

UNIVERZITET U BEOGRADU
FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU

Milica J. Vujković

Uticaj uslova sinteze kompozita $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ i
 LiFePO_4/C na kinetiku interkalacije litijuma u
organskim i vodenim elektrolitičkim rastvorima

doktorska disertacija

Beograd, 2013

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Milica J. Vujković

Influence of synthetic condition of both
 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ and LiFePO_4/C composites on the
kinetic of intercalation of lithium in organic and
aqueous electrolytic solutions

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2013

Mentor

Redovni profesor, dopisni član SANU dr Slavko Mentus
Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

Članovi komisije:

Vanredni profesor, dr Nikola Cvjetićanin
Univerzitet u Beogradu , Fakultet za fizičku hemiju

Docent, dr Ivana Stojković Simatović
Univerzitet u Beogradu , Fakultet za fizičku hemiju

Naučni saradnik, dr Dragana Jugović
Institut tehničkih nauka Srpske akademije nauka i umetnosti.

Datum odbrane
_____, Beograd.

Naslov disertacije

Uticaj uslova sinteze kompozita $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ i LiFePO_4/C na kinetiku interkalacije litijuma u organskim i vodenim elektrolitičkim rastvorima.

Rezime

Spinelni na bazi oksida titanijuma i olivini na bazi fosfata gvožđa su interesantni sa aspekta primjene, usled velike zastupljenosti sastavnih elemenata u zemljinoj kori. Zahvaljujući njihovoj sposobnosti da mogu reverzibilno da ugrade (interkaliraju) i otpuste (deinterkaliraju) litijumove jone u velikom broju ciklusa punjenja i pražnjenja bez značajnih strukturnih promjena, našli su, u vidu kompozita sa nanodispergovanim ugljenikom, primjenu kao elektrodni materijali u litijum-jonskim baterijama.

Cilj ove doktorske disertacije je sinteza, karakterizacija i ispitivanje kinetike i kapaciteta interkalacije litijuma nanostrukturnih elektrodnih materijala spinelne i olivinske strukture. Hidrotermalna metoda je korišćena za sintezu kompozita $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ (LTO/C) sa različitim sadržajem ugljenika dok je glicin-nitratna metoda korišćena za sintezu kompozita LiFePO_4/C (LFP/C) sa različitim sadržajem ugljenika kao i kompozita LiFePO_4/C dopiranog različitim koncentracijama vanadijuma (LFVP/C). Variranjem uslova sinteze planirano je da se postigne što je moguće brža kinetika interkalacije/deinterkalacije Li^+ jona i što bolja elektronska provodljivost materijala, a sve sa ciljem da se postigne maksimalno iskorišćenje aktivnih materijala u pogledu kulonskog kapaciteta. Elektrohemijske karakteristike ispitivanih kompozita dobijene cikličnom voltametrijom, impedansnim mjerenjima i galvanostatskim cikliranjem su povezane sa strukturnim i morfološkim karakteristikama kompozita dobijenih pomoću rendgenske difrakcije na prahu (XRD) i skenirajuće elektronske mikroskopije sa kvantitativnom i kvalitativnom analizom elemenata (SEM+EDS), redom. Količina ugljenika u ispitivanim kompozitima određivana je termogravimetrijsko/diferencijalno termijskom (TG/DT) analizom.

Pokazano je da količina ugljenika prisutna u toku hidrotermalnog tretmana (HT) LTO/C predstavlja važan faktor u kontrolisanju morfologije i veličine čestica kompozita. Prisustvo ugljenika zahvaljujući nukleacionim sposobnostima utiče na morfologiju spinela indukujući formiranje sfernih nanočestica koje redukuju put Li^+ jonima obezbjeđujući brzu kinetiku interkalacije litijuma. Pored toga, dodavanje ugljenika u HT reakcioni sistem dovodi do značajnog povećanja elektronske

provodljivosti. Kao rezultat toga dobijen je kompozit bogat ugljenikom (LTO/33%C) koji ima visoku elektronsku provodljivost od 2 Scm^{-1} i veliki broj sfernih nanočestica pa pokazuje odlične visoko strujne performanse.

Variranjem odnosa glicina prema nitratima u toku glicin-nitratnog postupka sinteze kompozita LFP/C utvrđeno je da dolazi do promjene kulonskog kapaciteta aktivnog materijala. Kompozit sa najvećim molskim udjelom glicina (LFP/13,4%C) tj. sa najvećim sadržajem ugljenika od 13,4%C, pokazuje najbolji kapacitet u organskom elektrolitu koji pri sporoj brzini cikliranja od C/10 odgovara približno teorijskoj vrijednosti LiFePO_4 . Iskorišćenje aktivnog materijala ovoga kompozita je značajno ograničeno na visokim strujama punjenja i pražnjenja usled velike količine uglja koji ometa difuziju Li^+ jona. Sa druge strane, pokazano je da je visok sadržaj ugljenika odgovoran za dobru stabilnost kapaciteta LFP/13,4%C u vodenom elektrolitu.

Imajući u vidu pozitivan uticaj dopiranja vanadijumom na elektrohemijske osobine kompozita LiFePO_4/C , primjenjen je isti tip dopiranja u cilju ispitivanja elektrohemijskog ponašanja vanadijumom dopiranog kompozita LFP/13,4%C u vodenom elektrolitu. Po prvi put je pokazano da ugradnja vanadijuma u kompozit LiFePO_4/C dovodi do poboljšanja elektrohemijskog ponašanja olivina i u vodenom elektrolitičkom rastvoru. Takođe je pokazano da kompozit dopiran sa ~5mol.%V može da podnese izuzetno visoke struje punjenja i pražnjenja u zasićenom vodenom rastvoru LiNO_3 sa dobrim zadržavanjem kapaciteta tokom cikliranja.

Ključne reči: spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$, olivin LiFePO_4/C , hemijske sinteze, nanostrukture, morfologija, elektrohemijske performanse, vodene Li-jonske baterije, dopiranje vanadijumom.

Naučna oblast: Fizička hemija

Uža naučna oblast: Fizička hemija materijala i Fizička hemija–Elektrohemija

UDK broj: 541.136

Title

Influence of synthetic condition of both $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ and LiFePO_4/C composites on the kinetic of intercalation of lithium in organic and aqueous electrolytic solutions.

Abstract

The spinel Ti-based oxides and olivine Fe-based phosphates are interesting compounds from the point of application due to the abundance of their constituent elements in the earth's crust. Thanks to the ability of these materials to reversibly intercalate and deintercalate lithium ions in a large number of charge and discharge cycles without significant structural changes, their composites formed with carbon can be used as electrode materials in lithium-ion batteries.

The aim of this thesis was synthesis, characterization and investigation of both kinetic and capacity of lithium intercalation of nanostructured spinel and olivine electrode materials. The hydrothermal method was used as the synthesis route for producing $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ (LTO/C) composite with different content of carbon while the glycine-nitrate combustion method was used for the synthesis of LiFePO_4/C composite with different carbon content as well for synthesis of LiFePO_4/C composite doped with various concentrations of vanadium. By varying the synthesis conditions it was planned to achieve as much as possible fast kinetic of lithium intercalation/deintercalation and also to obtain better electronic conductivity of examined materials. In scope of that, the aim was to achieve maximum utilization of active material in the regard of coulombic capacity. The electrochemical properties of examined composites obtained by cyclic voltammetry, impedance measurements and galvanostatic cycling were correlated to the structural and morphological characteristics of these composites studied by X-ray diffractometry (XRD) and Scanning Electron Microscopy combined with both of quantitative and qualitative analysis of elements (SEM+EDS), respectively. The content of carbon in the composites was determined by simultaneous thermogravimetry and differential thermal analysis (TGA/DTA).

It was shown that the amount of carbon presented in the hydrothermal treatment (HT) of LTO/C is an important factor in controlling the morphology and particle size of composite particles. The presence of carbon thanks to the nucleation abilities affects the morphology of spinel inducing the formation of spherical particles that reduce the diffusion path of lithium providing faster kinetic of lithium intercalation. Furthermore,

the addition of carbon into the HT reaction system leads to a tremendous enhancement in electronic conductivity. As a result, it was obtained the carbon-rich composite (LTO/33%C) with a high electronic conductivity of 2 Scm^{-1} and a large number of spherical nanoparticles. Such obtained composite can deliver the excellent high current performance.

By varying the ratio of glycine to nitrate in the glycine-nitrate synthesis of LiFePO_4/C (LFP/C) composite it was observed changes in the coulombic capacity of active material. The composite with the highest molar ratio of glycine (LFP/13.4%C) (i.e with the highest carbon content of 13.4%C), showed the highest capacity in organic electrolyte corresponding to the theoretical capacity of LiFePO_4 at a low cycling rate of C/10. The utilization of this composite in mentioned electrolyte is significantly limited at high charge and discharge current rates due to the large amount of carbon which hinders the diffusion of Li^+ ions. On the other hand, it was shown that high carbon content was responsible for the high capacity stability of LFP/13.4%C in aqueous electrolyte.

Having in mind the positive effect of vanadium doping on electrochemical properties of LiFePO_4 in organic electrolytes, the same type of doping in order to investigate electrochemical behavior of vanadium doped LiFePO_4/C composite in aqueous electrolyte was applied. For the first time, it was found that incorporation of vanadium into LiFePO_4/C structure leads to an improvement of its electrochemical behavior in an aqueous electrolytic solution. Moreover, the composite doped by $\sim 5 \text{ mol.}\% \text{V}$ was tolerated on the very high charge and discharge current in saturation aqueous solution of LiNO_3 with a good capacity retention during cycling.

Key words: spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$, olivine LiFePO_4/C , chemical syntheses, nanostructures, morphology, electrochemical performance, aqueous rechargeable Li-ion batteries, vanadium doping.

Scientific field: Physical Chemistry

Field of research: Physical Chemistry of materials and Physical Chemistry–Electrochemistry

UDC number: 541.136

SADRŽAJ

1. PREGLED LITERATURE.....	1
1.1. ELEKTROHEMIJSKI IZVORI STRUJE.....	1
1.1.1. Opšte karakteristike baterija	1
1.2. RAZVOJ Li-JONSKIH BATERIJA	6
1.3. Li-JONSKA ČELIJA: INTERKALATNI PROCESI	9
1.4. NEGATIVNI ELEKTRODNI MATERIJALI U Li-JONSKIM BATERIJAMA	12
1.4.1. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spinel	13
1.4.1.1. Struktura i elektrohemijsko ponašanje $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	14
1.4.1.2. Uticaj načina i uslova sinteze na elektrohemijsko ponašanje $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	22
1.5. POZITIVNI ELEKTRODNI MATERIJALI U Li-JONSKIM BATERIJAMA	33
1.5.1. LiFePO_4 olivin.....	36
1.5.1.1. Struktura i elektrohemijsko ponašanje LiFePO_4	36
1.5.1.2. Uticaj načina i uslova sinteze na elektrohemijsko ponašanje LiFePO_4	42
1.6. ELEKTROLITIČKI RASTVORI Li-JONSKIH BATERIJA	60
1.7. LiFePO_4 KAO KATODNI MATERIJAL U Li-JONSKIM BATERIJAMA	65
2. CILJ RADA.....	67
3. EKSPERIMENTALNI DIO	69
3.1. SINTEZA ELEKTRODNIH MATERIJALA.....	69
3.1.1. Sinteza kompozita $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$	69

3.1.2. Sinteza kompozita LiFePO_4/C	69
3.1.3. Sinteza kompozita $\text{LiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{PO}_4/\text{C}$	70
3.1.4. Sinteza VO_2 (B)	70
3.2. EKSPERIMENTALNE METODE	70
3.2.1. Rendgenska difrakcija	71
3.2.2. Termijska analiza	71
3.2.3. Skenirajuća elektronska mikroskopija	71
3.2.4. Elektrohemijska mjerenja	72
3.2.4.1. Električna provodljivost	72
3.2.4.2. Ciklična voltametrija	72
3.2.4.3. Impedansna mjerenja	73
3.2.4.4. Galvanostatsko punjenje i pražnjenje	73
3.3. PRIPREMA ELEKTRODA	74
4. REZULTATI I DISKUSIJA	76
4.1. KOMPOZIT $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$	76
4.1.1. Rendgenostrukturalna analiza	76
4.1.2. Termijska analiza	79
4.1.3. Skenirajuća elektronska mikroskopija	81
4.1.4. Elektrohemijska mjerenja	86
4.1.4.1. Električna provodljivost	87
4.1.4.2. Ciklična voltametrija	87
4.1.4.3. Galvanostatski eksperimenti	90
4.2. KOMPOZIT LiFePO_4/C	98
4.2.1. Rendgenostrukturalna analiza	98
4.2.2. Termijska analiza	99
4.2.3. Morfologija kompozita LiFePO_4/C	102

4.2.4. Elektrohemijsko ponašanje kompozita LiFePO_4/C u nevodenom elektrolitičkom rastvoru	104
4.2.4.1. Galvanostatsko punjenje i pražnjenje	104
4.2.5. Elektrohemijsko ponašanje kompozita LiFePO_4/C u vodenom elektrolitičkom rastvoru	109
4.2.5.1. Ciklična voltametrija	109
4.2.5.2. Galvanostatsko punjenje i pražnjenje	111
4.2.5.3. Impedansna mjerenja	114
4.3. VANADIJUMOM DOPIRAN KOMPOZIT LiFePO_4/C	118
4.3.1. Rendgenostrukturalna analiza	118
4.3.2. Skenirajuća elektronska mikroskopija	123
4.3.3. Termijska analiza	124
4.3.4. Elektrohemijsko ponašanje vanadijumom dopiranog kompozita LiFePO_4/C	126
4.3.4.1. Električna provodljivost	126
4.3.4.2. Ciklična voltametrija u nevodenom elektrolitu	126
4.3.4.3. Galvanostatsko cikliranje u nevodenom elektrolitu	128
4.3.4.4. Ciklična voltametrija u vodenom elektrolitu	135
4.3.4.5. Impedansna mjerenja u vodenom elektrolitu	137
4.3.4.6. Visoko strujne performanse kompozita LiFePO_4/C	141
4.4. HEMIJSKI DIFUZIONI KOEFICIJENT LITIJUMA	143
4.4.1. Čvrsti $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ redoks sistem	143
4.4.2. Čvrsti $\text{LiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{PO}_4 / \text{Fe}_{1-x}\text{V}_x\text{PO}_4/\text{C}$ redoks sistem	151
5. ZAKLJUČAK.....	153
6. LITERATURA	158
7. PRILOZI.....	176

PRILOG A: Analiza hemijskog sastava $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ EDS spektroskopijom	176
PRILOG B: Objavljeni naučni radovi, saopštenja i patent iz doktorske disertacije	179
8. BIOGRAFIJA AUTORA.....	180

1. PREGLED LITERATURE

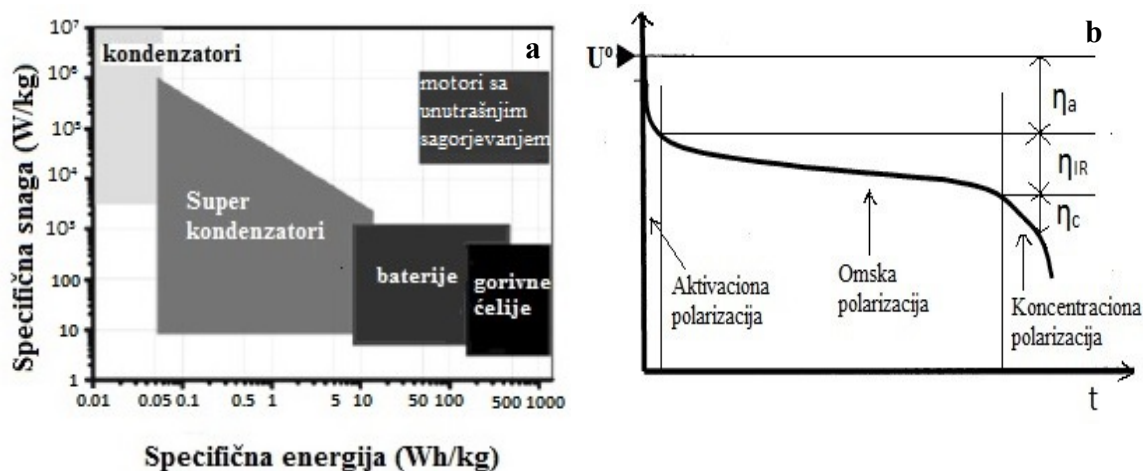
1.1. Elektrohemijski izvori struje

Elektrohemijski izvori energije su uređaji u kojima se energija hemijske reakcije (Gibsova slobodna energija reakcije) direktno pretvara u električnu energiju ili se pak skladišti kao električna energija. Često se nazivaju i hemijskim izvorima energije a čine ih baterije, gorivne ćelije i elektrohemijski kondenzatori. Iako se mehanizmi konverzije i skladištenja energije razlikuju, zajednička karakteristika ovih sistema je da se sastoje od dvije elektrode u kontaktu sa elektrolitom, da se energija obezbjeđuje procesima koji se dešavaju na faznoj granici elektroda/elektrolit i da je transport jona i elektrona odvojen. Kod baterija i gorivnih ćelija električna energija se stvara iz hemijske energije preko redoks reakcije na granici elektroda sa elektrolitom. Glavna razlika između gorivnih ćelija i baterija je da su baterije zatvoreni sistemi u kojima aktivni elektrodni materijali omogućavaju da se proces skladištenja i konverzije energije odigrava u istom prostoru, dok su gorivne ćelije otvoreni sistemi koji zahtjevaju gorivo (aktivne mase koje podliježu redoks reakciji) iz spoljašnjih izvora pa je lokalitet procesa konverzije i skladištenja odvojen. Elektrohemijski kondenzatori su sistemi koji skladište električnu energiju putem razdvajanja električnog naelektrisanja na granici faza elektroda/elektrolit (kondenzatori sa dvojnim električnim slojem) ili odvijanjem redoks reakcija na elektrodama (superkondenzatori). Pošto je kod gorivnih ćelija težina aktivnih učesnika redoks reakcije isključena, gorivne ćelije imaju najveću specifičnu energiju (slika 1a). Sa druge strane, elektrohemijski kondenzatori imaju najnižu specifičnu energiju, ali najveću specifičnu snagu. Energija iz ovih uređaja se isporučuje u kratkom, snažnom pulsu. Specifična snaga i energija baterija je između kondenzatora i gorivnih ćelija.

1.1.1. Opšte karakteristike baterija

Baterije se mogu podijeliti na primarne i sekundarne. Primarne baterije su one koje se koriste jednokratno dok se ne isprazne. Hemijska reakcija se kod ovih izvora struje ne može vratiti u polazno stanje pomoću spoljašnjeg izvora (elektrolizom), pa se oni mogu koristiti dok se sav aktivni materijal ne potroši. Sekundarne baterije (punjive baterije ili akumulatori) se nakon što se isprazne mogu vratiti u početno stanje

punjenjem električnom strujom u suprotnom smjeru od smjera pražnjenja. Mogućnost punjenja je striktno povezana sa reverzibilnošću elektrohemijskog redoks procesa i sa bezbjednošću baterije [1,2].



Slika 1. a) Specifična snaga u funkciji specifične energije elektrohemijskih izvora struje [2];
b) tipičan izgled krive pražnjenja baterije na kojoj su prikazani različiti oblici polarizacije.

Elektrohemijska ćelija baterije sastoji se dvije elektrode između kojih se nalazi elektrolit. Razlika ravnotežnih potencijala između pozitivne i negativne elektrode kada kroz ćeliju ne teče struja predstavlja elektromotoru silu ili napon otvorenog kola ćelije (reverzibilni napon). Veza između promjene gibsove slobodne energije i napona otvorenog kola (U^0) je data jednačinom $\Delta G = -nFU^0$, gdje je n broj elektrona koji se izmjeni u reakciji a F faradejeva konstanta. Promjena slobodne energije hemijske reakcije predstavlja najveći mogući rad koji se može ostvariti u uslovima izotermnog i izobarnog toka hemijske reakcije. Promjenu slobodne energije hemijske reakcije nije moguće potpuno prevesti u električnu energiju usled nemogućnosti da se izbjegnu razni oblici polarizacije tokom njenog rada koji dovode do smanjenja napona. Stoga, radni napon u toku rada baterije je manji od napona otvorenog kola usled unutrašnjeg otpora ćelije (slika 1b) koji čine:

- **polarizacioni gubici** na elektrodama. Nadnapon prouzrokovan polarizacionim gubicima na elektrodama čine aktivacioni nadnapon (η_{akt}) prouzrokovan kinetičkim ograničenjima transfera naelektrisanja na elektrodi i koncentracioni nadnapon (η_{konc}) prouzrokovan kinetičkim ograničenjima transfera mase (brzo trošenje reaktanta na površini jedne elektrode pri čemu on sporo difunduje iz unutrašnjosti elektrolita prema

površini elektrode i analogno nastajanje produkta na drugoj elektrodi koji se usled spore difuzije nagomilava na površini elektrode).

- **omski gubici** koji potiču od otpora strujnih kolektora, elektrolita i aktivnih masa (omov zakon: $\eta_{\text{ohm}} = IR$, gdje je I - struja a R - omski otpor).

Kada bi se proces na elektrodama odigravao beskonačno sporo (odnosno beskonačno malim strujama) proces bi bio reverzibilan, razni otpori vezani za razliku u brzinama prenosa elektrona i jona bi bili zanemarljivi i napon ćelije bi odgovarao naponu otvorenog kola.

Kapacitet baterije se definiše kao količina naelektrisanja koju baterija može da isporuči tokom pražnjenja i određen je količinom aktivnih materijala. Izražava se u Ah (1Ah=3600C) a ponekad i samo vremenom potrebnim za pražnjenje. Kada se baterija prazni konstantnom strujom kapacitet je dat jednačinom $C_{Ah} = I \cdot \Delta t$ a ako struja nije konstanta, što je obično slučaj, onda je $C_{Ah} = \int_0^t I dt$. Kod primarnih baterija kapacitet je veći ako baterija radi sa prekidima. Kapacitet zavisi od struje pražnjenja, napona do kojeg se baterija prazni ("cut-off"), temperature i prethodnog perioda skladištenja. Što je veća struja pražnjenja kapacitet je manji jer su polarizacioni efekti izraženiji. Završni napon baterije se kod nekih baterija, kao što su nikal-kadmijumske (Ni-Cd) baterije, lako definiše. One imaju relativno ravan plato pražnjenja naročito na malim brzinama pražnjenja, sa naglim padom napona na kraju pražnjenja. Kod mnogih drugih baterija kao kod olovnog akumulatora, napon pražnjena opada postepeno i donja granica napona pražnjenja je prilično proizvoljna. Povećanje temperature uglavnom utiče na porast kapaciteta jer kod većine baterija sa porastom temperature raste napon a opada unutrašnji otpor ćelije. Jedan od problema baterija u praksi je samopražnjenje tj. pražnjenje baterije kada se ne koristi. Samopražnjenje zavisi od hemije samog sistema, može biti prouzrokovano nekim nečistoćama u toku proizvodnje koje kao sporedne reakcije mogu da troše naelektrisanje a zavisi i od temperature jer što je temperatura veća na kojoj se baterija čuva to je i samopražnjenje veće. Primarne baterije nijesu podložne puno samopražnjenju. Ako se ne korsite, alkalne baterije na sobnoj temperaturi gube manje od 2% kapaciteta godišnje. Na 30°C gube oko 5% a na 38°C gube čak 25 % kapaciteta godišnje. Za razliku od njih sekundarne baterije su više podložne pojavi samopražnjenja. Ni-Cd i nikal-metal hidridne (Ni-MH) baterije gube i po 1-2% kapaciteta dnevno na sobnoj temperaturi, pri čemu je proces sporiji što je

temperatura niža. Litijum-jonske baterije gube 2-8% kapaciteta mjesečno ako se ne upotrebljavaju.

Proizvođači baterija koriste nominalni kapacitet (C) ili kapacitet pri konstantnoj struji pražnjena na $T=20^{\circ}\text{C}$, kao standardnu vrijednost koja karakteriše bateriju. Izraz C/t se koristi da definiše struju punjenja/pražnjenja na kojoj je kapacitet računat pri čemu je t vrijeme koje je potrebno da baterija postigne dati kapacitet kada se puni ili prazni tom strujom. Npr, $C/5$, $C/3$... je struja kojom baterija treba da se puni i prazni u vremenu od 5h, 3h..., redom da bi dostigla nominalni kapacitet, dok je $1C$, $2C$... struja kojom baterija treba da se puni prazni za 1h, 30 minuta ..., redom da bi dostigla svoj kapacitet. U eksperimentalne svrhe, korsiti se isto C/t izraz da definiše brzinu punjenja/pražnjenja kojom se testira dati materijal pri čemu se za C uzima teorijski kapacitet ispitivanog materijala (zF/M , M je molarna masa materijala, z je broj elektrona koji učestvuje u reakciji a F je faradejova konstanta koja iznosi 96485 C/mol ili 26.8 Ah/mol) a t je vrijeme za koje je potrebno da materijal tom brzinom punjenja/pražnjenja dostigne teorijski kapacitet.

Količina naelektrisanja (kapacitet) koja se isporučuje iz baterije u odnosu na dostupnu količinu naelektrisanja pri istoj struji pražnjenja je **dubina pražnjenja** (ovaj odnos se obično izražava u %), dok frakcija naelektrisanja koja je i dalje dostupna predstavlja **stanje napunjenosti baterije**. **Ciklični život** (cikličnost) baterije je definisan brojem ciklusa kojima se baterija može puniti i prazniti prije nego što kapacitet dostigne donju granicu koja se obično uzima kao 80% nominalnog kapaciteta.

Energetski sadržaj baterije izražen u Wat·satima (Wh) može se dobiti ako se kapacitet baterije pomnoži sa naponom. Kao napon može da se uzme: i) napon u momentu kada je data struja primjenjena ii) srednji napon pražnjenja iii) napon poslije 50% kapaciteta pražnjenja. Maksimalna energija koja se može dobiti radom neke baterije zavisi od tipa aktivnog materijala (određuje napon) i količine aktivnog materijala (određuje kapacitet). Upoređivanje energetskog sadržaja različitih baterija ima tek smisla ako se energetski sadržaj izrazi po masi ili zapremini, pa se definišu: **specifična energija (ili gravimetrijska energetska gustina)** kao energija koju baterije može da isporuči po jedinici mase, izražena u Wh/kg i **energetska gustina (ili volumetrijska energetska gustina)** kao energija po jedinici zapremine, izražena kao Wh/L ili Wh/dm³. Teorijska specifična energija baterije se računa iz reverzibilnog

napona, broja elektrona koji učestvuju u reakciju, mase aktivnih materijala i mase svih drugih inertnih komponenata u bateriji (kućište ćelije, spojnice, strujni kolektori, konektori između ćelija, separatori, elektrolit). U praksi je samo frakcija teorijske gustine iskorišćena (obično za faktor 4-5). Ovo je usled toga što se elektrolit i ostale neaktivne komponente dodaju masi ili zapremini baterije i usled elektrokinetičkih i drugih ograničenja koja redukuju napon ćelije i sprečavaju da se baterija prazni na teorijskom naponu. Druga bitna karakteristika baterije je njena snaga ($P=U \cdot I$) izražena u Watima (W), pri čemu se zbog upoređivanja obično uzimaju u obzir **specifična snaga (W/kg)** koja se odnosi na snagu koju isporučuje baterija po jedinici mase ili **gustina snage (W/dm^3)** koja se odnosi na izlaznu snagu po jedinici zapremine. Nažalost, između snage i energije koju daje baterija postoji obrnuta proporcionalnost: što je veća snaga baterije to je manja njena energija. Naime, da bi se dobila baterija sa velikom izlaznom snagom zahtjeva se mali unutrašnji otpor ćelije i mala polarizacija elektrode, pa se zahtjeva i manja frakcija aktivnih materijala u ukupnoj masi ili zapremini materijala što se reflektuje u smanjenoj energiji koju baterija može da isporučiti.

Komercijalne sekundarne baterije bi trebalo da ispunjavaju sledeće uslove: veliki i stabilan napon tokom pražnjenja, visoka specifična energija (Wh/kg) i visoka energetska gustina (Wh/L), visoka izlazna snaga po jedinici mase (Wkg^{-1}) i zapremine (Wh/L), širok temperaturski interval korišćenja (temperaturski opseg u kome se baterija koristi je obično od 0 do 40°C), veliki stepen iskorišćenja aktivnih materijala, dug ciklični život sa dubokim pražnjenjem, sposobnost da prihvati brzo punjenje, mali stepen samopražnjenja, sposobnost da podnese prepunjavanje i prepražnjenje, pouzdanost i bezbjednost u radu (baterije ne smiju da cure, da ispuštaju opasne materije ili da prouzrokuju eksplozije), da nije potrebno održavanje, mehanička i hemijska stabilnost, da je baterija napravljena od lako dostupnih, jeftinih materijala koji nijesu toksični i štetni po životnu okolinu, pogodna da se reciklira. Nijedna od savremenih komercijalnih baterija ne zahtjeva u potpunosti sve ove zahtjeve. Klasičan i najpoznatiji primjer sekundarne baterije je $\text{Pb/H}_2\text{SO}_4/\text{PbO}_2$ baterija tzv. olovni akumulator, koji zbog teških elektroda i elektrolita daje vrlo malu specifičnu energiju od 25-30 Wh/kg . Prva hermetički zatvorena baterija je bila Ni-Cd baterija specifične energije ($\sim 50 \text{ Wh/kg}$) veće od Pb akumulatora. To je dugo vremena bila jedina baterija za napajanje elektronskih uređaja (prvi telefoni i prenosivi racunari). Ni-MH su zamjenile

Ni-Cd baterije prije svega zbog veće specifične energije (~ 75 Wh/kg) i toksičnosti Cd. Litijum-jonske baterije izrazito visoke specifične energije (150 Wh/kg) i energetske gustine (400Wh/L) svojim pojavljivanjem istiskuju Ni-MH baterije iz upotrebe, suvereno dominirajući i danas u polju visoke tehnologije. Litijum-jonske baterije imaju mali stepen samopražnjenja, dug ciklični život (veći od 1000 ciklusa) i širok temperaturski interval u kojem se koriste (od -30°C do 60°C), pa im to omogućava širok spektar aplikacija. Razne veličine i oblici su dostupni od različitih proizvođača. Jedna ćelija Li- jonske baterije radi u opsegu napona od 2,5-4,5 V, što je oko tri puta više nego u slučaju Ni-Cd ili Ni-MH ćelija, pa je dovoljno spojiti nekoliko ćelija da bi Li-jonska baterija mogla da zadovolji visokonaponske potrebe. Li-jonske baterije mogu da se prazne vrlo visokom kontinualnom strujom od 5C ili čak pulsno stujama od 25C, dok je brzo punjenje moguće za vrlo kratko vrijeme od 2-3h. Ne pate od memorijskih efekata kao Ni-Cd baterije. Međutim, posjeduju i određene nedostatke. Degradiraju se kada se prazne ispod 2V i morale bi se otvoriti (hermetički su zatvorene) kad dolazi do prepunjavanja jer nemaju hemijski mehanizam kao npr. Ni-MH baterije da kontrolišu prepunjavanje. Oslobođeni kiseonik u tom slučaju može da dovede do paljenja elektrolita i stvaranja reaktivnog gasa, a u najgorem slučaju može doći do požara i eksplozije. Iz toga razloga, ugrađuju se sistemi zaštite od pojave kratkog spoja i prepunjenosti u obliku strujnog prekidača i ventilacioni mehanizam koji obezbjeđuje zaštitu od prevelikog porasta unutrašnjeg pritiska. Nedostatak Li-jonskih baterija je i da gube značajno kapacitet na visokim temperaturama (65°C) čak i na nižim brzinama pražnjenja nego što je slučaj sa Ni-Cd ili Ni-MH baterijama [1-4].

1.2. Razvoj Li-jonskih baterija

Metalni litijum ima dvije izvanredne karakteristike koje ga čine vrlo poželjnim negativnim elektrodnim materijalom za dobijanje visoko energetske baterije. Prvo, on je najlakši metal u periodnom sistemu elemenata (atomska masa je samo 6,94) pa u poređenju sa drugim metalima daje najveći specifični kapacitet (3,82 Ah/g ili 3820 mAh/g). Drugo, litijum ima najveći elektrohemijski redukcionni potencijal (3,04 V u odnosu na vodoničnu skalu) koji mu omogućava da kombinacijom sa pozitivnim elektrodnim materijalom formira ćeliju koja ima minimalan napon od 3V. Iako je elektrooksidacija litijuma jedno elektronski proces, zahvaljujući pomenutim

karakteristikama korišćenje litijuma kao anode rezultuje u ćeliji visoke specifične energije čije karakteristike naravno zavise i od pozitivnog elektrodnog materijala. Glavni problem litijuma je visoka reaktivnost u vodi pa zbog toga ne može da se koristi u vodenom elektrolitu, a termodinamički je nestabilan i u mnogim nevodenim elektrolitima [3, 5]. Istraživanja u oblasti litijumskih baterija počinju 1950 godine kada je otkriveno da je metalni litijum stabilan u brojnim nevodenim elektrolitima kao što su rastopi soli, tečni SO_2 i organski elektroliti kao što je LiClO_4 u propilen karbonatu. Faktor koji dopušta ovu stabilnost litijuma je formiranje površinskog pasivnog sloja ili čvrstog elektrolitnog sloja (*SEI-Solid Electrode Interface*) koji sprečava direktnu hemijsku reakciju između metala litijuma i elektrolita a omogućava prolazak Li^+ jona prilikom pražnjenja ćelije. Poslije toga, komercijalizacija primarne litijum-jonske baterije je uslijedila vrlo brzo kada je Panasonic izbacio na tržište Li/polikarbon-monofluorid $(\text{CF}_x)_n$ primarnu bateriju koja je korišćena za čamce, digitalne satove i Kodak kamere. Radni napon ove baterije je bio 2,5V, oko 2 puta veći od napona vodenih primarnih baterija. Uporedo sa Li/ $(\text{CF}_x)_n$, proizvedene su i brojne druge litijum primarne baterije koje rade na sobnoj temperaturi: litijum/sumpor dioksid (Li/ SO_2), litijum/jod-polivinilpiridin (Li/I(PVP)) i litijum/mangan oksid (Li/ MnO_2) koja se i danas proizvodi. Ovi primarni sistemi su našli veliku primjenu u raznim aplikacijama od vojnih, preko potrošačkih do medicinskih [5-7].

