





АКАДЕМСКЕ БЕСЕДЕ

Књига I

ISSN 2466-5134

SERBIAN ACADEMY OF SCIENCES AND ARTS

PRESIDENCY

ACADEMIC SPEECHES

Volume 1

Accepted on October 20th 2016, at the 7th meeting of the
SASA Presidency

Editor

academician
MIRO VUKSANOVIĆ

BELGRADE
2016

ISSN 2466-5134

СРПСКА АКАДЕМИЈА НАУКА И УМЕТНОСТИ

ПРЕДСЕДНИШТВО

АКАДЕМСКЕ БЕСЕДЕ

Књига 1

Примљено на VII седници Председништва САНУ
од 20. октобра 2016. године

Уредник

академик
МИРО ВУКСАНОВИЋ

БЕОГРАД
2016

SASA PRESIDENCY

academician Vladimir S. Kostić,
President of SASA

academician Zoran V. Popović,
Vice President of SASA for Natural Sciences

academician Ljubomir Maksimović,
Vice President of SASA for Social Sciences

academician Marko Anđelković,
Secretary General of SASA

academician Stevan Pilipović,
President of SASA Branch in Novi SAD

academician Gradimir Milovanović,
*Secretary of the Department of Mathematics,
Physics and Geo Sciences*

academician Miroslav Gašić,
*Secretary of the Department of Chemical
and Biological Sciences*

academician Zoran Lj. Petrović,
Secretary of the Department of Technical Sciences

academician Dragan Micić,
Secretary of the Department of Medical Sciences

academician Predrag Piper,
Secretary of the Department of Language and Literature

academician Časlav Ocić,
Secretary of the Department of Social Sciences

academician Mihailo Vojvodić,
Secretary of the Department of Historical Sciences

academician Milan Lojanica,
Secretary of the Department of Fine Arts and Music

ПРЕДСЕДНИШТВО САНУ

академик Владимир С. Костић,
п̄редседник САНУ

академик Зоран В. Поповић,
п̄ошп̄редседник САНУ за п̄риродне науке

академик Љубомир Максимовић,
п̄ошп̄редседник САНУ за друшп̄вене науке

академик Марко Анђелковић,
п̄енерални секретар САНУ

академик Стеван Пилиповић,
п̄редседник Опранка САНУ у Новом Сагу

академик Градимир Миловановић,
*секретар Одељења за математичку,
физику и гео-науке*

академик Мирослав Гашић,
*секретар Одељења хемијских
и биолошких наука*

академик Зоран Љ. Петровић
секретар Одељења п̄техничких наука

академик Драган Мицић,
секретар Одељења медицинских наука

академик Предраг Пипер,
секретар Одељења језика и књижевности

академик Часлав Оцић,
секретар Одељења друшп̄вених наука

академик Михаило Војводић,
секретар Одељења историјских наука

академик Милан Лојаница,
секретар Одељења ликовне и музичке уметности

Ликовни прилози

Петар Лубарда

Наука, слика, Свечана сала САНУ
(на предњим корицама)

Мило Милуновић

Умејноси, слика, Свечана сала САНУ
(на задњим корицама)

Ђорђе Јовановић

Наука и умејносии, скулптура, улазни хол у САНУ
(на почетку књиге)

Младен Србиновић

Детаљи *Вишража*, Свечана сала САНУ
(на белинама у књизи)

САДРЖАЈ

Академик Владимир С. Костић, председник САНУ <i>Поздравна реч</i>	15
Академик Миро Вуксановић <i>О ирисџујним бесегама срџских акагемика</i>	17
Приступне беседе садашњих редовних чланова САНУ	29
Одељење за математику, физику и гео-науке	
Академик Миљко Сатарић <i>Микроџубуле, коридори за унуџарћелијски саобраћај и сиџализацију</i>	49
Академик Зоран Кнежевић <i>Quo vadis mechanica coelestis?</i>	65
Одељење хемијских и биолошких наука	
Академик Милена Стевановић <i>SOX џени: од оџкрића до функције</i>	87
Академик Славко Ментус <i>Секундарни елекџрохемијски извори енерџије са унџеркалаџним елекџродним маџеријалима</i>	109
Одељење техничких наука	
Академик Дејан Б. Поповић <i>Енџроџија или неџенџроџија: шџа је уџиџало на мој развој?</i>	137

Академик Душан Теодоровић <i>Моделирање саобраћаја</i>	149
---	-----

Одељење медицинских наука

Академик Ђорђе Радак <i>Кароидна хирургија, 360 секунди самоће</i>	167
Академик Небојша Радуновић <i>Од хелије до новорођенчећа</i>	185
Академик Душица Лечић Тошевски <i>Рај и мир у исихијатрији</i>	203

Одељење језика и књижевности

Академик Јасмина Грковић-Мејдор <i>Обрасци заклињања у историјској њерсијективи: линвистички и коинитивни увиди</i>	223
Академик Миро Вуксановић <i>Балада о најдражој речи</i>	235

Одељење друштвених наука

Академик Коста Чавошки <i>Слава и бесмртност</i>	245
Академик Часлав Оцић <i>Крај рада или ново ројство?</i>	257

Одељење историјских наука

Академик Михаило Војводић <i>Берлински конгрес – њосле тридесет година (српски њољед)</i>	273
--	-----

Одељење ликовне и музичке уметности

Академик Петар Омчикус <i>Изложба слика</i>	291
--	-----

Радне биографије беседника

Миљко Сатарић	299
Зоран Кнежевић	303

Милена Стевановић	309
Славко Ментус	315
Дејан Б. Поповић	321
Душан Теодоровић	327
Ђорђе Радак	333
Небојша Радуновић	339
Душица Лечић Тошевски	345
Јасмина Грковић-Мејдор	351
Миро Вуксановић	355
Коста Чавошки	359
Часлав Оцић	363
Михаило Војводић	369
Петар Омчикус	373



ОДЕЉЕЊЕ ХЕМИЈСКИХ
И БИОЛОШКИХ НАУКА







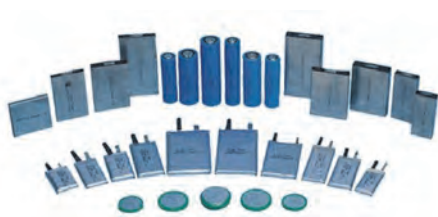
Славко Ментус

*Секундарни елекџрохемијски
извори енерџије са инџеркалајним
елекџродним мајеријалима*

1. Увод

Електрохемијски извори енергије, популарно звани батерије, производе електричну енергију на рачун одигравања неке хемијске реакције. Примарни извори су они који се користе једнократно, а секундарни се после пражњења могу допуњавати електричном енергијом и трајно користити. Облици у којима се производе, од којих су неки приказани на слици 1, прилагођени су за брзу и једноставну уградњу у потрошач. Хемијске реакције погодне за секундарне изворе су екстремно ретке. За илустрацију, већ деценијама је у масовној употреби оловни акумулатор, чија је хемијска реакција $\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ пронађена давне 1859, и никл-кадмијумски акумулатор, чија је хемијска реакција $\text{Cd} + 2\text{Ni}(\text{OH})_3 = \text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\text{Ni}(\text{OH})_2$ пронађена 1900.¹ После деценијске употребе и низа технолошких иновација, укључујући и најновије, достигнут је максимум садржаја енергије по

јединици масе и у том смислу не може се очекивати значајан даљи напредак. У међувремену, од 1990, прво појавом „пејцера“, а затим мобилних телефона и, најзад, експанзијом употребе преносивих рачунара, све моћнијих по броју функција и



Слика 1. Преносиви електрохемијски извори енергије

¹ С. Ментус, Електрохемија, Универзитет у Београду, Факултет за физичку хемију, 2008 (III издање).

