

Univerza v Ljubljani  
Fakulteta za matematiko in fiziko  
Oddelek za fiziko

---

# BATERIJE

---

IZBRANA POGLAVJA IZ UPORABNE FIZIKE

Avtor: Drejc Kopač  
Mentor: doc. dr. Primož Ziherl

Žiri, 15. maj 2009

## Povzetek

Baterije so sestavljene iz elektrokemijskih celic. To so naprave, ki s pomočjo redoks reakcije pretvarjajo kemično energijo v električno [1]. V seminarju bomo na kratko predstavili, kako poteka ta pretvorba, kateri procesi pri tem sodelujejo, predstavili bomo različne tipe baterij in njihove lastnosti ter kaj vse vpliva na njihovo učinkovitost. Poudarek bo na uporabi baterij ter na novih tehnologijah, s katerimi bomo lahko v bližnji prihodnosti izdelali zmogljivejše baterije, ki nam znajo koristiti na mnogih področjih.

# 1 Uvod

Baterije so ključna komponenta prenosnih elektronskih naprav in že dolgo časa jih srečujemo praktično na vsakem koraku. Brez baterije ali drugega prenosnega vira električne energije si težko predstavljamo današnjo družbo, saj se naprave, ki za delovanje potrebujejo vir napetosti, razvijajo v smeri vedno večje prenosljivosti. Tu ne gre le za zabavno elektroniko, telekomunikacijske naprave, ipd., ampak tudi za življenjsko pomembne naprave (srčni spodbujevalniki, inzulinske črpalke, la-vinske žolne, ipd.), za naprave, ki jih zaradi okoliščin ne moremo priključiti na električno omrežje (razni meritni sistemi in orodja za delo v gorah ali jamah potrebujejo prenosni vir napajanja) in nenazadnje vse več tudi za prevozna sredstva.

Danes poleg baterij poznamo še nekatere druge prenosne vire električne energije, npr. gorivne celice in superkondenzatorje [1], ki znajo biti v prihodnosti še kako pomembni. Toda trenutno so baterije daleč najpogostejsi prenosni vir energije v vsakdanji rabi in tudi razvoj na tem področju jih bo gotovo še dolgo ohranil med uporabniki. Poleg uporabniku prijaznih dimenzijs ter dokaj robustne sestave je razlog za vse pogostejo uporabo baterij oz. električne energije tudi trenutna cena energetskih surovin.

Na hitro lahko izračunamo, koliko stane vožnja z električnim avtomobilom v primerjavi z avtomobilom na naftni pogon. Vzemimo podatke za električni avtomobil Tesla Roadster podjetja Tesla Motors iz ZDA, ki deluje izključno na električno energijo. Za 393 km porabi okrog 53 kWh električne energije in če vzamemo, da je cena za kWh električne energije okrog 0.03 EUR, plačamo za 100 prevoženih kilometrov okrog 0.40 EUR. Ta znesek je v realnosti verjetno malo višji, saj se akumulator nikdar povsem ne izprazni. Toda v primerjavi z avtomobilom na naftni pogon, kjer za 100 prevoženih kilometrov porabimo približno 7 litrov goriva, kar stane okrog 7 EUR, električni avtomobil omogoča precej cenejšo vožnjo [2].

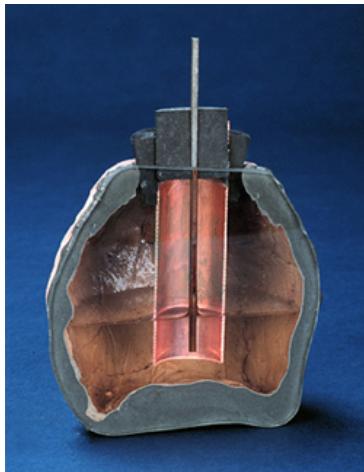
Kljub vedno večji prodaji baterij po svetu imamo občutek, da razvoj na tem področju gre veliko počasneje kot na ostalih področjih elektronike, saj baterija izgleda najtežja, najdražja in najmanj okoljevarstvena komponenta v neki napravi [3]. Vendar je v zadnjem desetletju ali dveh razvoj močno napredoval in predvsem baterije na osnovi litija se danes izboljšujejo v smeri vedno večje energijske gostote ter v smeri čim manjšega onesnaževanja okolja [4]. Iščejo se novi materiali, ki bi bili čim bolj razgradljivi v naravi [3]. Prav tako je danes na voljo mnogo naprav, ki omogočajo natančno opazovanje notranjosti baterije (jedrska magnetna resonanca, vrstična elektronska mikroskopija, rentgenska praškovna difrakcija) in z njihovo pomočjo lahko bolje razumemo procese v bateriji ter posledično lažje iščemo nove izboljšave [5].

## 2 Kratka zgodovina baterij

Preden si natančneje ogledamo, kako so baterije sestavljene in kako iz baterije dobimo električno energijo, se na kratko ustavimo pri zgodovini in razvoju baterij.

Mati vseh baterij naj bi bil 20 cm visok in okrog 2000 let star glinast vrč, ki so ga odkopali leta 1936 v bližini Bagdada (slika 1). V vrču je bila bakrena cev z železno palico v sredini. Če so bakreno cev napolnili s kisom ali vinom, je ta izum lahko deloval kot baterija. Vprašanje je seveda, kaj bi pred 2000 leti lahko počeli z baterijami [6]?

Leta 1780 je Luigi Galvani pri eksperimentiranju z žabjimi kraki opazil njihove premike, ko se jih je na dveh mestih dotaknil z različnimi kovinami (medenina in železo). Menil je, da elektrika pride iz žabjega kraka, kar je njegov prijatelj Alessandro Volta zanikal z argumentom, da je pojav posledica povezave dveh različnih kovin preko telesne tekočine žabjega kraka (ki deluje kot elektrolit). Leta 1800 je Volta izumil prvo baterijo (slika 2), narejeno iz izmenjajočih kovinskih diskov, ločenih med sabo s porozno tkanino, namočeno v raztopini soli. Poskusil je mnogo različnih vrst kovin in ugotovil, da disk iz cinka in srebra dajo najboljše rezultate [7].



Slika 1: Strokovnjaki menijo, da je ta več kot 2000 let star vrč z bakreno cevjo in železno palico ostanek baterije, ki naj bi jo zlatarji uporabljali za zlattenje in srebrenje nakita [6].



Slika 2: A. Volta je svojo prvo baterijo oblikoval kot stolpec izmenjajočih se kovinskih diskov, med katerimi je bila v raztopino soli namočena porozna tkanina [7].

Takšne baterije zaradi elektrolize elektrolita in posledično nastanka vodikovih mehurčkov niso bile preveč varne in niso imeli dolge življenske dobe, kar je leta 1836 izboljšal John F. Daniell [7]. Ta je uporabil dva različna elektrolita, bakrov sulfat in žveplovo kislino, ki ju je ločil z lončeno posodo. Pore lončene posode so omogočile prehod ionov, medtem ko se sama elektrolita nista mešala. Daniellova baterija je bila varnejša in uporabljena v mnogih telegrafskih postajah.

Potreba po vedno večji energijski gostoti zaradi kompleksnosti telegrafskih postaj je pripeljala do tega, da je leta 1859 Francoz Gaston Planté izumil svinčevu baterijo (svinčev akumulator), ki jo je bilo mogoče ponovno napolniti [7]. V naslednjih letih so različni izumitelji poskušali z raznimi kombinacijami elektrod in elektrolitov dobiti čim boljše baterije, kar je najbolje uspelo Francozu Georgesu Leclancheju s kombinacijo ogljika in manganovega dioksida za katodo ter cinka za anodo [7]. Vendar pa so vse baterije še vedno vsebovale tekoči elektrolit ali elektrode v obliki tekočine, kar je predstavljal dolocene ovire pri prenosljivosti. Prvo t.i. suho baterijo je leta 1887 patentiral Carl Gassner [7]. Baterija je bila naslednica Leclanchejeve baterije, le da je v amonjakov klorid, ki v Leclanchejevi bateriji služi kot elektrolit, Gassner vmešal mavc in elektrolit je postal bolj kašast. Gassnerjev tip baterije so pričeli masovno izdelovati okrog leta 1900, ko je na trg prišla tudi prva električna svetilka.

Švedski znanstvenik Waldmar Jungner je leta 1899 izumil prvo nikelj-kadmijkevo baterijo, ki se jo je dalo ponovno napolniti in je imela večjo energijsko gostoto kot svinčeva, vendar je bila dražja [7]. Jungner je izumil tudi nikelj-železovo baterijo, ki jo je izpopolnil Thomas Alva Edison [7]. Edison je hotel z baterijo prodreti v avtomobilsko industrijo, vendar ga je Ford s svojim modelom T na bencinski pogon prehitel. Kljub temu so nikelj-železovo baterijo pričeli uporabljati na drugih področjih.

