gustoća energije, srednji iznosi snage, jeftina Primjene: široka primjena, daje snagu za paljenje, stacionarna	Olovo je toksično, ali su u velikoj mjeri reciklažne (oko 95%)
Litij – ion (u upotrebi)	Visoka gustoća energije, iznosa snage i broj ciklusa punjenja/praznjenja. Skupa izrada pa i cijena Primjene: prijenosne, za širok	Teže nabavljivi materijali (kobalt) u većini primjena; Reciklaža izvediva ali dodatan energetska trošak
Cink – kisik (u upotrebi)	Srednji iznosi gustoće energije, visoki iznosi snage Primjena: široko rasprostranjena	Većinom primarne (ne punjive) ili mehaički punjive Taljeni cink nimalo dobar za okoliš, osobito ako je baterija primarna; jednostavna reciklaža
Litij – organske (buduća uporaba – u razvoju)	Velik kapacitet i gustoća energije ali ograničena brzina ispostave snage. Tehnologija namijenjena za nižu cijenu baterija; Primjene: široko rasprostranjena	Ponovno punjive; izvrsni (izrazito niski) rezultati ugljičnog nusproizvoda Obnovljive elektrode; jednostavna reciklaža
Litij – kisik (buduća uporaba – u razvoju)	Visoka gustoća energije ali niska efikasnost i brzina sposobnosti (isporuke); Tehnologija namijenjena za nižu cijenu; Primjene: široko rasprostranjene	Punjivost treba dokazati; Izvrsni rezultati (niski) ugljičnog nusproizvoda Obnovljive elektrode; jednostavna reciklaža
Magnezij – sumporne (buduća uporaba – u razvoju)	Predviđeni: visoka gustoća energije, iznosi snage nepoznati kao i broj ciklusa punjenja / praznjenja	Magnezij i sumpor su ekološki; Reciklažne; Niska stopa ugljičnog nusproizvoda
Al – CF _x (buduća uporaba – u razvoju)	Predviđeno: Srednji iznosi gustoće energije, gustoća snage nepoznata	Aluminij i fluor su ekološki ali industrije proizvodnje nisu; Reciklažne
Protonska baterija (buduća uporaba – u razvoju)	Predviđeno: potpuno organska, niski naponža, srednji iznosi gustoće energije, gustoća snage nepoznata	Ekološki; biorazgradive

3.1 Litij– ionske baterije

Litij – ionska baterija postala je izrazito važna u zadnjih 15 – 20 godina, jer pokazuje najbolje rezultate kao izvor visoke gustoće energije. Ove baterije pokreću većinu današnjih prijenosnih uređaja te su se čak počele koristiti za veće uređaje kao što su električni automobili.

Zove se Litij – ionska baterija jer se između grafitne anode i katode napravljene od oksida tranzicijskih metala razmjenjuje Li^+ ioni. Element Litij je najlakši poznati metal, stoga Li^+ ioni mogu skladištiti velike količine naboja po jediničnoj masi te postići velike gustoća energije, približno 180 [Wh/kg]. Odlično zadržavaju kapacitet, imaju veliki broj ciklusa punjenja / pražnjenja te kod njih ne dolazi do tzv. memorijskog efekta, što znači da ih nije potrebno potpuno isprazniti prije ponovnog punjenja [1]. Usporedbe radi, olovne baterije mogu skladištiti otprilike 25 [Wh/kg].

Standardna punjiva litij– ionska baterija prikazana na **slici 3**. Građena je od grafitne anode i katode koja je najčešće LiCoO_2 .



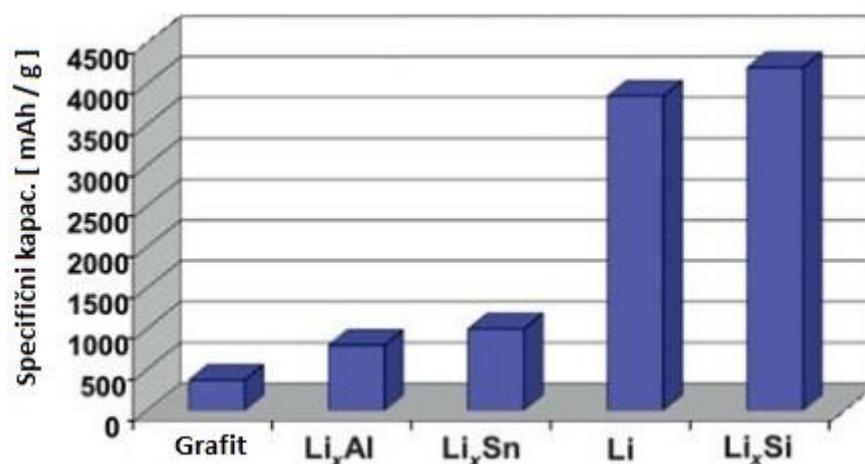
Slika 3. Shema Li-ionske baterije s LiCoO_2 katodom i njezine elektrokemijske reakcije, pri čemu je φ^0 standardni redox potencijal pojedine elektrode, a E^0 napon ćelije. (slika preuzeta iz [2])

Prilikom punjenja baterije, Li^+ ioni se gibaju od katode do anode u koju se ugrađuju. Prilikom pražnjenja Li^+ ioni se gibaju natrag u katodu i generiraju el. struju. Oba postupka rade na principu interkalacije, kemijskog postupka u kojim molekule ulaze između slojeva materijala sa slojevitom strukturom.

