

Najnovija saznanja o razvoju baterija s čvrstofaznim elektrolitom za električna vozila nove generacije

Vukoja, Luka

Undergraduate thesis / Završni rad

2024

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:149:290273>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-13**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ

Luka Vukoja

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2024.

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

Kandidat Luka Vukoja

Predao je izrađen završni rad dana: 6. rujna 2024.

Povjerenstvo u sastavu:

prof. dr. sc. Sanja Martinez, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

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

izv. prof. dr. sc. Zvonimir Katančić, 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: 11. rujna 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ
PRIMJENJENA KEMIJA

Luka Vukoja

NAJNOVIJA SAZNANJA O RAZVOJU BATERIJA S ČVRSTOFAZNYM ELEKTROLITOM
ZA ELEKTRIČNA VOZILA NOVE GENERACIJE

ZAVRŠNI RAD

Mentor: prof. dr. sc. Sanja Martinez

Članovi ispitnog povjerenstva:

Zagreb, rujna 2024.

Iskrene zahvale mentorici, prof.dr.sc. Sanji Martinez na pomoći prilikom izrade završnoga rada.

Contents

Sažetak	1
Abstract	2
1. UVOD	3
2. Teorijski dio	4
2.1. Osnovni pojmovi i povijest	4
2.2. Elektrokemijska reakcija	4
2.3. Galvanski članak	5
2.4. Litij-ionske baterije	5
2.5. Povijest Litij-ionskih baterija	5
2.6. Katoda	6
2.6.1. <i>Slojeviti oksidi</i>	7
2.6.2. <i>Spinelni oksidi</i>	7
2.6.3. <i>Polianionski oksidi</i>	7
2.7. Baterije s čvrstofaznim elektrolitom	7
2.8. Litij-ionske baterije s čvrstofaznim elektrolitom	8
2.8.1. Polimerni čvrsti elektroliti (SPE)	9
2.8.2. Anorganski čvrsti elektroliti (ISE)	11
2.8.3. <i>Sulfidni čvrsti elektroliti</i>	15
2.9. Baterije u električnim vozilima	17
2.9.1. <i>Gustoća energije</i>	17
2.9.2. <i>Cijena</i>	17
2.9.3. <i>Brzo punjenje i snaga</i>	18
2.9.4. <i>Životni vijek</i>	19
3.0. Alternativni materijali čvrstofaznih elektrolita	20
3.1. Natrijeve baterije	21
3.1.1. NASICON čvrstofazni elektrolit	21
3.2. Magnezijeve baterije	22

3.2.1.	MgSc ₂ Se ₄	23
3.3.	Kalcijeve baterije	24
3.3.1.	Ca-S baterija	25
3.4.	Aluminijeve baterije	26
3.4.1.	Budućnost kvazi-čvrstih elektrolita	27
4.	Komercijalni podaci za električna vozila	27
4.1.	Proizvođači električnih automobila	28
4.2.	Proizvođači baterija za električna vozila	31
5.	Zaključak	32
6.	Literatura	33

Sažetak

Ovaj rad daje pregled najnovijih saznanja o baterijama s čvrstofaznim elektrolitom. Kako baterije s tekućim elektrolitom posjeduju probleme kratkog spoja i zapaljenja, razvoj se okrenuo sigurnijim baterijama s čvrstofaznim elektrolitima. U radu je opisan dosadašnji razvoj litijevih baterija koje su najzastupljenije i koje posjeduju najbolje performanse. Opisano je nekoliko vrsti litijevih baterija, te njihova najbitnija elektrokemijska svojstva i materijali od kojih su sačinjene. Navode se glavni problemi i rješenja za komercijalni razvoj tih baterija. Također se opisuju i alternativni materijali i tehnologije koje bi zamjenile litijeve baterije te njihov trenutni napredak. Na kraju su navedene poželjne karakteristike baterija za primjenu u električnim vozilima, te komercijalni proizvođači vozila i baterija na globalnoj razini.

Ključne riječi: baterija, litijev čvrstofazni elektrolit, električna vozila, natrijev čvrstofazni elektrolit, ionska provodnost, polimerni elektroliti

Abstract

This paper provides an overview of the latest knowledge on batteries with solid-state electrolyte. As liquid electrolyte batteries have short-circuiting and ignition problems, development has turned to safer solid-state electrolyte batteries. The paper describes the current development of lithium batteries, which are the most common and have the best performance. Several types of lithium batteries are described, as well as their most important electrochemical properties and the materials they are made of. The main problems and solutions for the commercial development of these batteries are listed. Alternative materials and technologies that would replace lithium batteries and their current progress are also described. At the end, the desirable characteristics of batteries for use in electric vehicles, and commercial manufacturers of vehicles and batteries on a global scale, are listed.

Key words: battery, lithium solid-state electrolyte, electric vehicles, sodium solid-state electrolyte, ionic conductivity, polymer electrolytes

1. UVOD

Baterije su uređaji koji izravno pretvaraju kemijsku energiju u električnu energiju te se mogu karakterizirati kao skladišta energije koja se temelje na reakciji na dvije elektrode gdje ioni nekoga metala djeluju kao nositelji naboja. Kod pražnjenja odnosno korištenja baterije, koncept elektroneutralnosti funkcionira tako da elektroni kroz elektronske vodiče putuju od negativne elektrode koja se naziva anoda i na kojoj se odvija oksidacija do pozitivne elektrode koja se naziva katoda i na kojoj se odvija redukcija, a ioni metala putuju kroz elektrolit također od anode prema katodi. Kada se sustav puni struja teče u suprotnome smjeru. Kako su baterije glavni izvor energije u prijenosnim sustavima gdje je potrebna električna energija kao što su mobiteli, prijenosna računala i automobili koje većina svjetske populacije koristi, potreban je razvoj jeftinijih baterija s boljim svojstvima za komercijalnu proizvodnju. Cilj ovog rada je predstaviti dosadašnji razvoj litij-ionskih baterija s čvrstofaznm elektrolitom, prikazati razne materijale koji se koriste u sustavima s litijem te objasniti mehanizam i karakteristike tih sustava. Također su prikazane prednosti i nedostaci te mogući alternativni materijali koji se mogu koristiti kao čvrstofazni elektroliti. Najveća pažnja pridodana je baterijama u električnim vozilima koje doživljavaju nagli porast u proizvodnji, kod kojih se nastoje riješiti problemi tekućih elektrolita i omogućiti odgovarajuća zamjena za motore s unutarnjim izgaranjem.

2. Teorijski dio

2.1. Osnovni pojmovi i povijest

Talijanski fizičar Alessandro Volta smatra se zaslužnim za razvoj prve operative baterije. Nastavljajući se na raniji rad svog sunarodnjaka Luigija Galvanija, Volta je izveo niz eksperimenata o elektrokemijskim fenomenima tijekom 1790-ih. Do otprilike 1800. izgradio je svoju jednostavnu bateriju. Eksperimentalni sustav sastojao se od naizmjeničnih cinkovih i srebrnih ploča odvojenih slojevima papira ili tkanine natopljene otopinom natrijevog hidroksida ili slane vode. Eksperimenti izvedeni s voltinim stupom smatraju se prvom pojavom uređaja koji je proizvodi struju te su na kraju doveli Michaela Faradaya do izvođenja kvantitativnih zakona elektrokemije. Ovi zakoni, koji su uspostavili odnos između količine materijala elektrode i željene količine električne energije, formirali su osnovu moderne tehnologije baterija. Na temelju Faradejevih zakona razvile su se primarne ćelije kao što je Daniellov članak koji se sastojao bakra i cinka u sulfatnoj kiselini i koji je bio puno djelotvorniji od Voltinog članka. Godine 1859. francuski znanstvenik Gaston Planté izumio je ćeliju od olova i kiseline, prvu praktičnu akumulatorsku bateriju i preteču moderne automobilske baterije. Prvu podlogu elektrolitske baterije dao je francuski inženjer Georges Leclanché kao sustav od cinka koji je funkcionirao kao anoda i mangan dioksida koji je funkcionirao kao katoda te s elektrolitom amonijevog klorida. Prva pojava baterija s alkalnim elektrolitima (posebice nikal-kadmijeve baterije) pojavljuju se između 1895. i 1905. te pružaju mogućnost za komercijalnu primjenu. [1]

2.2. Elektrokemijska reakcija

Kako bih se moglo opisati djelovanje baterija, najprije se mora analizirati kako funkcioniraju elektrokemijske reakcije te kako baterije djeluju u suštini. Elektrokemijska reakcija je prijelaz elektrona s elektrode na elektroaktivnu tvar u otopini, ili obrnuto, gdje dolazi do promjene

oksidacijskog broja i pojavljuje se razlika potencijala na granici faza elektroda/elektrolit. Sustav baterije se sastoji od elektroda, elektrolita i separatora. Anoda je negativna elektroda na kojoj se odvija oksidacija odnosno otpuštanje ili otapanje elementa, dok je katoda pozitivna elektroda na kojoj se odvija redukcija odnosno taloženje. Elektrolit ima funkciju transporta iona dok separator sprječava miješanje elektrolita, ali omogućava migraciju iona.

2.3. Galvanski članak

Galvanski članak je elektrokemijski članak koji funkcionira spontano. U galvanskoj ćeliji, dvije elektrode moraju biti spojene na potrošač određenog unutarnjeg otpora kako ne bi došlo do kratkog spoja. Energetski povoljna pretvorba kemijskih tvari dovodi do električne energije. Galvanski članak može imati anodu ili katodu od različitih metala u elektrolitu ili isti metal u različitim uvjetima u zajedničkom elektrolitu. Primjerice, čelične i bakrene elektrode uronjene u elektrolit, predstavljaju galvanski članak. Plemenitiji metal bakar djeluje kao katoda, a aktivnije željezo djeluje kao anoda. Struja teče u elektrolitu od željezne anode do bakrene katode zbog razlike potencijala između elektroda. Napon ćelije određen je razlikom između redoks potencijala anode i katode. To znači da potencijal katode treba biti što je moguće viši, a potencijal anode treba biti što je moguće niži, pa o tom ovisi i izbor materijala elektroda. [2]

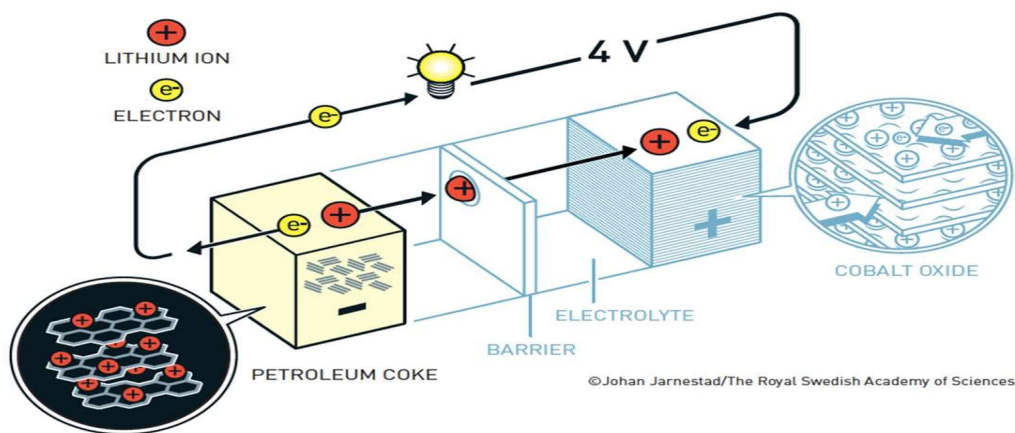
2.4. Litij-ionske baterije

Litij-ionske baterije mogu se karakterizirati kao skladišta energije koja se temelje na reakciji na obje elektrode gdje ioni litija djeluju kao nositelji naboja. Većina litij-ionskih baterija koristi negativnu elektrodu izrađenu od ugljika (npr. grafit) zbog niske cijene i visoke gustoće energije te litijeva titanata ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$). Elektrolit se obično sastoji od mješavina litijevih soli (npr. LiPF_6) koje omogućavaju dobru ionsku vodljivost i stabilnost te od organskog otapala (npr. dietil karbonata) kako bi se omogućio jednostavniji prijenos iona. Separator je polimerna membrana koja omogućava prijenos iona litija povećavajući brzinu prijenosa kroz pore i sprječavajući kratki spoj tako što onemogućava miješanje otopina. [3]