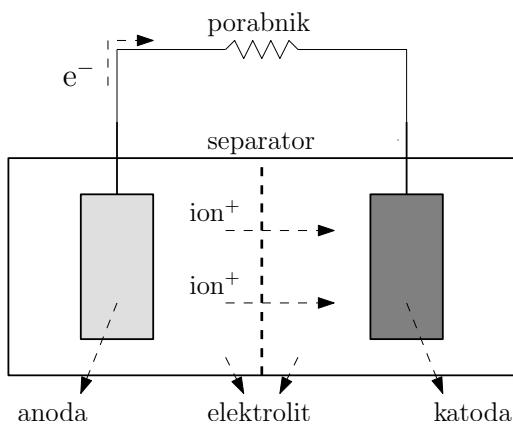
Leta 1955 je Lewis Urry izboljšal cinkovo baterijo s tem, da je uporabil alkalen elektrolit ter cink v prahu (kar je povečalo efektivno površino anode). Te t.i. alkalne baterije so bile velik komercialni uspeh, saj so bile majhne in imele dolgo življensko dobo. Naslednja baterija, ki je bila komercialno zelo uspešna, je bila nikelj-metalhidridna. Ta je predstavljala izboljšavo nikelj-kadmijkeve baterije, imela je daljšo življensko dobo in ni vsebovala toksičnega kadmijskega elementa [1].

Danes v veliki večini uporabljamo litijeve baterije. Litij ima najbolj negativen elektrodnji potencial in majhno gostoto, zato je že v teoriji najbolj idealen element za baterije. Prvi eksperimenti z litijevimi baterijami so se pričeli leta 1970. Okrog leta 1980 so pri Sonyju začeli raziskovati litij-ionske baterije, ki so na tržišče prišle leta 1991. Pet let kasneje so litij-ionske baterije še izboljšali, ko so elektrolit v obliki tekočega topila zamenjali s polimernim elektrolitom ter stanjšali elektrode [4]. To je poleg večje energijske gostote omogočilo tudi lažje oblikovanje in zato so takšne baterije hitro našle mesto v mobilnih telefonih in raznih elektronskih napravah, kjer jih najdemo še danes.

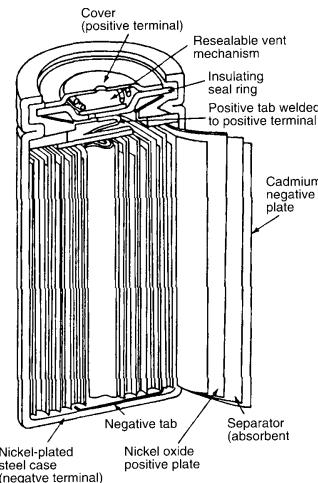
### 3 Splošne lastnosti baterij

#### 3.1 Zgradba baterije

Kot je bilo že omenjeno, je baterija naprava, ki shranjuje kemično energijo v aktivnih materialih ter jo direktno pretvori v električno z elektrokemično redoks (oksidacija-redukcija) reakcijo [1]. Pri bateriji, ki se jo da ponovno napolniti, ta proces poteka v obratnem smislu. Baterijo sestavljajo elektrokemijske celice, ki so vezane v galvanske člene. Teh je v bateriji običajno več in so vezani zaporedno ali vzporedno (odvisno od želene napetosti in kapacitete). Shemo tipičnega galvanskega člena predstavlja slika 3, shemo tipične valjne baterije pa slika 4.



Slika 3: Galvanski člen sestavlja dve elektrodi, obdani z elektrolitom. Če sta elektrolita različna, sta ločena s separatorjem, ki omogoča pretok ionov. Tok elektronov iz anode na katodo omogoča zunanji tokokrog.



Slika 4: Valjna baterija je sestavljena iz elektrod, navitih v obliki valja, med katerimi je separator. Elektrolit v obliki tekočine zapolni celoten prostor med elektrodami in separatorji. Označeni so tudi nekateri ostali deli valjne baterije (elektrodní spoj, izolator, ohišje) [1].

Galvanski člen je v osnovi sestavljen iz treh delov:

1. **Anoda ali negativna elektroda** odda elektron zunanjemu vezju, zato na njej poteka oksidacija.
2. **Katoda ali pozitivna elektroda** sprejme elektron iz zunanjega vezja, zato na njej poteka redukcija.
3. **Elektrolit oz. ionski prevodnik** deluje kot medij za prenos naboja med katodo in anodo.

Za elektrodi izberemo materiale, ki so lahki in za katere je razlika elektrodnih potencialov visoka. To ni vedno enostavno, saj se je treba izogniti reaktivnosti materialov z ostalimi komponentami v bateriji, visoki ceni ali visokim stroškom obdelave, škodljivemu vplivu na okolje in podobnim težavam. V praksi so za anodo zelo primerne kovine kot so cink in litij, ki je sploh najlažja kovina in je najboljši reducent oz. ima najbolj negativen elektrodní potencial. Uporaba litija v baterijah se je pričela dokaj pozno, to pa zato, ker prej niso znali razviti ustrezne elektrolite in ustrezne oblike posode, da bi lahko nadzirali njegovo aktivnost. Za delovanje baterij je zelo pomembno, da se naboj lahko čim hitreje prenaša po elektrodi, kar lahko dosežemo s poroznimi materiali. Za katodo izberemo čim boljši oksidant, kar so najbolj običajno razni kovinski oksidi, lahko pa uporabimo tudi kisik iz zraka (cink-zračne baterije) [1].

Elektrolit mora biti dober ionski prevodnik in dober elektronski izolator, saj bi sicer lahko dobili notranje kratke stike. V praksi za preprečevanje kratkih stikov skrbi še porozna pregrada, ki ločuje obe elektrodi (in po potrebi tudi različna elektrolita) in je prepustna za ione. Elektrolit mora biti čim manj temperaturno spremenljiv in varen pri uporabi, torej kemijsko stabilen. Večinoma

so elektroliti vodne raztopine, razen npr. v litijevih baterijah, kjer je zaradi reaktivnosti treba uporabiti nevodne raztopine (taline soli) [1].

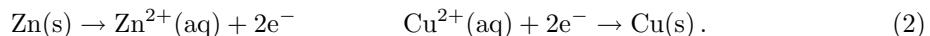
Različne standardizirane oblike baterij (valjne, gumbne, ploščate, ipd.) zahtevajo takšne komponente, ki so prilagodljive tem oblikam. Baterije morajo biti pravilno zatesnjene, da elektrolit ne steče ven oz. se ne izsuši. Nekatere baterije vsebujejo tudi prezračevalne odprtine za odvajanje nakopičenih plinov [1].

### 3.2 Princip delovanja baterije

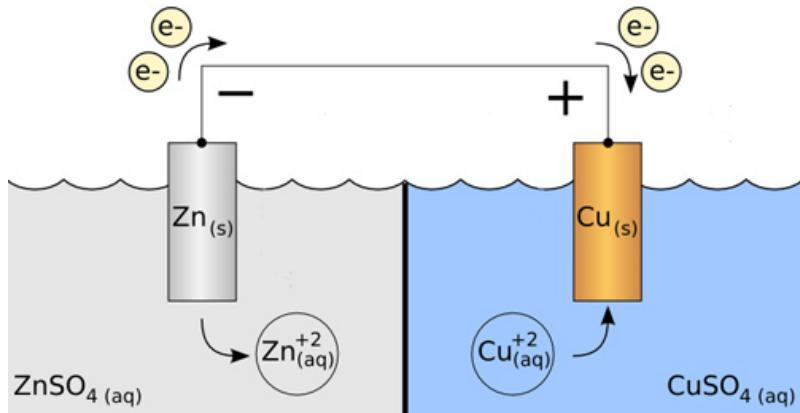
Med delovanjem galvanskega člena na obeh elektroda potekajo kemijske reakcije. Princip delovanja galvanskega člena si najlažje ogledamo na primeru Daniellove baterije, katere shemo prikazuje slika 5. Košček cinka potopimo v vodno raztopino cinkovega (II) sulfata, košček bakra pa v vodno raztopino bakrovega (II) sulfata. Obe raztopini (elektrolita) ločimo s porozno pregrado oziroma separatorjem, ki omogoča pretok ionov in preprečuje mešanje elektrolitov. Separator poskrbi tudi za to, da sta elektrodi fizično ločeni, s čimer preprečimo kratke stike. Ko povežemo obe elektrodi preko električnega vodnika, steče po vodniku tok elektronov. Reakcijo lahko pišemo v obliki



ki jo predstavlja dve delni reakciji [8]. Pri prvi delni reakciji cink odda elektrone, pri drugi pa bakrovi (II) ioni te elektrone sprejmejo:



Skupna ionska reakcija poteka v smeri, podani v enačbi (1). Cink je bolj elektropozitiven od bakra in kaže večjo težnjo po oddajanju elektronov, zato cinkova elektroda predstavlja anodo [8]. Cink se med procesom raztaplja in tvori cinkove ione v raztopini, medtem ko se baker iz raztopine pri razelektritvi nalaga na bakrovo ploščico.



Slika 5: Daniellov galvanski člen je sestavljen iz cinkove anode in bakrove katode. Cink je bolj elektropozitiven od bakra in zato odda elektrone ter cinkove ione. Baker elektrone sprejme, bakrovi ioni pa se iz elektrolita nalagajo na katodo.