Razvoj sekundarnih litijum-jonskih baterija se pokazao mnogo težim od razvoja primarnih baterija. Istraživanja Exxon Laboratorije (USA) su početkom 1970 godine pokazala da je litijum sposoban da se elektrohemijski ugradi (interkalira) u kristalnu strukturu izvjesnih neorganskih jedinjenja. Klasičan primjer je TiS_2 koji ima slojevit kristalnu strukturu pri čemu se litijumovi joni ugrađuju između slojeva. TiS_2 se pokazao kao pogodan da se koristi kao katodni materijal zajedno sa Li kao anodom u elektrolitu litijumove soli (perhlorat u dioxolanu) jer ima dobru električnu provodljivost i visok kapacitet za Li^+ jone a interkalacija litijumovih jona je brza i reverzibilna pri čemu ne dolazi do značajnih promjena u kristalnoj strukturi materijala. Međutim, sa praktičnog aspekta ovaj sistem se nije pokazao održivim. U procesu pražnjenja je samo jedna čvrsta faza uključena pa termodinamika diktira opadanje naponske krive sa pražnjenjem Li/ TiS_2 ćelije, što je bilo sličnije ponašanju primarnih Zn-C vodenih ćelija nego sekundarnih Ni-Cd ćelija. Međutim, polazeći od otkrića za TiS_2 , veliki broj interkalatnih

jedinjenja je istraživao sa ciljem da se primjene u sekundarnim litijum-jonskim baterijama od kojih su kao pozitivni katodni materijali obećavajući bili vanadijum oksid (V_6O_{13}), molibden disulfid (MoS_2), molibden trisulfid (MoS_3) i niobijum triselenid ($NbSe_3$). Prva sekundarna litijum-jonska ćelija je komercijalizovana 1985 godine u Kanadi (*Moli Energy Corporation of British Columbia*). Ona je bazirana na elektrohemijском kuplovanju Li i MoS u elektrolitu litijumove soli rastvorene u polarnom organskom rastvaraču i bila je poznata kao *MolicelTMI*. Ćelija je imala nominalni napon 1,8V i specifičnu energiju koja je bila 2-3 puta veća od specifične energije Pb akumulatora i Ni-Cd baterije. Životni vijek je bio oko 250 ciklusa. Međutim, poslije dvije godine korišćenja baterija je povučena sa tržišta iz bezbjednosnih razloga. Većina od pomenutih istraživanih katodnih materijala je sintetisana tako da kada se koristi u bateriji sa litijumom je već u napunjenom stanju (materijali ne sadrže litijum). Krajem 1970 godine se istražuju i materijali koji takođe mogu da interkaliraju litijum, $LiCoO_2$ i $LiNiO_2$ kao potencijalni katodni materijali koji se i danas ispituju pri čemu se $LiCoO_2$ koristi kao komercijalni materijal u većini savremenih litijum-jonskih baterija. Ovi materijali, za razliku od prethodnih, sintetišu se u litiranom stanju (ispražnjenom stanju baterije) i stabilni su u vodi i vazduhu a imaju potencijale u delitiranom stanju do 4V u odnosu na litijum. Međutim, problemi koji su usporili pojavu i razvoj sekundarnih Li-jonskih baterija su bili vezani i za korišćenje litijuma kao anode. Prilikom cikliranja metalnog Li kao anode primjećeno je da dolazi do gubitka Li tokom svakog ciklusa kao i da sam proces nije potpuno reverzibilan a i sama upotreba metalnog litijuma kao negativne elektrode sekundarnih ćelija nije bezbedna jer dolazi do pojava građenja dendrita i blokade aktivne mase litijumske anode tokom višestrukog punjenja i pražnjenja. Litijumska elektroda svojim dendritskim rastom postaje suđerasta i velike površine što dovodi do povećane reaktivnosti i sa organskim tečnim elektrolitima. Stvaranje dendrita može dovesti do kratkog spoja usled probijanja separatora i prekida rada same baterije, ali može doći i do otkidanja formiranih dendrita. Dodatno, metalni Li je izuzetno reaktivan sa kiseonikom, azotom i vlagom što ga čini teškim za rukovanje dok je za proizvodnju potrebno korišćenje suve sobe. Rešenje ovih problema je postignuto otkrićem da ugljenični materijali poput grafita, koksa mogu da interkaliraju litijum, pa zamjenom litijuma ovim materijalima izbjegnuto je proces rukovanja sa relativno skupim i vrlo reaktivnim

metalnim litijumom. Korišćenje interkalatnih materijala umjesto Li neizbježno dovodi do smanjenja napona koji je niži za količinu koja odgovara slobodnoj energiji rastvaranja litijuma u elektrodi, ali s obzirom da je njihov napon vrlo blizak metalnom litijumu (0-0.13V u odnosu na Li^+/Li) ugljenični materijali u kombinaciji sa pogodnim pozitivnim interkalatnim materijalom mogu postići napon ćelije od 3V. Sony je 1991 godine plasirao na tržište prvu Li-jonsku sekundarnu bateriju tipa $\text{Li}_x\text{C}_6/\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ koja nije imala metalni litijum kao anodu. Ovaj tip ćelije, koji ima napon skoro 4V i obezbjeđuje vrlo visoku specifičnu energiju od 120-150 Wh/kg (2-3 puta veću od Ni-Cd baterija) i snagu ~ 1000 Wh/kg je i danas najzastupljeniji tip Li-jonske baterije u mnogim prenosnim elektronskim uređajima [3-7].

1.3. Li jonska ćelija: interkalatni procesi

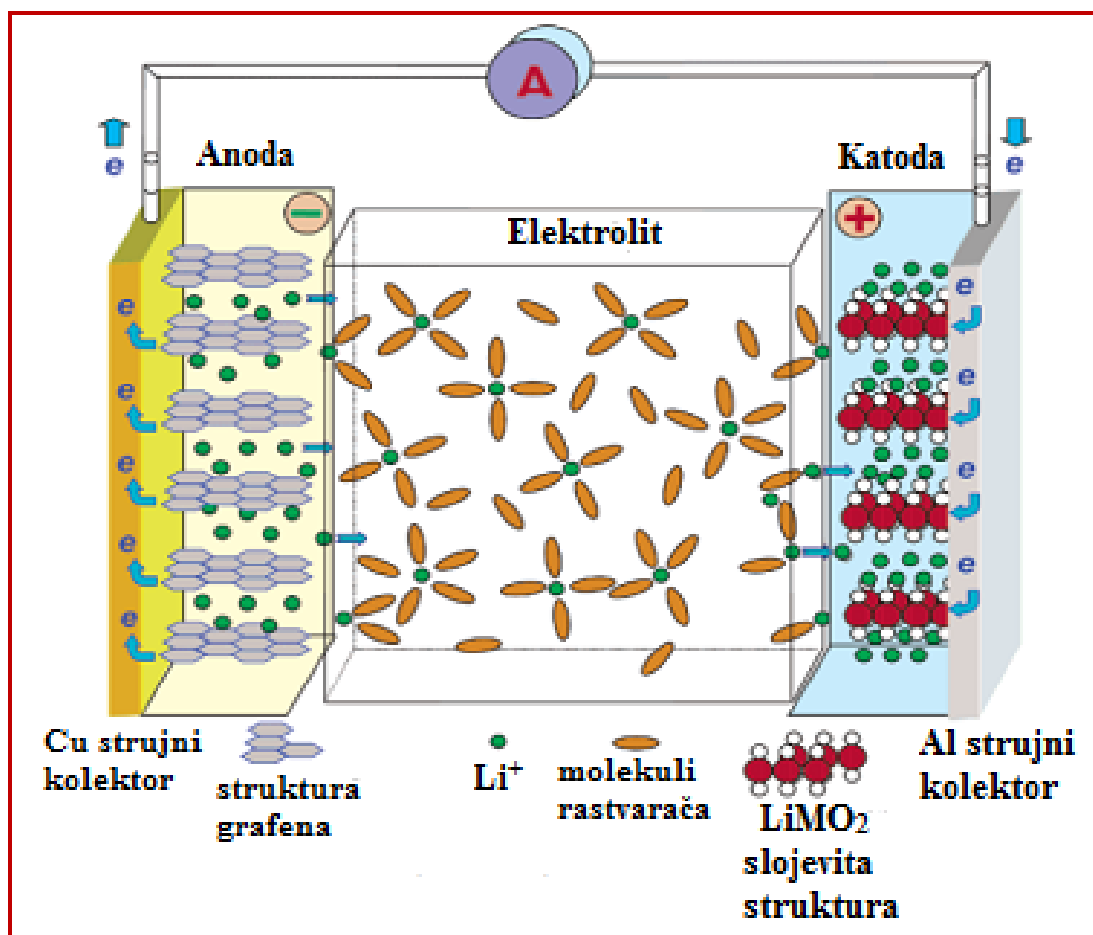
Interkalacija je hemijska ili elektrohemijska reakcija u čvrstom stanju, koju pokazuju čvrsti materijali slojevite kristalografske strukture, kao što su oksidi metala (kobalta, nikla, mangana, Fe...), halkogenidi prelaznih metala (sulfidi, selenidi i teluridi) ili ugljenični materijali kao što je grafit, a sastoji se u ugradnji atoma ili molekula određene vrste između slojeva kristalne rešetke. Pri tome nastaju nova jedinjenja specifičnih kristalografskih i hemijskih osobina, poznata kao interkalatna jedinjenja [8].

Princip rada Li-jonske ćelije zasnovan je na interkalatnoj hemiji (slika 2). Li-jonska ćelija se sastoji od dva interkalatna materijala, nanešena na strujne kolektore, koji predstavljaju negativnu (anodu) i pozitivnu (katodu) elektrodu između kojih se nalazi porozni separator od polietilena ili propilena (da ne bi došlo do kratkog spoja) nakvašen elektrolitom koji omogućava prolazak Li^+ jona. Prilikom punjenja i pražnjenja Li-jonske baterije aktivni materijali Li-jonskih ćelija reverzibilno interkaliraju/deinterkaliraju Li^+ jone u strukturu bez značajnih strukturnih promjena (topotaktičke reakcije). Ukupna reakcija koje se odigraava prilikom ovih procesa može se prikazati jednačinom:



u kojoj HostA označava negativnu a HostB pozitivnu elektrodu. Tokom pražnjenja y Li^+ jona se oslobađa (deinterkalira) iz strukture negativne elektrode (anode) uz njenu

oksidaciju, prolazi kroz elektrolit i umeće se (interkalira) u strukturu pozitivne elektrode (katode) koja se redukuje. Prilikom punjenja baterije proces je obrnut. Dok se Li^+ joni kreću kroz elektrolit sa jedne na drugu elektrodu, elektroni nastali reakcijom $\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$ se kreću kroz spoljašnji, metalni dio kola. Zbog toga, za uspješan rad baterije, materijali moraju imati dobru i elektronsku i jonsku provodljivost. To je otvorilo mogućnost uspješne primjene nanomaterijala u polju Li-jonskih baterija koji zahvaljujući nanodimezijama čestica skraćuju put Li^+ jona i elektrona kroz materijal i na taj način poboljšavaju njegovu jonsku i elektronsku provodljivost.



Slika 2. Princip rada Li-jonske ćelije [9].

Elektodni materijali se nanose na strujne kolektore, metale (obično se koristi Cu u slučaju anodnog a Al u slučaju katodnog materijala) koji ne smiju da reaguju sa interkalatnim materijalom i koji omogućavaju transport elektrona do materijala. Zbog generalno loše elektronske provodnosti većine interkalatnih materijala koji se koriste u Li-jonskim baterijama, prilikom njihovog nanošenja na strujne kolektore dodaje se neki

elektronski provodni materijal velike površine kao što je ugljenično crno (*carbon black*) ili grafit. Stoga, elektrodni materijali su kompleksni kompoziti prahova sastavljeni od aktivnog interkalatnog materijala, provodne faze i polimernog veziva koje se koristi da drži ovu smjesu zajedno i da je poveže sa strujnim kolektorom. Kao vezivo se koristi obično polivinilfluorid (PVDF) ili kopolimer poliviniliden fluorid-heksafluoropropilen (PVDF-HFP) [4, 9-11].

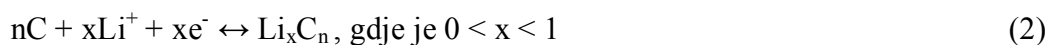
Litijum-jonska ćelija bi trebalo da ispunjava sledeće zahtjeve [10]:

- Reakcija (1) bi trebala da ima veliku promjenu Gibsove slobodne energije (ΔG) da bi se postigao visok napon ćelije.
- Gibsova slobodna energija bi trebala što manje da varira u toku pražnjenja ćelije da bi postignuti napon bio što stabilniji.
- Negativna elektroda Li_xHostA u potpuno napunjenom stanju baterije bi trebala da ima visok oksidacioni potencijal tj. nizak napon u odnosu na metalni litijum, dok pozitivna elektroda, Li_yHostB u potpuno napunjenom stanju baterije trebalo bi da ima mali oksidacioni potencijal tj. visok napon u odnosu na metalni litijum
- Elektrodni materijal ("host" struktura) bi trebali da budu što manje mase i da su sposobni da prime značajnu količinu litijumovih jona (y da ima visoku vrijednost) da bi se obezbjedili visok elektrodni kapacitet izražen u mAh/g.
- Difuzioni koeficijent litijuma, D_{Li} u elektrodnim materijalima trebalo bi da je što je više moguće veći da bi baterija mogla da se brzo puni i prazni.
- Elektrodni materijali bi trebali da budu dobri elektronski provodnici, da su stabilni u čitavom opsegu napona i da ne reaguju sa elektrolitom.
- Opseg napona u kojem je stabilan elektrolit mora da je veći od donje i gornje granice radnog napona.
- Elektrodni materijal mora da trpi minimalne modifikacije u strukturi i minimalne promjene parametara rešetke tokom čitavog opsega y da bi održao dobru reverzibilnost.

- Elektroodni materijal ne bi trebali da budu skupi i toksični.

1.4. Negativni elektroodni materijali u Li-jonskim baterijama

Usled mogućnosti interkalacije i deinterkalacije litijumovih jona, visokog specifičnog kapaciteta i redoks potencijala bliskog litijumu, ugljenični materijali se koriste kao negativni elektroodni materijali u Li-jonskim baterijama, zamjenivši visoko reaktivni i skuplji metalni litijum. Korišćenje ugljenika je povoljno iz dva razloga. Prvo, ugljenik je lako dostupan i jeftin materijal male mase. Drugo, kada se koristi sa oksidom prelaznih metala kao katodnim materijalom daje napon ćelije koji počinje na ~4V u potpuno punom stanju i opadne do ~3V za vrijeme pražnjenja. Reakcije interkalacije /deinterkalacije jona litijuma u/iz ugljeničnog materijala se mogu prikazati jednačinom:



Prve komercijalne baterije su koristile koks, ugljenični amorfni materijal visoke specifične površine. Međutim, industrija se brzo usmjerila ka korišćenju grafita koji daje veći specifični kapacitet sa poboljšanim životom i brzinom cikliranja. Grafit može da ugradi Li do sastava LiC_6 što odgovara vrlo visokom teorijskom kapacitetu od 372 mAh g^{-1} , dok je na primer koks sposoban da primi samo polovinu Li^+ jona (do sastava $Li_{0.5}C_6$). U prvom interkalatnom ciklusu grafita, mjereni kapacitet je veći od onoga koji odgovara LiC_6 i veći je od sledećeg ciklusa. Razlog tome je što za vrijeme litijacije grafita elektrolit podliježe djelimičnom razlaganju koje je vezano za širenje i eksfolijaciju grafita. Produkti razlaganja su adsorbovani na grafitu formirajući pasivni površinski film koji inhibira dalje razlaganja elektrolita. Koks elektroda, mada ima manji kapacitet od grafita, je manje osjetljivija na prirodu elektrolita (manji ireverzibilni kapacitet) i dopušta korišćenje elektrolita velike provodljivosti [3]. Na primjer, grafit ne može da se koristi u propilen karbonatu koji ima nisku temperaturu topljenja (omogućava rad na niskim temperaturama) jer dolazi kako do eksfolijacije grafita i drastičnog razlaganja elektrolita što prouzrokuje ogroman ireverzibilan a mali reverzibilni kapacitet tako i do izdvajanja gasa-propilena koji je potencijalno eksplozivn [12].

Većina litijum-jonskih ćelija koristi grafit kao anodni materijal zbog istaknutih prednosti kao što su ravan i nizak interval napona, visok teorijski kapacitet i niska

cijena. Međutim, dva glavna ograničenja u primjeni grafita kao anode su: i) širenje i skupljanje zapremine za vrijeme interkalacije i deinterkalacije litijuma koja otežava rad grafitnih čestica prouzrokujući pukotine ("krakove") koji mogu da dovedu do gubitka električnog kontakta između čestica i smanjenja kapaciteta, ii) bezbjednost koja potiče od formiranja dendrita litijuma za vrijeme procesa prepunjavanja usled niskog potencijala interkalacije litijuma grafitne elektrode koji dostiže skoro 0 V u odnosu na Li^+/Li [12-14]. Zbog toga, fundamentalna istraživanja su usmjerena ka razvoju i drugih, alternativnih materijala. Lake metalne legure, Li_xM ($\text{M}=\text{Sn}, \text{Sb}, \text{Al}, \text{As} \dots$) su vrlo atraktivne kao anodne elektrode usled činjenice da imaju veći specifični i volumetrijski kapacitet od LiC_6 . Međutim, glavni problem je što tokom interkalacije/deinterkalacije Li^+ jona dolazi do značajne promjene zapremine koja dovodi do brzog pada kapaciteta [15-17]. Sličan problem je i u slučaju korišćenja silicijuma kao negativne elektrode koji ima vrlo visok teorijski kapacitet od čak 4200 mAhg^{-1} i nizak potencijala u odnosu na litijum. Pобољшanje njihove ciklabilnosti je postignuto pravljenjem kompozita sa grafitom ili sintezom "jezgro-omotač" SiC struktura [18,19]. Literaturni podaci ukazuju da su materijali bazirani na oksidima titanijuma obećavajući alternativni anodni materijali usled prednosti u odnosu na ugljenične materijale u pogledu bezbjednosti, cijene i toksičnosti. Relativno visok potencijal interkalacije/deinterkalacije litijuma čini elektrode bazirane na Ti mnogo bezbjednije u radu sa elektrolitom u poređenju sa grafitom. Dva materijala su najviše istraživani: TiO_2 [20-24] i $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [25-27].

1.4.1. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spinel

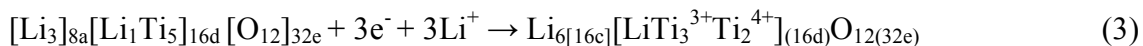
Spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ se smatra jedan od budućih anodnih materijala nove generacije Li-jonskih baterija u automobilske industriji, prije svega zbog cijene, bezbjednosti i ekološke prihvatljivosti. Jedna od njegovih najvećih prednosti je dobra reverzibilnost bez strukturnih promjena ("zero strain material") u toku procesa punjenja/pražnjenja pošto se smatra da je pad kapaciteta uglavnom uslovljen promjenom parametara elementarne ćelije tokom cikliranja. Naime, interkalacija Li u polaznu fazu $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ do potpuno litirane faze $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ praktično ne dovodi do promjene u parametrima kristalne rešetke ($\sim 0,2\%$) što omogućava dug ciklični život ovoga materijala. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ pokazuje stabilan radni napon koji odgovara potencijalu oko 1,5 V u odnosu na Li^+/Li što je iznad redukcionog potencijala većine organskih elektrolita pa se postiže

visoka bezbednost u radu sa organskim elektrolitom. Visoka bezbednost i odlična ciklabilnost favorizuju $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ u odnosu na komercijalnu ugljenik/grafit anodu. Nažalost, elektronska provodljivost $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ karakterisana praznim Ti 3d stanjima sa energetskim procepom od oko 2-3eV daje izolacioni karakter ovom materijalu i ograničava njegov rad na većim strujama punjenja/pražnjenja [25-27].

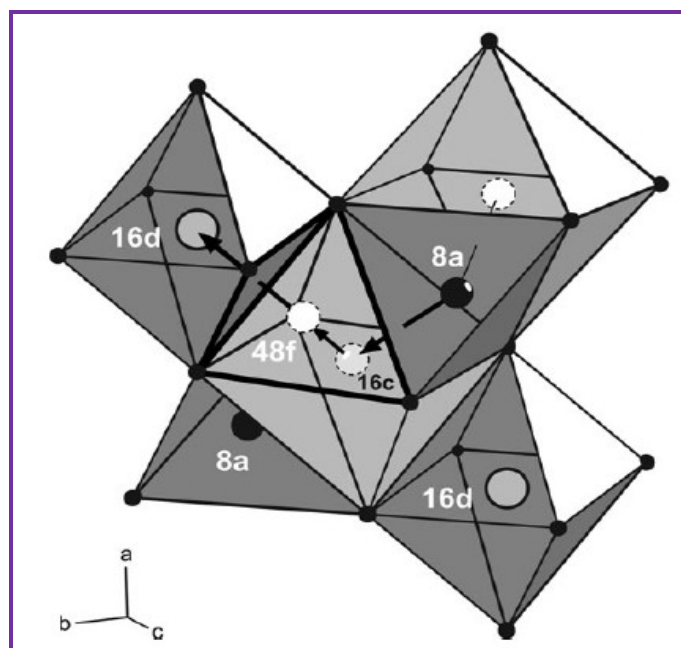
1.4.1.1. Struktura i elektrohemijsko ponašanje $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

Struktura spinela $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (slika 3) pripada $Fd\bar{3}m$ prostornoj grupi (parametar ćelije $a \sim 8,36 \text{ \AA}$) u kojoj su 32e pozicije okupirane kiseoničnim atomima, 5/6 od oktaedarsko kordinisanih 16d pozicija su okupirane četvorovalentnim Ti atomima ($3d^0$) a ostatak od 16d pozicija su zauzete Li atomima i čine stabilnu $[\text{Li}_1\text{Ti}_5]_{16d}\text{O}_{12}$ mrežu. Sva energetski favorizovana tetraedarska 8a mjesta su okupirana ostalim elektrohemijski aktivnim Li^+ jonima dok su oktaedarska (16c) mjesta prazna. Dakle, struktura $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ se može predstaviti kao $[\text{Li}_3]_{8a}[\text{Li}_1\text{Ti}_5]_{16d}[\text{O}_{12}]_{32e}$ (slika 4a). Litijacija vodi do zauzimanja svih oktaedarskih 16c pozicija i pražnjenja tetraedarskih 8a pozicija (Li smješteni u 8a se transportuju do 16c) rezultujući u konačnom sastavu $[\text{Li}_6]_{16c}[\text{Li}_1\text{Ti}_5]_{16d}[\text{O}_{12}]_{32e}$ (slika 4b). Smatra se da je difuzioni put litijuma za vrijeme interkalacije na sobnoj tempertauri 8a-16c-8a ili 8a-16c-48f-16d (slika 3).

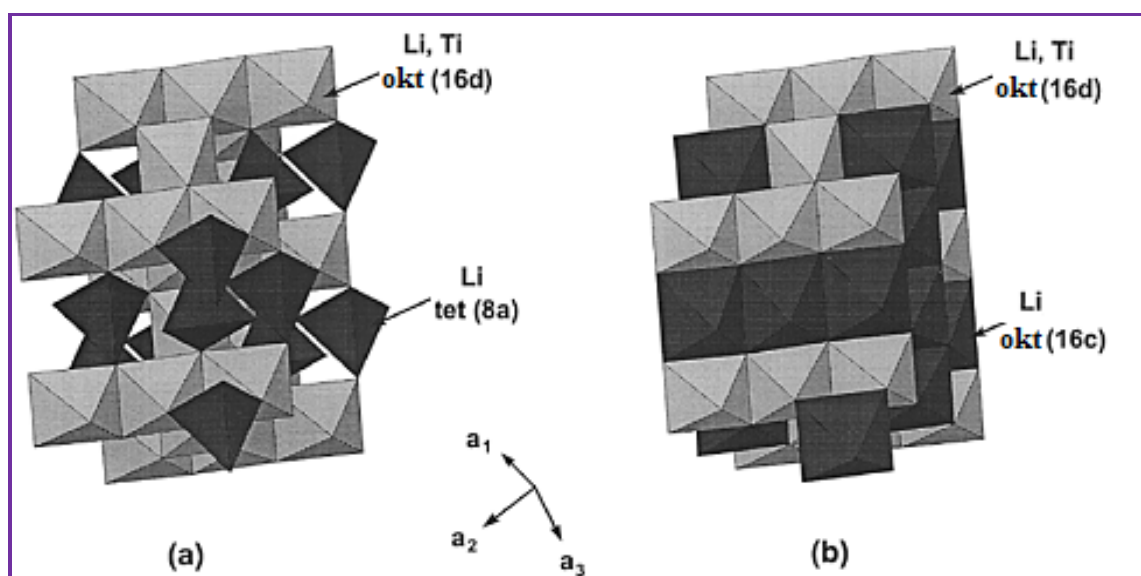
Ukupan kapacitet ugradnje Li je ograničen brojem slobodnih oktaedarskih pozicija. Pošto je broj oktaedarskih mjesta (16c) dvostruko veći od tetraedarskih (8a) a već 3mol Li^+ u toku interkalacije se transportuju od 8a do 16c, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ u slobodnim oktaedarskim pozicijama može da smjesti 3 Li^+ jona po jediničnoj ćeliji bez značajne promjene jediničnog parametra ćelije. Stoga, mehanizam Li interkalacije se može prikazati jednačinom 3:



Primanje 3mol Li^+ u toku procesa interkalacije $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (pražnjenje Li/ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ baterije) odgovara specifičnom teorijskom kapacitetu od 175 mAhg^{-1} . Fazni prelaz $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (spinel kubne strukture) u $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (kubna struktura tipa NaCl) (slika 4) koji se pri tome dešava je praćen zanemarljivom promjenom zapremine od samo 0,2% što se ogleda u promjeni parametra ćelije od $8,3595 \text{ \AA}$ do $8,3538 \text{ \AA}$ [25-30].

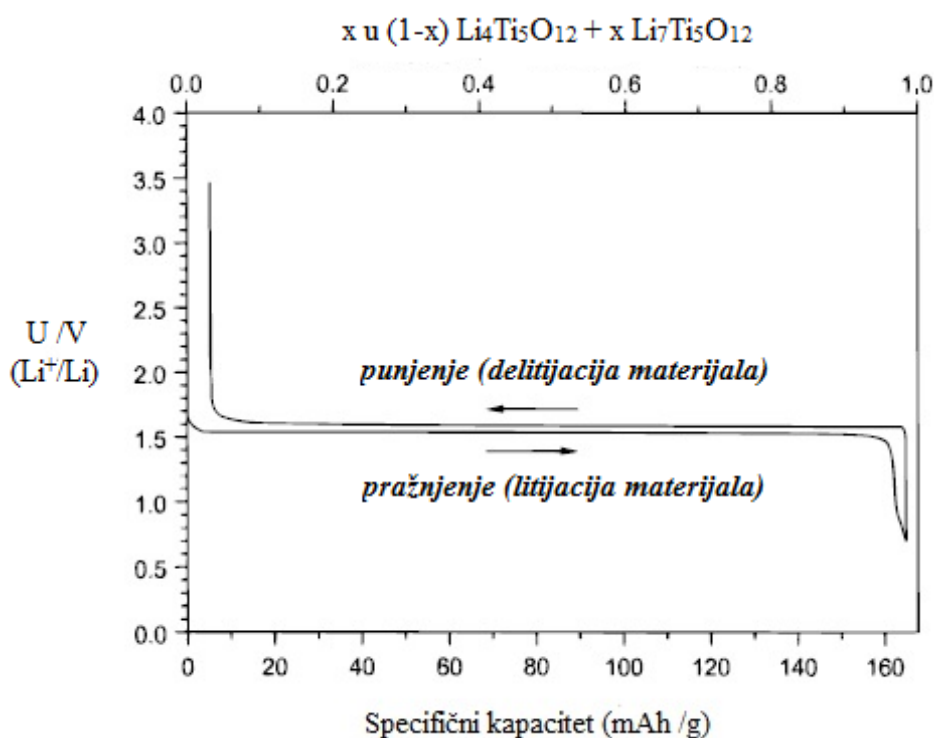


Slika 3. Kristalna struktura $\text{Li}_{8a}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]_{16d}\text{O}_4$ (prostorna grupa $Fd\bar{3}m$). Sivi $\circ$ -Ti joni, crni $\bullet$ – Li^+ joni, isprekidani $\circ$ - privremeno okupirana mjesta. Strelice označavaju mogući put Li^+ jona [28].



Slika 4. Kristalna kubna struktura: **a)** $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (spinel) i **b)** $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (struktura tipa "NaCl") [29].

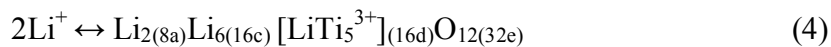
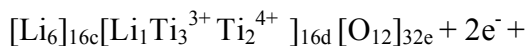
Tipične krive punjenja i pražnjenja $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ testiranog u elektrohemijskoj ćeliji u organskom elektrolitu u odnosu na Li^+/Li su prikazane na slici 5 [29]. Plato punjenja i pražnjenja na potencijalu oko 1,5 V u odnosu na Li^+/Li odgovara postojanju dvije faze $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [25,29]. Količina naelektrisanja koja odgovara teorijskom kapacitetu od 175 mAhg^{-1} je obično iskorišćenja prilikom pražnjenja do 1V ili pak do 0,6V (strm je pad krivih u tim intervalima pa i nema neke razlike). Prema jednačini 3 to odgovara redukciji samo $3/5 \text{ Ti}^{4+}$ do Ti^{3+} stanja dok druga dva Ti atoma ostaju četvorovalentna što ukazuje da struktura $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ može da ugradi još dodatna 2 mola Li ukoliko bi bilo slobodnih pozicija.



Slika 5. Tipične krive punjenja i pražnjenja spinela $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [29].

Ge i drugi [30] su pokazali da $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ može da primi još dva mola Li na tetraedarskim pozicijama koji ostanu slobodni tokom pražnjenja usled prelaska litijuma u oktaedarske položaje ističući da se taj proces dešava na potencijalima manjim od 0,6 V. Naime, u toku pražnjenja do 0,6V prema jednačini 3 oktaedarska mjesta su popunjena ali 3 tetraedarska mjesta u kojima su bili Li^+ joni ostaju prazna, tako da se ona popunjavaju daljim pražnjenjem ispod 0,6V. Međutim, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nema dovoljan broj Ti^{4+} jona koji bi primili elektrone pa je teorijski kapacitet ograničen brojem

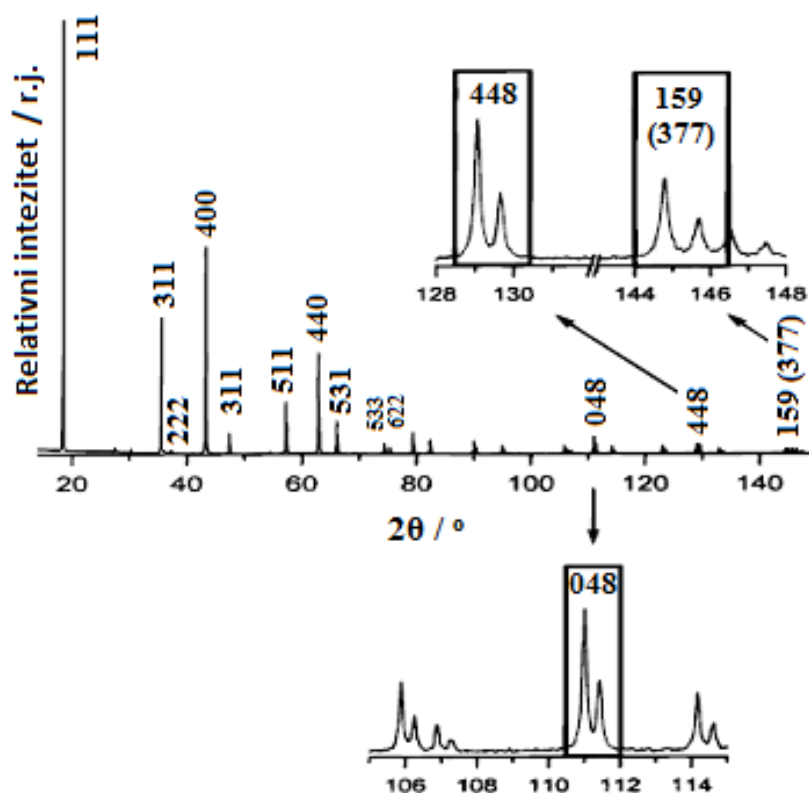
Ti⁴⁺ jona i u opsegu od 0,6 do 0,01 V (Li⁺/Li) spinel može dodatno ugraditi 2 mola litijuma prema jednačini 4.



Ukupna količina litijuma koja može da se interkalira u Li₄Ti₅O₁₂ tokom pražnjenja od 2,5 V do 0,01 V (Li⁺/Li) je 5 mola i to odgovara teorijskom kapacitetu od 293 mAhg⁻¹. Li₄Ti₅O₁₂ [30] je pokazao reverzibilnu ugradnju Li tokom cikliranja u čitavom intervalu 2,5- 0,01 V, bez pada kapaciteta tokom 100 ciklusa. Pražnjenje ispod 0,6 V daje veći reverzibilni kapacitet aktivnog materijala i veći radni napon za Li-jonske baterije koje koriste Li₄Ti₅O₁₂ kao negativnu elektrodu ali s obzirom da smanjenje napona do 0.01V treba izbjegnuti iz praktičnih razloga, eksperimentalna ispitivanja Li₄Ti₅O₁₂ se odnose uglavnom na napone od 2,5 do 1 V ili ređe do 0,5V pa se i teorijski kapacitet ovoga spinela računa da je 175 mAhg⁻¹.

Ekseprimentalno dobijene galvanostatske krive jasno ukazuju na postojanje dvije faze tokom procesa punjenja i pražnjenja. Pošto su vrlo male promjene parametra rešetke za obje faze (skoro ista vrijednost parametra u okviru eksperimentalne greške) brza identifikacija Li₇Ti₅O₁₂ tokom punjenja/pražnjenja pomoću difrakcije x zraka na manjim uglovima nije moguća [25,29,30]. Ohzuku i drugi [25] su snimili difraktograme (< 2θ = 100°) u toku interkalacije Li₄Ti₅O₁₂ i pokazali da ne dolazi do promjene položaja refleksija ali su zapazili promjenu odnosa inteziteta na uglovima većim od 70°(2θ). Naime, tokom litijacije odnos inteziteta refleksija (533) i (622) pozicionirane na uglovima 2θ= 75° i 2θ= 76° (I₅₃₃/I₆₂₂) se smanjuje od vrijednosti ~1 za spinelnu Li₄Ti₅O₁₂ fazu do vrijednosti manje od 1 za litiranu fazu, i obrnuto tokom deinterkalacije. To je pripisano opisanom kretanju litijumovih jona prikazanom jednačinom 3. Postojanje Li₇Ti₅O₁₂ faze, Scharner i drugi [29] su identifikovali rendgenskom difrakcijom ali na vrlo visokim uglovima refleksije. Ovi autori su pokazali da se u intervalu od 110° do 147° (2θ) difraktogrami Li₄Ti₅O₁₂ i litirane Li₇Ti₅O₁₂ faze razlikuju i u položajima refleksija. Posmatrali su kako se mjenjaju položaji i inteziteti refleksija (048), (448) i (159) difraktograma Li₄Ti₅O₁₂, pozicionirani na 111° (2θ), 129° (2θ) i 144.8° (2θ), redom, tokom interkalacije litijuma (slika 6). Sa porastom

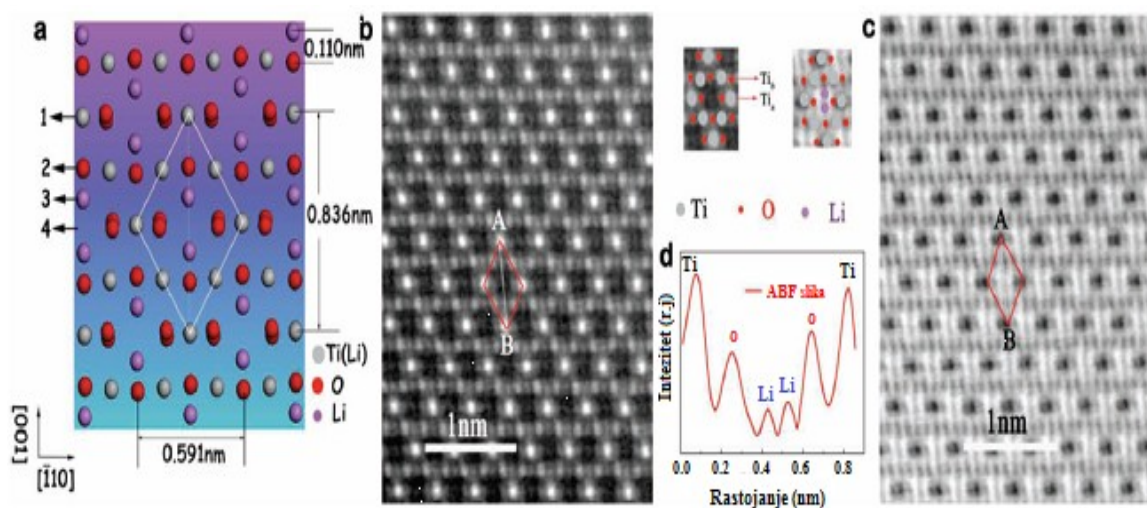
koncentracije interkaliranog litijuma ($0 < x < 1$) inteziteti ovih refleksija se smanjuju do potpunog nestajanja pri potpuno litiranoj fazi. Pri koncentracijama litijuma većim od 0,2 ($x < 0,2$) dolazi do pojave novih refleksija pomjerenih prema većim uglovima u odnosu na posmatrane i njihov intezitet raste sa interkalacijom. Pri potpuno litiranoj fazi, $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ broj refleksija pri visokim uglovima je isti u odnosu na $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ samo su njihovi položaji različiti tj. pomjereni prema većim uglovima. Ritveldovim utačnjavanjem određen je fazni sastav u toku interkalacije za svaku količinu ugrađenog Li. Parametri utačnjavanja se neznatno mijenjaju što je i očekivano usled malog faktora rasejanja Li^+ u poređenju sa Ti^{4+} i O^{2-} jonima, dok izračunata količina svake faze zavisi linearno od količine ugrađenog litijuma što se slaže sa pretpostavkom o postojanju dvije faze koje se direktno konvertuju jedna u drugu interkalacijom i deinterkalacijom litijuma.