меморијском капацитету, јако је расла потреба за енергетски богатијим преносивим изворима електричне енергије. Стога се за нов тип секундарног извора под називом литијум-јонска батерија, која се појавила 1990. године, може рећи да је пронађена баш у правом моменту. У хемијској реакцији литијум-јонске батерије (један од примера: $\text{Li}_x\text{C}_6 + \text{Li}_{(1-x)}\text{CoO}_2 = 6\text{C} + \text{LiCoO}_2$) учествују тзв. интеркалатна једињења литијума. Њена атрактивност у односу на класичне изворе је у теоријски вишеструко већем садржају енергије по јединици масе и далеко нижој токсичности компоненти.

Почетне верзије литијум-јонских батерија имале су низ недостатака, који су трудом бројних истраживача временом кориговани па се оне данас доминантно користе у преносивим потрошачима електричне енергије, првенствено личним комуникационим уређајима. Потреба за усавршавањем ове батерије проузроковала је експанзиван развоја хемије и електрохемије интеркалатних једињења.

Мој допринос електрохемији интеркалатних материјала и развоју на њима заснованих секундарних електрохемијских извора енергије остварен је кроз руковођење пројектима током три последња национална пројектна циклуса. Тематика ових пројеката били су материјали за конверзију енергије у које спадају и интеркалатни материјали.

Периоди трајања и наслови тих пројеката су следећи:

2002–2004: Структура, термодинамичке и електрохемијске особине савремених материјала за конверзију енергије и компоненте у електроници;

2005–2010: Структура, термодинамичке и електрохемијске особине савремених материјала за конверзију енергије и нове технологије;

2011–2016: Литијум-јонске батерије и горивне ћелије – истраживање и развој.

Природа и садржај тих истраживања су у овом раду представљени у три дела. У првом је објашњено како генерално функционишу секундарни електрохемијски извори, у другом, шта су интеркалатни електродни материјали и литијум-јонска батерија, а у трећем, кроз властите резултате, приказане су могуће стратегије у трагању за новим, напреднијим варијантама извора са интеркалатним електродним материјалима.

наелектрисања продуката јонима супротног знака присутним у околини. Стога је електролитички раствор амбијент у коме се оксидоредукциона реакција одиграва. Као резултат преласка реакционог система у стабилније стање, ослобађа се топлота (ΔH). Количина топлоте која се добије по молу утрошених реактаната (или добијених продуката) једнака је разлици моларних топлотних садржаја (енталпија) продуката и реактаната.

$$\Delta H = \sum \Delta H_{\text{продуката}} - \sum \Delta H_{\text{реактаната}} \text{ (J/mol)} \quad (1)$$

У електрохемијском извору се овај вишак енергије већим делом директно трансформише у електричну енергију. Како се то изводи објашњава слика 3. Према представљеној шеми, донор и акцептор електрона су просторно раздвојени наносењем на одвојене металне подлоге уроњене у електролитички раствор. У електрохемијској терминологији подлога са донором зове се анода, а подлога са акцептором зове се катода. У складу са том терминологијом донор електрона се зове анодни материјал а акцептор катодни материјал, а оба имају заједнички назив: електродни материјали. У метални део кола, између катоде и аноде, веже се потрошач електричне енергије. По физичкој природи потрошач је електрични отпорник. Ради контроле брзине хемијске реакције и мерења количине електричне енергије, у метални део кола могу се везати амперметар и волтметар на начин приказан на слици 3. Ови мерни инструменти су често саставни елементи самог уређаја, потрошача електричне енергије.

Захваљујући електронској проводљивости металног дела електричног кола извора, електрони се могу посредством металне фазе размењивати између донора и акцептора. Комплетна хемијска реакција у извору се одиграва у виду две просторно одвојене, стехиометријски спрегнуте полуреакције, од којих анодна формира вишак електрона ($R_I \rightarrow O_I^+ + e^-$), а друга, катодна их троши ($O_{II} + e^- \rightarrow R_{II}$). Стога се кроз потрошач формира градијент концентрације електрона који се испољава као разлика електричних потенцијала аноде и катоде тј. напон извора:

$$E_r = E_2 - E_1 \quad (2)$$

Напон није фиксан, али има максималну вредност карактеристичну за дату оксидоредукциону реакцију и, зависно од

отпора потрошача, може да варира између те максималне вредности и нуле. Максималан напон ($\epsilon_r = \epsilon$) остварује се при максималној разлици концентрација електрона на аноди и катоди, и то када се ток електрона теоријски потпуно обустави, нпр. везивањем потрошача теоријски бесконачног отпора. Тада се и анодна и катодна реакција налазе у стању равнотеже ($R_I \rightleftharpoons O_I^+ + e^-$; $O_{II} + e^- \rightleftharpoons R_{II}$), при чему је равнотежа померена удесно, као одраз и мера тежње реакције да се спонтано одиграва. Та ситуација је аналогна прекиду металног дела електричног кола, па се максимални напон по електрохемијској терминологији зове напон отвореног кола.

У нормалном радном режиму кретање електрона у металном делу кола и кретања јона у раствору чине општи кружни ток електрицитета кроз извор. За разлику од кретања електрона које је једносмерно, кретања јона су двосмерна: анјони се крећу ка аноди, а катјони ка катоди. Јони својим наелектрисањима неутралишу наелектрисања примарних продуката оксидоредукционе реакције. Новонастала једињења су по правилу нерастворна и остају у контакту са металном подлогом аноде, односно катоде, на располагању за понављање бројних циклуса пуњење – пражњење.

Резимирано, у електрохемијском извору енергије, као резултат тежње оксидоредукционе хемијске реакције да се спонтано одиграва, између просторно раздвојених реактаната формира се разлика електричних потенцијала, концентрисана на крајевима потрошача, и, при коначном отпору потрошача, одржава се стационаран кружни ток електрицитета – електрона кроз метални део кола и потрошач, а јона кроз електролит.

