

# Alternative litijevim baterijama kao način pohrane elektrokemijske energije

---

Klišanin, Ivona

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:442254>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-27**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Ivona Klišanin

**ZAVRŠNI RAD**

Zagreb, rujan 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
POVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE ISPITE

Kandidatkinja Ivona Klišanin

Predala je izrađen završni rad dana: 15. rujna 2023.

Povjerenstvo u sastavu:

izv. prof. dr. sc. Vladimir Dananić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

prof. dr. sc. Veljko Filipan, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

prof. dr. sc. Igor Sutlović, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

doc. dr. sc. Iva Movre Šapić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 20. rujna 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Ivona Klišanin

**ALTERNATIVE LITIJEVIM BATERIJAMA KAO NAČIN POHRANE  
ELEKTROKEMIJSKE ENERGIJE**

ZAVRŠNI RAD

Mentor: izv. prof. dr. sc. Vladimir Dananić

Članovi ispitnog povjerenstva:

izv. prof. dr. sc. Vladimir Dananić

prof. dr. sc. Igor Sutlović

prof. dr. sc. Veljko Filipan

Zagreb, rujan 2023.

## **SAŽETAK:**

Strelovit napredak mobilne tehnologije i nastojanja da se potrošnja fosilnih goriva zamijeni obnovljivim izvorima energije višestruko su povećali potrebu za sustavima koji pohranjuju električnu energiju. Proizvodnja trenutno najnaprednijeg sustava, litij-ionske baterije, eksponencijalno i neodrživo raste, a čak ni ona više nije dostatna za rastuće potrebe novih tehnologija. Zato se posljednjih godina istražuju brojni alternativni sustavi. U ovom radu navedeni su principi djelovanja, prednosti i nedostaci nekoliko vrsta baterijskih sustava koji pokazuju potencijal da u skoroj ili daljoj budućnosti postanu alternativa litij-ionskim baterijama : natrijeve, magnezijeve, cinkove, kalijeve, kalcijeve i aluminijske baterije.

**Ključne riječi:** baterije, litijeve baterije, alternative litijevim baterijama, elektrokemijska energija

**ABSTRACT:**

The rapid progress of mobile technology and efforts to replace the consumption of fossil fuels with renewable energy sources have significantly increased the need for energy storage systems. The production of the currently most advanced system, lithium-ion battery, is exponentially and unsustainably growing, and is no longer sufficient for the growing demands of new technologies. Therefore, in recent years, numerous alternative systems have been explored. This paper presents the principles of operation, advantages and disadvantages of several types of battery systems that show the potential to become alternatives to lithium-ion batteries in the near or distant future: sodium, magnesium, zinc, potassium, calcium and aluminum batteries.

**Keywords:** batteries, lithium batteries, alternatives to lithium batteries, electrochemical energy

## SADRŽAJ:

<b>1. UVOD</b> .....	<b>1</b>
<b>2. OPĆI DIO</b> .....	<b>3</b>
2.1. POHRANA ELEKTROKEMIJSKE ENERGIJE .....	3
2.1.1. Elektrokemijske reakcije .....	3
2.1.2. Galvanski članak .....	3
2.1.3. Baterije .....	5
2.1.4. Tehničke specifikacije baterija .....	7
2.2. LITIJEVE BATERIJE .....	9
2.2.1. Prednosti litijevih baterija .....	9
2.2.2. Nedostatci litijevih baterija .....	11
2.3. NATRIJEVE BATERIJE .....	12
2.3.1. Natrij-ion baterije .....	12
2.3.2. Natrij-sumpor baterije .....	16
2.4. MAGNEZIJEVE BATERIJE .....	18
2.5. CINKOVE BATERIJE .....	20
2.5.1. Cink-ion baterije .....	20
2.5.2. Cink-zrak baterije .....	21
2.6. KALIJEVE BATERIJE .....	23
2.6.1. Kalij-ion baterije .....	23
2.7. ALUMINIJEVE BATERIJE .....	25
2.7.1. Aluminij-ion baterije .....	25
2.7.2. Aluminij-zrak baterije .....	26
2.8. KALCIJEVE BATERIJE .....	28
<b>3. ZAKLJUČAK</b> .....	<b>30</b>
<b>4. LITERATURA</b> .....	<b>32</b>

## 1.UVOD

Baterije pronalazimo u mnogim elektroničkim uređajima kojima se danas služimo. One će biti ključna komponenta gotovo svih nadolazećih tehnologija u području mobilne elektronike i pohrane energije za kućnu ili industrijsku upotrebu.

1980. godine, John B. Goodenough razvio je litijsku bateriju, koja se u početku koristila za posebne namjene u industrijama koje su tu novu tehnologiju sebi mogle i priuštiti, kao npr. za potrebe vojske.

Komercijalni uspjeh litij-ionska baterija doživljava devedesetih godina prošlog stoljeća, omogućivši pravu revoluciju u području digitalne elektronike. Komercijalizacija za koju je trebalo desetak godina plod je intenzivnih istraživanja i napretka u raznim granama znanosti.

Poboljšanje performansi litij-ionske baterije kroz godine omogućilo je proizvodnju sve sofisticiranijih mobilnih elektroničkih uređaja. I dok je godinama služila kao pogon, danas je ona limitirajući faktor u razvoju novih tehnologija. Od osobnih uređaja kao što su pametni telefoni i satovi, preko električnih prijevoznih sredstava i pohrane energije za kućnu ili industrijsku upotrebu, litij-ionska baterija više ne može zadovoljiti rastuće zahtjeve za boljim izvedbama.

Osobni mobilni predmeti današnjice zahtijevaju baterije većeg kapaciteta i manje mase. Puni potencijal obnovljivih izvora energije poput solarne i energije vjetra ne može se iskoristiti bez adekvatnog skladištenja, potrebne su dugotrajne i izdržljive baterije ogromnih kapaciteta. Nužna su i poboljšanja u području sigurnosti baterije koja mora biti upotrebljiva u širokom rasponu uvjeta. [1-3]

Litij-ionske baterije postale su problematične i zbog komponenti od kojih se izrađuju, točnije dobave istih. Tu se u obzir moraju uzeti ekonomski, politički, ekološki i socijalni faktori. Litij je trenutno moguće iskopati u samo nekoliko država u svijetu, što znači da je globalna industrija ovisna o malom broju izvoznika. Zbog velikog značaja kojeg iskapanje litija ima za te države, one se nerijetko susreću sa optužbama za zanemarivanje posljedica na ljude i okoliš. Jedna od najčešće korištenih litijevih baterija je NMC- Nikal Mangan Kobalt baterija. Oko 70% kobalta koji se koristi u za proizvodnju baterija dolazi iz Demokratske Republike Kongo, druge po redu Afričke države po broju ekstremno siromašnih stanovnika. Istraživanja su pokazala zabrinjavajuće uvjete rada u rudnicima u Kongu kao i brojne slučajeve prisilnog i dječjeg rada. [4-6]



Europski parlament izglasao je zabranu prodaje automobila na dizelski i benzinski pogon od 2035. Tim se zakonom želi potaknuti brži prelazak na električne automobile zbog štetnog utjecaja kojeg motori s unutrašnjim izgaranjem imaju na klimatske promjene.[7] Potreba za litijem i ostalim komponentama baterija drastično će porasti. Same litijeve baterije koje se trenutno koriste u električnim automobilima zasad ne mogu konkurirati motorima s unutrašnjim izgaranjem u mnogim segmentima. Manji domet i značajno duže vrijeme punjenja najočitije su slabosti električnih vozila današnjice.

Uzimajući u obzir sve navedene probleme, jasno je da za novu revoluciju mobilne električne tehnologije treba pronaći nove načine pohrane energije. Posljednjih godina brojni znanstvenici rade na poboljšanju litij-ionske baterije kao i na pronalasku alternativnih materijala koji bi omogućili bolje izvedbe baterija, bili društveno prihvatljivi i naravno ekonomični.

## **2. OPĆI DIO**

### **2.1. POHRANA ELEKTROKEMIJSKE ENERGIJE**

#### **2.1.1. Elektrokemijske reakcije**

Tok slobodnih elektrona predstavlja električnu struju. Razlika električnih potencijala, tj. rad koji elektroni obave gibajući se kroz električno polje od mjesta gdje se nalaze u višku do mjesta gdje ih nedostaje naziva se električnom energijom. Elektrokemijskim reakcijama nazivaju se reakcije koje se odvijaju na račun utroška električne energije ili služe kao njezin izvor. Za razliku od kemijskih redoks reakcija, u elektrokemijskim redoks reakcijama prijelaz elektrona je usmjeren te ne smije doći do izravnog kontakta među reaktantima. Dok se kod kemijskih reakcija elektroni izmjenjuju između dviju ionskih vrsta u istoj fazi, pri čemu se jedna vrsta oksidira a druga reducira, u elektrokemijskim reakcijama elektroni se „injektiraju“ ili „izvlače“ iz druge faze u kojoj se nalaze u slobodnom gibanju.

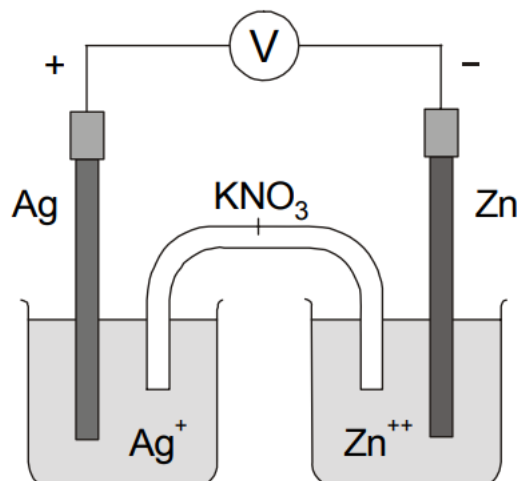
#### **2.1.2. Galvanski članak**

Uzajamno djelovanje elektriciteta i tvari u užem smislu odvija se u elektrokemijskim sustavima. Elektrokemijska ćelija sastoji se od tri dijela: katode, anode i ionskog vodiča. Katoda i anoda su elektrode, tj. elektronski vodiči metalnog ili poluvodičkog karaktera. Kroz ionski vodič koji ih razdvaja elektricitet se provodi pomoću iona.