Slika 6. Difraktogram $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ sintetisanog od anatasa TiO_2 (A) i Li_2CO_3 na 850°C . Mala refleksija od 27° (2θ) se pripisuje maloj količini rutila TiO_2 (R). Uvećani dijelovi su položaji refleksija (048), (448) i (159) koji su korišćeni za karakterizaciju formiranja druge faze tokom interkalacije Li u $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [29].

Postojanje dvije faze $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ u interkalatnim procesima spinela potvrđeno je Skanirajućom transmisijom elektronskom mikroskopijom (*mikroskopijom tamnog polja pod visokim uglovima - HAADF i mikroskopijom svijetlog polja-ABF*) [32] i NMR spektroskopijom [33,34]. STEM omogućava da se vizualizuje struktura spinela $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, kao i njegove litirane faze, na atomskom nivou što je vrlo značajno u cilju rasvjetljavanja mehanizma skladištenja i migracije litijumovih jona u toku rada $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ kao anodnog materijala Li-jonske baterije. Zanimljivo zapažanje na osnovu STEM je da postoji nepravilno atomsko uređenje u površinskom sloju ($\sim 2\text{nm}$ debljine) kako kod $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ tako i litirane faze u odnosu na pravilnu uređenost atoma u unutrašnjost faze.

Na slici 7a je prikazan raspored atoma u kristalnoj rešetki spinela $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ duž (110) pravca. HAADF STEM slike $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (slika 7b) i ABF STEM slike (slika 7c) jasno pokazuju različite kolone sastavnih atoma.

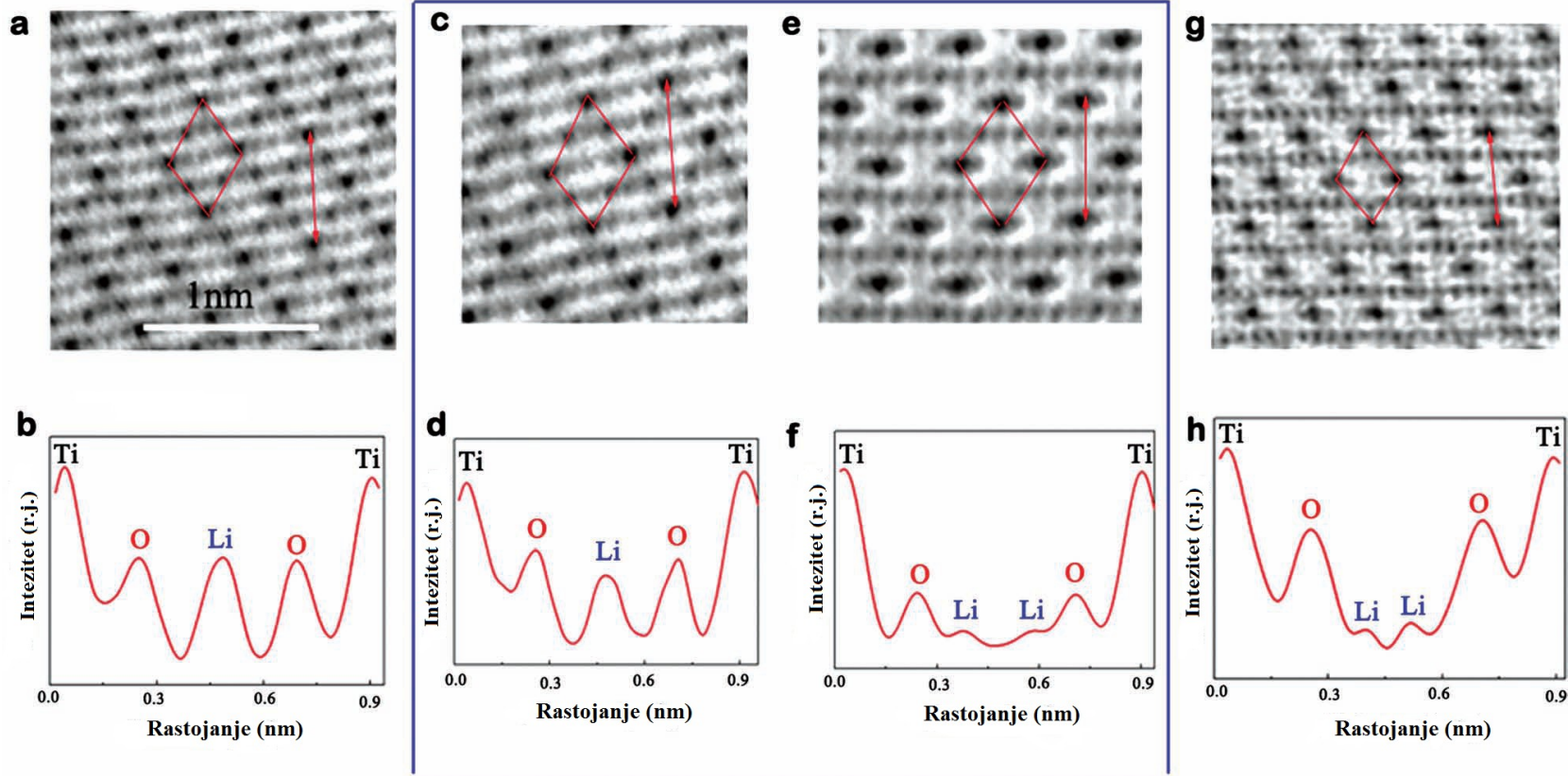


Slika 7. Kristalna rešetka i STEM slike $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ duž ravni [110] ose. **a)** Šema rešetke za $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; 1,2,3 i 4 označavaju položaje atoma duž posmatranog pravca koji odgovaraju 16d, 32e, 8a i 16c (vakancije) položajima u $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ rešetki. **b,c)** uvećane HAADF (b) i ABF (c) STEM slike $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. **d)** odgovarajući profil AFM pri čemu je kontrast tamnih tačaka konvertovan u prikazane pikove [32].

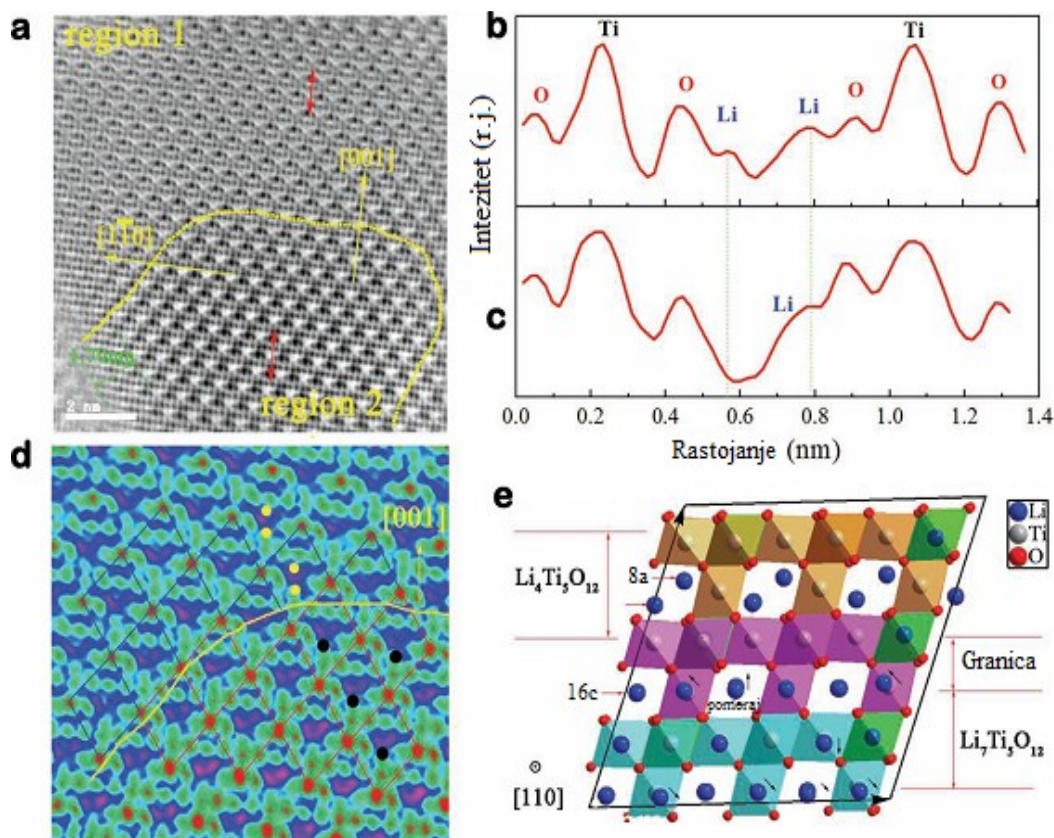
Izgrađivačka jedinica koja se ponavlja na STEM slikama (crveni četvorugao) se poklapa sa prikazanim rasporedom atoma na slici 7a (bijeli četvorougao) ukazujući da se pomoću STEM jasno vide 32e pozicije okupirane atomima kiseonika i 16d pozicije

okupirane atomima Ti (gornji ugao slike 7b i 7c). Različiti kontrasti ukazuju na postojanje dvije kolone Ti atoma: jednu čine atomi Ti sa dužim međusobnim rastojanjem duž ($\bar{1}10$) pravca (intenzivnije bijele tačke – strelica Ti_a) a drugu čine Ti atomi sa kraćim međusobnim rastojanjem (slabijeg inteziteta bijele boje- strelica Ti_b). Sadržaj Ti je ugrubo dva puta veći u Ti_a koloni u odnosu na Ti_b dajući slučajnu raspodjelu 16d Li^+ jona kada se posmatraju duž (110) pravca. Li^+ joni koji zauzimaju 8a pozicije se mogu vidjeti pomoću ABF STEM slike (gornji ugao slike 7c). Međusobno rastojanje između Li atoma dobijeno na ABF slikama je nešto manje u odnosu na rastojanja u rešetci posmatrano duž (110) pravca prikazana na slici 7a i dobijeno takođe da osnovu simuliranih slika TEMa. Dva pika koja potiču od Li^+ jona dobijeni konvertovanjem ABF slika (slika 7d) ukazuje na različitost Li^+ jona u 8a pozicijama.

STEM sa AFM detekcijom omogućava da se vizuelno posmatra formiranje $Li_7Ti_5O_{12}$ faze tokom interkalacije litijuma u spinel $Li_4Ti_5O_{12}$. Na slici 8 su prikazane AFM STEM slike i odgovarajući linijski profili različitih litiranih/delitiranih faza. Jasno je pokazano da u potpuno litiranoj $Li_4Ti_5O_{12}$ elektrodi (pražnjenje do 1V) nema pojave dva pika Li nego samo jednog (slika 8b) što odgovara migraciji Li^+ jona u oktaedarske pozicije. Na slici 8c-f su pokazane AFMSTM slike djelimično delitirane faze pri čemu se jasno vide postojanje i $Li_4Ti_5O_{12}$ (slika 8e,f) i $Li_7Ti_5O_{12}$ faze (slika 8c,d). Za tačnu trajektoriju migracije Li^+ jona neophodna je neka dinamička pogodna tehnika. Pored direktne vizualizacije postojanja $Li_4Ti_5O_{12}$ i $Li_7Ti_5O_{12}$ faze, mikroskopija visoke rezolucije omogućava da se jasno vidi i granica između ove dvije faze u djelimično litiranom $Li_4Ti_5O_{12}$ spinelu (slika 9), kako u površinskom tako i u unutrašnjom regionu. Žuta linija prikazana na slici 9 označava oštru faznu granicu koja jasno razdvaja domene postojanja $Li_4Ti_5O_{12}$ i $Li_7Ti_5O_{12}$ faze što je potvrđeno teorijskim proračunima (slika 9e). Računima je pokazano da su kolone Ti i O u blizini fazne granice iste kao i u $Li_4Ti_5O_{12}$, dok postoji izraženo pomjeranje oko 0,30 Å Li^+ jona od 16c položaja (tačka 4 na slici 7a) prema faznoj granici u $Li_7Ti_5O_{12}$ regionu. U oblasti $Li_7Ti_5O_{12}$ dvofaznog sistema (region 2 na slici 9) je takođe zapaženo da postoji kontrast između atoma kiseonika što je pripisano distorziji Ti-O veze u oktaedrima kao rezultat viška elektrona u d orbitalama titanijuma prilikom interkalacije i/ili energetskim efektima prouzrokovanim preraspodjelom Li na faznoj granici [32].



Slika 8. STEM ABF slike koje prate interkalaciju/deinterkalaciju Li^+ jona u/iz $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ duž ravni (110) ose. ABF slike sa odgovarajućim linijskim profilima različitih litiranih/delitriranih stanja $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$: a),b) ispražnjen $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ do 1 V; c-f) punjenje koje odgovara kapacitetu 85 mAhg^{-1} ; g,h) punjenje do 2.2 V , pri brzini cikliranja od C/20 [32].



Slika 9. Struktura hemijski litiranog $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ uzorka sa ~ 0.15 mol Li po jediničnoj formuli duž (110) pravca. **a)** ABF slika u blizini granice površine između $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ faze (region1) i $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ faze (region2). Žuta linija ukazuje na granicu posmatranih faza. **b)** ABF linijski profil regiona 1 **c)** ABF linijski profil regiona 2 **d)** ABF slika u boji u blizini granice faza gdje su $8a$ Li^+ pozicije i $16c$ Li pozicije označene žutim i crnim krugovima, redom **e)** Relaksirana međugranična struktura simulirana DFT računima gdje su Li_{16d} -O oktaedri pokazani zelenom bojom. Značajno pomjeranje Li_{16c}^+ u $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ regionu je označeno crnim strelicama [32].

1.4.1.2. Uticaj načina i uslova sinteze na elektrohemijsko ponašanje $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

Glavni problem u primjeni $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ kao elektrodnog materijala je vrlo loša elektronska provodljivost ($< 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ na sobnoj temperaturi) [27] koja ograničava njegovo maksimalno iskorišćenje usled nemogućnosti elektrona da se lako transportuju kroz materijal. U cilju dobijanja što boljeg elektrohemijskog ponašanja spinela $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ mnoge sinteze su predložene u literaturi. To su najčešće: reakcija u čvrstom stanju [35-41], mehanohemijska aktivacija [41,42], sol-gel [43-46], metoda sagorevanja gela [46-48], hidrotermalna (HT) [49-56], mikrotalasna/hidrotermalna metoda [57]. Od načina i uslova sinteze zavisi kolika će biti veličina čestica i morfologija sintetisanog

materijala što igra ključnu ulogu u kinetici interkalacije/deinterkalacije Li^+ jona i cikličnosti materijala. Sinteze $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ su bazirane na dva postupka koja imaju za cilj da prevaziđu lošu provodljivost i poboljšaju elektrohemijske performanse materijala. Jedan je sinteza nanostrukturnog $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spinela sa raznovrsnim morfologijama. Nanostrukture olakšavaju transport jona i elektrona redukujući difuzioni put litijuma i na taj način poboljšavaju kinetiku interkalacije litijuma obezbjeđujući veliku kontaktnu površinu elektroda/elektrolit. Drugi proces je povećanje elektronske provodljivosti površinskom modifikacijom $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ materijala sa provodnim vrstama (najčešće ugljenikom) ili procesom dopiranja sa različitim jonima na Li, Ti ili O pozicije [27].

i) Kontrola morfologije i veličine LTO čestica

Dobro je poznato da kraći difuzioni put za Li^+ jone i elektrone ostvaren nanočesticama poboljšava elektrohemijske performanse elektrodnih materijala, naročito na visokim strujama punjenja/praznjenja [58]. Raznim postupcima su dobijene različite vrste morfologija nanostrukturnih $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ materijala kao što su nanočestice [59,60], šuplje sfere [52] i nanožice/nanotube [50,61] koje imaju odlučujuću ulogu u brzini kinetike interkalacije Li^+ jona i održavanju kapaciteta materijala tokom cikliranja.

Nanočestice

Reakcija u čvrstom stanju [35,36,42] je zbog jednostavnosti tradicionalno usvojena za sintezu $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ materijala. Mješanjem TiO_2 i Li soli kao reaktanata u odgovarajućem molskom odnosu i žarenjem date smješe na visokim temperaturama dobijaju se velike čestice na mikroskali. Pored značajnog utroška energije i vremena ovog načina sinteze, nemogućnost kontrolisanja veličine čestica, morfologije, stehiometrije faza i homogenosti vodi do ograničenih elektrohemijskih performansi spinela. Zbog toga su razvijane metode bazirane na "mekoj" hemiji (najčešće sol-gel) [43-45] i topljenim solima [60,62] koje pružaju velike mogućnosti u dobijanju nanočestica $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Sol-gel u poređenju sa reakcijom u čvrstom stanju je metoda koja omogućava bolju homogenizaciju polaznih materijala (prekursori izmješani na molekulskom nivou), znatno nižu temperaturu termičkog tretmana i dobijanje čestica submikronske veličine sa dobrom stehiometrijskom kontrolom, što rezultuje i u boljem elektrohemijskom ponašanju materijala. Međutim, kao niskotemperaturna metoda

teško daje optimalnu kristaličnost rezultujućih čestica koja je potrebna za cikličnu stabilnost elektrodnog materijala. Pored toga, sirovi materijali koji se koriste u sintezi obično uključuju organsku kiselinu koja ima visoku cijenu što je nepodobno za praktičnu primjenu [27,43,44]. Metoda topljene soli je razvijena kao jednostavna metoda da se pripreme visoko kristalične $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanočestice. Fluks topljene soli omogućava reakciju na granici tečnost/čvrsto obezbjeđujući visoko efektivnu reakcionu površinu koja ubrzava rast $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ za relativno kratko vrijeme. Cheng i dr. [60] su koristili topljenu so LiCl kao visokotemperaturni fluks (rastvarač) sa TiO_2 i Li_2CO_3 kao reaktantima (visok molski odnos topljene soli prema $\text{TiO}_2 \sim 16$) za pripremu visoko kristaličnih nanočestica $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ sa uskom raspodjelom čestica od 100nm. Pokazano je da količina topljene metalne soli prema reaktantima i vrijeme toplotnog tretmana predstavljaju primarne faktore u kontroli veličine čestice dajući $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanočestice sa kapacitetom pražnjenja od 159 mAhg^{-1} . Hibridni elektrohemijski superkondenzator koristeći ovako dobijeni nanočestični $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ materijal kao negativnu elektrodu u kombinaciji sa aktivnim ugljem kao pozitivnom elektrodom je pokazao mnogo bolje elektrohemijsko ponašanje od $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dobijenog reakcijom u čvrstom stanju. Bai i dr. [62] su koristeći smjesu LiCl i KCl (mali molski odnos topljenih soli prema reaktantu ~ 2) sintetisali mikrostrukture $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ koje daju uniformnu morfologiju i pokazuju odličnu difuzivnost za Li^+ jone. Ovaj materijal, koji nije čisto fazni i koji nije nanostrukturiran, zahvaljujući uniformnoj morfologiji je pokazao visok početni kapacitet pražnjenja od 169 mAhg^{-1} , efikasnost punjenja/pražnjenja od 94% pri brzini od 0,2C i dobre elektrohemijske performanse od 0,2C do 5C, bolje od fazno čistog $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ materijala dobijenog pri istim uslovima reakcijom u čvrstom stanju. Međutim, i pored dobrih elektrohemisjskih performansi, nedostatak ove metode je neizbježno stvaranje nečistoća usled korišćenja topljene soli.

Mikrotalasna metoda je relativno nov način za sintezu nanočestičnog spinela $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Prilikom sinteze uzorak apsorbuje mikrotalasnu energiju pa se u kratkom vremenskom intervalu postiže uniformno (visok prodor MT zračenja) i brzo zagrijavanje na temperaturama znatno nižim od temperatura koje se zahtjevaju prilikom zagrijavanja u klasičnim pećima, što predstavlja značajnu uštedu vremena i energije od tradicionalnih metoda. Lakoća ove metode je obično kompenzovana problemima fazne čistoće i kristaličnosti. Li i dr. [63] su dobili čiste $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanočestice veličine od

40-50nm koje pokazuju visok kapacitet pražnjenja (162 mAhg^{-1} na $0,1 \text{ mAcm}^{-2}$ i 144 mAhg^{-1} na $0,4 \text{ mAcm}^{-2}$) sa dobrom stabilnošću u toku 20 ciklusa punjenja/pražnjenja (zadržavanje kapaciteta je 94% i 96%, redom).

Uprkos uniformnoj morfologiji i uskoj raspodjeli čestica koje se mogu postići različitim načinima sinteze, zajednički problem koji se susreće kod nanočestica je njihova aglomeracija koja u toku rada elektrodnog materijala sprečava prodiranje elektrolita u elektrohemijski aktivne čestice. Stoga, priprema dobro dispergovanih nanočestica formiranjem porozne strukture može ublažiti stepen aglomeracije. Metoda sagorjevanja gela [47,48] je efikasan način za sintezu poroznih struktura koja nudi niz prednosti u odnosu i na reakciju u čvrstom stanju i sol gel metodu a to su jednostavnost sinteze, nisko-temperatursko kalcinisanje, jeftine sirove materijale i dobre elektrohemijske performanse na visokim strujama punjenja/pražnjenja. Glicin-nitratnim postupkom [48] je sintetisan nanokristalni $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ sa pahuljastom morfologijom i poroznom strukturom u kojoj je povezana porozna mrežna struktura sastavljena od nanočestica dimenzija od 20-50 nm. Na taj način nanočestice omogućuju kratak put Li^+ jonima a poroznost strukture omogućuje dobru dostupnost elektrolita u aktivnom materijalu. Kao posledica toga materijal je pokazao odličan kapacitet od 170 mAhg^{-1} na 0,5C zadržavajući odlične kapacitete od 140 mAhg^{-1} i 70 mAhg^{-1} pri brzinama cikliranja od 10C i 100C, redom.

Nedavno je pručavan uticaj sinteze na elektrohemijske performanse $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [46] tako što su poređena tri različita postupka sinteze: reakcija u čvrstom stanju, sol gel metoda i metoda sagorjevanja gela, koristeći isti izvor Ti i iste eksperimentalne uslove u cilju efikasnijih poređenja. Pokazano je da čistoća, veličina, aglomeracija čestica i specifična površina jako zavise od načina sinteze i određuju elektrohemijsko ponašanje $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Sol-gel sintetisani prah je pokazao najbolje elektrohemijsko ponašanje uključujući kulonski kapacitet (146 mAhg^{-1} pri brzini od 0,2C), njegovu stabilnost sa brojem ciklusa (>90% od od polaznog kapaciteta poslije 50 ciklusa punjenja/pražnjenja) i podnošenje visokih struja punjenja i pražnjenja. Razlog tome je najmanja veličina čestica (~300nm), najniži stepen aglomeracije, najveća homogenost, najveća specifična površina i najveća čistoća faznog sastava dobijena sol-gel metodom.

Šuplje strukture

Sinteza šupljih mikrosfera izgrađena od nanojedinica se generalno smatra [64-68] idealna struktura za brz transport jona i elektrona u litijum-jonskim baterijama visokih performansi usled kratkog difuzionog puta, velike specifične površine i dobre stabilnosti. Jedna od načina dobijanja šupljih, poroznih $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanostruktura je korišćenje podloge u toku sinteze [64-66]. Modifikovane ugljenične čestice, usled visoke termalne stabilnosti i jednostavnosti pripreme njihove modifikacije, su se pokazale kao efikasna podloga, koja se lako uklanja prilikom dobijanja $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ žarenjem u vazduhu ostavljajući šuplju strukturu materijala. Lin i Duh [65] su koristili ugljenično crno (zakisjelen sa H_2SO_4 i H_2O_2) kao podlogu u toku hidrotermalne reakcije, a zatim eliminisanjem ugljenika tokom žarenja na vazduhu dobili mezoporozni spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ koji pokazuje dobre elektrohemijske osobine (100 mAhg^{-1} pri 10C). Jiang i drugi [66] su takođe koristili ugljenične sfere dobijene hidrotermalnom reakcijom glukoze kao podlogu u toku sinteze $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ sol gel metodom. Na taj način dobili su isto $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ šuplje sfere sa zidovima debljine $\sim 100\text{nm}$ koji pokazuju visok kulonski kapacitet litijuma na visokim strujama punjenja pražnjenja (100 mAhg^{-1} pri brzinama od 10C). Osim metoda koje koriste podlogu jednostavna hidrotermalna sinteza je korišćena za sintezu $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ šupljih mikrosfera sastavljene od nanolistića ($\sim$ nekoliko nm) [52] koje su pokazale superiorne performanse i visok kapacitet (131 mAhg^{-1} pri brzinama od čak 50C).

Nanotube, nanožice

U literaturi su sintetisane i razne druge interesantne morfologije $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ kao što su nanotube/nanožice [50, 69], heterogene nanostrukture [61], nanolatice [51,53,56, 57,70]. Obično je za sintezu ovih nanostruktura korišćena hidrotermalna metoda. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanotube/nanožice [50] su sintetisane hidrotermalnim postupkom koristeći vodonične titanat nanotube/nanožice čiji oblik (nanotube, nanoštapici, nanožice, nanokaiševi) je kontrolisan parametrima hidrotermalne reakcije. Njihova morfologija omogućava veliku specifičnu površinu koja obezbeđuje bolji kontakt materijala i elektrolita a tanki zidovi (reda nekoliko nm) redukuju put za difuziju Li^+ jona. Lee i drugi [61] su sintetisali solvotermalnom reakcijom heterogene strukture sastavljene od nanočestica na površini nanožica koje su se pokazale superiorne na visokim strujama

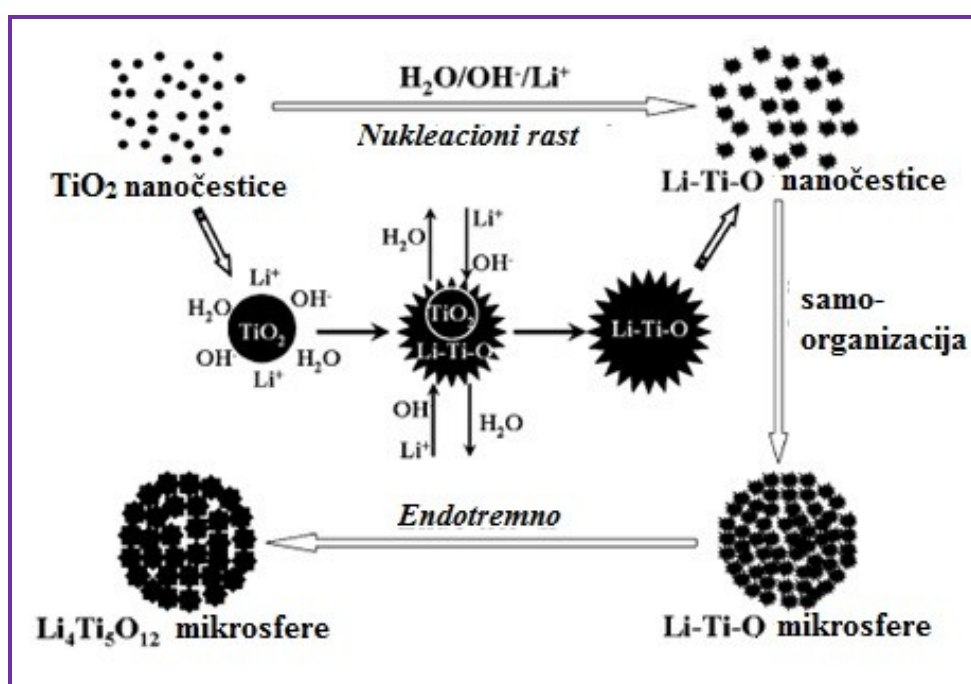
punjenja/pražnjenja isporučujući kapacitet od 114 mAhg^{-1} pri brzini cikliranja od 20°C sa odličnim zadržavanjem kapaciteta od 125 mAhg^{-1} poslije 500 ciklusa na 1°C .

Mikro/nano struktura: mikrosfere sastavljene od nanolatica ili nanolistova

Redukcija veličina čestica od mikrometarskih do nanometarski, pogodnim načinom sinteze, rezultuje u povećanju kinetike interkalacije Li i povećanju kulonskog kapaciteta materijala. Naime, nanočestice zahvaljujući maloj veličini, velikom odnosu površine prema zapremini omogućavaju dobre elektrohemijske performanse elektrodnog materijala pri visokim strujama punjenja i pražnjenja čak i kad je u pitanju elektronski slab provodnik spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Međutim, s druge strane nanočestice usled velike specifične površine i velike površinske energije teže da se aglomerišu pa je teško da se dobro disperguju sa provodnom fazom i vezivom prilikom pripreme elektrode dajući time veću kontaktnu otpornost što može da prouzrokuje u nekim slučajevim pad kapaciteta. Drugi nedostatak je da usled termodinamičke nestabilnosti nanočestice se lako aglomerišu u toku procesa punjenja i pražnjenja baterije što može da prouzrokuje takođe pad kapaciteta [71]. Zbog toga, mnogi autori preporučuju mikro/nano strukture. Sa ovog aspekta je vrlo interesantna morfologija $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ mikrosfera sastavljena od homogenih latica nanodimenzija koja pokazuje odlične elektrohemijske osobine. Ova morfologija, u literaturi dobijena vrlo često hidrotermalnim tretmanom (HT) [51,53,56,70] ili hidrotermalnim/mikrotalasnim tretmanom (HT/MT) [57] pokazuje dobitnu kombinaciju za dobijanje odličnih elektrohemijskih osobina $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bez dodatka provodnih faza u toku sinteze. Pored toga, hidrotermalna metoda je brza, jednostavna i efikasna. Chen i dr. [53] su hidrotermalnom reakcijom na 130°C i žarenjem na 550°C dobili $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ mikrosfere, sastavljene od nanolatica koje izgledaju kao testerasti nanolistovi, koje posjeduju nano/mikro hijerarhijsku strukturu i demonstriraju zadivljujuće, pomalo nevjerovatne elektrohemijske performanse. Naime, poslije 200 ciklusa kapacitet pražnjenja je oko 130 mAhg^{-1} pri brzini punjenja/pražnjenja od čak 57°C . Isti postupak hidrotermalne sinteze su koristili Chou i drugi [57] pri čemu je HT reakcija ozračivana mikrotalasima i trajala je samo 15 minuta na 150°C , a prekursor koji je dobijen nije kalcinisan nego je mikrotalasno zagrijevan samo 20 minuta. Ovom kombinacijom HT/MT dobijene su aglomerisane $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ mikrosfere (500-800nm) sastavljene od nanolatica debljine oko 10nm koje pokazuju

odličan kulonski kapacitet od 130 mAhg^{-1} pri brzini 4C sa odličnim zadržavanjem kapaciteta nakon 200 ciklusa.

Hidrotermalna reakcija kojom se dobijaju $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ mikrosfere sastavljene od nanolatika ili nanolistova kao prekursor daje amorfni slojeviti litijum hidratizani titanat $\text{Li}_{1.81}\text{H}_{0.19}\text{Ti}_2\text{O}_5 \times \text{H}_2\text{O}$ ortorombične strukture [72] čija morfologija ostaje očuvana nakon njegovog kalcinisanja u spinelnu strukturu. Za rast $\text{Li}_{1.81}\text{H}_{0.19}\text{Ti}_2\text{O}_5 \times \text{H}_2\text{O}$ mikrosfera tokom hidrotermalnog tretmana predložen [55,56] je mehanizam *hidroliza-Kirkendall efekat-Ostvaldovo zrenje* koji je prikazan na slici 10.



Slika 10. Proces formiranja $\text{Li}_{1.81}\text{H}_{0.19}\text{Ti}_2\text{O}_5 \times \text{H}_2\text{O}$ mikrosfera [55].

U toku HT reakcije TiO_2 u LiOH (TiO_2 kao polaznog reaktanta [55] ili amorfne hidratizane Ti oksid sfere nastale hidrolizom Ti butoksida u vodenom ratsvoru $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [56]), OH^- i H_2O ulaze u Ti nanostrukture i interaguju sa Ti^{4+} jonima i/ili kiseonikom iz rešetke formirajući titanijum hidroksilne vrste (vjerovatno HTiO_3^-). Zatim, HTiO_3^- reaguju sa Li^+ formirajući supersaturacione čestice taložeći ih na TiO_x površinu. Prisustvo velike količine OH^- ubrzava dalje formiranje HTiO_3^- proizvodeći kontinualne slojeve Li-Ti-O , kroz koje litijum mora difundovati da bi se reakcija nastavila dok se TiO_2 ne potroši. Difuzija Li^+ jona utiče na brzo difundovanje HTiO_3^- vrsta kroz omotač što je praćeno formiranjem vakancija u suprotnom smjeru

(Kirkendall efekat). Brzo "ubacivanje" vakancija u blizini površine hidratisanog titanijum-oksida prouzrokuje pucanje nanočestica tj. formiranje pukotina $\text{Li}_{1.81}\text{H}_{0.19}\text{Ti}_2\text{O}_5\text{xH}_2\text{O}$ (latice ili listovi). Pukotine mogu biti nukleusi za dalju kondenzaciju.

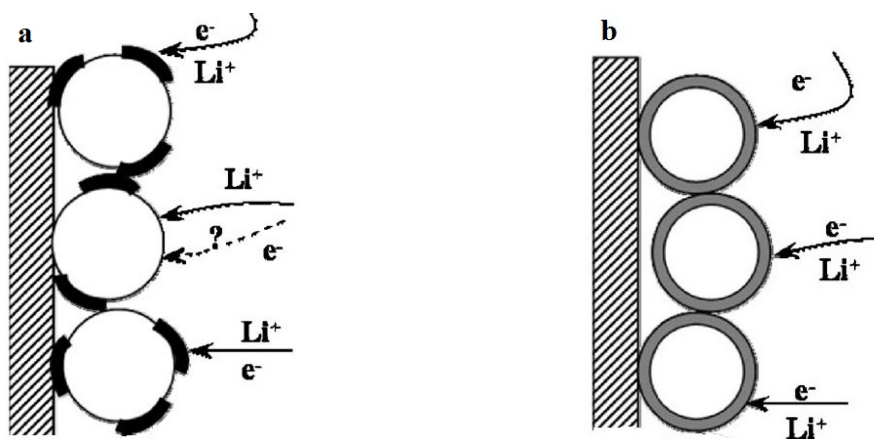
Vrijeme trajanja HT reakcije (dok god je ono manje od vremena koje je potrebno da se reakcija potpuno završi a koje zavisi od više parametara hidrolize kao što je tip prekursora, pH rastvora, temperatura [73]) bitno utiče na uniformnost morfologije $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, pa samim tim i na elektrohemiju konačnog materijala. Nanonolistovi $\text{Li}_{1.81}\text{H}_{0.19}\text{Ti}_2\text{O}_5\text{xH}_2\text{O}$ čestica [56] nastali poslije kratkog vremena (3h) HT reakcije su neuniformne veličine od 30-400nm. Sa produženjem vremena HT reakcije dolazi do izražaja proces Ostvaldovog zrenja koji doprinosi uniformnijim i većim nanolistovima (debljina 10nm a veličina 300-400nm). U toku HT reakcije (homogena nukleacija) smanjuje se stepen saturacije (reakcija se odigrava a reaktanti se ne dovode) pri čemu se povećava kritični radijus nukleusa. Stoga sve čestice (nanolistovi) koje su manje od kritičnog radijusa će se rastvoriti u rastvoru dok će čestice veće od kritičnog radijusa da rastu pri čemu će da rastu brže sitnije čestice (naravno veće od kritičnog radijusa) zbog veće površinske energije. Kao posledica toga, poslije dužeg vremena (15h) hidrotermalne reakcije dobiće se uniformnija morfologija $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

ii) Površinska modifikacija LTO materijala sa ugljeničnim česticama

Jedan od najčešćih i najefikasnijih postupaka za prevazilaženje slabe elektronske provoljivosti spinela je sinteza kompozita sa ugljeničnom provodnom fazom koja daje mogućnost aktivnom materijalu $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ da podnese visoke struje.

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ čestice sa obloženim ugljeničnim slojem

Oblaganje $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ čestica ugljenikom ("jezgro-omotač" struktura) [38,74-77] se pokazao vrlo efikasan način za poboljšanje elektrohemijskih performansi spinela kao što su kulonski kapacitet, ciklično ponašanje i tolerancija na visoke struje. Prednost oblaganja $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ čestica ugljeničnim slojem, čija uniformnost jako zavisi od načina i uslova sinteze, u odnosu na formiranje kompozita $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dobijenog jednostavnom smješom $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ čestica i ugljenika je prikazan na slici 11 i ogleda se u transferu naelektrisanja na granici elektroda/elektrolit [74].