2.5. Povijest Litij-ionskih baterija

Za prvu pojavu litij-ionskih baterija zaslužan je znanstvenik Stanley Whittingham koji je 1970. godine konstruirao sustav koristeći titanijev disulfid i litij kao elektrode, ali se sustav zapalio te

je istraživanja nastavio znanstvenik John B. Goodenough, koji je eksperimentirao koristeći litij-kobalt oksid kao katodu umjesto titan disulfida što je rezultiralo povećanjem energijskog potencijala. Akira Yoshino napravio je još jednu izmjenu te je umjesto upotrebe reaktivnog metalnog litija kao anode pokušao koristiti materijal koji sadrži ugljik, odnosno koks, koji je iako nije napravljen od litija, mogao je pohraniti ione litija koji putuju kroz sustav od anode do katode. Takva je baterija bez metalnog litija bila znatno sigurnija te su performanse baterije bile stabilnije što je dovelo do prvog modela moderne litijeve baterije. Na slici 1. prikazana je Yoshinova baterija. [4]



Slika 1. Shematski prikaz Yoshinove baterije [4]

2.6. Katoda

Odabir materijala predstavlja izazov, jer svaki materijal posjeduje prednosti i nedostatke. Tako se elektrode sastoje od materijala iz kojeg Li^+ može difundirati ili na koji se može taložiti. Odabir materijala temelji na performansama baterije (omjeru energije i snage u odnosu na životni vijek ciklusa i/ili sigurnost) i trošku. Pozitivna elektroda, katoda, sadrži litij u obliku litijeva oksida. Oksidi se dijele na tri kategorije [5]:

1. Slojeviti oksidi
2. Spinelni oksidi
3. Polianionski oksidi

2.6.1. Slojeviti oksidi

Primjer slojevitog oksida čini LiCoO_2 koji kristalizira u O_3 strukturi s Li^+ i Co^{3+} na krajevima kubične rešetke, gdje velika razlika u naboju i veličini Li^+ i Co^{3+} iona omogućava rad samog sustava odnosno povećava difuziju litijevih iona. Inovacijom u obliku LiCoO_2 katode omogućen je stalni napon za rad od 4V i omogućena je konstrukcija ćelija bez metalne litijeve anode, odnosno omogućeno je korištenje grafitne anode. Zbog preklapanja energetskih vrpca $\text{Co}^{3+/4+}$ s O^{2-} , dolazi do otpuštanja kisika, što ograničava kapacitet na 140 mAh g^{-1} . [5]

2.6.2. Spinelni oksidi

LiMnO_2 omogućava veliku provodljivost litija zbog svoje spinelne strukture. Prednost LiMnO_2 nad LiCoO_2 je trošak, jer je mangan podosta jeftiniji od kobalta, no problem je što mangan u prisutnosti H^+ iona disproporcionira u Mn^{4+} i Mn^{2+} ione, gdje Mn^{2+} curi u otopinu i uništava grafitnu anodu. Nadalje, postoji malo elemenata koji se mogu ugraditi u spinelnu strukturu umjesto mangana. Primjerice, ugradnjom vanadija (LiVO_2) ili titanija (LiTiO_2) dolazi do pada napona na 3V odnosno 1,5V. [5]

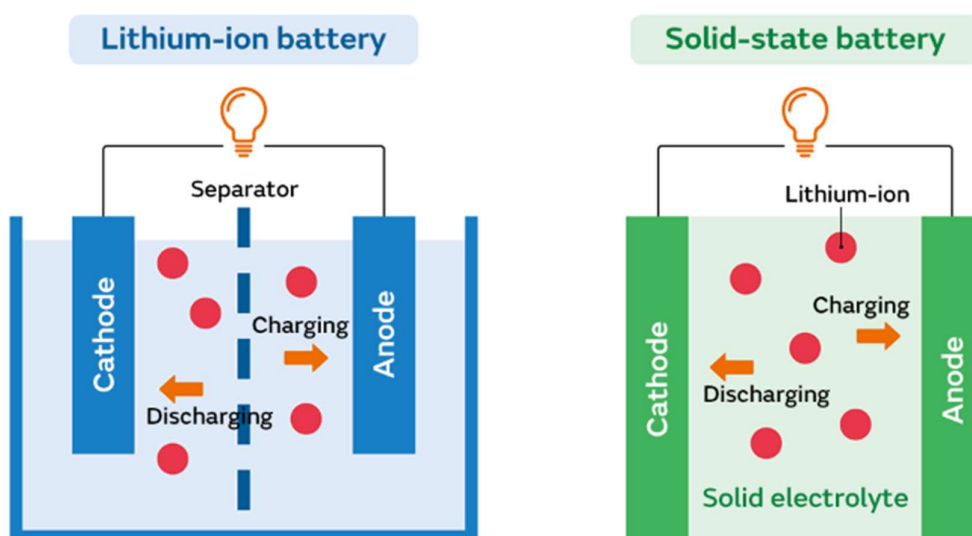
2.6.3. Polianionski oksidi

Sposobnost drastičnog povećanja napona do čak približno 5 V u polianionskim oksidnim katodama sa fosfatnim grupama na primjer, u LiMPO_4 , ilustrira učinak koji donosi fosfatna skupina u povezivanju metala i kisika pri podešavanju radnih napona. Prilagodljivost i primjena šireg spektra materijala dodatkom polianionskih oksida značajan je korak u razvoju litij-ionskih baterija. [5]

2.7. Baterije s čvrstofaznim elektrolitom

Konvencionalne litij-ionske baterije s tekućim elektrolitom naširoko se koriste u prijenosnoj elektroničkoj opremi kao što su prijenosna računala, mobilni telefoni i električna vozila te imaju nekoliko nedostataka, uključujući skupa sredstva za brtvljenje te opasnost od požara i curenja. Čvrste baterije koriste čvrstofazne elektrolite kako bi se prevladali sigurnosni problemi tekućih elektrolita. Nedostatak potpuno čvrstih litij-ionskih baterija je visoka

električna otpornost na sobnoj temperaturi. Čvrste baterije koje se ne temelje na litiju imaju potencijal za široku komercijalnu primjenu, kao i polimerni čvrsti elektroliti na bazi litija. Čvrsti elektroliti koji se ne temelje na litiju intenzivno su korišteni za proučavanje funkcioniranja i performansi čvrstih baterija. Keramika je jedan od najčešćih elektrolita u čvrstom stanju koji se ne temelji na litiju. Nadalje razvijaju se katode i anode s dobrim mikrostrukturnim svojstvima kako bi se osigurale dobra elektronska i ionska vodljivosti. Međutim, najveći problem baterija s čvrstofaznim elektrolitom predstavlja trošak proizvodnje. Na slici 2. prikazana je usporedba litij-ionskih i čvrstofaznih shema baterija. [6]



Slika 2. Prikaz litij-ionskih i čvrstofaznih shema baterija [7]

2.8. Litij-ionske baterije s čvrstofaznim elektrolitom

Litijeve baterije s čvrstofaznim elektrolitom doživjele su veliki porast u proizvodnji zbog velike gustoće energije, gdje elektrolit u čvrstom stanju ima puno veću vodljivost i kompatibilnost za konfiguraciju same baterije. Današnja istraživanja najviše se usmjeravaju prema povećanju kapaciteta baterije, većinom u električnim vozilima kako bi se povećao put koji vozilo može prijeći. Komercijalne litij-ionske baterije postižu gustoću energije od oko 300 Wh kg^{-1} , što električnom vozilu omogućava domet vožnje od oko 500 km ukoliko se drži optimalne potrošnje. Ključan element za optimalnost baterije je anoda od litija zbog svojeg niskog potencijala od $-3,04 \text{ V}$ prema standardnoj vodikovoj elektrodi (engl. Standard Hydrogen Electrode - SHE) te velikog kapaciteta (3860 mAh g^{-1}). No tijekom depozicije litija nastaju

dendriti koji uzrokuju kratki spoj i nižu sigurnost. Čvrstofazni elektroliti imaju puno veći modul smicanja nego litij (~4 GPa) te je smanjena pojava dendrita i kratkog spoja. Nadalje, čvrstofazni elektrolit ima manju mogućnost zapaljenja tijekom mehaničkih i električnih naprezanja (npr. punjenja, mehaničkih udaraca ili kratkog spoja). Postoji više vrsta čvrstofaznih elektrolita koji se koriste u industriji, a možemo ih podijeliti na:

- polimerne čvrste elektrolite (engl. Solid Polymer Electrolytes – SPE)
- anorganske čvrste elektrolite (engl. Inorganic Solid Electrolytes – ISE)
- kompozitne elektrolite polimer/keramika (engl. Polymer/Ceramic Composite Electrolytes)
- metalo-organske elektrolite i organodiselenide. [8]

Kako se doseže maksimum istraživanja fokusiran na povećanje gustoće energije litij-ionskih baterija, ulaže se značajan trud u razvitak metoda za optimalnije tih baterija.

2.8.1. Polimerni čvrsti elektroliti (SPE)

Polimerni čvrsti elektroliti sastoje se od polarnih polimera s litijevim solima u polimernoj smjesi. Neke od prednosti SPE su: izvrsna kompatibilnost konstrukcije, visoka sigurnost, dug životni ciklus i zadržavanje kapaciteta, velika gustoća energije i mogućnost obrade što je potaknulo ciljane istraživanja u području kemijske sinteze i inženjerstva materijala. No, polimerni materijali sadrže nisku ionsku provodnost što rezultira lošom električnom stabilnošću pri visokim naponima i nezadovoljavajuću mehaničku otpornost same baterije. Nadalje, ta dva svojstva su međusobno kontradiktorna tako što SPE s visokom mehaničkom otpornošću imaju nisku ionsku provodnost, i obrnuto. Napredak u razvoju jednostavnih molekularnih polioksietilena (PEO) s višerazinskim molekulama procesima molekulskog dizajna kao što su: kopolimerizacija, organsko-anorganska hibridizacija i cijepanje pomogao je smanjenju kontradiktornosti između mehaničke otpornosti i ionske provodnosti elektrolita. Najveći problem za široku komercijalnu upotrebu predstavlja debljina. Naime, debljina najčešće proizvedenih SPE je oko 500 μm gdje se kod nekih pojavljuje debljina i do 100 μm , no to i dalje ne zadovoljava uvjete za proizvodnju. Smanjenjem ispod 100 μm gube se svojstva ionske provodnosti zbog smanjenja migracije iona i gustoće energije.

Kako je tipični homopolimer kao PEO limitiran time što se smanjenjem dimenzije baterije smanjuje i gustoća energije za upotrebu, započeto je istraživanje heteropolimera koji se sintetiziraju tako da uključuju različite strukture što rezultira drugačijim svojstvima. Klasifikacija SPE prema sintetskoj kemiji i ocjena njihovih svojstava bitnih za rad baterija na skali od 1 do 5, dane su u tablici 1. [9]

Tablica 1. Klasifikacija SPE prema sintetskoj kemiji: [9]

Klasifikacija	Ionska Provodnost	Mehanička otpornost	Elektrokemijska stabilnost
Potpuno čvrsti polimerni elektroliti	2/5	3/5	4/5
Gel polimerni elektroliti	3/5	2/5	2,5/5
Porozni polimerni elektroliti	3,5/5	2,5/5	3/5
Kombinirani polimerni elektroliti	4/5	3,5/5	4,5/5

2.8.1.1. *Potpuno čvrsti polimerni elektroliti*

PEO je prvi i najraniji korišteni polimerni materijal, no zbog svoje visoke kristaliničnosti otežava migraciju Li^+ iona pri sobnoj temperaturi. Kopolimerizacija i unakrsno povezivanje pokazuju značajno smanjenje modula smicanja i stupanja kristaliničnosti. Unakrsno povezivanje je najčešće korištena metoda gdje se više lanaca povezuje na istom mjestu. Još jedan od korištenih polimera je polikarbonat (engl. Polycarbonate – PC) koji zbog svoje jake karbonatne polarne skupine lakše disocira Li^+ na sobnoj temperaturi i povećava ionsku provodnost. [9]

2.8.1.2. *Gel polimerni elektroliti*

Gel polimerni elektroliti se pojavljuju kao tranzitni produkti između tekućih i čvrstih elektrolita. Ujedinjuju prednosti čvrstih elektrolita i tekućih elektrolita. Nastaju dodatkom plastifikatora male molekulske mase (npr. organski karbonati) organskoj matrici što rezultira

povećanjem ionske provodnosti i smanjenjem curenja elektrolita, ali i gubitkom mehaničke čvrstoće. [9]