Bilo je i izvedbi s drugim tipovima katoda, npr. s katodom od litij mangan oksida (LiMn_2O_4) katodom čija je prednost manja cijena i jednostavnija izrada ali nedostatak relativno mali broj ciklusa punjenja/pražnjenja i manji kapacitet u odnosu na LiCoO_2 katodu. Izvedba s $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ katodom (popularno NCA) imala je nešto veći kapacitet ali je bila termički nestabilna. Ostale izvedbe pokazale su slične nedostatke, tako da je najpraktičnija ostala LiCoO_2 katoda. [2]

Materijali korišteni za izradu anoda litijevih baterija su također imali nekoliko verzija, od kojih se posebno isticala baterija s anodom od litijevog metala. Ona nudi najveću gustoću energije od svih Li baterija od 3860 mAh/g. Međutim, dva velika tehnološka problema su spriječila uspješnu implementaciju takvih anoda u ove baterije [2]. Prvi je stvaranje litijevih dendrita prilikom višestrukog ponavljanja ciklusa punjenja / pražnjenja, koji utječu na mogućnost punjenja (*eng. rechargeability*) i to zbog kemijskih reakcija dendrita s elektrolitom. Drugi problem je smanjenje tzv. Coulombove ili Faradayeve efikasnosti, odnosno efikasnosti elektrokemijske reakcije koja prebacuje naboj (elektron) iz elektrode u strujni krug.

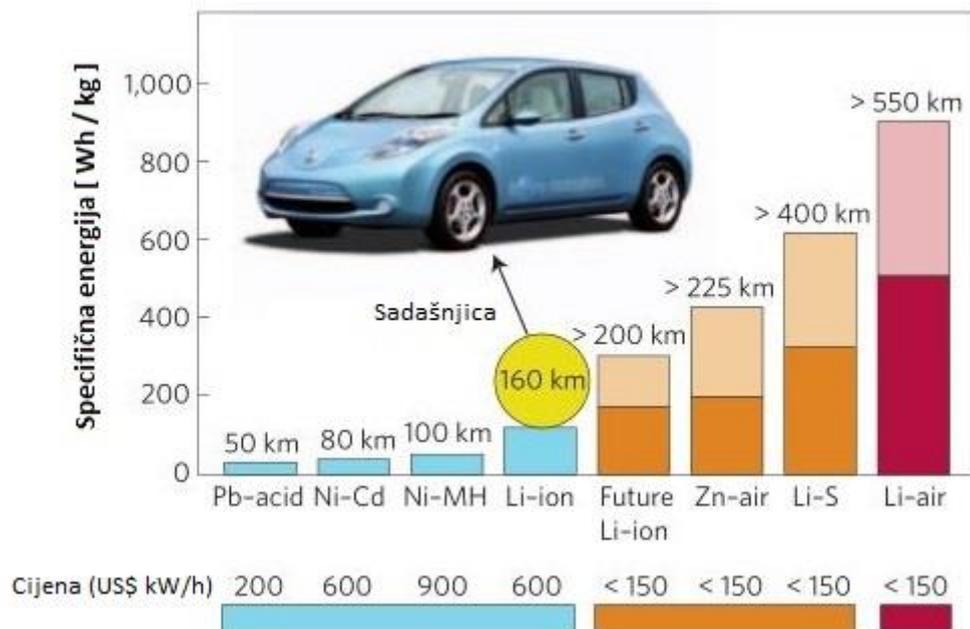
U komercijalnim baterijama danas se najviše koriste stabilne i pouzdane anode na bazi grafita. Tipičan takav materijal ima specifični kapacitet od 372 [mAh/g]. Veće gustoće energije postižu se s anodama izrađenima iz litijevih legura, zbog toga što takve legure sadrže veću količinu litija. Grafički prikaz pojedinih specifičnih kapaciteta legura anoda dan je na **slici 4.** [2]



Slika 4. Grafički prikaz specifičnih kapaciteta za pojedine izvedbe anode Li - ionskih baterija. Vidimo izrazitu razliku kapaciteta anode od litija čiji je spec.kapac. približno 3800 [mAh/g] ili od legure silicija i litija Li_xSi sa spec. kapacitetom od 4500 [mAh/g] i kapaciteta današnjih standardnih grafitnih anoda (LiC_6 najčešće). (slika preuzeta iz [2])

Idealno bi bilo kad bismo mogli koristiti anodu izrađenu iz legure litija i silicija – Li_xSi , međutim ovdje postoje teško rješivi problemi. Prilikom punjenja anode litijem, volumen anode se povećava i do 380%. Ova velika volumna ekspanzija pri punjenju i kontrakcija, koja nastaje pri pražnjenju baterije, dovode do trajnih oštećenja elektrode koje gube kontakt s elektrolitom. To uzrokuje brzi pad kapaciteta prilikom rasta broja ciklusa punjenja/pražnjenja. Uz to, silicij je slabo vodljiv materijal što ograničava upotrebljivost baterije [2].

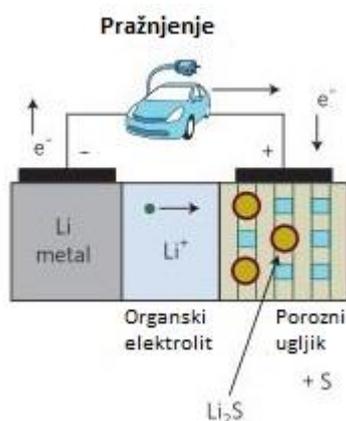
Tipovi Li baterija od kojih se u očekuje da će imati značajno bolja svojstva pohrane energije su Li – S, Li – kisik i Mg. **Slika 5.** prikazuje teoretska predviđanja za njihovu gustoću energije i odgovarajući domet automobila.