Zgornji primer je primer baterije, ki se je ne da ponovno napolniti (primarne baterije). Pri teh baterijah se anoda raztaplja in bi jo morali skupaj z elektrolitom zamenjati, če bi hoteli baterijo ponovno uporabiti [9]. Pri baterijah, ki se jih da ponovno napolniti (sekundarne baterije), lahko elektrodi "popravimo" s procesom obratne redoks reakcije. To pomeni, da v nasprotni smeri praznjenja pošljemo tok iz zunanjega izvora in počakamo, da se stanje elektrod in elektrolita vrne v začetno oz. čim bolj podobno začetnemu. Primer take baterije je avtomobilski akumulator oz. svinčeva-kislalna baterija, kjer sta elektrodi iz svinca (ki ima negativen elektrodnji potencial in predstavlja anodo) in svinčevega (IV) oksida, elektrolit pa je razredčena žveplova (VI) kislina [9]. Pri praznjenju akumulatorja poteče reakcija



Vidimo, da se pri praznenju na obeh elektrodah nabere svinčev (II) sulfat, zaradi česar se razlika potencialov oz. napetost zelo zmanjša, ko je akumulator izpraznjen. Prav tako pri praznenju nastane voda, zato se relativna gostota kisline zmanjša. Pri polnjenju je puščica v zgornji enačbi ravno obrnjena in voda se porabi v obratnem procesu, vendar zaradi razlik v koncentraciji elektrolita poteka polnjenje in praznenje akumulatorja pri različnih napetostih (pri polnjenju je napetost okrog 2.1 V, pri praznenju pa malo pod 2 V) [1].

Tipični avtomobilski akumulatorji so sestavljeni iz šestih takšnih členov, zato skupaj dajo napetost okrog 12 V. Kljub majhni energijski gostoti so v avtomobilih uporabljeni zaradi nizkih stroškov izdelave ter zaradi velike moči, ki je potrebna za zagon motorja [1].

### 3.3 Karakteristike baterije

#### Električna napetost

Električna napetost člena je mera za razliko električnih potencialov med obema elektrodama. Potencial je odvisen od vrste aktivnih elementov v elektrokemijskem členu, od temperature in koncentracije elektrolita, ki se spreminja, ko reakcija teče. Napetost lahko izmerimo le med dvema elektrodama, zato si izberemo neko standardno elektrodo in njen potencial postavimo na 0, potenciali ostalih elektrod pa se podajajo glede na standardno. Za standardni elektrokemijski člen se uporablja vodik H<sub>2</sub> pri tlaku enega bara v raztopini vodikovih ionov H<sup>+</sup> z aktivnostjo  $a = 1$  [1]. Tako lahko izmerimo potencial poljubne elektrode in za poljubno kombinacijo elektrod izrazimo teoretično standardno napetost člena. Tabela na sliki 6 predstavlja nekatere standardne elektrodne potenciale.

Electrode reaction	$E^0$ , V	Electrode reaction	$E^0$ , V
$\text{Li}^+ + e \rightleftharpoons \text{Li}$	-3.01	$\text{Tl}^+ + e \rightleftharpoons \text{Tl}$	-0.34
$\text{Rb}^+ + e \rightleftharpoons \text{Rb}$	-2.98	$\text{Co}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Co}$	-0.27
$\text{Cs}^+ + e \rightleftharpoons \text{Cs}$	-2.92	$\text{Ni}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0.23
$\text{K}^+ + e \rightleftharpoons \text{K}$	-2.92	$\text{Sn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0.14
$\text{Ba}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ba}$	-2.92	$\text{Pb}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0.13
$\text{Sr}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sr}$	-2.89	$\text{D}^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{D}_2$	-0.003
$\text{Ca}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2.84	$\text{H}^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{H}_2$	0.000
$\text{Na}^+ + e \rightleftharpoons \text{Na}$	-2.71	$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$	0.34
$\text{Mg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2.38	$\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons 2\text{OH}^-$	0.40
$\text{Ti}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{Ti}$	-1.75	$\text{Cu}^+ + e \rightleftharpoons \text{Cu}$	0.52
$\text{Be}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Be}$	-1.70	$\text{Hg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons 2\text{Hg}$	0.80
$\text{Al}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Al}$	-1.66	$\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$	0.80
$\text{Mn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1.05	$\text{Pd}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pd}$	0.83
$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0.76	$\text{Ir}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Ir}$	1.00
$\text{Ga}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Ga}$	-0.52	$\text{Br}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	1.07
$\text{Fe}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0.44	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1.23
$\text{Cd}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0.40	$\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	1.36
$\text{In}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{In}$	-0.34	$\text{F}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	2.87

Slika 6: Standardni elektrodni potenciali pri 25 °C [1].

S pomočjo zgornje tabele lahko izračunamo teoretično napetost za Daniellov galvanski člen ter za zgornji primer avtomobilskega akumulatorja. Pri prvem uporabimo vrednosti za Zn in Cu ter dobimo

$$E_{\text{Daniell}}^0 = 0.34 \text{ V} - (-0.76 \text{ V}) = 1.1 \text{ V}, \quad (4)$$

kjer smo odšteli anodni potencial od katodnega. Za avtomobilski akumulator vzamemo vrednosti za Pb in PbO<sub>2</sub>, za katerega potencial znaša 1.69 V. Dobimo

$$E_{\text{Pb-acid}}^0 = 1.69 \text{ V} - (-0.13 \text{ V}) = 1.82 \text{ V}. \quad (5)$$

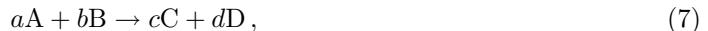
Rezultati seveda predstavljajo idealno baterijo in kasneje bomo videli, da na napetost galvanskega člena vplivajo še drugi dejavniki.

## Prosta entalpija

Prosta entalpija sistema pade, ko poteče kemijska reakcija v galvanskem členu. Spremembo standardne proste entalpije podaja enačba

$$\Delta G^0 = -n F E^0, \quad (6)$$

kjer je  $F$  Faradayeva konstanta ( $F = 96500 \text{ C} = 26.8 \text{ Ah}$ ),  $n$  je število elektronov v reakciji in  $E^0$  teoretična napetost člena [1]. Enačba (6) je zelo pomembna, saj je sprememba proste entalpije  $\Delta G$  odvisna od koncentracij oz. bolj natančno od aktivnosti reaktantov in produktov. Če predpostavimo, da ima reakcija obliko



velja

$$\Delta G = \Delta G^0 + R T \ln \left( \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \right), \quad (8)$$

kjer je  $R$  splošna plinska konstanta,  $T$  je temperatura,  $a_i$  pa aktivnost posameznega elementa [1]. Iz zgornje enačbe za napetost galvanskega člena tako sledi

$$E = E^0 - \frac{R T}{n F} \ln Q, \quad (9)$$

kjer je  $Q$  reakcijski kvocient, ki se tekom praznjenja (ali polnjenja) baterije spreminja. Zgornja enačba nam pove, kako se teoretična napetost galvanskega člena spreminja zaradi raznih parametrov. V primeru Daniellovega galvanskega člena je  $Q$  enak kvocientu koncentracij cinka in bakra in je na začetku enak 1. Ker se pri praznjenju cink raztaplja, se njegova koncentracija zmanjšuje in  $Q$  raste. Napetost Daniellovega galvanskega člena zato med uporabo pada logaritemsko v odvisnosti od  $Q$ .

## Kapaciteta baterije

Kapaciteta baterije je odvisna od količine aktivnih elementov v elektrokemijski celici. Faradayev zakon pravi, da je masa snovi, ki se izloči na elektrodi, sorazmerna s pretečenim nabojem [8]. Količina naboja, ki ga v teoriji potrebujemo za nastanek oz. izločitev 1 "gram-ekvivalentne mase" snovi (t.j. molska masa snovi, deljena s številom elektronov v reakciji), je enaka 1 F = 26.8 Ah [1]. Kapaciteto baterije izračunamo iz "ekvivalentnih mas" reaktantov, podajamo pa jo navadno v enotah Ah. Postopek izračuna si oglejmo na primeru Daniellovega galvanskega člena. Cink ima "ekvivalentno maso" enako

$$\text{eqm}_{\text{Zn}} = \frac{M_{\text{Zn}}/2}{F} = 1.22 \text{ g/Ah}, \quad (10)$$

baker pa

$$\text{eqm}_{\text{Cu}} = \frac{M_{\text{Cu}}/2}{F} = 1.19 \text{ g/Ah}, \quad (11)$$

kjer je  $M_{\text{Zn}} = 65.4 \text{ g}$ ,  $M_{\text{Cu}} = 63.55 \text{ g}$ , polovica pa nastopa zaradi dveh elektronov. Kapaciteta Daniellovega galvanskega člena na gram reagenta je torej

$$C_{\text{Daniell}} = (\text{eqm}_{\text{Zn}} + \text{eqm}_{\text{Cu}})^{-1} = 0.415 \text{ Ah/g}. \quad (12)$$

Podobno lahko kapaciteto izračunamo tudi za svinčev avtomobilski akumulator in dobimo  $C_{\text{Pb-acid}} = 0.12 \text{ Ah/g}$ . V realnem primeru, ko upoštevamo še prispevek ekvivalentne mase elektrolita, je kapaciteta še manjša. Ker je na gram reagenta tako majhna, so navadno avtomobilski akumulatorji precej masivni.