2.8.1.3. Porozni polimerni elektroliti

Porozne elektrolite čini polimerna smjesa koja sadrži pore u kojima se nalaze plastifikatori i litijeve soli. Funkcioniraju slično kao i gel polimerni elektroliti, ali se u ovom slučaju otopina elektrolita nalazi u porama. Omogućavaju jednostavnu proizvodnju, no također je problem curenje elektrolita. Povećanjem poroznosti smanjuje se curenje elektrolita te povećava ionska provodnost i difuziju Li^+ . [9]

2.8.1.4. Kombinirani polimerni elektroliti

Organsko-anorganski hibridi imaju idealnija svojstva od ostalih polimernih elektrolita. Dodatak anorganskih punila smanjuje stupanj kristaliničnosti i povećava ionsku provodnost i stabilnost. Imaju veliku gustoću energije koja je 1,4 puta veća od one kod komercijalne Li-ion baterije (430 Wh kg^{-1}), te smanjenu mogućnost zapaljenja, no još uvijek pojava litijevih dendrita na sobnoj temperaturi predstavlja problem kod korištenja u električnim vozilima. [9]

2.8.2. Anorganski čvrsti elektroliti (ISE)

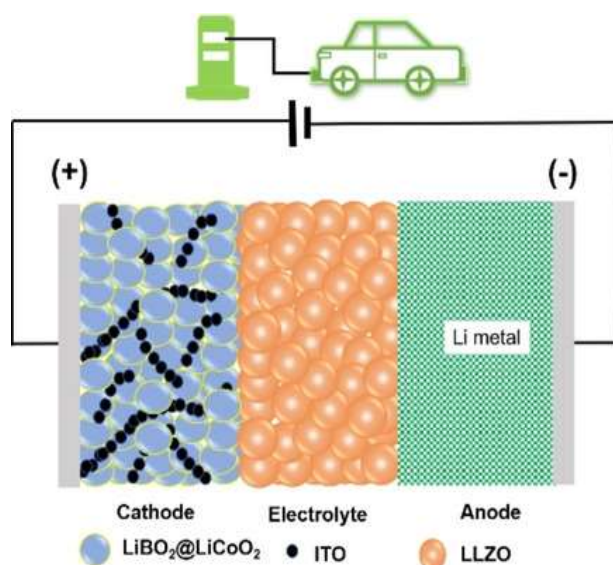
Anorganski sulfidni i oksidni materijali glavni su predmeti istraživanja za upotrebu zbog svoje visoke sigurnosti i boljih mehaničkih svojstava nego tekući elektroliti. Koriste se u sensorima, baterijama električnih uređaja te gorivnim ćelijama. Idealni materijal za čvrstofazne litijeve baterije zadovoljavao bih visoku ionsku provodnost ($10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$) i nisku električnu provodnost ($< 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$), transportni broj iona (~ 1) te kemijska stabilnost pri radnoj temperaturi. [10]

2.8.2.1. Oksidni čvrsti elektroliti

Materijali oksidnih elektrolita posjeduju veliku energetska razliku između valentne i vodljive vrpce što rezultira velikom stabilnošću pri visokim naponima. Nadalje, ionska mobilnost kod oksida veća je nego kod polimernih elektrolita što povećava ionsku provodnost. [10]

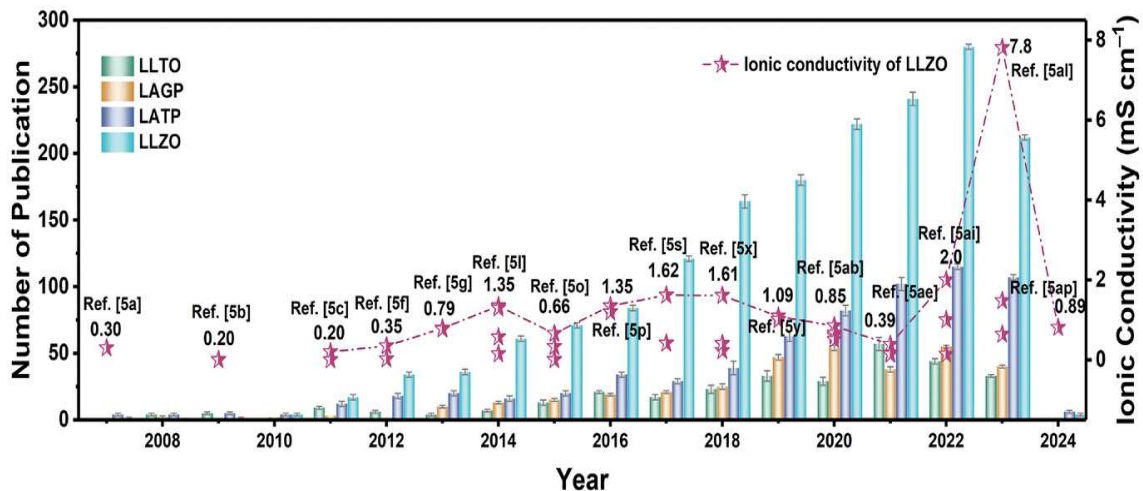
2.8.2.2. Garnet-tip ISE

ISE garnet tipa imaju općenitu formulu $\text{Li}_x\text{M}_3(\text{XO}_4)_3$, gdje je $\text{M}=\text{La}$, $\text{X}=\text{Zr}$, Nb , Ta . Kako je u počecima problem bila niska provodnost koja je iznosila $\sim 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$, znanstvenik Murugan je supstituirao Zr sa M tako da struktura sadrži 7 iona litija i provodnost iznosi $\sim 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$. Materijal formule $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO – litij-lantan-cirkonij oksid) predstavlja jedan od obećavajućih ISE materijala. Struktura koja vrijedi za sve čvrstofazne elektrolite, a u ovom primjeru prikazuje LLZO strukturu anorganskog čvrstog elektrolita, prikazana je na slici 3. [11]



Slika 3. Shema garnet-tipa ISE [12]

LLZO je elektrokemijski stabilan u širokom naponskom intervalu (0 – 5 V) te je kompatibilan s litijevom anodom i katodom. LLZO se ističe između drugih garnetnih elektrolita zbog svoje visoke provodnosti ($\approx 10^{-4}$ - $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$), niske energije aktivacije te visoke termičke stabilnosti prema litiju. Značaj ovog elektrolita vidi se iz broja publikacija objavljenih kroz godine, prikazanog na slici 4, a koje su vezane uz LLZO i poboljšanje njegove ionske provodnosti. [11]



Slika 4. Broj publikacija o LLZO po godinama [11]

2.8.2.3. Sinteza LLZO

Metode sinteze LLZO uključuju [11]:

- reakciju u čvrstom stanju (engl. Solid-State Reaction – SSR)
- Pechini metodu
- sol-gel metodu
- superpercipitacijsku metodu

Reakcija u čvrstom stanju ili SSR predstavlja obećavajuću metodu za masovnu proizvodnju grubog praha LLZO. Međutim, uočeno je da dodatkom vode u LLZO dolazi do ionske izmjene Li^+/H^+ , te se otpušta LiOH , što uzrokuje dekompoziciju tijekom sinteze. Stoga su korištena organska otapala, no zbog svoje visoke cijene i niske sigurnosti nisu odgovarajuća za masovnu proizvodnju. Tako je znanstveni Huang zamijenio organsko otapalo s vodenim otapalom s dodatkom LiOH kako bi se spriječila ionska izmjena. Niži temperaturni raspon sinteze (900-1000 °C) onemogućuje pojavu eksplozije i rast zrna, te se LLZO može direktno sintetizirati u obliku nano-čestica. No, metoda je limitirana jer masovna produkcija ne može garantirati visoku jednolikost i može rezultirati nečistoćama. [11]

Pechini metoda koristi karboksilne kiseline (npr. limunsku kiselinu ili poliakrilnu kiselinu) i metalne ione kako bi se stvorili metalno-karboksilatni kompleksi koji se griju s polihidroksilnim alkoholima što rezultira poliesterskom reakcijom. Najveća prednost metode je da prijelazni

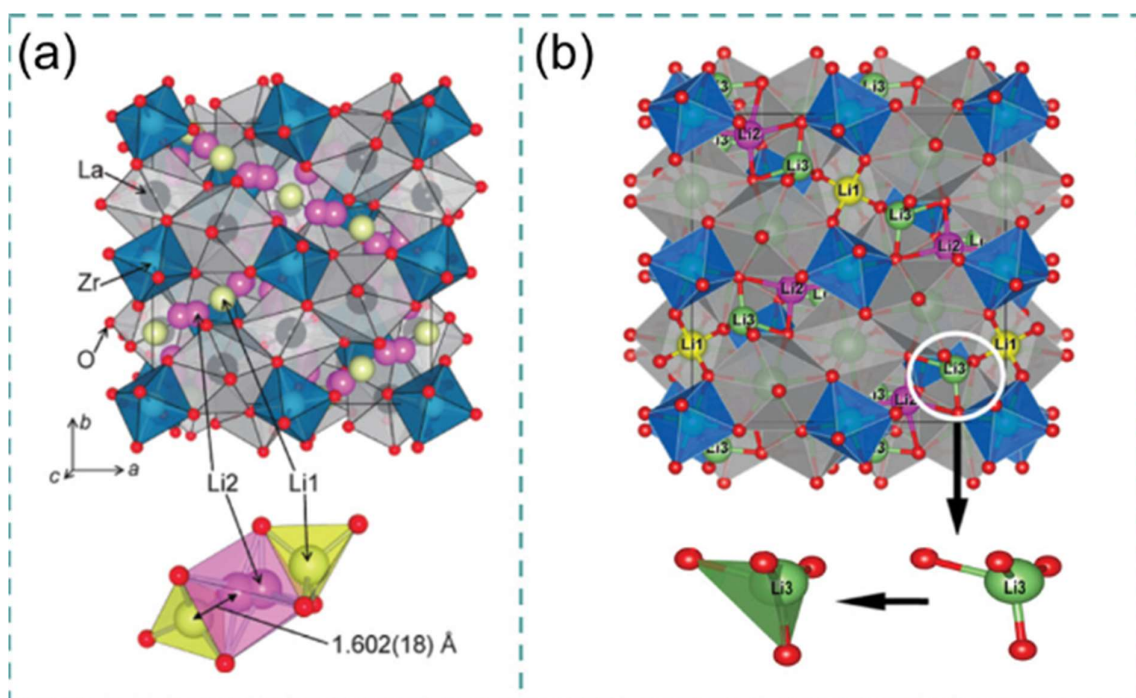
metalni elementi postižu jaču disperziju. LLZO dopiran s Fe, Al i Ga su sintetizirani ovom metodom. Visoka cijena i štetnost sirovina sprječavaju danju ekspanziju metode. [11]

Sol gel metoda je pogodna za sintezu čestica malih veličina. Sol-gel se dobiva miješanjem metalnog nitrata, limunske kiseline i etilen glikola stvarajući gel kao prekursor reakcije te se procesom kalcinacije u atmosferi argona stvaraju LLZO čestice. Kako postoje dvije vrste čestica LLZO (velike: 100-200 μm i male: 20-40 μm) gdje manje imaju veću stabilnost na zraku, pojavljuje se problem da te čestice imaju veću aktivacijsku energiju nego LLZO dobiven SSR metodom te zbog toga imaju manju ionsku provodnost. Metoda nije pogodna za masovnu proizvodnju jer koristi organske sirovine i otapala koja su skupa i uzrokuju veću štetu okolišu. [11]

Suprecipitacijska metoda uključuje dva ili više homogena otapala koja su simultano taložena s taložnim agensom. Općenito, to je metoda gdje se otopine soli različitih metala koriste kao sirovine, npr. litijev i cirkonijev nitrat, a kao agens se koristi amonijeva voda. Kako nitrati apsorbiraju vlagu te se uz toplinu lako razlažu stvarajući kisik, potrebna su mjesta skladištenja s striktnim uvjetima. Također upotreba amonijeve vode predstavlja rizik za okoliš i ljude. Stoga, metoda i nije najbolji odabir za industrijsku proizvodnju. [11]

2.8.2.4. *Struktura LLZO*

LLZO se sastoji od dvije kristalne strukture: kubične (c-LLZO) te tetragonalne (t-LLZO). Kubična LLZO posjeduje veću ionsku provodnost, no karakterizira ju i niža stabilnost. Također, intrinzična provodnost kubične LLZO ne zadovoljava kriterije za praktičnu uporabu. t-LLZO ima pravilnu strukturu gdje Li ioni popunjavaju sva mjesta, dok c-LLZO ima nepravilnu strukturu gdje sva mjesta nisu popunjena. Idealna struktura uključuje prazno Li_2 mjesto, jer prazno ili parcijalno zaposjednuto Li_2 mjesto rezultira povećanjem ionske provodnosti. Tako t-LLZO ima 3 puta manju vrijednost ionske provodnosti zbog zaposjednutog Li_2 mjesta. c-LLZO karakterizira niža energija aktivacije, te samim time i prednost bržeg prijenosa iona rezultirajući većom vrijednosti ionske provodnosti nego kod t-strukture. Razlika struktura LLZO prikazana je na slici 5. [11]



Slika 5. a) prikaz strukture c-LLZO (kordinacija poliedra oko Li1 i Li2 mjesta); b) prikaz strukture t-LLZO [11]

2.8.3. Sulfidni čvrsti elektroliti

Sulfidni čvrsti elektroliti posjeduju relativno mekanu i deformabilnu strukturu, te su stabilniji na sobnoj temperaturi nego oksidni elektroliti. Kako je sulfidna skupina polarnija nego oksidna, slabija je interakcija s Li^+ ionima te je omogućena veća mobilnost koja rezultira većom ionskom provodnošću. Još jedna od prednosti sulfidnih čvrstih ISE je to što imaju niži otpor na granici zrna što omogućava konstrukciju voluminoznog tipa baterije (engl. Bulk-Type Battery). Te baterije posjeduju veće vrijednosti ionske provodnosti ($\sim 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$) te jako niske vrijednosti električne provodnosti ($\sim 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$). Također postižu vrijednosti transportnog broja litija ≈ 1 . Već 2011, razvijen je sulfidni elektrolit $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (Litij germanij fosfor sulfid - LGPS) s vrijednosti ionske provodnost od $1,2 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ što je potaknulo istraživanja sustava od stakla, sustava staklo-keramika te kristalnih vodiča. [10].