Slika 5. Gustoće energije za neke punjive baterije buduće tehnologije, uz procjenu pređene udaljenosti automobilom i cijenu pakiranja energije od 1 kW/h odnosno 1 J. Vrijednosti dometa su skalirane prema poznatim vrijednostima gustoće energije Li-ion ćelija (140 Wh /kg) i dometu od 160 km za automobil Nissan Leaf; (slika preuzeta iz [3])

3.2 Litij – sumporne baterije

Litij–sumporna ćelija građena je od ugljično-sumporna katode i litijeve anode. Radi na principu redukcije sumpora na katodi, prilikom pražnjenja, te tako formira razne polisulfide koji kombinacijom s litijem proizvode Li_2S_2 i Li_2S . Kod punjenja $\text{Li}_2\text{S}_2 / \text{Li}_2\text{S}$ se vraća u S preko sličnog topljivog polisulfida. Ova izvedba po mnogočemu izgleda kao da je idealna zamjena za obične Li – ionske baterije i to zbog prirodno bogatih izvora sumpora koji su jeftini i zbog vrlo visoke teorijske gustoće skladištene energije, **tablica 2**. Iako su testiranja pokazala manje vrijednosti gustoće energije (približno 500 [Wh/kg]) to je i dalje približno 4 puta više nego kod obične Li - ionske baterije. Testiranje je obavljeno na 1500 ciklusa punjenja / pražnjenja. Usprkos tome još uvijek nisu ušle u masovnu proizvodnju i to zbog slabog ponovnog punjenja i ograničenog broja ciklusa punjenja/pražnjenja te brzog gubljenja kapaciteta koji nastaje zbog generiranja raznih topljivih polisulfida Li_2S_n ($3 \leq n \leq 6$), zbog kojih nastaje tzv. *shuttle* mehanizam objašnjen u nastavku. [3] Shema Li-S baterije prikazana je na **slici 6**.



Slika 6. Shematski prikaz komponenti Li - S ćelije. Anoda je od Li metala, katoda od poroznog ugljika i sumpora. Prijenosom Li^+ iona kroz elektrolit na katodi nastaje litij-sulfid (Li_2S). (slika preuzeta iz [3])

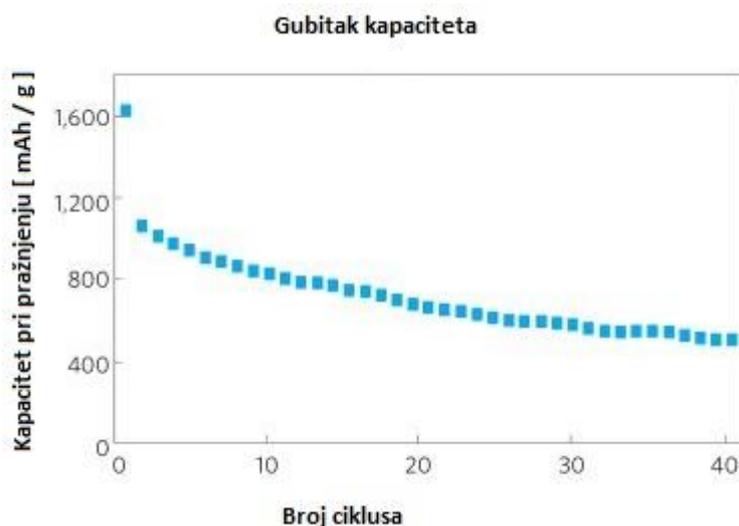
Shuttle mehanizam je pojava prijenosa topljivih polisulfida formiranih na katodi na anodu, gdje se reduciraju u polisulfide nižeg reda, koji se zatim prenose natrag na katodu, gdje se reoksidiraju i zatim vraćaju na anodu. U tom procesu na anodi i oko nje mogu se nataložiti Li_2S i Li_2S_2 , što je glavni nedostatak ovog tipa baterija. Potrebno je pronaći elektrolit koji će zaustaviti nepovratan gubitak sumpora, koji je povezan sa topljivim Li_2S_6 i Li_2S_4 (radi prijenosa) te netopljivim Li_2S_2 i Li_2S . Usprkos brojnim pokušajima do rješenja se još nije došlo [3].

Uz navedene probleme zbog sumpora, treba spomenuti i probleme s litijevom anodom kao što je stvaranje dendrita i gubitak kapaciteta prilikom cikliranja (**slika 7.**). Baterija zahtjeva stabilnu međufazu elektrolita te uvjete koje elektrolit mora ispuniti a to su: stabilnost, provodljivost i topljivost polisulfida.

Veliki broj istraživanja fokusirao se na poboljšanje elektrolita [3]. Istraživanje Scrosati-a i suradnika [6] uvelo je drugačiju metodu s više novih komponenti. Zamijenili su negativnu Li

elektrodu s legurom Sn – C – Li koja ima bolju stabilnost prema sulfidima i koja nije sklona formiranju dendrita, a za elektrolit su upotrijebili polimersku gel membranu. Takva ćelija može održati gustoću energije od približno 1100 [Wh/kg] kroz deset ciklusa punjenja/pražnjenja. Iz malog broja ciklusa vidljivo je da isti problemi gubitka kapaciteta prate i ovu ćeliju [3].

Na slici 7. nalazi se grafički prikaz ovisnosti kapaciteta o broju ciklusa punjenja/pražnjenja Li – S baterije, vidimo da već nakon 40 ciklusa kapacitet izgubi pola početne vrijednosti što je izravan utjecaj shuttle mehanizma. U sljedećem potpoglavlju ćemo opisati separator koji bi trebao ponuditi rješenje za shuttle mehanizam.

