

Razvoj materijala na primjeru baterija za pohranu električne energije

Marović, Matej

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Faculty of Electrical Engineering, Computer Science and Information Technology Osijek / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Fakultet elektrotehnike, računarstva i informacijskih tehnologija Osijek**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:200:286786>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-23**

Repository / Repozitorij:

[Faculty of Electrical Engineering, Computer Science and Information Technology Osijek](#)



**SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
FAKULTET ELEKTROTEHNIKE, RAČUNARSTVA I
INFORMACIJSKIH TEHNOLOGIJA OSIJEK**

Sveučilišni studij

**RAZVOJ MATERIJALA NA PRIMJERU BATERIJA ZA POHRANU
ELEKTRIČNE ENERGIJE**

Završni rad

Matej Marović

Osijek, 2023.

**FERIT**FAKULTET ELEKTROTEHNIKE, RAČUNARSTVA
I INFORMACIJSKIH TEHNOLOGIJA **OSIJEK****Obrazac Z1P - Obrazac za ocjenu završnog rada na preddiplomskom sveučilišnom studiju**

Osijek, 18.04.2023.

Odboru za završne i diplomske ispite

Prijedlog ocjene završnog rada na preddiplomskom sveučilišnom studiju

Ime i prezime Pristupnika:	Matej Marović
Studij, smjer:	Preddiplomski sveučilišni studij Elektrotehnika i informacijska tehnologija
Mat. br. Pristupnika, godina upisa:	4772, 23.09.2019.
OIB Pristupnika:	93703405137
Mentor:	doc. dr. sc. Goran Rozing
Sumentor:	Dalibor Buljić, dipl. ing.
Sumentor iz tvrtke:	
Naslov završnog rada:	Razvoj materijala na primjeru baterija za pohranu električne energije
Znanstvena grana rada:	Elektroenergetika (zn. polje elektrotehnika)
Zadatak završnog rad:	
Prijedlog ocjene završnog rada:	Vrlo dobar (4)
Kratko obrazloženje ocjene prema Kriterijima za ocjenjivanje završnih i diplomskih radova:	Primjena znanja stečenih na fakultetu: 3 bod/boda Postignuti rezultati u odnosu na složenost zadatka: 2 bod/boda Jasnoća pismenog izražavanja: 2 bod/boda Razina samostalnosti: 2 razina
Datum prijedloga ocjene od strane mentora:	18.04.2023.
Datum potvrde ocjene od strane Odbora:	10.05.2023.
Potvrda mentora o predaji konačne verzije rada:	<i>Mentor elektronički potpisao predaju konačne verzije.</i>
	Datum:



FERIT

FAKULTET ELEKTROTEHNIKE, RAČUNARSTVA
I INFORMACIJSKIH TEHNOLOGIJA OSIJEK

IZJAVA O ORIGINALNOSTI RADA

Osijek, 10.05.2023.

Ime i prezime studenta:

Matej Marović

Studij:

Preddiplomski sveučilišni studij Elektrotehnika i informacijska tehnologija

Mat. br. studenta, godina upisa:

4772, 23.09.2019.

Turnitin podudaranje [%]:

5

Ovom izjavom izjavljujem da je rad pod nazivom: **Razvoj materijala na primjeru baterija za pohranu električne energije**

izrađen pod vodstvom mentora doc. dr. sc. Goran Rozing

i sumentora Dalibor Buljić, dipl. ing.

moj vlastiti rad i prema mom najboljem znanju ne sadrži prethodno objavljene ili neobjavljene pisane materijale drugih osoba, osim onih koji su izričito priznati navođenjem literature i drugih izvora informacija. Izjavljujem da je intelektualni sadržaj navedenog rada proizvod mog vlastitog rada, osim u onom dijelu za koji mi je bila potrebna pomoć mentora, sumentora i drugih osoba, a što je izričito navedeno u radu.

Potpis studenta:

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
1.1. Zadatak završnog rada.....	1
2. POVIJESNI RAZVOJ MATERIJALA I TEHNOLOGIJA ZA IZRADU BATERIJA ...	2
2.1. Baterija Alessandra Volte	2
2.2. Olovno-kiselinska baterija	3
3. PREGLED I PODJELA SUSTAVA ZA POHRANU ELEKTRIČNE ENERGIJE.....	4
3.1. Princip rada baterije.....	4
3.2. Podjela na punjive i nepunjive baterije	5
3.3. Elektrokemijski sustavi za pohranu električne energije	6
3.3.1. Nikal-kadmij (Ni-Cd) baterije.....	7
3.3.2. Olovno kiselinske (PbA) baterije	8
3.3.3. LiPo baterije	9
3.3.4. Litij-ionske baterije	11
3.3.5. Nikal-metal hidridne (Ni-MH) baterije	11
3.3.6. Srebro-cink (Ag-Zn) baterije	12
3.3.7. Redoks protočne baterije (RFB)	14
3.3.8. Natrij-sumporne (Na-S) baterije.....	15
3.4. Kemijski sustavi za pohranu električne energije	15
3.4.1. Vodik.....	16
3.4.2. Sintetički prirodni plin	17
3.5. Električni sustavi za pohranu električne energije.....	18
3.5.1. Supravodljivi magnetski sustavi pohrane energije (SMES).....	18
3.5.2. Dvoslojni kondenzatori (DLC).....	19
4. ODABIR MATERIJALA ZA IZRADU BATERIJA	21
4.1. Materijali za izradu katoda.....	23
4.2. Materijali za izradu anoda	23
4.3. Materijali za izradu elektrolita	25
4.4. Materijali za izradu izolatora	26
4.5. Svjetske zalihe sirovina potrebnih za izradu baterija	27

4.6. Grafit.....	28
4.7. Kobalt.....	29
4.8. Litij.....	30
4.9. Mangan	31
4.10. Nikal	32
5. TEHNOLOŠKI PROCESI IZRADE BATERIJA	33
5.1. Recikliranje litij-ionskih baterija kao jedini održivi način proizvodnje	35
5.2. Primjena korištenih baterija u druge svrhe	37
6. MOGUĆI PRAVCI RAZVOJA MATERIJALA ZA IZRADU BATERIJA	38
6.1. Budućnost električnih automobila.....	38
6.2. Primjena nanotehnologije u izradi baterija.....	39
7. ZAKLJUČAK.....	40
LITERATURA	41
SAŽETAK.....	45
ŽIVOTOPIS	46

1. UVOD

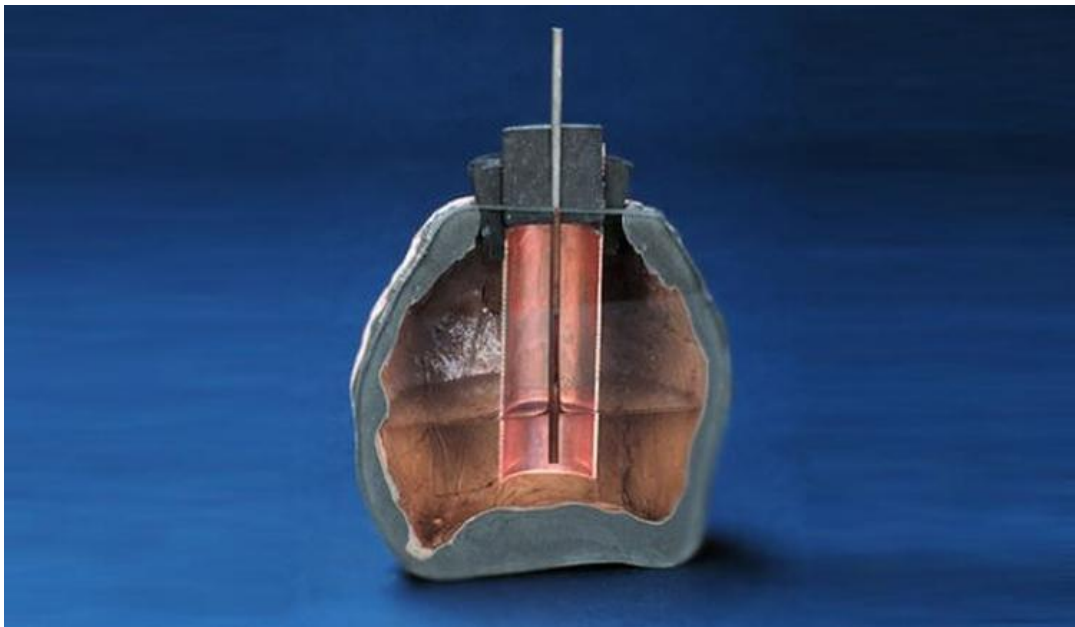
U ovom završnom radu opisan je i prikazan razvoj materijala i tehnologija izrade baterija za pohranu i skladištenje električne energije. Poglavlje nakon uvoda prikazuje prve, ikad zabilježene upotrebe baterija te kako su baterije uopće nastale. Grafičkim priložima prikazan je presjek prvih baterija te kako su inženjeri u prošlosti zamišljali i dizajnirali uređaje koji su im bili prijeko potrebni za skladištenje energije. U trećem poglavlju objašnjen je princip rada same baterije te kako ona funkcionira. Nadalje, podjela na punjive i nepunjive baterije objasniti će važnost ponovne uporabe te probleme zbrinjavanja nepunjivih baterija. Podjela na elektrokemijske, kemijske i električne sustave za pohranu električne energije dobro će prikazati koji sve načini skladištenja električne energije u elektroenergetskim sustavima postoje te će ukazati na njihove prednosti i nedostatke. Potražnja za sirovinama prilikom sve veće upotrebe prikazati će važnost razvoja novih metoda i tehnologija izrade baterija u četvrtom poglavlju. Peto poglavlje opisuje postupke proizvodnje komponenata i načina izrade samih baterija. Recikliranje je važno a pogotovo će biti u budućnosti jer materijala za izradu baterija nema beskonačno, stoga je baš ta tema također zauzela mjesto u ovom poglavlju. Mogući pravci razvoja materijala za izradu baterija opisani su u šestom poglavlju. Za glavnu temu rasprave uzeta je budućnost izrade baterija za pohranu električne energije koja je potrebna za pogon električnih automobila, kojih ima sve više u upotrebi radi pokušaja reduciranja CO₂ emisija te nanotehnologija pri izradi baterija s ciljem postizanja što većeg kapaciteta u što manjem kućištu.

1.1. Zadatak završnog rada

U radu je potrebno prikazati povijesni razvoj materijala i tehnologija za izradu baterija. Nadalje, potrebno je napraviti podjelu sustava (elektrokemijski, kemijski i električni sustavi za pohranu električne energije) te prikazati materijalnu strukturu i postupke dobivanja navedenih materijala (tehnološki postupci). Na više primjera detaljnije opisati i prikazati primjenu navedenih materijala i tehnologija te ukazati na moguće pravce njihovog razvoja.

2. POVIJESNI RAZVOJ MATERIJALA I TEHNOLOGIJA ZA IZRADU BATERIJA

Baterije su danas toliko sveprisutne da i ne primijetimo koliko ih često upotrebljavamo i koristimo. Baterija je uređaj koji pohranjuje kemijsku energiju te se ona pretvara u električnu. U osnovi, baterije su mali kemijski reaktori s reakcijom koja proizvodi energetske elektrone, spremne za protok kroz vanjski uređaj. Baterije su u upotrebi već dugo vremena. Godine 1938. direktor Bagdadskog muzeja pronašao je nešto što se danas naziva "Bagdadska baterija" u podrumu muzeja [1], koja je prikazana na slici 2.1.

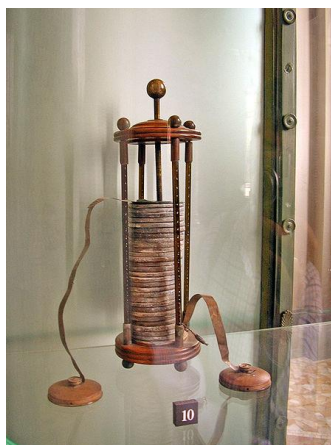


Slika 2.1. Presjek drevne „Bagdadske baterije“ [1]

Baterija datira oko 250. godine prije Krista i mezopotamskog je podrijetla. Postoje razne kontroverze oko ovog najranijeg primjera baterije, ali moguće upotrebe uključuju galvanizaciju zlata na srebrne predmete te generiranje struje. Američki znanstvenik i izumitelj Benjamin Franklin prvi je upotrijebio izraz "baterija" 1749. godine kada je izvodio eksperimente s električnom energijom koristeći skup povezanih kondenzatora.

2.1. Baterija Alessandra Volte

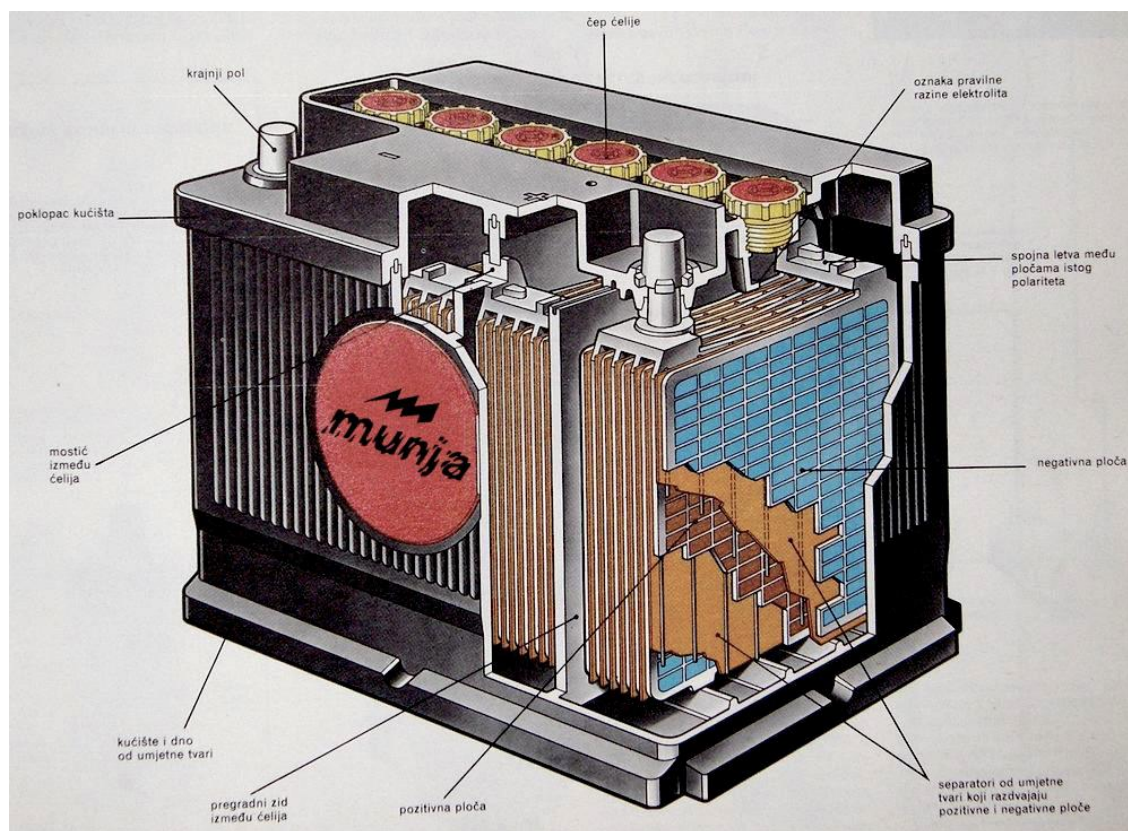
Prvu pravu bateriju izumio je talijanski fizičar Alessandro Volta 1800. godine koja je prikazana na slici 2.2. Volta je naslagao diskove od bakra (Cu) i cinka (Zn) odvojene tkaninom namočenom u slanu vodu. Žice spojene na oba kraja snopa provodile su kontinuiranu stabilnu struju. Svaka ćelija (skup Cu i Zn diska i slana otopina) proizvodila je 0,76 Volti (V). Ukupna vrijednost napona dobiva se zbrojem napona ćelija koje su naslagane zajedno.



Slika 2.2. Električna baterija Alessandra Volte [4]

2.2. Olovno-kiselinska baterija

Olovno-kiselinska baterija je jedna od najtrajnijih baterija. Takav tip baterije izumljen je 1859. godine, ali ona se dalje koristi čak i danas za pokretanje većine automobila i ostalih vozila s unutarnjim izgaranjem. Ovakav tip baterije prikazan je na slici 2.3.



Slika 2.3. Presjek i dijelovi olovno-kiselinskog akumulatora [5]

Olovno-kiselinska baterija je najstariji primjer punjive baterije na svijetu. Olovni akumulator koristi olovni dioksid kao aktivni materijal pozitivne elektrode i metalno olovo, u poroznoj strukturi velike površine, kao negativni aktivni materijal [2].

3. PREGLED I PODJELA SUSTAVA ZA POHRANU ELEKTRIČNE ENERGIJE

Jedna od podjela današnjih baterija može biti i prema njihovoj snazi. U praksi ih možemo pronaći u obliku velikih megavatnih veličina koje služe za pohranu energije solarnih elektrana ili u trafostanicama koje služe kao osiguranje za stabilnu opskrbu električne energije u cijelim selima ili otocima. Kako postoje baterije velike snage, također postoje i baterije male snage kao na primjer one koje se koriste u ručnim satovima. Baterije funkcioniraju na principu fizikalno-kemijskih procesa, koji stvaraju napone ćelija uglavnom u rasponu od 1,0 do 3,6 V [3]. Spajanjem ćelija serijski (u nizu) jednu iza druge postizemo povećanje napona. No, spajanjem ćelija paralelno dobivamo pojačanu opskrbu strujom. Ovakav princip spajanja ćelija za potrebe dobivanja željenih napona i struja koristi se sve do veličine jednog megavata te je prikazan na slici 3.1.