Na anodi se odvija proces oksidacije, a na katodi proces redukcije molekulskih i ionskih vrsta. Neki elektrokemijski sustavi pokazuju tendenciju da spontano na jednoj elektrodi stvaraju višak a na drugoj manjak elektrona. Taj proces odražava se kao razlika električnih potencijala na dvjema elektrodama i sustav može djelovati kao spremnik kemijske i izvor električne energije. Električna energija dobiva se pretvorbom kemijske odvijanjem redoks reakcija na elektrodama. Takav sustav naziva se galvanski članak.

Budući da se spontanom oksidacijom na anodi stvara višak elektrona ona je negativan kraj sustava, a katoda na kojoj se elektroni troše pozitivan kraj.

Princip rada galvanskog članka može se objasniti na primjeru Ag-Zn članka s elektrolitnim mostom.

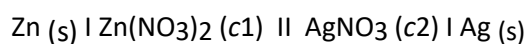


Slika 2.1.2. Skica Ag-Zn članka s elektrolitnim mostom [8]

Dva polučlanka povezana su elektrolitnim mostom napunjenim koncentriranom otopinom soli koja ima isti prijenosni broj za katione i anione. U prvom polučlanku srebrna elektroda uronjena je u otopinu srebrova nitrata, a u drugom polučlanku cinkova elektroda nalazi se u otopini cinkovih iona. Razlika potencijala između metalnih elektroda čini napon galvanskog članka, a pokazuje tendenciju prijelaza elektrona s cinkove metalne elektrode na ione  $\text{Ag}^+$  u otopini srebrova nitrata, tj. tendenciju odvijanja redoks reakcije na kojoj se temelji članak. Ta razlika potencijala elektroda dobije se tako da se od potencijala katode oduzme potencijal anode:

$$E_{\text{ČLANKA}} = E_{\text{katode}} - E_{\text{anode}}$$

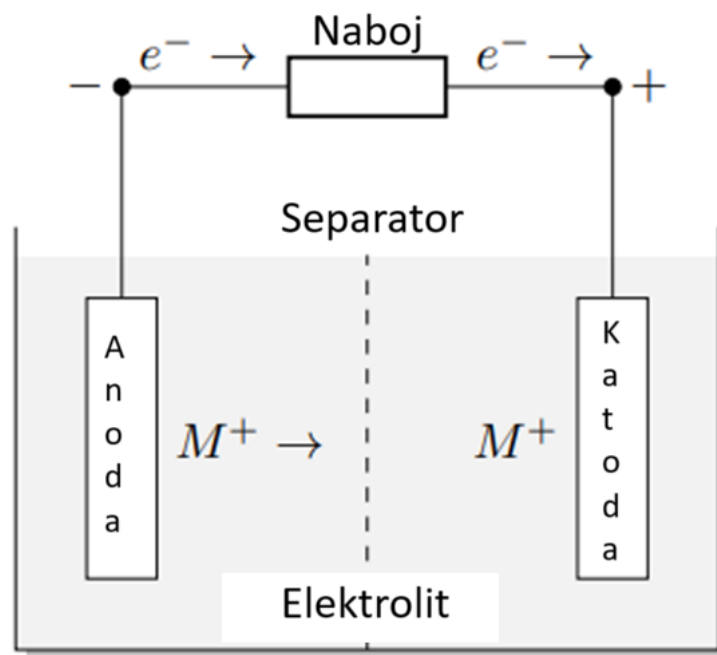
Prema preporuci IUPAC-a u shematskom izrazu galvanskog članka lijevo je prikazana elektroda na kojoj se odvija oksidacija (anoda) a desno elektroda na kojoj se odvija redukcija (katoda):



Uspravna crta predstavlja granicu faza, a dvije uspravne crte u sredini elektrolitski most. [8]

### 2.1.3. Baterije

Baterija je jedan ili sustav više galvanskih članaka spojenih paralelno ili serijski. Budući da se u baterijama kemijska energija elektrokemijski pretvara u električnu, one za razliku od motora s unutrašnjim izgaranjem nisu ograničene Carnotovim zakonom, što znači da mogu ostvariti bolju iskoristivost kod pretvorbe energije.[9]



Slika 2.1.3. Shematski prikaz baterije prilikom pražnjenja [10]

Na slici su prikazane osnovne komponente baterije:

- Baterijske elektrode u praktičnoj primjeni većinom su kompleksni kompoziti prašaka aktivnih komponenti, vodljivog razrjeđivača (prašak metala ili ugljika) i polimernog veziva. Često su porozne kako bi se povećala površina za reakciju. Anoda za baterijski sustav mora biti efikasan reducens, dobro vodljiva, stabilna i ekonomski isplativa. Tipično korišteni materijali su litij, cink i olovo. Katoda mora biti dobar oksidans, vodljiva, sigurna, ekonomična i postizati koristan radni napon. Za njenu izradu često se koriste litij kobalt oksid, manganov dioksid i olovov oksid. Najpovoljnije kombinacije katode i anode su one koje će rezultirati visokim naponom ćelije, velikim kapacitetom i pritom biti lagane.

- Separator je fizička barijera umetnuta između katode i anode kako bi se preveniralo dodirivanje elektroda koje bi dovelo do kratkog spoja. U tom slučaju sva bi se energija oslobodila unutar baterije u obliku topline. Separatori dolaze u obliku gel elektrolita ili mikro poroznih inertnih materijala ispunjenih elektrolitom. Separatori moraju biti propusni za elektrolit tj. ione i inertni u okolišu baterije.
- Elektrolit mora biti ionski vodljiv ali ne smije biti elektronski vodljiv, jer će u protivnom doći do kratkog spoja. Ne smije reagirati sa materijalima od kojih su izrađene elektrode te mora biti siguran i stabilan sa promjenom temperature. Elektroliti su najčešće vodene otopine soli jakih kiselina i baza, ali mogu doći i u čvrstom stanju.[9,11]

Baterije dolaze u različitim oblicima i konfiguracijama ovisno o namjeni. Materijali za izradu spremnika u kojima su smještene ćelije biraju se ovisno o sastavu elektroda i elektrolita, tj. kemijskoj reakciji koja se odvija i produktima koji nastaju. Staklo, guma i plastika poželjni su materijali u baterijama visokog napona koji uništava metale. Metalni spremnici koriste se za baterije u kojima postoje hlapljive komponente. Neke se baterije moraju zapečatiti za sigurnu i efikasnu upotrebu, dok se na drugima ugrađuju ventili koji omogućuju izlaz plinovima koji su nastali u bateriji i/ili protok vanjskih plinova kroz bateriju.[2]

Baterije se mogu podijeliti u tri osnovna tipa:

- Primarne su jednokratne baterije koje se nakon pražnjenja ne mogu ponovno napuniti. Karakterizira ih jednostavnost, niska cijena, mala masa i velika gustoća energije pa se često koriste za napajanje jednostavnih prijenosnih elektroničkih uređaja.
- Sekundarne se baterije nakon pražnjenja mogu vratiti u prvobitno stanje tako da se kroz njih pusti struja obrnutog smjera od struje pražnjenja. U odnosu na primarne baterije imaju manju gustoću energije i veću brzinu pražnjenja. Mogu se koristiti kao prijenosne baterije u mobilnim elektroničkim uređajima ili kao spremnici energije koji zaprimaju energiju od nekog primarnog izvora i distribuiraju je po potrebi.

- Baterije za specijalne namjene zbog različitih faktora poput cijene ili utjecaja na okoliš nisu pogodne za komercijalnu upotrebu, već se koriste za potrebe vojske, medicine i sličnih sektora. To mogu biti rezervne baterije, izvedene tako da u neaktivnom stanju mogu potrajati dugo vremena pri različitim uvjetima.[9,11]

#### 2.1.4. Tehničke specifikacije baterija

Efikasnost baterije za određenu namjenu opisuje se različitim svojstvima:

- Napon [V] : razlika potencijala između dvije elektrode u ćeliji, tj. količina električnog potencijala ćelije.
- Kapacitet [Ah]: mjera za količinu električne energije izražene u Ah koja se u bateriju može pohraniti punjenjem ili dobiti iz nje pražnjenjem. Ako pretpostavimo da se baterija prazni pri konstantnoj jakosti struje kapacitet se može izraziti kao:

$$C_{Ah} = I \times \Delta t \text{ [Ah]}$$

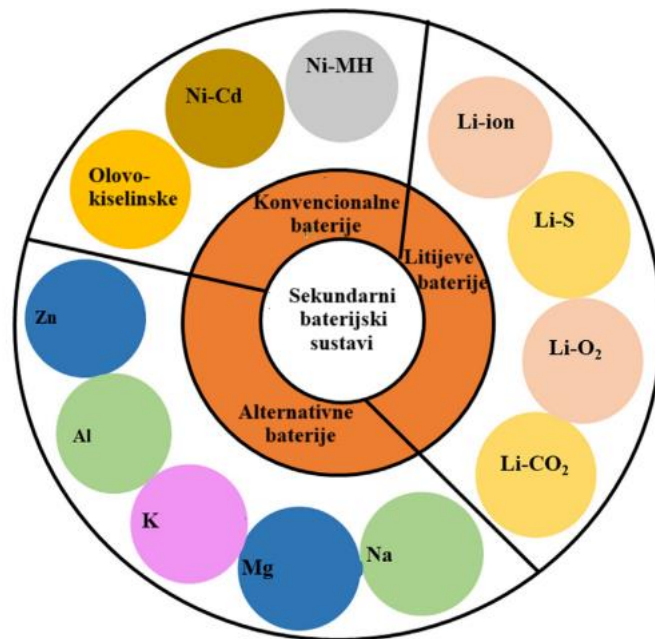
Osim struje pražnjenja na kapacitet baterije utječe temperatura, gornja granica napona i povijest baterije (prethodno korištenje baterije).

- Specifična energija [Wh/kg]:količina energije pohranjene u bateriji po jedinici mase, gravimetrijska gustoća energije.
- Gustoća energije [Wh/L]: količina energije pohranjene u bateriji po jedinici volumena, volumetrijska gustoća energije.
- Specifična snaga [W/kg]: generirana snaga po jedinici mase.
- Gustoća snage [W/L]: generirana snaga po jedinici volumena.