LGPS bio je prvi elektrolit koji nije bio u tekućem stanju, a pokazivao je visoke vrijednosti ionske provodnosti pri sobnoj temperaturi. Velika vrijednost ionske provodnosti odgovara njezinoj strukturi, odnosno negativno nabijenim $(\text{GeS}_4)^{4-}$ i $(\text{PS}_4)^{3-}$ tetraedrima koji s tetraedarskim i oktaedarskim orijentiranim litijima stvaraju trodimenzionalnu strukturu gdje je omogućen transport litijevih iona. No problem predstavlja sama reaktivnost katode i anode. Naime, pri niskom potencijalu dolazi do reakcije LGPS i litijeve anode te se stvaraju produkti $\text{Li}_{15}\text{Ge}_4$, Li_3P

i Li_2S što dovodi do zadebljanja sloja sučelja, odnosno do povećanja ionskog otpora u baterijskom sučelju elektroda/elektrolit. Kako bi se poboljšala stabilnost, uspostavljene su tri metode:

- Korištenje legura pri konstrukciji anoda
- Dodavanje međusloja između LGPS i litijeve elektrode
- Dopiranje

Metoda korištenja legura pri konstrukciji anoda uklonila je neželjene reakcije koje se događaju u sustavu, ali se izvedivost konstrukcije i gustoća energije izrazito smanjila. Dodavanje međusloja pospješilo je stabilnost sučelja te smanjilo stvaranje litijevih dendrita, no migracija iona je jako otežana. U laboratorijskim i industrijskim istraživanjima koristi se metoda dopiranja. Nastoji se zamijeniti atom germanija koji glasi kao skup materijal, no problem uklanjanja germanija rezultira opadanjem elektrokemijskih svojstava. Tako se germanij zamijenio sa stroncijem ($\text{Li}_{10}\text{SrP}_2\text{S}_{12}$) rezultirajući većom ionskom provodnošću $1,26 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ i većom migracijom litijevih iona u sučelju. Pored toga, smanjuje se i područje prijelaza elektrona što uz povećanje migracije litijevih iona rezultira većom stabilnosti sučelja. [13]

2.8.3.1. *Li₇P₃S₁₁ – LPS*

Stakleno-keramički elektrolit litij-fosforova sulfida - LPS posjeduje veću ionsku provodnost $1,7 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1} > 1,2 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ i stabilnije sučelje od LGPS elektrolita. Kako bi se elektrolit počeo koristiti u proizvodnji kod električnih vozila potrebno je riješiti neke zahtjeve. Prvi problem predstavlja međufazni kontakt i jednostavna reakcija s litijevom anodom. Problem se može riješiti dodatkom tekućih elektrolita koji funkcioniraju kao ovlaživači čime se poboljšava međufazni kontakt. Druga problem je isti kao i u LGPS, odnosno reakcijom $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ s litijevom anodom nastaju produkti Li_3P i Li_2S . Li_3P ima svojstva poluvodiča što rezultira stvaranjem dendrita, dok Li_2S ima nisku međufaznu energiju pa je sklon raspadu. Dodatkom Li-In (litij-indij) ili Li-Al (litij-aluminij) legura kao zamjena litijevoja anodi ili kao zaštitni sloj, smanjuje se gustoća energije same baterije. U svrhu poboljšanja napravljeni su tanki filmovi, odnosno čvrsti međufazni elektroliti koji su stabilni, sprječavaju stvaranje dendrita i ne utječu na elektrokemijska svojstva. Npr., Li_3PS_4 sintetiziran je reakcijom P_4S_{10} i litija što je rezultiralo stabilnom baterijom koja je imala životni ciklus od 2000 h. Nadalje konstrukcijom $\text{Li}_3\text{PS}_4/\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ sustava omogućen je životni ciklus od 1000 h pri gustoći energije od $0,38 \text{ mA cm}^{-2}$. [14]

2.9. Baterije u električnim vozilima

Nastojanjima za smanjenjem emisije plinova i utjecaja fosilnih goriva, razvoj baterija doživio je izniman porast. Poboljšanjem performansi te smanjenjem troškova proizvodnje, komercijalizacija novih tipova baterija postala je glavni element razvoj u proizvodnji. U tablici 2 dan je pregled glavnih zahtjeva i izazova za baterije električnih vozila. [15]

Tablica 2. Pregled glavnih zahtjeva i izazova za baterije električnih vozila [15]

Svojstva baterije	Glavni zahtjevi	Glavni izazov
Gustoća energije	$>750 \text{ Wh L}^{-1}$ i $>350 \text{ Wh kg}^{-1}$ za ćelije	Nijedna baterija ne zadovoljava sve zahtjeve, potrebno što bolje ukomponirati zahtjeve.
Cijena	$<100\$/\text{kWh}$ za ćelije	
Brzo punjenje i snaga	80% ΔSOC u 15 minuta	
Životni vijek	15 godina	
Performanse	Minimalni utjecaj na okoliš	
Sigurnost	Bez vatre/plamena/puknuća/eksplozije	

2.9.1. Gustoća energije

Jedan od glavnih problema električnih vozila je domet koji vozilo može preći što je određeno gustoćom energije koju baterija posjeduje. Gustoća energije je količina energije koja se nalazi u volumenu ili masi ćelije. Trenutno i dalje najveću gustoću energije posjeduju fosilna goriva, te za električna vozila litij-ion baterije ($250\text{-}693 \text{ Wh L}^{-1}$ i $100\text{-}265 \text{ Wh kg}^{-1}$). Kako litij-ionske baterije dostižu zasićenost, istražuju se novi oblici baterija kao što su baterije s čvrstofaznim elektrolitom za primjenu u električnim vozilima. [15]

2.9.2. Cijena

Glavna prednost EV pred vozilima s motorom s unutarnjim izgaranjem je niža cijena. Kako cijenu EV određuje cijena same baterije, nastoji se spustiti tržišnu vrijednost baterije. Trenutna vrijednost se kreće od 110\$/kWh - 130\$/kWh te bi do 2025 trebalo postići cijenu <100\$/kWh. Dva načina sniženja cijene su: promjena sirovina te tehnološka poboljšanja. Korištenjem materijala s velikom gustoćom energije smanjuje se količinu materijala koji je potreban za konstrukciju. Nadalje, smanjenje cijene postiže se zamjenom materijala visoke cijene s onima niže. Npr. kobalt koji se koristi kao materijal katode prilično je skup ali posjeduje dobra elektrokemijska svojstva i iziskuje nova istraživanja u tom području. Kod industrijske proizvodnje pojedini procesi (npr. sušenje) iziskuju puno vremena i utječu na cijenu baterije. Također je vrlo zahtjevno precizno podesiti sastav materijala i procesne parametre što utječe na svojstva baterije. S druge strane, povećanjem preciznosti proizvodnje smanjuju se troškovi. [15]

2.9.3. Brzo punjenje i snaga

Značajan problem baterija u vozilima je što punjenje traje satima te nije praktično za duže relacije, gdje je punjenje potrebno provesti više puta. Najveću prepreku brzom punjenju predstavlja katoda koja ne može postići brzo punjenje zbog svoje nestabilne strukture, te litijeva depozicija na anodi koja uzrokuje povećanje temperature što utječe na sigurnost i životni vijek baterije. Trenutno najpraktičniji dizajn predstavlja tanka (20 μm) anoda koja posjeduje znatnu gustoću energije koja odražava visoki kapacitet anode. Elektrode s čvrstofaznim elektrolitom predstavljaju budućnost kod punjenja baterija. Naime, posjeduju vrijednosti ionske provodnosti do $\sim 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$, dok tekući organski elektroliti postižu vrijednosti do $\sim 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$. Nadalje, u tekućim elektrolitima pokretni ioni su litijevi, te ioni koji putuju u drugom smjeru s druge elektrode i usporavaju transport litija. S druge strane, kod čvrstih elektrolita imamo samo transport litijevih iona ($t_{\text{Li}^+} \approx 1$), pa se u tom slučaju smatra ostvarivim brzo punjenje i velika izlazna snaga. Uglavnom, baterija koja se sastoji od metalne litijeve anode te sulfidnog čvrstofaznog elektrolita predstavlja djelotvornu opciju s nižom cijenom za električna vozila. [15][16]

2.9.4. Životni vijek

U nastojanju maksimiziranja performansi baterija, ćelije su ograničene tako da nisu samo komprimirane u module kako bi se smanjilo bubrenje, nego su i direktno povezane s rashladnom pločom kako bi se povećala učinkovitost hlađenja. Ciljani vijek baterije je 15 godina. Smatra se da je taj vijek vrijeme dok kapacitet baterije ne opadne na 80% početnog kapaciteta. Pad kapaciteta je neizbježan i uzrokuje ga snažna reaktivnost elektrolita i elektrode. Svaka baterija ima određeni vijek funkcioniranja, gdje jedno punjenje i jedno pražnjenje označavaju ciklus baterije. Primjerice, baterija s tekućim elektrolitom nakon 20 ciklusa sadrži samo 28% početnog kapaciteta, dok recimo polietilen oksid polimerni elektrolit s organskom antrakinon katodom sadrži 60% kapaciteta nakon 100 ciklusa. Naposljetku, litij-organska baterija koja sadrži Li_3PS_4 čvrstofazni elektrolit i azobenzensku organsku katodu sadržava 69% kapaciteta nakon 120 ciklusa. [15] [17]

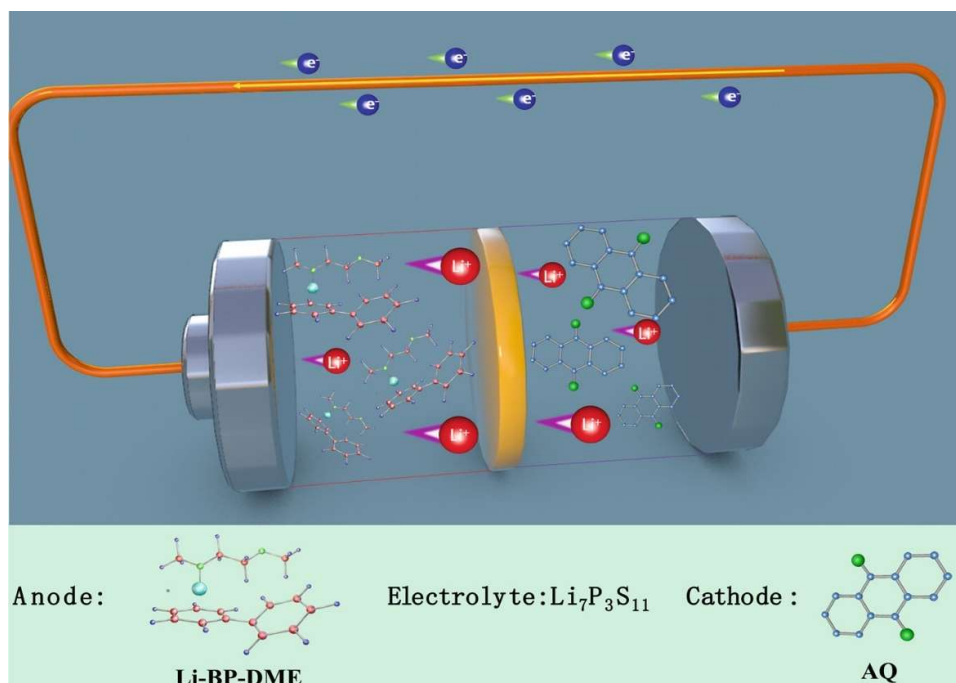
2.9.4.1. Baterije s karakteristikama dugog životnog vijeka

