Садржај

ПРЕДГОВОР **7**

1 УВОД **11**
1.1. Преглед истраживања и развоја ЕИЕ у Србији 14

2 ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКА ТЕРМОДИНАМИКА **23**
2.1. Зависност равнотежног напона (електромоторне силе) електрохемијског елемента од активности учесника у реакцији 25
2.2. Зависност електромоторне силе (равнотежног напона) елемента од температуре 31
2.3. Термодинамичка ефикасност галванског елемента 34
2.4. Табеле термодинамичких података 35

3 ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКА КИНЕТИКА **39**
3.1. Активациона пренапетост 41
3.2. Концентрациона пренапетост 48
3.3. Зависност струје од потенцијала у случају мешане активационе и дифузионе кинетике 53

4 МЕТОДЕ ИСПИТИВАЊА ПАРАМЕТАРА КИНЕТИКЕ ЕЛЕКТРОДНИХ РЕАКЦИЈА **55**
4.1. Референтне електроде 57
4.1.1. Референтна електрода жива/жива(I) сулфат 57
4.1.2. Референтна електрода жива/жива(II) оксид 59
4.2. Циклична волтаметрија 61
4.3. Хроноамперометрија 65
4.4. Хронопотенциометрија 67
4.5. Импедансна спектроскопија 72
4.6. Поларографија 79

5 ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКИ ИЗВОРИ ЕНЕРГИЈЕ – ТЕРМИНОЛОГИЈА, ПОДЕЛА, КОМПОНЕНТЕ, ОСНОВНИ ПОЈМОВИ И ПАРАМЕТРИ 83
5.1. Терминологија ЕИЕ базирана на препорукама IUPAC-a (International Union of Pure and Applied Chemistry) 83
5.2. Подела електрохемијских извора енергије 84
5.3. Компоненте електрохемијских извора електричне енергије 89
5.4. Основни појмови и параметри електрохемијских извора електричне енергије 92
5.5. Специфични капацитет 93

6 ВАЖНИ ПАРАМЕТРИ У ПРОЈЕКТОВАЊУ ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКИХ ИЗВОРА ЕНЕРГИЈЕ 101
6.1. Топлотни ефекти електохемијских извора енергије 101
6.2. Утицај порозности електрода на функционисање ЕИЕ 106
6.3. Самопражњење 115
6.4. Подешавање капацитета електрода (балансирање) у електрохемијским изворима електричне енергије 124

7 МАТЕРИЈАЛИ У САВРЕМЕНИМ СЕКУНДАРНИМ ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКИМ ИЗВОРИМА ЕНЕРГИЈЕ 127
7.1. Електролити 127
7.1.1. Проводљивост течних концентрованих раствора електролита и полимера 131
7.1.2. Електролити у савременим секундарним изворима енергије 133
7.1.2.1 Електролити у $Pb|H_2SO_4|PbO_2$ акумулаторима .. 133
7.1.2.2 Електролити у MH|KOH|NiOOH акумулаторима . 136
7.1.2.3 Електролити у литијум-јон акумулаторима 137
7.2. Сепаратори 147
7.2.1. Сепаратори за вентилом регулисане $Pb|H_2SO_4|PbO_2$ акумулаторе 148
7.2.2. Сепаратори за MH|KOH|NiOOH акумулаторе 151
7.2.3. Сепаратори за литијум-јон акумулаторе 153
7.3. Активни материјали неких секундарних електрохемијских извора електричне енергије 154
7.3.1. Активни материјали у вентилом регулисаним $Pb|H_2SO_4|PbO_2$ акумулаторима (VRLA) 154
7.3.2. Активни материјали у MH|KOH|NiOOH акумулаторима . 159
7.3.3. Активни материјали у литијум-јон акумулаторима 165

8 ПРЕГЛЕД КАРАКТЕРИСТИКА СЕКУНДАРНИХ ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКИХ ИЗВОРА ЕЛЕКТРИЧНЕ ЕНЕРГИЈЕ 179