Slika 11. Šematski prikaz elektrohemijskog reakcionog puta kod kompozita $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ dobijenog
a) dodavanjem ugljeničnog aditiva i b) oblaganjem ugljeničnim slojem
("jezgro-omotač" struktura) [74].

Za elektrodni materijal dobijen jednostavnim mješanjem $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ čestica sa ugljenikom (slika 11a) veći dio regiona na čestičnoj površini je u direktnom kontaktu sa elektrolitom što olakšava difuziju Li^+ jona iz elektrolita prema aktivnoj čestici ali se reakcija odigrava samo u određenom regionu u kojima je elektronska faza u dodiru sa strujnim kolektorom kroz koji prolaze elektroni do aktivnih čestica. U slučaju čestica koje su obložene potpuno ugljeničnim slojem (slika 11b) svaki dio aktivne čestice prihvata elektrone a kristalni defekti ugljenika, čiji sloj ne bi trebao da bude prevelike debljine, dopuštaju da Li^+ joni dopru do čestica aktivnog materijala. Chen i drugi [74] su metodom hemijskog deponovanja iz parne faze obložili $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ čestice sa uniformno raspoređenim nano-grafitizovanim ugljenikom i na taj način povećali provodljivost do 2.05 S/cm [74] što je za 13 redova veličine više od provodljivosti čistog spinela ($<10^{-13} \text{ S/cm}$) [78].

Sa jedne strane oblaganje $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ čestica ugljenikom značajno povećava elektronsku provodljivost u zavisnosti od vrste sinteze i tipa ugljenika, dok s druge strane obloženi ugljenični sloj ometa difuziju Li^+ jona u unutrašnjost aktivne $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ čestice. Zbog toga, od debljine i strukture ugljeničnog sloja (grafitizovani ili amorfni) zavisice brzina difuzije Li^+ jona kroz njega pa se za $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ materijal sintetisan određenom metodom ovi parametri, prije svega debljina, moraju optimizovati radi postizanja što većeg povećanja elektronske provodljivosti a da se pri tom ne spriječi difuzija Li^+ jona [79]. Pored povećanja elektronske provodljivosti uniforman ugljenični

sloj prema modelu na slici 11b, služi kao zaštitna barijera svakoj $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanočestici da je razdvoji i spriječi aglomeraciju prilikom procesa cikliranja pa se na taj način i redukuje međučestična otpornost. Takođe, homogeno deponovan ugljenični sloj u toku visokotemperaturske sinteze spriječava neuniforman rast $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ čestica i njihovu aglomeraciju [38]. Wang i dr. [38] su obložili $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ čestice nanoslojem ugljenika veoma jednostavno, dodavanjem šećera u prekursor TiO_2 i Li_2CO_3 i na taj način poboljšali elektrohemijske performanse materijala. Kulonski kapacitet se od vrijednosti $103,6 \text{ mAhg}^{-1}$ povećao na 160 mAhg^{-1} pri brzini cikliranja od $0,1\text{C}$. Dodani šećer nije uticao na spinelnu strukturu i smanjio je veličinu čestica inhibirajući njihov rast i aglomeraciju za vrijeme termalnog tretmana. Chen i drugi [75] su sintetisali nanostrukturni $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ obložen ugljenikom sa različitim morfologijama (nanoštapići, šuplje sfere i nanočestice), pri čemu je prvo TiO_2 prekursor obložen provodnim ugljenikom metodom hemijske depozicije iz parne faze i tako korišćen za sintezu $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ reakcijom u čvrstom stanju. Uniformnost i oblik ugljeničnog sloja TiO_2 je zadržana za vrijeme strukturne promjene tetragonalnog TiO_2 u kubični $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ pa je očuvana i početna morfologija TiO_2 . Autori [75] su zaključili da obloženi ugljenični sloj služi kao "prigušivač" koji sprečava aglomeraciju TiO_2 čestica ograničavajući na taj način dimenzije rezultujućeg $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ na nanoskali i obezbjeđujući elektronski provodnu mrežu između izolacionih $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ čestica. Tako dobijeni $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanoštapići, dijametra 50-80nm i dužine nekoliko 100nm, obloženi 5nm slojem ugljenika pokazuju odličnu sposobnost da podnose visoke struje sa odličnim zadržavanjem kapaciteta tokom 1000 ciklusa (120 mAhg^{-1} pri 20C). Pored hemijske depozicije iz parne faze kao efikasne metode za dobijanje uniformnog i tankog ugljeničnog sloja, uspješno je korišćena metoda "in situ" pirolize ugljeničnog izvora. Wang i drugi [76] su brzom reakcijom u čvrstom stanju sintetisali nanočestice $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ sa dvostukom površinskom modifikacijom provodnog Ti (III) i ugljenika koristeći kao prekursore TiO_2 obložen polianilinom (PANI) i LiCH_3COO . Tako formirane $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ čestice, obložene ugljenikom koji potiče od karbonizacije PANI, pokazuju dobre visoko strujne performanse isporučujući kapacitet od 75 mAhg^{-1} na 20C . Da vrsta prekursora koja se koristi kao izvor ugljenika značajno utiče na elektrohemijsko ponašanje spinelnog materijala pokazali su Deng i drugi [77]. Koristeći različite organske polimere (poliakrilna kiselina, limunska kiselina, maleinska kiselina i polivinil alkoholi) kao

izvore ugljenika obložili su $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ čestice ugljenikom, pri istim eksperimentalnim uslovima. Pokazano je da izbor ugljениčnog prekursora značajno utiče na čistoću $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ faze, veličinu čestica, stepen grafitizacije ugljenika pa shodno tome i na elektrohemijske osobine. Poliakrilna kiselina se pokazala kao najbolji izvor ugljenika sa aspekta elektrohemijskog ponašanja omogućivši materijalu visoke strujne performanse sa iskorišćenjem kulonskog kapaciteta od $143,5 \text{ mAhg}^{-1}$ (8C) i $132,7 \text{ mAhg}^{-1}$ (10 C) i njegovim zadržavanjem od 91,3% i 90,1% poslije pedesetog ciklusa, redom.

Nanostrukturni kompoziti $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ dobijeni oblaganjem $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ čestica ugljenikom definitivno pokazuju značajno poboljšanje visoko strujnih performansi spinela. Međutim, da bi se sa praktičnog aspekta prevazišle nepoželjne osobine koje često ispoljavaju ovi nanostrukturni materijali kao što su relativno niska volumetrijska energetska gustina i teškoće u procesima oblaganja tokom pripreme elektrode, istraživanja se usmjeravaju ka sintezi mikro/nano struktura sa ugljenikom [80]. Zhu i dr. [80] su brzim postupkom oblaganja praćenim metodom sprej sušenja pripremili ugljenikom obložene porozne nanočestice $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ mikrosfernog materijala. Ugljenik je raspoređen uniformno na/u mikrosferama ali takođe je prekrrio kontinualno svaku nanočesticu sa slojem debljine od oko 5nm, što je ostvarilo dobro razvijenu električnu provodnu mrežu kroz čitav materijal (i na nano i na mikroskali). Sintezom ovakve nano/mikro porozne strukture omogućena je: i) brza difuziju Li^+ jona u unutrašnjost materijala zahvaljujući nanočesticama (200nm) ii) dobro prodiranje elektrolita u unutrašnjost aktivnih čestica zahvaljujući međusobno povezanoj nanoporoznoj strukturi iii) veća volumetrijska energetska gustina usled postojanja sferne čestice mikronske veličine od 10-20 μm koje daju veliku gustinu od $0,82 \text{ gcm}^{-3}$. Zahvaljujući navedenim osobinama ove nano/mikrosfere pokazuju odlične kapacitete na visokim strujama punjenja i pražnjenja, zadržavajući 95% i 79% kapaciteta pri brzinama 1C (poslije čak 1000 ciklusa) i 20C, redom u odnosu na brzinu cikliranja od 0,2 C na kojoj pokazuju kapacitet od 160 mAhg^{-1} [80].

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ sa dodatkom ugljениčnog materijala

Različiti ugljениčni materijali kao što su ugljениčne nanotube (CNT), mezoporozni ugljenik i grafen obično se koriste kao dodatna faza koja omogućava elektronsku provodnu sredinu $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ u cilju poboljšanja njegovih elektrohemijskih

karakteristika. Zahvaljujući izuzetnim osobinama kao što su visoka specifična površina, odlična provodljivosti (električna- 10^4 Scm^{-1} a termalna- 6600 WmK^{-1}), jačina i fleksibilnost, CNT doprinose značajnom povećanju provodljivosti kompozita čak pri malom procentu dopiranja [27]. Stoga su kompoziti $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{CNT}$ vrlo obećavajući anodni materijali u Li-jonskim baterijama. Kompozit $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/8\%\text{CNT}$ [81], sintetisan sol gel metodom koristeći $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, $\text{LiCH}_3\text{COO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i n heptan pomešan sa CNT, pokazuje visok (145 mAhg^{-1} na 5C) i izuzetno stabilan kapacitet pražnjenja (poslije 500 ciklusa je 142 mAhg^{-1} na 5C). $\text{MWNT}@\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (jezgro@omotač nanostruktura) koaksijalni nanokablovi [82], u kojima je prvo TiO_2 uniformno deponovan na koaksijalne MWNT sol-gel metodom a onda transformisan u uniformno obložen $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ sloj hidrotermalnim postupkom, pokazuje impresivne osobine pri visokim strujama pražnjenja isporučujući kapacitete od 148 mAhg^{-1} , 136 mAhg^{-1} i 68 mAhg^{-1} pri brzinama cikliranja od 5C, 10C i čak 60C. Poslednjih godina je velika pažnja usmjerena na primjenu grafena, dvodimenzionalnog ultra tankog ugljeničnog materijala, kao idelnog provodnog aditiva u elektrodnim materijalima usled superiorne električne provodljivosti, ekstremno visoke specifične površine od preko $2600 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, ultratanke debljine, hemijske otpornosti i strukturne fleksibilnosti [83,84]. Kompozit $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{grafen}$ se takođe pokazao kao odličan materijal koji omogućava brz jonski i elektronski transport. Shen i dr. [84] su uniformno "usidrili" nanokristalne $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ čestice na/u provodne grafenske slojeve hidrotermalnim tretmanom, pri čemu grafenski slojevi igraju ključnu ulogu u kontrolisanju veličine $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ čestica kao nukleaciona mjesta za depoziciju kroz interakciju sa metalnim jonom. Tako dobijeni kompozit je pokazao kapacitet od 90 mAhg^{-1} pri brzinama cikliranja od 60C poslije 100 ciklusa, što je posledica brzog transporta elektrona obezbjeđena visoko provodnim matriksom i kontrolisanom veličinom čestica.

1.5. Pozitivni elektrodni materijali u Li-jonskim baterijama

Ključni zahtjevi za uspješno korišćenje katodnih materijala u sekundarnim litijum jonskim baterijama su sledeći [85]:

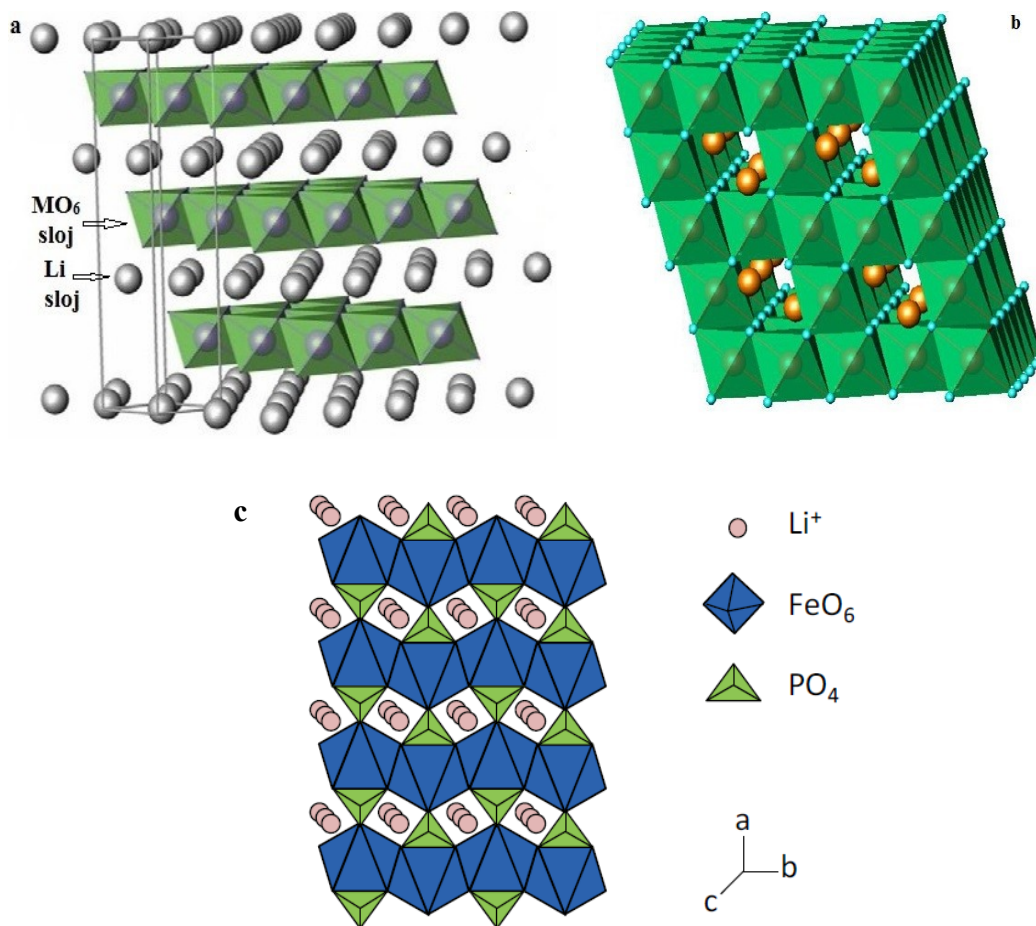
- moraju da sadrže jon koji se lako oksiduje/redukuje (npr. jon prelaznog metala).

- moraju da ugrade veliku količinu Li^+ jona da bi omogućili visok kulonski kapacitet.
- moraju da reverzibilno izmjenjuju litijum bez strukturalnih promjena da bi se postigao dug ciklični život, visoka kulonska i energetska efikasnost baterije.
- reakcija izmjene litijuma mora da se javlja na relativno visokim potencijalima u odnosu na litijum da bi se postigao visok napon ćelije i visoka energetska gustina.
- elektronska provodljivost i litijumova mobilnost u materijalu moraju biti visoke da bi se omogućile visoke struje punjenja/praznjenja.
- da budu kompatibilni sa drugim materijalima, prije svega stabilni u čitavom opsegu napona i nerastvorni u elektrolitu.
- da su ekonomski isplativi i ekološki prihvatljivi.

Skoro svi materijali koji se komercijalno koriste i istražuju kao katodni materijali u Li-jonskim baterijama se mogu svrstati u dvije grupe materijala. Prvu grupu čine jedinjenja slojevite strukture sa anjonsko gusto pakovanom ili skoro gusto pakovanom rešetkom u kojoj su u okviru anjonske mreže naizmjenično postavljeni slojevi okupirani prelazni metalom i slojevi okupirani litijumovim jonima (slika 12a). U ovu grupu spadaju LiTiS_2 , LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$, $\text{LiNi}_y\text{Mn}_y\text{Co}_{1-2y}\text{O}_2$. Spinelni se mogu razmatrati kao posebna vrsta ove grupe katodnih materijala u kojima su katjoni prelaznog metala raspoređeni u svim slojevima (slika 12b). Materijali koji pripadaju drugoj grupi su otvorenije strukture, kao mnogi oksidi vanadijuma, oksidi mangana tunnelne strukture i fosfati prelaznih metala kao što je LiFePO_4 . Prva grupa zbog kompaktnije rešetke ima prednost u skladištenoj energiji po jedinici zapremine (volumetrijska energetska gustina) dok s druge strane LiFePO_4 je materijal mnogo niže cijene sa netoksičnim sastavnim elementima [85].

Najčešće korišćeni komercijalni pozitivni elektrodni materijal u savremenim Li-jonskim baterijama je LiCoO_2 . Lako se dobija, daje dobar kapacitet $\sim 155 \text{ mAhg}^{-1}$ i visok napon $\sim 3,9\text{V}$ u odnosu na litijum. LiNiO_2 daje veći kapacitet ($\sim 220 \text{ mAhg}^{-1}$), jeftiniji je i manje toksičan od LiCoO_2 , ali se ne koristi u komercijalne svrhe prije svega

iz bezbjednosnih razloga (egzotermno oslobađanje kiseonika na povišenim temperaturama). Međutim, $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ je bezbjedniji, većeg je kapaciteta od LiCoO_2 ($190\text{--}205\text{ mAhg}^{-1}$) i malo nižeg napona ($\sim 3.75\text{V}$) pa se koristi u praktične svrhe.



Slika 12. Kristalna struktura: a) slojevita struktura LiCoO_2 [86], b) LiMn_2O_4 [87] i c) olivin LiFePO_4 [88].

Iako pomenuti komercijalni materijali poseduju odlične ciklične performanse, usled toksičnosti i visoke cijene Co težilo se ka istraživanju i razvoju alternativnih materijala. Ovaj problem je riješio spinel LiMn_2O_4 , naročito u pogledu cijene koji u odnosu na LiCoO_2 isporučuje nešto niži kapacitet ($\sim 120\text{ mAhg}^{-1}$) i nešto veći napon ($\sim 4\text{V}$ u odnosu na Li^+/Li). Međutim, ključni problem upotrebe ovoga materijala je pad kapaciteta pri skladištenju (veći stepen samopražnjenja) posebno na većim temperaturama u odnosu na LiCoO_2 i $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ kao i pad kapaciteta sa velikim brojem ciklusa punjenja/praznjenja [4]. Poslednjih godina je velika pažnja istraživača

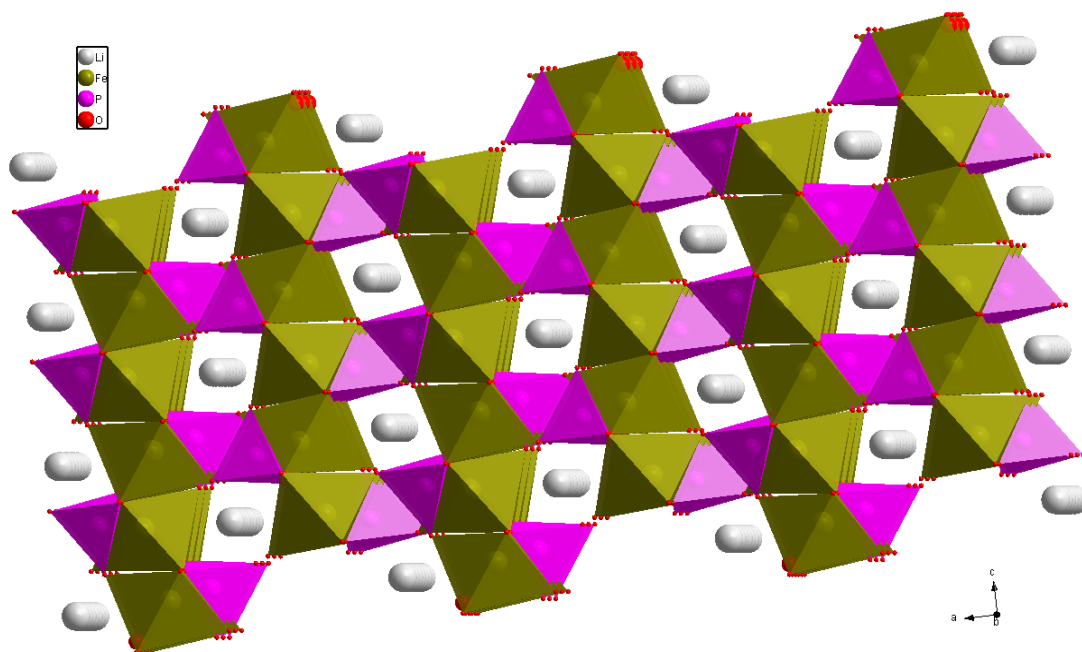
usmjerena na olivin LiFePO_4 , predložen od strane Goodenough 1997 godine [89,90], o kom će biti više riječi u narednom tekstu.

1.5.1. LiFePO_4 olivin

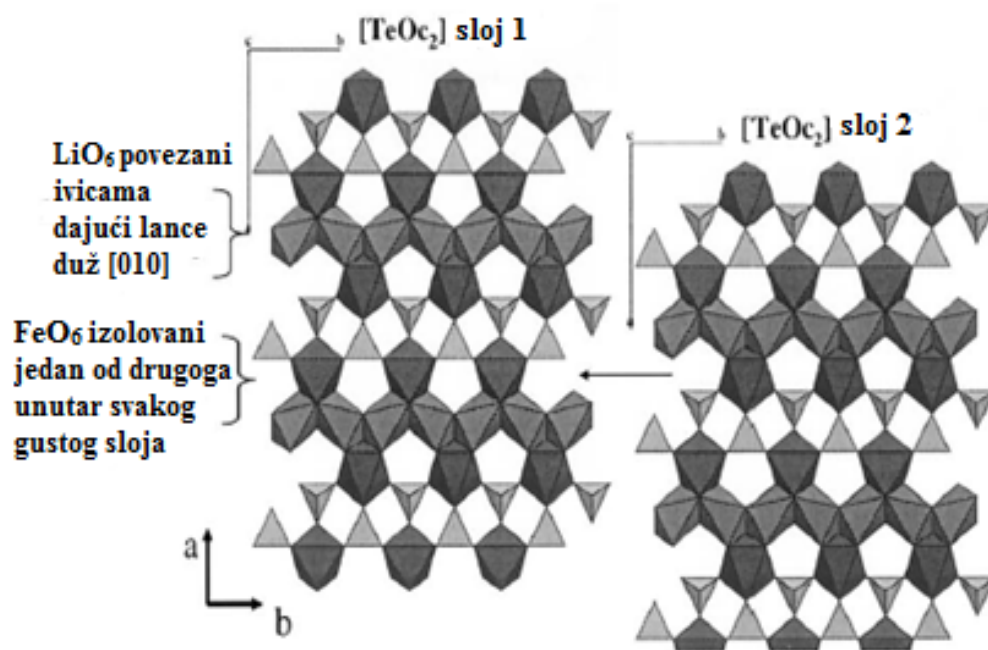
LiFePO_4 je vrlo poželjan katodni materijal, niske cijene, dobre termalne stabilnosti, relativno visokog teorijskog kapaciteta (170 mAhg^{-1}) i znatno bolje ekološke prihvatljivosti u poređenju sa drugim komercijalnim materijalima. LiFePO_4 pokazuje ravan plato na naponu $\sim 3.5 \text{ V}$ (u odnosu na Li^+/Li) koji je vrlo pogodan jer je ispod napona razlaganja elektrolita a dovoljno je visok da ne dođe do značajnog gubitka energijske gustine [89]. LiFePO_4 omogućuje veću gravimetrijsku gustinu energije od LiCoO_2 i veću volumetrijsku gustinu energije od LiMn_2O_4 [91]. Posjeduje odličnu termalnu stabilnost. Jake kovalentne P-O veze u $(\text{PO}_4)^{3-}$ polianjonima omogućavaju stabilnu trodimenzionalnu strukturu pri čemu i stabilizuju kiseonik pri punjenju baterije i na taj način izbjegavaju oslobađanje kiseonika pri prepunjenosti baterije čineći LiFePO_4 odličan, stabilan i bezbjedan katodni materijal [92]. Međutim, glavni nedostatak kao i kod $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, je loša elektronska provodljivost koja ograničava njegove elektrohemijske performanse pogotovo na visokim strujama punjenja i pražnjenja. Elektronska provodljivost LiFePO_4 je $\sim 10^{-9} \text{ Scm}^{-1}$ [93] i mnogo je niža od LiCoO_2 ($0,1 \text{ Scm}^{-1}$) [94], LiNiO_2 ($>1 \text{ Scm}^{-1}$) [95] i LiMn_2O_4 ($0,3 \text{ Scm}^{-1}$) [96].

1.5.1.1. Struktura i elektrohemijske osobine LiFePO_4

LiFePO_4 se javlja u prirodi u obliku minerala trifilita, koji je olivinske strukture sa kiseonikovim atomima u blago deformisanom, heksagonalno gusto pakovanom uređenju i često sadrži različite količine mangana $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$. Struktura olivina LiFePO_4 (slika 13) se opisuje u ortorombičnoj 62. prostornoj grupi Pnma (D_{2h}^{16}) i sastoji se od polikiseonične mreže LiO_6 oktaedara, FeO_6 oktaedara i PO_4 tetraedara. Svaka jedinična ćelija sadrži 4 formulske jedinice LiFePO_4 . Fosforni atomi su smješteni u tetraedarskim pozicijama, dok atomi Fe i Li zauzimaju oktaedarske pozicije. Fe se nalazi u sredini blago deformisanog oktaedra FeO_6 (M(2) pozicija ili 4c Wyckoff-ova pozicija sa lokalnom simetrijom m), sa srednjom dužinom veze Fe-O većom od očekivane za Fe^{2+} u oktaedarskoj koordinaciji, dok Li okupira drugi set oktaedarskih položaja (M(1) pozicija ili 4a Wyckoff-ova pozicija sa lokalnom simetrijom $\bar{1}$).



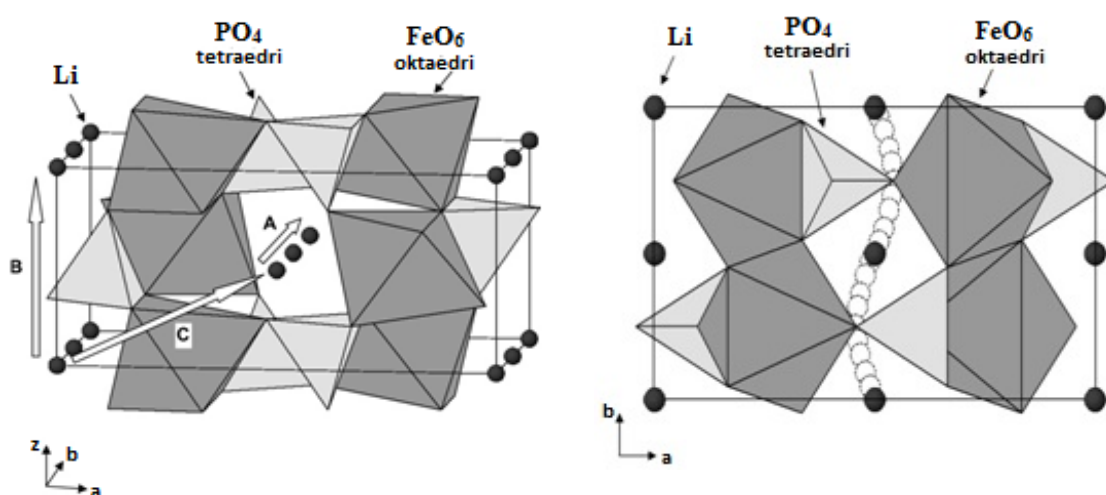
Slika 13. Struktura olivina LiFePO_4 na koju se mogu uočiti FeO_6 oktaedri (oker), PO_4 tetraedri (roza) i jednodimenzionalni put u kome se nalaze Li^+ joni.



Slik 14. Slojevi olivina koji se slažu jedan na drugi kako je pokazano strelicom [97].

M(1) položaj se nalazi u centru inverzije, dok se M(2) položaj nalazi u ogledalskoj ravni simetrije, pri čemu je rastojanje M-O veće kod oktaedara M(2) nego kod oktaedra M(1). Raspodjela Fe i Li unutar oktaedara stvara slojeve prikazane na slici 14. FeO_6 oktaedri su povezani zajedničkim tjemovima u **bc** ravni (110) dok LiO_6 oktaedri formiraju linearne lance sa zajedničkom ivicom duž **b**-ose (010) u **bc** ravnima. Oktaedar LiO_6 ima zajedničke ivice sa dva oktaedra FeO_6 i dva tetraedra PO_4 , a oktaedar FeO_6 je povezan tjemovima sa druga četiri oktaedra FeO_6 i sa četiri tetraedra PO_4 od kojih sa tri ima zajednička tjemena a sa jednim zajedničku ivicu. Katjoni (Li i Fe) zauzimaju ravni **b-c**, koje su naizmjenično raspoređene zaposjednute samo sa jednom vrstom katjona, pa se duž pravca **a** uočava uređenja tipa Li-Fe-Li-Fe. Elektronska provodljivost u LiFePO_4 se dešava preko Fe-O-Fe povezivanja pa kako ne postoji zajednička ivica između FeO_6 oktaedara ne može se formirati kontinualna FeO_6 mreža što rezultuje u lošoj provodljivosti materijala [89,90,97-99].

Tri putanje difuzije Li^+ jona (slika 15) su moguće kroz strukturu olivina: kretanje između susjednih M(1) mjesta duž (010) pravca tj. kretanje duž lanca LiO_6 oktaedara duž **b**-ose (putanja A), kretanje između lanaca u istoj **b-c** ravni duž (001) pravca (putanja B) i kretanje između lanaca u susjednim **b-c** ravnima duž (101) pravca (putanja C).



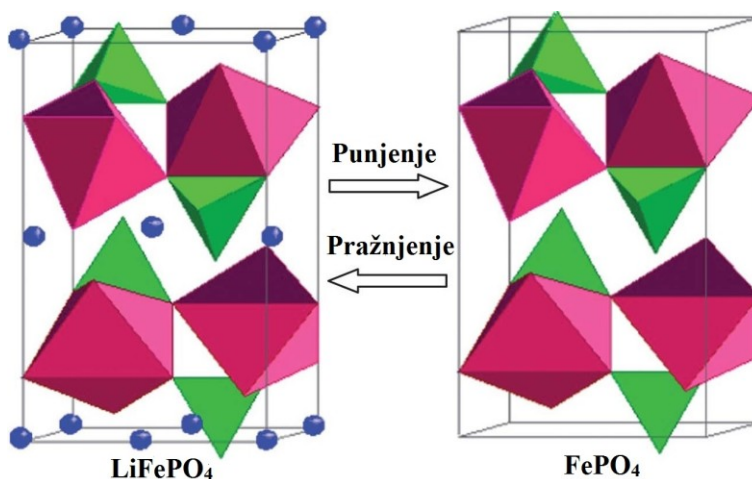
Slika 15. Difuzioni put Li kroz jediničnu ćeliju LiFePO_4 : **a)** tri moguća pravca: A – (010) pravac, B – (001) pravac, C – (101) pravac; **b)** Kriva trajektorija duž (010) pravca (difuzioni put je izvan a-b ravni) [101].

Računanjem energetskog profila za različite putanje Li^+ jona, pokazano je da je kretanje litijumovih jona duž b pravca energetski najpovoljnije [100,101]. Morgan i drugi [100] su prvi pokazali koristeći metodu zasnovanu na elektronskoj gustini (DFT metodu) da je difuzija Li^+ jona duž (010) pravca (ukoliko količina Li^+ jona nije ograničena lošom elektronskom provodljivošću LiFePO_4) vrlo brza izračunavši vrlo niske energije za ovu putanju ($E_{\text{mig,A}} = 0,26 \text{ eV}$) i procjenivši relativno visoke difuzione koeficijente LiFePO_4 od $D=10^{-8} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. Islam i dr. [101] su potvrdili brzu difuziju litijuma duž energetski najpovoljnije putanje pri čemu su koristeći atomsku simulacionu tehniku dobili nešto veće energije ($E_{\text{mig,A}} = 0,55 \text{ eV}$). Interesantno je da najkraći put za migraciju Li^+ jona nije linearni skok litijuma između susjednih M(1) mjesta, nego mehanizam difuzije litijuma duž (010) pravca (putanjaA) uključuje izvjesnu devijaciju od linearnog toka ($\sim 0.5 \text{ \AA}$). Putanja kretanja Li^+ jona duž lanca olivin strukture je kriva, "talasasta" trajektorija (slika 15b) koja čak rezultuje u nižoj energiji migracije od direktne linearne Li-jonske putanje [101].

Difuzija Li^+ jona kroz jednodimenzionalne (1D) kanale je brza ali problem je što su 1D kanali podložni blokadi defektima i nečistoćama što značajno ometa ili blokira difuziju Li^+ jona i utiče loše na elektrohemijску kinetiku tokom interkalacije litijuma. Naime, Li-Fe "anti-site" defekt u kome se Li na mjestu M(1) izmjenjuje sa Fe na mjestu M(2) je karakteristika koja je svojstvena olivinu. Zbog toga, vrlo je teško izbjeći da se Fe^{2+} joni ne nađu na mjestu Li^+ jona i da na taj način ne blokiraju difuziju duž (010) pravca, jedino ukoliko sami "anti-site" defekti nijesu visoko mobilni ili preraspodjeljeni povoljno. Stepenn "anti-site" neuređenosti olivina LiFePO_4 na sobnoj temperaturi je prema teorijskim proračunima vrlo mali (oko 1-2%) ali i dovoljno visok da utiče na difuzione osobine. Stepenn zauzetosti Li^+ jona Fe^{2+} jonima može da bude čak oko 7-8% u slučaju hidrotermalno sintetisanog LiFePO_4 što značajno redukuje mobilnost Li^+ jona kroz strukturu olivina, dok se oblaganjem čestica ugljenikom taj stepenn smanjuje na oko 5% [102]. "Anti-site" defekti se mogu posmatrati mikroskopijom visoke rezolucije (STEM) [103] koja pokazuje da se pravilnim rasporedom defekata u kristalnoj rešetki, kontrolisanim uslovima sinteze, može ostvariti brza interkalacija litijumovih jona duž (010) pravca. Homogena raspodjela Fe^{2+} jona na M(1) pozicije olivina LiFePO_4 (duž svakog lanca po jedan LiO_6 zamjenjen sa FeO_6) rezultovaće u blokiranju Li^+ jona i lošem elektrohemijskom ponašanju materijala. Pokazano je da dopiranje ovoga

materijala sa niobijumom dovodi do preraspodejle Fe^{2+} jona na M(1) položaje njihovim skupljanjem u nekoliko lanaca (količina Fe^{2+} jona koja se nalazi na Li^+ pozicijama se ne mijenja dopiranjem) što omogućuje efektivniju mobilnost Li^+ jona tokom procesa interkalacije/deinterkalacije [103].

Delitijacijom LiFePO_4 (hemijskom ili elektrohemijskom) dobija se jedinjenje FePO_4 (slika 16) izostruktarno sa strukturom minerala heterosajta koji je po sastavu $\text{Fe}_{0.65}\text{Mn}_{0.35}\text{PO}_4$ [92,99,104]. Delitirana faza FePO_4 ima u osnovi istu strukturu kao LiFePO_4 , pri čemu FePO_4 mreža deformiše blago ortorombičnu simetriju. Položaji Fe i P ostaju nepromijenjeni, dok dolazi do promjene parametara ćelije tako što se smanjuju **a** i **b** parametri a blago povećava **c** parametar. Vrijednosti parametara ćelije, dobijeni Ritveldovim utačnjavanjem, za *trifilit LiFePO₄* su: **a**=10,3290(3) Å, **b**=6,0065(2) Å, **c**= 4,6908(2) Å a za *heterosajt FePO₄* su: **a**=9,8142(2) Å, **b**=5,7893(2) Å, **c**= 4,7820(2) Å [104]. Kao rezultat toga, ekstrakcijom Li iz LiFePO_4 dolazi do smanjenja zapremine ćelije za 6,81% a gustina se poveća za 2,59%.



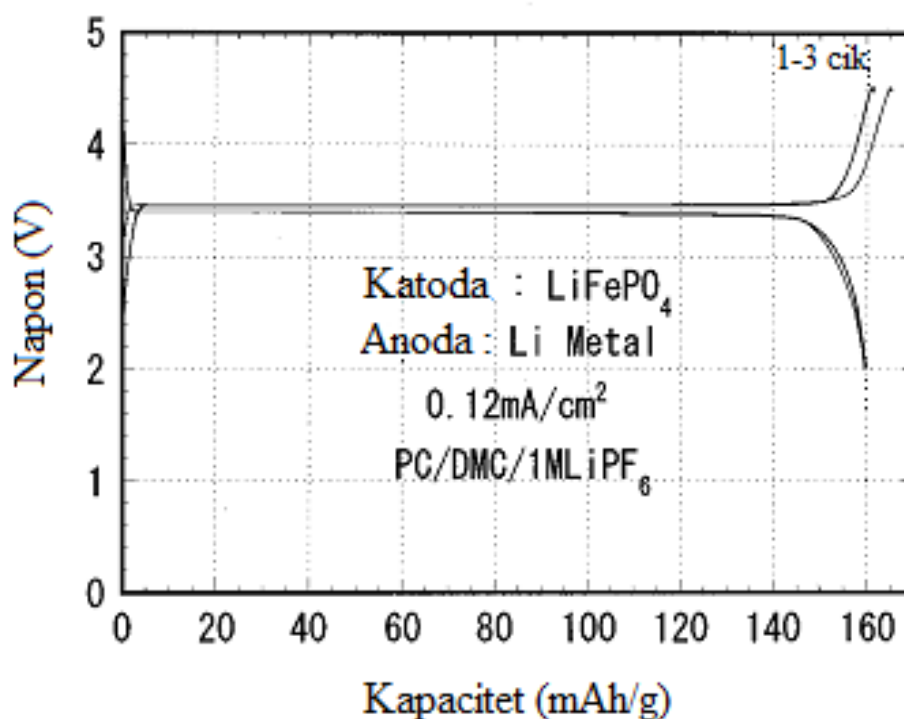
Slika 16. Stabilnost strukture olivina za vrijeme punjenja i pražnjenja [92].