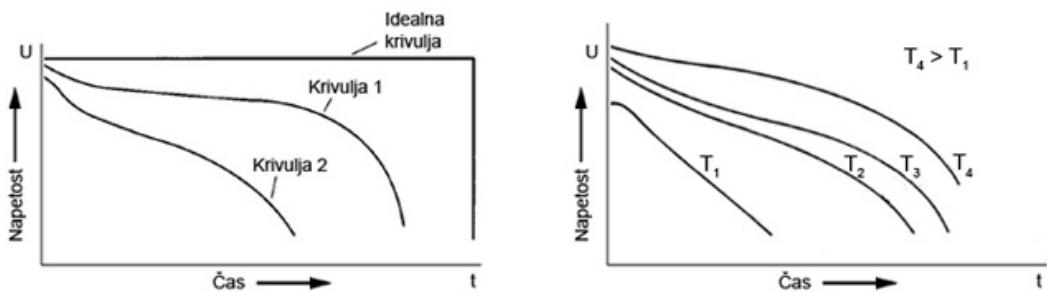
Kapaciteto baterije  $C$  se navadno pomnoži z njeno teoretično napetostjo  $E^0$ , da dobimo količino v enotah Wh. Ta predstavlja največjo možno količino električne energije, ki bi jo v idealnem primeru baterija lahko oddala. V realnosti se seveda napetost pri praznjenju zmanjšuje in nikdar ne pade povsem na 0 V, zato nikdar ne dobimo toliko električne energije, kot je podana za posamezne baterije [1].

Vse te karakteristike baterije veljajo v idealnem primeru, v praktični bateriji pa ni tako. Treba je namreč upoštevati, da je baterija sestavljena iz mnogo komponent (separatorji med elektrodami, tesnila, ohišje, ipd.), kar je razvidno tudi na sliki 4 in kar prispeva k nepotrebni masi neaktivnih elementov. Prav tako praznjenje ne poteka v idealnih pogojih, ampak je treba upoštevati še razne zunanje vplive. Preden se posvetimo različnim tipom baterij, si na kratko oglejmo, kaj vse vpliva na njeno učinkovitost.

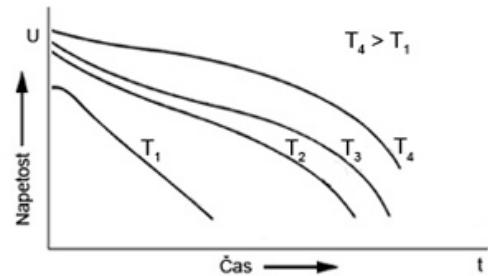
### 3.4 Vplivi na karakteristike baterije

Če se najprej posvetimo napetosti baterije, vidimo, da je ta med praznjenjem manjša od teoretične. To je t.i. "IR-padec" in je posledica ohmske polarizacije oz. notranje upornosti elektrod, ionske upornosti elektrolita, upornosti anodnih in katodnih spojev ter upornosti ostalih aktivnih komponent. Krivuljo praznjenja prikazuje skica na sliki 7. Različne oblike krivulj praznjenja na sliki 7 prikazujejo različne tokove. Pri visokih tokovih (ko so impedance bremen nizke) so tudi izgube zaradi notranjih upornosti v bateriji velike in zato se baterija hitreje izprazni (krivulja 2), pri majhnih tokovih pa se posledično krivulja praznjenja bolj približuje idealni krivulji. Če baterija pri določenem toku doseže nek prag napetosti (cut-off napetost), ki še omogoča delovanje porabniku, se lahko to baterijo uporabi na bremenu, ki potrebuje manjši tok. Baterijo, ki je v bliskavici kamere že odslužila svojemu namenu, lahko še vedno določen čas uporabljam v npr. urnem mehanizmu [1].

Baterija bo imela daljšo življenjsko dobo, če jo uporabljam pri čim bolj konstatni moči ter pri enaki impedanci porabnika (torej da ne menjamo bremena). Na življenjsko dobo baterije vpliva tudi temperatura. Najboljši izkoristek dosežemo pri uporabi baterij med  $20^{\circ}\text{C}$  in  $40^{\circ}\text{C}$ . Pri visokih temperaturah se hitrost kemijskih procesov poveča in lahko pride do samo-izpraznitve, pri nižjih temperaturah pa se poveča "IR-padec" (predvsem ionska upornost), kar med uporabo zmanjša izkoristek (slika 8). Ko baterije ne uporabljam, jo je seveda priporočljivo shranjevati pri nizkih temperaturah, predvsem zaradi manjše kemijske aktivnosti, vendar jo je pred uporabo treba segreti nazaj na sobno temperaturo [1].



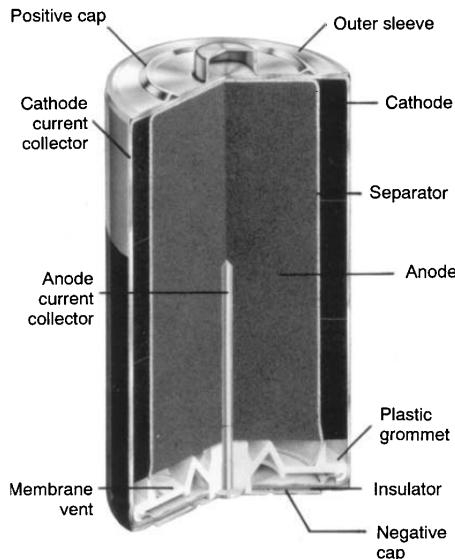
Slika 7: Skica prikazuje napetost baterije pri praznjenju. V realnosti napetost ni nikdar enaka standardni napetosti člena, ampak je manjša zaradi ohmske polarizacije. Prav tako je krivulja praznjenja različna pri različnih tokovih. Krivulja 2 predstavlja praznjenje pri višjih tokovih kot Krivulja 1 [1].



Slika 8: Napetost baterije pri praznjenju je odvisna od temperature.  $T_4$  označuje sobno temperaturo. Če temperaturo nižamo proti  $T_1$ , se baterija hitreje izprazni zaradi večje ionske upornosti elektrolita [1].

Tudi način praznjenja vpliva na življenjsko dobo baterije. Če namreč baterijo uporabljam ne-kaj časa ter potem nekaj časa ne, bo njena življenjska doba daljša kot pri kontinuiranem praznjenju [1].

Na koncu se posvetimo še učinkovitosti baterije glede na njeno obliko. Baterije, ki so uporabne za majhne obremenitve in imajo dolgo življenjsko dobo, uporabljajo veliko količino aktivnega materiala, vendar imajo zelo majhno površino elektrod, na katerih poteka elektrokemijska reakcija (primer so cink-karbonske in alkalne baterije, slika 9). Za baterije za višje obremenitve je bolj primerno, da imajo čimvečjo površino elektrod, ker s tem zmanjšamo "IR-padec" (primer so baterije za ponovno polnjenje, slika 4) [1].



Slika 9: Elektrodi sta koncentrična valja z velikim volumenom. Zaradi velikega volumena in majhne površine je specifična upornost elektrod velika, zato takšna baterija ni primerena za visoke obremenitve. Ker je materiala na anodi veliko, se ta raztaplja dlje časa in baterija ima zato daljšo življensko dobo [1].

Baterija bo bolj učinkovita, če bo sestavljena iz čim manjšega števila neaktivnih delov. Oblika vpliva tudi na oddajanje toplote, ki se pri reakciji sprošča. Zagotoviti moramo, da se toplota ne akumulira v notranjosti baterije in zato so najbolj primerne baterije s čim večjim razmerjem površine in prostornine [1].

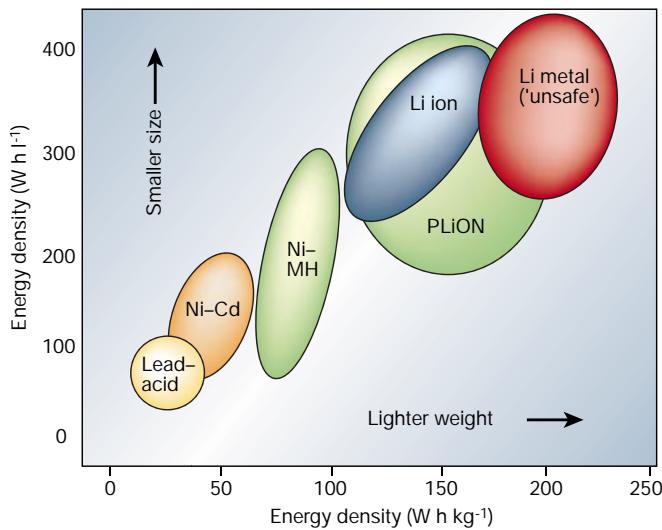
## 4 Tipi baterij

Prva delitev baterij je na primarne in sekundarne. Primarne baterije so tiste, ki se jih ne da ponovno napolniti in so zavrnene po izteku življenske dobe. Če elektrolit ni v tekoči obliki, govorimo o suhih baterijah (“dry cells”). Primarne baterije imajo navadno visoko energijsko gostoto oz. kapaciteto, se počasneje izpraznijo, so enostavne za uporabo in niso pretirano drage. V določenih primarnih baterijah se lahko po izteku življenske dobe zamenja izpraznjeno elektrodo in se jo uporablja naprej (npr. pri bateriji, kjer za anodo služi kovina, za katodo pa zrak) [1].