Количина електричне енергије која се ослобађа у потрошачу, према законима физике једносмерне струје, једнака је производу радног напона и пренешене количине електрицитета:

$$Q = q \times \epsilon_r \quad (3)$$

Пошто је количина електрицитета стехиометријски везана за количину реактаната, једначина (3) указује да је напон кључна величина која одређује ефикасност конверзије хемијске енергије у електричну. Ако се хемијска реакција изводи на класичан начин, са реактантима у директном контакту, размена електрона између реактаната одиграва се у условима нултог напона, па се комплетан вишак хемијске енергије

ослобађа искључиво као топлота. Такође, ако се у коло електрохемијског извора веже потрошач чији је отпор једнак нули (то одговара кратком споју аноде и катоде), анулираће се напон између катоде и аноде и реакција у извору ће се такође одиграти ослобађајући искључиво топлоту. Конверзије има само у аранжману електрохемијског извора и само ако се отпором потрошача већим од нуле омогући успостављање напона између аноде и катоде. Отпор успорава реакцију, али обезбеђује напон као услов конверзије топлоте у електричну енергију.

2.1. Енергетске карактеристике извора

За одређивање количине електричне енергије добијене из неког електрохемијског извора битно је, према једначини (3), измерити напон и количину електрицитета.

Напон се једноставно мери волтметром везаним на крајевима потрошача, према слици 3. Количина електрицитета теоријски је одређена количином реактаната по следећој пропорцији: један мол реактаната, при јединичној промени оксидационог броја ($z=1$), даје један мол електрона. Наелектрисање једног мола електрона је универзална физичкохемијска константа звана један фарадеј, чија је вредност **26.8 Ah/mol** (ампер-сати по молу). Стога је за реактанте чија је промена оксидационог броја $z > 1$, **количина електрицитета по молу q_M** једнака:

$$q_M = z \times 26.8 \text{ (Ah/mol)} \quad (4)$$

У пракси, у случају ниске електронске проводљивости електродних материјала и одсуства контакта са металном подлогом, неки домени могу да остану недоступни за електроне. Тада део електродног материјала не учествује у хемијској реакцији, па је реално добијена количина електрицитета мања од теоријски очекиване, и тада се говори о коефицијенту искоришћења материјала (η), тј. о односу масе реактанта расположивог за реакцију према укупној маси реактанта. Реално доступна количина електрицитета стога мора да се мери експериментално тако што се током рада извора амперметром мери електрична струја и хронометром време, до престанка рада извора. **Практична количина електрицитета q_p** израчунава се као производ јачине струје и времена:

$$q_p = ixt \quad (5)$$

Коефицијент искоришћења електродног материјала, изражен преко теоријске и практичне количине електрицитета је:

$$\eta = q_p / q \quad (6)$$

Важно је имати на уму да се коефицијент искоришћења електродног материјала смањује и при порасту брзине пражњења извора, на пример ако се смањује отпор потрошача.

Множењем теоријске количине електрицитета по молу реактанта са напоном отвореног кола добија се теоријска **моларна електрична енергија**:

$$Q_M = (z \times 26.8) \times \epsilon \text{ (Wh/mol)} \quad (7)$$

Ова величина је преко другог закона термодинамике у корелацији са моларном топлотом реакције:

$$\Delta H = \Delta F + T\Delta S \quad (8)$$

где је $\Delta F = Q_M$ тзв. слободна енергија, или Гибсова функција рада (Gibbs), T је температура амбијента, а ΔS тзв. промена ентропије реакције. Ова једначина показује да је количина електричне енергије која се може добити из хемијске реакције ограничена топлотним ефектом реакције, и да је, имајући у виду једначину (7), напон отвореног кола директна мера термодинамичке функције стања хемијске реакције зване слободна енергија.

Фракција топлотне енергије која се може претворити у електричну енергију, дата количником електричне енергије и топлотног ефекта реакције, представља **ефикасност конверзије**:

$$v = \frac{Q_M}{\Delta H} \quad (9)$$

Уз услов да је коефицијент искоришћења електродних материјала $\eta = 100 \%$, према једначини (7), количина електричне енергије по молу реактанта одређена је напоном и максимална је при напону отвореног кола, али је брзина хемијске реакције тада бесконачно спора (јачина струје једнака нули), што није погодно за праксу. Ако се употребом потро-

шача малог отпора добије већа брзина хемијске реакције, односно јача струја, напон извора се смањује ($E_r < E$). То смањује величину производа по једначини (7), а тиме и ефикасност конверзије по једначини (9). Из овога следи да се коришћење електрохемијског извора у пракси увек своди на избор између брзине рада извора и реално добијене количине енергије. Међутим, овде је важно напоменути да се склоност ка смањењу пада напона са смањењем отпора потрошача разликује за различите изворе и спада у њихове важне карактеристике. У том погледу разликују се извори код којих је тај пад мање изражен и они код којих је тај пад јако изражен. Први омогућују да се и при великим струјама одржи висока ефикасност конверзије и називају се изворима велике снаге. Други, којима се са порастом јачине струје коефицијент конверзије упадљиво смањује, зову се извори мале снаге. Разлика је проузрокована разликама у кинетици оксидоредукционих реакција. Извор велике снаге је у стању да на смањење отпора потрошача реагује порастом брзине хемијске реакције, довољним да очува разлику концентрација електрона на аноди и катоди блиској разлици у условима безструјности. У изворима мале снаге, при порасту јачине струја, реакција не успева да одржи разлику концентрација електрона на аноди и катоди, па се она уједначава и напон због тога драстично пада. Наравно да је за све видове практичне употребе пожељно да извор има велику снагу, мада је та потреба код малих потрошача (мобилних телефона, дигиталних камера) мање изражена.

Теоријска вредност **специфичне енергије** извора је количник теоријске моларне енергије и збира моларних маса реактаната:

$$Q_s = \frac{z \times 26,8 \times E}{\sum M_i} \quad (\text{Wh/g}) \quad (10)$$

Она служи за поређење употребних вредности различитих типова извора. **Практична специфична енергија** укључује сва ограничења која се у пракси могу појавити, као што је коефицијент искоришћења електродног материјала, зависност напона од брзине пражњења (стога у њој фигурише радни напон уместо напона отвореног кола), као и сумарну масу ($\sum m_i$) свих конструкционих делова извора (неактивних компоненти електролитичког раствора, металних подлога и

контаката, пластичних сепаратора између анода и катода, кућишта извора итд.):

$$Q_s = \frac{\eta n(z \times 26,8) \times \epsilon_I}{\sum n_i M_i + \sum m_i} \quad (\text{Wh/g}) \quad (11)$$

(где је n број молова реактаната). Са становишта једначине (10), пожељни су такви реактанти који дају висок напон и имају мале молекулске масе и што већу промену оксидационог броја. Литијум, као метал најмање молекулске масе, био је деценијама предмет великог интересовања истраживача у области конверзије енергије. Међутим, принцип функционисања извора намеће и неке друге особине реактаната које имају елиминаторан карактер.