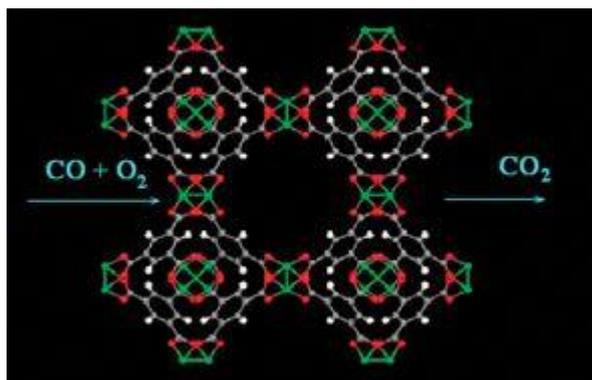


Slika 7. Grafički prikaz gubitka kapaciteta Li - S ćelije s brojem ciklusa. Nakon 40 ciklusa punjenja/pražnjenja kapacitet je već opao za više od polovice prvotne vrijednosti (slika preuzeta iz [3]).

3.2.1 Metalno-organski okvirni separator (MOF) za Li – S baterije

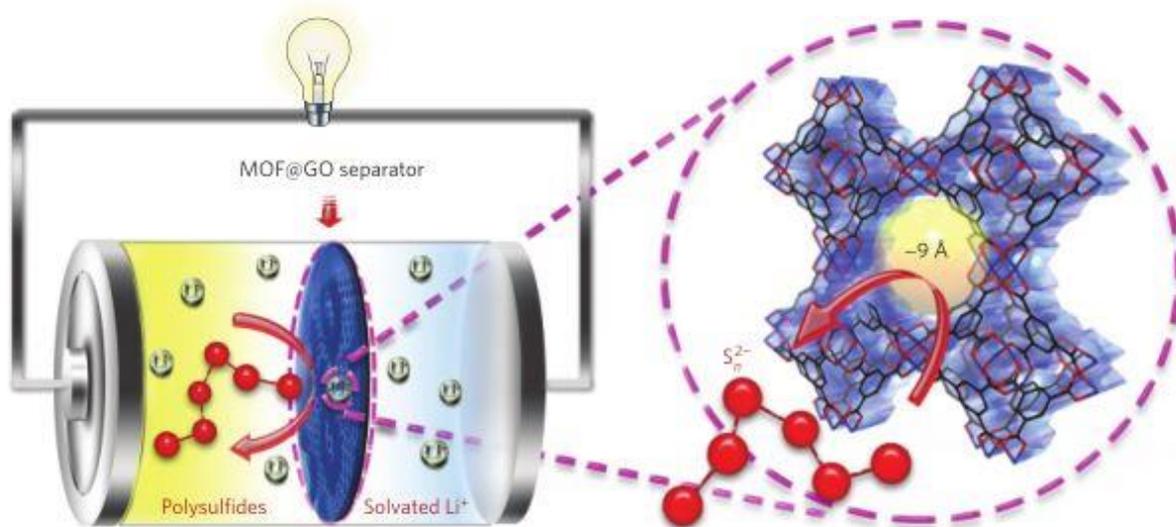
Zbog shuttle mehanizma, nisu nam dostupne glavne prednosti Li – S baterija, a to su relativno niska cijena izrade i visoka teorijska gustoća energije. Metalno-organski okvirni separator (MOF) trebao bi smanjiti utjecaj shuttle mehanizma. MOF djeluje kao ionsko sito koje selektivno propušta Li^+ ione dok uspješno smanjuje količinu prenesenih polisulfida na anodu [4].

Kao MOF koristi se $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ da bi se dobio MOF@GO (GO – Grafen oksid) koji se otprije pokazao kao izvrstan katalizator CO oksidacije (**slika 8**).



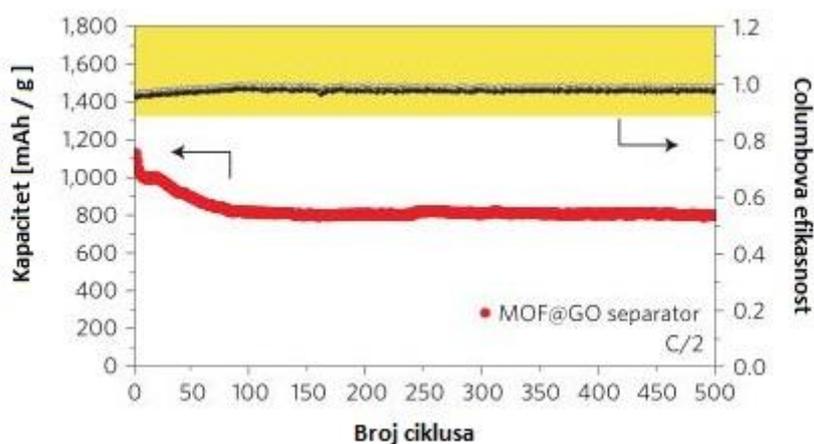
Slika 8. Oksidacija $\text{CO} + \text{O}_2$ u CO_2 pomoću $\text{Cu}_2(\text{BTC})_2$.

Njegova struktura 3D kanala sadrži velik broj pora veličine 9 angstrema što je znatno manje od promjera litijevih polisulfida pa je prikladan za njihovo blokiranje. Pojednostavljeni prikaz tog procesa prikazan je na **slici 9** [4].