Za razliku od spinela $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ kod kojeg se položaji refleksija difraktograma litiranog i nelitiranog materijala uopšte ne razlikuju u oblasti uglova do $2\theta = 100^\circ$ u slučaju olivina LiFePO_4 XRD jasno pokazuje pojavu refleksija koje potiču od prisustva FePO_4 faze tokom procesa punjenja/pražnjenja [89,104]. Razlog je vjerovatno veća promjena zapremine ćelije prilikom faznog prelaza $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ u odnosu na $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ fazni prelaz. Naime, prilikom delitijacije LiFePO_4 (punjenja baterije) refleksije od heterosajt FePO_4 faze se pojavljuju dok se inteziteti refleksija

trifilit LiFePO_4 faze smanjuju. U potpuno punom stanju baterije samo mala količina trifilit faze ostaje. Obrnuto, tokom pražnjenja refleksije LiFePO_4 faze se pojačavaju dok refleksije FePO_4 faze se smanjuju pri čemu nestanu potpuno u ispražnjenom stanju baterije. Mössbauer spektroskopija je takođe potvrdila da se prilikom procesa punjenja (deinterkalacije litijuma) koncentracija Fe^{2+} jona smanjuje a koncentracija Fe^{3+} jona povećava i da se obrnut proces dešava prilikom pražnjenja [104].

Pored ortorombične forme heterosajt FePO_4 , izostrukturne sa LiFePO_4 (slika 16) u kojoj je Fe u oktaedarskoj (FeO_6) koordinaciji postoji i trigonalna forma FePO_4 u kojoj je Fe tetraedarski (FeO_4) kordinisano. Trigonalni FePO_4 , sličan strukturi kvarca, se sastoji od mreže FeO_4 i PO_4 tetraedara spojenih tjemena [102,105]. Amorfni trigonalni FePO_4 je elektrohemijski aktivan u rastvoru litijumove soli i može da interkalira/deinterkalira litijumove jone i u organskom i u vodenom elektrolitu dok je kristalna forma triganolnog FePO_4 elektrohemijski neaktivna [105,106].

Tipične krive za procese punjenja (delitijacija materijala) i pražnjenja (litijacija materijala) olivina LiFePO_4 su prikazane na slici 17 [91].



Slika 17. Krive punjenja i pražnjenja LiFePO_4 dobijene u rastvoru 1MLiPF_6 u PC/DMC [91].

Deinterkalacija i interkalacija litijuma iz/u LiFePO_4 se dešava na naponu od $\sim 3.4\text{V}$ u odnosu na Li^+/Li . Ravni platoi punjenja i pražnjenja odgovaraju $\text{LiFePO}_4 \leftrightarrow \text{FePO}_4$ faznoj ravnoteži. Prilikom punjenja $\text{Li}/\text{LiFePO}_4$ ćelije u rastvoru litijumove soli dolazi do deinterkalacije litijuma iz LiFePO_4 uz istovremenu oksidaciju Fe^{2+} do Fe^{3+} , prema reakciji $\text{LiFePO}_4 - x\text{Li}^+ - xe^- \rightarrow x\text{FePO}_4 + (1-x)\text{LiFePO}_4$, dok se tokom procesa pražnjenja dešava obrnut proces, prema reakciji $\text{FePO}_4 + x\text{Li}^+ + xe^- \rightarrow x\text{LiFePO}_4 + (1-x)\text{FePO}_4$. Iako, potpuna ekstrakcija jednog Li^+ jona po jediničnoj formuli odgovara teorijskom kapacitetu od 170 mAhg^{-1} , prvi pokušaj da se deinterkalira Li je bio ograničen do $0,6e^-$ po jediničnoj formuli usled ograničenog transporta jona i elektrona [89].

1.5.1.2. Uticaj načina i uslova sinteze na elektrohemijsko ponašanje LiFePO_4

Poslije otkrića LiFePO_4 kao katodnog materijala koji je sintetisan reakcijom u čvrstom stanju [89], veliki broj sinteza je korišćen u literaturi s ciljem da se poboljšaju njegove elektrohemijske karakteristike. Pregled korišćenih metoda sinteze, koje se ugrubo mogu podijeliti na one koje polaze iz čvrstog faze (sinteza pomoću reakcije u čvrstom stanju, mehanohemijska sinteza, sinteza u mikrotalasnom polju) i one koje polaze iz rastvora (hidrotermalna sinteza, sol-gel metoda, hidrotermalna/solvothermalna metoda, koprecipitacija, sprej piroliza) je prikazan u nekoliko revijalnih radova [98,99,107].

Za sintezu LiFePO_4 , bilo kojim postupkom, koristi se prekursorska smješa koja se sastoji od soli Fe, jedinjenja Li i fosfata. Za reakciju u čvrstom stanju obično su početni reaktanti Fe(II) acetati ili Fe(II) oksalati, Li_2CO_3 i uglavnom amonijum fosfati [89, 108-112]. Ovi materijali se mogu razložiti na relativno niskim temperaturama bez stvaranja nepoželjnih čvrstih faza. Obično se početna smješa razlaže oko 200°C da oslobodi NH_3 . Oksalati se razlažu na $300\text{-}400^\circ\text{C}$ da oslobode CO_2 . Smješa se poslije homogenizovanja žari na $400\text{-}800^\circ\text{C}$ od 8-24h. Ova metoda zahtjeva dugo vrijeme sinterovanja na visokim temperaturama da bi se dobila čista faza. Uz pomoć mehaničke aktivacije, koja inače pomaže u boljoj homogenosti i redukciji čestica, ovo vrijeme se može značajno smanjiti ali obično kraće vrijeme sinterovanja zahtjeva dugo vrijeme mehaničkog mlevenja i obrnuto tako da se ne može izbjeći značajan utrošak vremena i energije. Fe(III) jedinjenja (Fe_2O_3 i FePO_4) su obično jeftinija, dostupnija i stabilnija u

odnosu na Fe(II) vrste pa su mnogo poželjnija za prekursore ali njihovo korišćenje zahtjeva jači redukcionni gas tokom sinterovanja (Ar/15%H₂). Karbotermalna redukcija se koristi obično ako se koriste F(III) jedinjenja kao prekursori pri čemu nije potreban redukcionni gas. To je visokotemperaturna reakcija redukcije koja koristi ugljenični izvor kao redukcionno sredstvo (ugljenično crno, grafit i pirolizovana organska jedinjenja) [113-115]. Međutim, visoka temperatura neophodna za dobijanje visoko elektronsko provodnih čestica LiFePO₄/C poboljšanog kapaciteta i kinetike vodi do nekontrolisanog rasta i aglomeracije čestica a obično i stvara neželjene sporedne faze kao što su fosfidi, Fe₂O₃ i Li₃Fe₂(PO₄)₃. Redukcija Fe(III) prekursora do Fe(II) je moguća korišćenjem polimera kao ugljeničnog izvora koji omogućava potpunu redukciju Fe(III) na temperaturama nižim od 700°C, čak i na 400°C [116], pri čemu redukcija ne potiče od ugljenika (niske temperature) nego od H₂ nastalog razlaganjem polimera.

Pored reakcije u čvrstom stanju, metode koje polaze iz rastvora (tzv "mokre metode"- sol-gel, hidrotermalna, metoda koprecipitacija, sprej piroliza), usled dobro poznatih prednosti kontrole veličine i morfologije nanostrukture, su vrlo povoljne za sintezu LiFePO₄. Prekursorski rastvori obezbjeđuju intimno mješanje polaznih komponenata na atomskom nivou dopuštajući da se fine čestice visoke čistoće formiraju brzom homogenom nukleacijom. Pored toga, dostupan je veliki broj reaktanata. Neka jedinjenja kao što su gvožđe hloridi i gvožđe sulfati, koji nijesu pogodni za reakciju u čvrstom stanju, mogu da se uspješno koriste u metodi rastvaranja jer Cl⁻ i SO₄²⁻ mogu da se rastvore i otklone sa rastvorom [117,118]. Takođe, mogu da se otklone i nečistoće sa rastvorom što redukuje zahtjeve reaktanata ekstremne čistoće pa se time snižava cijena proizvodnje. Korišćenje jeftinijih Fe(III) prekursora je takođe moguće korišćenjem raznih karboksilnih kiselina kao što su oksalna, askorbinska, limunska, stearinska [119-124]. Jačina redukcionog sredstva zavisi od vrste kiseline a postojanje velikog broja ovih kiselina daje prednost u korišćenju kvalitetnijeg ugljeničnog omotača LiFePO₄. Međutim, isto kao i reakcija u čvrstom stanju metode koje polaze iz rastvora zahtjevaju proces sinterovanja na visokim temperaturama od nekoliko sati.

Reakcija u čvrstom stanju je jedina usvojena metoda za komercijalnu proizvodnju olivina LiFePO₄ [125,126]. Međutim, zbog velikog utroška energije i

vremena kao i pored nemogućnosti da se izbjegne dobijanje konačnog produkta velikih čestica i nepravilne morfologije teži se razvoju drugih, pomenutih metoda koje je lakše kontrolisati i koje su ekonomičnije a koje dovode do sitnije i homogenije veličine čestice, homogenog faznog sastava pa stoga i boljih elektrohemijskih performansi. U tom pogledu, hidrotermalna metoda pruža poseban interes usled niza prednosti: jednostavnosti i brzine procesa koji ne zahtjeva veliki utrošak vremena i energije, niske cijene, visoke kristalizacije dobijenog produkta i potencijala za masovnu proizvodnju materijala. Prednost metode je i što se ekperimentalnim parametrima kao što su temperatura, pristisak, koncentracija i količina raznih aditiva može uticati na kontrolu karakteristika dobijenog proizvoda, prije svega morfologiju i veličinu čestica. Whittinghamova grupa [117] je prva pokazala sintezu LiFePO_4 hidrotermalnom reakcijom na 120°C koristeći kao polazne reaktante FeSO_4 , H_3PO_4 i LiOH u molarnom odnosu 1:1:3. Kapacitet ovako dobijenog hidrotermalnog produkta nije bio visok što je posledica, kako je kasnije pokazano od strane istih autora, neuređenosti Li/Fe strukture u kojoj 7% Fe zauzima pozicije Li [101]. Nakon toga istraživanja se usmjeravaju ka razvoju hidrotermalne sinteze LiFePO_4 [118, 127-129] prije svega u cilju poboljšanja elektrohemijskih karakteristika, mada je i danas koristeći ovaj način sinteze izazov da se napravi kvalitetan materijal koji bi pokazao stabilne i visoke kapacitete na visokim stujama punjenja/pražnjenja. Ni i drugi [129] su hidrotermalno sintetisali dobro iskristalisale LiFePO_4 nanočestice (50-100nm) u prisustvu organskih kiselina: limunske i askorbinske za vrlo kratko vrijeme od 30 min na 230°C a zatim ga obložili ugljenikom na 600°C za 1h koristeći limunsku kiselinu. Od dva pomenuta materijala, LiFePO_4 sa askorbinskom kiselinom je pokazivao bolje kapacitete i to: 162 mAhg^{-1} , 154 mAhg^{-1} , 122 mAhg^{-1} pri brzini cikliranja od 0,1C, 1C i 5C, redom, što je za hidrotermalnu sintezu bio izuzetan napredak. Hidrotermalna metoda se obično kombinuje sa mikrotalasnim ozračivanjem uzorka [130,131] radi skraćanja vremena reakcije (od nekoliko sati do nekoliko minuta), utroška energije i bolje homogenizacije (mikrotalasnim ozračivanjem se redukuje temperaturski gradijent unutar reakcionog rastvora). Murugan i dr. [131] su demonstrirali efikasnu i brzu mikrotalasnu/solvotermalnu (MT/ST) metodu za sintezu nanokristalnih LiFePO_4 čestica oblika prsta, za vrlo kratko vrijeme od 5-15 minuta na niskoj temperaturi od 300°C bez dodatnog termičkog tretmana. MT/ST sintetisane nanočestice LiFePO_4 su pomješane u ambijentalnim uslovima na magnetnoj mješalici sa

ugljeničnim nanotubama-CNT (CNT su prethodno tretirane u refluksu u smješi 98% H_2SO_4 /78% HNO_3 24h na 60°C radi oksidacije grafitizovanog sp^2 ugljenika na bočnim zidovima tuba u -COOH i -OH grupe) u cilju formiranja visoko provodne nanomreže CNT na nanočestice LiFePO_4 . Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM) je pokazala da LiFePO_4 čestice u obliku prsta imaju preferentni rast duž (001) pravca. Širini čestice odgovara (100) pravac dok (010) pravac tj. pravac interkalacije litijuma je paralelan sa snopom elektrona. Kratak difuzioni put Li ostvaren najkraćom dimenzijom dobijene LiFePO_4 nanostrukture i visoko provodni matriks materijala ostvaren nanoumrežavanjem LiFePO_4 i CNT su karakteristike koje omogućavaju da dati kompozit pokazuje dobre visoko strujne performanse. Naime, nanokompozit $\text{LiFePO}_4/\text{CNT}$ pokazuje visoke kapacitete pražnjenja od 160 mAhg^{-1} , 140 mAhg^{-1} i 130 mAhg^{-1} pri brzinama cikliranja od 0,1C, 5C i 10C, redom. Pored HT metode, koprecipitacija [124, 132, 133] je još jedna metoda rasvaranja pogodna za sintezu LiFePO_4 koja je laka za kontrolu i kojom se dobijaju dobro iskristalisani prahovi velike čistoće i malih čestica. Jugović i dr. [124] su sintetisali olivin tipa LiFePO_4 jednostavnim i jeftinim postupkom koprecipitacije Fe(II) prekursora u prisustvu stearinske kiseline praćenim termičkim tretmanom u atmosferi argona na različitim temperaturama. Stearinska kiselina služi kao helatni agens i karbonizovani materijal. "In situ" formirani ugljenik oblaže LiFePO_4 čestica povećavajući njihovu provodljivost, sprečavajući njihov rast i oksidaciju Fe^{2+} do Fe^{3+} jona. Kao produkt sinteze dobijen je prah LiFePO_4/C sa malom količinom heterosajta FePO_4 faze koja je od strane ovih autora po prvi put dobijena kao direktan produkt sinteze. Dobijeni kapacitet je blizak teorijskom kapacitetu pražnjenja $\sim 160 \text{mAhg}^{-1}$ pri brzini cikliranja od C/10 [124].

Imajući u vidu prirodu više elemenata prisutnih u LiFePO_4 , sol-gel metoda koja je sposobna da formira mrežu koloidnih čestica više reaktanata homogeno pomješanih na molekulskom nivou je pogodna za sintezu fazno čistog LiFePO_4 sa dobrom kontrolom morfologije i veličine čestica. LiFePO_4 čestice obložene ugljeničnim slojem se lako "in situ" formiraju koristeći pogodne prekursorske materijale i/ili rastvarače koji obično igraju ulogu i kompleksirajućeg sredstva i izvora ugljenika. U literaturi je prikazan veliki broj sinteza LiFePO_4 sol-gel metodom koje koriste razne vodene i organske rastvarače [120, 123, 134-137]. Dominko i ostali [135] su uporedili kompozite LiFePO_4/C sintetisane sol-gel metodom i reakcijom u čvrstom stanju koristeći

Fe(III) citrate. Usled termičkog razlaganja citratnog jona, koji igra ključnu ulogu u formiranju mikro/nanostrukturnih karakteristika a i predstavlja izvor ugljenika, kod obje metode je dobijen porozan uzorak sa evidentnim razlikama u morfologiji koje utiču na različito elektrohemijsko ponašanje materijala. Čestice LiFePO_4 pripremljene sol-gel metodom u odnosu na reakciju u čvrstom stanju pokazuju bolje elektrohemijsko ponašanje. Razlog tome je, kako navode autori, postojanje velikog broja isprepljetanih površinskih pora raznih veličina koje se ne javljaju kod čestica pripremljenih reakcijom u čvrstom stanju a koje omogućavaju bolje prodiranje elektrolita u unutrašnjost čestica i doprinose poboljšanju kapaciteta. Mjerenjem poroznosti je pokazano da uzorak pripremljen sol-gel metodom posjeduje i značajno veću mikroporoznost ($\sim 10\times$) koja potiče od prisutnog ugljeničnog sloja a dva puta manju zapreminu mezopora. Doprinos mikroporoznog ugljeničnog sloja nije diskutovan u pogledu doprinosa u elektrohemijskom ponašanju, ali može se pretpostaviti da mikropore ugljenika skraćuju put Li^+ jona i omogućavaju im da brže dopru do čestica olivina. Pore, nastale obično termičkim razlaganjem prekursora, veličine od 30-200 nm u zavisnosti od vrste prekursora i parametara sinteze, su obično karakteristika LiFePO_4 praha dobijenog sol-gel metodom. Dominko [123] je sintetisao porozni kompozit LiFePO_4/C sol-gel metodom koristeći limunsku kiselinu sa odličnim elektrohemijskim karakteristikama i istakao da se poroznost čestica može posmatrati kao inverzna slika nanočestičnog uređenja, gdje pore služe kao kanali za snadbjevanje litijuma a rastojanje između pora određuje kinetiku materijala. Porozno uređenje je postignuto tokom degradacije citratnog anjona pri čemu razlaganje produkta formira tanki sloj amornog ugljenika na zidove pora. Prosječno rastojanje između pora, procijenjeno u opsegu od 30-60 nm, obezbjeđuje relativno kratku difuziju Li kroz čvrstu fazu, veličina pora od 60-90 nm omogućava nesmetano skladištenje Li na mjesto odigravanja elektrohemijske reakcije a tanki ugljenični sloj (3%) debljine od 1-2nm omogućava dobru elektronsku provodljivost materijala ($5 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$). Posledica toga su visoki i stabilni kapaciteti od 160 mAhg^{-1} (C/20), 140 mAhg^{-1} (C/2) i 120 mAhg^{-1} (5C). Osim vodenih rastvarača u sol-gel metodi se koriste i organski rastvarači koji mogu da skrate vrijeme sinteze poredeći sa vodenim rastvaračem. Fazno čiste čestice $\text{LiFePO}_4/1,8\%\text{C}$ homogene veličine od 200-300 nm, sintetisane koristeći etilen glikol kao rastvarač pokazuju specifični kapacitet od 165 mAhg^{-1} i 150 mAhg^{-1} pri brzini cikliranja od C/5 i 2C [137]. Porozne strukture se

takođe mogu dobiti i glicin-nitratnim postupkom. Glicin-nitratna (GN) metoda je jednostavna, bezbjedna i brza metoda u kojoj dolazi do procesa samopaljenja zahvaljujući tome što se u rastvoru nalaze nitrati kao oksidaciono sredstvo i glicin kao gorivo. Osim što djeluje kao gorivo redukujući nitratne jone, glicin kompleksira brojne metalne jone različitih veličina što pomaže u sprečavanju njihovog selektivnog taloženja održavajući homogenost rastvora. Jako oslobađanje gasova za vrijeme reakcije sagorjevanja obično proizvodi visoko porozni nanostrukturni prah. Velika količina oslobođenih gasova može rezultovati i pojavi plamena čija temperatura dostiže i do 1000°C. Temperatura plamena, brzina reakcije sagorjevanja, morfologija i sastav produkta zavise jako od odnosa glicina prema nitratima [140-142]. GN metoda je uspješno korišćenja za sintezu mnogih anodnih i katodnih materijala: $\text{LiCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ [143], $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ [144], LiMn_2O_4 [145,146], $\text{LiCr}_{0.15}\text{Mn}_{0.85}\text{O}_4$ [146] i $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [48], ali procentualno, vrlo malo radova [147,148], postoji koji koriste GN postupak za sintezu olivina. Kalaiselvi i dr. [147] su po prvi put koristili glicin-nitratni postupak (GNP) za sintezu poroznog LiFePO_4 u prisustvu 2tež.% Super P ugljenika. Sintetisani kompozit, dobijen kalcinisanjem na 750°C, je pokazao odlične kapacitete od 160 mAhg^{-1} (C/20) i 120 mAhg^{-1} (2C) sa padom od oko 3% poslije pedeset ciklusa. Smatra se da nanoporozna struktura ovoga kompozita ne samo da olakšava transport litijuma i elektrona u procesima interkalacije/deinterkalacije nego i omogućava oslobađanje napregnutosti strukture tokom ovih procesa. Nedavno su Zhao i dr. [148] isto koristili glicin-nitratni postupak za sintezu kompozita LiFePO_4/C polazeći od jeftinog Fe(III) prekursora. Prvo su sistematski ispitali kako odnos glicina prema nitratima utiče na fazni sastav i elektrohemijsko ponašanje kompozita. Varirajući molski odnos glicina/nitrati zaključili su da je čista faza LiFePO_4 i najbolje elektrohemijsko ponašanje postignuto pri molskom odnosu glicina/nitratima=4. Pošto su pri datom odnosu dobili čistu fazu LiFePO_4 sa malo ugljenika (0,82%C) što se odrazilo i na vrijednost kulonskog kapaciteta, dodavana je saharoza kao dodatni izvor ugljenika na tri načina. U prvom načinu saharoza je dodavana u rastvor prije reakcije sagorjevanja dok su se druga dva načina sastojala u mehaničkom mješanju saharoze sa produktom reakcije sagorjevanja (jedan način) i LiFePO_4/C produkta žarenog na 700°C (drugi način) i daljem termičkom tretmanu na 700°C u cilju razlaganja saharoze. Pokazano je da je uvođenje saharoze, poslije formiranja LiFePO_4/C , najefikasniji način za dodatno

uvođenje ugljenika koje doprinosi najboljem elektrohemijском ponašanju. Naime, kapacitet pražnjenja dobijenog kompozita $\text{LiFePO}_4/2,85\%\text{C}$ baziran na masi LiFePO_4 je blizak teorijskom pri brzini cikliranja od C/10 (160 mAhg^{-1}) i zadržava visoku vrijednost od 110 mAhg^{-1} pri brzini cikliranja od 5C.

Naredni tekst ovoga poglavlja biće usmjeren na razvoj i istraživanja LiFePO_4 katodnog materijala sa aspekta poboljšanja elektrohemijskog ponašanja materijala korišćenjem raznih načina sinteze. Glavni problemi za postizanje teorijskog kapaciteta olivina LiFePO_4 su: elektronska provodljivost koja je vrlo niska što dovodi do gubitka kapaciteta i nemogućnosti podnošenja visokih struja tokom procesa punjenja/pražnjenja i difuzija Li^+ jona kroz $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ granicu koja je spora zbog defekata ili nečistoća koje je teško izbjegnuti. Mnogi postupci u okviru pomenutih sinteza su predloženi u literaturi da se prevaziđu ovi problemi: i) redukcija veličine čestica i njihova homogenizacija, ii) formiranje kompozita LiFePO_4/C (površinsko oblaganje čestica tankim ugljeničnim slojem ili dodavanje ugljenika kao aditiva), iii) formiranje provodnih faza kao npr. fosfidne Fe_2P faze, iv) dopiranje raznim viševalentnim jonima.

i) Sinteza nanočestica LiFePO_4

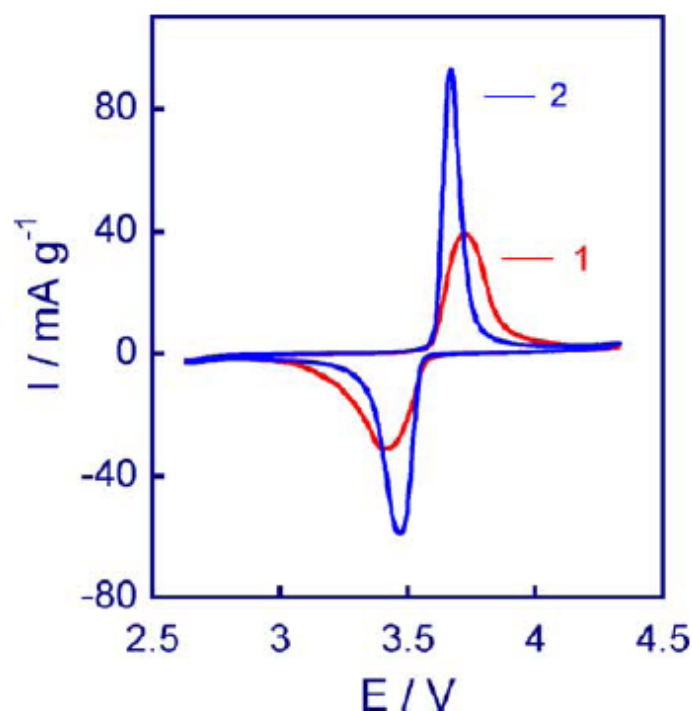
Pošto LiFePO_4 ima lošu elektronsku i jonsku provodljivost veliki je izazov postići dobre elektrohemijske performanse, pogotovo na visokim strujama punjenja/pražnjenja bez dodavanja provodnih faza ili ugradnjom drugih jona. Jedna od dobro poznatih strategija, kao i u slučaju $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ je sinteza nanočestica koja bi omogućila kraći put litijumovim jonima i elektronima kroz materijal pa stoga i bržu kinetiku interkalacije litijuma. Da bi se to postiglo, treba koristiti adekvatan način sinteze i strogo kontrolisati uslove koji bi sprečili glavne probleme a to su rast čestica i oksidacija Fe^{2+} do Fe^{3+} u toku sinteze (Fe^{2+} joni u prisustvu vazduha vrlo lako oksiduju do Fe^{3+}). Problem je što je termički tretman na visokim temperaturama u većini metoda neophodan da bi LiFePO_4 dobro iskristalisao što obično rezultuje u neželjenom rastu čestica pa utiče loše i na difuziju litijuma kroz slabo provodni LiFePO_4 . Kim i drugi [149] su sintetisali fazno čist olivin LiFePO_4 u formi monodisperznih nanočestica visoke kristaličnosti koristeći poliol proces na niskim temperaturama bez daljeg toplotnog tretmana. Nanočestice pokazuju ortorombičnu uniformnu morfologiju sa prosječnom širinom od oko 20 nm i dužinom od oko 40nm. Pošto je rast čestica u

(100) pravcu a širina odgovara (001) pravcu, nanočestice LiFePO_4 obezbjeđuju veliku površinu (010) ravni koja olakšava difuziju duž pravca interkalacije litijuma. Takođe, što nije istaknuto od strane ovih autora, pravac interkalacije litijuma je najkraći što utiče i na kratak put difuzije Li^+ jona prouzrokujući brzu kinetiku interkalacije. Ovako dobijen LiFePO_4 pokazuje visok kapacitet od 166 mAhg^{-1} pri gustini struje od $0,1 \text{ mA/cm}^2$ što odgovara 98% iskorišćenju materijala. Kapacitet je stabilan tokom cikliranja i poslije 50 ciklusa pokazuje mali pad od svega 2%. Materijal pokazuje i odličnu toleranciju na visoke struje punjenja/praznjenja od 30 C i čak 60C zadržavajući relativno visoke kapacitete od 58 mAhg^{-1} i 47 mAhg^{-1} , redom. Shang i dr [150] su nedavno sintetisali jezgro-omotač strukturu nanočestičnog LiFePO_4 solvotermalnom metodom sa akcentom na detaljno proučavanje površinskog faznog sastava. Zapravo, ovi autori su solvotermalnim tretmanom od 8h na 280°C sintetisali dva uzorka LiFePO_4 sa dva različita polietilen glikola. LiFePO_4 uzorak sintetisan sa polietilen glikolom veće molekulske mase se sastajao od monodisperznih šupljih sfera veličine $\sim 300\text{nm}$. Ove šuplje submikronske sfere su sastavljene od nanočestica veličine oko 50nm . Korišćenjem polietilen glikola manje molekulske mase dobijene su mnogo veće čestice LiFePO_4 , oblika mikronskih ravni čija je debljina $0,6 \mu\text{m}$ a dužina $5 \mu\text{m}$. Ovim načinom sinteze je po prvi put u literaturi potvrđeno postojanje amornog LiFeP_2O_7 sloja na površini nanočestičnog LiFePO_4 koji sadrži tragove ugljenika ($0,02\%\text{C}$) a koji se ne javlja kod mikronskih čestica LiFePO_4 . Debljina homogeno prekrivenog amornog sloja preko visoko kristaličnog jezgra LiFePO_4 je $\sim 2\text{nm}$. U poređenju sa mikronskim ravnama LiFePO_4 , nanočestična "jezgro-omotač" struktura pokazuje znatno bolje kulonske kapacitete na svim brzinama punjenja i praznjenja. Čak i na visokim gustinama struje od 10C kapacitet nanočestičnog LiFePO_4 ostaje stabilan na 90 mAhg^{-1} dok za mikronske ravni je 50 mAhg^{-1} . Bolje elektrohemijsko ponašanje je pripisano amornom sloju koji omogućava brži transfer naelektrisanja [150].

ii) Sinteza LiFePO_4/C kompozita

Mnogobrojna istraživanja LiFePO_4 pokazuju da se odlične elektrohemijske performanse teško postižu bez dodatka ugljeničnih čestica. Poboljšanje elektrohemijskih osobina LiFePO_4 usled prisustva ugljenika jasno i brzo se može pokazati cikličnom

voltametrijom (CV) na osnovu koje se može istovremeno i procjeniti kinetika interkalacije/deinterkalacije litijuma datog kompozita LiFePO_4/C [151-154]. Tipični ciklični voltamogram LiFePO_4 se sastoji od oksidacionog i redukcionog pika redoks para $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ koji odgovaraju reakcijama deinterkalacije i interkalacije. Povećanje strujnog odgovora i smanjenje rastojanja između pikova zbog prisustva ugljenika ukazuje na bržu i reverzibilniju kinetiku deinterkalacije/interkalacije litijuma kompozita LiFePO_4/C u odnosu na LiFePO_4 (slika 18) [154].



Slika 18. Ciklični voltamogrami LiFePO_4 (crvena) i LiFePO_4/C (plava) snimljeni u rastvoru LiPF_6 u smješi propilen karbonata, etilen karbonata i etilmetil karbonata brzinom cikliranja od 20mVs^{-1} [154].

Mnoge vrste karbonizovanih organskih jedinjenja kao što su saharoza, glukoza, karbonizovani polimeri, razne organske kiseline, čak i prekursori koji sadrže ugljenik (oksalati, karbonati, acetati, citrati) mogu da se koriste kao ugljeni izvori. Korišćenjem saharoze kao ugljeničnog izvora pomoću sprej-pirolize postignuto je ogromno povećanje (~ 7 redova veličine) elektronske provodljivosti LiFePO_4 [155], što je podstaklo dalja detaljna istraživanja o sintezi kompozita LiFePO_4/C . Pored povećanja elektronske provodljivosti, uloga ugljenika je da u toku sinteze na visokim

temperaturama obezbjedi redukciju sredinu da ne bi došlo do oksidacije Fe^{2+} i neželjenih Fe^{3+} nečistoća i da spriječi rast kristalnog zrna LiFePO_4 faze prilikom njenog formiranja. Porast sadržaja ugljenika dovodi do porasta elektronske provodljivosti olivina ali sa druge strane doprinosi povećanju debljine ugljeničnog sloja što otežava prodiranje Li^+ jona a dovodi i do neželjenog smanjenja energetske gustine aktivnog materijala. Stoga, potrebno je optimizovati sadržaj ugljenika u cilju dobijanja što boljih elektrohemijskih karakteristika aktivnog materijala. Međutim, optimalne vrijednosti se razlikuju u literaturnim podacima (u opsegu od 2% do 15%) [154-161] što je posledica povezanosti sadržaja sa drugim faktorima prije svega raspodjelom ugljeničnog sloja oko olivin čestica. Istraživanja su pokazala da pored sadržaja ugljenika, elektrohemijske osobine čestica LiFePO_4 jako zavise od kvaliteta obloženog ugljenika uključujući količinu i debljinu ugljeničnog sloja [154,162,163], stepen grafitizacije [138,155,162,164], morfologiju [134, 165], raspodjelu ugljenika na LiFePO_4 površini [158-161], specifičnu površinu i poroznost [135,165,166].

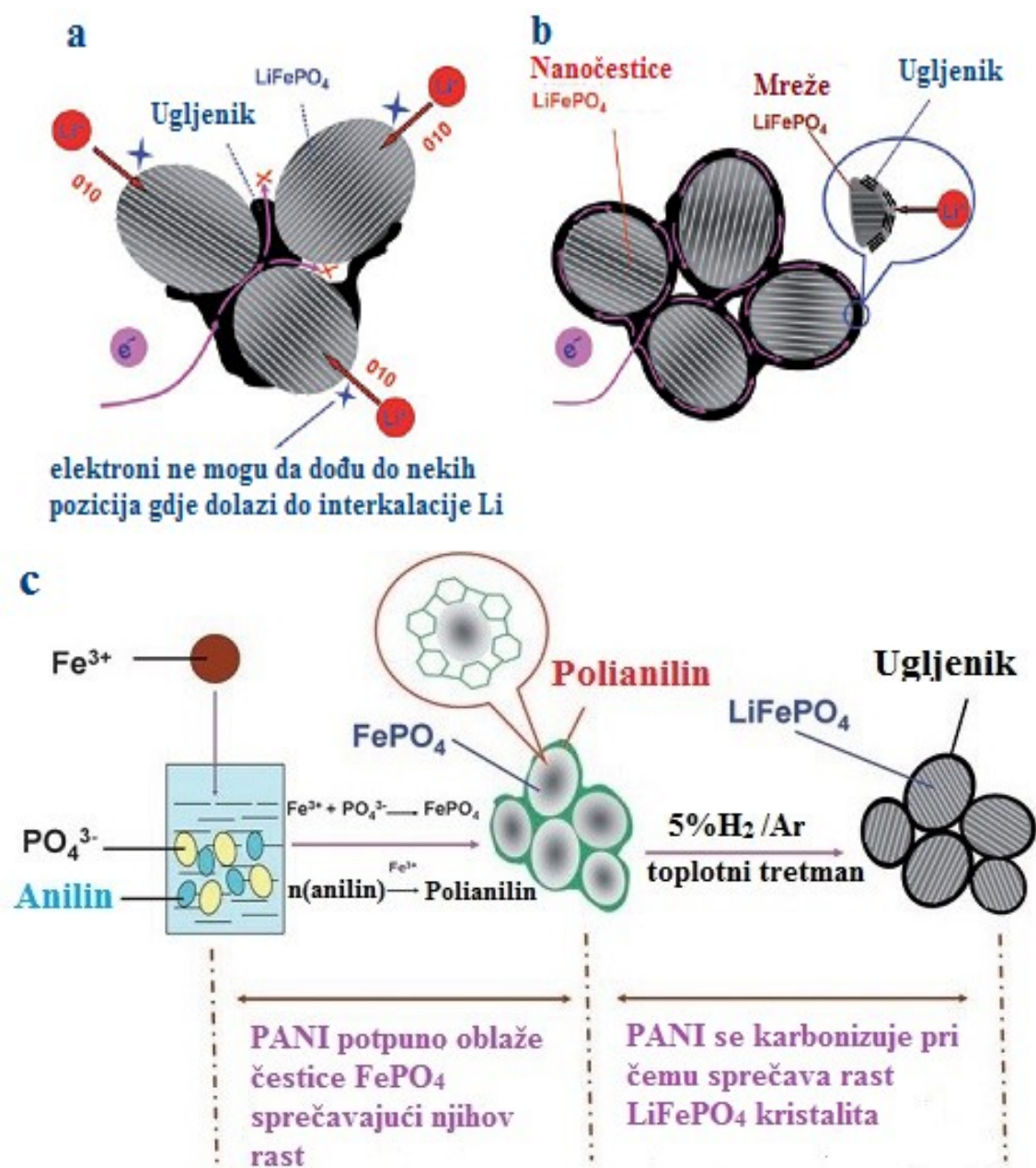
Postoje generalno dvije metode za uvođenje ugljenika u LiFePO_4 . Jedna je direktno dodavanje raznih ugljeničnih materijala mehanički, koja dopušta korišćenje ugljenika visoke specifične površine ili visoko grafitizovanog materijala ali ne dovodi do uniformnog oblaganja LiFePO_4 čestica pošto ugljenik nije ni rastvoran ni topljiv [154,156,157]. Druga, metoda je "in situ" deponovanje korišćenjem pirolize ugljeničnog prekursora za vrijeme sinteze LiFePO_4 koje vodi do homogenijeg oblaganja ugljeničnog omotača [158-161].