2.2. Елиминаторни услови за реактанте

Реактанти, електролит и метални делови који се користе за конструкцију електрохемијског извора енергије морају обавезно да испуњавају следеће услове:

1. редокс прелази и донора и акцептора морају имати повратни карактер ($R_I \rightleftharpoons O_I^+ + e^-$ и $O_{II} + e^- \rightleftharpoons R_{II}^-$), што важи и за секундарне реакције у којима они учествују, да би се после пражњења извора настали продукти могли вратити процесом пуњења у стање полазних реактаната;

2. продукти су, као и реактанти, чврсти материјали, што обезбеђује да током редокс прелаза остају фиксирани за металну подлогу у добром електричном контакту;

3. када се извор не користи, реактанти, продукти и остали конструкциони материјали не реагују хемијски са електролитичким раствором, што обезбеђује да се енергија извора не губи док је ван употребе.

Осим тога, врло важан услов, мада не елиминаторан, је-сте доступност електродних материјала и њихова ниска цена.

Јасно је да је комбинацију ових услова екстремно тешко испунити и то објашњава зашто оловни и никл-кадмијумски акумулатор, чији реактанти добро испуњавају ове услове, иако им је специфична енергија скромна, а реактанти врло токсични, деценијама нису добили достојну конкуренцију.

Нови тип оксидоредукционе реакције, са тзв. интеркалатним једињењима литијума као реактантима, употребљен

је 1990. за израду првих верзија литијум-јонске батерије, што је означило почетак новог периода развоја секундарних електрохемијских извора енергије.

3. Шта су интеркалатна једињења и литијум-јонска батерија?

Интеркалатна једињења могу да се добију из кристалних материјала са слојевитом кристалном решетком, уградњом атома или молекула других хемијских врста између слојева кристалне решетке.

Од кристалних материјала који имају слојевите кристалне решетке познати су графит и халкогениди (оксиди, сулфиди, селениди, телуриди) метала прелазних скупина (на пример, TiO_2 , TiS_2 , Ta_2O_5 , V_2O_5). За ове материјале карактеристично је да имају јаке (ковалентне или јонске) хемијске везе унутар слојева и слабе вандервалсовске везе између слојева. Управо те слабе хемијске везе омогућају уграђивање страних атома или молекула између слојева кристалне решетке.

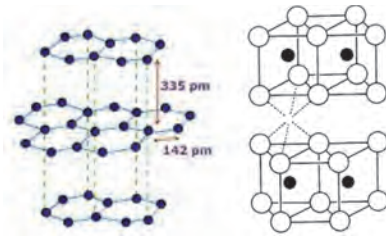
Мада су прва интеркалатна једињења (нпр. сумпорне киселине и графита) позната још од 1938², испитивања реакција интеркалације у којима учествују алкални метали су релативно новијег датума. Херолд (Herold) је 1955. објавио да се грејањем графита у пари калијума добија кристално једињење састава KC_8 ³. Ридорф (Rüdorff) је објавио 1965. да је грејањем титан-диоксида и титан-дисулфида у пари алкалног метала добио интеркалатна једињења са слојевима алкалних метала између оксидних односно сулфидних слојева, са стехиометријским односом алкалног метала према титану 1:1⁴. Због спорости дифузије кроз чврсту фазу, синтеза хемијским путем била је изводљива само на високој температури (250° C).

Интеркалатна једињења задржавају кристалну структуру сличну полазној структури слојевите кристалне решетке, уз мање или веће измене димензија елементарне ћелије због присуства угађених честица и формирања њихових хемијских веза са основном кристалном матрицом. Уграђене јединке заузимају правилан распоред одређен принципом минимума

² W. Rüdorff, Z. Anorg. Allgem. Chemie, 238, 1 (1938).

³ A. Herold, Bull. Soc. Chim. France, FR., (1955) 999.

⁴ W. Rüdorff, Himija 19, 489 (1965).

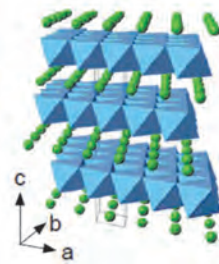


Слика 4. Шеме слојевитих кристалних решетки, лево графит, десно титан дисулфид (црни кругови су јони титана, свијели јони сумпора)



Слика 5. Шема уграђивања алкалних атома између равни решетки графита

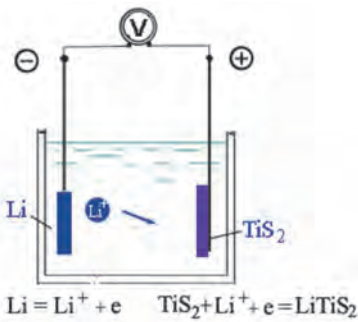
енергије. Уградња обично тече фазно, на пример, попуњавају се прво удаљеније, несуседне међураванске позиције (слика 5), а затим и суседне међураванске позиције до достизања пуног стехиометријског састава. Друге физичкохемијске особине мењају се на различите начине и могу да буду средња вредност особина оба реактанта. Тако се уградњом алкалних метала у графит доби-



Слика 6. Шема структуре LiTiS_2

ја једињење веће електронске проводљивости, јер атоми алкалног метала делимично донирају електроне решетици графита. С друге стране, овај интеркалат је реактиван са водом на сличан начин као полазни алкални метал, мада је реакција мање бурна. Уградњом литијума у TiS_2 долази до преласка електрона са атома литијума на јоне Ti (IV) , уз редукцију до Ti (III) , и смештања јона литијума у одговарајуће позиције између кристалографских слојева, назначене празним кружићем на слици 4 десно. Шема кристалографске структуре формираног интеркалата LiTiS_2 приказана је на слици 6.

Витингем (Whittingham) је 1976. показао да је интеркалација изводљива и електрохемијским путем и стога употребљива у електрохемијским изворима енергије. Он је направио ћелију од фолије литијума и праха TiS_2 у раствору литијум-



Слика 7. Шема ћелије Li/TiS₂,
и једначине анодне и катодне
реакције

-перхлората у органском растварачу диоксолану (C₃H₆O₂). Између различитих апротичних растварача, избор је пао на диоксолан пошто његови молекули нису имали склоност да се уграђују у TiS₂. У овој ћелији се литијум анодно растварао, а литијумови јони се уграђивали између слојева кристалне решетке TiS₂ уз редукцију јона Ti (IV) до Ti (III) електронима

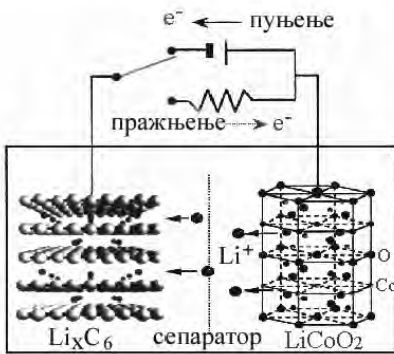
са аноде⁵. Обртањем смера струје помоћу спољног извора већег напона, процеси у ћелији су текли у обрнутом смеру тако да се интеркалат могао вратити у полазно стање TiS₂. Ћелија је имала средњи напон од 2,5 V.