Slika 9. Djelovanje MOF@GO separatora kao ionskog sita za otopljene polisulfide. Desno je prikaz, na mikroskopskoj razini, veličine blokirajućih pora i polisulfida. (slika preuzeta iz [4])

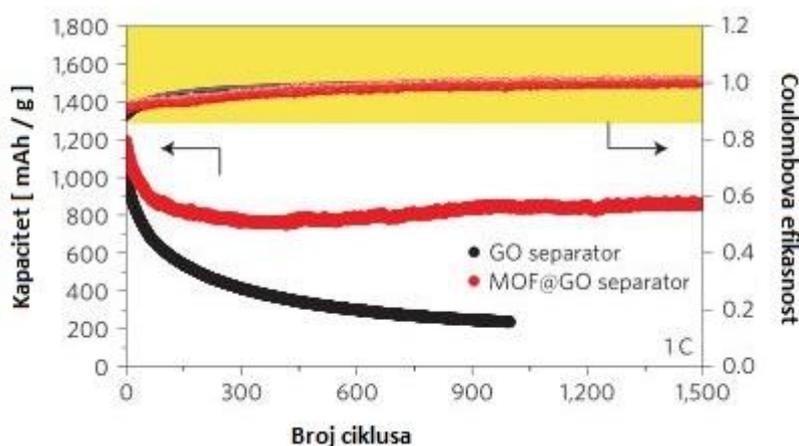
Ekperimenti su obavljani za polovicu gustoće energije baterije C/2 ($C = 1679 \text{ mAh/g}$) Li – S baterije uz 500 ciklusa punjenja/pražnjenja, a rezultati su prikazani na **slici 10**.



Slika 10. Grafički prikaz pada kapaciteta s brojem ciklusa punjenja/pražnjenja Li - S baterije za $C/2 = 836,5 \text{ [mAh/g]}$ gustoće energije sa ugrađenim MOF@GO separatorom. (slika preuzeta iz [4])

Rezultati prikazuju pad kapaciteta s početne vrijednosti od 1673 [mAh/g] na 813 [mAh/g] u prvih 100 ciklusa punjenja/pražnjenja, međutim pad između 100-tog i 500-tog ciklusa iznosio je samo 14 [mAh/g] što su izvrsni rezultati i prilično stabilan iznos [4].

Ekperimentima su još pokazane performanse Li – S baterija za 1C sa MOF@GO i sa GO separatorima. Grafički prikaz rezultata je na **slici 11**.



Slika 11. Grafički prikaz pada kapaciteta s brojem ciklusa punjenja/pražnjenja Li - S baterije za $C = 1673 \text{ [mAh/g]}$ sa ugrađenim MOF@GO (crveno) i GO (crno) separatorom. (slika preuzeta iz [4])

Iako baterija s GO separatorom ima visok inicijalni kapacitet, njen kapacitet drastično opada s brojem ciklusa punjenja/pražnjenja. Nasuprot tome, baterija sa MOF@GO separatorom je u prvih 100 ciklusa izgubila samo manji dio izvornog kapaciteta, s početnog od 1207 na 870 [mAh/g] . Nakon početnog pada kapacitet je relativno stabilne i konstantne vrijednosti do preko 1500 ciklusa [4].

Zaključak je da se korišteni MOF@GO separator za Li – S baterije pokazao stabilnim i pouzdanim prilikom elektrokemijskih procesa te učinkovitim u smanjivanju efekta shuttle mehanizma. Ova strategija može odvesti do razvoja potpuno funkcionalnih separatora na MOF bazi koji će nam dati konstantan iznos kapaciteta pri više tisuća ciklusa punjenja/praznjenja te zasigurno, ovo je jedna od metoda za ostvarivanje baterija budućnosti.

3.3 Litij – kisik baterije

Litij – kisik baterije nude superiornu teorijsku gustoću energije u odnosu na druge litijeve baterije i smatraju se najboljim verzijama ovog tipa baterija. Kako samo ime implicira, ove baterije uzimaju kisik iz zraka što potiče reakciju u litiju pa se tako oslobađa energija. Obzirom da kisik ne treba biti skladišten u bateriji, on ne doprinosi ukupnoj težini baterije, što je jedan od razloga visoke gustoće energije. Teorijske vrijednosti gustoće energije Li – kisik baterija su daleko veće od Li – sumpor baterija i od običnih Li – ion baterija, što je prikazano u **tablici 2**. Napomena: podaci u **tablici 2**. su za Li – kisik bateriju sa ne-tekućim elektrolitom.

Tablica 2. Teorijske gustoće energije Li – O₂, Li – S, Li – ion te oktana (goriva). (podatci preuzeti iz [2])

Sistem	Reakcija	Napon praznog hoda	Teorijska gustoća energije [Wh/kg]
Li / O ₂	$2\text{Li} + \text{O}_2 = \text{Li}_2\text{O}_2$	3.1	3623 (uključujući O ₂)
	$4\text{Li} + \text{O}_2 = 2\text{Li}_2\text{O}$	2.9	5204 (uključujući O ₂)
	$4\text{Li} + \text{O}_2 = 2\text{Li}_2\text{O}$	2.9	11202 (ne uključujući O ₂)
Li / S	$16\text{Li} + \text{S}_8 = 8\text{Li}_2\text{S}$	2.0	2600
Li - ion	$\text{Li}_x\text{C}_6 + \text{Li}_{1-x}\text{MO}_2 = \text{C}_6 + \text{LiMO}_2$	3.6	900
Oktan	$\text{C}_8\text{H}_{18} + 12.5\text{O}_2 = 8\text{CO}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$	-	13000 (ne uključujući O ₂)

Dok litij – ionske baterije imaju teorijsku gustoću energije od otprilike 900 [Wh /kg], litij – kisik baterije mogu doseći gustoće energije od 3620 [Wh/kg] kada pražnjenjem nastaje Li₂O₂ i 5200 [Wh / kg] kada pražnjenjem nastaje Li₂O. Međutim, postoji varijanta ovakvih baterija u kojoj se kisik uzima iz okolnog zraka prilikom pražnjenja ćelije i vraća natrag u okolinu prilikom njezinog punjenja. Takva ćelija omogućuje gustoću energije od oko 11000 [Wh/kg] - dosad neviđene brojke u ovim tipovima baterija.