Literaturni podaci pokazuju da je prilikom metode direktnog uvođenja ugljenika u toku sinteze neophodan visok sadržaj ugljenika da bi se postiglo maksimalno iskorišćenje aktivnog materijala. Specifični kapacitet LiFePO_4 povećava se sa porastom sadržaja ugljenika kao provodnog aditiva (ugljenično crno i smješa ugljeničnog crnog i grafita) i ne pokazuje maksimalnu vrijednost dok sadržaj uglja ne dostigne 12% pri čemu dolazi do smanjenja volumetrijskog kapaciteta elektrode [156]. Zhang i dr. [154] su ispitivali elektrohemijske osobine LiFePO_4 sintetisanog reakcijom u čvrstom stanju ($\text{Fe}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i LiH_2PO_4) pri različitim sadržajima ugljeničnog crnog dodatog u toku sinteze (od 0 do 17%) i pokazali da je optimalan sadržaj ugljenika u intervalu od 3% do 10% (najveći za 10% sa vrlo malom promjenom od 3% do 10%) pri čemu elektrohemijske performanse naglo opadaju sa daljim porastom ugljenika. Navedeni

razlozi za ovakvo elektrohemijsko ponašanje su sledeći: i) amorfna ugljenična faza "razblažuje" gustinu kristalne LiFePO_4 faze, ii) višak ugljenika sprečava rast kristalne LiFePO_4 faze, iii) višak ugljenika kombinovan sa visokom temperaturom redukuje Fe i P u formiranje Fe_2P faze. Huang i drugi [157] su pokazali da priroda ugljeničnog izvora i njegova provodnost utiče na njegov ostvareni kontakt sa olivin česticama pa samim tim i na elektrohemijsko ponašanje ovoga kompozita. Ovi autori su dodavanjem provodnog ugljenika polaznim reaktantima koristeći reakciju u čvrstom stanju (dodali karbonski kserogel dobijen polimerizacijom rezorcinol-formaledehida) i sol gel metodu (dodali ugljenično crno) dobili kompozite LiFePO_4/C koje pokazuju dobre elektrohemijske osobine. Prisustvi ugljenika kod oba kompozita smanjuje veličinu čestica u odnosu na LiFePO_4 (ista veličina čestice od oko 100-200nm) ali bolji kontakt provodnijeg ugljenika ostvaren dobijanjem iz organskog prekursora sa LiFePO_4 česticama omogućava da kompozit $\text{LiFePO}_4/15\%\text{C}$ postigne 90% teorijskog kapaciteta (153 mAhg^{-1}) na C/2 sa dobrim zadržavanjem kapaciteta kako tokom cikliranja tako i na visokim strujama punjenja/pražnjenja od 5C. Potreban visok sadržaj ugljenika koji omogućava efikasno iskorišćenje aktivnog materijala u gore navedenim primjerima je vjerovatno posledica korišćenog načina dobijanja kompozita LiFePO_4/C , pri kojem dolazi do neuniformnog oblaganja LiFePO_4 čestica, što rezultuje u nedovoljnoj površinskoj provodljivosti LiFePO_4 pri manjim sadržajima ugljenika. To takođe opet zavisi i od veličine čestica jer manje čestice imaju veću površinu pa da bi se površina prekrila ugljeničnom fazom, pogotovo usled nehomogenosti, biće potreban veći sadržaj ugljenika. Pogodnim načinom sinteze kao što je "in situ" procesima sagorjevanja čvrstih, tečnih ili gasovitih organskih prekursora ili tankim slojem polimera moguće je ostvariti vrlo tanak minimalan procenat ugljenika (<5-6%) koji ne bi uticao značajno na smanjenje volumetrijske energetske gustine a aktivni materijal bi pokazao dobre visoko strujne performanse [158-161]. Chen i Dahn [161] su jasno pokazali kako se kontrolom uslova sinteze, tačnije pogodnim načinom oblaganja čestica LiFePO_4 ugljeničnim slojem može smanjiti sadržaj ugljenika na 3,5% a dobiti isto dobro elektrohemijsko ponašanje kompozita kao pri visokom sadržaju ugljenika. Uniformna veličina čestica i homogeno oblaganje ugljeničnog sloja dobijeno dodavanjem saharoze prije toplotnog tretmana omogućavaju elektrohemijske karakteristike kompozita $\text{LiFePO}_4/3,5\%$ komparativne sa $\text{LiFePO}_4/15\%\text{C}$ sintetisanim od strane Huang i drugih [157].

Dobijanje LiFePO_4 sa potpuno homogenim, tankim jako provodnim slojem ugljenika (tzv. jezgro-omotač struktura) omogućuje odlične visoko strujne performanse materijala i visoku energetska gustinu materijala. Nehomogena raspodjela ugljenika oko čestica olivina (slika 19a) kroz koji se difuzija litijuma u toku interkalacije/deinterkalacije dešava brzo, onemogućuje da u toku tih procesa svi elektroni dođu na pozicije na koje uđu Li joni i dovešće do polarizacije elektrode (potreban veći sadržaj C), dok potpuna homogenost ugljениčnog sloja (slika 19b) omogućuje dolazak elektrona ka česticama olivina u svi pravcima bez značajnog otpora i dozvolice korišćenje manjeg procenta ugljenika u olivinu LiFePO_4 . Wang i drugi [158] su osmislili metodu "in situ" polimerizacije za sintezu kompozita LiFePO_4/C (slika 19c) sastavljenog od visoko kristalnog jezgra LiFePO_4 veličine od 20-40 nm i polugrafitizovanog ugljениčnog omotača debljine 1-2 nm. Ovaj postupak sastoji se u dodavanju Fe^{3+} jona rastvoru anilina i PO_4^{3-} pri čemu Fe^{3+} joni imaju dvostruku ulogu taloženja fosfata (brži proces) i oksidacije anilina do polianilina. Na taj način se formira jezgro-omotač struktura $\text{FePO}_4/\text{PANI}$ u kojoj PANI sprečava rast LiFePO_4 čestica. Daljim toplotnim tretmanom na 700°C u blago redukcionoj atmosferi ($\text{Ar}/5\%\text{H}_2$) u prisustvu Li soli i šećera dolazi do karbonizacije PANI-a i šećera, redukcije Fe^{3+} jona i formiranja "jezgro-omotač" strukture LiFePO_4/C u kojoj ugljениčni omotač sprečava rast kristalita. Tako dobijeni nanokompozit $\text{LiFePO}_4/6\%\text{C-PANI}$ pokazuje odlične elektrohemijske performanse isporučujući kapacitete od 168 mAhg^{-1} (~teorijski kapacitet) i 90 mAhg^{-1} pri gustinama struje od $0,1 \text{ A/g}$ ($0,6\text{C}$) i 10 A/g (60C), redom sa samo 5% gubitka kapaciteta poslije čak 1100 ciklusa [158].

Sinteza "jezgro-omotač" strukture kompozita $\text{LiFePO}_4/1,8\%\text{C}$ je dobijena i mehaničkom aktivacijom praćenom reakcijom u čvrstom stanju sa polaznim prekursorima Li_2CO_3 , $\text{LiFe}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ i 2,5% polivinil alkoholom (PVA) [159]. Ugljениčni omotač visoko kristaličnog LiFePO_4 je vrlo tanak, debljine $\sim 1,3\text{nm}$ a zahvaljujući visokoj provodljivosti, maloj debljini i homogenoj raspodjeli omogućava izuzetne elektrohemijske osobine nanokompozita. Dobijeni su odlični specifični kapaciteti od 168 mAhg^{-1} pri $0,1\text{C}$, 160 mAhg^{-1} pri 1C i 110 mAhg^{-1} pri brzini cikliranja od čak 30C što je za slabo provodnu olivin strukturu zadivljujuće ponašanje.



Slika 19. a,b) Put transfera elektrona kroz čestice LiFePO_4 koje su a) nehomogeno i b) homogeno obložene ugljeničnim slojem; c) proces pripreme jezgro-omotač LiFePO_4/C -PANI strukture [158].

Pored sadržaja, debljine i raspodjele ugljeničnog sloja na površini LiFePO_4 čestica, struktura ugljenika u LiFePO_4/C jako utiče na elektrohemijske performanse LiFePO_4/C . Visoka količina grafitizovanog ugljenika posmatrana manjim stepenom neuređenosti tj. manjim odnosom intenziteta D-trake i G-trake (I_D / I_G gdje D označava neuređenost ili eng. disorder a G-grafit uređenost) u Ramanskim spektrima je poželjna u pogledu elektronske provodljivosti (provodljivost grafita je $6,4 \cdot 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ a acetilen

crnog je $3,8 \cdot 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$) [92]. Izborom ugljeničnog izvora može se kontrolisati stepen uređenosti ugljenika u kompozitu LiFePO_4/C [167,138]. Fey i ostali [167,168] su pokazali da pored amornog ugljenika u LiFePO_4/C čiji izvor može biti ugljenično crno ili polistiren može da se dobije i kristalni ugljenik dodatkom malonske kiseline, koji daje dobru električnu provodnost uzorku omogućavajući mu time i dobre elektrohemijske karakteristike ($149 \text{ mAhg}^{-1} - 0,2\text{C}$). Ova grupa je pokazala [167] da ugljenik koji potiče od malonske kiseline povećava stepen grafitizacije ugljenika (smanjuje se I_D/I_G) sugerišući da malonska kiselina modifikuje strukturu ugljenika povećavajući količinu klastera grafena. Kim i drugi [138] su dodatkom saharoze kao dodatnog izvora ugljenika direktno uticali na stepen grafitizacije ugljenika uvođenjem veće količine grafena što se odrazilo znatno nižim odnosu I_D/I_G u odnosu na LiFePO_4/C bez dodatka saharoze. Iako optimizacija ugljenične strukture može biti postignuta pogodnim izborom ugljeničnog prekursora, teško je proizvesti visoko grafitizovani ugljenik pirolizom na relativno visokim temperaturama ($600\text{-}800^\circ\text{C}$) [169]. Jedan od načina da se to postigne je dodatak nekih jedinjenja Fe koji katalizuju formiranje grafita na relativno niskim temperaturama. Doeff i dr. [164] su dodali male količine ferocena kao grafitnog katalizatora u ugljenični precursor (piromelitna kiselina) i dobili poboljšanje elektrohemijskih performansi pri čemu ukupan sadržaj ugljenika nije prelazio 2%. Nedavno su Wang i drugi [170] pokazali da Fe_2P faza (nastaje u kompozitu LiFePO_4/C kao posledica redukcione sredine u visokotemperaturnim uslovima sinteze materijala i koja u optimalnoj količini poboljšava elektrohemijske osobine [171,172]) značajno utiče na strukturu ugljeničnog sloja tako što djeluje katalitički na ugljenik rezultujuću u formiranju grafitizovanijeg ugljenika. Jedan od načina da se poveća stepen grafitnog ugljenika u LiFePO_4/C kompozitu je i direktno dodavanje visoko grafitizovanih ugljeničnih materijala u LiFePO_4 kao što su ugljenične nanotube (CNT) [173] ili grafen [174,175], materijali izvanredne mehaničke i termalne stabilnosti, električne provodljivosti i visoke specifične površine. Mikro/nanostrukture $\text{LiFePO}_4/\text{Grafen}$ i $\text{LiFePO}_4/\text{Grafen}+\text{C}$ [174] (dobijene na isti način samo kod druge je u toku sinteze dodata glukoza kao dodatni izvora ugljenika) pokazuju izvanredne visoko strujne performanse. Kapacitet pražnjenja kompozita $\text{LiFePO}_4/\text{G}+\text{C}$ ($\sim 5\%\text{C}$) je bolji i iznosi 70 mAhg^{-1} pri brzini cikliranja od 60C pri čemu je njegov pad poslije 1000 ciklusa pri vrlo visokim brzinama punjenja (20C) i pražnjenja (10C) manji od 15%.

LiFePO₄ primarne nanočestice ovoga kompozita, ugrađene u mikrosferne sekundarne čestice, su homogeno umotane sa grafenskim ravnima. Prisustvo velikog broja kanala između primarnih nanočestica i grafenskih ravni omogućava laku difuziju Li⁺ jona dok grafitna provodna mreža omogućava efikasan transport elektrona značajno bolji od ugljeničnog sloja.

Mada je ključna uloga ugljenika u povećanju elektronske provodljivosti slabo provodnih LiFePO₄ čestica, specifična površina i poroznost takođe mogu da igraju ulogu u kinetici interkalacije/deinterkalacije litijuma. Porozna ugljenična mreža u kompozitu može da doprinese poboljšanju elektrohemijskog ponašanja tako što: i) obezbeđuje više dimenzionalne kanale za skladištenje litijuma i redukuje difuzioni put litijuma do olivin čestica omogućavajući visoke struje punjenja/praznjenja ii) ima veliku specifičnu površinu što obezbeđuje veliki broj aktivnih mjesta za interkalaciju/deinterkalaciju litijuma u/iz nanočestica LiFePO₄ iii) sprečava rast čestica za vrijeme termalnog tretmana [92]. Uvođenje mnogih organskih prekursora kao što su šećer [176], etilen glikol [177], citratni prekursori [135,123], proizvodi poroznu ugljeničnu strukturu koja omogućava efikasne elektrohemijske performanse datog kompozita. Lu i drugi [162] su ispitavši uticaj specifične površine i poroznosti ugljenika na elektrohemijsko ponašanje materijala pokazali da sa porastom sadržaja ugljenika visoke specifične površine dolazi do porasta elektronske provodljivosti (od 10⁻⁸ do 10⁻⁴ Scm⁻¹) i specifične površine kompozita LiFePO₄/C pa samim tim i poboljšanja kulonskog kapaciteta, njegove stabilnosti i visoko strujne sposobnosti.

iii) visoko provodne faze u LiFePO₄

Prilikom sinteze olivina LiFePO₄ mogu da nastanu i druge faze kao što su provodni metalni fosfidi (Fe₂P, FeP) [171,172]. Nazar i dr. [171] su sugerisali da amorfna faze Fe₂P igra ulogu elektronskog provodnika Zr dopiranog LiFePO₄. Kasnije su istakli [172] da se metalni fosfid stvara na površinu LiFePO₄ "in situ" reakcijom LiFePO₄ sa ugljenikom (karbotermalnom redukcijom) ili redukcijom od strane vodonika (H₂/N₂ atmosfera gasa). FeP i Fe₂P su termodinamički stabilni na 600°C i 800°C, redom pri čemu se FeP transformiše u Fe₂P iznad 600° isparavanjem fosfora [172].

Na sobnoj temperaturi Fe₂P ima elektronsku provodljivost od 1,5 Scm⁻¹ (poluprovodni amorfni ugljenik formiran kao intermedijer na temperaturama od

600-750°C pokazuje provodljivost $\sim 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$) pa može da doprinose poboljšanju elektrohemijskog ponašanja LiFePO_4 povećavajući njegovu elektronsku provodljivost i do 10^{-1} Scm^{-1} [178,179]. Međutim, kao što je istaknuto od strane mnogih autora [171, 172, 179, 180] količina Fe_2P faze formirana u kompozitu LiFePO_4/C treba da je pažljivo kontrolisana. Pogodna količina formirane Fe_2P faze poboljšava elektrohemijsku aktivnost aktivnog materijala zahvaljujući doprinosu u povećanju elektronske provodljivosti kompozita dok formiranje Fe_2P iznad kritične koncentracije ozbiljno pogoršava kinetiku interkalacije litijuma blokirajući kretanje Li^+ jona kroz faznu granicu elektroda/elektrolit. Rho i drugi [172] su pokazali da je optimalni sadržaj Fe_2P faze koji značajno poboljšava elektrohemijske karakteristike kompozita $\text{LiFePO}_4/8\%\text{C}$, između 5-10% (bliže 5%). Neki autori smatraju da je taj sadržaj oko 5% [180] i manji [179], dok je s druge strane pokazano da porast količine Fe_2P od 6-11% poboljšava visoko strujne performanse kompozita $\text{LiFePO}_4+\text{Fe}_2\text{P}+\text{FeP}/\sim 4\text{wt}\%\text{C}$ [181]. Stoga, optimalna količina Fe_2P faze je važna za elektrohemijske performanse kompozita pogotovo na visokim strujama punjenja i pražnjenja i varira u literaturi vjerovatno u zavisnosti od uslova sinteze. Hu i drugi [178] su istakli da su količina ugljenika, veličina čestica i morfologija direktno vezane za formiranje Fe_2P faze. Imajući u vidu da Fe_2P faza ($6,8 \text{ g cm}^{-3}$) ima mnogo veću gustinu od LiFePO_4 ($3,6 \text{ gcm}^{-3}$) i kompozita LiFePO_4/C ($2,2 \text{ gcm}^{-3}$), Yin i dr. [180] su sugerisali da uvođenje Fe_2P u toku sinteze je pogodnije od oblaganja ugljenikom u cilju dobijanja materijala visoke gustine, što bi sa praktičnog aspekta redukovalo smanjenje volumetrijskog kapaciteta prouzrokovano prisustvom ugljenika. Trudeau i ostali [182] smatraju da razlaganje kompozita LiFePO_4/C prema jednačini: $4\text{C} + \text{LiFePO}_4 \rightarrow \text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 2\text{Fe}_2\text{P} + 4\text{CO} + 5/2\text{O}_2$, posmatrano sa termodinamičkog stanovišta (Ellingham dijagram)*, je moguće samo na temperaturama iznad 750°C jer ugljenik može da redukuje Fe-okside do Fe samo iznad 750°C. Ovi autori favorizuju hipotezu da je prisustvo Fe_2P povezano sa razlaganjem LiFePO_4 bez obzira da li je ugljenik prisutan ili ne. U svakom slučaju razlaganje sa termodinamičkog aspekta sa javlja iznad 750°C, ali Fe_2P može da nastane i na nižim temperaturama kao što je 600°C u inertnoj atmosferi Ar [172] ili na 700°C u blago

* Ellinghamovi dijagrami pokazuju promjenu slobodne energije oksidacione reakcije sa temperaturom. Položaj linija na Ellinghamovom dijagramu pokazuje stabilnost oksida u funkciji temperature.

redukcionalnoj atmosferi 5% H_2 /Ar [181], što je od strane ovih autora korelisano sa prisutnim ugljenikom. Naime, pokazano je da sa porastom sadržaja ugljenika u toku sinteze pri konstantnoj atmosferi 5% H_2 /Ar dolazi do porasta sadržaja Fe_2P [181]. Očigledno, osim termodinamičkog stanovišta mora se uzeti u obzir i reakciona kinetika ali ostaju otvorena pitanja da li formiranje Fe_2P faze stvarno zavisi od porasta sadržaja ugljenika imajući u vidu da se reakcija razlaganja LiFePO_4 u kompozitu dešava na samoj granici LiFePO_4 i C (C ne prodire u LiFePO_4) koja je oštra pa samo razlaganje bi trebalo da se javi u nekoliko atomskih slojeva [182] i da ne zavisi od debljine tj. količine ugljeničnog sloja.

iv) dopiranje viševalentnim katjonima

Dopiranje viševalentnim katjonima je jedan od poznatih načina modifikacije LiFePO_4 koji ne dovodi do smanjenja njegove gustine i ima za cilj da mu poboljša elektrohemijsku aktivnost i kulonsku efikasnost. Chung i dr. [183] su tvrdili da nizak nivo dopiranja LiFePO_4 (1%) nekim viševalentnim katjonima (Mg^{2+} , Al^{3+} , Zr^{4+} , Nb^{5+}) može da poveća elektronsku provodljivost za faktor $\sim 10^8 \text{ Scm}^{-1}$, dostižući vrijednosti do 10^{-2} Scm^{-1} na sobnoj temperaturi. Tako dobijene nanočestice pokazuju kapacitet blizak teorijskom pri niskim brzinama pražnjenja pri čemu zadržavaju značajne kapacitete ($\sim 80 \text{ mAhg}^{-1}$) sa malom polarizacijom na visokim brzinama cikliranja od 10C. U literaturi je proces dopiranja LiFePO_4 primjenjen korišćenjem velikog broja katjona kao što su V^{5+} , Ti^{4+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Nb^{5+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} [184-193], u cilju da se poveća elektronska provodljivost i kinetika interkalacije litijuma. Proces dopiranja je moguć i sa više katjona istovremeno kao i sa anjonima [194,195]. Međutim, povećanje elektronske provodljivosti nakon dopiranja je izazvalo nesuglasice u smislu da li je porast elektronske provodljivosti posledica ugradnje jona u kristalnu rešetku olivina ili drugih efekata kao što su kontaminacija ugljenikom od prekursora [196] ili nastajanje provodnih faza sa dopiranjem [171]. To je stimulisalo mnoge teorijske interese o uticaju stranih dopanata na difuziju litijuma kroz olivinsku fazu. Islam i drugi [101] su računali energetski trend prilikom dopiranja LiFePO_4 dvovalentnim (Mg, Mn, Co), trovalentnim (Al, Ga, Y), četvorovalentnim (Zr, Ti) i petovalentnim (Nb, Ta) katjonima i izvukli zaključak da ugradnja katjona u kristalnu rešetku LiFePO_4 nije energetski favorizovana ni na Li ni na Fe pozicije (najmanje energije su dobijene za dvovalentne katjone).

Međutim, uprkos ovima argumentima dopiranje sa različitim stranim katjonima je često potvrđeno i veliki broj eksperimentalnih rezultata pokazuju da dopirani joni mogu da zauzmu Li ili Fe pozicije dovodeći do porasta elektronske provodljivosti i povećanja dvofazne oblasti $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$. Jedan od takvih primjera je dopiranje olivina sa jonima vanadijuma pri čemu je u više istraživanja utvrđeno da dolazi do ugradnje vanadijuma i poboljšanja elektrohemijskog ponašanja materijala. Nedavno su i teorijska izračunavanja potvrdila da dopiranje vanadijuma na pozicije Fe u LiFePO_4 redukuje energetska barijeru za difuziju Li duž jednodimenzionog kanala [197]. Mada je u početku postajalo neslaganje o tome da li se vanadijum ugrađuje na katjonskim ili anjonskim pozicijama, u većini publikovanih radova do sada a koji se inače i tiču dopiranja LiFePO_4 sa vanadijumom u cilju poboljšanja njegovih elektrohemijskih karakteristika, postoji generalno slaganje [185,186,198-200] da se vanadijum ugrađuje u kristalnu rešetku LiFePO_4 na pozicije Fe pri čemu dolazi do formiranja vakancija na Fe ili Li pozicije. Whittingham sa ostalima [184] je pretpostavio da vanadijum može da se ugradi na pozicije fosfora ali su kasnije demantovali te pretpostavke pokazavši da se vanadijum ipak ugrađuje na pozicije Fe [185]. Jedno istraživanje [201] sugerise da se 1% dopiranja vanadijuma javlja na mjestu Li sa formiranjem vakancija na pozicije Li dok postoje i nekoliko istraživanja [202-204] prema kojima vanadijum ne može da se ugradi u kristalnu rešetku olivina. Pošto postoje različiti literaturni podaci i o količini maksimalnog ugrađenog vanadijuma u strukturu LiFePO_4 , Omenya i dr [185] su istakli uticaj temperature termalnog tretmana LiFePO_4 na količinu ugrađenog vanadijuma jer povećanje temperature vodi do smanjenja njegove rastvorljivosti i formiranja $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Naime, zaključeno je da linearno smanjenje zapremine elementarne ćelije sa porastom sadržaja vanadijuma može biti do 10%V na $T=550^\circ\text{C}$ [185], 7%V na $T=650^\circ\text{C}$ [186], 5%V na $T=700^\circ\text{C}$ [184,198]. S druge strane, Sun [199], Yang [205] i drugi su pokazali da dopiranjem LiFePO_4 sa 3mol.% V i 5mol.%V, redom dolazi do porasta zapremine ćelije, dok su Zhang i dr. [200] ukazali na nepravilnu promjenu zapremine elementarne ćelije olivina sa dopiranjem do 5mol.%V. Podaci o oksidacionom stanju vanadijuma ugrađenog na pozicije Fe takođe nijesu saglasni i pretpostavlja se da je oksidaciono stanje vanadijuma u LiFePO_4 : 3+ [199], između 3+ i 4+ [200], 3,2+ [206] ili 4+ [186]. Optimalna količina ugrađenog vanadijuma sa aspekta elektrohemijskog ponašanja takođe nije identična pri čemu obično iznosi oko 3mol.%V

[198,199,207] ili 5mol.%V [184,200]. Poboljšanje elektrohemijskih performansi LiFePO_4 ili LiFePO_4/C nakon ugradnje vanadijuma je uglavnom rezultat povećanja dužine Li-O veze (duže veze imaju manju energiju veze) nakon dopiranja, koja omogućava bolju mobilnost Li^+ jona za vrijeme interkalacije/deinterkalacije litijuma. Ma [186] je pokazao da pri većim dopiranim količinama vanadijuma mogu nastati i druge provodne faze kao što su nano $\text{VO}_2(\text{B})$ (7-9mol.%) i $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (>11mol.%) koje doprinose da materijal pokazuje veće kulonske kapacitete pogotovo na većim strujama punjenja/pražnjenja u odnosu na manje, ugrađene količine vanadijuma (<7%).

Istaknuta neslaganja prilikom dopiranja vanadijuma u LiFePO_4 su vjerovatno posledica uticaja različitih načina i parametara sinteze kao i činjenice da je teško Ritveldovom analizom XRD podataka odrediti ili modelirati precizno pozicije dopiranih atoma pri tako malim koncentracijama dopanata.

1.6. Elektrolitički rastvori Li-jonskih baterija

Uloga elektrolita je da omogući transport jonske vrste između dvije elektrode, a sam elektrolit mora da ispuni sledeće zahtjeve [9] .

- mora da bude dobar jonski provodnik ($\sigma_{\text{Li}} > 10^{-4} \text{ S/cm}$) i elektronski izolator ($\sigma_{\text{e}} < 10^{-10} \text{ S/cm}$).
- treba da ima širok interval napona tako da ne dolazi do njegovog razlaganja u opsegu radnog potencijala baterije.
- mora da je hemijski stabilan u odnosu na elektrodu: pasivni površinski film na granici elektroda/elektrolit mora da se formira brzo, da prouzrokuje što manji pad napona na početku pražnjenja
- da je inertan na ostale komponente baterije kao što su separatori, elektrodne podloge i materijali za pakovanje ćelije.
- da je otporan na električne, mehaničke i termičke udare
- da je ekološki prihvatljiv (preferira se da nije zapaljiv i eksplozivan u slučaju kratkog spoja).
- da nije toksičan i da je niske cijene.

Postoji pet klasa nevodjenih elektrolita koji se mogu koristiti u litijum-jonskim baterijama. To su: i) rastvori litijumovih soli u polarnim organskim tečnostima, ii) rastvori litijumovih soli u polarnim neorganskim tečnostima, iii) rastopi litijumovih soli, iv) jonski provodni polimeri, v) jonske provodne keramike. Većina elektrolita koji se koriste u litijum-jonskim baterijama koristi prvu vrstu a to su rastvori litijumovih soli u jednom ili smješi dva ili više organskih rastvarača (organski elektroliti).

Jedan od ključnih faktora u izboru organskog elektrolita je jonska provodljivost tečnosti jer određuje unutrašnji otpor ćelije. U najboljem slučaju, provodljivost organskih elektrolita je značajno slabija u odnosu na vodene elektrolite, pa je stoga vrlo važno izvući što je više moguće bolju provodljivost. Zbog toga treba da se koriste polarni rastvarači (visoka dielektrična konstanta) koji će olakšati rastvaranje soli u dovoljnoj koncentraciji. Rastvarači koji sa najčešće koriste u litijum-jonskim ćelijama su: alkil karbonati (etilen karbonat, propilen karbonat, dimetil karbonat, dietil karbonat, etilmetil karbonat), estri (metal acetat, etil acetat), etri (dimetoksi metan, dimetoksi etan, tetrahidrofuran). Izbor najboljeg rastvarača zavisi u kojoj mjeri može da rastvori izabranu litijumsku so, jer ova sposobnost uveliko određuje provodljivost rastvora. Pored toga moraju se uzeti i druge osobine : tačka topljenja i ključanja rastvarača (koje ograničavaju opseg temperatura u kojima baterija radi), njegova gustina i viskoznost (određuju provodljivost, rastvarač treba da bude manjeg viskoziteta da bi se joni lakše kretali) i njegova hemijska kompatibilnost sa elektrodama. Organski rastvarači bi trebalo da budu bezbjedni, netoksični i ekonomični. Organski karbonati su tečnosti relativno niske viskoznosti koji su dobri rastvarači za Li soli i s obzirom da imaju oksidacioni potencijal blizu 4,7 V u odnosu na Li^+/Li i redukcionni potencijal blizu 1V u odnosu na Li^+/Li , koriste se najčešće kao elektroliti (obično se koristi smješa dva ili više karbonata). Propilen karbonat se često koristi, prije svega u eksperimentalne svrhe. Ima nisku temperaturu topljenja ($T_{t,PC}=-49^\circ\text{C}$) pa omogućava rad na niskim temperaturama. Međutim, ne koristi se u slučaju grafit/ugljenik anode jer dolazi do interkalacije solvatisanih jona (eksfolijacije grafita) i drastičnog razlaganja elektrolita (elektrohemijski potencijal ugljenika je iznad redukcionog potencijala elektrolita) kao i izdvajanja gasa-propilena koji je potencijalno eksplozivan. Zbog toga se najčešće koristi etilen karbonat zato što obezbjeđuje formiranje pasivnog filma (SEI film) na površini ugljenične anode štiteći je od daljeg razlaganja elektrolita i interkalacije solvatisanih

jona. Pošto je na sobnoj temperaturi u čvrstom stanju ($T_{t,EK} = 39^{\circ}\text{C}$) etilen karbonat se kombinuje sa drugim rastvaračima kao što je dimetil karbonat koji mu snižavaju temperaturu topljenja. Često se dodaje i komponenta niskog viskoziteta kao što je 1,2 –dimetoksietan u cilju povećanja provodljivosti [3,9, 208,209].

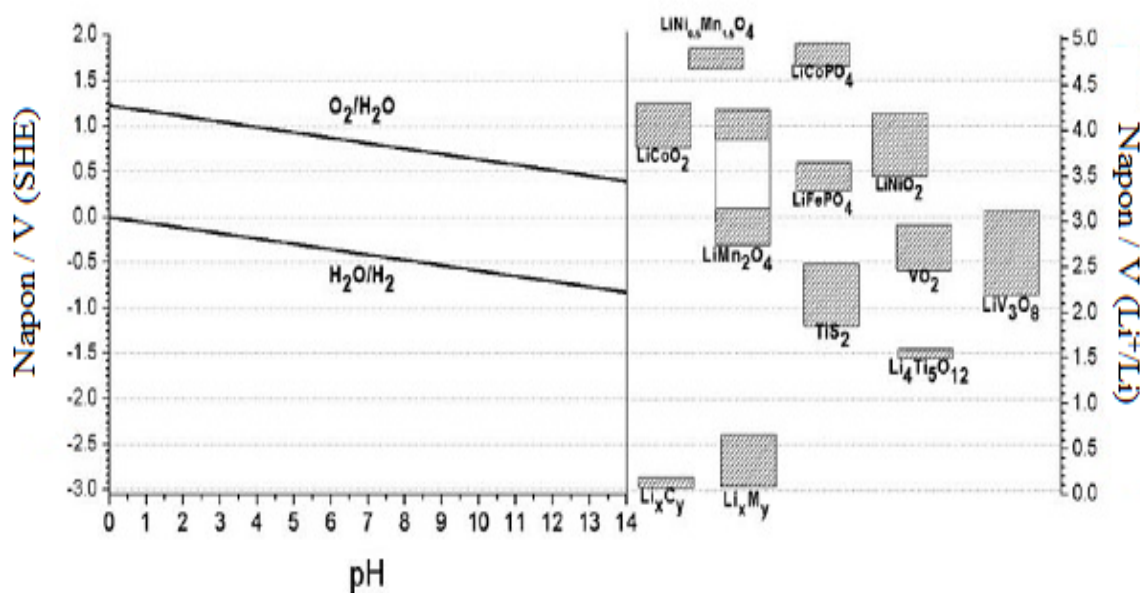
Najčešće korišćene soli u Li-jonskim baterijama su LiClO_4 , LiBF_4 , LiPF_6 , LiAsF_6 . Rastvori ovih soli u gore pomenutim rastvaračima obezbjeđuju relativno dobre provodljivosti ($\sim 10^{-2}$ S/cm). I pored dosta literaturnih podataka o osobinama ovih rastvora, proizvođači baterija ne otkrivaju uvijek izbor elektrolita. LiClO_4 se ne koristi u komercijalne svrhe iz bezbjednosnih razloga (jako oksidaciono sredstvo u mnogim organskim rastvaračima zbog prisustvo hlora u visokom oksidacionom stanju), ali se dosta često LiClO_4 koristi u eksperimentalne svrhe. LiPF_6 , LiBF_4 i LiAsF_6 su otporni na oksidaciju i redukciju ali imaju sledeće nedostatke: svi mogu da započnu polimerizaciju cikličnih estara, LiAsF_6 je toksičan, provodljivost LiBF_4 u rastvorima je relativno niska i LiPF_6 je termalno nestabilan. LiPF_6 može da podleže autokatalitičkom razlaganju na LiF i PF_5 pri čemu PF_5 reaguje ireverzibilno sa tragovima prisutne vode i iznad 60°C sa karbonatima iz elektrolita. Ova reakcija degradira bateriju i vodi do bezbjednosne opasnosti. Međutim, korišćenjem raznih aditiva snižava se radna temperatura i osigurava se bezbjednost rada baterije, pa je LiPF_6 najčešće korišćena so u komercijalne svrhe ali je izuzetno skupa [9,208].

U baterijama anoda i elektroda moraju biti fizički odvojene da ne bi došlo do kratkog spoja. Separatori su porozne membrane koje se postavljaju između elektroda sprečavajući njihov fizički kontakt a mogu da se kvase (natapaju) elektrolitom i omogućavaju prolazak Li^+ jona. Kao separatori se obično koriste celulozni papiri i celofani, jonoizmjenjivačke membrane i u zadnje vrijeme mikroporozne membrane napravljene od polimernih materijala. Sa razvojem baterija i separatori su se takođe poboljšavali. Danas se kod litijum jonksih baterija najčešće koriste mikroporozne poliolefinske membrane debljine ispod $25\mu\text{m}$ napravljene od polietilena, polipropilena ili njihove smješe. Komercijalne membrane imaju pore u intervalu od 0.03 do $0.1\mu\text{m}$ i poroznost od 30 do 50% [210].

Organski elektroliti koji se za sada koriste kao komercijalni elektroliti mogu biti nepogodni za upotrebu zbog zapaljivosti i toksičnosti. Iz bezbjednosnih razloga Sony je morao da povuče sa tržišta ili zamjeni preko milion baterija ugrađenih u peridu od

2004-2006 godine, jer je bilo slučajeva pregrjevanja i eksplozije nekih ugrađenih baterija u rukama potrošača [211]. Pored toga, komercijalni elektroliti zahtijevaju i skupu tehnologiju proizvodnje, posebno za primjene velikih razmjera a komercijalne Li soli, kao što je LiPF_6 , su takođe skupe kao i mikroporozni filmovi koji služe da odvoje elektrode i drže elektrolit. Zbog toga se veliki broj istaživanja sve više usmjerava ka razvoju sekundarnih Li-jonskih baterija sa vodenim elektrolitima koji imaju jonsku provodljivost za dva reda veličine veću od nevodene elektrolita. Najčešće se koriste vodeni rastvori LiNO_3 , LiOH , Li_2SO_4 . Iako je napon ćelije sa vodenim elektrolitičkim rastvorom ograničen naponom razlaganja vode bolja ekološka prihvatljivost i sniženi troškovi proizvodnje čine ih konkurentnim. Međutim, potrebno je pronaći pogodne anodne i katodne materijale koji mogu da otpuštaju i ugrađuju Li^+ jone u opsegu napona u kojima ne dolazi do elektrolitičkog razlaganja vode, a koji pri tome imaju stabilan kapacitet tokom punjenja i pražnjenja [212].