Овај пионирски рад наговестио је начин увођења литијума у свет секундарних извора енергије. Сам елементарни литијум није задовољавао елиминаторне критеријуме за употребу у секундарним изворима. На пример, изразито се пасивирао приликом катодне депозиције и издвајао се у форми дендрита који су правили кратке спојеве са катодним материјалом после свега неколико циклуса пуњења и пражњења. Насупрот томе, интеркалатна једињења литијума су задовољавала елиминаторне критеријуме примене у секундарним изворима и, иако су сложенијег хемијског састава од елементарног литијума, у просеку су имала мање молекулске масе од молекулских маса реактаната класичних извора и далеко су мање токсична. Стога је овај рад покренуо низ нових истраживања у тој области, која су резултирала бројним новим публикацијама. Интеркалатна једињења публикована до 1980. имала су шаролик потенцијал према литијуму, у интервалу 1–3 V. Године 1980. Мицушима (Mitsushima) са сарадницима објавио је синтезу LiCoO₂⁶, а касније је Дан (Dahn) са коауторима писао о особинама LiNiO₂⁷.

⁵ M. S. Whittingham, *J. Electrochem Soc.*, 123 (1976), 315.

⁶ K. Mitsushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, J. B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.*, 15 (1980), 783.

⁷ J. R. Dahn; U. von Sacken, C. A. Michal, *Solid State Ionics* 44 (1990), 87.



Слика 8. Шема литијум-јонске батерије и кретања електрона и јона током пуњења

Ова једињења су имала слојевиту структуру, а била су интересантна по томе што су имала потенцијал од чак 4 V према металном литијуму. Тако високи потенцијали захтевали су употребу растварача високе електрохемијске инертности, који су нађени у групи органских естера угљене киселине, од којих се у литератури помињу пропилен-карбонат, етилен-карбонат

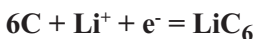
и диетил-карбонат. Међутим, за комплетирање батерије на бази интеркалатних једињења литијума, до касних 80-их проблем је представљао недостатак погодног анодног материјала. Мада су интеркалатна једињења графита и литијума била позната од раније као једињења чији је потенцијал близак металном литијуму, а нису показивала недостатке металног литијума, тешкоће је правила знатна коинтеркалација молекула органског растварача. Тек 1989. два јапанска тима су објавила да интеркалатно једињење графита и литијума, састава LiC_6 , може да се формира електрохемијски без битне коинтеркалације органског растварача ако се као растварач уместо чистог пропилен-карбоната употреби смеша етилен-карбоната и диетил-карбоната⁸.

На основу тих фундаменталних сазнања, 1990. године је компанија Sony започела производњу електрохемијског извора састављеног од графита као анодног материјала и LiCoO_2 као катодног материјала. Као растварач литијумове соли, литијум-хексафлуорофосфата, употребљена је смеша етилен-карбоната и диетил-карбоната. Извор је описан раду Нагуре и др. (Nagura)⁹ под називом „литијум-јонска батерија“.

⁸ R. Kanno, Y. Takeda, T. Ichikawa, K. Nakanishiand, O. Yamamoto, *J. Power Sources*, 26 (1989): 535; M. Mohri, N. Yanigisawa, Y. Tajima, H. Tanaka, T. Mitate, S. Nakajima, M. Yosida, Y. Yoshimoto, T. Suzukiand, H. Wada, *J. Power Sources*, 26 (1989): 545.

⁹ T. Nagura, K. Tazava, *Progress of Batteries and SolarCells*, 9, 20 (1990).

Оксидоредукциона реакција у овом извору састоји се у екстракцији Li јона из једног и уградњи у други електродни материјал, уз паралелан ток електрона кроз метални део кола. Анодна и катодна реакција које одговарају процесу пуњења су:



а њихов збир, тј. укупна хемијска реакција пуњења је:



У процесу пражњења смер реакција је обрнут.

Због оваквог начина рада батерије су једно време у литератури зване „клик-клак батерије“ или „батерије клацкалице“. Радни напон је приближно 4 V, што доприноси високој вредности специфичне енергије. Пошто електролит служи само за трансфер јона литијума, користи се у минималној количини, тек да овлажи електродне материјале.

У примерима који следе, применом израза за теоријску специфичну енергију (10), показано је у чему је предност литијум-јонске батерије у односу на класични оловни акумулатор.

А. Литијум-јонска батерија – реактанти: $LiC_6 + Li_xCoO_2$ ($x \sim 0$)

$$Q_s = \frac{z \times 26,8 \times \epsilon}{\sum M_i} = \frac{1 \times 26,8 \times 4}{79 + 91} = \frac{4 \times 26,8}{170} = 0,628 \quad (\text{Wh/g})$$

Б. Оловни акумулатор – реактанти: $Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4$

$$Q_s = \frac{z \times 26,8 \times \epsilon}{\sum M_i} = \frac{2 \times 26,8 \times 2}{207 + 239 + 2 \times 98} = \frac{4 \times 26,8}{673} = 0,170 \quad (\text{Wh/g})$$

Пошто су моларне енергије (изрази у бројиоцу) сличне, разлог за скоро четвороструко већу специфичну енергију литијум-јонске батерије је мања сума молских маса реактаната. Захваљујући већој специфичној енергији, сразмерно се пове-

ћава период аутономног рада преносних електронских уређаја између два допуњавања електричном енергијом, а тиме и комфор њихове употребе. Међутим, литијум-јонске батерије су у принципу мале снаге, јер електродне реакције укључују врло спору дифузију јона кроз чврсту фазу. Због тога ове батерије нису потиснуле оловне акумулаторе у области примене код стартовања мотора са унутрашњим сагоревањем. Само због потреба аутомобилске индустрије, производња оловних акумулатора и данас чини око 60% светске производње електрохемијских извора енергије.

Предности литијум-јонске батерије над класичном испољавају се и у погледу практичне специфичне енергије, по једначини (11). Оловни акумулатор садржи знатну количину електролитичког раствора из разлога што је компонента електролита сумпорна киселина, учесник електродних реакција, па мора бити присутна у стехиометријској количини. Због ње као растварач мора бити присутна и вода иако није учесник у електродној реакцији. Стога је запремина кућишта доста већа него што би било неопходно за смештај само електродних материјала – олова и оловнооксида са својим подлогама.