Sekundarne baterije so tiste, ki se jih da ponovno napolniti. Ponavadi se jim reče tudi akumulatorji. V primeru uporabe energijsko potratnih naprav so sekundarne baterije cenejša in predvsem okolju prijaznejša izbira. Uporablja se jih tudi tam, kjer menjavanje baterij ni možno ali pa je menjavanje dragoo ter zamudno. Njihova energijska gostota navadno ni tako visoka kot pri primarnih baterijah, vendar se v zadnjih letih izboljšuje [1].

Znane so tudi t.i. rezervne baterije. Te imajo neko komponento (npr. elektrolit) izolirano od ostalih in jo aktiviramo, preden baterijo uporabimo. Tako poskrbimo, da se baterija ne more izprazniti sama in je primerna v okoljih, kjer jo lahko uporabimo tudi po dolgotrajnem skladisčenju [1].

Različne primarne in sekundarne baterije imajo seveda različne karakteristike in se uporabljajo za različne namene, odvisno od potreb. Karakteristike nekaterih tipičnih baterij so tabelirane na sliki 11, še bolje pa je risati grafe volumetrične ( $\text{Wh}/\text{dm}^3$ ) in gravimetrične ( $\text{Wh}/\text{kg}$ ) kapacitete oz. energijske gostote za posamezne baterije, kot je to za nekatere sekundarne baterije prikazano na sliki 10 [4].



Slika 10: Primerjava različnih tipov sekundarnih baterij glede na razpon njihove volumetrične (Wh/l) in gravimetrične (Wh/kg) energijske gostote. Graf nazorno prikazuje, kako so litijeve baterije pred ostalimi tipi, tako po nizki teži kot po majhni dimenziji [4].

Battery type	Anode	Cathode	Reaction mechanism	Theoretical values			Practical battery		
				V	g/Ah	Ah/kg	Specific energy Wh/kg	Nominal voltage V	Specific energy Wh/kg
Primary batteries									
Leclanché	Zn	MnO <sub>2</sub>	Zn + 2MnO <sub>2</sub> → ZnO · Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.6	4.46	224	358	1.5	85
Magnesium	Mg	MnO <sub>2</sub>	Mg + 2MnO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O → Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Mg(OH) <sub>2</sub>	2.8	3.69	271	759	1.7	100
Alkaline	MnO <sub>2</sub>	Zn	Zn + 2MnO <sub>2</sub> → ZnO + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.5	4.46	224	358	1.5	145
Mercury	Zn	HgO	Zn + HgO → ZnO + Hg	1.34	5.27	190	255	1.35	470
Silver oxide	Zn	Ag <sub>2</sub> O	Zn + Ag <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub> O → Zn(OH) <sub>2</sub> + 2Ag	1.6	5.55	180	288	1.6	135
Li/SOCl <sub>2</sub>	Li	SOCl <sub>2</sub>	4Li + 2SOCl <sub>2</sub> → 4LiCl + S + SO <sub>2</sub>	3.65	3.25	403	1471	3.6	590
LiMnO <sub>2</sub>	Li	MnO <sub>2</sub>	Li + Mn <sup>IV</sup> O <sub>2</sub> → Mn <sup>IV</sup> O <sub>2</sub> (Li <sup>+</sup> )	3.5	3.50	286	1001	3.0	230
Li/(CF) <sub>n</sub>	Li	(CF) <sub>n</sub>	nLi + (CF) <sub>n</sub> → nLiF + nC	3.1	1.42	706	2189	3.0	635
Secondary batteries									
Lead-acid	Pb	PbO <sub>2</sub>	Pb + PbO <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> → 2PbSO <sub>4</sub> + 2H <sub>2</sub> O	2.1	8.32	120	252	2.0	35
Edison	Fe	Ni oxide	Fe + 2NiOOH + 2H <sub>2</sub> O → 2Ni(OH) <sub>2</sub> + Fe(OH) <sub>2</sub>	1.4	4.46	224	314	1.2	30
Nickel-cadmium	Cd	Ni oxide	Cd + 2NiOOH + 2H <sub>2</sub> O → 2Ni(OH) <sub>2</sub> + Cd(OH) <sub>2</sub>	1.35	5.52	181	244	1.2	35
Nickel-zinc	Zn	Ni oxide	Zn + 2NiOOH + 2H <sub>2</sub> O → 2Ni(OH) <sub>2</sub> + Zn(OH) <sub>2</sub>	1.73	4.64	215	372	1.6	60
Nickel-metal hydride	MH <sup>(1)</sup>	Ni oxide	MH + NIOOH → M + Ni(OH) <sub>2</sub>	1.35	5.63	178	240	1.2	75
Silver-zinc	Zn	AgO	Zn + AgO + H <sub>2</sub> O → Zn(OH) <sub>2</sub> + Ag	1.85	3.53	283	524	1.5	105
Lithium-ion	Li <sub>x</sub> C <sub>6</sub>	Li <sub>(1-x)</sub> CoO <sub>2</sub>	Li <sub>x</sub> C <sub>6</sub> + Li <sub>(1-x)</sub> CoO <sub>2</sub> → LiCoO <sub>2</sub> + C <sub>6</sub>	4.1	9.98	100	410	4.1	150
Lithium/manganese dioxide	Li	MnO <sub>2</sub>	Li + Mn <sup>IV</sup> O <sub>2</sub> → Mn <sup>IV</sup> O <sub>2</sub> (Li <sup>+</sup> )	3.5	3.50	286	1001	3.0	265
Lithium/iron disulfide	Li(Al)	FeS <sub>2</sub>	2Li(Al) + FeS <sub>2</sub> → Li <sub>2</sub> FeS <sub>2</sub> + 2Al	1.73	3.50	285	493	1.7	180
Lithium/iron monosulfide	Li(Al)	FeS	2Li(Al) + FeS → Li <sub>2</sub> S + Fe + 2Al	1.33	2.90	345	459	1.3	220

Slika 11: Napetosti in kapacitete (tako volumetrične kot gravimetrične) nekaterih najbolj pogostih galvanskih členov — teoretične in povprečne realne vrednosti [1].

Na tržišču je mnogo različnih baterij in na zgornih dveh slikah so predstavljeni nekateri glavni tipi. Zapišimo glavne značilnosti teh tipov in predvsem njihovo namembnost. Med primarnimi baterijami so najpogosteje:

- **Cink-karbonska** (znana tudi kot Leclanchejeva baterija): Anoda je iz cinka, katoda pa iz manganovega dioksida (včasih so katodi primešali ogljik, kar se je ohranilo v imenu). Elektrolit je lahko tekoča ali pa kašasta raztopina soli. Shemo takšne baterije predstavlja slika 9. Te baterije so najbolj učinkovite v napravah, ki ne potrebujejo visokih tokov [9].
- **Alkalna**: Anoda je iz cinka, katoda iz manganovega dioksida, elektrolit pa je kalijev hidroksid. Ima dolgo življensko dobo in je primerna za vse vrste naprav, predvsem tiste, ki potrebujejo višje tokove. Je dražja od cink-karbonskih baterij [9].

- **Živosrebrna:** Anoda je iz cinka, katoda iz živosrebrnega oksida, elektrolit pa je kalijev hidroksid. Ima visoko kapaciteto, vendar je draga in se zaradi toksičnosti živega srebra danes večinoma uporablja le v specializiranih napravah [9].
- **Srebrova:** Anoda je iz cinka, katoda pa iz srebrovega oksida. Ima podobne karakteristike kot živosrebrna, le da ni toksična. Navadno so to ploščate baterije, primerne za uporabo v slušnih aparatih, kalkulatorjih in ročnih urah [9].