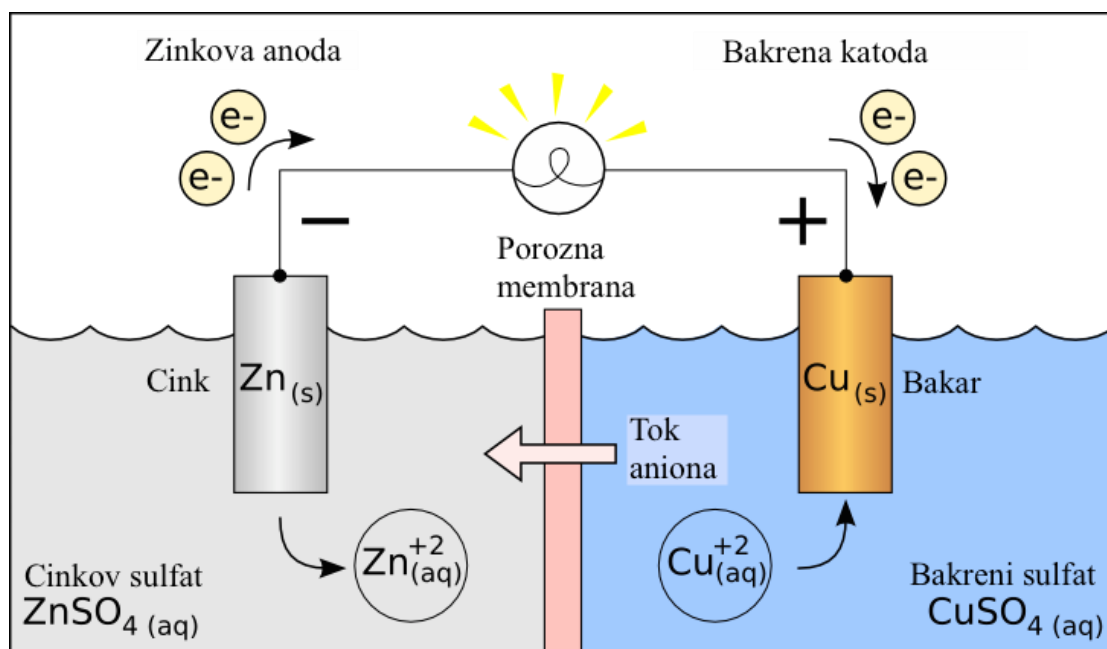


Slika 3.1. Primjer povezivanja baterija Rimac automobila [6]

3.1. Princip rada baterije

Prilikom pražnjenja baterije, kemijska reakcija mora proizvoditi dodatne elektrone kako bi se električni proces mogao odvijati. Primjer slične kemijske reakcije koja proizvodi elektrone je oksidacija željeza koja za nusproizvod ima hrđu. Prilikom dobivanja željeznog oksida, željezo reagira s kisikom te mu predaje svoje elektrone. Korištenjem dva metala ili spoja s različitim

kemijskim potencijalima i njihovog odvajanja poroznim izolatorom dobivamo standardnu konstrukciju baterije, prikazanu na slici 3.2. Kemijskim potencijalom možemo nazvati energiju koja je pohranjena u atomima i vezama spojeva. Upravo se ta energija prenosi prilikom povezivanja i dopuštanja pokretnim elektronima da se kreću kroz povezani vanjski uređaj. Elektrolitom nazivamo provodljivu tekućinu koja poput soli i vode služi za prijenos topivih iona s jednog metala na drugi. Anodom nazivamo elektrodu koja gubi elektrone prilikom pražnjenja baterije, dok elektroda koja prihvaća te elektrone nazivamo katodom. Elektronički uređaji koji se koriste svakodnevno u kućanstvima zahtijevaju za njihov rad upravo takav protok elektrona od anode prema katodi elektrolitom unutar baterije.



Slika 3.2. Slikoviti prikaz principa rada jedne baterije [7]

3.2. Podjela na punjive i nepunjive baterije

Nepunjivom baterijom nazivamo onom kod koje reakciju koja stvara protok elektrona ne možemo postići u suprotnom smjeru. Takvu bateriju smatramo praznom kada se jedan od reaktanata potroši. Cink-ugljična baterija je najčešći primjer nepunjive baterije. Prilikom izrade cink-ugljičnih baterija, inženjeri su shvatili da su upotrebom alkalnog elektrolita dobili baterije koje su imale puno duži životni vijek. Upravo se takve baterije u kojima je upotrebljavan alkalni elektrolit danas najčešće i koriste. Ideja punjenja baterija te njihove ponovne uporabe proizlazi iz financijski neisplativog zbrinjavanja nepunjivih baterija. Kako su baterije postajale sve veće, tako je i važnost njihove ponovne uporabe rasla zbog toga što njihova česta zamjena nije bila komercijalno isplativa. Nikal-kadmijeva baterija (NiCd) također koristi alkalnu lužinu kao

elektrolit te je ona jedna od prvih punjivih baterija ikad napravljenih. Razvojem punjivih baterija godine 1989. razvijene su nikal-metal hidridne baterije (NiMH) koje su imale puno dulji vijek trajanja od NiCd baterija. Primjer NiMH baterije nalazi se na slici 3.3. Brzina punjenja ovakvih vrsta baterija mora biti kontrolirana ispod maksimalne brzine punjenja zato što su one vrlo osjetljive na prekomjerno punjenje i pregrijavanje tokom punjenja. Brže punjenje takvih vrsta baterija možemo postići sofisticiranim kontrolerima koji bateriju mogu napuniti za nekoliko sati. Kod nekih drugih, puno jednostavnijih punjača proces punjenja obično traje tijekom cijele noći korištenjem puno niže struje punjenja. Razvoj mobilnih telefona, prijenosnih računala i ostalih prijenosnih uređaja neprestano traži način za maksimalnu i najkompaktniju pohranu energije. Upravo zbog ukupnih malih dimenzija mobilnih telefona, ugradnja velikog kapaciteta baterije u kompaktno kućište može dovesti do rizika od ubrzanog pražnjenja baterije. Taj problem može se lako izbjeći korištenjem limitatora struje u baterijama mobilnih telefona. No, prilikom sve češćeg razmatranja i sve veće primjene baterija u današnjem svijetu došlo se do zaključka kako opet treba uvesti veliki format baterija i veliku količinu ćelija najviše radi sigurnosti od pregrijavanja i samozapaljenja.



Slika 3.3. Primjer punjive Sony nikal-metal hidridne baterije [8]

3.3. Elektrokemijski sustavi za pohranu električne energije

Sve vrste sekundarnih baterija rade na principu elektrokemijskog skladištenja energije. Električna energija iz baterija dobiva se pomoću elektrokemijski-redukcijsko reverzne reakcije pretvaranjem kemijske energije sadržane u aktivnim materijalima.

Širok spektar primjena te proizvodnja u različitim veličinama opisuju trenutnu proizvodnju baterija ovog tipa. Vrlo male baterije, baterije korištene u teškim motornim vozilima ili baterije korištene za pohranu električne energije određenih elektrana imaju ogromnu razliku u isporučenoj snazi koja se kreće od nekoliko W do stotine kW [9]. Primjer vrlo male baterije prikazan je na slici 3.4.

Podjela uobičajenih komercijalno dostupnih sekundarnih baterija prema korištenom elektrokemijskom sustavu može se svrstati u sljedeće osnovne skupine:

- 1) Standardne baterije (Ni-Cd, olovno kiselinske)
- 2) Moderne baterije (LiPo, Li-ion, Ni-MH)
- 3) Posebne baterije (Ni-H₂, Ag-Zn)
- 4) Protočne baterije (vanadij redoks, Br₂-Zn)
- 5) Visoko temperaturene baterije (Na-metalklorid, Na-S)



Slika 3.4. Usporedba veličine pacemakera sa ljudskom šakom, pri čemu baterija pacemakera ne zauzima niti polovinu ukupne veličine samog uređaja [10]

3.3.1. Nikal-kadmij (Ni-Cd) baterije

Mali uređaji na baterije koji zahtijevaju ravnomjerno pražnjenje (videokamere, prijenosna računala, bušilice i drugi), koriste upravo nikal-kadmijeve punjive baterije (Ni-Cd). U tablici 3.1. opisane su neke od prednosti i mana nikal-kadmijevih baterija.

Tablica 3.1. Prednosti i nedostaci nikal-kadmijevih baterija

Prednosti	Nedostaci
Robusne, veliki broj ciklusa uz pravilno održavanje	Relativno niska specifična energija u usporedbi s novijim baterijskim sustavima
Jedina baterija koja se može vrlo brzo puniti uz malo stresa	Memorijski efekt; zahtijeva periodično potpuno pražnjenje i može biti „pomlađena“
Dobre performanse prilikom opterećenja; sa sposobnošću oporavljanja nakon opterećenja	Kadmij je otrovan metal; ne može se odlagati u odlagališta otpada
Dugi vijek trajanja; mogu se pohraniti u ispražnjenom stanju; zahtijevaju punjenje prije uporabe	Visoko samopražnjenje; potrebno je ponovno punjenje nakon skladištenja
Jednostavno skladištenje i transport; ne zahtijevaju regulacijsku kontrolu	Nizak napon ćelije od 1,20 V zahtijeva puno ćelija kako bi se postigao visoki napon
Dobre performanse na niskim temperaturama	
Ekonomična cijena izrade; Ni-Cd ima najnižu cijenu izrade po ciklusu punjenja/pražnjenja	
Dostupnost u širokom spektru veličina i opcija performansi	

3.3.2. Olovno kiselinske (PbA) baterije

Zahtjevi za visokim vrijednostima struje opterećenja doveli su do razvijanja ove vrste punjivih ćelija koje se široko koriste u vozilima i ostalim takvim sličnim primjenama. Učinkovito recikliranje, razvijenost tehnologije te niski troškovi izrade glavne su prednosti olovno kiselinskih baterija. U nastavku tablica 3.2. opisuje neke od glavnih prednosti i nedostataka olovno-kiselinskih baterija. Tablica 3.3. predstavlja tipove olovno-kiselinskih baterija koji se nalaze na tržištu. U tablici 3.4. nalaze se neki od mogućih primjera upotrebe olovno-kiselinskih baterija.

Tablica 3.2. Prednosti i nedostaci olovno-kiselinskih baterija

Prednosti	Nedostaci
Jeftina i jednostavna izrada	Niska specifična energija; loš omjer težine i isporučene energije
Niska cijena po watt-satu	Sporo punjenje: potpuno zasićeno punjenje traje 14-16 sati
Visoka specifična snaga, sposobnost velike struje pražnjenja	Potreba za skladištenjem u napunjenom stanju kako bi se spriječila sulfacija
Dobre performanse pri niskim i visokim temperaturama	Ograničeni životni vijek ciklusa; ponovljeni duboki ciklusi smanjuju vijek trajanja baterije
Nije potreban sustav upravljanja baterijom za pojedine blokove ili ćelije	Dolijevanje destilirane vode ukoliko se radi o mokrom tipu baterije
	Ograničenja i posebni uvjeti transporta za mokre tipove baterija
	Štetan utjecaj na okoliš

Tablica 3.3. Tipovi olovno-kiselinskih baterija

Tip	Opis
Zapečaćene ili bez održavanja	Prvi put su se pojavile sredinom 1970-ih godina. Inženjeri su smatrali da je izraz „zapečaćena olovno-kiselinska“ pogrešan naziv jer se olovno-kiselinske baterije ne mogu potpuno zatvoriti. Za kontrolu odzračivanja tijekom „stresnog“ punjenja i brzog pražnjenja, dodani su ventili koji omogućuju ispuštanje plinova ako se tlak poveća.
Startne	Dizajnirane za pokretanje motora s trenutnim opterećenjem velike snage u trajanju od otprilike jedne sekunde. Za svoju veličinu, baterije isporučuju veliku struju, ali ne mogu biti duboko ciklusne.
Duboko-ciklusne	Izrađena da osigura kontinuiranu snagu za invalidska kolica, vozila za golf terene te viličare. Ova baterija je napravljena u svrhu postizanja maksimalnog kapaciteta i razumno velikog broja ciklusa.

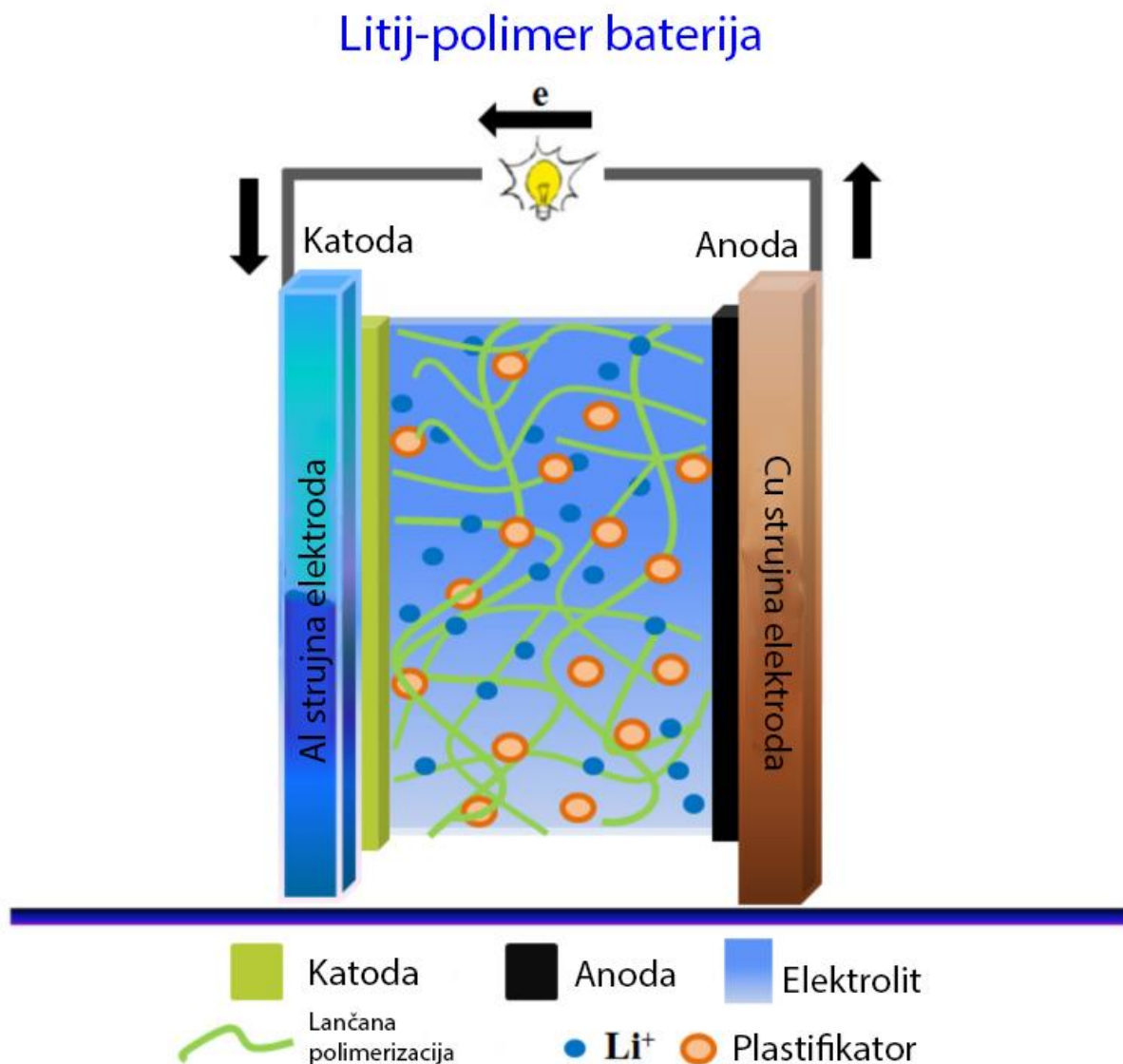
Tablica 3.4. Primjeri upotrebe olovno-kiselinskih baterija

Tip olovno-kiselinske baterije	Primjena
Zapečaćena olovno-kiselinska (SLA)	Mali UPS-ovi, rasvjeta za hitne slučajeve i invalidska kolica. Zbog niske cijene, pouzdane usluge i malih zahtjeva za održavanjem, zapečaćene olovno-kiselinske baterije ostaju preferirani izbor za zdravstvenu njegu u bolnicama i domovima za umirovljenike.
Olovno-kiselinska baterija regulirana ventilom (VRLA)	Rezervno napajanje stanica repetitorskih tornjeva, internet čvorišta, banaka, bolnica, zračnih luka i slično.
Baterija s upijajućim izolatorima od staklene vune (AGM)	Starter akumulatori za motocikle, start-stop sistem za mikrohibridne automobile, kao i za brodska vozila te rekreacijska vozila koja zahtijevaju i malo pedaliranja.

3.3.3. LiPo baterije

Litij-ion polimerna baterija (skraćeno LiPo, LIP, Li-poly) i drugi nazivi mogu se koristiti za LiPo baterije. Službeni naziv joj je litij-polimerna baterija, a ljudi je nazivaju često i Li-po baterijom. Polimerni elektrolit se koristi umjesto tekućeg u LiPo punjivim baterijama litij-ionske tehnologije (slika 3.5.). Ovaj elektrolit tvore polu čvrsti polimeri visoke vodljivosti. Višu specifičnu energiju od drugih tipova litij-ionskih baterija posjeduju ove LiPo baterije. Mnogi uređaji potrošačke elektronike koriste ovaj noviji tip baterija. Dugotrajno vrijeme rada i velika snaga ključni su faktori u sve češćoj uporabi ovih baterija. U industriji daljinskog upravljanja u posljednjih nekoliko godina LiPo baterije dobivaju sve veću popularnost.