Među čvrstofaznim polimernim elektrolitima poli (viniliden fluorid-heksafluoro propilen)-PVDF-HFP privukao je najviše pažnje kao materijal koji se dobro otapa u disperznom mediju, ima poželjnu mogućnost stvaranja filma te dobra elektrokemijska svojstva. Iako ima lošu ionsku provodnost koja ograničava transport litija, rješenje je pronađeno u dodatku nekog drugog polimernog materijala. Naime, dodatkom polivinil-acetata (PVA) u PVDF-HFP/LiTSFI matricu pokazuje vrijednost ionske provodnosti od $1,1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$. [17]

PTCDA-HLL-Li baterija je čvrstofazna litij-organska baterija koja se sastoji od organske katode sačinjene od perilen-3,4,9,10-tetrakarboksilnog dianhidrida (engl. Perylene-3,4,9,10-Tetracarboxylic Dianhydride – PTCDA), metalne litijeve anode te kombiniranog čvrstog polimernog elektrolita sačinjenog od hibridnog polimera (LiTSFI-LLZO,HLL). Pripremljeni elektrolit postiže vrijednosti visoke ionske provodnosti pri sobnoj temperaturi ($1.46 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ pri 30 °C), široki naponski prozor (~4.6 V), izvrsni mehanički modul (137.1 MPa), termalnu stabilnost (~202 °C) te dobru međufaznu kompatibilnost elektrode i elektrolita. Zahvaljujući ovim postignućima proizvedena je čvrstofazna PTCDA-HLL-Li baterija s visokim početnim kapacitetom od 122 mAh g^{-1} i zadržava 79% kapaciteta nakon 100 ciklusa. No najvažnije od svega je što baterija proizvodi manje topline (430 J g^{-1} pri 178 °C) nego klasična litijeva baterija s tekućim elektrolitom (486 J g^{-1} pri 151 °C). Povrh svega, baterija nije samo postigla sigurne

cikluse pri visokim temperaturama već također pokazuje i sigurnost pri vanjskom mehaničkom opterećenju. [17]

Kako su katode sačinjene od minerala odnosno metala kojima prijete nestašica, danas pozornost privlače organske katode koje se mogu reciklirati, imaju nisku cijenu i razinu zagađenja te veliki kapacitet. Nove baterije koriste sulfidni čvrstofazni elektrolit, antrakinone kao materijale katoda (imaju visok specifični kapacitet $\sim 256 \text{ mAh g}^{-1}$), tekuću Li-BP-DME anodu (Litij-Difenil-1,2-Dimetoksietan) koja posjeduje prednosti niže cijene i visoke ionske provodnosti od $1.2 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$. Povrh toga, Li-BP-DME anoda ima mogućnost inhibicije stvaranja litijevih dendrita. Također, reakcija tekućeg litija i vode je blaga, odnosno nema opasnosti od zapaljenja. Najkompatibilniji sulfidni elektrolit je $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ zbog dugog životnog vijeka i visokog kapaciteta. Pojednostavljeni prikaz sustava litij-organske baterije prikazan je na slici 6. [18]



Slika 6. Prikaz pojednostavljene litij-organske baterije [18]

3.0. Alternativni materijali čvrstofaznih elektrolita

Glavni materijali koji se koriste u proizvodnji baterija kao što su litij, kobalt i nikal vrlo su rizični s aspekta opskrbe. Tako su se istraživanja okrenula materijalima kojih ima u izobilju i koji nemaju štetan utjecaj na okoliš, a to su npr. magnezij, natrij, kalcij te drugi česti elementi

zemljine kore. Natrij i kalij su alkalijski metali sličnih svojstava kao i litij pa se znanje nastoji prebaciti na njihov razvoj. Dok materijali kao magnezij i aluminij imaju više valentnih elektrona koji sudjeluju u elektrokemijskoj reakciji čime je povećana gustoća energije što potencijalno može rezultirati većim kapacitetom baterije. U tablici 3. prikazana je usporedba navedenih materijala i njihovog volumnog kapaciteta kao veličine značajne za potencijal razvoja baterija. [19]

Tablica 3. Usporedba materijala i njihovih volumnih kapaciteta [19]

Materijal	Volumni kapacitet / mAh cm ⁻³
Litij	2060
Natrij	1120
Kalij	1080
Kalcij	1260
Magnezij	3800
Aluminij	8040

3.1. Natrijeve baterije

Natrij glasi kao obećavajući materijal u razvoju baterija. Naime, natrij je sljedeći alkalijski metal uzimajući u obzir njegovu atomsku masu i raspoloživost u prirodi nakon litija, te kao i litij ima jako negativan elektrodni potencijal (-2,71 V vs SHE) što ga također čini jakim redukcijskim sredstvom. Većina natrijevih čvrstofaznih elektrolita ima zadovoljavajuće vrijednosti ionske provodnosti koje variraju od $1,2 \times 10^{-3}$ to $7,3 \times 10^{-6}$ S cm⁻¹. [20][21]

3.1.1. NASICON čvrstofazni elektrolit

NASICON-tip odnosno natrijev super ionski vodič (engl. Na Super Ionic Conductor) molekulske formule Na_{1+x}Zr₂Si_xP_{3-x}O₁₂ ($0 \leq x \leq 3$) izrazito se puno istražuje zbog svojih karakteristika kao što su dobra mehanička stabilnost, širok naponski interval te poželjna vrijednost ionske provodnosti pri sobnoj temperaturi (10^{-4} – 10^{-3} S cm⁻¹). Kako je elektrolit stabilan u reakcijama s vodom i ugljikovim dioksidom, ima znatan potencijal za komercijalnu proizvodnju. U kristalima NASICON-a, natrijevi ioni imaju sposobnost migracije kroz vakancijska mjesta. To znači da natrijevi ioni uz utjecaj električnog polja putuju s jednog mjesta kristala na drugi preko vakancija. Te vakancije čine trodimenzionalne mreže kanala koje osiguravaju migraciju natrijevih iona, tako da omogućuju minimalan otpor migraciji. Mehanizam migracije bit će

uspješniji povećanjem temperature, tako što će ioni natrija povećati svoju energiju čime će lakše preskakati u vakancijska mjesta i time povećati ionsku provodnost. [21] [22]

3.1.1.1. $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ – NZSPO

Anorgansko-keramički čvrstofazni elektrolit NZSPO zbog svoje mehaničke stabilnosti kojom sprječava razvoj dendrita predstavlja čvrstofazni elektrolit od interesa za komercijalni razvoj. Trodimenzionalna struktura s vakancijama i mogućnost okrupnjivanja pri nižoj temperaturi daju vrijednost ionske provodnosti od $7 \times 10^{-4} \text{ mS cm}^{-1}$ pri 25 °C. Zadnjih godina, dosta napora je uloženo u povećanje ionske provodnosti NZSPO čvrstofaznog elektrolita putem dopiranja. Tako je dopiranje natrijevim ionima rezultiralo povećanjem ionske provodnosti na $5,5 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ pri 25 °C za strukturu $\text{Na}_{3,4}\text{Zr}_2\text{Si}_{2,4}\text{P}_{0,6}\text{O}_{12}$. Kontaktom natrija s čvrstofaznim elektrolitom često dolazi do povećanja međufaznog otpora - R_{int} , što otežava migraciju iona preko sučelja i rezultira smanjenjem performansi ćelije, pa su uvedeni međuslojevi i prevlake koji snižavaju međufazni otpor i za nekoliko $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$. Međuslojevi mogu biti sačinjeni od:

- polimera
- titanijeva dioksida (TiO_2)
- grafena
- pamučnih vlakana
- aluminijska fluorida (AlF_3)
- kositrenih vlakana

Slično sniženje međufaznog otpora može se postignuti povećanjem međufaznog kontakta zbog vanjskog tlačnog opterećenja ili smanjenja površinske napetosti natrija uvođenjem Na/SiO_2 kombinirane anode. [22][23]

3.2. Magnezijeve baterije

Magnezij je privlačan materijal za razvoj baterija zbog svoje široke rasprostranjenosti kao peti najčešći metal zemljine kore koji nema štetan utjecaj na okoliš. Ima nizak elektrodni potencijal (-2.37 V vs. SHE) te kao i natrij glasi kao dobro redukcijsko sredstvo. Magnezij ima dva valentna elektrona, nasuprot natrija i litija koji imaju jedan, te se uz ispravni dizajn baterije može dobiti gustoća energije od 600 Wh L^{-1} ili 320 Wh kg^{-1} . Magnezij također kao i natrij ima manju

mogućnost stvaranja dendrita. Postoje dva teoretska tipa magnezijevih baterija koja bi mogla ostvariti visoku energiju [24]:

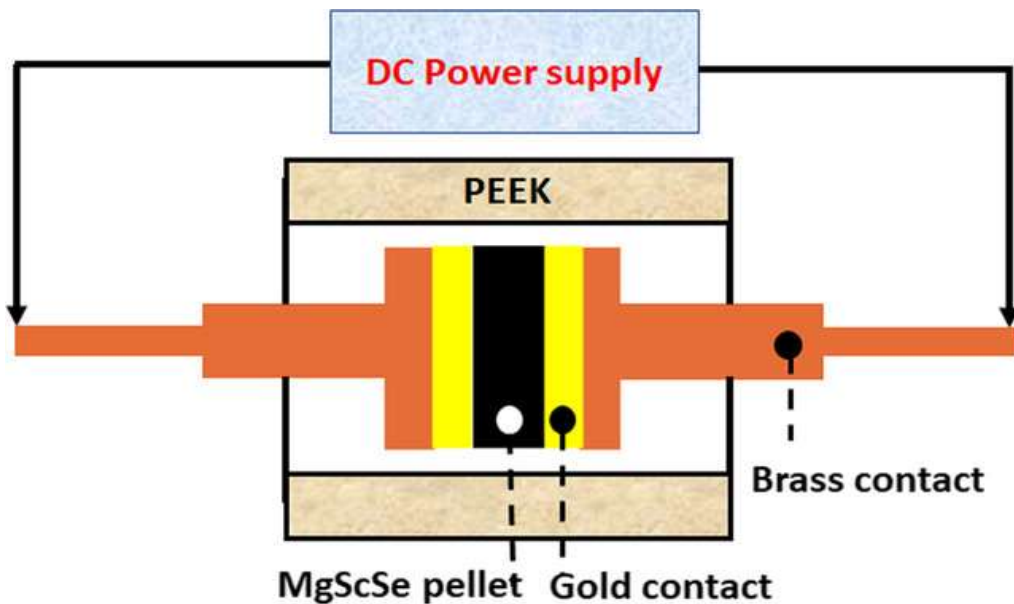
- a) Mg-S katoda koja se oslanja na visok kapacitet/niski napon
- b) Mg-ion dopirana katoda koja se oslanja na srednji kapacitet/visoki napon

Magnezijev problem je jaka reaktivnost s atmosferskim reagensima, odnosno vodom, zrakom i ugljikovim dioksidom što rezultira stvaranjem MgO sloja koji inhibira reakciju. Problem se ne može riješiti ni dodavanjem filmova jer dvovalentni magnezij ne može migrirati kroz filmove kao što mogu jednovalentni spojevi, te je stoga konstrukcija magnezijeve baterije otežana. No najveći problem magnezija i dalje predstavlja njegova niska provodnost na sobnoj temperaturi ($5 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ pri $30 \text{ }^\circ\text{C}$). Prva pojava magnezijevih baterija datira još iz 20. stoljeća kada je znanstvenik Ikeada predstavio elektrolit molekulske formule $\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ s visokom vrijednosti ionske provodnosti koja je iznosila $6 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ pri $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Vrijednost ionske provodnosti pri sobnoj temperaturi iznosila je $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$. Stoga su se u nastojanju poboljšanja ionske provodnosti istraživanja usmjerila prema supstituciji cirkonijevih i fosforovih atoma. Obećavajuće karakteristike pokazali su anorganski čvrstofazni elektroliti molekulske formule MgZ_2X_4 ($Z = \text{In, Y, Sc}$ and $X = \text{S, Se}$). [25][26]