Слика 9.

Ради приступа електролита, електроде треба да су довољно размакнуте, што ради механичке стабилности захтева релативно масивне носеће оловне подлоге, што доста доприноси суми $\sum m_i$ у једначини (11). Непотпуно искоришћење активне масе (због пасивизирања продуктом – олово-сулфатом), удео воде у електролиту и знатна маса конструкционих детаља проузрокује да је практична специфична енергија оловног акумулатора свега четвртина теоријске специфичне енергије. С друге стране, мала количина електролита неопходна за функционисање литијум-јонске батерије омогућује да се она конструише у врло компактном виду, са самоподржавајућим електродама, сепаратором и кућиштем, као што приказује слика 9. У оваквој конструкцији металне подлоге електродних материјала могу да буду микронске дебљине, тек толико

да се обезбеди неометан пренос електрона, па је стога изводљиво да се практична специфична енергија приближи и чак превазиђе половину теоријске специфичне енергије.

4. Стратегије у испитивању интеркалатних материјала кроз домаће истраживачке пројекте

Допринос електрохемији интеркалатних материјала који сам остварио са групом сарадника на националним истраживачким пројектима састоји се из две групе резултата:

- развијена је ефикасна метода синтезе нанодиспергованих материјала;
- за низ интеркалатних материјала доказана је могућност реверзибилне електрохемијске интеркалације алкалних јона у воденим растворима.

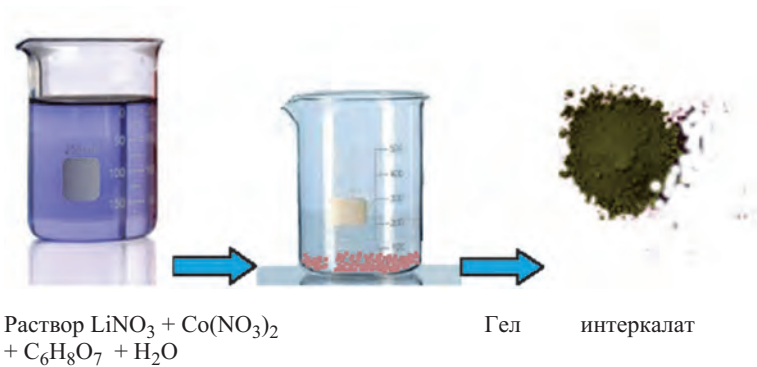
4.1. Синтезе нанодиспергованих материјала

Шта је био повод за увођење метода синтезе нанодиспергованих материјала?

Почетне верзије литијум-јонских батерија имале су неприхватљиво мале брзине пуњења и пражњења због недостатака који проистичу из механизма електрохемијских реакција интеркалатних електроодних материјала, а то су:

1. спора дифузија јона у чврстој фази;
2. ниска електронска проводљивост.

Дифузија јона у чврстој фази је око 10^5 пута спорија него у течной фази. Друго, дифузију јона при интеркалацији мора да прати дифузија електрона. Наиме, електрони редуцијом јона основне кристалне решетке обезбеђују електронеутралност интеркалатног електродног материјала, која би иначе била нарушена уласком позитивних алкалних јона. Интеркалатни материјали су у принципу полупроводници па, ако је концентрација проводних електрона мала, то може да постане битан ограничавајући фактор кинетике електрохемијске интеркалације. Последице у почетним верзијама литијум-јонских батерија су биле врло ниске брзине пуњења и пражњења. Логичан начин за превазилажење ових проблема било је увођење метода синтезе нанодиспергованих материјала. Смањење радијуса честица смањује дифузиони пут јона и електрона кроз чврсту фазу и тако скраћује време процеса пуњења и пражњења, а то значи и пораст снаге извора.



Слика 10. Шема синтезе нанодисперзованог интеркалатног једињења методом сагоревања гела

Начин синтезе нанодиспергованих материјала, који сам после неколико година примене у пракси и проверавања ефикасности описао у књизи *Combustion synthesis* из 2010. [6], полази од воденог раствора нитратних соли и лимунске киселине као комплексирајућег и гелирајућег средства. Раствор се упарава док се не добије сув гел, а његовим термичким разлагањем и догревањем у инертној атмосфери добија се кристални продукт. Хомогеност гела на молекулском нивоу која се постиже овом методом дозвољава употребу релативно ниских температура за кристализацију, што честице оставља у домену нанометарских димензија.

Контролисаним вишком лимунске киселине, после кристализације у инертној атмосфери, око кристалића интеркалата добијан је јединственим поступком омотач угљеника контролисане дебљине. Позитиван ефекат овог електропроводног омотача је што обезбеђује ефикасан приступ електрона дуж граница зрна, независно од њихове оријентације и близине металне подлоге, што доприноси и брзини интеркалације јона, коефицијенту искоришћења материјала и, коначно, ефикасности конверзије енергије. Важно је напоменути да овај *in situ* начин наношења угљеника много ефикасније обезбеђује транспорт електрона него мешање електродног материјала са нанодиспергованим угљеником, без обзира на ефикасност хомогенизације.

С обзиром на значај електропроводног омотача у побољшању електрохемијских карактеристика интеркалатних матери-

јала, разрађена је и у већини радова, датих на крају у листи публикација, примењивана термогравиметријска метода контроле масене фракције *in situ* нанесеног угљеника. Метода се састоји у програмираном загревању електродног материјала у термоваги у атмосфери ваздуха до сагоревања угљеничне фракције и устаљивања масе, при чему се количина угљеника са високом тачношћу добија из разлике полазне и финалне масе.

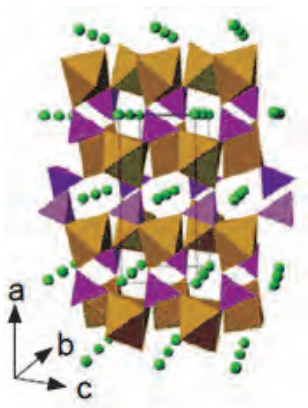
Године 1997. публикован је проналазак интеркалатног материјала LiFePO_4 ¹⁰, оливинске структуре, приказане на слици 11, који је показивао реверзибилну електрохемијску интеркалацију при средњем потенцијалу ко 3,7 V према литијуму. Једињење је врло интересантно са становишта примене као катодног материјала у електрохемијским изворима енергије, због ниске цене и високе доступности компоненти неопходних за синтезу, а нарочито по еколошкој прихватљивости, оптималнијој од било ког другог потенцијалног катодног материјала.