9 ВЕНТИЛОМ РЕГУЛИСАНИ ОЛОВО|ОЛОВО-ДИОКСИД АКУМУЛАТОРИ (VRLA) 187

10 МЕТАЛ-ХИДРИД|НИКЛ (III) ОКСИХИДРОКСИД АКУМУЛАТОРИ 209

11 ЛИТИЈУМ-ЈОН АКУМУЛАТОРИ 233

ЛИСТА СИМБОЛА 253

ЛИТЕРАТУРА 259

ПРЕДГОВОР

На крају друге деценије двадесет првог века сведоци смо изузетно интензивног развоја и производње електрохемијских извора енергије. Они постају битан део у великом броју савремених уређаја најмодернијих технологија. Значај ове области крунисан је 2019. године доделом Нобелове награде за хемију Џону Гуденафу, Стенлију Вајтингаму и Акири Јошину за развој литијум-јон акумулатора, са образложењем да су својим радом поставили темељ бежичног друштва ослобођеног од фосилних горива. У исто време, у Србији, ова некада значајна област потпуно замире, производни капацитети су на издисају, а истраживања и развој готово да и не постоје. Један од основних разлога за настанак ове књиге јесте потреба да се на то стање укаже и да се оно, уколико је то могуће, промени. То није нимало једноставно, нити лако, али није немогуће, посебно ако се очувају технолошке вештине, кадар и интересовање за ову област. Увод ове књиге управо о томе говори, а значајно место у њему заузима и приказ истраживања и развоја електрохемијских извора енергије у Србији као омаж једном времену и изузетним научницима и стручњацима који су дали свој допринос у уздизању ове научне области и њеној примени. У неким сегментима, као што су то на пример резервни извори електричне енергије, постигнут је највиши технолошки ниво тог времена. Посебно место, као окосница истраживачких, развојних, али и производних активности, имао је Институт за хемијске изворе струје, као и остале научноистраживачке установе, пре свега, Технолошко-металуршки факултет и Војнотехнички институт из Београда. Са пуно поштовања овде помињем професора др Милана Војновића и др Петра Ракина који су, сваки на свој начин, и својим специфичним умећем, били утемељивачи ове области у Србији.

Други разлог за писање ове књиге јесте тај што о најзаступљенијим електрохемијским савременим изворима, као што су вентилом регулисани олово|олово-диоксид (VRLA), метал-хидрид|никл оксихидроксид и

литијум-јон акумулатори, готово да не постоји стручна књига на српском језику. Без обзира што се данас међу истраживачима подразумева коришћење стране литературе, постојање књиге која би на српском језику дала приказ најбитнијих елемената електрохемијских извора енергије може да представља подстрек младим истраживачима да ову област заволе и да јој се посвете.

Ова књига написана је тако да су електрохемијски извори представљени кроз групу секундарних извора, као најзаступљеније али и најсложеније групације електрохемијских извора енергије, са акцентом на оне научне дисциплине које чине њихов фундамент – физичку хемију и нарочито њен део – електрохемију и науку о материјалима, и у њој је намерно готово потпуно изостављена њихова класификација, конструкција и методе пуњења. Књига обрађује суштински битне области за функционисање електрохемијских извора енергије, електрохемијску термодинамику, електрохемијску кинетику, методе испитивања параметара кинетике електродних реакција, терминологију, основне појмове и важне параметре у пројектовању електрохемијских извора енергије као што су топлотни ефекти, утицај порозности електрода на њихово функционисање, самопражњење и подешавање капацитета електрода.

У књизи је дат преглед карактеристика секундарних електрохемијских извора електричне енергије, са нагласком на најзаступљеније савремене изворе као што су вентилом регулисани олово|олово-диоксид (VRLA), метал-хидрид|никл оксихидроксид и литијум-јон акумулатори кроз детаљан приказ електролита, сепаратора и активних материјала у њима.

И поред тога што књига не обрађује појединачно традиционалне акумулаторе, као што су класични $Pb|PbO_2$ (олово|олово-диоксид), Cd|NiOOH (кадмијум|никл оксихидроксид), Zn|AgO (цинк|сребро-оксид) акумулатори, (јер о њима постоји литература на српском језику), као што не обрађује ни проточне редокс системе са јон-селективном мембраном и високотемпературне акумулаторе са анодом од растопљеног натријума чија примена није широко распрострањена, приступ овој материји у књизи даје довољно елемената да се и ови системи лакше разумеју.

Управо поменути приступ и теоријске основе у тумачењу кључних фактора функционисања савремених електрохемијских извора биће неспорно корисни и за разумевање праваца њиховог усавршавања кроз примену нових активних материјала, електролита, као и нових конструкционих решења, али ће помоћи и у разумевању могућих

извора будућности као што су то литијум|ваздух, цинк|ваздух, литијум|сумпор, натријум-јон и осталих система који се у овом тренутку још увек налазе далеко од комерцијалне примене.