LiPo baterija nastaje međusobnim povezivanjem pravokutnih ćelija. Nazivni napon od 3,7 V posjeduje svaka ćelija, koja se ujedno sama po sebi može smatrati baterijom. Povećanje napona na 7,4 V za 2-ćelijsku bateriju, 14,8 V za 4-ćelijsku bateriju i tako dalje može se postići povezivanjem više ćelija u seriju [11]. S druge strane, povećanje kapaciteta može se postići paralelnim spajanjem više baterija. Na primjeru oznake 5S4P koja se može naći na LiPo baterijama možemo objasniti način njihova spajanja. Te oznake označavaju da su 5 ćelija (5S) spojenih u seriju, a postoje 4 ćelije koje su spojene paralelno (4P), što daje ukupni broj od 9 pojedinačnih ćelija koje su spojene unutar baterije. Napon baterije definira se brojem spojenih ćelija. Veća snaga ne znači nužno da će baterija duže osiguravati energiju, ali veći napon znači da baterija može pružiti više snage za pogon većih motora.



Slika 3.5. Shematski prikaz presjeka Litij-polimer baterije [12]

3.3.4. Litij-ionske baterije

Litij-ionske baterije predstavljaju prvi veliki korak naprijed u izradi punjivih baterija. Kompaktnost, veći kapacitet, sigurnost i mogućnost punjenja su česti zahtjevi novih tehnologija i načina izrade baterija. Izum nove vrste litijeve baterije u kojoj je litij (Li) mogao migrirati kroz bateriju s jedne elektrode na drugu kao Li^+ ion, pripisuje se američkom fizičaru i profesoru Johnu Goodenoughu koji je ovakav tip baterije izumio 1980 godine. Upravo proizvodnja nekih od najvećih mogućih napona u najkompaktnijim i najlakšim mogućim kućištima baterija, bila je presudna za otkrivanje litija koji je jedan od najlakših elemenata u periodnom sustavu i ima jedan od najvećih elektrokemijskih potencijala. Takav način razmišljanja primjene bio je osnova za litij-ionsku bateriju. Kako bi nastala katoda u ovoj novoj vrsti baterije, litij se kombinira s nekim od prijelaznih metala (kobalt, nikal, mangan, željezo) i kisikom. Princip punjenja litij-ionske baterije je sljedeći. Pozitivno nabijeni litijev ion s katode migrira na grafitnu anodu i postaje metalni litij prilikom ponovnog punjenja i narinuća određenog napona. Nakon toga, litij migrira natrag na katodu da ponovno postane Li^+ ion i predaje svoj elektron natrag ionu kobalta. To se događa zbog toga što litij ima snažnu elektrokemijsku pokretačku silu da oksidira. Upravo elektron koji se kreće unutar električnog kruga nam daje potrebnu struju koju možemo koristiti. Dozvoljeno pražnjenje Li-ion baterija prikazano je na slici 3.6.

dozvoljeno pražnjenje za zadržavanje očekivanog životnog vijeka



Slika 3.6. Prikaz dozvoljenog pražnjenja za zadržavanje očekivanog životnog vijeka olovne i Li-ion baterije [13]

3.3.5. Nikal-metal hidridne (Ni-MH) baterije

Nikal-metal hidridna baterija nastala je kao poboljšana verzija nikal-kadmijeve baterije. Pozitivna elektroda nikal-metal hidridne baterije kao i nikal-kadmijeve baterije napravljena je od

nikal-oksidi hidroksoida, dok se negativne elektrode kod nikal-metal hidridnih baterija izrađuju od legura koje apsorbiraju vodik umjesto kadmija. Upravo to poboljšanje dovodi do toga da nikal-metal hidridne baterije imaju dva do tri puta veći kapacitet od NiCd baterija iste veličine sa znatno većom gustoćom energije [3].

Veći kapacitet i manji pad napona nameću Ni-MH baterije iznad ostalih punjivih baterija. Parametri performansi baterija, posebice dugotrajnost i vrijeme rada, glavni su faktori pri izboru ove baterije. Stoga Ni-MH baterije trenutno nalaze široku primjenu u vrhunskim prijenosnim elektroničkim proizvodima. Tablica 3.5. opisuje prednosti i nedostatke nikal-metal hidridnih baterija.

Tablica 3.5. Prednosti i nedostaci nikal-metal hidridnih baterija

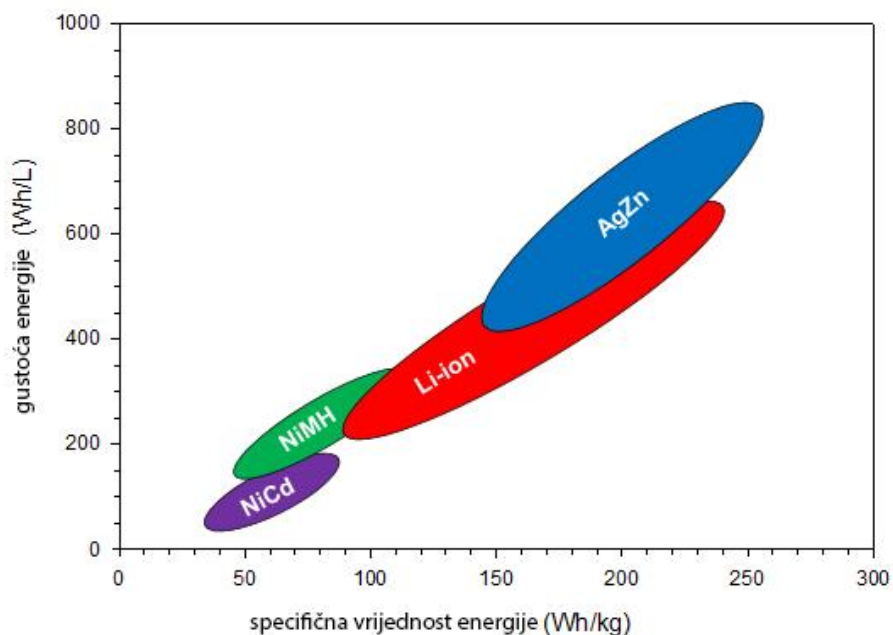
Prednosti	Nedostaci
Gustoća energije, kojom se može postići dulje vrijeme rada baterije ili redukcija u veličinu baterije koja je zahtijevana u ovisnosti o svrsi potreba	Ograničeni vijek trajanja: osobito ako se ponavlja duboki ciklus pražnjenja pri visokim strujama opterećenja, performanse se počinju pogoršavati nakon 200-300 ciklusa. Plitki, a ne duboki ciklusi pražnjenja su poželjni.
Uklanjanje ograničenja koja bi se mogla nametnuti u proizvodnji baterije, njezinoj uporabi i zbrinjavanju zbog zabrinutosti o toksičnosti kadmija	Ograničenja struje pražnjenja: Iako je Ni-MH baterija sposobna za isporuku velikih struja pražnjenja, ponavljano pražnjenje s visokim strujama opterećenja smanjuje životni vijek baterije. Najbolji rezultati se postižu sa strujama opterećenja od 0,2-0,5 C (od jedne petine do polovice nazivnog kapaciteta).
Pojednostavljena ugradnja u proizvode koji trenutno koriste nikal-kadmijeve baterije zbog brojnih sličnosti u dizajnu te kemije izrade između te dvije vrste baterija	Potreba za složenijim algoritmom punjenja: Ni-MH baterije stvaraju više topline tijekom punjenja i zahtijevaju dulje vrijeme punjenja od Ni-Cd baterija. Protočno punjenje za ovaj tip baterija je kritično i mora se pažljivo kontrolirati.
Veća mogućnost servisa u odnosu na ostale vrste primarnih baterija pri ekstremno niskim temperaturama rada (-20 °C)	Visoko samopražnjenje: Ni-MH baterije imaju oko 50% više pojave samopražnjenja u usporedbi s Ni-Cd baterijama. Novi kemijski aditivi poboljšavaju problem oko samopražnjenja, ali na račun manje gustoće energije.

3.3.6. Srebro-cink (Ag-Zn) baterije

Od svih tehnologija punjivih baterija koje su danas komercijalno dostupne, srebro-cink baterije imaju najveću teorijsku specifičnu energiju (Wh/kg) i gustoću energije (Wh/L), koje su prikazane na slici 3.7. Vojne i svemirske djelatnosti kod kojih je potrebna visoka gustoća energije

i snage, najčešća su područja primjene punjivih srebro-cink baterija te se one u tim područjima uspješno koriste već desetljećima. Oksidacija cinka u cinkov oksid i popratna redukcija srebrovog (II) oksida u metalno srebro, elektrokemijske su reakcije koje se događaju u bateriji te se njima proizvodi električna energija. Reakcija na AgO katodi uključuje oksidaciju u dva koraka (1,8 V i 1,5 V) dviju molekula vode kako bi nastali hidroksidni anioni. Hidroksidni anioni migriraju na anodu gdje oni oksidiraju metalni Zn kako bi zajedno stvorili vrstu topljivog cinkata prije taloženja cinkovog oksida [14].

Izolator koji se koristi za izradu ovih baterija napravljen je od viskoznih vlakana, a upotrebljavani elektrolit je alkalna tvar koja se sastoji od kalijevog hidroksida te on čini od 35 % do 45 % ukupne mase baterije. Smanjena opasnost od zapaljivosti u usporedbi s nekim Li-ion baterijama definira punjive srebro-cink baterije budući da se u njima koristi upravo vodeni elektrolit. Stoga su sigurnost korisnika i okoliša veoma bitne karakteristike srebro-cinkovih baterija. Napon na kraju pražnjenja ovih ćelija unutar baterije iznosi 1,2 V, napon na kraju punjenja iznosi 2,0 V, dok nominalni radni napon iznosi 1,65 V [14]. Teorijske vrijednosti gustoće energije i specifične energije srebro-cink baterija s obzirom na druge komercijalne punjive kemijske baterije prikazane su na slici 3.7. Najveći raspon specifične energije te energetske gustoće u usporedbi s ostalim punjivim kemijskim rješenjima dostupnim na tržištu, uključujući i Li-ion tehnologiju, što se može lako zaključiti sa slike, posjeduju upravo srebro-cink baterije. Inherentno velika gustoća materijala i kapaciteta elektroda razlog su povećanih učinkovitosti ove vrste baterija.



Slika 3.7. Specifične vrijednosti energije i gustoće energije za nekoliko elektrokemijskih skupina baterija [14]

3.3.7. Redoks protočne baterije (RFB)

Oksidacijsko-redukcijska reakcija vanadijevih ili sličnih iona zadužena je za punjenje ili pražnjenje RFB baterija. Visoka sigurnost zbog ne sadržavanja zapaljivih materijala, dostupnost rada pri normalnim temperaturama te dug radni vijek sa gotovo nikakvom degradacijom elektroda i elektrolita, samo su neke od izvrsnih karakteristika koje posjeduje ova vrsta baterija. Tablica 3.6. predstavlja neke prednosti i nedostatke redoks protočnih baterija, dok su u tablici 3.7. navedeni tipovi istih baterija.

Tablica 3.6. Prednosti i nedostaci redoks protočnih baterija

Prednosti	Nedostaci
Dug vijek trajanja: RFB baterije imaju razdoblje izdržljivosti sustava od 20 godina, imaju dostupan neograničeni broj ciklusa punjenja i pražnjenja bez degradacije. Osim toga, elektroliti unutar baterije mogu biti korišteni polutrajno.	Složenost: RFB sustavi zahtijevaju pumpe, senzore, upravljanje protokom i snagom i sekundarne posude za zadržavanje kemijskih izlivanja.
Svestranost: S dobrom izlaznom snagom te kapacitetom baterije koji su dizajnirani neovisno jedno o drugome, RFB baterije omogućuju fleksibilnost oblikovanja. Osim toga, baterije omogućuju adresiranje jednog sustava ovisno o kratkom ili dugom vremenu upotrebe energije na izlazu, što omogućuje vrlo isplativu proizvodnju energije.	Niska gustoća energije: gustoća energije RFB baterija uobičajeno je niska u usporedbi s gustoćama energije drugih vrsta baterija.
Visoka sigurnost: RFB baterije sposobne su za rad pri normalnim temperaturnim uvjetima, napravljene su od nezapaljivih materijala te materijala koji usporavaju izbijanje plamena. Mogućnost izbijanja požara kod ovih baterija izuzetno je niska.	

Tablica 3.7. Tipovi vanadij redoks baterija

Tip	Opis
Vanadijeva redoks baterija (VRB)	VRB baterije koriste dva vanadijeva elektrolita (V^{2+}/V^{3+} i V^{4+}/V^{5+}), koji izmjenjuju vodikove ione (H^+) kroz membranu.
Polisulfid-bromid baterija (PSB)	Natrijev sulfid (Na_2S_2) i natrijev tribromid ($NaBr_3$) materijali su koji se koriste kao elektroliti. Natrijevi ioni (Na^+) prolaze kroz membranu tijekom procesa punjenja ili pražnjenja.
Cink-bromid (Zn-Br) baterija	Otopine cinka i kompleksnog bromidnog spoja koriste se kao elektrode.

3.3.8. Natrij-sumporne (Na-S) baterije

Vrsta baterije izrađena od rastaljene soli koja se sastoji od natrija i sumpora naziva se Na-S baterijom ili baterijom s rastaljenom soli. Ova vrsta baterije izrađena je od jeftinih materijala, posjeduje visoku učinkovitost punjenja i pražnjenja (89 % - 92 %), ima dug životni vijek i veliku gustoću energije. Tablica 3.8. opisuje neke od glavnih prednosti i mana natrij-sumpornih baterija.

Ova vrsta ćelija prvenstveno se koristi za velike ne mobilne primjene kao što je skladištenje energije električne mreže. Takav se tip primjene upotrebljava zbog vrlo visoke radne temperature 300 °C – 350 °C te vrlo korozivne prirode natrijevih polisulfida [3].

Tablica 3.8. Prednosti i nedostaci natrij-sumpornih baterija

Prednosti	Nedostaci
Potencijalno niska cijena: Jeftine sirovine i zatvorena konfiguracija bez održavanja	Zahtijeva radne uvjete iznad 300 °C
Dug vijek trajanja; tekuće elektrode	Visoka reaktivna priroda metalnog natrija (materijal koji se koristi i u građevinarstvu), može biti zapaljiv ako se izloži vodi
Dobra gustoća energije i snage: Aktivni materijali niske gustoće, visoki napon ćelija	Dodatni troškovi pri izradi ogradne konstrukcije koja sprječava curenje
Fleksibilan rad: Ćelije funkcionalne u širokom rasponu uvjeta (brzina i dubina pražnjenja, temperatura)	Strogi zahtjevi rada i održavanja
Visoka energetska učinkovitost: 100 % kulonska učinkovitost, razuman otpor	
Neosjetljivost na uvjete okoline: Zatvoreni, visoko temperaturni sistemi	
Identifikacija stanja napunjenosti: Porast napona, vršna vrijednost napunjenosti i kraj pražnjenja	

3.4. Kemijski sustavi za pohranu električne energije

Obnovljiva energija, nuklearna energija i fosilna goriva različiti su tipovi izvora energije od kojih se može proizvesti vodik i ostali kemijski elementi koji mogu pohraniti tu energiju. Gorivo visoke gustoće energije može se proizvesti pretvaranjem energije iz spomenutih izvora u kemijske oblike pohrane. Komprimirani plin, tekući vodik ili pohrana unutar nekih drugih materijala, moguće su varijante skladištenja vodika. Vodik nije sezonski ovisan kao na primjer crpne hidroelektrane te se ovisno o načinu skladištenja, može čuvati dulje vrijeme [15]. Automobili koji se pogone na vodik, dobar su primjer kemijskih sustava za pohranu električne energije (slika 3.8.).

Pohrana viška energije iz mreže za kasniju upotrebu te dodavanje snage u mrežu glavne su prednosti skladištenja kemijskih materijala za pohranu električne energije. Dekarbonizacija industrije i transporta također se može postići upotrebom kemijskih elemenata, poput vodika, čiji je glavni cilj skladištenje energije. Uređaji za pohranu električne energije kao što su baterije ne pružaju dodatnu mogućnost prihoda i dekarbonizacije kao što to možemo postići sa kemijskim sustavima. Kemijski sustavi također imaju veliku fleksibilnost mogućnosti vraćanja pohranjene energije u mrežu ili prodaje kemikalija za industrijsku ili transportnu primjenu.