- Broj ciklusa: broj ciklusa punjenja i pražnjenja kroz koje baterija može raditi i pritom zadovoljavati postavljene kriterije performansi.
- C-stopa (C-rate): relativna veličina koja govori o tome koliko se brzo baterija može napuniti ili isprazniti. Ako baterija kapaciteta 1Ah ima stopu pražnjenja 1C, ona će na sat vremena davati struju jakosti 1A. Ako ima stopu punjenja 1C, to znači da se u sat vremena baterija može napuniti od 0-100%.
- Samopražnjenje: postupno smanjivanje stupnja napunjenosti baterije kada se ona ne koristi. [2,11,12,13]

## 2.2. LITIJEVE BATERIJE

Za raspravu o njenim alternativama polazna baterija za usporedbu je litijeva baterija. Zbog velike elektropozitivnosti litij u elektrokemijskim reakcijama lako dijeli svoje elektrone. Kao najlakši metal u periodnom sustavu ima dobra gravimetrijska svojstva koja su ključan faktor u mobilnoj elektronici. [13] Litijeve baterije uglavnom dolaze u obliku litij-ionskih (Li-ion), litij-sumpornih (Li-S), litij-kisikovih (Li-O<sub>2</sub>) i litij-ugljkov dioksid (Li-CO<sub>2</sub>) baterija. Zbog svojih superiornih karakteristika Li-ion baterije najčešće su korištene litijske baterije. Katoda im je tipično izrađena od metalnih oksida poput LiCoO<sub>2</sub>, a anoda od grafita i drugih materijala na bazi ugljika. Nadilazeći ograničenja konvencionalnih baterija poput olovno-kiselinske, nikal-kadmijске i nikal-metal-hidridne od svoje komercijalizacije litij ionska baterija dominira u tehnologijama pohrane i distribucije električne energije. [15]



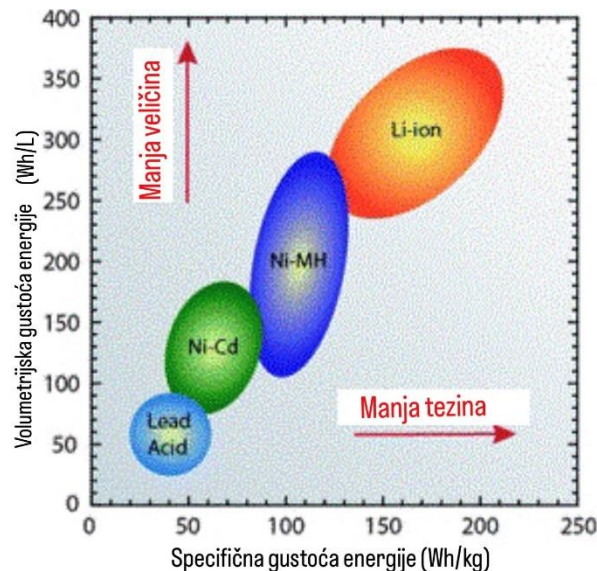
Slika 2.2. Neke od postojećih i nadolazećih sekundarnih baterija [15]



### 2.2.1. Prednosti litijevih baterija

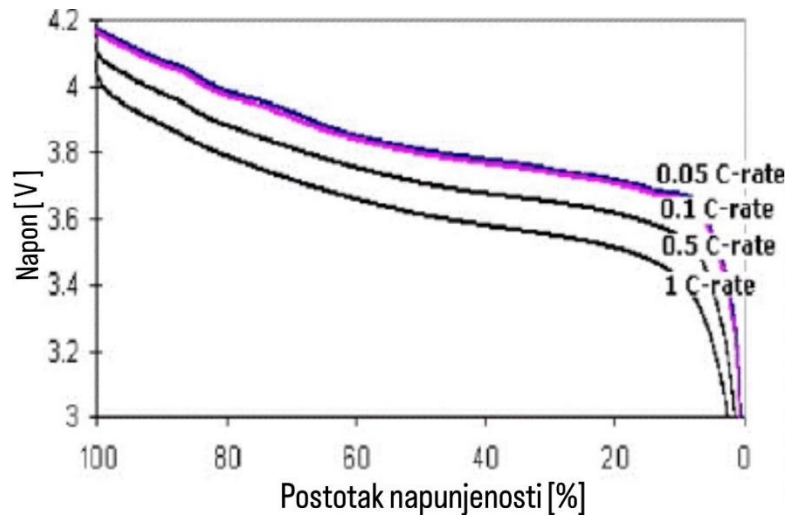
Brojne prednosti čine je idealnom za komercijalne i industrijske primjene:

- Visok napon od otprilike 4 V ovisno o vrsti katode. Većina drugih češće korištenih primarnih baterija postiže napon od oko 1.5 V. Viši napon omogućuje smanjivanje broja potrebnih ćelija u bateriji.
- Velike vrijednosti specifične energije (100-265 Wh/kg) i gustoće energije (250-670 Wh/L)



Slika 2.2.1. Dijagram gustoće energije i specifične energije konvencionalnih vrsta baterija [16]

- Rad u širokom rasponu temperatura. Velik broj litij-ionskih baterija funkcionira na temperaturama između 70°C i -40°C, dok su neke sposobne funkcionirati i u znatno ekstremnijim uvjetima (150°C ili -80°C).
- Velika gustoća snage [W/L], moguć rad pri velikim iznosima jačine struje.
- Ravna krivulja pražnjenja, tj. konstantan napon i otpor kroz vrijeme pražnjenja.



Slika 2.2.1. Krivulja pražnjenja litij-ionske baterije pri različitim brzinama pražnjenja [17]

- Niska razina samopražnjenja koja omogućava dug vijek trajanja baterije. Vijek trajanja ovisi o uvjetima u kojima je baterija pohranjena, pri sobnoj temperaturi baterija se neće značajno samoprazniti 10 godina. [ 9,16, 17]

## 2.2.2. Nedostatci litijevih baterija

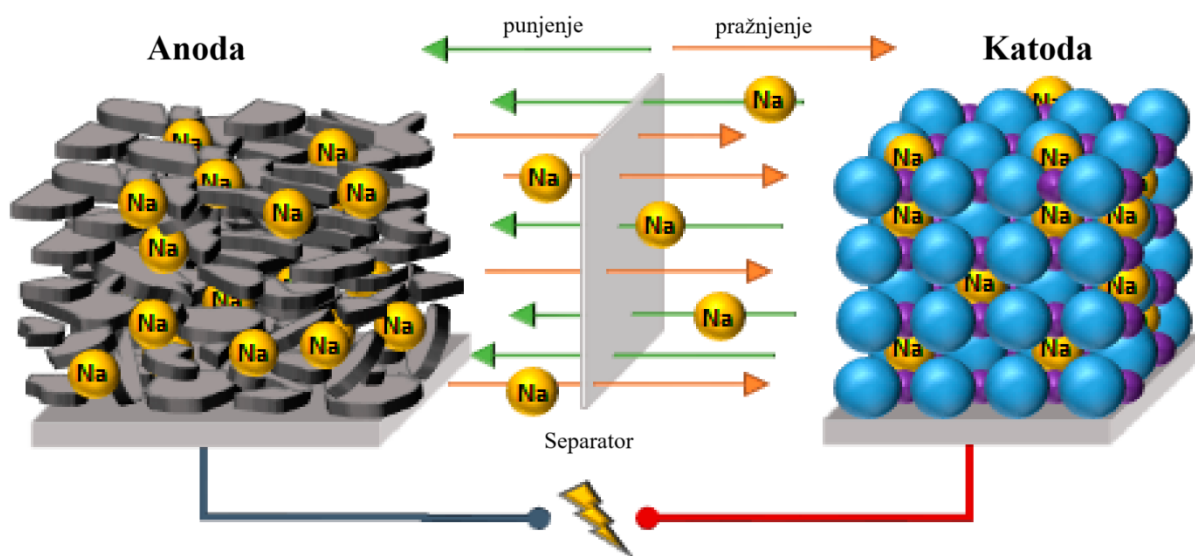
Problematika litij ionskih baterija današnjice leži u činjenici da su one gotovo dosegnule maksimume svojih teoretskih kapaciteta i da ni ti maksimumi ne mogu zadovoljiti rastuće potrebe novih tehnologija, primjerice kod baterija sa Li-C anodom kapaciteta 370 mA/g. Litij sumporne (Li-S) baterije zbog sumporne katode imaju veće teorijske kapacitete. Međutim, u usporedbi s katodama od metalnih oksida pokazuju smanjenu stabilnost i trajanje ciklusa. Također, da bi se iskoristio veliki kapacitet sumpornih katoda potrebne su anode velikih specifičnih kapaciteta, poput čistog litija (3861 mAh/g). Takvi baterijski sustavi mogu biti jako nestabilni i opasni za korištenje. I kod baterija s Li-C anodama znalo je dolaziti do termičkog pobjega, koji može rezultirati katastrofalnim posljedicama. Korištenjem anoda od čistog litija vjerojatnost takvog ishoda se povećava. Brojne istraživačke skupine rade na unaprjeđenju litijevih baterija kako bi im se poboljšale performanse i povećala sigurnost, no čak i tada ostaje problematika u vidu dobave litija spomenute u uvodu. Zbog toga se radi na pronalasku alternative za litij u sustavima za pohranu električne energije.

## 2.3. NATRIJEVE BATERIJE

Natrij se u prirodi nalazi u 1000 puta većoj količini od litija. U velikim količinama nalazi se u morskim vodama ali i u Zemljinoj kori. Zbog velike rasprostranjenosti i niske cijene baterije na bazi natrija razmatraju se kao alternative za litijeve baterije.

### 2.3.1. Natrij-ion baterije

Natrij-ionske baterije funkcioniraju po jednostavnom principu. Tijekom punjenja dolazi do oksidacije na katodi uz gubitak elektrona i izdvajanje natrijevih iona. Natrijevi se ioni istovremeno kroz elektrolit gibaju do anode, na kojoj izazivaju redukciju uz umetanje natrijevih iona. Elektroni se vanjskom vezom gibaju do anode.