Na slici 20 je prikazan teorijski izračunat potencijal-pH dijagram (Pourbaix dijagram) za razne interkalatne materijale.



Slika 20. Potencijal-pH dijagram (Pourbaix dijagram) raznih interkalatnih jedinjenja u vodenom rastvoru. Skala desno pokazuje potencijale interkalatnih materijala u odnosu na metalni litijum [213].

Uporedno su prikazani i radni naponi interkalatnih materijala u odnosu na metalni litijum. U zavisnosti od intervala napona u kojem je stabilan elektrolit moguće

je kombinovati različite elektrodne materijale koji su elektrohemijski aktivni u toj oblasti. Broj ovih kombinacija u organskom elektrolitu je veliki zbog stabilnosti većine organskih elektrolita do 5V (skala desno na slici 20), dok je u vodenom elektrolitu ograničen broj materijala koji se mogu kombinovati zbog uskog opsega potencijala (~1,23V) u kome je stabilan vodeni elektrolit.

Termodinamički, vodeni elektroliti pokazuju elektrohemijski stabilan "prozor" od 1,23V međutim kinetički efekti mogu produžiti granice stabilnosti do 2V kao npr. u slučaju Pb-akumulatora koji ima izlazni napon od 2V. U principu, iskorišćenje većine elektrodnih materijala zavisi od pH elektrolita. Litijum joni iz LiMn_2O_4 mogu da budu potpuno ekstrakovani na $\text{pH}=7$ ali samo pola Li^+ jona može biti ekstrakovano na većim pH. LiFePO_4 može da bude korišćen u širem intervalu pH od 7 – 14 [212, 213].

Li i Dahn su 1994 godine [214] prvi publikovali Li-jonsku bateriju sa vodenim elektrolitom u kojoj je kao katodni materijal korišćen LiMn_2O_4 , kao anodni VO_2 dok je elektrolit bio 5M vodeni rastvor LiNO_3 . Prosječni radni napon ove ćelije je oko 1,5V. Gustinu energije je oko 55 Whkg^{-1} (teorijska vrijednost je za ovu ćeliju je 112 Whkg^{-1}) što je kompetitivno sa komercijalnim sekundarnim vodenim baterijama: olovnim akumulatorom (30 Whkg^{-1}) i Ni-Cd baterijama (oko 50 Whkg^{-1}). Povodom ovoga otkrića James Glanz [215] je iste godine u Science-u objavio članak o tome kako vodene litijum-jonske baterije se mogu uskoro naći i u automobilima na električni pogon. Godinu dana kasnije, 1995 godine, Li i Dahn [216] ispituju još jednu vodenu litijum-jonsku bateriju sa LiMn_2O_4 kao katodom, $\gamma\text{-Li}_{0.36}\text{Mn}_2\text{O}_4$ kao anodom i 5M vodenim rastvorom LiNO_3 kao elektrolitom. U slučaju ove ćelije srednji radni napon je bio oko 0,8V dok je gustina energije bila nešto niža oko 40 Whkg^{-1} ali baterija je samo radila 25 ciklusa punjenja/praznjenja. Poslednjih godina se broj istraživanja koja se bave ispitivanjem elektrodnih materijala u vodenim elektrolitima značajno povećava. Glavni problemi litijum-jonskih vodenih baterija koji se susreću u literaturi su brz gubitak kapaciteta sa porastom broja ciklusa punjenja/praznjenja i loše iskorišćenje kapaciteta pri visokim strujama punjenja i praznjenja. Rastvaranje elektrodnog materijala u vodenim elektrolitima [217-220] i hemijske reakcije interkalatnih materijala sa vodom i kiseonikom [212,220] se smatraju glavnim uzrocima pomenutog pada kapaciteta. Međutim, nedavno je značajan napredak postignut sa nekim elektrodnim materijalima [219,221,222].

1.7. LiFePO_4 kao katodni materijal u vodenim Li-jonskim baterijama

Olivin LiFePO_4 kao katodni materijal i vodeni elektrolitički rastvor predstavljaju odličnu kombinaciju sekundarnih litijum-jonskih baterija u pogledu cijene, bezbjednosti i ekološke prihvatljivosti. Prvo istraživanje LiFePO_4 u vodenom elektrolitu je publikovala grupa Manickam [223] 2006. godine. Cikličnom voltametrijom su pokazali djelimičnu reverzibilnu deinterkalaciju/interkalaciju litijuma iz/u LiFePO_4 koristeći vodeni rastvor LiOH ističući da se mehanizam deinterkalacije u toku procesa oksidacije odigrava na isti način kao u organskom elektrolitu, formiranjem heterosajta FePO_4 faze. Početni kapacitet pražnjenja koji su dobili Čen i ostali za $\text{LiFePO}_4/2,8\% \text{C}$ u 2M LiNO_3 [224] bio je mali, svega $49,6 \text{ mAh/g}$ čak i pri maloj brzini pražnjenja od $0,1\text{C}$. He i drugi [225] su dobili izuzetno visoke početne kapacitete pražnjenja za LiFePO_4 u vodenom rastvoru Li_2SO_4 od 141 mAhg^{-1} na 1C do 110 mAhg^{-1} na 20C . Međutim, isti autori [226] su objavili nešto kasnije da ovaj materijal trpi veliki pad kapaciteta od čak 37% poslije samo 10 ciklusa objašnjavajući da je uzrok pada kapaciteta ne samo hemijska reakcija Li-interkalatnog materijala sa H_2O i O_2 [220,226] nego i elektrohemijska redoks reakcija. Naime, u opsegu napona u kojem litijum deinterkalira/interkalira iz/u LiFePO_4 dolazi do redukcije rastvorenog kiseonika pri čemu nastale vrste kao što su H_2O_2 , OH^- i radikal $\text{OH}^\cdot$ reaguju sa Fe^{2+} i na taj način smanjuju kapacitet. Ovi autori su istakli da je visok sadržaj ugljenika koji oblaže čestice LiFePO_4 vrlo efikasan način da se eliminiše pad kapaciteta u vodenom elektrolitu jer štiti LiFePO_4 čestice da učestvuju u sporednim neželjenim reakcijama. Eliminisanjem kiseonika iz rastvora, podešavajući pH vrijednosti elektrolita i oblažući elektrodne materijale sa većom količinom ugljenika, Luo i drugi [220] su uspjeli da spriječe pad kapaciteta vodene litijum-jonske baterije. Konstruisali su vodenu Li-jonsku bateriju $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3\text{-}3\% \text{C}/\text{Li}_2\text{SO}_4/\text{LiFePO}_4\text{-}15\% \text{C}$ koja je pokazivala zadržavanje kapaciteta od preko 90% poslije čak 1000 ciklusa kada se potpuno praznila i punila za 10 minuta i 85% zadržavanja kapaciteta poslije 50 ciklusa kada se potpuno punila i praznila sporim brzinama cikliranja od $\text{C}/8$. Cikliranjem brzinom od 1C u intervalu napona od $0\text{-}1,4 \text{ V}$ ova vodena ćelija je pokazivala ravan plato na oko $0,9\text{V}$ i isporučivala je kapacitet od 55 mAhg^{-1} i specifičnu energiju od 50 Whkg^{-1} koje su bazirane na ukupnoj masi aktivnih elektrodnih materijala (odnos masa anodnog i katodnog materijala je $1:1$

koristeći specifične kapacitete od 110 mAhg^{-1} za oba elektrodna materijala). Specifična energija ćelije je uporediva sa Pb-akumulatorom i Ni-Cd baterijom ali je mnogo veće specifične snage i dužeg cikličnog života. Dobra sposobnost ove ćelije da podnese visoke struje punjenja/pražnjenja ogleda se time da na 10C može da zadrži 80% reverzibilnog kapaciteta pri brzini od 1C. Ova ćelija predstavlja sistem za skladištenje energije koji je visoko bezbjedan, niske cijene, dugog cikličnog života i odgovarajuće energetske gustine.

2. CILJ RADA

Cilj ove doktorske disertacije je bio da se dođe do brzih i efikasnih načina sinteze nanostrukturnih elektrodnih materijala spinelne i olivinske strukture nanodispergovanih sa ugljenikom i da se ispituju njihove strukturne, morfološke i elektrohemijske karakteristike. Osnovna ideja je da se prouči uticaj različitih parametara sinteze (vrsta i sadržaj ugljenika, odnos prekursora, priroda dopanta) na strukturu, morfologiju i električnu provodljivost kompozita $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ i LiFePO_4/C sa aspekta kinetike i kapaciteta interkalacije litijuma.

Pregled literature prikazan u uvodnom dijelu pokazuje da su postignute, sa stanovišta primjene prihvatljive elektrohemijske performanse ovih materijala čija struktura i morfologija pa samim tim i elektrohemijsko ponašanje strogo zavise od načina i uslova sinteze, pri čemu je i dalje izazov za istraživače da se postigne pun teorijski kapacitet na visokim strujama punjenja i pražnjenja. Veliki broj fundamentalnih pitanja (uloga ugljenika, ugradnja dopanta u kristalnu strukturu i njegov uticaj na provodljivost, pad kapaciteta u vodenom elektrolitu, određivanje difuzionih koeficijenata litijuma i mnogi drugi) koji bi između ostalog doprinio tome još uvijek nije riješen. U literaturi je prikazan i veliki broj sinteza ovih materijala pri čemu postoji veliki interes i značaj da se datom metodom uspostavi balans između kvaliteta dobijenog materijala sa jedne strane i efikasnosti i cijene sa druge strane. Iz tog razloga planirane su vrlo jednostavne, brze i jeftine metode koje ne zahtijevaju veliki utrošak energije i vremena, a to su hidrotermalna metoda za sintezu spinela $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ i glicin-nitratna metoda za sintezu olivina $\text{LiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{PO}_4/\text{C}$ ($x=0,0,03,0,05$). Cilj je bio da se variranjem uslova pomenutih sinteza dokaže da količina ugljenika predstavlja važan faktor s jedne strane u kontrolisanju i postizanju željene morfologije materijala i poboljšanju kako kinetike interkalacije litijumovih jona tako i elektronske provodljivosti materijala, a s druge strane i u očuvanju stabilne vrijednosti kulonskog kapaciteta tokom cikličnog punjenja i pražnjenja u vodenom elektrolitičkom rastvoru. Namjera je, takođe i da se utvrdi koji uzorci od ispitivanih imaju najveći potencijal za primjenu kao elektrodni materijali Li-jonskih baterija.

Kako je iz literature [184-186,198-200] poznat pozitivan uticaj dopiranja kompozita LiFePO_4/C vanadijumom na poboljšanje njegovih elektrohemijskih performansi u organskom elektrolitičkom rastvoru ideja je bila da se pokaže da li ugradnja vanadijuma u kristalnu rešetku olivina utiče pozitivno na performanse ovog elektrodnog materijala i u vodenom elektrolitičkim rastvoru, što dalje ostvaruje mogućnost poređenja uticaja dopiranja u obje vrste elektrolita.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Sinteza elektrodnih materijala

U okviru ove doktorske disertacije sintetisano je nekoliko elektrodnih materijala sa ciljem da se ispita njihovo elektrohemijsko ponašanje odnosno kinetika interkalacije litijuma u organskom i vodenom elektrolitičkom rastvoru. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LiFePO_4 i vanadijumom dopiran LiFePO_4 , u vidu kompozita sa nanodispergovanim ugljenikom, su sintetisani brzim, efikasnim i jeftinim metodama.

3.1.1. Sinteza kompozita $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$

Kompoziti $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ sa manjim (LTO/3%C) i većim sadržajem ugljenika (LTO/33%C) su sintetisani hidrotermalnim postupkom koristeći početne hemikalije: tetra-n-butil ortotitanat (Merck, p.a), LiOH (98% Merck, p.a), 30% H_2O_2 (Centrohem, p.a) i ugljenično crno XC72R ili vulkan (*Cabot Corporation*). 0,7 ml tetra-n-butil ortotitanata ($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$), 1ml 30% H_2O_2 i različita količina vulkana (5% i 35% u odnosu na teorijsku masu $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) su dodate u 20 ml 0,4M vodenog rastvora LiOH na sobnoj temperaturi. Dobijeni rastvor je mješan 1h na magnetnoj mješalici. Poslije mješanja, suspenzija je prebačena u teflonski sud (32 ml) autoklava od nerđajućeg čelika i zagrijavana 12h na 130°C. Poslije spontanog hlađenja do sobne temperature, čvrsti prekursorski produkt je izcentrifugiran, ispran sa dejonizovanom vodom i osušen 4h na 80°C. Uzorci su zatim kalcinirani 6h na 400°C u inertnoj atmosferi argona (5N). Radi poređenja sintetisan je $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) na identičan način samo bez dodatka vulkana.

3.1.2. Sinteza kompozita LiFePO_4/C

Kompoziti LiFePO_4/C (LFP/C) sa različitim sadržajem ugljenika (2,8%, 5,3% i 13,4%) su sintetisani glicin-nitratnim postupkom koristeći kao polazne reaktante litijum nitrat (Merck, p.a), amonijum dihidrogen fosfat (Merck, p.a) i gvožđe (II) oksalat dihidrat. Gvožđe (II) oksalat dihidrat ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) je sintetisan prema proceduri opisanoj u radu [227] rastvaranjem 6,67 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ u 60 ml H_2O . Dobijeni homogeni rastvor je mješan i zagrijevan na magnetnoj mješalici uz dodavanje 80 ml 1M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ u kapima. Nakon ključanja rastvora i centrifugiranja dobijen je žuti

talog koji je ispran dejonizovanom vodom i osušen u sušnici do finalnog žutog praškastog materijala $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Stehiometrijska količina svakog reaktanta je rastvorena u minimalnoj količini dejonizovane vode i mješana na 80°C na magnetnoj mješalici. Zatim je, prvo glicin (Merck, p.a) dodat u reakcionu smiješu u različitom molском odnosu prema nitratima od 1,2, 1,6 i 2 a onda je dodata malonska kiselina (Merck, p.a) u količini od 60% od očekivane mase LiFePO_4 . Poslije otklanjanja vode isparavanjem, dobijeni gel je zagrijevan u sušnici na 190°C do samopaljenja. Dobijeni praškasti produkt samopaljenja je prvo zagrijevan u peći sa cilindričnom kvarcnom cijevi 3h na 400°C u blago redukcionoj atmosferi ($\text{Ar}/5\%\text{H}_2$) a zatim je kalcinisan 6h na 750°C u istoj atmosferi. Dobijeni prahovi su označeni kao LFP/2,8%C, LFP/5,3%C i LFP/13,4%C za korišćene molske odnose glicina: nitrata = 1,2:1, 1,6:1 i 2:1, redom.

3.1.3. Sintaza kompozita $\text{LiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{PO}_4/\text{C}$

Vanadijumom dopirani kompoziti (LFVP/10%C) su sintetisani na isti način kao nedopirani kompozit LFP/13,4%C, koristeći gore opisani glicin-nitratni postupak sa malonskom kiselinom. Razlika je samo što je dodat kao reaktant amonijum metavanadat (Merck, p.a.) kao izvor vanadijuma pri čemu su polazni reaktanti pomešani u željenoj stehiometriji $\text{LiFe}_{0,97}\text{V}_{0,03}\text{PO}_4$ i $\text{LiFe}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{PO}_4$ a molски odnos glicina prema nitratima je bio 2. Dobijeni prahovi su označeni kao LFVP(i)/10%C i LFVP(ii)/10%C za željeni stehiometrijski sastav od $\text{LiFe}_{0,97}\text{V}_{0,03}\text{PO}_4$ i $\text{LiFe}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{PO}_4$, redom.

3.1.4. Sintaza VO_2 (B)

Kao pomoćni materijal za dvoelektrodnu ćeliju u vodenom elektrolitu korišćen je $\text{VO}_2(\text{B})$. Hidrotermalni/solvotermalni postupak je korišćen za njegovu sintezu na osnovu procedure opisane u radu [228]. Naime, 230 mg vanadijumpentoksida (Merck, 99,99%) i 22,5 ml etanola (Merck, 96%) je mješano 30 minuta na magnetnoj mešalici. Dobijeni rastvor je prenet u teflonski sud (32 ml) od autoklava od nerđajućeg čelika i tretiran 24h na 160°C . Poslije hlađenja do sobne temperature, tamno plavi prah je izcentrifugiran a potom sušen u sušnici 2h na 50°C . Materijal je čuvan u boksu u inertnoj atmosferi argona.

3.2. Eksperimentalne metode

Za karakterizaciju i elektrohemijsko ispitivanje sintetisanih prahova korišćene su sledeće metode: rendgenska difraktometrija praha (XRD), skenirajuća elektronska mikroskopija sa kvalitativnom i kvantitativnom analizom elemenata (SEM+EDS), ciklična voltametrij, impedansna merenja i galvanostatsko punjenje i pražnjenje. U ovom poglavlju biće navedeni uslovi pod kojima su eksperimentalna mjerenja rađena.

3.2.1. Rendgenska difrakcija

Rendgenska difrakcija je korišćena za identifikaciju sintetisanih uzoraka. Snimanje praškastih uzoraka vršeno je na difraktrometru Philips PW 1050. Za sve uzorka je korišćeno $\text{CuK}_{\alpha 1,2}$ zračenje talasne dužine $\lambda_{1,2} = 1,5418 \text{ \AA}$ (Ni filtri). Mjerenja su rađena u opsegu od $10\text{-}70^\circ$ 2θ sa korakom od $0,05^\circ$ i ekspozicijom od 2s. Difraktogrami LFP/13,4%C, LFVP(i)/10%C i LFVP(ii)/10%C korišćeni za utačnjavanje su snimani u oblasti od $10\text{-}110^\circ$ sa korakom od $0,02^\circ$ i ekspozicijom od 14s po koraku. Utačnjavanje strukture je bazirano na Ritveldovoj punoprofilnoj metodi [229] a pomoću programa Koalariet koji je koncipiran na fundamentalnom parametarskom pristupu generisanja difrakcionih maksimuma iz instrumentalnih i mikrostrukturnih parametara.

3.2.2. Termijska analiza

Termijska analiza uzoraka je rađena na simultanom DSC-TG uređaju SDT 2960-TA instruments. Sva mjerenja su rađena u atmosferi vazduha brzinom grijanja od $10^\circ/\text{min}$ u temperaturskom intervalu od sobne do 750°C .

3.2.3. Skenirajuća elektronska mikroskopija

Morfologija čestica sintetisanih prahova snimljena je pomoću skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) koristeći uređaj JSM-6610LV sa dodatkom za elektronsku disperzionu spektroskopiju (EDS). Praškasti uzorci su prije snimanja napareni tankim slojem zlata.

3.2.4. Elektrohemijska mjerenja

3.2.4.1. Električna provodljivost

Električna provodljivost ispitivanih uzoraka mjerena je pomoću AC mosta Wayne Kerr B224 na određenoj frekvenciji od 1Hz. Prahovi kojima je mjerena provodljivost su presovani u tabletu prečnika 8mm i debljine 1-1,5 mm. Obe kontaktne površine tablete su obložene Ag pastom da bi se postigao dobar električni kontakt. Kompozit LTO/33%C nije mogao da se presuje u tabletu usled visokog sadržaja ugljenika. Zbog toga je njegova provodljivost mjerena direktno primjenom pritiska od 124 MPa na prah koji je stavljen u disk (dijametar je 10mm) od kalupa. Unutrašnjost kalupa je napravljena od tvrde plastike da bi se se izbjegli kontakti između klipova kalupa. Specifična provodljivost je određena na osnovu jednačine 5

$$\sigma = 1/R \cdot (1/A) \quad (5)$$

, gdje je σ specifična električna provodljivost izražena u Scm^{-1} , R je mjerena vrijednost otpora, l je debljina tablete u cm a A je površina poprečnog presjeka tablete u cm^2 .

3.2.4.2. Ciklična voltametrija

Ciklična voltametrija (CV) je rađena pomoću uređaja Gamry PCI4/300 Potenciostat/Galvansostat/ZRA. Korišćene su brzine polarizacije od $1\text{--}300 \text{ mVs}^{-1}$. Struje prikazane na cikličnim voltamogramima su računate u odnosu na aktivnu masu materijala tj. masu spinela LTO i masu olivina LFP. Ciklična voltametrija kompozita LFP/13,4%C i LFVP/10%C ispitivanih u vodenom elektrolitu je rađena u troelektrodnoj ćeliji koja se sastoji od radne elektrode (ispitivani materijal), pomoćne platinske elektrode i referentne zasićene kalomelske elektrode (ZKE). Opseg potencijala u odnosu na ZKE je od -0,4 V do 1V. Potencijal ZKE elektrode u odnosu na vodoničnu elektrodu iznosi 0,244 V. Ciklična voltametrija kompozita LTO, LTO/C, LFP/13,4%C i LFVP/10%C ispitivanih u organskom elektrolitu je rađena isto u troelektrodnom sistemu sastavljenom od radne elektrode (sintetisani materijal) i litijumske folije kao pomoćne i referentne elektrode. Opseg potencijala u odnosu na litijum je za LTO i LTO/C od 1 do 2,5 V dok za kompozite LFP/13,4%C i LFVP/10%C opseg potencijala je od 2-4,5 V u odnosu na litijum.

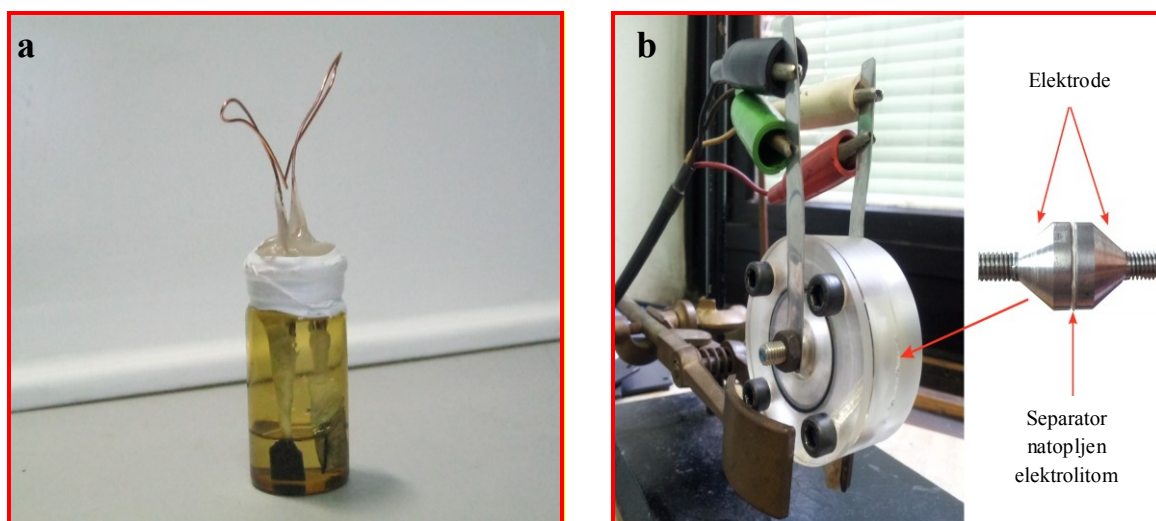
3.2.4.3. Impedansna mjerenja

Impedansna mjerenja su rađena pomoću uređaja Gamry PCI4/300 Potenciostat/Galvansostat/ZRA. Impedansa je mjerena pri različitim naponima otvorenog kola koji odgovaraju raznim etapama punjenja i pražnjenja, u oblasti frekvencija od 10^{-2} Hz - 10^5 Hz koristeći 7 tačaka po dekadi i amplitudu pobudnog signala od 5mV. Impedansna mjerenja rađena su samo u vodenom elektrolitu i to za kompozite LFP/13,4%C i LFVP/10%C pri čemu je korišćena ista troelektrodna ćelija kao pri cikličnoj voltametriji.

3.2.4.4. Galvanostatsko punjenje i pražnjenje

Galvanostatska mjerenja su rađena na višekanalnom ciklatoru Arbin BT-2042 u dvoelektrodnoj ćeliji. Struje koje su puštane u eksperimentima su računate u odnosu na masu ispitivanog aktivnog materijala u elektrodama (LTO i LFP) i izražene su u odnosu na teorijski kapacitet (C) materijala koji se testira. Vrijednost teorijskog kapaciteta za LTO je 175 mAhg^{-1} a za LFP je 170 mAhg^{-1} .

U slučaju galvanostatskog cikliranja u organskom elektrolitu ispitivanja su rađena u dvoelektrodnoj ćeliji oblika bočice (slika 21a) koja je sastavljena je od platinske (Pt) elektrode na kojoj je nanešen ispitivani materijal koja predstavlja katodu i litijumske folije kao anode.



Slika 21. Izgled dvoelektrodne ćelije u slučaju (a) organskog i (b) vodenog elektrolita

Sklapanje ćelije je rađeno u boksu čiji je prostor ispunjen argonom visoke čistoće. Zapremina organskog elektrolita je oko 3-4 ml dok je razlika između anode i katode oko 1cm. Oblast potencijala u kojima je rađeno galvanostatsko cikliranje za LTO i kompozite LTO/C je od 1 do 2,5 V (Li^+/Li) dok je galvanostatsko cikliranje za kompozite LFP/C i LFVP/10%C rađeno u oblasti potencijala od 2,1 do 4,3 V (Li^+/Li).

U slučaju galvanostatskog cikliranja u vodenom elektrolitu ispitivanja su rađena u dvoelektrodnoj ćeliji od pleksiglasa (slika 21b) u kojoj je kao katoda korišćena elektroda od nerđajućeg čelika na kojoj je nanešen ispitivani materijal (LFP/13,4%C i LFVP(ii)/10%C) a kao anoda je korišćena takođe elektroda od nerđajućeg čelika na kojoj je nanešen VO_2 (B). Značajno veća količina aktivnog VO_2 (B) u odnosu na aktivni katodni materijal ($\text{masa}_{\text{anodnog aktivnog materijala}} : \text{masa}_{\text{katodnog aktivnog materijala}} = 5:1$) je korišćena pa su na taj način osobine dvoelektrodne ćelije bile ograničene materijalom u manjku tj. ispitivanim kompozitima LFP/13,4%C i LFVP(ii)/10%C. Tanki kružni listići od filter papira, prečnika kao elektrode, natopljeni su vodenim rastvorom LiNO_3 . Smješteni su između dvije elektrode sa materijalima predstavljajući ulogu i separatora i elektrolita. Oblast potencijala u kojima je rađeno galvanostatsko cikliranje za $\text{VO}_2/\text{LiNO}_3/\text{LFP}/13,4\%\text{C}$ sistem je od 0,01 do 1,4V dok za drugi ispitivani sistem $\text{VO}_2/\text{LiNO}_3/\text{LFVP(ii)}/10\%\text{C}$ je od 0,01 do 1,2 V. U slučaju dopiranog kompozita zapaženo je da dolazi do bržeg razlaganja vode u odnosu na nedopirani pa je napon morao biti smanjen da bi se izbjeglo izdvajanje kiseonika i vodonika. Za konstrukciju vodenih baterija nije potrebna inertna atmosfera.

Nevodeni elektrolit koji je korišćen je 1M LiClO_4 (Lithium Corporation of America) rastvoren u propilen karbonatu (PC) (Fluka, 99,9%). Prije rastvaranja LiClO_4 je sušen preko noći u vakumu na temperaturi od 140°C. Rastvaranje je urađeno u inertnoj atmosferi argona u boksu gdje se i čuva napravljeni elektrolit. Sklapanje ćelije sa nevodenim elektrolitom, se takođe radi u boksu u kojem se nalaze folije litijuma. Vodeni elektrolit je zasićeni vodeni rastvor LiNO_3 (~9M). Sklapanje vodene baterije se vrši u vazduhu.

3.3 Priprema elektroda

U slučaju ciklične voltametrije i impedansnih mjerenja kao noseća elektroda na kojoj je nanešen ispitivani materijal je korišćena Pt elektroda dok je u slučaju galvanostatskog cikliranja za mjerenja u organskom elektrolitu korišćena Pt a za mjerenja u vodenom elektrolitu je korišćena elektroda od nerđajućeg čelika. U oba slučaja radna elektroda je noseća elektroda (strujni kolektor) na kojoj je nanešena pasta od ispitivanog materijala, nanostrukturnog ugljenika (ugljenično crno ili vulkan) i poliviliden fluorida (PVDF) rastvorenog u pirolidonu. U svim eksperimentima PVDF je korišćen kao vezivo u obliku 2% rastvora u N-metil-2-pirolidonu a vulkan kao provodna faza. Masa sintetisanog praha, masa vulkana i odgovarajuća zapremina 2% PVDF u N-metil-2-pirolidonu, su izmješani u željenom odnosu i pomešani u epruveti. Odnos sintetisani materijal: vulkan : PVDF za LTO, LTO/C i VO₂ materijale je bio 85:10:5, dok je ovaj odnos za kompozite LFP/C i LFVP/10%C iznosio 75:20:5, redom. Pasta je, radi bolje homogenizacije, izložena ultrazvuku u ultrazvučnom kupatilu oko 60 minuta. Par kapi pirolidona je dodato u cilju dobijanja željene viskoznosti i bolje homogenosti paste. U slučaju ciklične voltametrije, impedansnih mjerenja i galvanostatskog cikliranja u organskom elektrolitu pasta se nanosi na platinsku elektrodu dok u slučaju galvanostatskog cikliranja u vodenom elektrolitu pasta se nanosi na elektrode od nerđajućeg čelika (2,27 cm²) prikazane na slici 21b. Noseće elektrode sa nanešenim materijalom su sušene na 80°C u vazduhu a zatim 4h u vakumu na 130°C. Dobijene elektrode su sklapane u opisanim i prikazanim ćelijama.

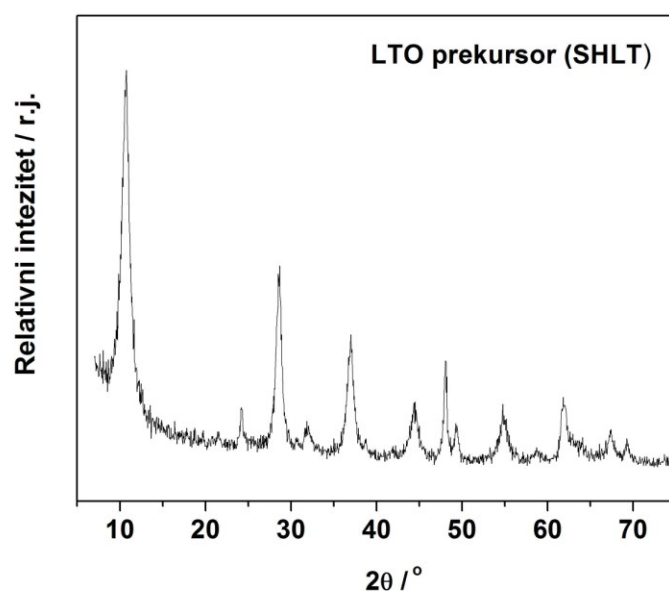
4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. Kompozit $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$

U ovom dijelu biće prikazana karakterizacija i elektrohemijska aktivnost sintetisanih kompozita LTO/C. Glavni fokus je na ispitivanje uticaja sadržaja ugljenika na strukturne, morfološke i provodne karakteristike spinela LTO i njihova povezanost sa elektrohemijskim ponašanjem ovoga materijala u organskom elektrolitičkom rastvoru.

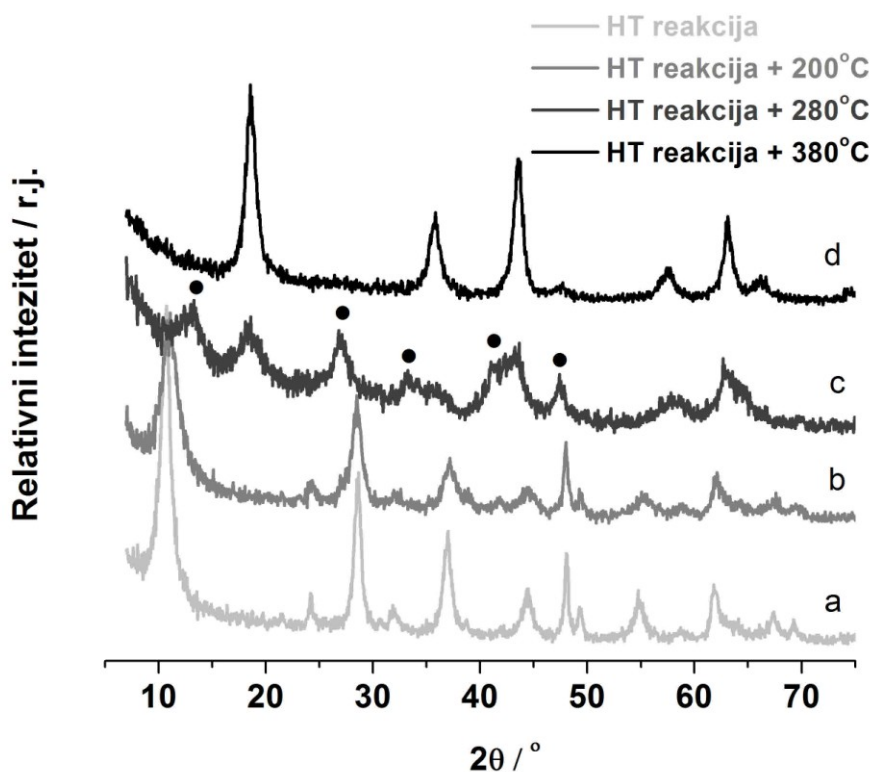
4.1.1. Rendgenostrukturalna analiza

Difraktogram prekursorskog praha koji je dobijen hidrotermalnom reakcijom (130°C , 12h) Ti-butoksida, H_2O_2 i LiOH bez dodatog ugljenika, je prikazan na slici 22. Hidrotermalna reakcija daje slojeviti litijum titanijum oksid hidrat sastava $(\text{Li}_{1,81}\text{H}_{0,19})\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ili slojeviti hidratizani litijum titanat (SHLT) (*JCPDS card No. 47-0123*) [72]. Njegovo kalcinisanje je neophodno za konvertovanje ove faze u spinelnu fazu. Slika 23 pokazuje nestajanje SHLT faze i nastajanje spinelne LTO faze kada se produkt hidrotermalne reakcije (LTO prekursor) postepeno zagrijeva od 200°C - 400°C .



Slika 22. Difraktogram prekursorskog praha dobijenog poslije hidrotermalne reakcije na 130°C .

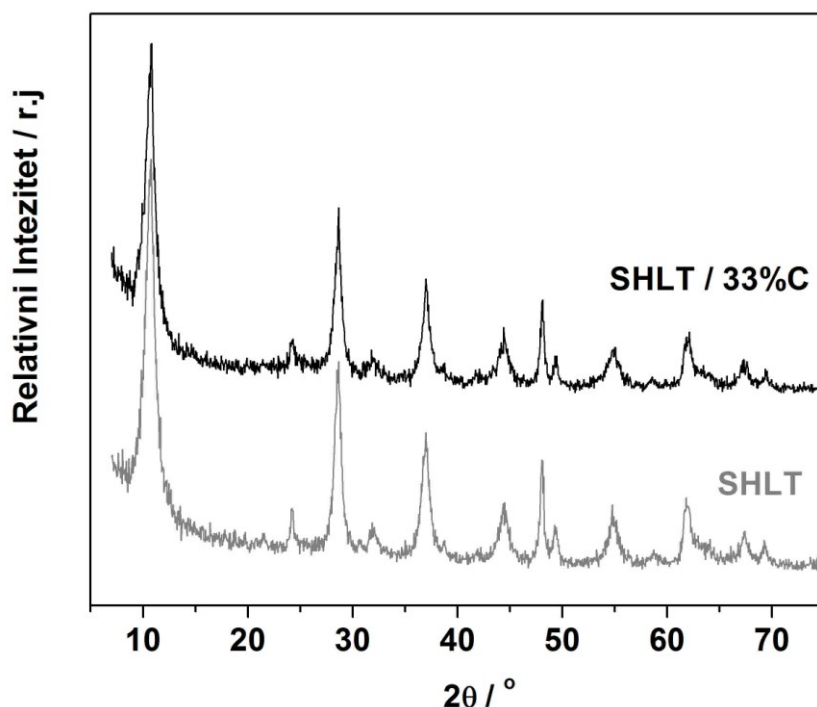
Intezitet difrakcionih maksimuma počinje da se smanjuje kada se SHLT zagrije na 200°C (Slika 23b). Sledeći difraktogram, dobijen poslije zagrijavanja na 280°C, pokazuje dvije nove faze (slika 23c). Jedna od njih je spinelna faza koja počinje da raste. Druga faza ima difrakcioni maksimume koji su mnogo više pomjereni u odnosu na SHLT. Neke od refleksija ove faze su pozicionirane na 2θ uglovima 13,3°, 27°, 33,3°, 41,5° and 47,5° (označeni na slici 23 sa “•”). Ova prelazna faza se pojavljuje kao posledica dehidracije SHLT faze i za sada je nepoznata (nije identifikovana u bazi podataka). Na 380°C transformacija početne SHLT faze je potpuna i konačni produkt je stabilna LTO spinelna faza (slika 23d) (*JCPDS card No. 72-1982*).