Li – kisik baterija za anodu ima najčešće Li – metal, za katodu mezoporozni ugljik¹, pri čemu postoje izvedbe s tekućim i ne-tekućim elektrolitom. Izvedba sa ne-tekućim elektrolitom više obećava zbog svoje veće gustoće energije. Prilikom pražnjenja Li na metalnoj anodi oksidira u

¹ eng. mesoporous, mezoporozni materijal sadrži pore promjera 2 – 50 nm

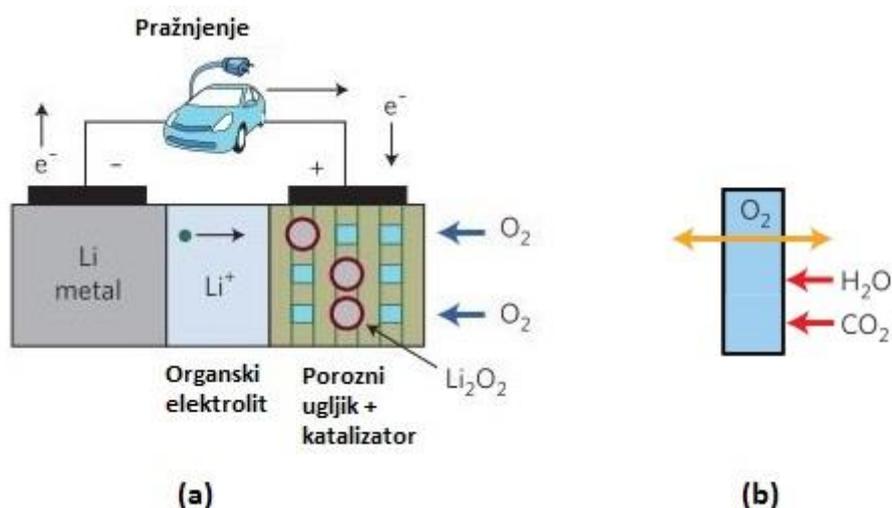
Li^+ . Ion Li^+ se dalje provodi elektrolitom od ne-tekuće otopine i litijeve soli te reagira s kisikom iz zraka na katodi od mezoporoznog ugljika [2].

Zbog niže cijene komponenata, ova tehnologija ima potencijal znatnog smanjenja troškova proizvodnje u odnosu na troškove izrade Li – ion baterija. Naime, katoda u Li – kisik baterijama je načinjena od jeftinog ugljika umjesto od nikla, mangana i kobaltovih oksida koji se koriste u katodama Li – ionske baterije. Za sada, ove baterije su u eksperimentalnoj fazi i ograničene su niskom energetsom efikasnošću ćelije uzrokovanom materijalima i dizajnom sustava. U nastavku ćemo promotriti ograničenja kod dizajniranja Li – oksid baterija za izvedbe s ne-tekućim i s tekućim elektrolitom.

3.3.1 Ograničenja za Li – kisik baterije sa ne-tekućim elektrolitom

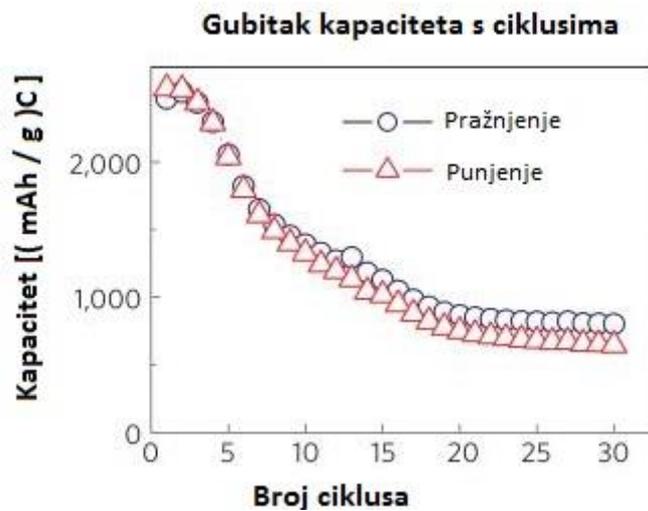
- Glavni problemi su na katodi koja je izložena okolnom zraku, a koji uz kisik sadrži CO_2 i H_2O , koji formiraju spojeve Li_2CO_3 i LiOH umjesto Li_2O_2 . Stoga je ove plinove potrebno zapriječiti pomoću nepropusne membrane kojom bi obložili katodu, tako da propušta samo molekule kisika (slika 12 b) [2, 3].
- Elektrolit mora biti stabilan, omogućiti dobru vodljivost za ione Li^+ te dobru topljivost i difuziju atoma kisika, da bi osigurao zadovoljavajuću brzinu njihove izmjene. U stvarnosti je elektrolit nestabilan na visokim potencijalima. U prisutnosti kisika na Li anodi lako se oksidira i reducira, što znatno utječe na ciklus punjenja/praznjenja [2, 3]. Na anodi problemi nastaju zbog stvaranja dendrita. Također, efikasnost ciklusa zahtjeva stabilnu elektrolitsku međufazu [2, 3].

Ovaj tip ćelije prikazan je na **slici 12 (a)**.