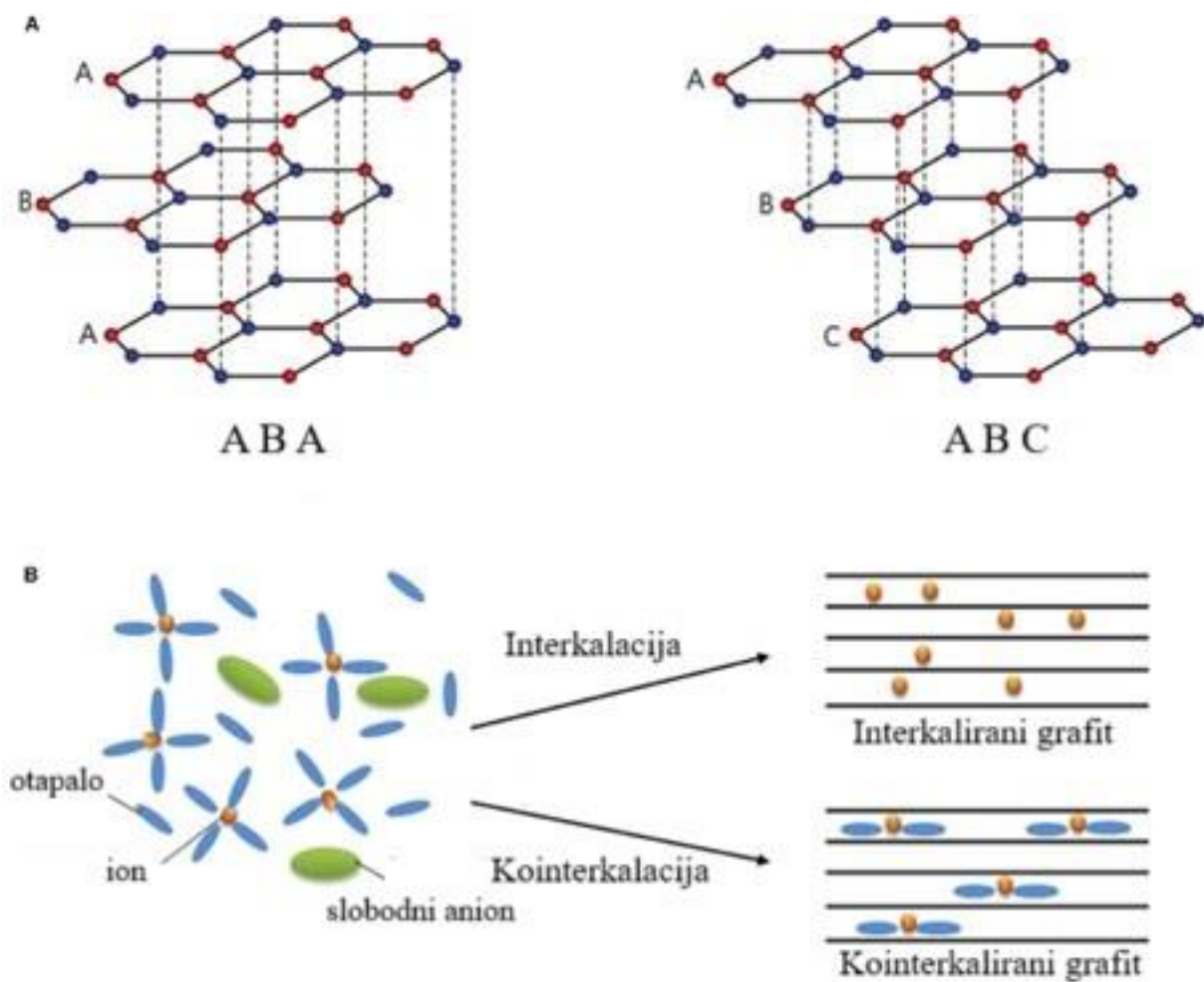


Slika 2.2.1. Princip rada natrij-ion baterija [17]

Najčešće istraživani materijali za katode natrijevih baterija su metalni oksidi  $\text{NaMO}_2$  ( $M=\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Cr}$  itd.). Ove okside odlikuje slojevita struktura u koju se natrijevi ioni mogu reverzibilno umetati. Prilikom pražnjenja metali se reduciraju a natrij umeće u slojeve materijala:



Istraživanja se provode i na polianionskim i organskim spojevima koji su posebno privlačni zbog mogućnosti modifikacije strukture i funkcionalnih grupa u svrhu poboljšanja performansi. Polianionski spojevi sastoje se od prijelaznog metala vezanog ionskom vezom za tetraedarsku anionsku skupinu  $(\text{XO}_4)^{n-}$ ,  $X = \text{S}$ ,  $\text{P}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{W}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{Mo}$ ). Umetanje natrijevih iona može se odvijati mehanizmom interkalacije. Interkalacijski mehanizam podrazumijeva popunjavanje praznih prostora unutar atomskih slojeva nekog materijala ionima drugog materijala. Taj je mehanizam bio osnova za komercijalni uspjeh litij-ionskih baterija jer je omogućio interkalaciju litijevih iona u grafitne anode. Međutim, zbog lokalnih interakcija između  $\text{Na}$  iona i slojeva grafita koje destabiliziraju novonastali spoj količina natrijevih iona koja se može reverzibilno interkalirati je mala. Zato se donedavno smatralo da se klasične grafitne anode korištene u litij-ionskim baterijama ne mogu koristiti u natrijevim baterijama. Rađena su istraživanja na brojnim materijalima na bazi ugljika poput ugljikovih mikrosfera i čađe koji su pokazali potencijal za komercijalizaciju. Danas se mehanizam interkalacije ponovno istražuje kako bi se povećala količina interkaliranih iona i mehanizam primijenio na druge materijale. Tako se došlo do alternativne kointerkalacije kojom se insertiraju solvatirani ioni. Kointerkalacija omogućuje umetanje natrijevih ali i drugih iona poput litijevih, kalijevih, magnezijevih i kalcijevih u grafit, što se donedavno smatralo termodinamički neizvedivim. Grafit se sastoji od heksagonalnih ABA ili romboedarskih ABC slojeva ugljika u obliku saća vezanih slabim van der Waalsovima silama. Ioni se mogu interkalirati u slojeve tvoreći grafitne interkalacijske spojeve (GICs).

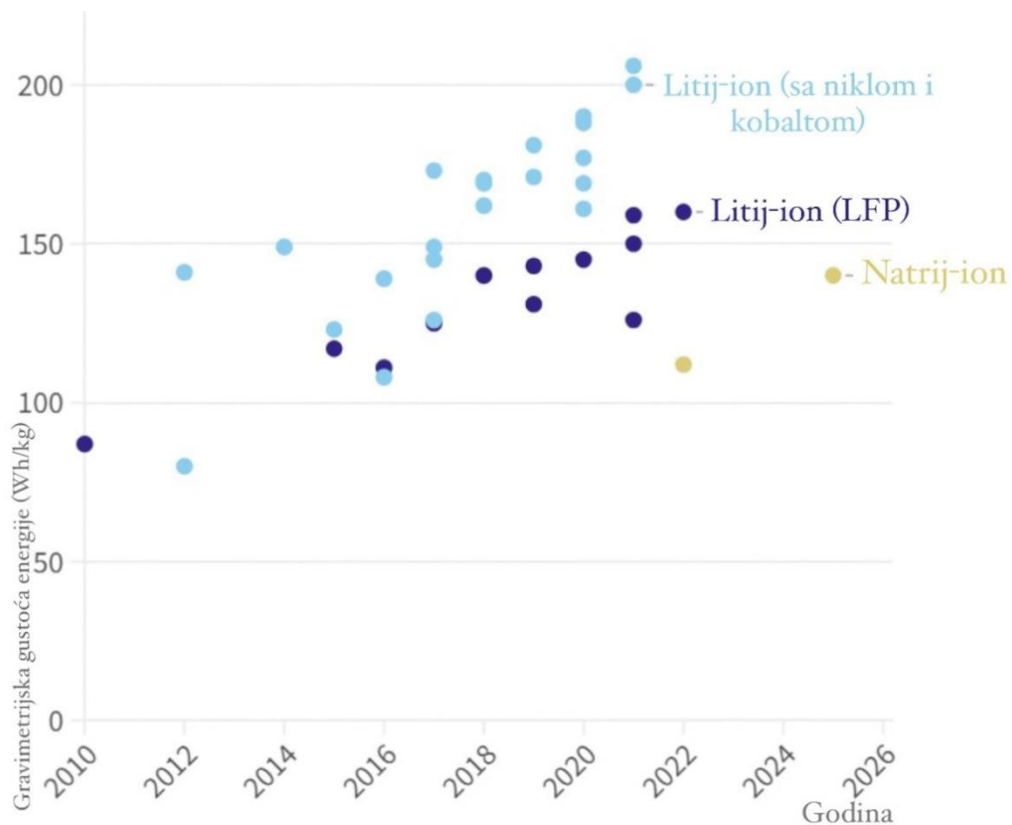


Slika 2.2.1. A) Shematski prikaz grafitnih struktura i B) koordinacijskih struktura u elektrolitu u interkaliranom i kointerkaliranom grafitu. [20]

Zbog veličine natrijevih iona može doći do pretjerane ekspanzije prilikom interkalacije, što predstavlja sigurnosni rizik kod korištenja natrijevih baterija. Određeni metalni oksidi i kompozitni materijali pokazali su se dobrima u umanjenju efekata ekspanzije, poput  $\text{Na}_x\text{MnO}_2$  koji imaju kapacitete do 200 mAh/g. Natrijevi ioni mogu se reverzibilno interkalirati u materijal i pritom zadržati većinu kapaciteta.

Natrij-ionske imaju napon sličan litij-ionskim baterijama zbog sličnih redoks potencijala ( $E_{\text{Na}^+/\text{Na}} = -2,71 \text{ V}$ ;  $E_{\text{Li}^+/\text{Li}} = -3,04 \text{ V}$ ). Principi rada natrij-ion i litij-ion baterija jako su slični i mnoge tehnologije i materijali korišteni u litij-ion baterijama mogu se primijeniti u natrij-ionskim. Sve ovo bi značajno olakšalo tranziciju na novi tip baterije.