Др Милош Симичић Београд, март 2020.

1

УВОД

Енергија је присутна свуда око нас у најразличитијим формама, а у филозофском смислу може се рећи да постоји еквиваленција енергије и живота. Данас је енергија најзаступљенија, уз економију и животну средину, у расправама о стратешким правцима развоја сваког друштва. Ова три стуба друштва у тако су осетљивој вези да сваки напредак мора да почива на оптималном садејству сва три сегмента, што се остварује промовисањем енергетске ефикасности, успостављањем слободног инвестирања, избегавањем трговинских рестриктивних мера, подстицањем истраживања, развоја и примене енергетски ефикасних технологија, форсирањем међународне сарадње у развоју иновативних технологија, подстицањем међусобног признавања енергетских ознака и стандарда, и коначно, наметањем ригорозних и поузданих мера у области заштите животне средине.

Према првом принципу термодинамике, енергија у затвореном систему не може нити настати нити нестати, али може да прелази из једног вида у други, тј. количина енергије увек је константна, што је познато као принцип одржања енергије.

Прелажење хемијске енергије у топлотну и друге облике енергије срећемо, на пример, при сагоревању фосилних горива у виду топлоте која се претвара у кинетичку енергију водене паре за покретање турбина и производњу електричне енергије у термоелектранама, или се та ослобођена топлотна енергија користи за загревање неког флуида који посредно загрева други систем. Кинетичку енергију препознајемо у ветру и морским таласима, док енергију магнетног поља и електричну енергију срећемо у свакодневном животу у многобројним формама. Различити извори енергије поседују различиту енергетску вредност. Иако

смо енергијом окружени, не можемо је увек једноставно користити. Она нам је углавном потребна у неком посебном облику и количини баш на одређеном месту и у одређеном времену, из чега следи потреба да енергија буде ускладиштена у некој преносивој форми, спремна за коришћење. Електрична енергија може бити ускладиштена у форми електричног или магнетног поља, механичка енергија у уређајима какав је замајац, а топлотна енергија у изолованим чврстим телима или флуидима, али њихове ускладиштене количине релативно су мале, а начини њихове конверзије компликовани. Много већа количина енергије може се сачувати у облику хемијске енергије која се у тренутку потребе може конвертовати у електричну, механичку, топлотну или светлосну енергију. Најчешће се ова енергија претвара у топлотну и механичку, посредством термоелектрана и мотора са унутрашњим сагоревањем, али савремени начин живота уз коришћење нових технологија довео је до тога да се све већи значај придаје конверзији хемијске енергије у електричну путем електрохемијских конвертора, електрохемијских извора енергије (ЕИЕ). Највећа предност електрохемијских конвертора јесте то што они раде изотермално, нису ограничени такозваним Карноовим циклусом, чиме остварују много већи коефицијент корисног дејства конверзије. У електрохемијским конверторима, хемијска енергија, преко укупне хемијске реакције, коју чини скуп електрохемијских реакција на границама фаза између електрода и електролита, претвара се у електричну енергију у облику једносмерне струје ниског напона, или се обратно, електрична енергија претвара у хемијску (конверзија енергије).

У последње време запажен је огроман пораст активности у области истраживања и развоја електрохемијских извора енергије. За то постоји неколико разлога, а еколошки разлог свакако предњачи. То потврђују многобројне конвенције, чији је циљ смањење глобалног загревања, потписане на бази Протокола из Кјота, који уз Оквирну конвенцију Уједињених нација за климатске промене, представља основни међународни споразум са циљем смањивања емисије угљен-диоксида и осталих гасова који утичу на нарушавање озонског омотача. Несумњиво је да сагоревање фосилних горива ослобађа гасове чија акумулација води глобалном загревању, што се може видети и из податка да је у 2011. години атмосферска концентрација угљен-диоксида била 391 ppm, док је измерена концентрација угљен-диоксида у наслагама старог леда, чији се настанак везује за 1750. годину, тј. за прединдустијску еру, била 278 ppm. Свему овоме допринело је и индустријско загађење животне средине, али и појава атмосферског смога у урбаним срединама као последица огромног пораста броја аутомобила са унутрашњим сагоревањем.