3.2.1. MgSc_2Se_4

Halkogenidni spinel magnezij-skandijeva selenida dobiva se visokotemperaturnom sintezom ($1000 \text{ }^\circ\text{C}$) u peći s inertnom atmosferom u intervalu do 100 h. Spinel posjeduje zadovoljavajuću vrijednost ionske provodnosti od $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ pri sobnoj temperaturi, no sadrži i visoku vrijednost električne provodnosti ($10^{-5} - 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$) što predstavlja opasnost od curenja struje. Kako uvjeti sinteze nisu praktični za dobivanje čvrstofaznog elektrolita, istražen je novi pristup koji bi trebao biti brz, jednostavan i jeftin dok bi nastali čvrstofazni elektrolit imao visoku ionsku, te nisku električnu provodnost. Metoda uključuje miješanje prekursora (prašci Mg, Sc i Se) u zelenu smjesu na koju se primjenjuje istosmjerna struja. Kako je smjesa vodljiva, narinuti napon proizvodi struju koja protiječe kroz smjesu, time stvarajući spinele. Shema konstrukcije za sintezu MgSc_2Se_4 spinela prikazana je na slici 7. Sva buduća istraživanja usmjeriti će se na sniženje vrijednosti električne provodnosti, a postupci kojima treba dati pažnju su [26][27]:

- Održavanje stalnog udjela selenija u sintezi, tako da se udio selenija ne izgubi ili kako ga ne bi bilo previše jer se time povećava vrijednost električne provodnosti
- Izbor materijala za kontakt, gdje je samo zlato omogućilo sintezu spinela stvarajući kristal selen koji je dobar vodič
- Vrijeme pod istosmjernom strujom tako da se održava konstantna temperatura stvaranja kristala selenija



Slika 7. Shema konstrukcije za sintezu MgSc_2Se_4 [27]

3.3. Kalcijeve baterije

Kalcij je dvovalenti zemnoalkalijski metal s iznimno niskim elektrodnim potencijalom (-2,87 V prema SHE) što ga čini jakim redukcijskim sredstvom. U usporedbi s drugim materijalima, kalcij ima najniži potencijal nakon litija, sličan ionski radijus kao natrij ($r_{\text{Ca}^{2+}}=100$ pm prema $r_{\text{Na}^+}=99$ pm) te se kao takav može lagano deponirati/otпустiti s raznovrsnih materijala. Četvrti je materijal po učestalosti u zemljinoj kori što ga čini jeftinim. Kalcij i dalje ne zadovoljava traženu vrijednost gravimetrijskog kapaciteta (1337 mAh g^{-1}), ali i još uvijek nadmašuje natrij (1116 mAh g^{-1}).

Prelazak s jednovalentnog litija na dvovalentni kalcij donosi više izazova koje je potrebno riješiti kako bi se dobila funkcionalna baterija:

- stabilnost metalne anode
- mobilitet elektrona

c) depozicija/otapanje na katodi

Stabilnost metalne kalcijeve anode doživjela je značajni napredak zadnjih godina, no i dalje predstavlja glavnu prepreku u razvoju kalcijevih baterija. Kalcijeve anode su nestabilne u većini elektrolita, tako što stvaraju pasivni film, onemogućujući transport kalcijevih iona. Rješenje problema nalazi se u dodatku mješavina kationskih soli. Tako dodatkom NaPF_6 koji dekompozicijom tvori Na_2O sloj koji ima sposobnost propuštanja kalcijevih iona, te dodatkom litijevih soli koje smanjuju mogućnost reagiranja kalcija s otapalom i povećavaju kinetiku sustava. Za uspostavljanje kalcijeve baterije s visokom gustoćom energije potreban je razvitak visoko naponskih katoda s dobrom kinetikom prijenosa tvari. Kako bi katoda imala dobru mobilnost kalcijevih iona, potrebni su materijali koji bi imali slobodna koordinacijska mjesta koja bi tvorila mrežu za transport kalcijevih iona. [28][29]

Kao elektroliti koriste se soli kao što su: $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$, $\text{Ca}(\text{PF}_6)_2$ i $\text{Ca}(\text{TFSI})_2$ otopljene u ugljičnim otapalima jer su ti sustavi slični litij-ionskim sustavima. No, ovi elektroliti su slabo pogodni za reakcije depozicije/otapanja kalcijeve elektrode na sobnoj temperaturi te se dodatkom jednovalentnih metala (Na, Li i K) povećava reaktivnost. Zbog toga su se istraživanja okrenula elektrolitima hidrida koji su stabilni prema elektrodama alkalijskih i zemnoalkalijskih metala zbog svojih visokih redukcijskih stabilnosti. Znanstvenik Wang je upotrijebio mješavinu $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ i LiBH_4 u eteru kao otapalu (stvaraju stabilne međufazne slojeve) što je rezultiralo učinkovitim ciklusima depozicije/otapanja kalcijevih iona bez pojave pasivacije. Tako je razvitkom elektrode Ca/LTO (engl. Lithium Titanium Oxide) s $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ uspješno izgrađena baterija od 200 ciklusa. [30]

3.3.1. Ca-S baterija

Kako kalcijeve baterije iziskuju katode koje su pogodne za reakcije depozicije/otapanja. U razvoju održive, a pritom punjive baterije, ističe se sumpor kao jeftin i siguran materijal. Elementarni sumpor može reagirati s dva elektrona u redoks reakcijama pritom stvarajući specifični kapacitet od 1672 mAh g^{-1} , što je 10 puta više nego materijali u katodama litij-ionskih baterija. Metal-sumpor baterija posjeduje visoku gustoću energije pri maloj cijeni, no Li-S i Na-S baterije imaju veliki problem sa stvaranjem dendrita. Tako kalcij sa sumporom tvori

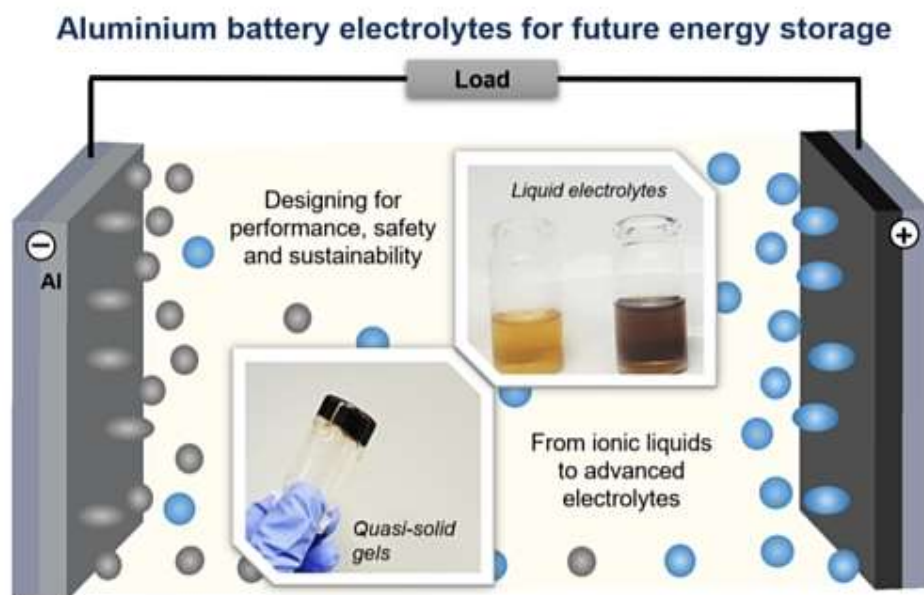
kompatibilnu bateriju zbog dvovalentne reakcije oba iona, rezultirajući s teoretskim naponom ćelije od 2,47 V. Ca-S baterija daje teoretske vrijednosti gustoće energije od 3202 Wh L⁻¹ odnosno 1835 Wh kg⁻¹. No za komercijalnu bateriju potreban je razvoj elektrolita sa oksidativnom stabilnošću i kompatibilnosti s obe elektrode. Tako je nedavno predstavljena nova klasa kalcijevih soli kao prvih elektrolita stabilnih na sobnoj temperaturi. Soli bazirane na Ca[B(hfip)₄]₂ (engl. hfip= hexafluoroisopropoxy) pokazuju svojstva suvremenih elektrolita dobivenih jednostavnom sintezom. Imaju vrijednost ionske provodnosti od $8 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ i učinkovitu reverzibilnu depoziciju kalcijevih iona. Dobra elektrokemijska svojstva i kompatibilnost s elektrodama čine taj elektrolit značajnom prekretnicom u razvoju visoko naponskih i sumporovih katoda za kalcijeve baterije. [31]

3.4. Aluminijeve baterije

Aluminij kao materijal posjeduje mnoge prednosti koje ga čine obećavajućim u razvoju baterija. Široko je rasprostranjen u zemljinoj kori, male je atomske mase te sadrži tri valentna elektrona što mu omogućuje visoke vrijednosti specifičnog i volumnog kapaciteta (2980 mAh g⁻¹ i 8046 Ah L⁻¹). Standardni elektrodni potencijal iznosi -1,66 V vs SHE, što je jako negativan potencijal poželjan za elektrodne reakcije. Tako je na aluminiju zbog njegove valencije i standardnog elektrodnog potencijala omogućeno konstanto odvijanje reakcija depozicije/otapanja bez stvaranja dendrita. Također trenutno razvijeni elektroliti u aluminijevim baterijama su nezapaljivi. Najveći problem razvitku aluminijevih baterija predstavlja elektrolit koji bi imao visoku provodnost aluminijevih iona. . Aktivne vrste u aluminijevim baterijama su anioni AlCl₄⁻ i Al₂Cl₇⁻ koji djeluju kao Lewisove baze, te nisu pogodni za organske elektrolite. Najpogodnija svojstva pokazuju tekući ionski elektroliti, no zbog iznimne osjetljivosti na vlagu i koroziju nisu praktični u proizvodnji ćelija, te se razvoj okrenuo gel-polimernim elektrolitima koji djeluju kao kvazi-čvrsti elektroliti. Kvazi-čvrsti elektroliti objedinjuju svojstva i tekućih i čvrstih elektrolita i zadržavaju svojstvo visoke provodnosti tekućih elektrolita sa smanjenom vjerojatnošću stvaranja dendrita i kratkog spoja. [32][33]

3.4.1. Budućnost kvazi-čvrstih elektrolita

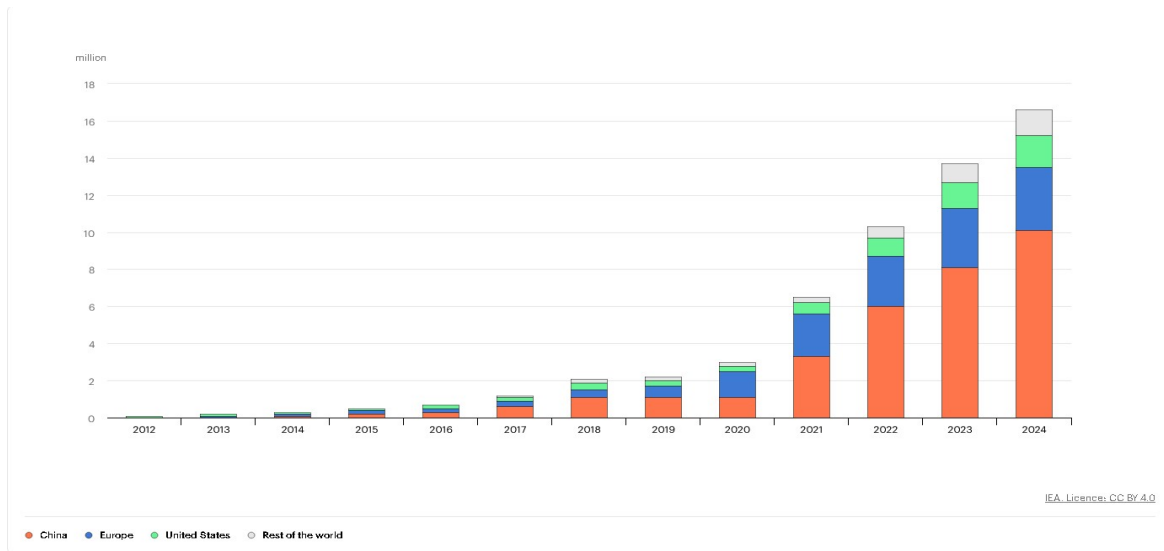
Baterija koja pokazuje obećavajući pomak u razvitku aluminijskih baterija i sastoji se od aluminijske katode, grafitne anode te kvazi-čvrstog elektrolita, prikazana je na slici 8. Najuspješniji koncepti kvazi-čvrstih elektrolita baziraju se na $\text{AlCl}_3\text{:EMIC}$ (engl. 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Chloride). Kako je $\text{AlCl}_3\text{:EMIC}$ ionski elektrolit, potrebni su dodaci kako bi se spriječila korozija. Izravnim dodatkom polimernog elektrolita PEO u ionski elektrolit, te miješanjem i grijanjem na $80\text{ }^\circ\text{C}$ dobiva se gel smjesa. Dodatkom PEO polimera povećava se ionska provodnost i gustoća energije, a smanjuje curenje struje.[32][33]