Slika 12. (a) Li – O₂ ćelija sa ne-tekućim elektrolitom; (b) nepropusna membrana koja propušta samo atome kisika. (slika preuzeta iz [3])

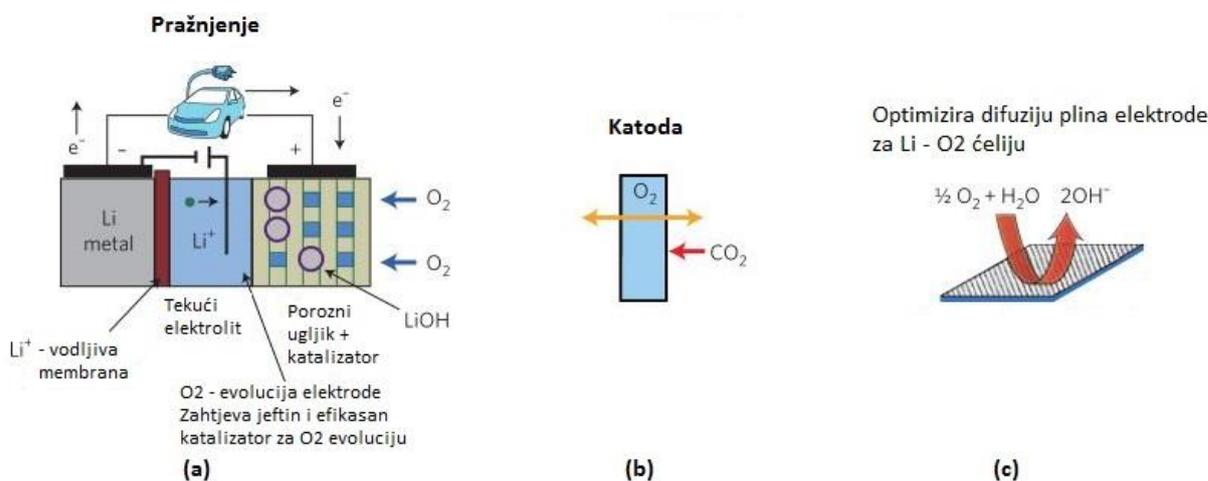
Zbog nekih od navedenih problema, ova baterija ima izražen gubitak kapaciteta s povećanjem ciklusa punjenja/pražnjenja, prikaz na **slici 13**.



Slika 13. Grafički prikaz gubitka kapaciteta sa povećanjem broja ciklusa punjenja/pražnjenja; na 30 ciklusa gubitak je već veći od polovice početnog kapaciteta; (slika preuzeta iz [3])

3.3.2 Ograničenja za Li – kisik baterije s tekućim elektrolitom

Ovaj tip ćelije predstavljen je na **slici 14. (a)**. Glavni izazov kod ove baterije je zaštita litijeve metalne anode od tekućeg elektrolita. To se izvodi koristeći ionski Li^+ vodljivu, ali elektronski izolirajuću membranu (najčešća LISICON). Iako je zbog uporabe tekućeg elektrolita blokiran ulaz molekulama H_2O , problem CO_2 ostaje, jer dovodi do stvaranja Li_2CO_3 pa je potrebno dodatno izolirati katodu membranom koja dopušta difuziju O_2 , a blokira CO_2 **slika 14 (b)**. Uz to, tekući elektrolit nije inertan pa također sudjeluje u reakciji s katodom. Pražnjenjem baterije stvara se LiOH i otapalo se troši. Taloženje LiOH u elektrolitu začepљуju pore elektroda. Rezultat svega ovoga je zasićenje i specifični kapacitet približno jednak kapacitetu litij – ionske ćelije te slaba ciklička efikasnost [3]



Slika 14. (a) Li - O ćelija s tekućim elektrolitom; **(b)** propusna membrana koja blokira čestice CO_2 ; **(c)** redukcijski katalizator; (slika preuzeta iz [3])

Baterije na bazi litija pokazale zadovoljavajuće karakteristike, međutim, količine litija u prirodi nisu obilne i ako se potražnja poveća, zbog rasta industrije električnih automobila, može doći do nedostatka litija.

3.4 Alternativne izvedbe baterija

Alternativa litiju bi svakako bile baterije kojima je temelj magnezij. Puno je jeftiniji jer je rasprostranjeniji, a njegovi spojevi su sigurniji i nisu toksični kao litijevi. Također, Mg je lagan, a njegove baterije se smatraju obećavajućom tehnologijom, jer već je razvijen prvi radni prototip. Magnezij daje dva elektrona po atomu, slično kao i litij, tako da se teorijski dobije specifični kapacitet od 2205 [mAh/g]. Daljnjim razvojem, ove baterije bi trebale davati gustoću energije od 400 do 1100 [Wh/kg]. Iako laboratorijskim brojkama pokazuju kako bi bila dostojna alternativa litijevim baterijama, magnezijeve baterije imaju nekoliko ozbiljnih ograničenja kao što su nekompatibilnost anode i elektrolita, nestabilnost i mala difuzijska konstanta Mg^{2+} kationa u čvrstom stanju.

Postoji je i drugi pokušaji zamjene litija, primjerice u baterijama od grafena, kojih razvija tvrtka Graphenano, međutim baterije na bazi litija za sada ipak najviše obećavaju i najviše se razvijaju.

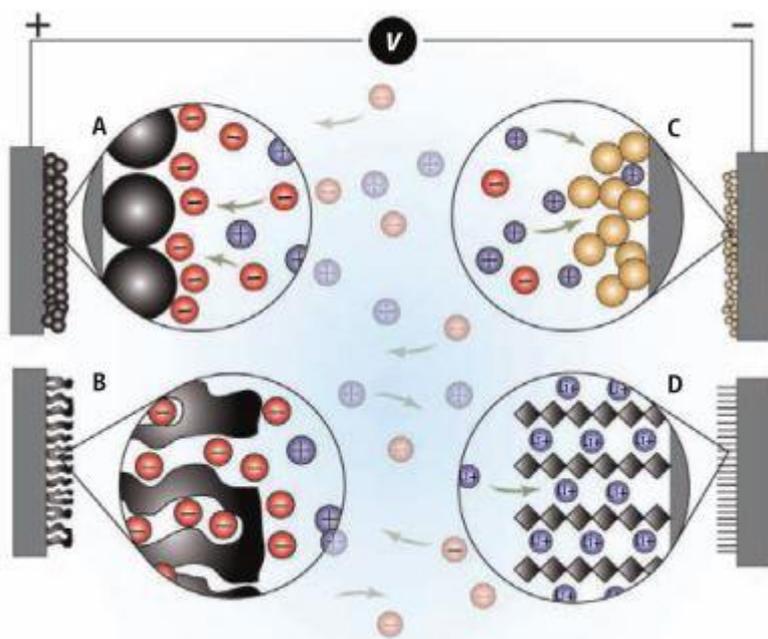
4 Gdje baterije završavaju a superkondenzatori počinju