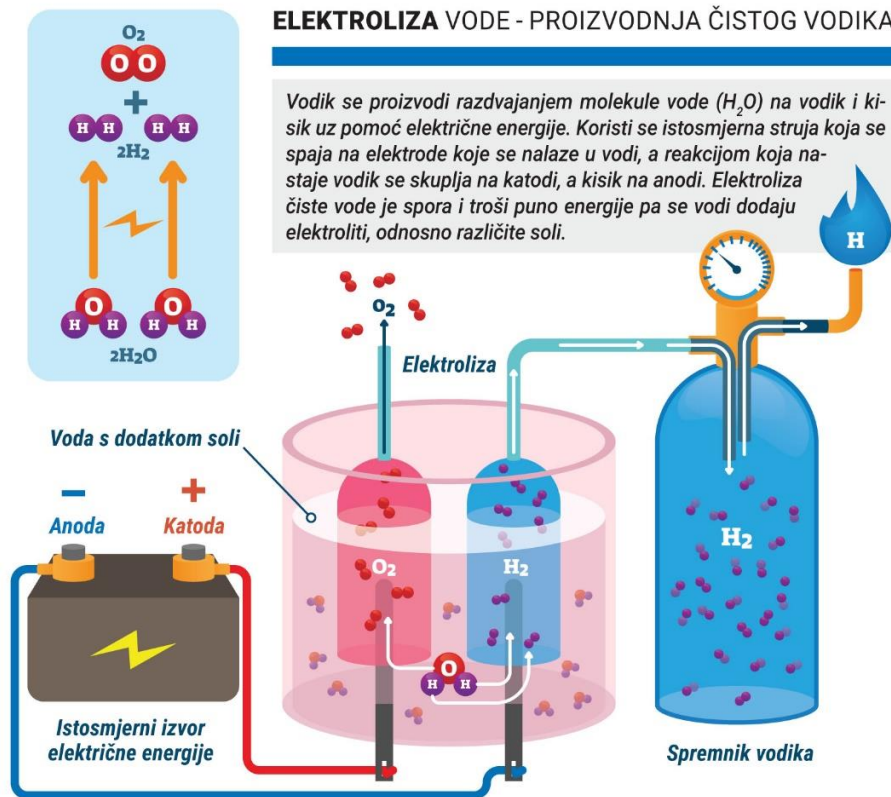


Slika 3.8. Prikaz Toyote Mirai, druge generacije prvog ikad napravljenog automobila na svijetu pogonjenog vodikovim gorivim ćelijama [16]

3.4.1. Vodik

Procesom pretvaranja električne energije u vodik, dobivamo jednu vrstu kemijske pohrane energije koja se naziva pohrana vodikove energije. Motori s unutrašnjim izgaranjem ili gorive ćelije ovu vrstu energije opet mogu ponovno osloboditi korištenjem plina vodika kao goriva. Jednostavan proces koji se može izvesti s relativno visokom učinkovitošću pod uvjetom da je dostupna jeftina energija naziva se elektroliza vode, kojom proizvodimo vodik iz električne energije. Princip elektrolize prikazan je na slici 3.9. Podzemno skladištenje vodika koristi se za skladištenje energije velikih razmjera, iako se čelični spremnici mogu koristiti za manje

skladištenje vodika koji se mora uskladištiti nakon njegove proizvodnje. Klipni motori, plinske turbine i vodikove gorive ćelije mogu koristiti vodik kao njihovo gorivo [17]. No, vodikove gorive ćelije nude ipak najbolju učinkovitost pri izgaranju vodika. Vodikov plin čini osnovu gospodarstva vodika u kojem zamjenjuje fosilno gorivo u mnogim primjenama izgaranja te zato skladištenje energije vodika predstavlja sve veći interes u ovoj vrsti kemijske pohrane energije.



Slika 3.9. Proces nastajanja vodika elektrolizom vode [18]

3.4.2. Sintetički prirodni plin

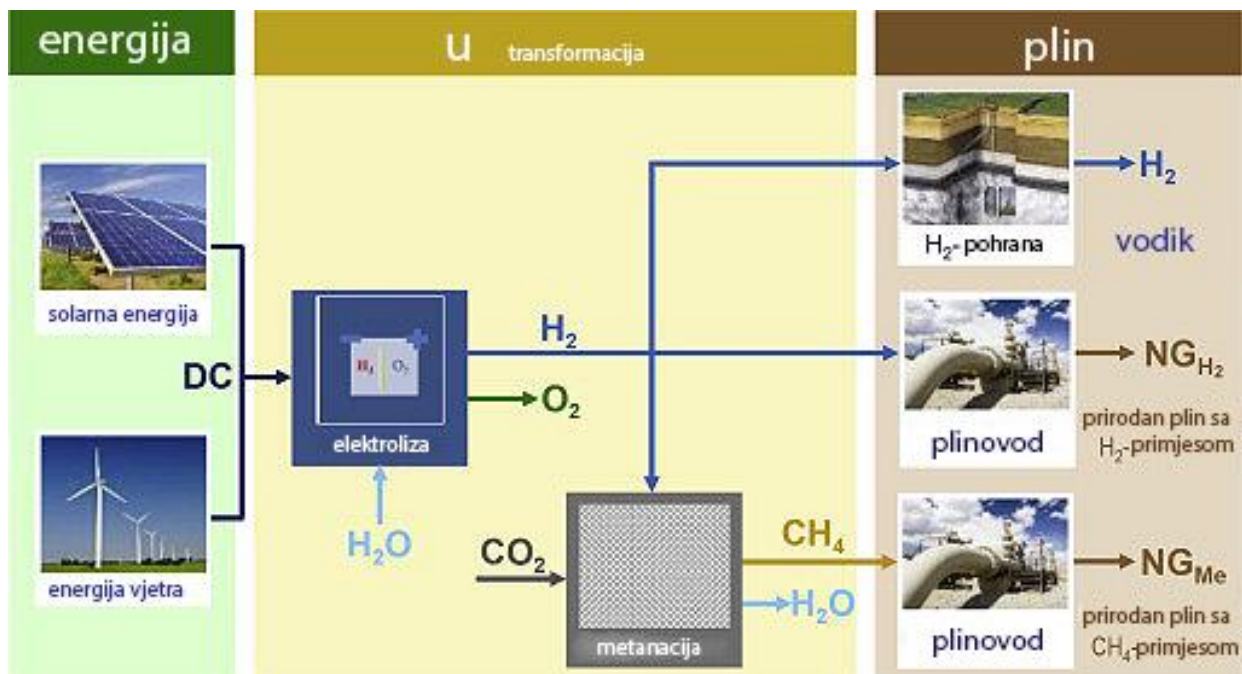
Porastom proizvodnje energije iz obnovljivih izvora raste potreba i za njenim skladištenjem. Proizvodnja plinova vodika i metana jedan je od načina rješavanja tog problema. Rješenje pohrane energije za pokrivanje uvjeta slabog vjetera i sunčeve svjetlosti su ovi fleksibilni nosači energije ili plinovita goriva. Ovakav princip skladištenja energije prikazan je na slici 3.10.

Putem elektrolize obavlja se prvi korak u procesu proizvodnje sintetskog vodika iz vode i obnovljive energije. Dodatni koraci nakon procesa elektrolize su pretvaranje obnovljivog vodika u metan (ključan sastojak prirodnog plina) ili u druge ugljikovodike.

Pretvorba CO_2 u ugljikov monoksid postupkom reverznog pomaka voda-plin uključuje jedan korak proizvodnje sintetički prirodnih plinova. Miješanje vodika s ugljičnim monoksidom i CO_2 za proizvodnju sintetičkog plina uključuje drugi korak proizvodnje. U katalitički reaktor za

dobivanje ugljikovodika (metan, metanol, mravlja kiselina i drugih) dovodi se pomiješani vodik s ugljičnim monoksidom i CO_2 te ovaj postupak predstavlja zadnji korak proizvodnje sintetičkog prirodnog plina.

Visoke temperature (500-1000 °C) i visoki tlakovi (iznad 40 bara) potrebni su za konvencionalne tehnike koje se koriste u proizvodnji sintetičkog plina iz biomase. No, proizvodnja sintetičkog plina na nižim temperaturama (100 °C) i tlakovima (ispod 4 bara) također je moguća zbog najnovijih revolucionarnih otkrića u procesima proizvodnje sintetičkog prirodnog plina.



Slika 3.10. Prikaz cjelokupnog procesa pretvorbe energije iz obnovljivih izvora energije preko transformacije do plina kao „baterije“ za pohranu (Power to gas) [19]

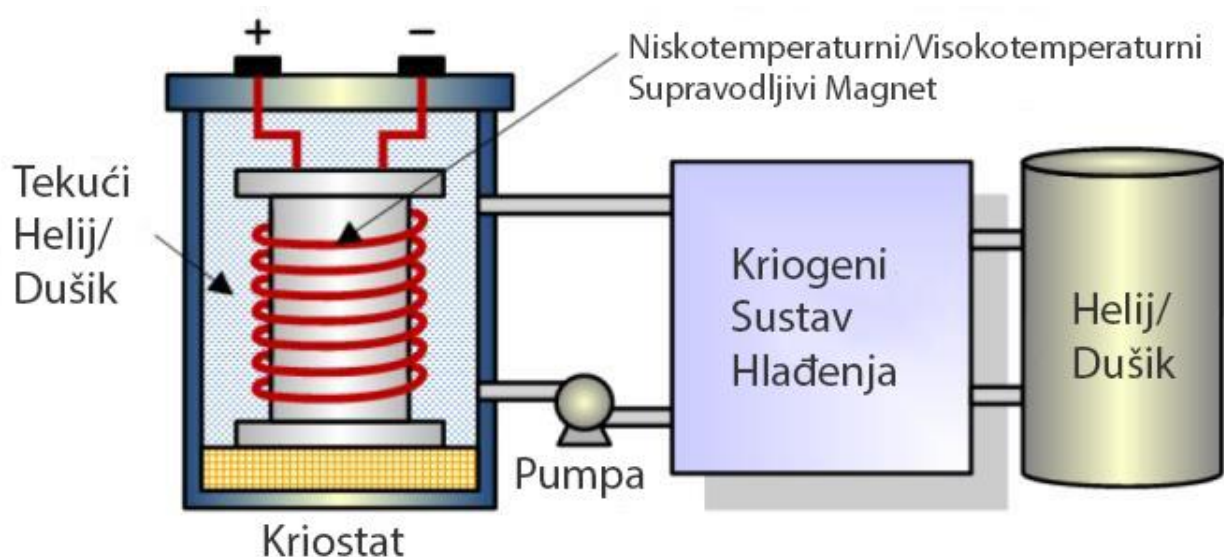
3.5. Električni sustavi za pohranu električne energije

3.5.1. Supravodljivi magnetski sustavi pohrane energije (SMES)

Sustavi supravodljivog skladištenja magnetske energije (SMES) funkcioniraju na elektrodinamičkom principu rada. Strujanje istosmjerne struje kroz supravodljivu zavojnicu stvara energiju pohranjenu u magnetskom polju (prikazano na slici 3.11.). Supravodljiva zavojnica se mora držati ispod svoje supravodljive kritične vrijednosti temperatura. Temperature od oko 4 °K bile su potrebne prilikom otkrića supravodljivosti koje je bilo prije 100 godina. Za proizvodnju i otkriće supravodljivih materijala sa višim kritičnim temperaturama bilo je potrebno mnogo istraživanja. Mogućnost rada na oko 100 °K zastupljeno je pri uporabi novih materijala koji se koriste dan danas [2]. Zavojnica napravljena od supravodljivih materijala glavna je komponenta

ovog načina pohrane energije. Sustav opreme za ventilaciju i kriogeni hlađeni rashladni sustav dodatne su komponente upravljivih magnetskih sustava pohrane energije.

Tražena snaga koja je dostupna gotovo trenutno, to jest vrlo brzo vrijeme odziva glavna je prednost SMES-a. Vrlo visoka izlazna snaga koja se može osigurati na kratko razdoblje i visoka korisnost cijelog sustava (85 % - 90 %) bitne su karakteristike ovog načina pohrane energije. Ukupna pouzdanost SMES-a bitno ovisi o rashladnom sustavu, ali valja napomenuti kako u glavnom sistemu nema pokretnih dijelova koji mogu otkazati pri upotrebi. Dulja vremena skladištenja energije ograničena su energijom potražnje rashladnog sustava ali u principu, energija se može pohranjivati neograničeno sve dok je sustav hlađenja u funkciji.

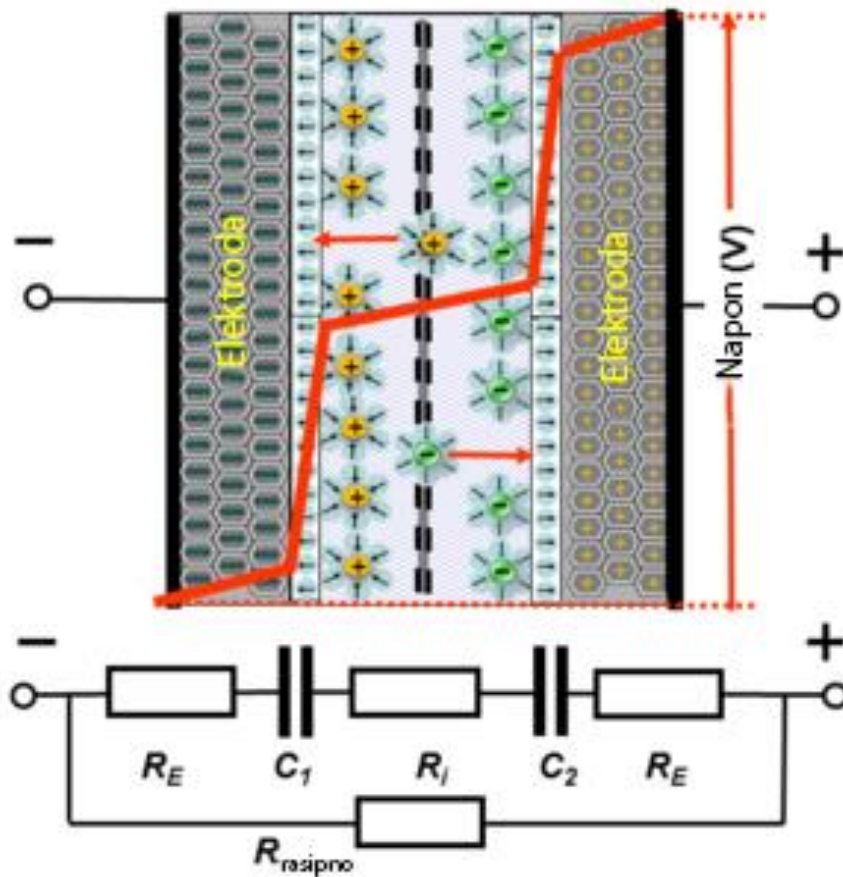


Slika 3.11. Primjer dizajna supravodljivog magnetskog sustava pohrane energije (SMES) [20]

3.5.2. Dvoslojni kondenzatori (DLC)

Drugi naziv za elektrokemijski dvoslojni kondenzator je superkondenzator, a ova tehnologija pohrane električne energije koristi se i poznata je već oko 60 godina i prikazana je na slici 3.12. Gotovo neograničene stabilnosti ciklusa, iznimno velika mogućnost isporuke snage i puno veća sposobnost skladištenja energije u usporedbi s tradicionalnim kondenzatorima samo su neke od karakteristika koje definiraju dvoslojne kondenzatore. Upravo zbog toga oni popunjavaju prazninu između klasičnih kondenzatora korištenih u elektronici i uobičajenih baterija. Omogućena kompaktna izvedba, postizanje mnogo većeg kapaciteta i gustoće energije od konvencionalnih kondenzatora su prednosti koje ukazuju na to da ova tehnologija još uvijek pokazuje veliki razvojni potencijal u skladištenju električne energije.

Nabijeni kondenzator, raspodjela napona i ekvivalentan strujni krug



Slika 3.12. Prikaz funkcionalnosti superkondenzatora, raspodjele napona unutar kondenzatora i njegovog pojednostavljenog ekvivalentnog istosmjernog kruga [21]

Izuzetno visoka vrijednost kapacitivnosti, reda više tisuća farada, te mogućnost vrlo brzog punjenja i pražnjenja zbog izvanredno niskog unutarnjeg otpora (što nije slučaj s konvencionalnim baterijama) dvije su glavne karakteristike dvoslojnih kondenzatora.

Izdržljivost, visoka pouzdanost, rad bez održavanja, dug životni vijek i rad u širokom temperaturnom rasponu te u različitim okruženjima (vruće, hladno, vlažno) ostale su prednosti ovog načina pohrane električne energije. Otapalo koje se koristi u kondenzatorima ima nedostatak jer ono propadne za 5 ili 6 godina bez obzira na broj ciklusa punjenja/pražnjenja [2]. Ali zato životni vijek dvoslojnih kondenzatora doseže i do milijun ciklusa (ili deset godina) bez ikakvih ostalih degradacija. Lako recikliranje ili neutraliziranje potvrđuje njihovu ekološku prihvatljivost. Vremena pražnjenja su u rasponu od jedne sekunde do par sati, a učinkovitost im je obično oko 90 %.

4. ODABIR MATERIJALA ZA IZRADU BATERIJA

Najbolji odabir anodnih i katodnih materijala je onaj prilikom kojeg će baterija biti najlakša te dati najveći mogući napon i kapacitet. Takav odabir nije lako odabrati zbog reaktivnosti materijala s drugim materijalima unutar baterije, polarizacije, poteškoća u rukovanju materijalima, visokih cijena te drugih nedostataka.

Prilikom proizvodnje baterija, anoda se odabire po sljedećim zahtjevima: mora biti učinkovita kao redukcijsko sredstvo, imati visok kulonski učinak (Ah/g), dobru vodljivost, stabilnost, lakoću proizvodnje i nisku cijenu. Vodik je često upotrebljavani anodni materijal koji je komprimiran u posudi pod tlakom što onda smanjuje njegovu elektrokemijsku ekvivalentnost. Uglavnom se metali koriste kao anodni materijali. Cink je dominantni materijal za izradu anoda jer ima niz dobrih svojstava. Litij, kao najlakši metal, s visokom vrijednošću elektrokemijske ekvivalentnosti, postao je vrlo prikladan materijal za izradu anoda. Nadalje, elektroliti i dizajn ćelija unutar baterije razvijani su prema toj novoj vrsti anode kako bi kontrolirali litijeve reakcije.