Med sekundarnimi baterijami so najpogosteje:

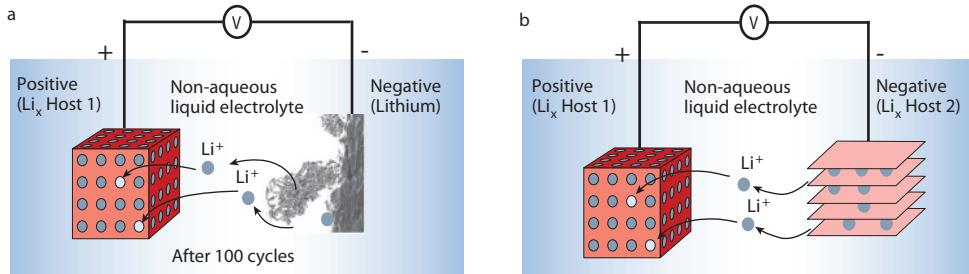
- **Svinčeva:** Že prej omenjen avtomobilski akumulator, najstarejši tip sekundarne baterije. Uporablja se še danes, saj je poceni in je sestavljen iz galvanskih členov, ki imajo visoke napetosti. Slabo stran predstavljajo teža, hitra izpraznitev ter dejstvo, da ga ne smemo predolgo pustiti izpraznjenega, saj ga v tem primeru ne moremo več napolniti [9].
- **Nikelj-kadmijeva:** Anoda je iz kadmija, katoda pa iz nikljevega hidroksida. Zaradi visoke cene ter toksičnosti kadmija ni tako priljubljena kot svinčev akumulator. Nikelj - kadmijeva baterijo smo v preteklosti zasledili v napravah, ki potrebujejo visoke moči in čim lažjo baterijo (razna baterijska orodja), vendar jo danes tam zamenjuje litij-ionska baterija [9].
- **Nikelj-metalhidridna:** Namesto kadmija ima za anodo vodik, ki je absorbiran v kovinski zmesi. Uporablja se jo predvsem v visokotehnoloških napravah, njena življenska doba je daljša od alkalnih baterij in ima sposobnost, da se hitro napolni. Slaba lastnost je predvsem visoka cena ter dejstvo, da se hitro sama izprazni [9].
- **Litij-ionska:** Katoda je tipično kovinski oksid s plastovito strukturo ( $\text{LiCoO}_2$ ) ali s tunelsko strukturo ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ), anoda pa je iz ogljikovih materialov ( $\text{Li}_x\text{C}$ ) in je prav tako plastovita. Pri polnjenju oz. praznjenu se litijevi ioni vgradijo oz. izločijo iz prostorov med plastmi na elektrodah. Razvoj litij-ionskih baterij še ni popolnoma končan in čeprav imajo današnje litij-ionske baterije zelo dobro razmerje energijske gostote glede na maso, pričakujemo v prihodnosti še boljše karakteristike teh baterij in predvsem nižjo ceno [9].

Ker je od sekundarnih baterij najbolj obetavna prav litij-ionska, si bomo v naslednjem poglavju podrobneje ogledali njen razvoj. Prav tako bomo predstavili nekatere nove materiale, ki jih v prihodnosti pričakujemo v baterijah.

## 5 Razvoj litij-ionskih baterij in iskanje novih materialov

Kot je bilo že povedano, je litij najbolj elektropozitivna (njegov elektrodnji potencial znaša  $-3.04 \text{ V}$ ) in tudi najlažja kovina ( $\rho = 530 \text{ kg/m}^3$ ), kar sta idealna parametra za doseganje visokih energijskih gostot v baterijah. Litij-ionske baterije danes v primerjavi z nikelj-kadmijevimi in nikelj-metalhidridnimi baterijami zavzemajo že skoraj dve tretjini tržišča [4]. Obstaja več vrst litijevih baterij, kar je razvidno tudi iz slike 10.

V zgodnji stopnji razvoja litijevih baterij je na tržišče prišla litij-kovinska baterija, ki je imela anodo iz kovinskega litija. Kasneje so ugotovili, da se na površini anode med polnjenjem tvorijo litijevi dendriti oziroma neenakomerni izrastki, kar lahko povzroči kratek stik in celo eksplozijo (slika 12). Baterije so zato ukinili in iskali nove materiale [4].

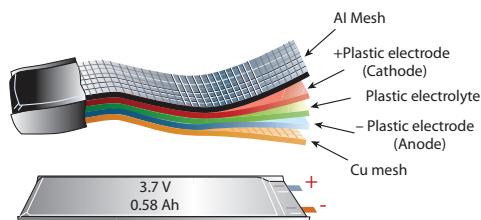


Slika 12: a) Slika prikazuje nastanek dendritov, ki se nalagajo na litijevo anodo v litij-kovinski bateriji. Slika je bila posneta med reakcijo (*in situ*) z elektronskim mikroskopom. b) Slika predstavlja litij-ionsko baterijo, kjer anoda zaradi plastovite strukture omogoča vgradnjo litijevih ionov med plasti. Tako se izognemo tvorbi dendritov na površini [4].

Zamenjava za kovinski litij je sprva bila zmes z aluminijem, kar je rešilo problem dendritov, vendar pa zmesi niso tako dobro prenašale spremembe volumna pri praznjenju oz. polnjenju baterij in zato so takšne baterije po relativno majhnem številu ciklov postale neuporabne. Razvoj je pripeljal do materialov  $\text{Li}_x\text{MO}_2$  (M je Co, Ni ali Mn), ki so bili zelo primerni za katodo in so nadomestili kovinski litij. Za anodo so na začetku uporabljali titanov disulfat  $\text{TiS}_2$ , ki je sicer imel plastovito strukturo, vendar pa v kombinaciji z novimi katodnimi materiali ni več omogočal dovolj hitre vgradnje oz. izločitve ionov iz strukture. Na podlagi prejšnjih izsledkov so menili, da bi materiali iz ogljika bolje opravili to naložo in tako je Sony leta 1991 na trg poslal komercialno zelo uspešno  $\text{C}_6/\text{LiCoO}_2$  litij-ionsko baterijo. Njen potencial je 3.6 V, kar je trikrat več od raznih alkalnih baterij, njena energijska gostota pa  $120 - 150 \text{ Wh kg}^{-1}$ , kar je dva do trikrat več od tipičnih nikelj-kadmijevih baterij [4].

Težava pri tem je, da litij-ionska baterija vsebuje velike količine energije na relativno majhnem prostoru. Ker je ena od slabosti litij-ionskih baterij dokaj visoka notranja upornost, to pomeni, da če bi med elektrodama prišlo do kratkega stika, bi visok električni tok lahko povzročil lokalno pregetost in celo vžig baterije, sploh če jo uporabljamo pri visoki temperaturi (prenosni računalniki, neposredna izpostavljenost sončnim žarkom, ipd.) [10]. To se je zgodilo v praksi leta 2006, ko je Sony na tržišče poslal baterije, v katerih je zaradi površnosti pri rezanju ohišja ostalo nekaj kovinskih ostružkov. Ti so povzročili kratek stik in mnogo prenosnih računalnikov, opremljenih z baterijami iz te serije, je eksplodiralo [11].

Naslednji korak v razvoju je bil posvečen elektrolitu. Želja je bila zamenjati tekoči elektrolit za suhega in prvi kandidat je bil trden polimer. Polimerni elektrolit je načeloma tudi bolj elektrokemično stabilen od tekočega. Trden polimer v praksi ni zanimiv, saj deluje le pri visokih temperaturah (okrog  $80^\circ\text{C}$ ), zato so razvili hibridni polimer. To je polimerna matrica, v katero je impregniran elektrolit (litijeva sol). Zaradi gelaste strukture omogoča enostavnejše oblikovanje v tanke filme in posledično izdelovanje baterij manjših dimenzij (slika 13) [4].

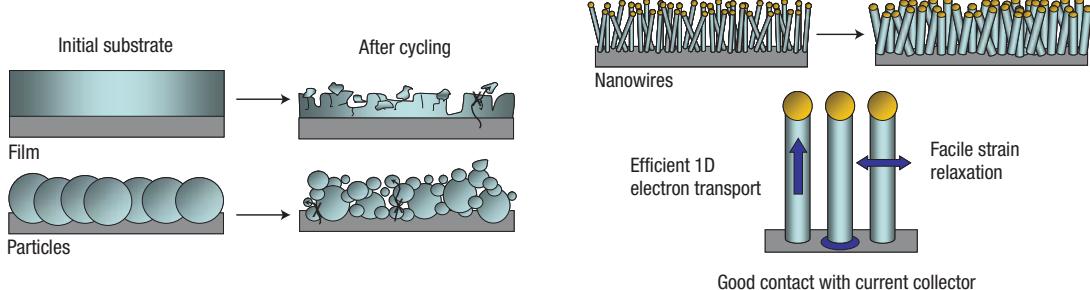


Slika 13: Slika prikazuje PLION baterijo s polimernim elektrolitom. Takšne baterije so tanke in ne zahtevajo posebnih separatorjev med elektrodama, saj to vlogo opravi polimer. Zaradi gelaste strukture elektrolita je oblikovanje in izdelava takšnih baterij precej bolj enostavna [4].

Da bi litij-ionske baterije še izboljšali, se danes za elektrode iščejo novi materiali, v katere se vgrajuje litij. Katoda iz  $\text{LiCoO}_2$  namreč omogoča dolgotrajno delovanje (tisoč in več ciklov), vendar je njen problem visoka cena, kobalt (ki je toksičen, relativno drag ter dokaj redek — v Zemljini skorji ga je le 0.002 % [3]), gorljivost pri visokih temperaturah [5] ter dejstvo, da med reverzibilno izmenjavo izmenja le 0.5 mola litija. Boljšo izkoriščenosti ponuja  $\text{LiFePO}_4$ , ki je poceni in okolju prijazen. Ta omogoča reverzibilno izmenjavo 0.9 mola litija, je pa njegova slabost za nekaj redov nižja specifična elektronska prevodnost. Da bi dosegli boljšo elektronsko prevodnost, lahko v material vgradimo elektronsko prevodne dodatke (npr. saje) ali pa se osredotočimo na delce manjšega velikostnega reda, saj ti omogočajo krajšo difuzijsko pot za ione in elektrone. Sploh slednje je intenzivno področje novih raziskav in zajema zmanjševanje že uporabljenega materiala na submikronsko velikost (za ta material vemo, kakšne so njegove lastnosti) ali pa sintezo novih materialov, ki so se pokazali uporabni v nanometerskih dimenzijsah (predvsem razni nanodelci) [3].