Unatoč značajnom napretku proteklih godina ostaju problemi doručivanja anodnih i katodnih materijala za komercijalnu upotrebu. Budući da je natrij oko tri puta teži od litija, glavni problem ostaje mala specifična energija, tj. gravimetrijska gustoća energije [Wh/kg]. Zato je malo vjerojatno da će se u skorijoj budućnosti natrij-ionske baterije koristiti u svrhe u kojima je težina odlučujući faktor, poput električnih automobila. Međutim, ove baterije imaju potencijal za pohranu velikih količina energije iz električne mreže. [15,19,20]



Slika 2.3.1. Gravimetrijske gustoće energije za različite vrste baterija kroz godine i predviđanje za 2025. godinu za natrij-ionske baterije [21]

### 2.3.2. Natrij-sumpor baterije

M-S (metal sumporne) baterije također su predmet brojnih istraživanja posljednjih godina zbog obećavajućih performansi. Zahvaljujući sumpornoj katodi imaju potencijal za velike kapacitete. Sve M-S baterije slijede sličan mehanizam konverzije u kojemu se sumpor reducira na katodi i tvori kompleks sa metalnim ionima iz otopine elektrolita. Neki od metala korištenih u M-S baterijama su litij, aluminij, magnezij i natrij.

Tipična natrij-sumporova baterija koristi tehnologiju otopljenih soli pri visokim temperaturama od otprilike 300 °C. Elektrolit je čvrsti keramički natrij, a otopljeni natrij i sumpor koriste se kao negativna i pozitivna elektroda. Ove baterije imaju veliku gustoću energije i velik broj ciklusa (4500). Sumporna katoda teoretskog kapaciteta od 1672 mAh/g spojena u ćeliju sa natrijevom anodom daje zadovoljavajući napon ćelije od približno 2 V. Ove baterije zahtijevaju rad na visokim temperaturama kako bi se održalo otopljeno stanje natrija i sumpora i olakšao transport natrijevih iona kroz elektrolit, međutim visoka temperatura i otopljeno stanje natrija i sumpora ograničavaju primjenu i predstavljaju sigurnosni rizik.

RT (*room temperature*) Na-S baterija funkcionira i pri temperaturama nižim od 100 °C.

Sastoje se od anode na bazi natrija, katode na bazi sumpora i elektrolita koji omogućuje prijelaz natrijevih iona između anode i katode. Anode su često izrađene od natrija ili njegovih legura. Testirane su katode od metalnih sulfida, spojeva ugljika i sumpora ili organskih spojeva. Metalni sulfidi omogućuju reverzibilne reakcije natrijevih iona i sumpora, održavajući kapacitet i cikličku stabilnost. Tijekom pražnjenja natrijevi ioni kroz elektrolit migriraju od anode do katode, na kojoj se odvija kemijska reakcija između sumpora i natrijevih iona koji tvore natrijev polisulfid.

Neke od poteškoća RT Na-S baterija su slaba vodljivost elementarnog sumpora, značajne promjene volumena kod punjenja i pražnjenja, migriranje polisulfida i rast dendrita. Migriranje polisulfida (*polysulfide shuttle*) podrazumijeva otapanje nastalih polisulfida u elektrolitu, njihovo migriranje do negativne anode i redukciju što dovodi do gubitka sumpora u bateriji tokom vremena, čime opada efikasnost i kapacitet baterije. Na metalnim anodama često dolazi do nastajanja metalnih dendrita koji mogu probiti separator, doći do katode i rezultirati kratkim spojem.

RT Na-S baterije krutog stanja (*solid state battery*) sljedeći su korak u razvoju Na-S baterija. Kruti elektroliti preveniraju otapanje i migraciju polisulfida. Iako se u početku vjerovalo da će također spriječiti prolazak dendrita kroz separator, istraživanja su pokazala drugačije, tj.

metalni dendriti mogu penetrirati i kroz krute elektrolite. Problem predstavlja i reaktivnost natrija i većine istraženih krutih elektrolita što dovodi do nestabilnosti ćelije. Ovi problemi nastoje se riješiti korištenjem različitih natrijevih legura umjesto čistog natrija. Sumpor pri sobnoj temperaturi ima slabu električnu i ionsku vodljivost, pa se u katodama mora koristiti u manjim količinama, izmiješan sa ugljikom i čvrstim elektrolitom čime se smanjuje specifična gustoća. Da bi RT Na-S baterije krutog stanja postale komercijalno upotrebljive biti će potrebno pronaći optimalnu natrijevu leguru i materijal za katodu s većim udjelom sumpora. Takva bi baterija kao i natrij-ionska imala potencijal za primjenu u pohrani električne energije iz mreže. [15, 22, 23, 24]

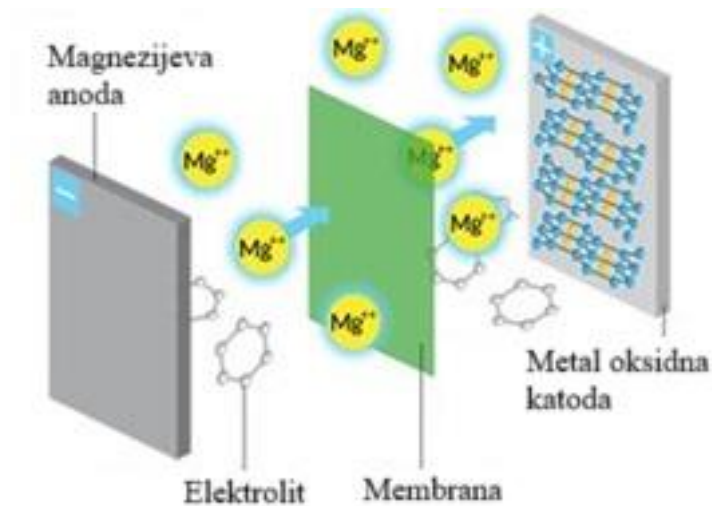


## 2.4. MAGNEZIJEVE BATERIJE

Magnezij-ion baterije privlačna su alternativa zbog rasprostranjenosti i relativno lake dobave magnezija ali i njenih performansi.

Tijekom pražnjenja na anodi dolazi do oksidacije i otpuštanja magnezijevih iona. Ioni kroz elektrolit putuju do katode gdje se ugrađuju u aktivne komponente. Istovremeno na katodi dolazi do redukcije, kemijska energija transformira se u električnu i elektroni iz anode putuju kroz vanjski električni krug. Baterija sadrži i odvodnik struje kojemu je glavna funkcija provođenje toka elektrona između aktivne tvari i vanjskih baterijskih terminala koji služe kao kontakti za trošilo ili punjač. Tradicionalni odvodnici su uglavnom metalne folije koje lako oksidiraju ili korodiraju stvarajući izolirajuće slojeve koji povećavaju otpor prijenosu elektrona. Integracijom odvodnika sa aktivnim tvarima, poboljšava se provodnost i performanse baterije. Nikal se pokazao kao dobar odvodnik struje za anode i katode u magnezijevim baterijama. Dovodjenjem vanjskog napona proces se može obrnuti, tj. baterija napuniti.

Jedna od prednosti magnezij-ionskih baterija je mogućnost korištenja metalnog magnezija za izradu anode, što omogućuje specifični kapacitet od 2205 mAh/g. Metalni magnezij stabilniji je od litija što ga čini sigurnijim za upotrebu u baterijama. Redoks potencijal od -2.37 V u teoriji omogućava visok napon baterije. Pokazuju i dobru volumetrijsku gustoću od 3833 mAh/cm<sup>3</sup>. U usporedbi s litij-ionskim baterijama manje su sklone stvaranju dendrita. Istraživanja u području anodnih materijala uglavnom su usredotočena na legure magnezija, poput legure magnezija i kositra ili bizmutovih nanokristala, koje bi mogle spriječiti nastanak pasivirajućih slojeva na površini anode. Neki od brojnih materijala istraživanih u svrhu izrade katoda su metalni selenidi, oksidi i sulfidi.



Slika 2.4. Shematski prikaz magnezijeve baterije sa anodom od legure kositra i magnezija i katodom od metalnog oksida. [27]

Uobičajeni mehanizam kod korištenja ovakvih materijala je interkalacija  $Mg^{2+}$  iona popraćena promjenom valencije metala u elektrodi. Velik problem kod magnezijevih baterija predstavlja sporost interkalacije zbog dvostruko nabijenih magnezijevih iona. Također, tijekom punjenja i pražnjenja baterije dolazi do opetovane velike promjene volumena. Ove probleme potrebno je prevladati da bi se ostvario puni potencijal magnezij-ionskih baterija.

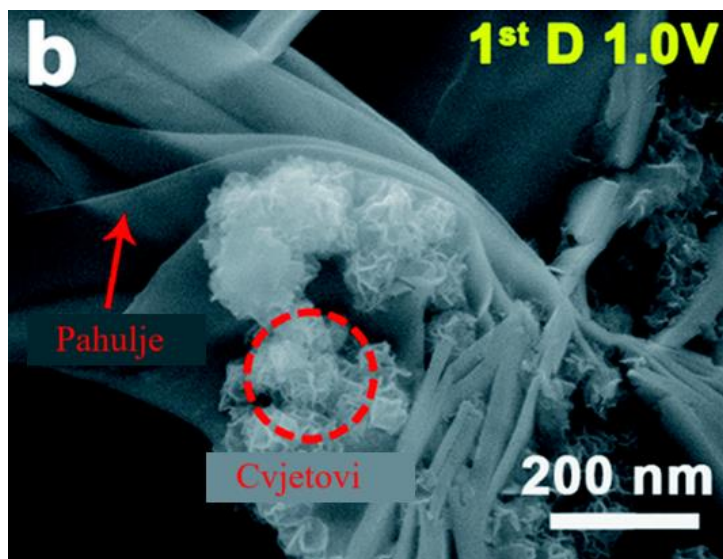
Iako su zbog svojih prednosti obećavajuća alternativa litij-ionskim baterijama, istraživanja magnezijevih baterija još su u ranoj fazi. [15,19,25,26]

## 2.5. CINKOVE BATERIJE

Iako mu specifični kapacitet ( $820 \text{ mAhg}^{-1}$ ) i redoks potencijal ( $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0.76 \text{ V}$ ) nisu veliki, cink ima nekoliko prednosti koje ga čine privlačnim materijalom za alternativne baterije. Rasprostranjenost u prirodi, ekonomičnost, netoksičnost, stabilnost te lakoća otapanja i taloženja u usporedbi s drugim istraživanim metalima poput primjerice, magnezija. U usporedbi sa magnezijevim i aluminijskim sekundarnim baterijama pokazuje i efektivnije punjenje sa vrlo malim samopražnjenjem.