Његова екстремно ниска електронска проводљивост и мали дифузиони коефицијент литијумових јона чинили су употребу овог материјала скоро безизгледном. Међутим, синтезом у нанодиспергованој форми, уз истовремено наношење угљеничног омотача по овде описаној методи сагоревања гела, добијен је у форми употребљивој као електродни материјал [2, 13].

Побољшање електронске проводљивости електропроводним омотачем посебно је значајно за овај материјал стога што структура кристалне решетке дозвољава дифузију јона само у једној димензији, кроз канале који се простиру дуж кристалографске осе б. Стога је брзина електрохемијске интеркалације овог материјала више од интеркалатних материјала слојевите структуре осетљива на оријентацију честица према металној подлози. Електропроводни омотач обезбеђује да се електрони налазе у довољној концентрацији сферно, па стога и на оним позицијама на којима је могућ улаз јона у кристалну решетку.

Захваљујући полазној високој хомогености реактаната, метода сагоревања гела се показала ефикасном и у уградњи

¹⁰ А. К. Padhi, К. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1997): 1188–1194.



Слика 11. Структура
 $LiFePO_4$

допаната. Допанти модификују димензије кристалне решетке и при правилном избору побољшавају перформансе интеркалатних материјала. После допирања $LiFePO_4$, са 5 мол.% ванадијума, добијено је знатно повећање брзине интеркалације и деинтеркалације у односу на недопиран материјал [14].

Велики напредак у побољшању коефицијента искоришћења материјала и кинетике интеркалације достигнут до 2010. године довео је до рачунице да се са енергијом коју садржи разумна

количина литијум-јонских батерија (маса до 1000 кг) може постићи радијус кретања електричног аутомобила еквивалентан радијусу који се постиже са једним пуњењем резервоара бензина, тј. око 500 км. Тада су многи истраживачки капацитети широм света пребачени са, до тада у том смислу истраживаних, горивних ћелија на даље истраживање повећања специфичне енергије и снаге литијум-јонских батерија, и то првенствено са катодним материјалом на бази $LiFePO_4$. Да тај пут има перспективу указује растући број експерименталних верзија електричних аутомобила у савременом саобраћају. Како тај вид истраживања захтева екстремно висока улагања, на која су спремне само економски моћне државе и компаније, национални пројекти којима сам руководио били су усмерени ка мање захтевним циљевима, примеренијим расположивим средствима и перспективи примене у малим потрошачима електричне енергије, као што је изложено у следећој секцији.

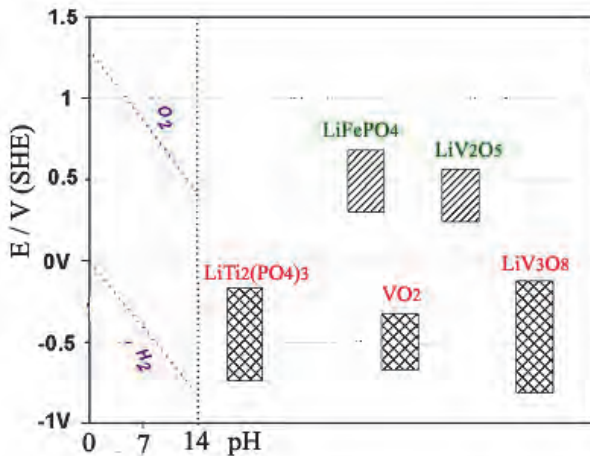
4.2. Испитивање материјала за реверзибилну интеркалацију алкалних јона у воденим растворима

Стратегија да део времена на пројектима усмерим на испитивање материјала за реверзибилну интеркалацију алкалних јона у воденим растворима имала је следећи разлог: жртвовањем дела иначе велике специфичне енергије литијум-јонске батерије, тако што би се користио пар електроодних материјала

са напоном мањим од напона разлагања воде, отвара се могућност да се добије еколошки прихватљивија и за производњу једноставнија варијанта извора, са воденим електролитичким растворима.

Приложени дијаграм на слици 12 приказује групу литијумових интеркалатних материјала (LiFePO_4 [13, 15], LiV_2O_5 [5, 7, 9], LiV_3O_8 [11], VO_2 [14, 22], $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ [17]) за које смо проверили да показују реверзибилну интеркалацију у воденим растворима, а њихове позиције на оси потенцијала показују да неки (они позитивнијег потенцијала: LiFePO_4 , LiV_2O_5), могу да послуже као катодни, а неки (они негативнијег потенцијала: LiV_3O_8 , VO_2 , $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$), као анодни материјали. Косе линије на левој страни дијаграма ограничавају област електрохемијске инертности воде на различитим рН вредностима, па се види да овде потенцијали приказаних материјала леже претежно унутар напона разлагања воде, нарочито за рН вредности у интервалу 7–14.

Паралелно са истраживањима интеркалације литијумових јона испитивана је могућност интеркалације натријумових јона, пошто је распрострањеност натријума у земљиној кори далеко већа од литијума, а и са еколошког становишта је прихватљивији. Осим тога, освајањем натријум-јонских батерија



Слика 12. Материјали који показују реверзибилну интеркалацију литијума у воденим електролитичким растворима

за потребе малих потрошача остало би више релативно ограничених ресурса литијума за потребе захтевнијих потрошача као што су електрични аутомобили.

Ниже приложени табеларни списак приказује материјале за које је експериментално проверена могућност интеркалације и литијумових и натријумових јона у воденим растворима.

$\text{LiFeV}_{0.05}\text{PO}_4$	[14]
LiFePO_4	[15]
$\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$	[17]
V_2O_5	[5]
$\text{Li}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8$	[11]
$\text{Na}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8$	[16]

(Бројеви у десној колони односе се на број публикације у ниже приложеном списку публикација у којој су електрохемијске особине материјала описане).

У три случаја на горњој половини списка доказано је да је интеркалација натријумових јона бржа него интеркалација литијумових јона, иако то теоријски није очекивано с обзиром на то да је радијус јона натријума већи него радијус јона литијума.

Резиме резултата пројеката 2002–2015 може се исказати следећим ставкама:

1. остварена је међународна афирмација у области електрохемије интеркалатних једињења, кроз 20 публикација у међународним, претежно водећим, научним часописима;

2. оформљена је лабораторија за електрохемијска и термохемијска испитивања материјала за конверзију енергије као и база података о електрохемијском понашању интеркалатних једињења литијума и натријума у неводеним и воденим електролитичким растворима;

3. оспособљен је тим спреман да стечена фундаментална знања употреби за добијање практично употребљивих алкално-јонских електрохемијских извора енергије са воденим електролитичким раствором. Уже језгро тог тима чине истраживачи који су одбранили докторске дисертације у области конверзије енергије под мојим руководством, а сада су у високим научним односно наставним звањима на Факултету за

физичку хемију, односно ИТН САНУ (научни сарадник М. Вујковић, професор Н. Цвјетићанин, доцент И. Стојковић-Симатовић, ванредни професор И. Пашти са Факултета за физичку хемију и виши научни сарадник Д. Југовић из Института техничких наука САНУ).