Slika 8. Shema aluminijske baterije [32]

4. Komercijalni podaci za električna vozila

Električna vozila dijele se u tri glavne kategorije. To uključuje električna vozila na baterije (engl. battery electric vehicle - BEV), električna vozila na gorive ćelije (engl. fuel cell electric vehicles - FCEV) i hibridna električna vozila (engl. hybrid electric vehicles – HEV). BEV koriste samo bateriju koja pokreće automobil, HEV koriste kombinaciju motora na unutarnje izgaranje i baterije, dok FCEV koriste alternativne izvore energije kao što je vodik. Proizvodnja i prodaja električnih vozila svake je godine u porastu, te je prikaz prodaje po godinama dan na slici 9. [34][35]



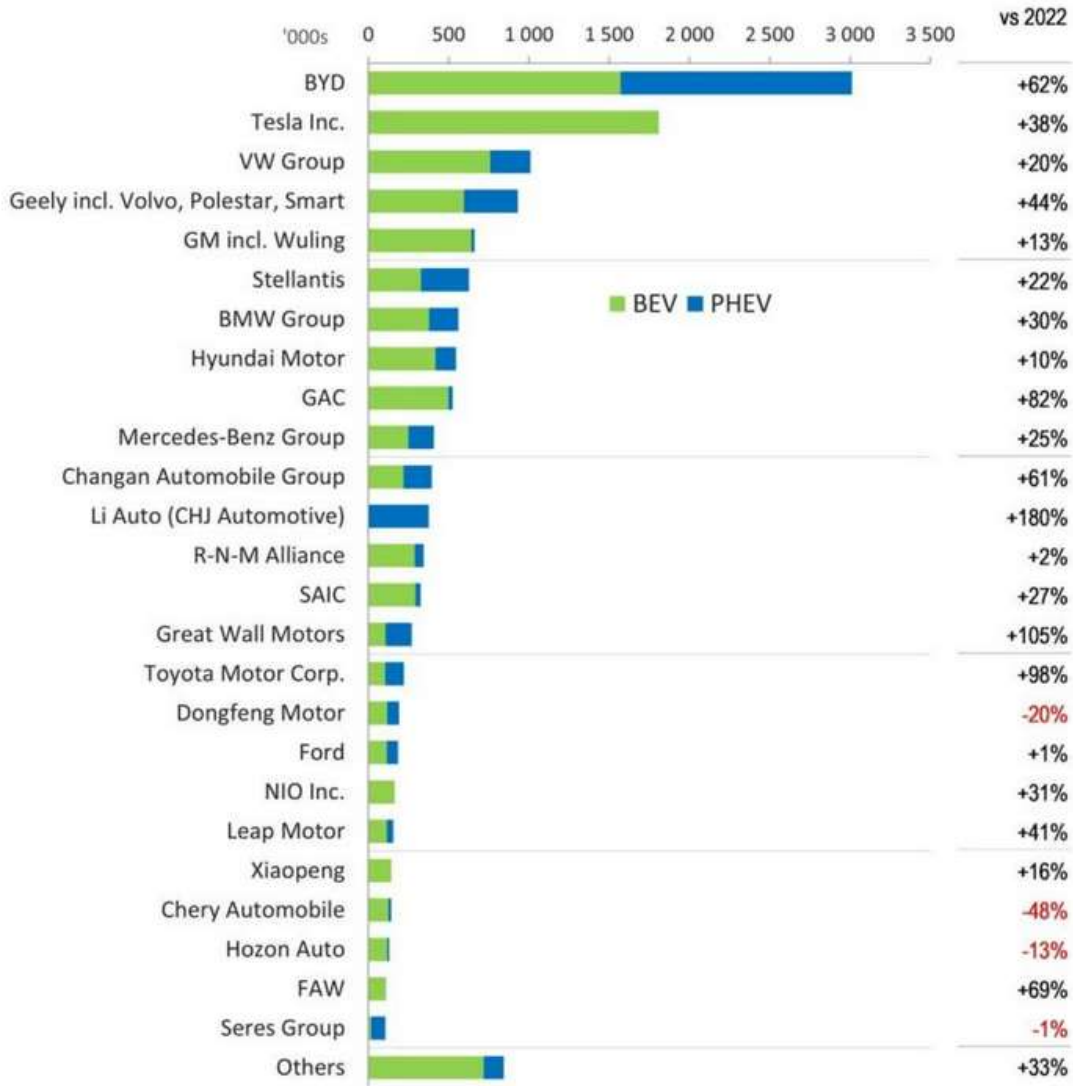
Slika 9. Prodaja električnih vozila po godinama [35]

4.1. Proizvođači električnih automobila

Najveći proizvođači i korisnici električnih vozila su kineske kompanije odnosno kineski građani. Tako su najprodavanija električna vozila kineske kompanija BYD, koja je prodala 3 milijuna električnih vozila u 2023. godini. Druga marka po prodaji električnih vozila je Američka kompanija Tesla s 1,8 milijuna prodanih vozila u 2023. godini. Broj svih prodanih električnih vozila za 2023. godinu prikazan je na slici 10. Nadalje, najprodavaniji model električnog vozila pripada Tesli odnosno vozilu Tesla Model Y sa 1,2 milijuna prodanih primjeraka, dok je najprodavaniji model kompanije BYD vozilo BYD Song Plus sa 636 tisuća prodanih primjeraka. Usporedba najprodavanijih modela u 2022. i 2023. prikazana je na slici 11. [36]

GLOBAL EV SALES BY OEM / OEM GROUP FOR 2023

EV VOLUMES



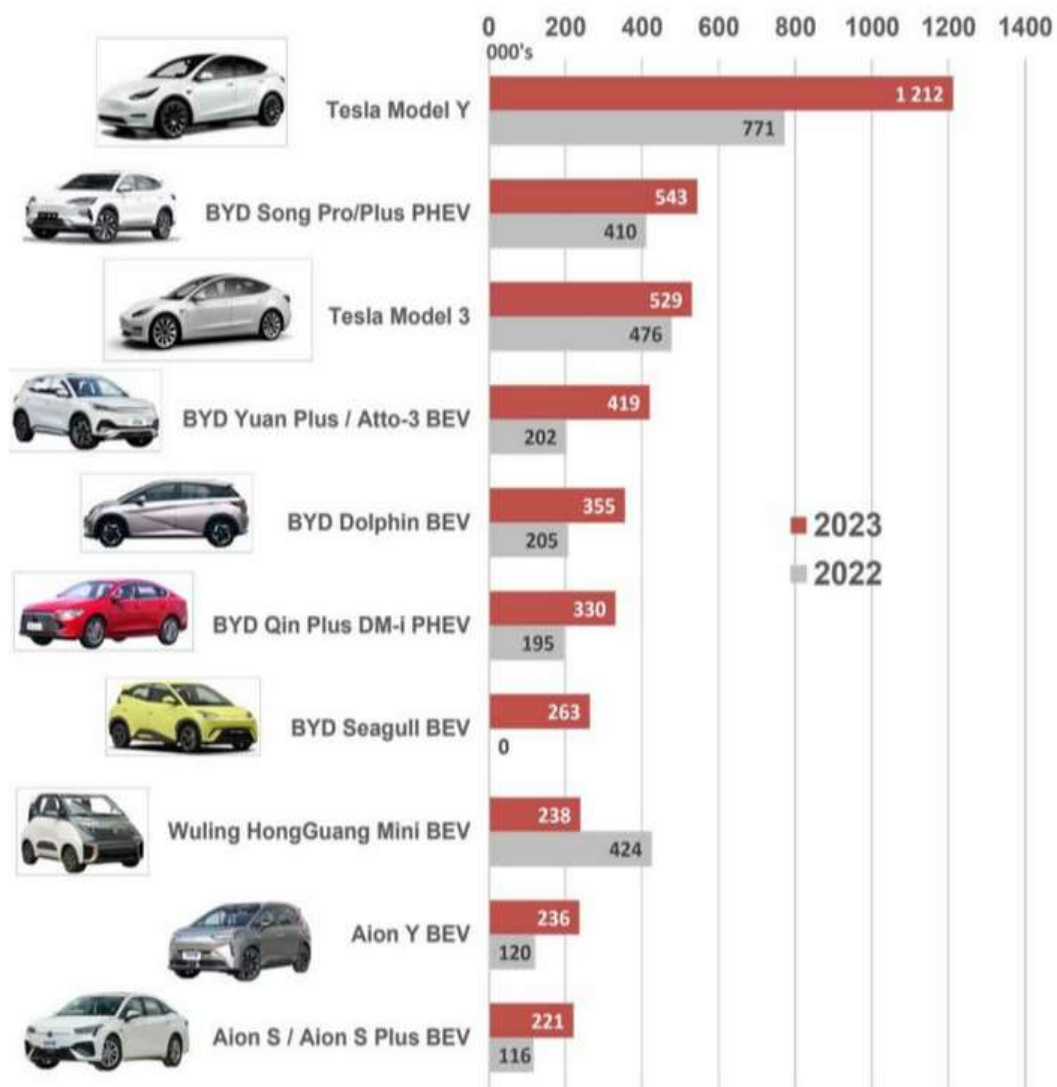
Source: EV-volumes - Aggregated BEV & PHEV Sales by Model and Country

Light Vehicles

Slika 10. Prikaz prodaje svih električnih vozila za 2023. godinu [36]

TOP-10 EV MODELS - GLOBAL DELIVERIES 2023 vs 2022

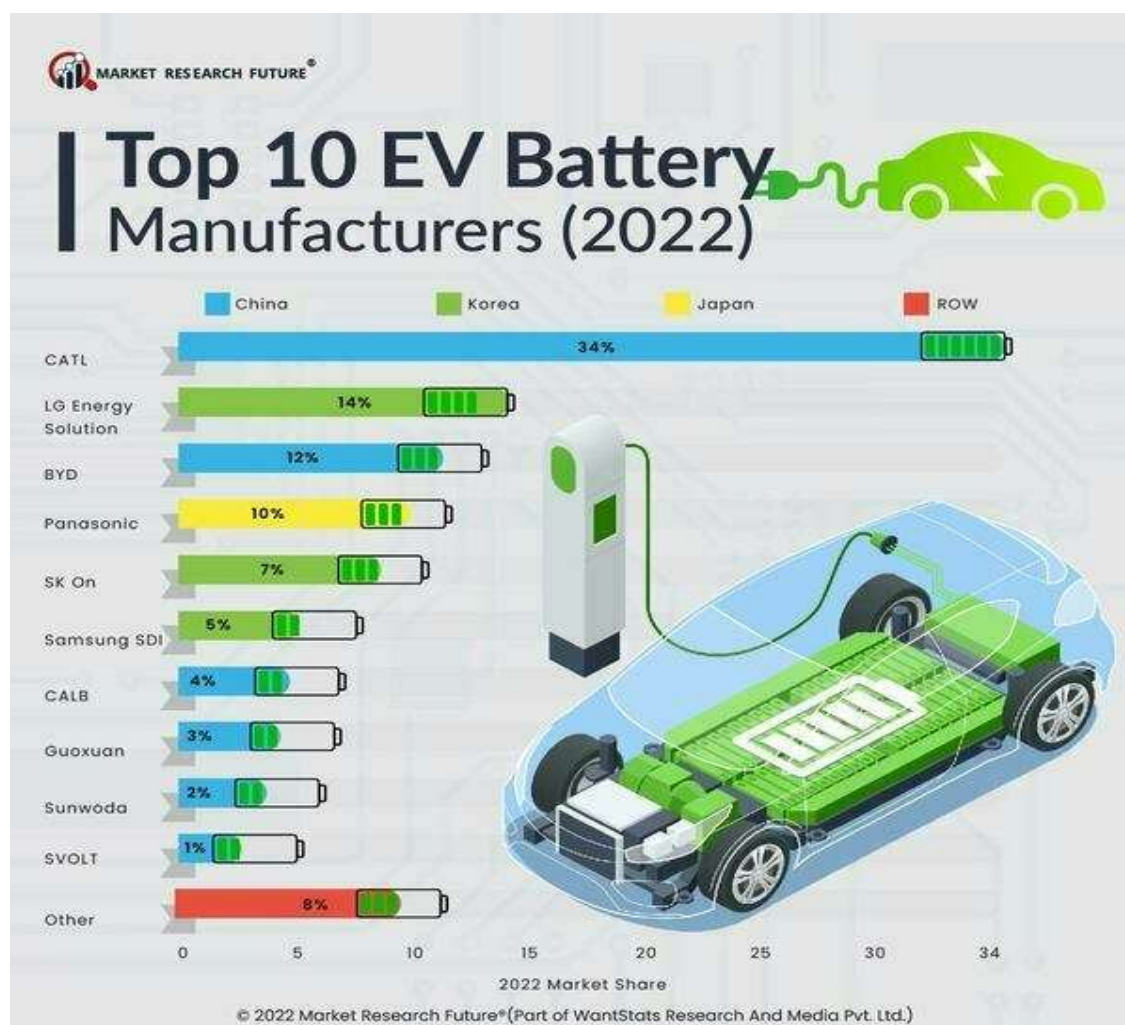
EV VOLUMES



Slika 11. Usporedba prodanih modela u 2022. i 2023. godini [36]