Nanomateriali so potrebovali dolgo časa, da so prišli na področje baterij, saj pri efektivnem povečanju površin elektrod tvegamo, da pride do sekundarnih reakcij med elektrolitom in elektrodo. Obvladovanje procesov na meji med elektrodama in elektrolitom je namreč zelo pomembno za doseganje dolge življenjske dobe baterije ter varnosti. Znan proces je nastanek pasivnega filma (sloja trdnega elektrolita) na ogljikovih delcih v začetnih ciklih delovanja, kar je posledica reaktivnosti litija in termodynamične nestabilnosti elektrolita. Zaradi nastanka pasivnega filma se določen delež litija porabi ireverzibilno, kar vpliva na varnost delovanja in predvsem na življenjsko dobo baterije. To nevšečnost lahko odpravimo tako, da uporabimo elektrolitsko topilo, v katerem nastane zelo kompakten pasivni film, še preden se začne vgradnja litija [12].

Litij-kovinske zlitine imajo zelo visoko kapaciteto, vendar pri vgradnji litija v kovino nastopijo velike volumske spremembe. Silicij je primer kovine (poleg še nekaterih), ki bi lahko zamenjala ogljik v anodi zaradi okrog 10-krat višje energijske gostote, ampak se pri vgradnji litija njegova prostornina spremeni tudi za 400 % [13]. To povzroči razpad aktivnih delcev in izgubo električnega kontakta med njimi (slika 14). Rešitev je, da namesto kovinske zlitine uporabimo nanocevke (slika 15). Te lahko zaradi enodimensionalne topologije reverzibino izmenjujejo večjo količino litija in so zaradi majhnega premera bolj prilagodljive na spremembe volumna. Poleg tega zrastejo direktno na kovinskem substratu, ki služi kot tokovni vodnik, kar je za prenos naboja precej bolj učinkovito. Ker je vsaka nanocevka neposredno povezana s tokovnim vodnikom, ni potrebno dodajati raznih dodatkov za boljšo prevodnost, ki sicer prispevajo tudi k večji masi [13].



Slika 14: Pri vgradnji litija v anodo iz silicija se prostornina filma (oz. delcev materiala), ki sestavlja anodo, spremeni za 400 %. Film tako lahko po določenem številu ciklov razpade in izgubi stik s tokovnim vodnikom [13].

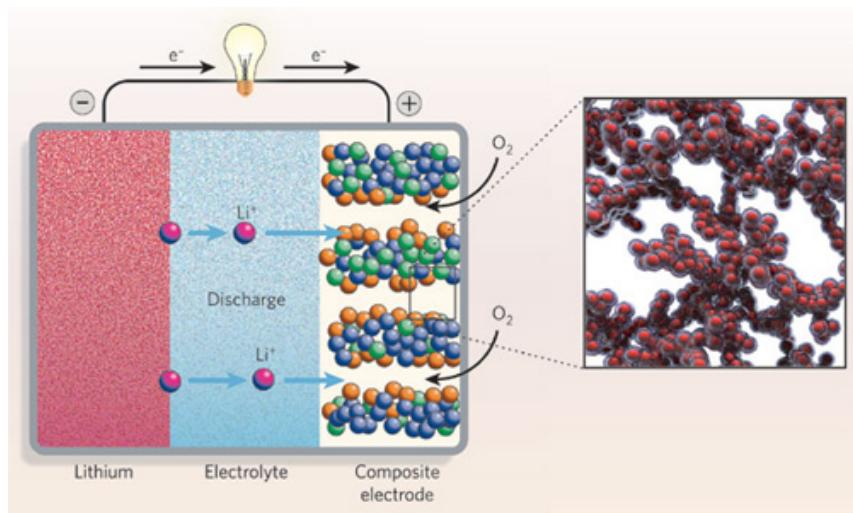
Slika 15: Silicijeve nanocevke so bolj prilagodljive spremembam volumna. Pri prenosu naboja so bolj učinkovite, prav tako pa zrastejo neposredno na tokovnem vodniku, zato je prenos naboja zelo učinkovit [13].

Študije, kako bi nanocevke izboljšale delovanje baterij, so šele v povojuh in preden bodo baterije iz nanocevk dosegli večji javnosti, bodo morale prestati še mnogo testov ter zagotoviti stabilnost med delovanjem, varnost, nizko ceno in predvsem biti izdelane iz materialov, ki ne bodo škodljivi za okolje. Če hočemo v prihodnosti baterije uporabljati v avtomobilih in drugih prevoznih sredstvih, so zgornja merila verjetno celo bolj pomembna od energijske gostote baterij. V primeru, da ne bomo uspeli izdelati baterij iz ustreznih materialov, bo lahko po nekaj desetletjih cena surovin

močno narastla in ponovila se bo zgodba, kot jo danes poznamo pri fosilnih gorivih. Iz tega vidika je mogoče celo bolj pametno razmišljati o baterijah, ki bi bile sestavljene iz naravnih in obnovljivih materialov, kot so razni organski materiali, zrak in ogljikovi hidrati [3].

Prihodnost bo mogoče postregla z razvojem organskih elektrod. Tremutno potekajo raziskave, kako bi za katodo litijeve baterije uporabili organske molekule  $\text{Li}_2\text{C}_6\text{O}_6$ , ki jih lahko naredimo iz naravnih sladkorjev, prisotnih v koruzi. Sladkorji so naraven in praktično neomejen vir, saj jih proizvajajo živi organizmi. Organski materiali so že prisotni na področju polprevodniške tehnologije (laserske diode, sončne celice, tranzistorji) in le vprašanje časa je, kdaj bodo pristali tudi na področju energetike [3].

Vse bolj zanimiva postaja tudi t.i. litij-kisikova baterija, saj kisik lahko dobimo iz zraka. Njen problem je, da ne obvladamo reakcijskega mehanizma kisikove katode, saj pri vgradnji litija nastane  $\text{Li}_2\text{O}_2$ , ki zamaši katodo. Vendar pa optimizem na tem področju prinaša nanotehnologija, saj je mogoče z njeno pomočjo oblikovati porozne in tanke elektrode v obliki nekakšne ogljikove pene, ki ima dobre kinetične lastnosti (slika 16) [3].

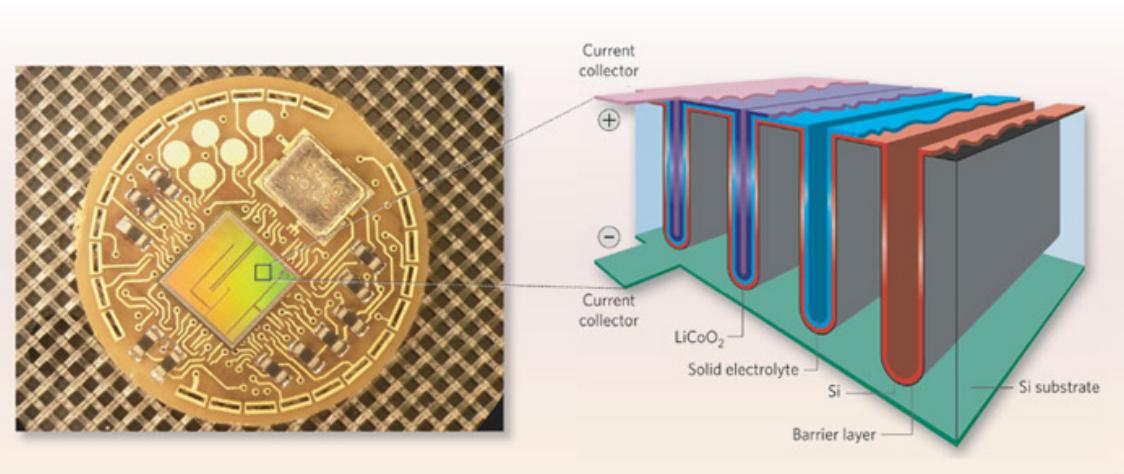


Slika 16: Litij-kisikova baterija, pri kateri nanesemo tanke plasti  $\text{MnO}_2$  na ogljikovo peno. Ta omogoča, da oblikujemo porozne, tridimenzionalne elektrode, ki imajo dobre kinetične in prevodne lastnosti [3].

Čeprav smo se v tem poglavju posvetili predvsem litijevim baterijam, obstajajo tudi drugi alternativni materiali, ki bi bili primerni za elektrode, predvsem magnezij in aluminij, ki sta okoli prijazna materiala. Vsekakor bo razvoj na področju baterij prinesel še marsikaj zanimivega in bo na koncu lahko pripeljal do popolnoma organske in biorazgradljive baterije, ali pa se bo umaknil drugim tehnologijam (npr. gorivnim celicam), ki bodo za uporabnika in naravo boljše [3].