Baterije imaju veliku gustoću energije, ali njihovo punjenje može potrajati satima. Za brzo punjenje i isporuku snage (visoka gustoća snage) koriste se elektrokemijski kondenzatori koji se zovu superkondenzatori [5].

Takvi uređaji primjenjuju se primjerice u Formuli 1, u sistemu KERS (Kinetic Energy Recovery System), koji se koristi kao sustav za vraćanje – pretvorbu energije kinetičke energije automobila u električnu energiju prilikom kočenja. Tu je potrebna visoka gustoća snage (brzo punjenje i isporuka snage), međutim takvi uređaji imaju nisku gustoću energije.

Bilo bi poželjno konstruirati uređaj koji bi imao najbolje karakteristike baterije i superkondenzatora, odnosno veliku gustoću energije i velik broj ciklusa punjenja/praznjenja baterije te veliku gustoću snage i kratko vrijeme punjenja superkondenzatora. [5]

Razlog zašto superkondenzatori imaju navedna svojstva slijedi iz principa njihova rada. Superkondenzatori, također zvani i električni dvoslojni kondenzatori (EDLC) pohranjuju naboj apsorpcijom elektrolitskih iona na površinu elektroda, što znači da nema redox reakcija pa je promjena potencijala trenutna i omogućuje visoke gustoće energije **slika 15**. Međutim kako je naboj smješten na površini, gustoća energije manja nego kod baterija [5].



Slika 15. Uvećani prikaz skladištenja naboja na površini elektroda superkondenzatora; lijevo anode, desno katode; (A) prikazuje skladištenje na elektrodu od čestica ugljika, (B) prikazuje elektrodu od poroznog ugljika u koju se skladišti naboj. Pseudokapacitivni mehanizam uključuje: (C) redox pseudokapacitivnost; (D) interkalacijsku pseudokapacitivnost gdje su Li^+ ioni umetnuti u materijal; (slika preuzeta iz [5])

Pseudokapacitivnost predstavlja, pored normalnog baterijskog, drugi mehanizam skladištenja energije. Pseudokapacitivnim materijalima se nastoje postići velike gustoće energije baterija kombinirana s velikom gustoćom snage kondenzatora. Postoje indikacije da će dizajn baterija na nano-skali, rezultirati željenim svojstvima baterija [5] .

5 Zaključak

Budućnost pohrane i prijenosa energije zasigurno leži na baterijama koje su odgovorne za razvoj industrije mobilnih električnih uređaja, a u zadnje vrijeme i za procvat industrije električnih automobila. Za to su zaslužna mnogobrojna istraživanja provedena na tehnologiji litij-ionskih baterija, koja su rezultirala su pouzdanim i snažnim spremnikom energije,

U ovome radu dan je pregled principa rada i performansi trenutnih baterija i baterija čija se komercijalizacija očekuje u bliskoj budućnosti. Kao primjere uzeli smo baterije, većinom na bazi litija i problematiku koja prati njihov tehnološki razvoj. Pokazali smo koja ograničenja baterija kada su u pitanju njihova najvažnija svojstva, a to su gustoća pohranjene energije, gustoća snage, broj ciklusa punjenja/praznjenja, dostupnost materijala i cijena proizvodnje.

Pokazali smo koje nove vrste baterija imaju perspektivu za još bolja svojstva i nižu cijenu proizvodnje. To su litij–sumpor (Li–S) baterije, litij-zračne baterije i baterije koje koriste organske materijale. Novim nanostrukturiranim materijalima i principima rada nastoje se postići velike gustoće energije baterija kombinirane s velikom gustoćom snage kondenzatora. Uskoro se očekuje i nova generacija litij-ionskih baterija u potpunosti temeljenih na nanomaterijalima.

6 Literatura

- [1] M. Armand and J.-M. Tarascon, *Building Better Batteries*, Nature, Vol. **451**, 652-657 (February 2008)
- [2] Amine, K., Kanno, R. & Tzeng, Y., *Rechargeable lithium batteries and beyond: Progress, challenges, and future directions*, MRS Bulletin **39**, 395–401 (2014)
- [3] Bruce, P., Freunberger, S., Hardwick, L. et al., *Li–O₂ and Li–S batteries with high energy storage*, Nature Materials, Vol. **11**, 19–29 (2012)
- [4] PDF UREDITI Bai, S., Liu, X., Zhu, K. et al., *Metal–organic framework-based separator for lithium–sulfur batteries*, Nature Energy 1, Article Number 16094 (2016)
- [5] Patrice Simon, Yury Gogotsi, Bruce Dunn, *Where Do Batteries End and Supercapacitors Begin?*, Science Magazine, Vol. **343**, pp. 1210-1211 (2014)
- [6] Hassoun, J. & Scrosati, B., *A high-performance polymer tin sulfur lithium ion battery*, Angewandte Chemie Int. Ed., Vol **49**, 2371–2374 (2010)
- [7] Researchgate: *Working principle of a battery*, [Mrežno] URL: https://www.researchgate.net/figure/Working-principle-of-a-battery_fig3_235761511