### 2.5.1. Cink-ion baterije

Od dosada istraženih cinkovih baterija, cink-ionske baterije pokazuju najbolja svojstva. U usporedbi s litij-ionskim i konvencionalnim baterijama poput olovno-kiselinskih baterija, cink-ionske baterije sigurnije su za korištenje. Reverzibilnost otapanja i taloženja, velik volumetrijski kapacitet ( $5855 \text{ mAh/cm}^3$ ) i stabilnost anode pospešuju rad i sigurnost cink-ionskih baterija. Budući da je anoda od metalnog cinka jako stabilna, istraživanja u području cink-ionskih baterija uglavnom su usmjerena na katodne materijale i elektrolite. Češće korišteni materijali za izradu katoda su metalni oksidi i sulfidi, polianionski spojevi i spojevi na bazi ugljika. Metalni oksidi poput manganovih ili vanadijevih pohranjuju elektrone na različite načine. U vanadijevom oksidu  $\text{Zn}^{2+}$  ioni interkaliraju se u rešetku, dok manganovi oksidi slijede mehanizam kemijske konverzije. Dolazi do nastanka velikih pahulja cink sulfat hidroksid hidrata ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) na nano cvjetovima  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Metalni sulfidi slijede mehanizam interkalacije ili kompleksnije mehanizme, ovisno o konkretnom sulfidu. Polianionske Zn-ion baterije zasad koriste samo vanadijeve fosfate koji slijede interkalacijski mehanizam sličan onome u Na-ion polianionskim baterijama. Katode na bazi ugljika rade na principu „ljudljačke“ (*rocking chair*) koji se temelji na interkalacijskim reakcijama iona na obje elektrode. Budući da se funkcionalne skupine na ugljiku oksidiraju i reduciraju tijekom punjenja i pražnjenja i tako pohranjuju dodatni naboj, njihovim dodavanjem može se povećati kapacitet. Istraživanja različitih elektrolita pokazuju da su neutralni do blago kiseli elektroliti (pH 3,6 – 6,0) povoljniji od bazičnih jer umanjuju rast dendrita i nastanak nepovratnih nusprodukata poput ZnO.

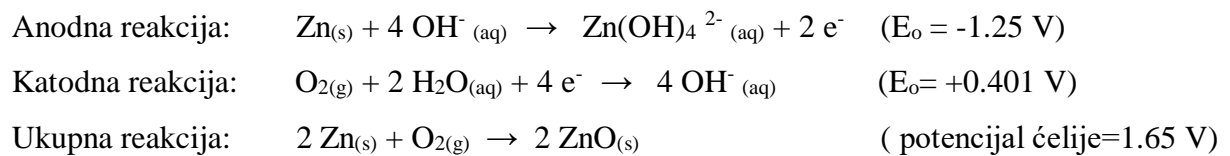


Slika 2.5.1. SEM fotografija  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  nano cvjetova nakon pražnjenja na kojoj su vidljive velike pahulje  $\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . [19]

Unatoč prednostima po pitanju sigurnosti i ekonomične dobave koje ih čine pogodnima za pohranu velikih količina energije iz električne mreže, problemi poput malog napona i potencijala, stvaranja cinkovih dendrita i nepoželjnih produkata, moraju se prevladati kako bi cink-ionske baterije mogle konkurirati litijevim. [15, 19, 28]

## 2.5.2. Cink-zrak baterije

Cink-zrak baterije koriste reakciju između cinka i zraka iz okoline kako bi generirale električnu energiju, a datiraju još iz 19. stoljeća. Njihova je glavna odlika održivost, budući da koriste jeftine i rasprostranjene sirovine, a pritom imaju veliku specifičnu gustoću energije. Osnovni dijelovi cink-zrak baterije su cinkova anoda, zračna katoda i elektrolit, obično kalijev hidroksid. Tijekom pražnjenja cink se na anodi oksidira i tvori cinkatne ione. Na katodi, kisik reagira sa vodom tako da kroz difuzijski sloj iz zraka prelazi u elektrolit i tvori hidroksidne ione u reakciji redukcije:



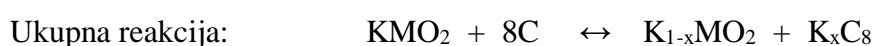
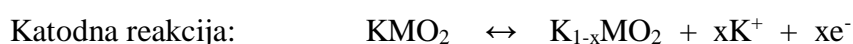
Cink-zrak baterije imaju problem sa velikom promjenom volumena cinkove anode, korozijom, rastom dendrita i sporim razvijanjem vodika. Kako bi se spriječila korozija, u elektrode i elektrolit dodaju se razni aditivi poput žive olova i bizmuta. Problem dendrita može se umanjiti povećanjem površine elektroda i korištenjem laminiranih separatora. Primarne cink-zrak baterije već se naveliko koriste u slušnim aparatima i sličnim medicinskim pomagalicama, željezničkim signalizacijskim sustavima i u vojnoj industriji. Specifična energija uglavnom im varira između 400 i 450 Wh/kg a gustoća energije između 1200 i 1400 Wh/L. Sekundarne cink-zrak baterije još nisu uspješno komercijalizirane jer zasad mogu postići tek manji broj ciklusa. [15, 29]

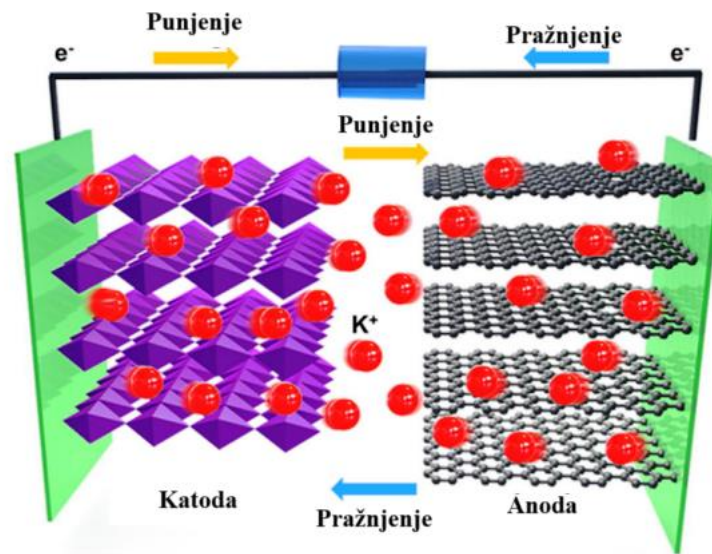
## 2.6. KALIJEVE BATERIJE

Budući da su oba dio grupe alkalijskih metala, kalij i litij imaju slična kemijska svojstva. Kalij tako u baterijama također slijedi mehanizam „ljudjačke“, što nudi mogućnost primjene tehnologija korištenim u litijevim baterijama na kalijeve baterije. U usporedbi s litijem, kalij je rasprostranjeniji i jeftiniji.

### 2.6.1. Kalij-ion baterije

Kalij je jak reducens, standardnog redukcijskog potencijala od -2.93 V i prijenos iona u kalij-ionskim baterijama odvija se brzo. Te karakteristike kalij-ionskim baterijama omogućavaju nisku cijenu po kWh. Napon i vodljivost u elektrolitu veći su nego u natrij-ionskim baterijama. Tijekom pražnjenja, kalijevi ioni sa anode elektrolitom putuju do katode, dok se istovremeno ekvivalentna količina elektrona kreće u suprotnom smjeru vanjskim vodičem. Tijekom punjenja odvija se suprotan proces. Anode mogu biti izrađene od raznih materijala na bazi ugljika. Obzirom na gotovo duplo veći atomski radijus kalija u usporedbi s litijem, istražuju se anode od raznih legura i nano anoda koje bi mogle biti rješenje za problem velike promjene volumena kod interkalacije. Fe<sub>2</sub>P kristali imaju dobru električnu vodljivost (3.3 x 10<sup>-1</sup> S/cm) a CNF amorfnu strukturu sa dosta prostora za umetanje iona, tako da ugljikova nanovlakna sa nano česticama željeznog fosfida (Fe<sub>2</sub>P-CNFs) omogućuju brz prijelaz elektrona uz istovremeno stvaranje defekata u materijalu u koje se mogu umetati kalijevi ioni. Katode se izrađuju od polianionskih spojeva, organskih materijala, oksida prijelaznih metala i berlinskog modrila. Spojevi sa berlinskim modrilom (*PBA- prussian blue analogue*) opće formule A<sub>x</sub>P[R(CN)<sub>6</sub>]<sub>1-y</sub> · wH<sub>2</sub>O gdje je A ion koji se umeće a P i R su prijelazni metali, posebno su zanimljivi zbog prostrane kubične kristalne rešetke u koju se može interkalirati velik broj iona. Primjer reakcija koje se mogu odvijati u ćeliji sa grafitnom anodom i katodom od oksida prijelaznog metala koja sadrži kalij KMO<sub>2</sub> (M = Mn, Co ili Ni) je :





Slika 2.6.1. Princip rada kalij-ionske baterije [15]

Interes za kalij-ionskim baterijama porastao je prvenstveno zbog sličnosti izvedbe sa litij-ionskim baterijama te lakoj dobavi i niskoj cijeni kalija. Za komercijalizaciju je potreban napredak po pitanju brojnih karakteristika poput gustoće energije, broja ciklusa i opadanja kapaciteta. Jedan od najvećih problema kalij-ionskih baterija njihova je nesigurnost. Uspostavljanje međufazne stabilnosti između anode, elektrolita i katode pokazalo se teškim, pa su istraživanja na području kalij-ionskih baterija usmjerena ka pronalasku optimalnog elektrolita i anodnog materijala koji će biti stabilni i prevenirati nastanak dendrita. [15, 30]

## 2.7. ALUMINIJEVE BATERIJE

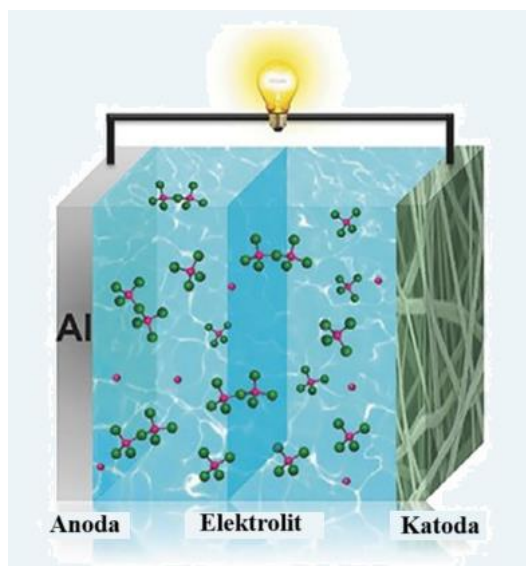
Aluminij je kao zamjena za litij u pohrani elektrokemijske energije zanimljiv iz više razloga. Kao treći po redu najrasprostranjeniji element u Zemljinoj kori lako je dobavljan i jeftin. Odlikuje ga negativan redukcijski potencijal (- 1.66 V) i redoks reakcija koja uključuje tri elektrona, čime se u bateriji mogu postići velike gustoće energije. Teoretski volumetrijski kapacitet aluminijske baterije (8056 mAh cm<sup>-3</sup>) oko četiri puta je veći od litijevog (2042 mAh cm<sup>-3</sup>), a gravimetrijski kapacitet (2981 mAh g<sup>-1</sup>) samo je nešto niži od litijevog (3861 mAh g<sup>-1</sup>).