Katoda mora biti učinkovito oksidacijsko sredstvo, biti stabilna u kontaktu s elektrolitom, te proizvesti dovoljan radni napon. Kisik se kao katodni materijal može koristiti izravno iz okoline jer se zrak uvlači u bateriju kao na primjer kod cink-zračne baterije. Međutim, većina uobičajenih katodnih materijala su metalni oksidi. Ostali katodni materijali kao što su: halogenidi, oksihalidi, sumpor te njegovi oksidi, koriste se za posebne sustave baterija.

Elektrolit mora imati dobru ionsku vodljivost, ali ne smije biti elektronski vodljiv jer bi to prouzrokovalo unutarnji kratki spoj. Druge važne karakteristike su: ne reaktivnost s materijalima od kojih su napravljene elektrode, mala promjena svojstava s promjenom temperature, sigurnost pri rukovanju i niska cijena. Većina elektrolita su vodene otopine, ali postoje važne iznimke kao što su na primjer termalne i litijeve anodne baterije, gdje se tekuća sol i drugi ne vodeni elektroliti koriste kako bi se izbjegla reakcija anode s elektrolitom.

Fizički su anodna i katodna elektroda elektronički izolirane unutar baterije sprječavajući tako unutarnji kratki spoj te su okružene elektrolitom. U praktičnim izvedbama baterija, izolacijski materijal se koristi za mehaničko odvajanje anodne i katodne elektrode. Izolator je međutim propustan za elektrolit kako bi se održala željena provodljivost iona. U nekim tipovima izrade elektrolit je zapečaćen radi zaštite od izlivanja. Kako bi se smanjila unutarnja otpornost baterije, elektrodama se mogu dodavati razne električno vodljive umrežene strukture ili slični materijali.

Sama baterija može biti izrađena u mnogim oblicima i konfiguracijama: cilindrična, gumbasta, ravna i prizmatična, a komponente baterija su dizajnirane kako bi odgovarale određenim oblicima baterija. Baterije su zapečaćene na razne načine kako bi se spriječilo curenje i isušivanje. Neke baterije su opremljene sa ventilacijskim uređajima ili drugim sredstvima za izbacivanje nakupljenih para. Zadnji korak kod izrade baterije završava se odabirom prikladnog kućišta ili spremnika, izborom materijala za spajanje elektroda te označavanjem same baterije.

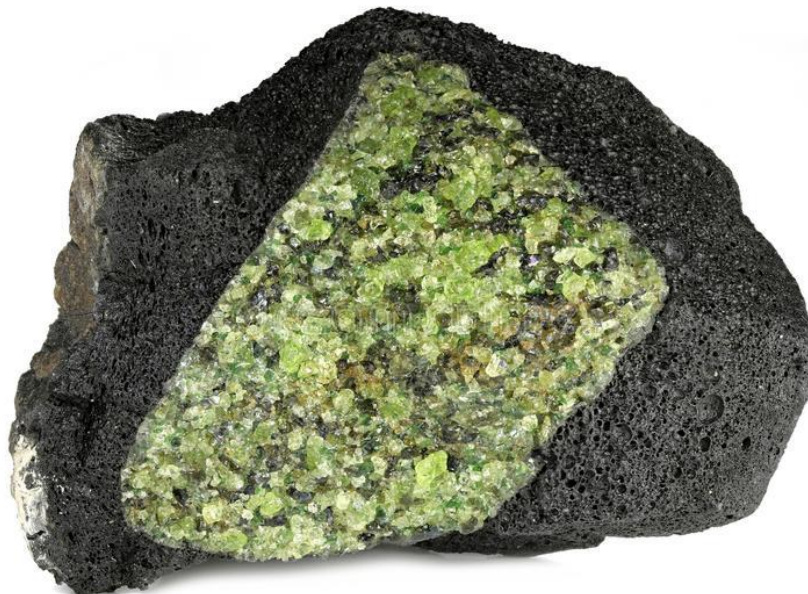
Sve veća potražnja sirovina za izradu baterija uglavnom je uzrokovana pojavom električnih automobila koji čine sve veći udio na tržištu. Iz toga se zaključuje da će se u budućnosti morati proizvoditi veći broj baterija. Za očekivati je da će vjerojatno doći do povremenih nestašica u opskrbi baterijama posebno tijekom faze povećanja električne mobilnosti. Moglo bi doći do pritiska na opskrbne lance, ali koncepti recikliranja rabljenih baterijskih ćelija mogli bi ublažiti taj pritisak. Zadnjih godina dolazi do naglog povećanja udjela električnih automobila u prometu. Kina ima neusporedivo najveći udio električnih automobila na cestama, a iza nje se nalaze Sjedinjene Američke Države. Treće mjesto pripada Njemačkoj. Pretpostavlja se da će broj novoregistriranih električnih automobila dovesti do potražnje baterija od 1 do 6 TWh godišnje. Potražnja posebnih sirovina za izradu vozila nastavit će rasti, a posebno za izradu baterija, uslijed sve raširenije upotrebe električnih vozila. Standardno rješenje za električne automobile u idućih deset godina vjerojatno će i dalje biti litij-ionske baterije. Iz toga se može zaključiti kako će glavni materijali za izradu baterija biti kemijski elementi kao što su grafit, kobalt, litij, mangan i nikal. Na slici 4.1. prikazan je rudnik iz kojeg se vadi litij. Brojna istraživanja pokazala su kako udio težine litija u svakoj pojedinoj baterijskoj ćeliji neće opadati unatoč velikom razvoju ćelija. No, mogao bi se dogoditi veliki pad od 200 g/kg svake ćelije na 60 g/kg pri upotrebi kobalta za izradu baterija. [22]



Slika 4.1. Prikaz rudnika litija u Portugalu [23]

4.1. Materijali za izradu katoda

Litij-metalni oksidi kao što su: $\text{Li}(\text{NixMnyCoz})\text{O}_2$, LiCoO_2 te LiMn_2O_4 , vanadijevi oksidi, minerali olivina (slika 4.2.) (kao što je LiFePO_4) te litijevi oksidi upotrebljavaju se kao najsuvremeniji katodni materijali u punjivim litij-ionskim baterijama. Najviše proučavani materijali korišteni u litij-ionskim baterijama su slojeviti oksidi koji sadrže kobalt i nikal. Ogroman nedostatak za masovnu proizvodnju predstavlja kobalt koji ima ograničenu dostupnost u prirodi i otrovan je, no ipak kobalt i nikal pokazuju visoku stabilnost u visokonaponskom rasponu. S druge strane mangan ima ograničene rezultate u ciklusu punjenja/pražnjenja, ali on nudi jeftino rješenje problema prilikom prevelikog zagrijavanja baterija. Zato se najbolja svojstva i smanjenje nedostataka često postižu miješanjem kobalta, nikla i mangana. Veliki kapacitet i izvrsnu kinetiku dobivaju se uporabom vanadijevih oksida u izradi katoda. Međutim, dolazi do ograničenja u ciklusu punjenja/pražnjenja jer materijal ima tendenciju da postane amorfan zbog umetanja i ekstrakcije litija. Nedostaci kao što su umjereni kapacitet s niskim opadanjem zbog ciklusa punjenja/pražnjenja te niska vodljivost karakteristike su minerala olivina, ali olivin je zato netoksičan mineral što je ogromna prednost. Loša vodljivost olivina može se nadoknaditi, što daje neke troškove pri obradi baterija metodom premazivanja materijala.

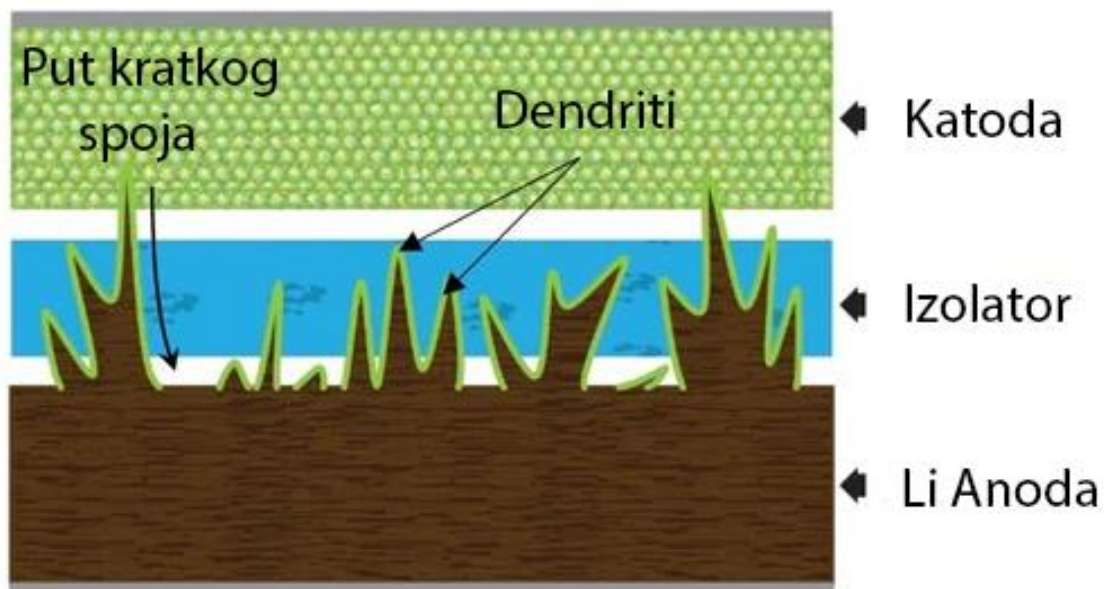


Slika 4.2. Prikaz minerala olivina koji je jedan od najčešćih minerala na Zemlji, a pronađen je na Mjesecu i Marsu [24]

4.2. Materijali za izradu anoda

Materijali kao što su litij, grafit, legure litija, intermetalni spojevi te silicij su najčešće korišteni materijali za proizvodnju anoda. Nedostaci uporabe litija kao anodnog materijala za izradu

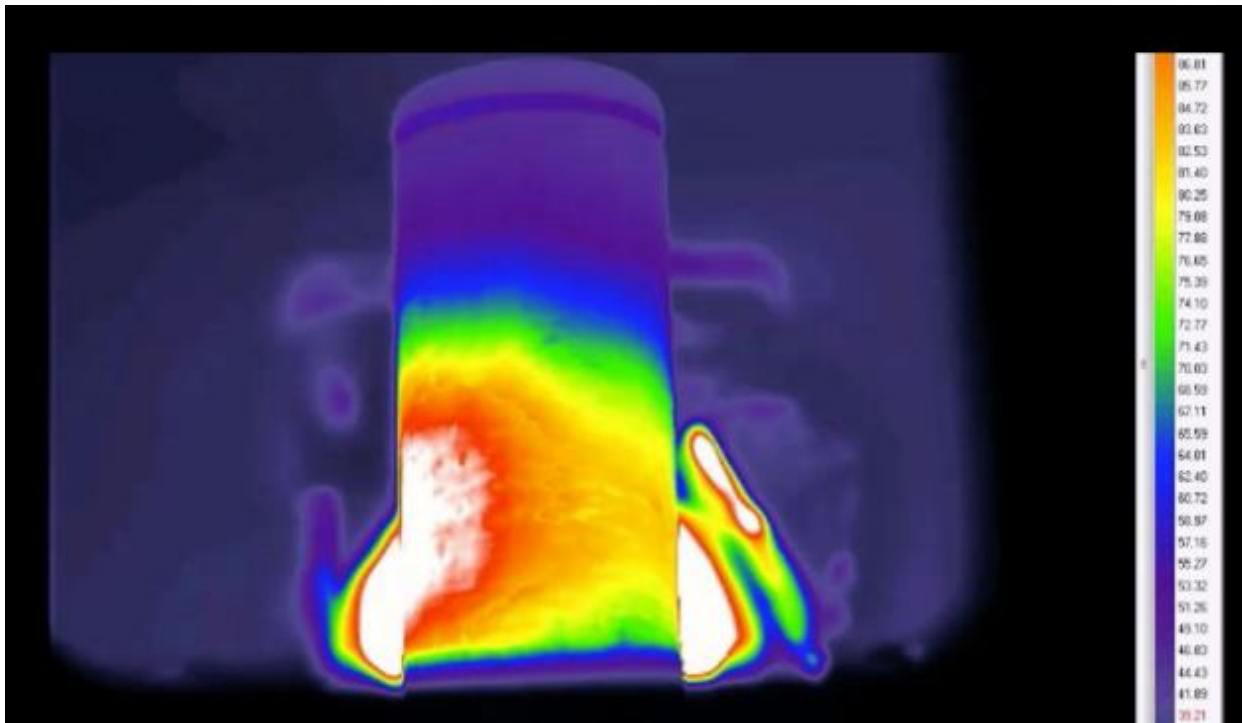
baterija su: Osjetljivost na prepunjavanje i pretjerano pražnjenje, osjetljivost na pražnjenje velikom strujom, pretjerano zagrijavanje zbog čega može doći do eksplozije te pojava dendrita (slika 4.3.) koji mogu uzrokovati kratak spoj unutar baterije. No, ipak se čini da je litij najpogodniji materijal za izradu anoda. S druge strane, niska cijena i dostupnost nametnuli su ugljik kao najkorišteniji materijal za proizvodnju anoda. Teorijski kapacitet ugljika od 372 mAh/g je loš u usporedbi s gustoćom kapaciteta litija koja iznosi 3862 mAh/g, što je glavni razlog prelaska proizvodnje anodnih komponenata na litij. Povećanje kapaciteta te ulaganje velikih napora u nove vrste grafita i razvijanje ugljičnih nanocijevi rezultirali su s ogromnim povećanjem troškova obrade. Pojava velikih odstupanja od početnog volumena baterije, što rezultira lošim rezultatima ciklusa punjenja/pražnjenja, glavni je nedostatak anoda napravljenih od legura litija i intermetalnih spojeva. Ali, osim nedostataka, ovaj način izrade anoda rezultira sa velikim kapacitetom što je veoma velika prednost. Korištenjem nanokristalnih materijala i stavljanjem faze legure (od Al, Bi, Mg, Sb, Sn, Zn i drugih) u nelegirajuću stabilizacijsku matricu (sa Co, Cu, Fe, Ni), pokušala se eliminirati pojava promjene volumena baterije. Kombiniranjem silicija i litija ($\text{Si}_5\text{Li}_{22}$) dobio se izuzetno visok kapacitet od čak 4199 mAh/g [25]. No, ovakav tip proizvodnje rezultirao je lošim ponašanjem u procesu punjenja/pražnjenja te rješenje za pojavu gubitka kapaciteta još uvijek nije do kraja usavršeno.



Slika 4.3. Presjek litij-ionske baterije s pojavom rasta dendrita koji dovodi do kvara i kratkog spoja unutar same baterije [26]

4.3. Materijali za izradu elektrolita

Komponenta baterije koja može izdržati postojeći napon i visoke temperature te koja ima dug vijek trajanja, a nudi visoku mobilnost za litijeve ione upravo je robustan elektrolit. Glavna svrha robustnog elektrolita u baterijama je uspostavljanje sigurnog i dugotrajnog rada baterije. Vrste elektrolita dijele se na: tekuće, polimerne i elektrolite u čvrstom stanju. Organski elektroliti na bazi otapala koji sadrže spojeve: $\text{Li}[\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$, LiBC_4O_8 (LiBOB), LiPF_6 ili slične, predstavljaju tekuću vrstu elektrolita. Otapala s najboljim učinkom imaju nisko vrelište i talište od oko 30°C , stoga se najvažnija razmatranja i istraživanja elektrolita upravo bave oko njegove zapaljivosti. Veliku opasnost prilikom izrade baterija predstavljaju odzračivanje ili eksplozija ćelija. Pojava poznata kao „toplinski bijeg“ može se pojaviti prilikom raspadanja elektrolita te velike egzotermne reakcije u litij-ionskim baterijama, koja je prikazana na slici 4.4. Kompromis između zapaljivosti i elektrokemijskih performansi mora postojati prilikom odabira elektrolita za izradu baterija.