У наставку је дата листа публикација и патената остварена кроз поменуте националне истраживачке пројекте у области електрохемије интеркалатних материјала.

Публикације

1. Bliznac, B., S. Mentus, N. Cvjetičanin, N. Pavlović. "Temperature effect on Graphite KS44 Lithiation in Ethylene Carbonate + Propylene Carbonate Solution; Galvanostatic and Impedance Study". *J. Serb. Chem. Soc.* 68 (2) (2003): 119–130;
2. Jugović, D., N. Cvjetičanin, M. Mitrić, S. Mentus. "Comparison between Different LiFePO₄ Synthesis Routes". *Materials Science Forum* 555 (2007): 225–230;
3. Cvjetičanin, N., I. Stojković, M. Mitrić, S. Mentus. "Cyclic voltammetry of LiCr_{0.15}Mn_{1.85}O₄ in an aqueous LiNO₃ solution". *J. Power. Sources* 174 (2007): 1117–1120;
4. Jugović, D., M. Mitrić, N. Cvjetičanin, B. Jančar, S. Mentus, D. Uskoković. "Synthesis and characterization of LiFePO₄/C composite obtained by sonochemical method". *Solid State Ionics*, 179 (2008): 415–419;
5. Stojković, I., N. Cvjetičanin, I. Pašti, M. Mitrić, S. Mentus. "Electrochemical behaviour of V₂O₅ xerogel in aqueous LiNO₃ solution". *Electrochem. Commun.* 11 (2009): 1512–1514;
6. Mentus, S. "Gel-Combustion synthesis". In: *Combustion Synthesis*, ed. M. Lackner, 55–71 (Chapter 5). Bentham Science Publications, 2010; eISBN: 978-1-60805-155-7;
7. Stojković, Ivana, Nikola Cvjetičanin, Smilja Marković, Miodrag Mitrić and Slavko Mentus. "Electrochemical behaviour of V₂O₅ xerogel and composite V₂O₅ xerogel/C in an aqueous LiNO₃ and Mg(NO₃)₂ solutions". *Acta Physica Polonica A* 117(5) (2010): 837–841;
8. Stojković, I., N. Cvjetičanin, S. Mentus. "The Improvement of Li-ion intercalation Li_{1.05}Cr_{0.10}Mn_{1.85}O₄ in aqueous LiNO₃ solution by addition of vinylene carbonate". *Electrochem. Commun.* 12 (3) (2010): 371–373;
9. Stojković, I., N. Cvjetičanin, S. Mentus. "Improvement of the cycle life of composite xerogel V₂O₅/C in aqueous LiNO₃ solution by addition of vinylene carbonate". *J. Russ. Phys. Chem. A* 85 (13) (2011): 2344–2348;
10. Vujković, M., N. Cvjetičanin, N. Gavrilov, I. Stojković, S. Mentus. „Elektrohemijsko ponašanje nanostrukturnog kompozita MnO₂/C(Vulcan) u vodenom rastvoru LiNO₃”. *Hemijska industrija* 65 (3) (2011): 287–293;

11. Stojković, Ivana, Nikola Cvjetičanin, Miodrag Mitrić and Slavko Mentus. "Electrochemical properties of nanostructured $\text{Li}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8$ in aqueous LiNO_3 solution". *Electrochim. Acta* 56 (2011): 6469–6473;
12. Vujković, M., I. Stojković, M. Mitrić, S. Mentus, N. Cvjetičanin. "Hydrothermal synthesis of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ nanostructured composite: morphology and electrochemical performance". *Mat. Res. Bull.* 48 (2013): 218–223;
13. Vujković, M., I. Stojković, N. Cvjetičanin, S. Mentus. "Gel-combustion synthesis of LiFePO_4/C composite with improved capacity retention in aerated aqueous electrolyte solution". *Electrochimica Acta* 92 (2013): 248–256;
14. Vujković, M., D. Jugovic, M. Mitric, I. Stojković, N. Cvjetičanin, S. Mentus. "The $\text{LiFe}_{(1-x)}\text{V}_x\text{PO}_4/\text{C}$ composite synthesized by gel-combustion method, with improved both rate capability and cycle life in aerated aqueous solutions". *Electrochim. Acta* 109 (2013): 835–842;
15. Vujković, M., S. Mentus. "Fast sodiation/desodiation reactions of electrochemically delithiated olivine LiFePO_4 in aerated aqueous NaNO_3 solution". *J. Power Sources* 247 (2014): 184–188;
16. Vujković, M., B. Šljukić Paunković, I. Stojković, M. Mitrić, C. A. C. Sequeira and S. Mentus. "Versatile insertion capability of $\text{Na}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8$ nanobelts in aqueous electrolyte solutions". *Electrochimica Acta* 147 (2014): 167–175;
17. Vujković, M., M. Mitrić, S. Mentus. "High-rate intercalation capability of $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ composite in aqueous lithium and sodium nitrate solutions". *J. Power Sources* 288 (2015): 176–186;
18. Vujković, M., I. Pašti, I. Stojković Simatović, B. Šljukić Paunković, M. Milenković, S. Mentus. "The influence of intercalated ions on cyclic stability of $\text{V}_2\text{O}_5/\text{graphite}$ composite in aqueous electrolytic solutions: experimental and theoretical approach". *Electrochim. Acta* 176C (2015): 130–140;
19. Vujković, M., Z. Nedić, P. Tančić, O. Aleksić, Maria Vesna Nikolić, U. Mič, S. Mentus. "Electrochemical lithiation/delithiation kinetics and capacity of phosphate tungsten bronze and its chemically pre-lithiated derivatives in aqueous solutions". *Journal of Materials Science* 51 (2016): 2481–2489;
20. Vujković, M., S. Mentus. "Potentiodynamic and galvanostatic testing of $\text{NaFe}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ composite in aqueous NaNO_3 solution". *J. Power Sources* (2016) (in press).

Одобрени патенџи

1. Стојковић, И., Н. Цвјетићанин, С. Ментус. Водена литијум-јонска батерија типа $\text{Li}_{1.05}\text{Cr}_{0.10}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4/\text{LiNO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ са додатком адитива винилен карбоната (VC), Завод за интелектуалну својину Р.Србије Р-2009/ 0274 од 12.6.2009, исправа о патенту бр. 52909 од 1.3.2014
2. Вујковић, М., И. Стојковић, Н. Цвјетићанин, С. Ментус, $\text{LiFe}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ као електродни материјал за секундарне литијум-јонске батерије са воденим електролитичким раствором, Завод за интелектуалну својину Републике Србије Р-2012-0243, признат дописом број 990-2015/8819-П-2012/0243 од 17.