## 6 Uporaba baterij v prihodnosti

Rezultati raznih statistik, ki prikazujejo prodajo baterij preko let, so si povečini enotni: prodaja (sploh sekundarnih) baterij narašča in potrebe trga so vedno višje. Kot baterije za velike naprave (predvsem električna vozila) se morajo razviti tudi baterije za mikroelektroniko, ki je z vsakim letom tehnološko naprednješa. Nove integrirane baterije za mikroelektroniko s pomočjo zelo dobro razvite tehnologije izdelovanja tranzistorjev in mikročipov prodirajo v tretjo dimenzijo (slika 17), kar bi zaradi povečanja površin povečalo njihovo energijsko gostoto in omogočalo poganjanje mnogo miniaturnih naprav, za katere hočemo čim daljše delovanje brez polnjenja baterije [3].



Slika 17: Shema tridimenzionalne integrirane litij-ionske baterije. V primerjavi z dvodimenzionalno baterijo ima tridimenzionalna zelo veliko efektivno površino, kar pripomore k večji energijski gostoti baterije [3].

Vsekakor pa glavno vodilo razvoja baterij predstavlja avtomobilska industrija. Predvsem zaradi zmanjševanja naravnih zalog fosilnih goriv je treba v bližnji prihodnosti razviti drugačen princip pogona in učinkovit elektromotor je primerna izbira. K elektromotorju spada baterija, ki bi bila sposobna poganjati elektromotor vsaj toliko časa kot polna posoda nafte danes poganja vozilo na naftni pogon.

Trenutno je na trgu že možno zaslediti takšna vozila, predvsem električne skuterje (ki ne potrebujejo zelo močnih elektromotorjev) in električne avtobuse v mestnem prometu. Ni namreč tako velik problem narediti baterije z dovolj kapacitete za nekaj 100 kilometrov vožnje, ampak je težava predvsem hitrost polnjenja ter dejstvo, da se zaradi sekundarnih efektov po več ciklih polnjenja oz. praznjenja kapaciteta baterij zmanjšuje. Zaradi tega bi bilo potrebno baterije po določenem številu let uporabe menjavati. Vendar novi materiali v litij-ionskih baterijah prinašajo mnogo optimizma tudi na tem področju. Najnovejše raziskave kažejo, da uporaba zelo poroznih elektrod iz LiFePO<sub>4</sub> na nanoskali že omogoča polnjenje in praznjenje v zelo kratkem času nekaj desetih sekund [14]. Če bo to dobro lastnost možno prenesti na baterije, ki so varne in poceni, bo to močno povečalo možnost uporabe baterij v električnih avtomobilih.

Poleg novih materialov pa optimizem prinašajo tudi sami proizvodi. Mnogo manjših avtomobilov različnih podjetij že poganja električna energija, verjetno najbolj znan primer pa je potjetje Tesla Motors. Model Tesla Roadster tega podjetja je bil predstavljen leta 2006, množična proizvodnja pa se je pričela leta 2008. Letos je isto podjetje predstavilo nov proizvod, limuzino Tesla Model S, ki naj bi bil še cenejši od predhodnika. Oba avtomobila delujeta izključno na električni pogon. S svojimi karakteristikami se poskušata čim bolj približati avtomobilom na naftni pogon, kar jima zelo uspeva pri pospeških in končnih hitrostih, vse bolj pa tudi na razdalji, ki jo lahko prevozita z enim polnjenjem (okrog 400 km). Obe vozili uporabljata litij - ionske baterije, v modelu Tesla Roadster pa ima komplet baterij maso okrog 450 kg. Baterija se v tem modelu napolni v treh urah in pol (v Tesla Model S pa celo v 45 minutah), menjati pa naj bi jo bilo potrebno na okrog 7 let. Cena menjave baterije je zelo visoka, malo pod 36000 dolarji (čeprav imajo tudi možnost, da kupci avtomobila plačajo še eno baterijo takoj ob nakupu za 12000 dolarjev in jo zamenjajo čez 7 let) in če k temu prištejemo še ceno avtomobila (malо nad 100000 dolarji) je nesmiselno govoriti o prihrankih [2].

Na koncu velja omeniti vedno bolj popularno domačno proizvodnjo električne energije in shranjevanje le te. Sonce in veter sta pre malo izkorisčena naravna vira in danes marsikdo že razmišlja o tem, kako bi jih izkoristil v svoj prid in tako poganjal naprave v svojem domu. Sončne celice so v zadnjih letih napredovale v visokotehnološke naprave z visokim izkoristkom sončne energije in treba bo razviti baterije, ki bodo lahko shranile električno energijo za uporabo takrat, ko Sonca ni na obzorju. Velikost in teža je pri tem manj pomemben faktor kot pri avtomobilih, zato pa je pomembna zadostna kapaciteta, varnost ter predvsem čimdaljši rok trajanja, saj so v primeru menjave velike količine baterij na manj kot 10 let stroški občutno previsoki. Alternativno baterijam

za shranjevanje električne energije za domačo rabo predstavljajo nekatere zanimive ideje, primer je črpanje vode v rezervoar na vrhu hriba, ko je energije preveč in potem spuščanje vode navzdol v turbino, ko potrebujemo elektriko. Druga možnost je oddajanje odvečne energije v električno omrežje, kar pa morda ni dostopno za hiše, ki stojijo na samem.

## 7 Zaključek

Strokovnjaki pravijo, da bo v tem stoletju eden od najbolj perečih problemov, kako shraniti energijo iz obnovljivih virov. Razvoj na področju baterij danes napreduje hitreje kot kadarkoli prej in predvsem litij-ionske baterije bodo vsaj neko obdobje eden od ključnih sistemov za shranjevanje energije. Litij-ionska baterija vstopa v svoja "najstniška" leta in znanstveniki na vseh področjih ji napovedujejo svetlo prihodnost. Seveda pa je potrebno misliti tudi na okolje in razvoj se verjetno ne bo ustavil pri litij-ionski bateriji, ampak bo treba prej ali slej razviti baterijo, ki bo uporabljala elektroaktivne organske molekule, pridobljene iz biomase.

Naslednja generacija litij-ionskih baterij, ki bo popolnoma temeljila na nanodelcih, bo kmalu razvita. Nadaljevalo se bo z baterijami iz litija in zraka in kasneje iz litija in raznih organskih materialov. Poleg razvoja baterij je sorodno področje tudi zmanjševanje porabe električne energije v elektronskih napravah, čemur smo priča v zadnjih parih letih, predvsem na področju računalništva. Komponente v računalnikih s hitrim prehajanjem na vedno manjšo tehnologijo izdelovanja tiskanih vezji (trenutno je aktualna 45 nm tehnologija) omogočajo vedno manjše električne upornosti in s tem vedno manjšo porabo.

Jasno pa je nekaj: razvoj novih baterij in njihove tehnologije bo zahteval strokovnjake iz različnih strok. Baterije že dolgo niso samo veda, s katero se ukvarja kemija, ampak so vse bolj tudi fizikalna znanost. Znotraj posamezne znanosti je namreč vedno težje najti nove odgovore in rešitve, saj se skrivajo se v preseku več različnih znanosti.

## Literatura

- [1] D. Linden in T. B. Reddy, *Handbook of Batteries (Third edition)* (McGraw-Hill, New York, 2002).
- [2] <http://www.teslamotors.com> .
- [3] M. Armand in J.-M. Tarascon, *Nature* **451**, 652-657 (2008).
- [4] D.-M. Tarascon in M. Armand, *Nature* **414**, 359-367 (2001).
- [5] R. Dominko in J. Škrlec, *Nanomateriali v litijevih ionskih akumulatorjih*, IRT 3000 **20**, 36-39 (2009).
- [6] R. Osredkar, *ŽIT* **7**, 12-20 (2004).
- [7] I. Buchmann, *Batteries in a Portable World: A Handbook on Rechargeable Batteries for Non-Engineers (Second edition)* (Cadex Electronics, 2001).
- [8] P. W. Atkins, M. J. Frazer, M. J. Clugston in R. A. Y. Jones, *Kemija - zakonitosti in uporaba* (Tehniška založba Slovenije, Ljubljana, 1995).
- [9] T. R. Crompton, *Battery Reference Book (Third edition)* (Newnes, Oxford, 2000).
- [10] C. Simpson, *Characteristics of rechargeable batteries* (National Semiconductor, 1995).
- [11] <http://news.digitaltrends.com/news-article/11414/sony-to-recall-notebook-batteries-globally> .
- [12] R. Dominko, *Karakterizacija novih kompozitnih elektrod za litijeve ionske akumulatorje* (Doktorsko delo, 2004).
- [13] C. K. Chan, H. Peng, G. Liu, K. McIlwrath, X. F. Zhang, R. A. Huggins in Y. Cui, *Nat. Nanotech.* **3**, 31-35 (2008).
- [14] B. Kang in G. Ceder, *Nature* **458**, 190-193 (2009).