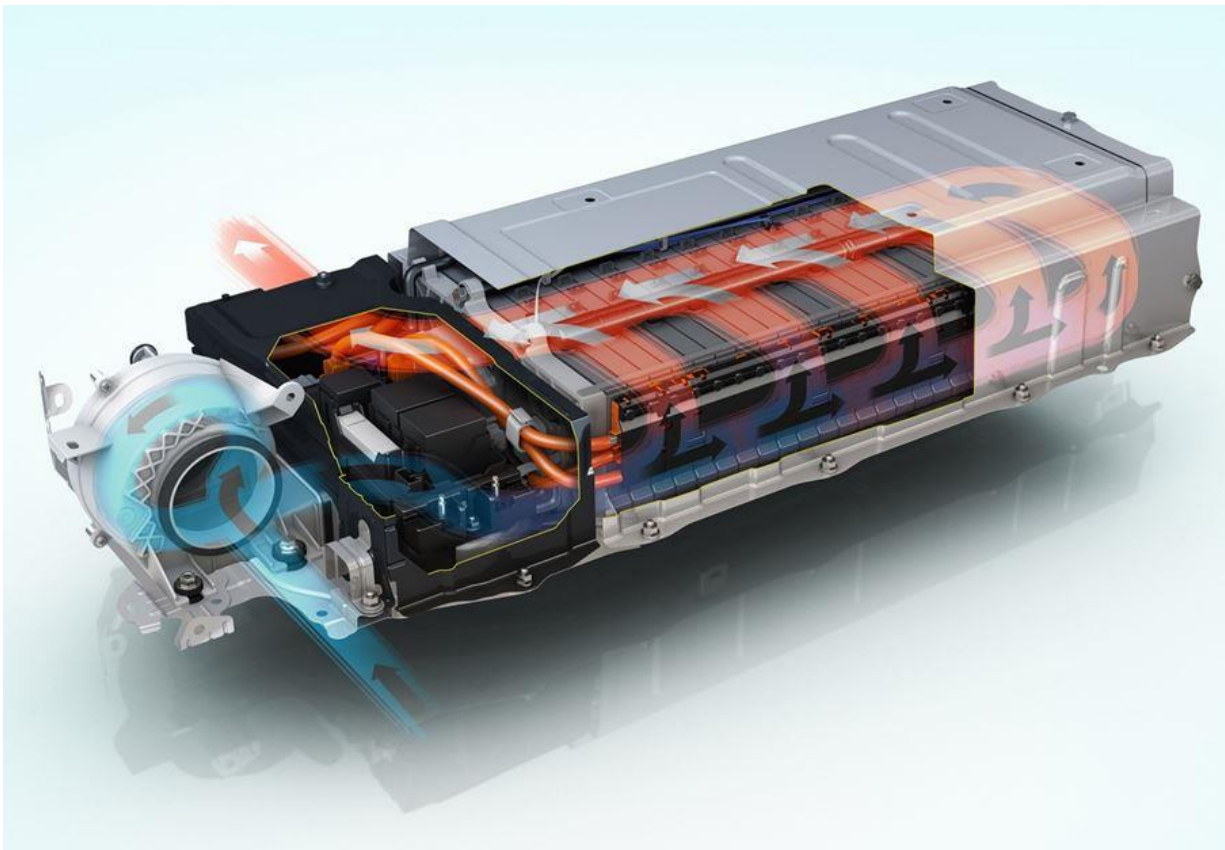


Slika 4.4. Prikaz termičkog bijega litij-ionske baterije snimljen termalnom kamerom [27]

Modulima i baterijskim paketima dodaju se dodatni vanjski sofisticirani sustavi upravljanja toplinom te izolatori (prikazani na slici 4.5.) koji imaju ugrađene mehanizme toplinskog isključivanja radi što veće sigurnosti baterija. Veliki nedostatak kao što je otapanje litija iz anode mana je ionskih tekućina koje se razmatraju kao jedna od opcija materijala korištenih za elektrolite. No, ionske tekućine imaju jednu veliku prednost a to je toplinska stabilnost.

Ionski vodljive polimere predstavljaju polimerni elektroliti. Veća vodljivost te otpornost na veće napone postiže se miješanjem polimernih elektrolita u kompozite s keramičkim nanočesticama. Polimerni elektroliti mogu inhibirati rast litijevih dendrita i stoga se mogu koristiti s litijevim metalnim anodama zbog svoje visoke viskoznosti i kvazi-čvrstog ponašanja.

Litij-ionski vodljivi kristali i keramička stakla naziv su za čvrste elektrolite. Pokretljivost litija u krutini uvelike je smanjena pri niskim temperaturama, stoga čvrsti elektroliti pokazuju vrlo slab učinak na niskim temperaturama. Čvrsti elektroliti su iznimno skupi u uporabi zbog toga što trebaju posebne uvjete taloženja i temperaturne tretmane kako bi postigli prihvatljivo ponašanje. Ali zato čvrsti elektroliti imaju dvije bitne prednosti a to su eliminacija potrebe za izolatorima te rizika od toplinskog bijega.



Slika 4.5. Sustav upravljanja toplinom baterija pomoću hladnjaka zraka koji se koristi u Toyota Prius [28]

4.4. Materijali za izradu izolatora

Izbjegavanje kratkog spoja pomoću fizičkog razdvajanja dvije elektrode jedna je od dvije glavne zadaće izolatora, a njegovu ulogu u cijeloj bateriji govori i samo njegovo ime. Prikaz jednog oblika izolatora nalazi se na slici 4.6.



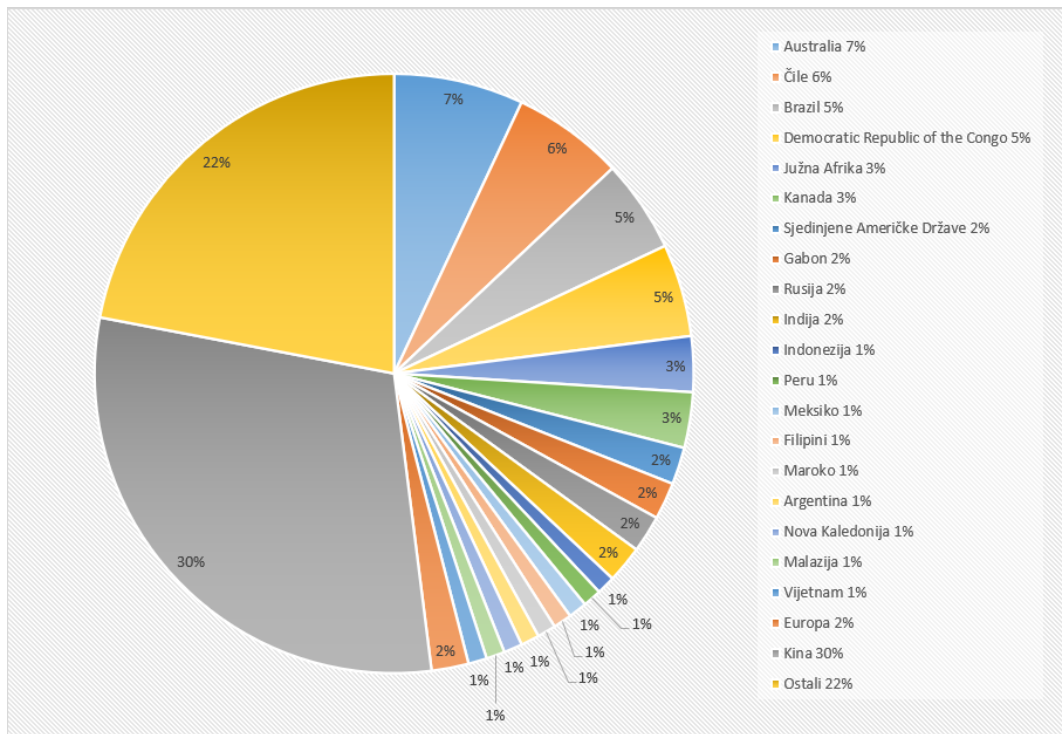
Slika 4.6. Prikaz „Sepalenta“ (Mitsubishijev brand) izolatora za litij-ionske punjive baterije namotanog u trake, koji je sastavljen od dva sloja: polipropilenske temeljne folije i sloja premaza otpornog na toplinu [29]

Izolator u obliku pjenastog materijala koji je natopljen elektrolitom i drži elektrolit na mjestu koristi se kod baterija koje su proizvedene uporabom tekućeg elektrolita. Kemijska otpornost na razgradnju u visoko elektrokemijski aktivnom okruženju, maksimalna mehanička stabilnost te elektronička izolacija između elektroda uz minimalnu otpornost na elektrolite glavni su zahtjevi koje moraju ispuniti izolatori. Sigurnosna značajka, koja se naziva „toplinsko isključenje“ još je jedna od mogućnosti izolatora. Kako bi se zaustavio litij-ionski transport bez gubitka mehaničke stabilnosti, izolator zatvara svoje pore pri povišenim temperaturama. Nanošenje materijala direktno na elektrodu ili sintetiziranje u listove te stavljanje između elektroda, dva su načina kojima se izolatori mogu postavljati i koristiti unutar baterije. Sinteza, rukovanje te mehanički problemi najveće su mane direktnog nanošenja izolatora na elektrode. Ali ipak, ta metoda je poželjna zato što su troškovi njezine primjene puno manji nego za sintetiziranje izolatora u listove. Postoje i baterije u kojima izolator nije uopće potreban, a to su baterije u kojima se koriste elektroliti u čvrstom stanju te neki polimerni elektroliti.

4.5. Svjetske zalihe sirovina potrebnih za izradu baterija

Prije samog iskopa sirovina koje se koriste za izradu baterija, potrebno je procijeniti ležišta istih. Potrebno je također naći način na koji se te sirovine mogu isplativo rudariti iz nekog nalazišta korištenjem dostupne tehnologije. Litij-ionske baterije za električna vozila imaju dosta svijetlu i jasnu budućnost u ovom trenutku što se tiče zaliha litija (slika 4.7.). Dostupnost dovoljne količine sirovine litija potvrdili su mnogi znanstvenici i struka. Predviđena potražnja će biti u većini slučajeva značajno premašena sa ukupnim depozitima samog materijala. Kada bi došlo do značajne potražnje u ostalim područjima svijeta te kada bi se količina potrebnih sirovina paralelno

povećala, čak i tada bi bilo više nego dovoljno materijala za izradu baterija. Međutim, privremene nestašice ili poskupljenja pojedinih sirovina svakako su moguće. Primjeri pojava takvih situacija mogu biti: problemi izvoza materijala iz zemalja dobavljača, otvaranje novih proizvodnih mjesta te prevelika potražnja. U nastavku je detaljno opisana dubinska analiza pojedinih kemijskih elemenata od kojih se izrađuju baterije. Važnost dubinske analize pojedinih elemenata upravo je u tome što se situacija dostupnosti značajno razlikuje za različite metale.



Slika 4.7. Ukupni udio dobavljača materijala za proizvodnju litij-ionskih baterija na svjetskoj razini

4.6. Grafit

Materijal koji se koristi za proizvodnju anoda kod litij-ionskih baterija je grafit. Grafit je odgovoran za značajan postotak svih troškova prilikom proizvodnje ćelija ali također ima i ukupno najveći volumni udio od svih ostalih sirovina prilikom izrade baterija. Gotovo 50 % svjetskog sintetičkog grafita i 70 % grafita u granulama proizvodi Kina koja već nekoliko godina ima dominantnu ulogu u gotovo cijelom lancu opskrbe. Granule grafita prikazane su na slici 4.8. Valja napomenuti kako grafit u granulama zahtijeva prethodnu obradu prije upotrebe u samim baterijama. Afrika je novo veliko područje na kojem se posljednjih nekoliko godina sve više istražuje mogućnost pronalaska i distribucije grafita kao prijeko potrebnog materijala za izradu baterija. Zalihe grafita koje su pronađene na Madagaskaru, u Mozambiku i Tanzaniji uvelike bi trebale ublažiti svjetsku potražnju za grafitom. Naime, proizvodnja anoda te prerada grafita u granulama gotovo se cijela provodi u Kini, što predstavlja golemi rizik i probleme za sigurnost

opskrbe daljnjih procesa proizvodnje. Mogući utjecaj na buduću potražnju za grafitom predstavljaju inovacije i početak korištenja novih anodnih materijala za izradu baterija, te su ujedno sve češća tema unutar poduzeća. Kada bi se takvi materijali koristili u masovnoj proizvodnji baterija, tada bi se taj utjecaj i mogao ostvariti.

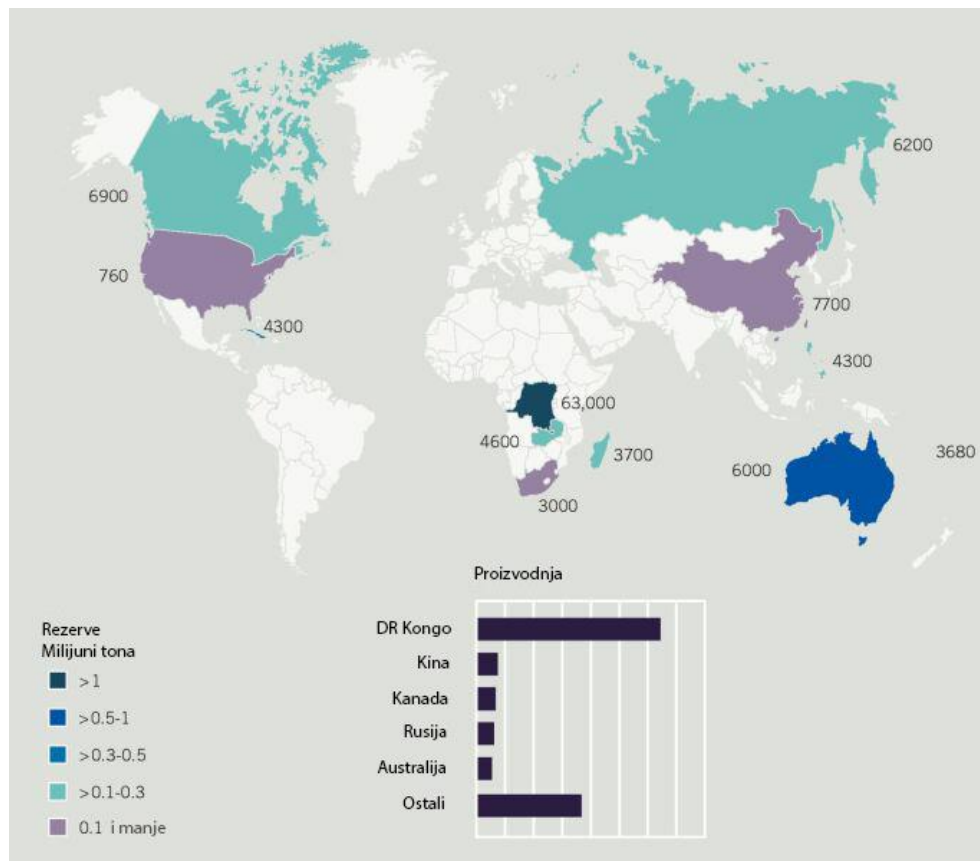


Slika 4.8. Granule sintetičkog grafita visoke čistoće [30]

4.7. Kobalt

Za izradu katoda baterija, kobalt uz još nikel i mangan, jedan je od najzastupljenijih materijala. Kobalt vjerojatno predstavlja najveći problem pri nabavi sirovina za izradu baterija. Povećan rast potražnje te male globalne zalihe kobalta su dva ključna faktora koja dovode do nestašica za proizvodnju baterija. Mnogi znanstvenici zaključili su kako bi moglo doći do povećanja potražnje kobalta od čak 20 % naspram današnjih zahtjeva. Pravi podatak povećanja u tonama iznosi 315 000 tona do 2030. godine, što nije zanemarivo [22]. Znanstvenici su do tog podatka došli na temelju trenutnih scenarija te nagloj potražnji kobalta za izradu električnih vozila. Do znatnog smanjenja ukupne potražnje kobalta mogao bi dovesti trenutni razvoj katoda s malo ili čak ništa kobalta. Za daljnje strateško planiranje svjetske proizvodnje kobalta, uloga Demokratske Republike Kongo, koja je ujedno i najveći svjetski proizvođač kobalta, predstavlja najveće probleme i rizike u daljnja ulaganja i proširenja tržišta. Sa svojim pokrićem od oko 69 % i

dominiranjem s više od 10 godina svjetskim globalnim tržištem, nametnuli su se kao glavni lider u rudarenju kobalta što je i prikazano na slici 4.9. No to nije sve, kada bi potražnja nastavila rasti, Demokratska Republika Kongo ima toliko prirodnih resursa da bi mogla nastaviti povećavanje udjela u proizvodnji kobalta.



Slika 4.9. Globalna mapa rezervi i proizvodnje kobalta po državama [22]

4.8. Litij

Očekivano povećanje potražnje litija posebno je veliko u odnosu na trenutnu razinu proizvodnje (prikaz litija na slici 4.10.). Ta činjenica dolazi do još jačeg izražaja budući da je tržište litija još uvijek relativno malo. Mnoga istraživanja dovode do saznanja kako se ponuda litija mora utrostručiti do 2026. godine kako bi mogla pokriti buduću potražnju. Gotovo 60 % svjetske proizvodnje kontroliraju samo četiri poduzeća te je ekstrakcija litija trenutno ograničena na Argentinu, Australiju i Čile od kojih svaka država ima po nekoliko tvrtki. No, tijekom posljednjih nekoliko godina došlo je do pronalaska brojnih nalazišta litija te je to dovelo do rasterećenja svjetskih potreba. Meksiko, Kanada te Bolivija na meti su planiranja i provođenja velikih projekata radi proširenja distribucije litija iz drugih zemalja. Ali uz to se također planiraju proširenja te modernizacija postojećih objekata i nalazišta litija. Značajan potencijal u cijeloj priči oko

proizvodnje litija također ima i Europa. Stručnjaci su naznačili kako oni misle da će koncentracija na samo nekoliko zemalja proizvođača ostati nepromijenjena te da neće doći do značajnih nestašica prilikom opskrbe litijom. Odnosno ona su veoma malo vjerojatna. Sklapanjem dugoročnih ugovora o opskrbi i stjecanjem udjela u tvrtkama azijski proizvođači baterija dodatno su osigurali velike kvote za svoje potrebe te tako značajno onemogućili proširenje novih područja opskrbe litijem. Pretpostavlja se da je upravo to razlog znatnog smanjenja slobodno dostupne količine litija na svjetskom tržištu.



Slika 4.10. Litij kao najlakši prirodni metal i veoma važan prirodni resurs [31]

4.9. Mangan

Samo mali dio tržišta mangana sačinjen je od primjene u izradi baterija. Gotovo 90 % globalne ponude koristi industrija čelika koja je ujedno i glavni kupac mangana na svjetskoj razini. Korištenje ekstrahiranog mangana pretpostavlja se da sačinjava samo 0,2 % u cijelom svijetu. Predviđanja su da će se ta brojka u budućnosti povećati samo na oko 1 %. Izgled manganove rude je na slici 4.11.