### 2.7.1 Aluminij-ion baterije

Najveći značaj u istraživanju aluminij-ionskih baterija pridaje se katodnim materijalima. Neki od istraživanih materijala su slijedeći:

- Metalni oksidi: trovalentni aluminijevi ioni reagiraju s metalnim oksidima i stvaraju Al<sub>x</sub>M<sub>y</sub>O<sub>z</sub> ili Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ove su reakcije često nestabilne ili nepovratne zbog akumulacije aluminijskih iona na katodi.
- Metalni sulfidi: interkalacijski mehanizam sličan onome kod metalnih oksida. Kositrov sulfid omogućuje interkalaciju kloraluminatnih aniona AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup> umjesto Al<sup>3+</sup> iona
- Materijali na bazi ugljika: reverzibilno otapanje i taloženje Al<sup>3+</sup> iona na anodi i interkalacija AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup> na katodi kao kod metalnih sulfida. Ugljikovi materijali poput grafena, poroznog grafita i ugljikovih nanocijevi pokazuju dobru cikličku stabilnost ali nedovoljan gravimetrijski kapacitet.
- Metalni selenidi- elektrokemijski slični metalnim sulfidima. Pokazuju potencijal za velik kapacitet ali nemaju cikličku stabilnost. Uz to su toksični.
- Metalni fosfidi i fosfiti: mogu interkalirati i Al<sup>3+</sup> i AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup> ione. Imaju veliku cikličku stabilnost ali mali kapacitet.



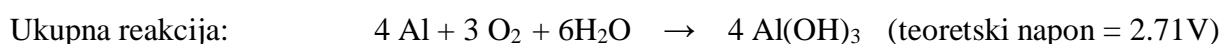
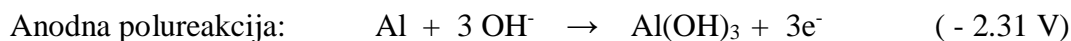


Slika 2.7.1. Shematski prikaz aluminijske baterije. [15]

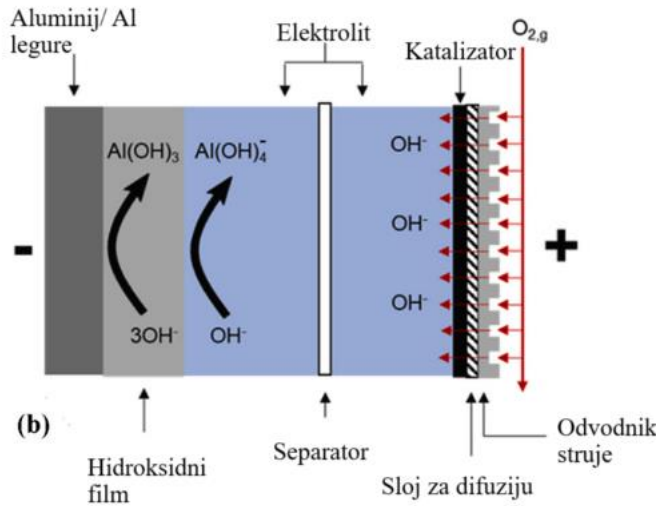
Izbor elektrolita također znatno utječe na performanse aluminijskih baterija. Vodeni elektroliti jednostavni su i sigurni ali njihovim korištenjem može doći do korozije aluminijske anode. Unatoč obećavajućim teoretskim gravimetrijskim i volumetrijskim kapacitetima, aluminijske baterije moraju se unaprijediti pronalaskom optimalnog elektrolita koji će biti kompatibilan sa elektrodama kako ne bi dolazilo do njihove korozije. Također je potrebno izraditi kompozitnu katodu koja će koristiti različita pogodna svojstva svojih komponenti. [15, 19, 29]

## 2.7.2. Aluminijske baterije

Druga vrsta aluminijskih baterija koristi metalni aluminij na anodi i kisik iz okoline na katodi:



Postižu specifične gustoće energije do 700 Wh/kg i visok napon od 2.71 V. Osnovni dijelovi aluminijske baterije su metalna aluminijska anoda, katoda najčešće izrađena od poroznog ugljika s katalizatorima koji olakšavaju reakciju redukcije kisika, elektrolit i hidrofobni separator.



Slika 2.7.2. Koncept aluminij-zrak baterije sa lužnatim elektrolitom [15]

Najveći problem u aluminij-zrak baterijama predstavlja korozija anode koja smanjuje cikličku stabilnost i rok trajanja te ugrožava sigurnost korištenja baterije. Ta se poteškoća pokušava otkloniti korištenjem aluminijevih legura na anodi poput legure s kositrom, galijem, titanijem i cinkom. Istražuju se i razni elektroliti: vodeni, organski, ionski, kruti i gel elektroliti samo su neki od brojnih dosada isprobanih vrsta. Iako su tipično na bazi ugljika, korištene su i katode od metala i metalnih oksida.

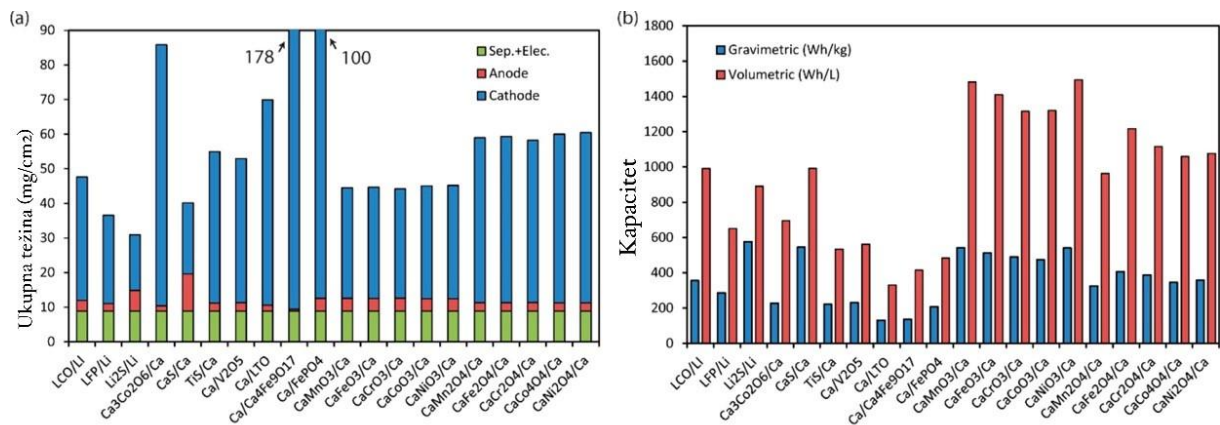
Dobra gravimetrijska svojstva, velik kapacitet, ekonomičnost i niska cijena otvaraju mogućnost korištenja aluminij-zrak baterija u mobilnim elektroničkim uređajima. Da bi se taj potencijal ostvario potrebno je prevladati ograničenja poput korozije anode poboljšanjem kompatibilnosti anodnih materijala i elektrolita. Druge značajne poteškoće uključuju začepljenje poroznog materijala, sporu reakciju redukcije kisika ukoliko se na katodi ne koriste plemeniti metali i to što su aluminij-zrak baterije zasada funkcionalne samo kao primarne. [15]

## 2.8. KALCIJEVE BATERIJE

Kalcij je peti najrasprostranjeniji element u zemljinoj kori sa podjednakom distribucijom po čitavoj Zemlji. Kada bi se kalcijeve baterije uspješno komercijalizirale, realno bi bilo za očekivati nižu cijenu i etičniji proces dobave u odnosu na litijeve baterije. Visoka točka tališta ( 842 °C) u usporedbi s litijevom ( 180,5°C ) mogla bi znatno doprinijeti sigurnosti baterije, budući da umanjuje mogućnost termičkog pobjega. Kalcij ima lošiji teoretski gravimetrijski kapacitet ( 1337 mAh/g ) od litija ( 3861 mAh/g ) ali im je volumetrijski kapacitet podjednak ( 2073 mAh/cm<sup>3</sup> ). Redoks potencijal također je približan litijevom (  $E_{Ca^{2+}/Ca} = -2,87$  V;  $E_{Li^+/Li} = -3,04$  V ). Napon ćelije i gustoća energije kalcijevih i litijevih baterija također su sličnih vrijednosti, većih od nekih drugih alternativnih baterija poput magnezijevih i aluminijskih. Usto, iako su istog naboja,  $Ca^{2+}$  ioni veći su od  $Mg^{2+}$  iona (efektivni ionski radijusi su 1,0 Å za  $Ca^{2+}$  i 0,72 Å za  $Mg^{2+}$  ) što ih čini mekšima. To otvara mogućnost brže kinetike ionske difuzije u čvrste elektrodne materijale. Tako bi sekundarne kalcijeve baterije u usporedbi s drugim baterijskim sustavima sa polivalentnim metalnim ionima mogle ostvariti veću gustoću snage.