4.2. Proizvođači baterija za električna vozila

Najveći svjetski proizvođač baterija za električna vozila je Kineska kompanija Contemporary Amperex Technology Co Ltd – CATL koja opskrbljuje kompanije kao što su Tesla i VW. Poznati su i po izumu natrijevih ionskih baterija. Na drugom mjestu nalazi se Južno Korejska kompanija LG Energy Solution koja opskrbljuje proizvođače vozila kao što su Hyundai i General Motors, dok se na trećem mjestu nalazi kompanija BYD koja sama sebi proizvodi baterije. Prikaz svih proizvođača baterija i njihov udio na tržištu za 2022. godinu nalazi se na slici 12. [37]



Slika 12. Prikaz svih proizvođača baterija u 2022. godini [37]

5. Zaključak

Proizvodnja i razvoj baterija doživljava porast zbog električnih vozila i mobilnih uređaja gdje se postoji velika potreba za prijenosnim izvorima električne energije. Litij-ionske baterije se i dalje najviše koriste u industriji zbog svojih prednosti nad ostalim tipovima baterija jer posjeduju bolja elektrokemijska svojstva zbog kojih električna vozila i mobilni uređaji imaju bolje performanse, odnosno duži period rada pri većoj gustoći energije. Litij-ionske baterije su opasne zbog stvaranja dendrita i mogućnosti zapaljenja, te su se istraživanja okrenula razvoju čvrstofaznih elektrolita koji bi pospješili sigurnost i poboljšali elektrokemijska svojstva. Kako je to područje intenzivnog istraživanja, a litij je postao skup i rijedak materijal, alternativni materijali poput natrija, magnezija i kalcija postali su obećavajući materijali u razvoju čvrstofaznih baterija. Alternativne baterije pokazuju u nekim aspektima slična svojstva kao i litijeve baterije dok su pritom sigurnije. Razvoj i proizvodnja baterija se potiču kako bi se smanjilo korištenje vozila na unutarnje izgaranje, gdje se pretpostavlja da bi 50% prodanih vozila 2030. godine bilo električno. No, problem predstavlja brzo punjenje i domet koja električna vozila mogu prijeći, čime električna vozila i dalje nisu razvijena kao i ona s unutarnjim izgaranjem. Potrebno je još mnogo istraživanja kako bi se baterije s čvrstofaznim elektrolitom optimirale, stekle primjenu i ušle u komercijalnu proizvodnju.

6. Literatura

- [1] <https://www.britannica.com/technology/battery-electronics/Development-of-batteries> (pristup 22. kolovoza 2024.)
- [2] <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/galvanic-cell> (pristup 22. kolovoza 2024.)
- [3] Miao, Y., Hynan, P., von Jouanne, A., Yokochi, A., Current Li-Ion Battery Technologies in Electric Vehicles and Opportunities for Advancements, *Energies*, **12** (2019) 1074.
- [4] <https://www.thermofisher.com/blog/materials/the-history-of-the-lithium-ion-battery/> (pristup 22. kolovoza 2024.)
- [5] Manthiram, A., A reflection on lithium-ion battery cathode chemistry, *Nat. Commun.*, **11** (2020) 1550.
- [6] Kim, J. G., Son, B., Mukherjee, S., Schuppert, N., Bates, A., Kwon, O., Choi, M.J., Chung, H. J., Park, S., A review of lithium and non-lithium based solid state batteries, *J. Power Sources* , **282** (2015) 299-322.
- [7] <https://article.murata.com/en-us/article/basic-lithium-ion-battery-4> (pristup 22. kolovoza 2024.)
- [8] Guo, Y., Wu, S., He, Y-B., Kang, F., Chen, L., Li, H., Yang, Q-F., Solid-state lithium batteries: Safety and prospects, *eScience*, **2** (2022) 138-163.
- [9] Wang, Q., Wang, S., Lu, T., Guan, L., Hou, L., Du, H., Wei, H., Liu, X., Wei, Y., Zhou, H., Ultrathin Solid Polymer Electrolyte Design for High-Performance Li Metal Batteries: A Perspective of Synthetic Chemistry, *Adv. Sci.*, **4** (2022) 2205233.
- [10] Reddy, M.V., Julien, C.M., Mauger, A., Zaghib, K., Sulfide and Oxide Inorganic Solid Electrolytes for All-Solid-State Li Batteries: A Review, *Nanomaterials* **10** (2020) 1606.
- [11] Wang, Y., Chen, Z., Jiang, K., Shen, Z., Passerini, S., Chen, M., Accelerating the Development of LLZO in Solid-State Batteries Toward Commercialization: A Comprehensive Review, *Small*, **28** (2024) 2402035.
- [12] Balasubramaniam, R., Nam, C.-W., Aravindan, V., Eum, D., Kang, K., Lee, Y.-S., *ChemElectroChem* **8** (2021) 570.

- [13] Wan, Z., Chen, X., Zhou, Z., Zhong, X., Luo, X., Xu, D., Atom substitution of the solid-state electrolyte $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ for stabilized all-solid-state lithium metal batteries, *J. Energy Chem.*, **88** (2024) 28-38.
- [14] Wang, H., Li, W., Wu, L., Xue, B., Wang, F., Luo, Z., Zhang, X., Fan, P., Calvez, L., Fan, B., A stable electrolyte interface with $\text{Li}_3\text{PS}_4@ \text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ for high-performance solid/liquid Li-S battery, *J. Power Sources*, **578** (2023) 233247.
- [15] Deng, J., Bae, C., Denlinger, A., Miller, T., Electric Vehicles Batteries: Requirements and Challenges, *Joule*, Volume **4** (2020) 511-515.
- [16] Ma, Y., Shang, R., Liu, Y., Lake, R., Ozkan, M., Ozkan, C. S., Enabling fast-charging capability for all-solid-state lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, **559** (2023) 232647.
- [17] Zhang, S., Li, Z., Cai, L., Li, Y., Pol, V. G, Enabling safer, ultralong lifespan all-solid-state Li-organic batteries, *Chem. Eng. J.*, **416** (2021) 129171.
- [18] Peng, J., Wu, D., Li, H., Chen, L., Wu, F., Long-life high-capacity lithium battery with liquid organic cathode and sulfide solid electrolyte, *Battery Energy*, **2** (2023) 20220059.
- [19] Gao, Y., Pan, Z., Sun, J., Wang, J., High-Energy Batteries: Beyond Lithium-Ion and Their Long Road to Commercialisation, *Nano-Micro Lett.*, **14** (2022) 94.
- [20] Mandade, P., Weil, M., Baumann, M., Wei, Z., Environmental life cycle assessment of emerging solid-state batteries: A review, *Chem. Eng. J. Adv.*, **13** (2023) 100439.
- [21] Li, Y., Li, M., Sun, Z., Ni, Q., Jin, H., Zhao, Y., Recent advance on NASICON electrolyte in solid-state sodium metal batteries, *Energy Storage Mater.*, **56** (2023) 582-599.
- [22] Rizvi, S., Aladhyani, I., Ding, Y., Zhang, Q., Recent advances in doping $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (NASICON) solid-state electrolyte for sodium-ion batteries, *Nano Energy*, **129** (2024) 110009.
- [23] Ortmann, T., Burkhardt, S., Eckhardt, J. K., Fuchs, T., Ding, Z., Sann, J., Rohnke, M., Ma, Q., Tietz, F., Fattakhova-Rohlfing, D., Kübel, C., Guillon, O., Heiliger, C., Janek, J., Kinetics and Pore Formation of the Sodium Metal Anode on NASICON-Type $\text{Na}_{3.4}\text{Zr}_2\text{Si}_{2.4}\text{P}_{0.6}\text{O}_{12}$ for Sodium Solid-State Batteries, *Adv. Energy Mater.*, **13** (2023) 2202712.

- [24] Dominko, R., Bitenc, J., Berthelot, R., Gauthier, M., Pagot, G., Di Noto, V., Magnesium batteries: Current picture and missing pieces of the puzzle, *J. Power Sources*, **478** (2020) 229027.
- [25] Hyun, Y., Shterenberg, I., Gofer, Y., Gershinshy, G., Pour, N., Aurbach, D., Mg rechargeable batteries: An on-going challenge, *Energy Environ. Sci.*, **6** (2013) 2265-2279.
- [26] Glaser, C., Wei, Z., Indris, S., Klement, P., Chatterjee, S., Ehrenberg, H., Zhao-Karger, Z., Rohnke, M., Janek, J., To Be or Not to Be – Is MgSc_2Se_4 a Mg-Ion Solid Electrolyte?, *Adv. Energy Mater.* **13** (2023) 2301980.
- [27] Kundu, S., Solomatin, N., Kraysberg, A., Ein-Eli, Y., , MgSc_2Se_4 Solid Electrolyte for Rechargeable Mg Batteries: An Electric Field-Assisted All-Solid-State Synthesis, *Energy Technol.*, **10** (2022) 2200896.
- [28] Hosein, I. D., The Promise of Calcium Batteries: Open Perspectives and Fair Comparisons, *ACS Energy Lett.*, **6** (2021) 1560-1565.
- [29] Stievano, L., de Meazza, I., Bitenc, J., Cavallo, C., Brutti, S., Navarra, M.A., Emerging calcium batteries, *J. Power Sources*, **482** (2021) 228875.
- [30] Kisu, K., Mohtadi, R., Orimo, S., Calcium Metal Batteries with Long Cycle Life Using a Hydride-Based Electrolyte and Copper Sulfide, Electrode, *Adv. Sci.*, **10** (2023) 2301178.
- [31] Li, Z., Vinayan, B. P., Diemant, T., Behm, R. J., Fichtner, M., Zhao-Karger, Z., Rechargeable Calcium–Sulfur Batteries Enabled by an Efficient Borate-Based Electrolyte, *Small*, **16** (2020) 2001806.
- [32] Leung, O. M., Schoetz, T., Prodromakis, T., Ponce de León, C., Review—Progress in Electrolytes for Rechargeable Aluminium Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, **168** (2021) 056509.
- [33] Amir Mohammad, Thomas Köhler, Shuvrodev Biswas, Hartmut Stöcker, and Dirk C. Meyer, *ACS Applied Energy Materials* **2023** 6 (5), 2914-2923; DOI: 10.1021/acsaem.2c03906
- [34] <https://ev-volumes.com/news/ev/global-ev-sales-for-2023/> (pristup 22. kolovoza 2024.)
- [35] <https://www.iea.org/energy-system/transport/electric-vehicles> (pristup 22. kolovoza 2024.)
- [36] <https://ev-volumes.com/news/ev/global-ev-sales-for-2023/> (pristup 22. kolovoza 2024.)

[37] <https://www.marketresearchfuture.com/news/meet-the-top-10-ev-battery-manufacturers-in-the-world> (pristup 22. kolovoza 2024.)