Slika 4.11. Prikaz manganove rude [32]

4.10. Nikal

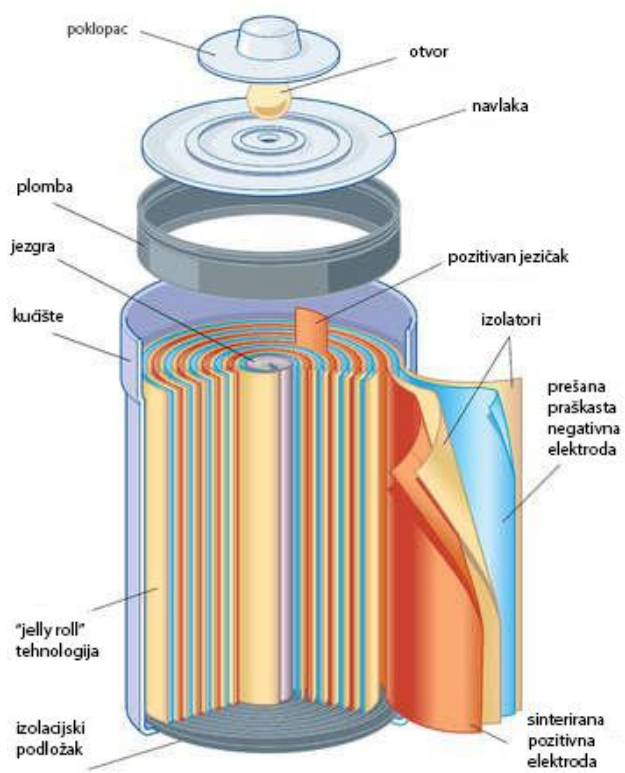
Proizvodnja litij-ionskih baterija prouzročila je globalnu potražnju za niklom u iznosu većem od 150 000 tona u 2019. godini. Nikal korišten u proizvodnji litij-ionskih baterija iznosi samo oko 5 % cjelokupnog obujma ponude nikla na svjetskom tržištu. Do povećanja proizvodnje nikla na približno 500 000 tona godišnje, što bi bilo ekvivalentno 15 % današnjeg cjelokupnog tržišta, dovela bi potražnja sektora električnih vozila. Predviđano povećanje trebalo bi se dogoditi već do 2025. godine. Mnogo veći udio nikla u ćelijama doveo bi do povećanja gustoće moguće pohranjene energije unutar baterija [22]. Tako bi u budućnosti povećanje proizvodnje baterija dovelo do proporcionalnog povećanja potražnje nikla. Nusproizvod proizveden od nikla klase I (preko 99 % čistoće) naziva se nikal sulfat (koji je prikazan na slici 4.12.) te je on nužan element potreban za proizvodnju litij-ionskih baterija. Potrebno je razvijati nove metode proizvodnje nikal sulfata kako bi se zadovoljila rastuća potražnja u budućnosti. Jugoistočna Azija te posebno Indonezija, koja je daleko najveća zemlja po rudarstvu nikla s tog područja, predstavljaju mjesta koja uvelike zadovoljavaju potrebe opskrbe primarnim niklom. Kako bi osigurala ostanak velikog dijela lanca opskrbe u zemlji, Indonezija je 2020. godine uvela zabranu izvoza rude nikla. Nikal klase II (s manje od 99 % čistoće) proizvodi se u Indoneziji. Indonezija je upravo nakon Kine drugi najveći proizvođač nikla klase II. Proizvodnja kvalitetnijeg oblika nikla za proizvodnju baterija tema je mnogih projekata u industriji indonezijske distribucije niklom.



Slika 4.12. Nikal sulfat je važan u kemiji katodnih aktivnih materijala za upotrebu u baterijama električnih vozila [33]

5. TEHNOLOŠKI PROCESI IZRADE BATERIJA

Izrada i sastavljanje cilindričnih baterija provodi se na sljedeći način (slika 5.1.). Pasta od aktivnih materijala u prahu, veziva, otapala i aditivi formirani od elektrolita dovode se u strojeve za premazivanje kako bi se razmazali po strujnim elektrodama. Katodna strana strujnih elektroda najčešće je napravljena od aluminijske, a anodna strana od bakra. Poslije toga slijedi kalandriranje kojim dobivamo željenu debljinu i veličinu komponenata koje se koriste za izolatore i anode, te rezanje istih na potrebnu širinu. Sklop, izolator-anoda-izolator-katoda dobiva se slaganjem pojedinih komponenata. Sljedeći korak je namotavanje na cilindrične ćelije te umetanje u cilindrična kućišta i zavarivanje vodljivog jezička. Tada slijedi punjenje ćelija elektrolitom. Natapanje i vlaženje elektroda te vlaženje izolatora glavne su zadaće elektrolita. Brzina proizvodne linije uvelike ovisi o procesu vlaženja i natapanja, jer je to ujedno i najsporiji korak proizvodnje. Pričvršćivanje i spajanje svih ostalih izolatora, brtva i sigurnosnih komponenti predstavlja zadnji korak proizvodnje baterije. Nakon toga slijedi prvo punjenje i testiranje baterija. Odzračivanje ćelija tijekom prvog punjenja baterija česta je pojava. Sofisticirani procesi za poboljšanje performansi, ciklusa punjenja/praznjenja te vijeka trajanja baterija, mogu se i moraju ostvariti u prvim ciklusima punjenja. Izravno odvajanje izolatora od elektroda te brze toplinske obrade, veliko su unaprjeđenje nedavno uloženi napore u kombiniranu i hibridnu obradu proizvodnje baterija.



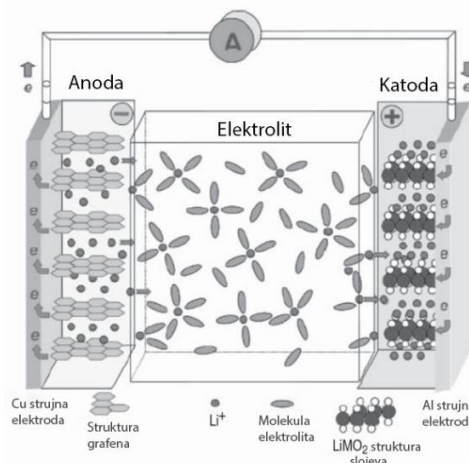
Slika 5.1. Prikaz dijelova koji se nalaze unutar cilindrične litij-ionske baterije [34]

Povećanje kapaciteta te smanjenje volumena baterija doveli su do izrade kompozitnih materijala s mikro i nanoskaliranim česticama. Rizici od pojave pukotina unutar ćelija zbog promjene volumena mogu se smanjiti uporabom nanočestica kao materijala za izradu baterija. Primjena nanočestica u izradi komponenata baterija omogućuje brže odvijanje difuzije na difuzijskom putu. Snažan fokus počeo se stavljati na gustoću pakiranja baterija. To uključuje maksimalno povećanje gustoće elektroda baterije, poroznosti elektroda kako bi mogle što bolje propuštati elektrolit te toka elektrona koji se odvija preko strujnih elektroda. Primjer neuspješnog pokušaja povećanja gustoće pakiranja baterije prikazuje slika 5.2.



Slika 5.2. Prikaz mobitela Samsung Galaxy Note 7 koji je eksplodirao prilikom pregrijavanja zbog loše konstrukcije i upotrebe pogrešnih materijala u izradi baterija [35]

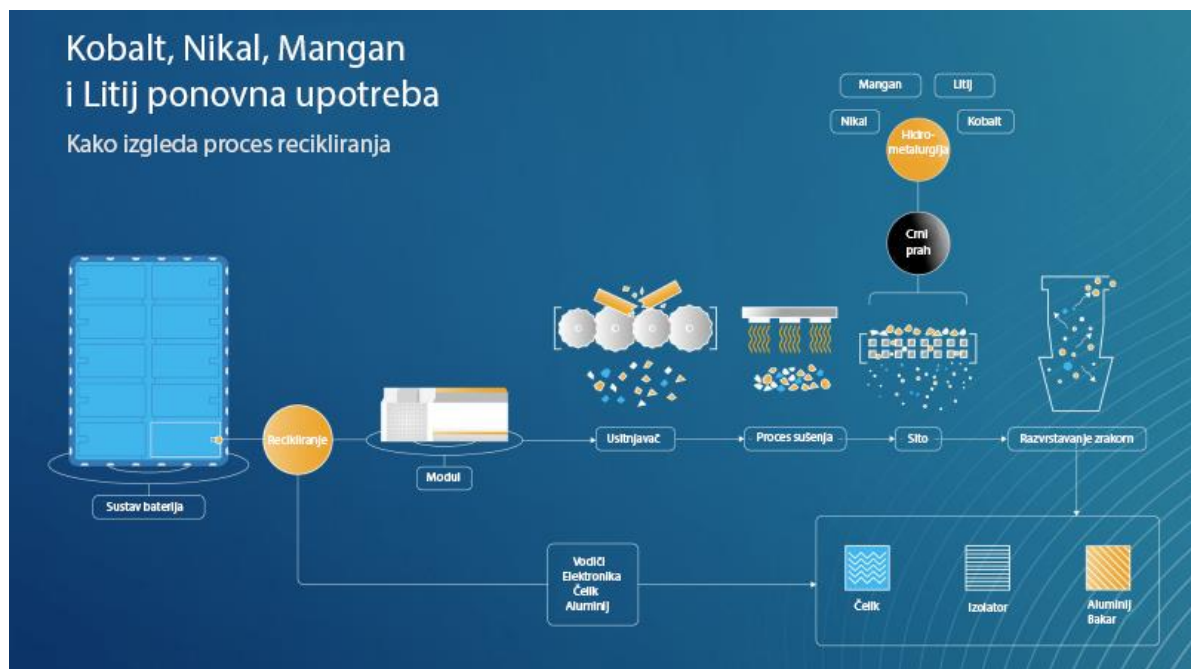
Difuzijski procesi kao što su: pojava iona na površini anode, njihov prijelaz i difuzija kroz elektrolit, te prijelaz istih na katodu i difuzija u nju, temelje mehanizam kretanja litijevih iona. Visokostrujnom pražnjenju i punjenju, kao i korištenju baterija pri niskim temperaturama, najveći ograničavajući čimbenik predstavlja upravo difuzija. Promjena volumena aktivnih elektrodnih materijala također je veoma zastupljena prilikom teških uvjeta korištenja, a za to su zaslužni procesi interkalacije i deinterkalacije. Pražnjenje baterije koje se temelji na difuziji litijevih iona s anode na katodu kroz strujni kolektor prikazano je na slici 5.3.



Slika 5.3. Prikaz litij-ionske elektrokemijske baterije na bazi litij-metalnog oksida kao katode i grafita kao anode [25]

5.1. Recikliranje litij-ionskih baterija kao jedini održivi način proizvodnje

Uspostavljanje sveobuhvatne strukture recikliranja materijala postat će sve važnije u budućnosti kako bi se smanjila nestašica sirovina koje dolaze iz pojedinih dijelova svijeta te kako bi proizvodnja baterija ostala održiva. Slika 5.4. prikazuje proces recikliranja litij-ionskih baterija. Male litij-ionske baterije, poput onih u mobilnim telefonima, dijelom se već proizvode od sirovina koje su prošle kroz proces recikliranja starih baterija. Industrijalizacija procesa recikliranja akumulatora iz vozila koji su puno veći, teži i snažniji i dalje se čini jako složenom. Trenutno samo njemačko-švedski konzorcij koji se sastoji od dva industrijska partnera te dva partnera istraživačkog dijela iz svake od zemalja bavi se razvojem posebnog postrojenja recikliranja baterija. Cilj mu je stvoriti učinkovito i fleksibilno postrojenje koje bi trebalo imati što manje otpada prilikom procesa recikliranja. Planiranje postrojenja s godišnjim kapacitetom recikliranja od 25 000 tona baterija, cilj je ovog projekta koji je započeo 2019. godine. Proces za recikliranje litij-ionskih baterija iz električnih vozila već je razvila finska tvrtka Fortum, koja je napola u državnom vlasništvu. Umicore tvrtka jedan je od pionira u području komercijalnog recikliranja baterija.



Slika 5.4. Prikaz procesa recikliranja litij-ionskih baterija [36]

Pirometalurška i hidrometalurška faza su faze koje je razvila tvrtka u cilju postizanja procesa recikliranja. Proizvodnju legure koja sadrži kobalt, nikal i bakar te frakciju troske (sitne čestice koje se uklanjaju iz taline) dobivamo iz početne faze termičke obrade u procesu recikliranja. Hidrometalurška faza procesa odgovorna je za obnavljanje tih metala. Kapacitet prerade od 7000

tona baterija godišnje posjeduje Umicoreova prva tvornica za reciklažu. Ta masa ekvivalentna je broju od oko 35 000 baterija električnih vozila. U njemačkom gradu Salzgitteru početkom 2021. godine, Volkswagen je započeo s radom u pilot tvornici za recikliranje visokonaponskih baterija za vozila u svom pogonu. Predviđanja su da će uskoro tvornica dostići prag oporavljanja i ponovnog korištenja materijala od 100 % za litij, kobalt, nikal i mangan te 90 % za aluminij, plastiku i bakar. Oko 1500 tona baterija što je ekvivalent za 3600 baterijskih sustava godišnje krajnji je limit spomenute tvornice te je ona dizajnirana za tu količinu. No, povećanjem dostupnosti više korištenih baterija, sustav se može lako povećati radi potrebe obrade većih količina. Taljenje u visokoj peći, koja bi koristila velike količine energije, nije uključeno u proces recikliranja Volkswagenove tvornice. Potpuno pražnjenje i rastavljanje prvi su koraci pri recikliranju korištenih baterijskih sustava koji se isporučuju u postrojenje. Usitnjavanje u granulat te sušenje dobivene mase sljedeći su koraci nakon rastavljanja u pojedinačne dijelove. Heterogena smjesa dobivena odvajanjem sitom nakon sušenja koja sadrži bitne sirovine za baterije kao što su: litij, grafit, kobalt, mangan i nikal, najvažniji je nusproizvod procesa usitnjavanja. Ali, usitnjavanjem se naravno proizvode plastika, bakar i aluminij. Hidrometalurški proces koji koristi vodu i kemikalije zadužen je za naknadno odvajanje i obradu pojedinačnih elemenata. Proizvodnja novih katoda od ključnih komponenti starih baterijskih ćelija omogućuje kvalitetnije i racionalnije korištenje prirodnih resursa kojih ima sve manje i manje u prirodnom, originalnom stanju. Metodom recikliranja možemo i moramo probati iskoristiti svaki gram materijala koji je već bio iskorišten zbog naglog povećanja potražnje za baterijama a time i sirovinama. Udjeli mase materijala koji se mogu reciklirati iz litij-ionskih baterija prikazani su u tablici 5.1.

Tablica 5.1. Udio mase materijala koji se može reciklirati iz litij-ionskih baterija

Materijal koji se može reciklirati	Maseni udio (baterija mase 400 kg) [kg]
Aluminij	126
Grafit	71
Nikal	41
Elektrolit	37
Bakar	22
Plastika	21
Mangan	12
Kobalt	9
Elektronika	9
Litij	8
Željezo	3
Ostatak	41

5.2. Primjena korištenih baterija u druge svrhe

Prije nego što se pojavi potreba za recikliranjem, ponovna uporaba starih baterija vozila u svrhu stacionarnih primjena mogla bi produžiti njihov vijek trajanja, takav princip prikazan je na slici 5.5.



Slika 5.5. Primjena baterija u druge svrhe na primjeru iskorištenih baterija električnog automobila Nissan Leaf [37]

Međutim, razina preostalog kapaciteta pohrane i radni vijek baterija predstavlja određeni problem te trenutno nema praktičnog iskustva o tome koliko baterija bi zadovoljilo zahtjeve za drugom upotrebom. Samo primjene u kojima se mogu koristiti stare baterije niske gustoće energije prikladne su za koncept ponovne uporabe korištenih baterija. Standardizacije i jamstva također su jedna od glavnih i važnih zahtjeva prilikom ponovne uporabe baterija.

Decentralizirani sustavi pohrane električne energije za stambene zgrade zahtijevaju visoku razinu pouzdanosti, stoga upotreba korištenih baterija u ovom slučaju ne bi dolazila u obzir jer se kod takvih baterija može očekivati veći postotak kvarova i zamjena nego što je slučaj kod novih baterija. Cijena bi tada bila puno veća zbog potrebne učestalosti zamjene te samog broja potrebnih baterija. Stručnjaci su potvrdili i za očekivati je da bi samo djelić starih baterija iz električnih automobila zapravo mogao dobiti šansu za „drugi život“.

6. MOGUĆI PRAVCI RAZVOJA MATERIJALA ZA IZRADU BATERIJA

Trenutno se ulažu veliki naponi u nove mogućnosti pravaca razvoja tehnologije baterija. Jedan od tih pravaca u izradi novih modela baterija je da baterije imaju zadovoljavajući kapacitet pohrane električne energije. Cilj proizvodnje električne energije u budućnosti biti će sve veća primjena obnovljivih izvora kao što su solarne elektrane ili vjetroparkovi. Zato baterije moraju imati poprilično veliki kapacitet pohrane kako bi održale dovoljno energije pražnjenjem tokom noćnih sati ili pražnjenjem tokom nekoliko dana a da pritom nema sunca ili vjetra.