Unatoč obećavajućim karakteristikama, u razvoju kalcijevih baterija postoje brojne poteškoće poput nedostatka adekvatnih elektrolita i katodnih materijala koji bi omogućili mehanizam povratne interkalacije kalcijevih iona. Obzirom da je kalcij jak reducens, može doći do destabilizacije i dekompozicije elektrolita te stvaranja pasivnih slojeva na anodi. Takvi slojevi znatno utječu na cikličku stabilnost baterijskih sustava. Potrebno je jasno definirati uzročno-posljedične veze u ovim nepovoljnim procesima i pronaći optimalnu kombinaciju anodnih materijala i elektrolita. Dobrim izborom pokazale su se multikationske soli poput  $NaPF_6$  čijom dekompozicijom na anodi nastaje sloj propustan za kalcijeve ione. Istražuju se i gel i kruti elektroliti. Korištenjem poroznih anodnih materijala povećava se aktivna površina i time ubrzava kinetika reakcija ali i umanjuje stvaranje dendrita pri velikim gustoćama struje. Jednako važne su interakcije elektrolita i katode. Mogućnost katodnih materijala da omoguće ili čak kataliziraju proces desolvatacije  $Ca^{2+}$  iona iz njegovih solvatnih koordinacijskih kompleksa uvelike određuje kinetiku interkalacije. Istraživanja se uglavnom provode na katodama organskog sastava te oksidima i sulfidima kalcija i prijelaznih metala, osobito kada su slojevite strukture. Umjesto katoda s mehanizmom interkalacije mogu se koristiti konverzijske katode poput Cu-S, imajući pritom na umu mogućnost negativnog utjecaja otapanja polisulfida. Konverzijske katode obećavajuća su alternativa ali mehanizmi koji se

odvijaju na takvim elektrodama trenutno nisu dovoljno istraženi. Posljednjih godina istraživane su razne konfiguracije kalcijevih baterijskih sustava i neke su ostvarile iznenađujuće dobre rezultate.



Slika 2.8. Grafički prikaz ukupnih težina (elektrolit, separator, anoda i katoda) i kapaciteta različitih konfiguracija kalcijevih i litijevih baterija. [31]

Neki od problema vezanih uz anode kalcij-ionskih baterija mogu se umanjiti korištenjem kalcijevih legura. Baterija sa Ca-Sn anodom pri gustoći struje od 260 mA/g zadržava gravimetrijski kapacitet od 78 mAh/g kroz 5000 ciklusa. U usporedbi s litij-ionskim baterijama kojima ovisno o izvedbi gravimetrijski kapacitet tipično varira između 150-200 mAh/g, taj je iznos značajno manji ali obećavajuć. [31, 32]

### 3. ZAKLJUČAK

Potražnja za litijevim baterijama višestruko se povećala u posljednjih desetak godina. Radi usmjerenosti ka prijelazu sa fosilnih na obnovljive izvore energije ta će potražnja u narednim godinama nastaviti rasti i postati neodrživa. Također, obzirom na neprestani napredak mobilnih elektroničkih tehnologija današnje litij-ionske baterije ne mogu zadovoljiti rastuće potrebe za boljim performansama.

Zato brojne znanstvene ustanove ali i privatne kompanije ulažu velike napore u pronalazak alternative litiju u sustavima za pohranu elektrokemijske energije. Broj znanstvenih radova i provedenih istraživanja je velik, u skladu sa velikim interesom i opsežnom istraživanom tematikom. Zbog toga manjka standardizacije u testiranju i iznošenju rezultata pojedinih ispitivanih baterijskih sustava, što otežava usporedbu njihovih trenutnih performansi koje uz to neprestano napreduju. U ovom radu izneseni su principi djelovanja, prednosti i nedostaci slijedećih baterijskih sustava: natrijevih, magnezijevih, kalijevih, cinkovih, aluminijevih i kalcijevih.



Slika 3. Različite primjene baterijskih sustava pohrane energije [31]

Sve navedene baterije u odnosu na litijeve koriste materijale koji su rasprostranjeniji, a time i jeftiniji te društveno i ekološki prihvatljiviji. Ostale karakteristike poput gravimetrijske i volumetrijske gustoće, kapaciteta, napona i sigurnosti poprilično variraju. Čak i ako se ispune teorijski potencijali pojedinih baterija, teško da će jedna vrsta baterije biti optimalna u svim aspektima i za sve primjene pohrane i distribucije energije. Realnije je za očekivati da će različiti baterijski sustavi ovisno o svojim superiornim karakteristikama biti primjenjivani u različitim područjima, umanjujući tako ovisnost o litij-ionskim baterijama i omogućujući primjene koje nadilaze njihove mogućnosti.

## 4. LITERATURA

1. <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2019/goodenough/facts/>  
(pristup 29.7.2023.)
2. A., K.H., *Battery Technology Handbook*, second edition. 2003. p. 418, 64-72
3. Deng, D., *Li-ion batteries: basics, progress, and challenges*. *Energy Science and Engineering* 2015; 3(5): p. 385–418
4. U.S. Geological Survey, *Mineral Commodity Summaries*, January 2022. p.100
5. World Bank, *Poverty and Equity Brief, Democratic Republic of Congo*, 2023.  
[https://databankfiles.worldbank.org/public/ddpext\\_download/poverty/987B9C90-CB9F-4D93-AE8C-750588BF00QA/current/Global\\_POVEQ\\_COD.pdf](https://databankfiles.worldbank.org/public/ddpext_download/poverty/987B9C90-CB9F-4D93-AE8C-750588BF00QA/current/Global_POVEQ_COD.pdf)  
(pristup 29.7.2023.)
6. International Labour Organization, *Child Labour in Mining and Global Supply Chains*. 2019.
7. Directorate General for Communication, *EU ban on the sale of new petrol and diesel cars from 2035 explained*. 2023.
8. Metikoš-Huković, M., *Elektrokemija*. 2000. p.1-6, 52-54
9. David, L. and R.T. B., *Handbook of batteries*. 1955. p. 20-23
10. Narayanaswamy S., Schlueter S., Steinhorst S., Lukasiewicz M., Chakraborty S., Hoster H. E., *On Battery Recovery Effect in Wireless Sensor Nodes*, *ACM Transactions on Design Automation of Electronic Systems*, 2016. 21(4):1-28
11. Winter, M. and R.J. Brodd, *What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?* *Chemical Reviews*, 2004. 104(10): p. 4245-4259.
12. MIT Electric Vehicle Team, *A Guide to Understanding Battery Specifications*. 2008.
13. <https://www.quantumscape.com/resources/blog/distinguishing-charge-rates-for-next-generation-batteries/>  
(pristup 10.8.2023.)
14. National Library of Medicine, *Periodic Table of Elements*.  
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/periodic-table/>  
(pristup 10.8.2023.)
15. Patel M., Mishra K., Banerjee R., Chaudhari J., Kanchan D.K., Kumar D., *Fundamentals, recent developments and prospects of lithium and non-lithium*

- electrochemical rechargeable battery systems*. Journal of Energy chemistry 81 (2023). p. 221-259
16. University of Washington, Clean Energy Institute, *What is Lithium-ion battery and how does it work?* <https://www.cei.washington.edu/research/energy-storage/lithium-ion-battery/> (pristup 10.8.2023.)
  17. V. Pop, H.J. Bergveld, P.H.L. Notten, P.P.L. Regtien, *State-of-the-art of battery state-of-charge determination*. Meas. Sci. Technol. 16 (2005) R93–R110
  18. J.F.Peters, A.P.Cruz, M. Weil, *Exploring the Economic Potential of Sodium-Ion Batteries*; Batteries 2019, 5(1), 10.
  19. Biemolt J., Jungbacker P., van Teijlingen T., Yan N., Rothenberg G., *Beyond Lithium-Based Batteries*. Materials (Basel) 2020 Jan; 13(2): 425.
  20. Park J., Xu Z-L., Kang K., *Solvated Ion Intercalation in Graphite: Sodium and Beyond*. Front Chem. 2020; 8: 432.
  21. Casey Crownhart, *How sodium could change the game for batteries*, 11.5.2023. MIT Technology Review
  22. Jhang L., Wang D., Silver A., Li X., Reed D., Wang D., *Stable all-solid-state sodium-sulfur batteries for low-temperature operation enabled by sodium alloy anode and confined sulfur cathode*. Nano Energy, Volume 105, January 2023, 107995.
  23. Wang N., Wang Y., Bai Z., Fang Z., Zhang X., Xu Z., Ding Y., Xu X., Dou S., Yu G., *High-performance room-temperature sodium–sulfur battery enabled by electrocatalytic sodium polysulfides full conversion*. Energy and Environmental Science, 2020 Feb. 19.
  24. Yang H.L., Zhang B., Konstantinov K., Wang Y., *Progress and Challenges for All-Solid-State Sodium Batteries*. Wiley, January 2021. Advanced Energy and Sustainability Research 2(2):2000057
  25. Lamiel C., Hussain I., Ma X., Zhang K., *Properties, functions, and challenges: current collectors*. Materials Today , Vol. 26, Dec. 2022, 101152
  26. Lv D., Xu T., Saha P., Datta M. K., *A Scientific Study of Current Collectors for Mg Batteries in Mg(AlCl<sub>2</sub>EtBu)<sub>2</sub>/THF Electrolyte*. Jan. 2013., Journal of The Electrochemical Society 160(2):A351-A355
  27. International Tin Association, *Tin enables first magnesium battery to run at room temperature*. Jan. 10. 2020. <https://www.internationaltin.org/tin-enables-first-magnesium-battery-to-run-at-room-temperature/>



Pristup (18.8.2023.)

28. Deng C., Li X., Chen R., Ye K., Lipton J., Maclean S.A., Wang H., Taylor A. D., Weng G.M., *Recent advances in rocking chair batteries and beyond*. Energy Storage Materials, Volume 60, June 2023.
29. Arai H., Hayashi M., *SECONDARY BATTERIES – METAL-AIR SYSTEMS / Overview (Secondary and Primary)*. 2009., Encyclopedia of Electrochemical Power Sources
30. Kjeldgaard S., Dugulan I., Mamakhel A., Wagemaker M., Iversen B. B., Bonten A., *Strategies for synthesis of Prussian blue analogues*. Jan. 2021., The Royal Society Publishing
31. Hosein D.I., *The Promise of Calcium Batteries: Open Perspectives and Fair Comparisons*. March 2021. , ACS Energy Lett. 2021, 6, 4, 1560.–1565.
32. Fichtner M., Smok T., Reupert A., Li Z., Xiu Y., Zhao-Karger Z., *Calcium-tin alloys as anodes for rechargeable non-aqueous calcium-ion batteries at room temperature*. 2022., Nature Communications volume 13, Article number: 3849