6.1. Budućnost električnih automobila

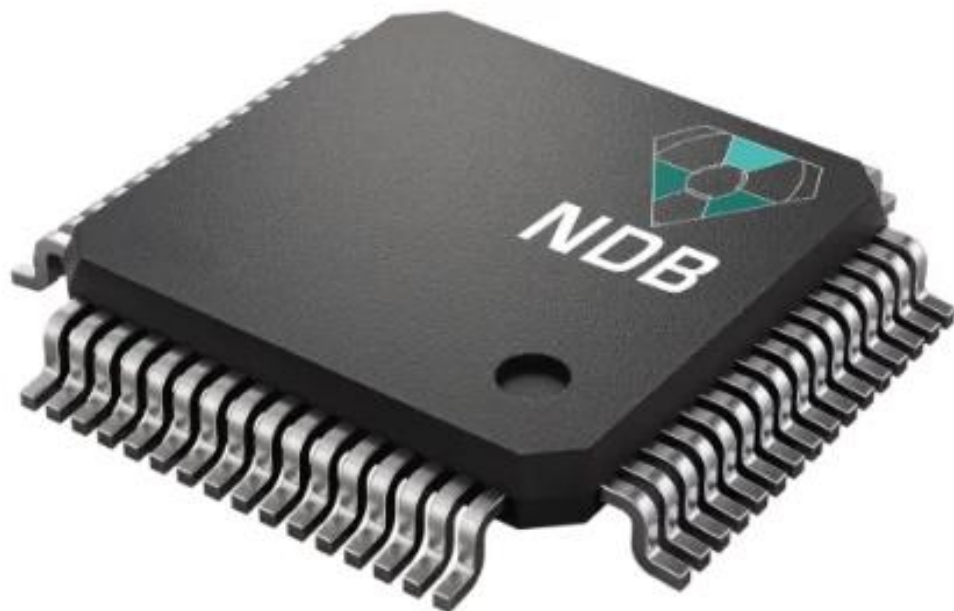
Jedan od svijetlih primjera proizvodnje litij-ionskih baterija električnih vozila je tvrtka Tesla koja je postavila za cilj izgradnju „Giga-postrojenja“ za proizvodnju i razvoj ovih baterija. Tesla Model S posjeduje nevjerovatan kapacitet litij-ionske baterije od čak 85 kWh, prikazan na slici 6.1. Za primjer, neka kućanstva ne mogu potrošiti više od 85 kWh dnevno. Teslin razvojni tim također radi na razvoju modularnog dizajna baterija. Takav format baterije trebao bi biti zamjenjiv i prikladan za električna vozila kao i za napajanje kućanstva bez ikakve potrebe za rekonstrukcijom ili redizajnom. Dosadašnje baterije koje su imale ograničene mogućnosti uskoro bi mogle biti zamijenjene sa nekim novim vrstama baterija koje bi bile puno efikasnije u pohranjivanju energije i sve bolje po sposobnostima i performansama. Zamjena trenutno upotrebljivanih baterija sa boljim i unaprijeđenim vjerojatno će se uskoro dogoditi te je ona neizbježna.



Slika 6.1. Paket baterija Tesla Model S [38]

6.2. Primjena nanotehnologije u izradi baterija

Litij-ionskoj bateriji možemo povećati kapacitet u ovisnosti koji ćemo prijelazni element koristiti prilikom njene izrade. No, povećanjem njene kapacitivnosti baterija može biti reaktivnija i osjetljivija na fenomen poznat kao „toplinski bijeg“. 1990-ih godina Sony je proizvodio baterije od litij kobalt oksida (LiCoO_2) koje su imale veći kapacitet ali tim potezom su jako riskirali jer je došlo do zapaljenja mnogih takvih baterija [39]. Stoga izrada baterijskih katoda od nano-materijala tada nije dolazila u obzir. Ali, došlo je do velikog iskoraka u tehnologiji izrade baterija korištenjem stabilne litij-ionske ćelije bazirane na litijevom željezu i fosfatu, koju je uveo Goodenough 1990-ih godina. Uspostavilo se da je ovakav tip ćelije termički stabilan. Bilo je od ključne važnosti napraviti baterije koje su velikog formata te se mogu brzo puniti i prazniti. Upravo to su nano-materijali od litij-željezovog fosfata (LiFePO_4) ili litij-ferofosfata (LFP) i omogućili. Primjena nanotehnologije za izradu novih baterija je veoma široka. Primjer jedne od mogućih primjena nanotehnologije prikazan je na slici 6.2.



Slika 6.2. Primjer izgleda jedne nano dijamantne baterije pogodne za ugradnju u mobilne uređaje [40]

Nanotehnologija ima široku primjenu: od baterija za električne alate pa sve do hibridnih i električnih vozila. Možda i najvažnija primjena nanotehnologije u budućnosti će biti za skladištenje električne energije proizvedene na malim solarnim ili vjetroelektranama u sklopu kućanstava.

7. ZAKLJUČAK

Prednosti Litij – ionskih baterija u odnosu na ostale tipove baterija su: Veliki elektrokemijski potencijal, teoretski kapacitet te gustoća energije. Upravo zato litij – ionske baterije nude najbolje opcije pohrane električne energije tamo gdje je potrebno primijeniti veliku snagu te veliku količinu energije kao što su transport i stacionarno skladištenje. Troškovi izrade litij-ionskih baterija i dalje su veoma visoki. No, sve većim porastom cijena proizvodnje nafte, troškovi izrade litij-ionskih baterija su u značajnom padu te sve češće dobivaju mjesto svoje primjene kao što je ugradnja u električna vozila. Za potpuni prelazak na korištenje ove vrste baterija, pretpostavlja se značajan pad cijene proizvodnje.

Razvoj materijala, optimizacija i obrada još uvijek su važne teme u područjima koja se bave izradom baterija. Odvajanje troškova pri obradi materijala i troškova rada prilikom sastavljanja baterije postiže se posebnim izračunima. Ali, odvajanje troškova rudarenja sirovina od troškova obrade materijala gotovo je nemoguće razdvojiti jer u procesu proizvodnje baterija nikada se ne koristi samo jedna vrsta sirovine. Spajanje pojedinih kemijskih elemenata pokazalo se kao najbolji i najjeftiniji način izrade komponenata baterije. Zato se moraju razviti nove, jednostavnije i jeftinije metode spajanja određenih kemijskih elemenata u jednu cjelinu prilikom izrade baterija. Postoje dva koraka kojima se može smanjiti cijena obrade materijala u postupku izrade baterija. Ti koraci izrade moraju se u budućnosti mijenjati u smislu pojeftinjenja procesa obrade te je potreban prijelaz na upotrebu hibridnih materijala prilikom izrade baterija. Postupak obrade materijala velikim brzinama kao što je obrada zračenjem mora biti optimizirana kako bi zamijenila spore procese obrade materijala u pećima. Ugradnja baterija u različite uređaje i njihova primjena općenito uvelike ovisi o trošku i vremenu njihove izrade. Razvoj i unaprjeđenje izrade hibridnih materijala od kojih je sastavljena baterija dobar je primjer uštede materijala te smanjenja ukupnog troška izrade baterija. Primjer takvih materijala mogu biti elektroliti koji imaju bolju sposobnost izmjene litija, zamjenjuju mokre elektrode i stvaraju dobru vezu a posjeduju veliku viskoznost i samim time baterije ne bi zahtijevale upotrebu izolatora između elektroda.

Iako postoji mnogo izazova u razvoju novih materijala za baterije, istraživanja su i dalje usmjerena na stvaranje naprednih i sigurnih proizvoda. Napredak u ovom području je ključan za napredak mnogih industrija, poput prijevoza i obnovljivih izvora energije. Rijetki i skupi kemijski elementi su neprikladni za izradu komponenata od kojih se sastoji baterija. Ovaj se problem može riješiti recikliranjem baterija i njihovom ponovnom uporabom, a ti nas zadatci u budućnosti vjerojatno i očekuju.

LITERATURA

- [1] „Handbook of batteries“ / David Linden, Thomas B. Reddy.—3d ed., R. R. Donnelley & Sons Company, 2002.
- [2] International Electrotechnical Commission – „Electrical Energy Storage“, white paper, 2011., dostupno na: <https://www.iec.ch/basecamp/electrical-energy-storage> [25.05.2022.]
- [3] Asian Development Bank – „Handbook on Battery Energy Storage System“, December 2018.
- [4] Alessandro Volta, 2022., dostupno na: https://hr.wikipedia.org/wiki/Alessandro_Volta [20.03.2023.]
- [5] Munja – „Olovno kiselinski akumulator“, 2012., dostupno na: <http://www.munja.hr/proizvodi/olovno-kiselinski-akumulator/> [26.05.2022.]
- [6] Excellence, The Magazine About Porsche – „Interview: Mate Rimac“, 2018., dostupno na: <https://www.excellence-mag.com/issues/261/articles/interview-mate-rimac> [26.05.2022.]
- [7] Baterija, 2022., dostupno na: <https://hr.wikipedia.org/wiki/Baterija> [20.03.2023.]
- [8] Sony Battery, Nickel Hydrogen, 2022., dostupno na: <https://www.eetgroup.com/en-eu/175674722-sony-battery-nickel-hydrogen-wid-w124503381> [20.03.2023.]
- [9] IntechOpen – „Electrochemical Energy Storage“, 2013., dostupno na: <https://www.intechopen.com/chapters/42271> [15.05.2022.]
- [10] Pacemaker Battery Longevity, 2017., dostupno na: <http://large.stanford.edu/courses/2017/ph240/bai1/> [20.03.2023.]
- [11] GensTattu – „LiPo Battery Guide“, 2022., dostupno na: <https://www.genstattu.com/bw/> [16.05.2022.]
- [12] Inorganic Fillers in Composite Gel Polymer Electrolytes for High-Performance Lithium and Non-Lithium Polymer Batteries, 2021., dostupno na: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC8001111/> [29.03.2023.]
- [13] Osnovno o Li-ion baterijama, 2021., dostupno na: <https://korak.com.hr/osnovno-o-li-ion-baterijama/> [20.03.2023.]

- [14] Battery Power – „Energy Density Comparison of Silver – Zinc Button Cells with Rechargeable Li – Ion and Li – Polymer Coin and Miniature Prismatic Cells“, 2010., dostupno na: <https://www.batterypoweronline.com/articles/energy-density-comparison-of-silver-zinc-button-cells-with-rechargeable-li-ion-and-li-polymer-coin-and-miniature-prismatic-cells/> [18.05.2022.]
- [15] Pacific Northwest National Laboratory – „Chemical Energy Storage“, 2021., dostupno na: <https://www.pnnl.gov/chemical-energy-storage> [19.05.2022.]
- [16] New Toyota Mirai review: the second-gen hydrogen car, driven, 2020., dostupno na: <https://www.carmagazine.co.uk/car-reviews/toyota/mirai-hydrogen/> [21.03.2023.]
- [17] ScienceDirect – „Hydrogen Energy Storage“, 2018., dostupno na: <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/hydrogen-energy-storage> [22.05.2022.]
- [18] Vodik je nova nafta, 2020., dostupno na: <https://www.zemobility.hr/4755/Vodik-je-nova-nafta> [21.03.2023.]
- [19] International Journal of Hydrogen Energy, 2015., dostupno na: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360319915001913> [30.03.2023.]
- [20] Super magnetic energy storage (SMES) system design, 2019., dostupno na: https://www.researchgate.net/figure/Super-magnetic-energy-storage-SMES-system-design-66_fig2_329768714 [30.03.2023.]
- [21] Supercapacitors, 2020., dostupno na: <https://www.miun.se/en/Research/researchgroups/materials-physics/research-in-green-energy/supercapacitors/> [30.03.2023.]
- [22] National Library of Medicine – „Battery Raw Materials – Where from and Where to“, 2021., dostupno na: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC8390110/> [13.05.2022.]
- [23] Portugal: Rat oko rudnika litija, 2021., dostupno na: <https://www.seebiz.eu/trzista/portugal-rat-oko-rudnika-litija/264639/> [30.03.2023.]
- [24] Olivine on volcanic bedrock from Zhangjiakou, Heibei/ China, 2022., dostupno na: <https://www.dreamstime.com/olivine-volcanic-bedrock-zhangjiakou-heibei-china-isolated-white-background-image118824002> [30.03.2023.]

- [25] The Minerals, Metals & Materials Society – „Materials and Processing for Lithium-ion Batteries“, 2008., dostupno na: <https://www.tms.org/pubs/journals/jom/0809/daniel-0809.html> [13.05.2022.]
- [26] Source of Detrimental Dendrite Growth in Lithium Batteries Discovered, 2019., dostupno na: <https://www.msesupplies.com/blogs/news/source-of-detrimental-dendrite-growth-in-lithium-batteries-discovered> [30.03.2023.]
- [27] Mail Online, 2016., dostupno na: <https://www.dailymail.co.uk/sciencetech/article-4010386/Incredible-X-rays-lithium-ion-batteries-explode-Gas-pillows-cause-cells-swell-catch-fire.html> [30.03.2023.]
- [28] A review of Battery Thermal Management System, 2019., dostupno na: <http://synergyfiles.com/2016/07/battery-thermal-management-system-review/> [30.03.2023.]
- [29] Mitsubishi Chemical Group, 2011., dostupno na: <https://www.m-chemical.co.jp/en/news/mpi/201112160469.html> [30.03.2023.]
- [30] High Pure Synthetic Graphite Granules, 2022., dostupno na: <https://hangtian-graphite.en.made-in-china.com/product/IvLmejpchDRH/China-High-Pure-Synthetic-Graphite-Granules.html> [30.03.2023.]
- [31] France’s lithium industry makes a great leap forward, 2022., dostupno na: <https://lafrench-fab.com/news/frances-lithium-industry-makes-a-great-leap-forward/> [30.03.2023.]
- [32] Raw manganese, 2020., dostupno na: <https://www.istockphoto.com/photo/raw-manganese-manganese-stone-isolated-on-black-background-mineral-extraction-of-gm1217816311-355625850> [30.03.2023.]
- [33] Mining Journal, 2019., dostupno na: <https://www.mining-journal.com/research/news/1364769/nickel-sulphate-demand-to-exceed-900-000t-by-2029> [30.03.2023.]
- [34] Production, use and disposal of Nickel-Cadmium batteries, 2022., dostupno na: <https://www.tycorun.com/blogs/news/production-use-and-disposal-of-nickel-cadmium-batteries> [30.03.2023.]
- [35] BBC News, 2016., dostupno na: <https://www.bbc.com/news/business-37614770> [30.03.2023.]

[36] Green Car Congress, 2019., dostupno na:

<https://www.greencarcongress.com/2019/03/20190302-saltzitter.html> [30.03.2023.]

[37] Canary Media, 2021., dostupno na: <https://www.canarymedia.com/articles/energy-storage/used-ev-batteries-are-storing-solar-power-at-grid-scale-and-making-money-at-it>

[30.03.2023.]

[38] A peek inside the battery of a Tesla Model S, 2014., dostupno na:

<https://www.qnovov.com/blogs/peek-inside-the-battery-of-a-tesla-model-s> [30.03.2023.]

[39] Phys Org – „The history and development of batteries“, 2015., dostupno na:

<https://phys.org/news/2015-04-history-batteries.html> [11.05.2022.]

[40] Nanotechnology Products Database, 2022., dostupno na:

<https://product.statnano.com/product/11859/nano-diamond-battery> [30.03.2023.]

SAŽETAK

U ovom završnom radu prikazan je povijesni razvoj materijala i tehnologija pri izradi baterija. Objasnjeno je princip rada same baterije te koji su to sve elementi potrebni kako bi se mogla izraditi. Detaljno su pojašnjeni i navedeni različiti tipovi sustava pohrane električne energije kao što su: elektrokemijski, kemijski i električni. Stvarna područja primjene te prednosti i nedostaci pojedinih podsustava opisuju prošle i trenutne zahtjeve sustava za pohranu električne energije. Nadalje su opisani različiti tipovi materijalnih struktura i postupaka dobivanja pojedinih materijala za izradu ključnih komponenata bez kojih niti jedna baterija ne bi mogla funkcionirati. Mogući pravci razvoja sustava za pohranu električne energije ukazuju na probleme i novonastale zahtjeve trenutne uporabe istih te moguća unaprjeđenja koja su vrlo vjerojatno ostvariva u bliskoj budućnosti.

Ključne riječi: Anoda, baterija, budućnost pohrane, elektrolit, izolator, kapacitet, katoda, komponenta, materijal, napon ćelije, sirovina

MATERIAL DEVELOPMENT ON THE EXAMPLE OF ELECTRICITY STORAGE BATTERIES

ABSTRACT

This final paper presents the historical development of materials and technologies in the manufacture of batteries. The principle of operation of the battery itself is explained and the elements needed to be able to construct it. Different types of electricity storage systems are explained and listed in detail, such as electrochemical, chemical, and electrical. The actual areas of application and the advantages and disadvantages of individual subsystems describe the past and current requirements of the electricity storage system. Furthermore, different types of material structures and procedures for obtaining individual materials for the manufacture of critical components without which no battery could function have been described. Possible directions in the development of electricity storage systems indicate problems and new requirements for their current use, as well as possible improvements that are very likely to be shortly feasible.

Key words: Anode, battery, the future of storage, electrolyte, capacity, cathode, component, material, cell voltage, separator, raw material

ŽIVOTOPIS

Matej Marović rođen je 11.04.2000. u Virovitici. Godine 2007. upisuje Osnovnu školu u Bušetini gdje se školuje do četvrtog razreda. Daljnji nastavak osnovnoškolskog obrazovanja nastavlja u Osnovnoj školi August Cesarec Špišić Bukovica. 2015. godine se upisuje u Tehničku školu Virovitica, smjer elektrotehničar. Tijekom osnovnoškolskog i srednjoškolskog obrazovanja sudjeluje na raznim natjecanjima, a najviše na onima iz područja fizike, matematike i informatike. Na „Državnoj razini natjecanja mladih tehničara RH“ iz područja elektrotehnike osvaja šesto mjesto 2015. godine. Godine 2019. upisuje Fakultet elektrotehnike, računarstva i informacijskih tehnologija u Osijeku, smjer elektrotehnika. Na drugoj godini preddiplomskog studija odabire smjer elektroenergetika. U slobodno vrijeme bavi se proučavanjem električnih shema te ga zanimaju razna nova tehnološka rješenja i primjene u području elektrotehnike.