Slika 23. XRD difraktogrami koji pokazuju transformaciju SHLT u LTO fazu

Na slici 24 je prikazan XRD prekursora koji je dobijen hidrotermalnom reakcijom kada je u reakcionom sistemu prisutan visok sadržaj ugljenika. SHLT faza se dobija kao rezultat hidrotermalne reakcije i kada je ugljenik prisutan u reakcionom sistemu. Jedina razlika između difraktograma SHLT i SLHT/33%C je da XRD kompozita SHLT/33%C uključuje široki pik vrlo niskog inteziteta oko 25° (2θ) koji

potiče od vulkana. Oštri pikovi na $2\theta=24,2^\circ$ i $2\theta=28,7^\circ$ se superponiraju na ovaj široki pik tako da ga je teško uočiti.



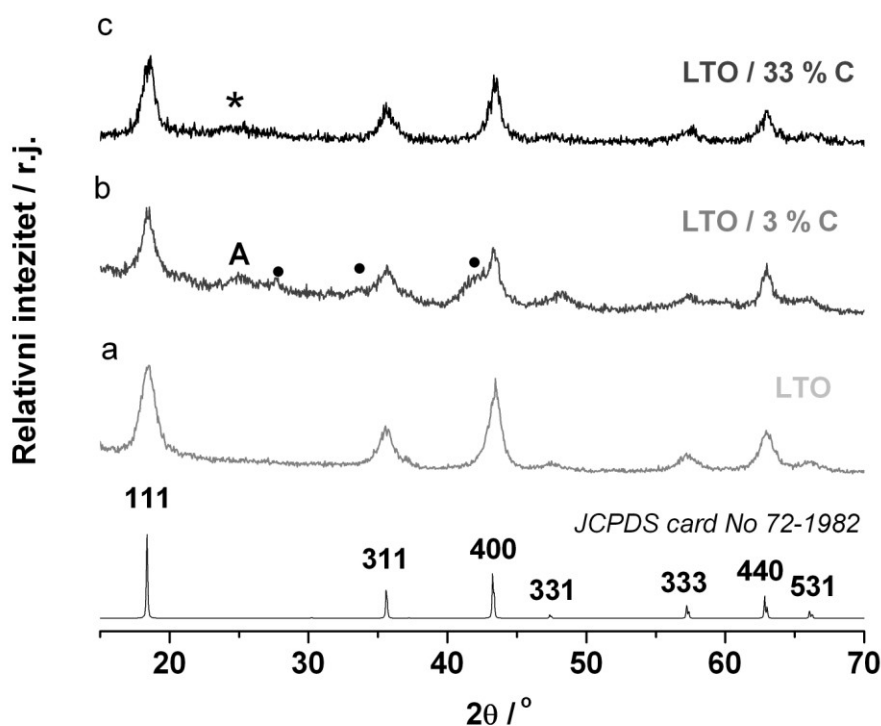
Slika 24. Difraktogrami hidrotermalno sintetisanog SHLT i SHLT/33%C

Na slici 25 su prikazani difraktogrami LTO, LTO/3%C i LTO/33%C prahova dobijeni dvostepenim procesom: hidrotermalnom reakcijom i postkalcinacijom na 400°C . Na osnovu baze podataka (*JCPDS card No 72-1982*) utvrđena je spinelna struktura ispitivanih materijala. Široki difrakcioni maksimumi relativno niskog inteziteta su karakteristični za sva tri uzorka. Prosječna veličina kristalita, procjenjena Šererovom jednačinom (6), iznosi oko 8 nm za LTO i oko 6nm za LTO/3%C i LTO/33%C, redom.

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (6)$$

gdje je d -veličina kristalita, λ – talasna dužina X-zračenja ($K\alpha_{1,2}$, $\lambda=1,542 \text{ \AA}$), K - konstanta koja zavisi od oblika kristalita ($\sim 0,9$), β - širina refleksije na polovini visine, θ – Bragov ugao.

Difraktogrami kompozita LTO/C uključuju i široku refleksiju vrlo niskog inteziteta na oko 25° (2θ) koja u slučaju kompozita LTO/33%C potiče od ugljenika a u slučaju kompozita LTO/3%C vjerovatno od male količine anatas (TiO_2) faze. U slučaju LTO/3%C, pored refleksija koje su karakteristične za spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ mogu se uočiti i dodatne refleksije na 27° , $33,3^\circ$, $41,5^\circ$ (2θ) (označene ●) koji potiču od nepoznate faze nastale transformacijom SHLT faze u spinelnu fazu.



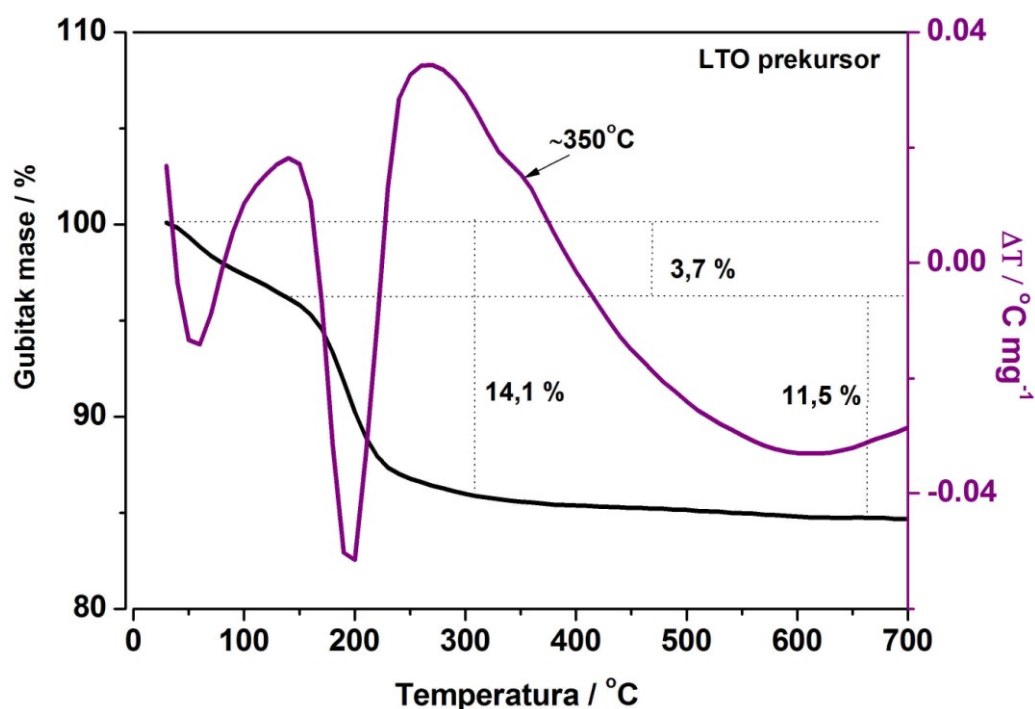
Slika 25. Difraktogrami : a) LTO b) LTO/3%C i c) LTO33%C
("A" – anatas, * - vulkan, ● – nepoznata faza)

4.1.2. Termijska analiza

Termijskom analizom je praćen fazni prelaz posmatrane slojevite hidratizane prekursorske faze u spinelnu u cilju da se vidi koja je minimalna temperatura kalcinisanja neophodna za formiranje spinelne faze. Ova metoda je poslužila da se odredi i količina ugljenika u ispitivanim spinelima LTO/C.

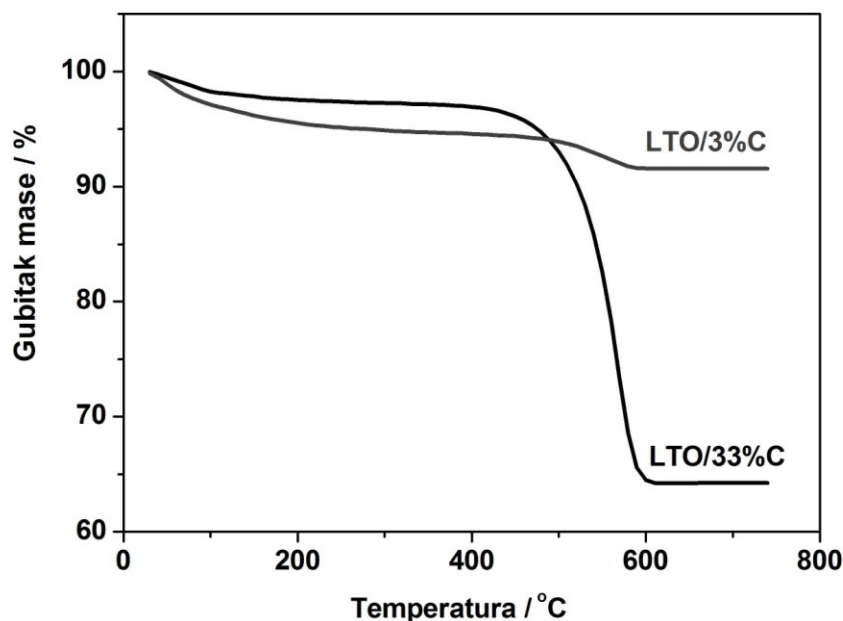
TG/DT krive u toku zagrijavanja LTO prekursora (SHLT faze) su prikazane na slici 26. Na početku zagrijavanja sa TG krive vide se dva gubitka mase kojima

odgovaraju dva endotermna DT pika. Početni gubitak mase ($\sim 3,7\%$) od 25°C do 100°C je usled desorpcije površinski adsorbovane vode, dok gubitak između 100°C i 320°C se može pripisati gubitku kristalne vode. Mali egzotermni pik na $\sim 350^{\circ}\text{C}$ odgovara krsitalizaciji LTO faze [72] pokazujući da je kalcinisanje na ovoj ili većoj temperaturi neophodno za konvertovanje SHLT faze u LTO spinelnu fazu. Zbog toga, spinelna faza se može dobiti poslije 350°C što je u skladu sa prethodnim XRD rezultatima. Ukupan gubitak vode od oko $14,1\%$ je posmatran u intervalu od 20°C do 320°C . Gubitak mase u regionu od $200 - 350^{\circ}\text{C}$ odgovara kolapsu SHLT faze i njenoj transformaciji u spinelnu fazu. Zagrijavanje LTO prekursora ne samo da otklanja molekule H_2O , H_3O^+ i Li_2O između slojeva prekursorske faze nego i dovodi do rekonstrukcije tih slojeva [56].



Slika 26. TG/DT dijagram SHLT prekursorske faze.

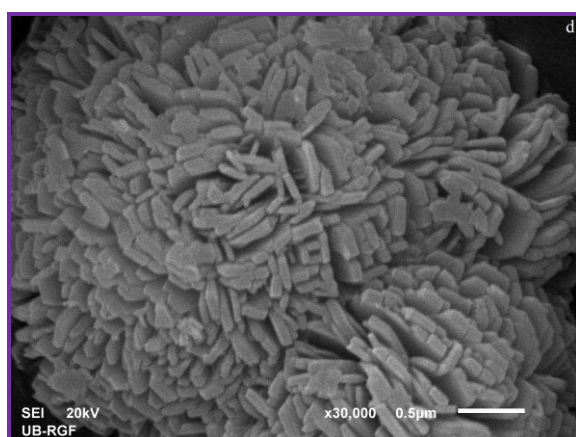
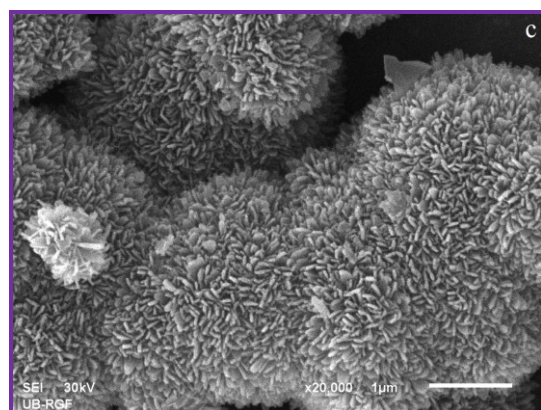
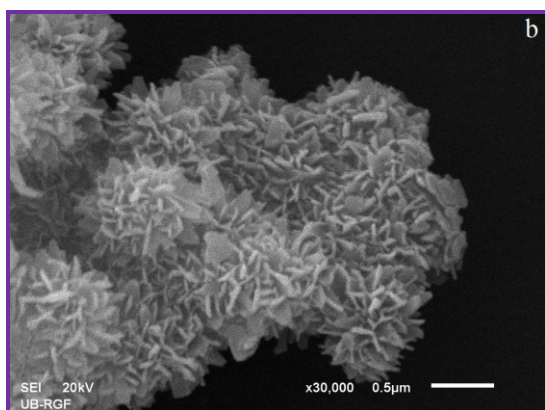
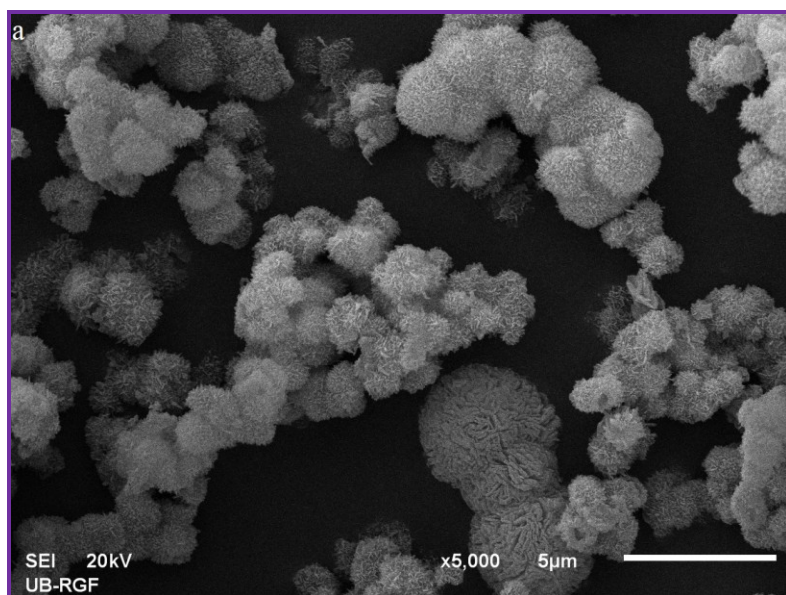
Na slici 27 prikazane su TG krive kompozita LTO/C. TG analiza pokazuje da se početni gubitak mase prouzrokovan sušenjem završava do 300°C . Dodatni gubitak mase, prouzrokovan sagorjevanjem ugljenične frakcije, se javlja u intervalu od $300-400^{\circ}\text{C}$ i omogućava da se odredi sadržaj ugljenika koji iznosi 3% za kompozit LTO/ $3\%\text{C}$ i 33% za kompozit LTO/ $33\%\text{C}$.



Slika 27. TG krive za kompozite LTO/3%C i LTO/33%C snimljene u atmosferi vazduha.
Brzina zagrijavanja je 10°C/min.

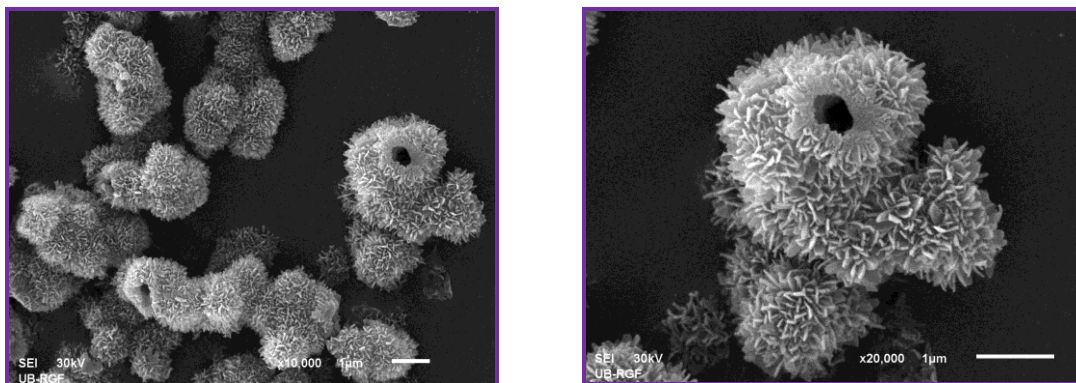
4.1.3. Skenirajuća elektronska mikroskopija

Morfologija ispitivanih uzoraka snimana je skenirajućom elektronskom mikroskopijom u cilju da se pokaže uticaj količine ugljenika na morfologiju spinela LTO. Reprezentativna SEM slika LTO uzorka, prikazana na slici 28, sastoji se od dva tipa aglomerisanih sfernih čestica. Prvi tip čestica ("cvjetne čestice") čine submikronske sfere u obliku ruže (slika 28b) sastavljene od homogenih latica nanodimenzijske prosječne debljine od 20-40 nm i aglomerisane sferne čestice mikronske veličine koje se odlikuju slabije razvijenijim laticama i podsjećaju na morfologiju "ježa" (slika 28c). Drugi tip čestica su sferni aglomerati mikronske veličine sastavljeni od gusto pakovanih pravougaonih ravni prosječne debljine od 50-80 nm (slika 28d) koji su vrlo slični morfologiji šupljih mikrosfera V_2O_5 [67]. Sa slike 29 se uočava da su submikronske čestice sastavljene od nanolatica većinom šuplje. Međutim, na osnovu SEM slika se ne može zaključiti da li su sve čestice LTO uzorka šuplje sfere. Kako je istaknuto u uvodnom dijelu morfologija šupljih mikrosfera izgrađena od nanojedinica se smatra [52,67] idealnom strukturom za brz transport jona i elektrona u litijum-jonskim



Slika 28. SEM slike LTO: a) aglomerisane sfere b) submikronske sfere sa razvijenim nanolaticama c) čestice morfologije "ježa" i d) mikronske čestice sastavljene od gusto pakovanih nanoravni.

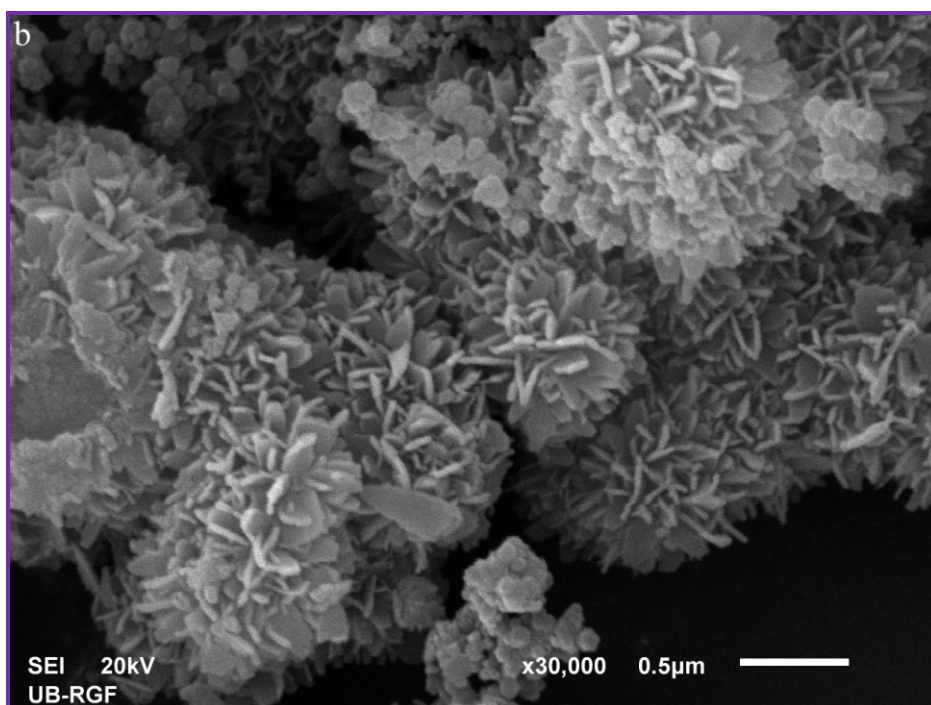
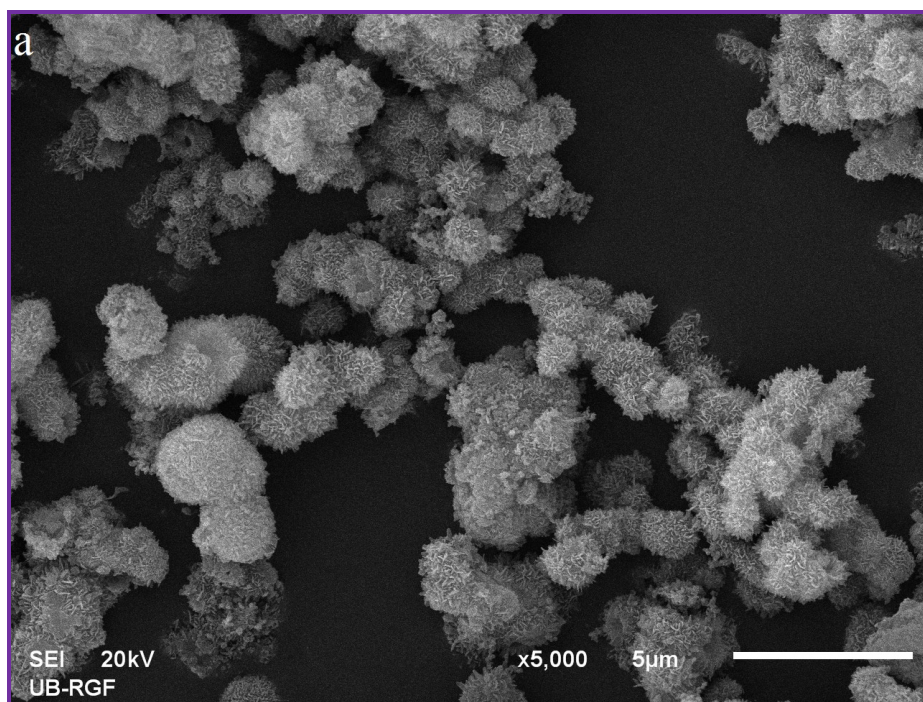
baterijama visokih performansi usled velike specifične površine, kratkog difuzionog puta i dobre stabilnosti.



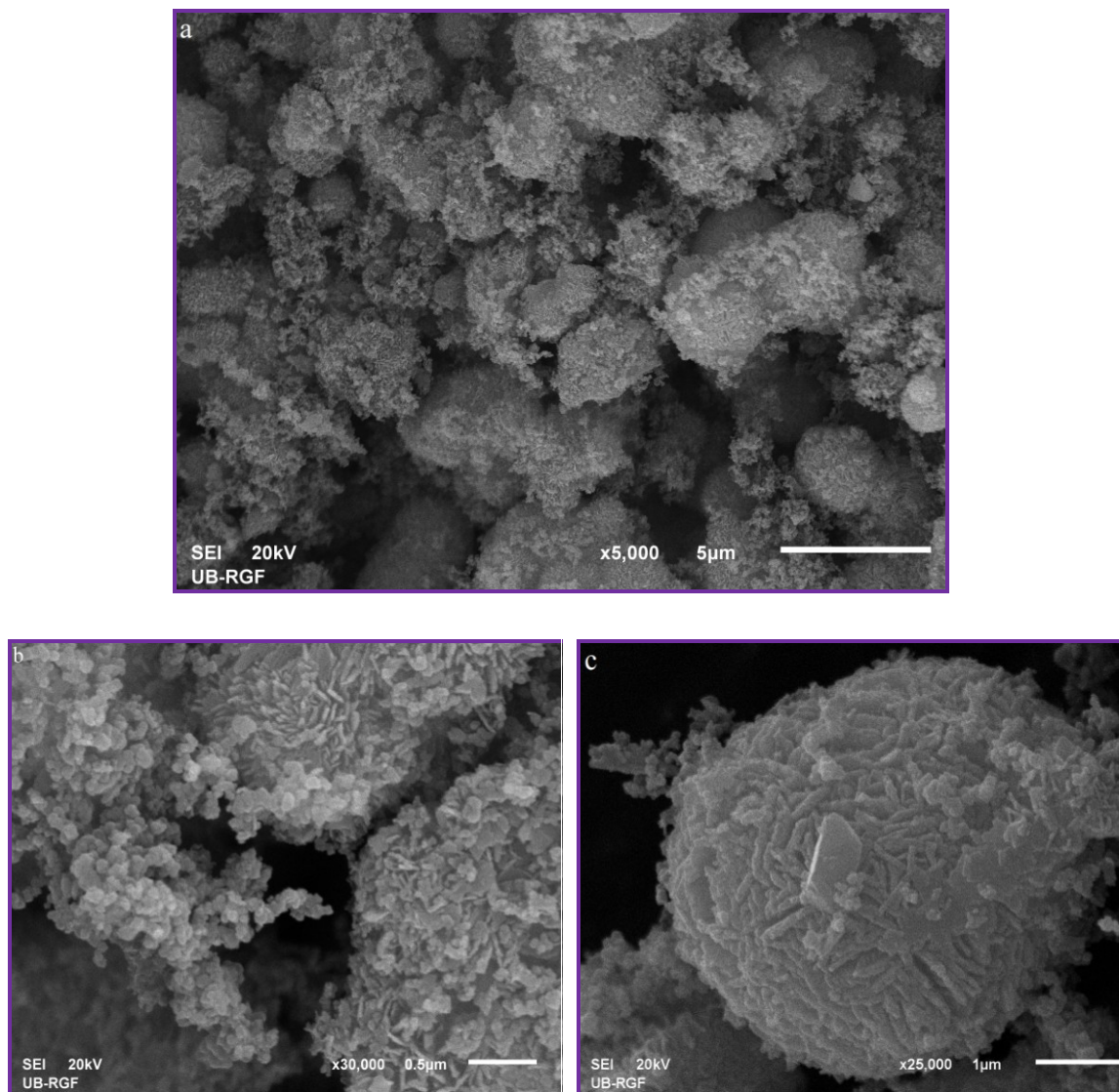
Slika 29. Šuplje submikronske sfere izgrađene od nanolaticea.

SEM slike uzoraka pripremljenih u prisustvu ugljenika su prikazane na slici 30 (LTO/3%C) i slici 31 (LTO/33%C). LTO/3%C uglavnom zadržava cvjetnu morfologiju LTO spinela. Na većim uvećanjima SEM slika LTO/3%C se može uočiti i mala količina aglomerisanih sfernih nanočestica (Slika 30b). Prosječan dijametar ovih čestica je oko 80-100 nm. U slučaju LTO/33%C (Slika 31a,b) broj ovih sfernih aglomerisanih nanočestica se značajno povećava. One su uglavnom grupisane u nepravilne aglomerate mikronske veličine koje su smeštene između sfernih mikrostrukture (Slika 31a). Površina ovih mikrosfera je prekrivena nepravilnim nanoravnima i manjom količinom nanopahulja (slika 31b). Ove nanostrukture LTO/33%C kompozita su uglavnom rezultat nerazvijene cvjetne morfologije. Neke od sfernih mikronskih čestica imaju površinu koju čine međusobno spojene nanoravni (slika 31c) koje liče na nerazvijenu morfologiju prikazanu na slici 28d.

Prikazane SEM slike pokazuju da količina ugljenika dodata zajedno sa reaktantima u toku hidrotermalne sinteze značajno utiče na morfologiju LTO materijala. U prvom planu, prisustvo ugljenika zahvaljujući svojim nukleacionim sposobnostima, indukuje formiranje sfernih nanočestica i redukuje veličinu čestica. Redukcija čestica prouzorkovana dodavanjem vulkana u HT reakcioni sistem je dobijena i u slučaju olivina LiFePO_4 [230]. Ovaj efekat u našem slučaju može biti objašnjen posledicom



Slika 30. SEM slike LTO/3%C a) aglomerati cvjetnih čestica b) aglomerati cvjetnih čestica sa malom količinom sfernih aglomerisanih čestica.



Slika 31. SEM slike LTO/33%C a) aglomerati sfernih nanočestica pomešani sa sfernim mikronskim česticama b) uvećani dio mikro i nanočestica c) površina sfernih čestica prekrivena nanoravnima.

raspodjele ograničenog broja LTO čestica koje rastu preko ogromnog broja nukleacionih centara. Imajući u vidu da redukcija čestica skraćuje put difuziji Li^+ jona kroz materijal može se očekivati bolje elektrohemijsko ponašanje kompozita LTO/C u poređenju sa LTO bez ugljenika.

U cilju da se razjasni sastav dva tipa čestica (mikronskih sfernih čestica i aglomerisanih sfernih nanočestica) posmatranih kompozita, LTO/33%C kompozit je analiziran EDS analizom čiji su spektri prikazani u prilogu A. EDS analiza je izvedena na mikronskim česticama (mjesto 1-3 na slici PA1, Prilog A) i u oblasti aglomerisanih

sfernih nanočestica (mjesto 4-6 na slici PA1, Prilog A). Svi rezultati EDS analize su prikazani u tabelama 1 i 2 i ukazuju na prisustvo Ti, O i C kod oba tipa čestica pri čemu je veći sadržaj ugljenika koncentrisan u aglomerisanim nanočesticama nego u većim mikronskim česticama.

Tabela 1: EDS analiza velikih mikronskih čestica LTO/33%C uzorka na tri različita položaja.

Element	Atomski %			Težinski %		
	Spektar 1	Spektar 2	Spektar 3	Spektar 1	Spektar 2	Spektar 3
C	36.44	28.47	32.67	24.01	17.86	19.51
O	52.01	58.09	50.34	45.65	48.53	40.03
Ti	11.55	13.44	16.99	30.34	33.61	40.46

Tabela 2: EDS analiza aglomerisanih sfernih nanočestica LTO/33%C uzorka na tri različita položaja.

Element	Atomski %			Težinski %		
	Spektar 4	Spektar 5	Spektar 6	Spektar 4	Spektar 5	Spektar 6
C	66.85	49.43	58.47	50.64	34.26	40.26
O	25.25	40.21	29.69	25.48	37.12	27.23
Ti	7.90	10.36	11.84	23.88	28.63	32.51

4.1.4. Elektrohemijska mjerenja

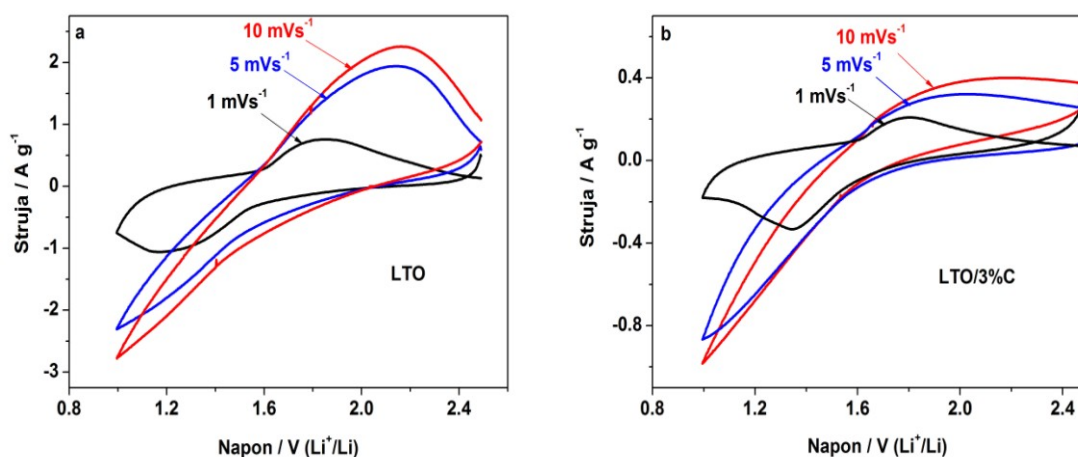
Sintetisani materijali LTO, LTO/3%C i LTO/33%C su elektrohemijski ispitani u organskom elektrolitu (1M LiClO₄/PC). Ciklična voltametrija je korišćena da se ispita elektrohemijska aktivnost sintetisanih materijala. Najbitnija karakteristika svih elektrodnih materijala koji imaju primjenu u sekundarnim izvorima struje je početni kapacitet pražnjenja i njegova promjena tokom većeg broja ciklusa punjenja i pražnjenja. Zbog toga je galvanostatskim punjenjem i pražnjenjem ispitano ponašanje pomenutih materijala tokom većeg broja ciklusa punjenja i pražnjenja. Sve ćelije koje su galvanostatski ispitane su se sastojale od metalnog litijuma kao anode i platinske elektrode na kojoj je nanešen ispitivani materijal kao katode.

4.1.4.1. Električna provodljivost

Električna provodljivost čistog LTO, kao što se i očekivalo, je vrlo mala i iznosi na sobnoj temperaturi oko $3,5 \cdot 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$. Izmjerena provodljivost na sobnoj temperaturi za kompozit LTO/3%C iznosi $5,5 \cdot 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ dok za kompozit LTO/33%C iznosi 2 Scm^{-1} . Ovo ukazuje da porast sadržaja ugljenika u materijalu dovodi do značajnog povećanja njegove elektronske provodljivosti. Ogromno povećanje provodljivosti kod LTO/33%C je posledica visokog sadržaja ugljenika ali takođe i veoma bliskog kontakta između čestica LTO i ugljeničnih čestica ostvarenog hidrotermalnim tretmanom.

4.1.4.2. Ciklična voltametrija

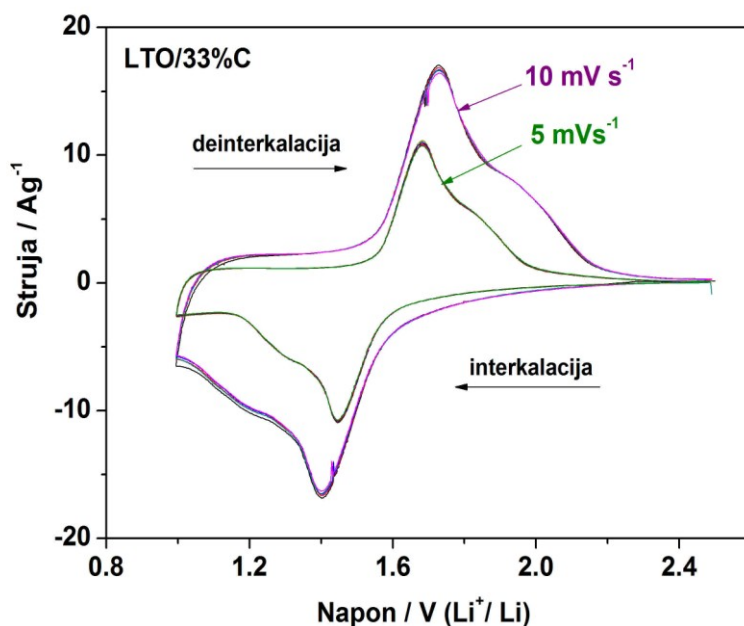
Ciklični voltamogrami LTO i kompozita LTO/3%C snimljeni u 1M LiClO₄/PC u naponskom intervalu od 1 do 2,5V u odnosu na Li⁺/Li pri brzinama polarizacije od 10 mVs⁻¹, 5 mVs⁻¹ i 1 mVs⁻¹ su prikazani na slici 32. Redoks pikovi koji odgovaraju interkalaciji i deinterkalaciji litijuma u posmatranom naponskom intervalu se javljaju tek pri sporim brzinama polarizacije od 1mVs⁻¹ i pozicionirani su na 1,21/1,83 V u odnosu na Li⁺/Li za LTO i na 1,35/1,80 V u odnosu na Li⁺/Li za LTO/3%C.



Slika 32. Ciklični voltamogrami (a) LTO i (b) LTO/3%C snimljeni u 1M LiClO₄/PC pri brzinama polarizacije od 1, 5 i 10 mVs⁻¹.

Ciklični voltamogrami kompozita LTO/33%C prikazani na slici 33 ukazuju na značajno poboljšanje reverzibilnosti redoks procesa u odnosu na LTO i LTO/3%C: dobro definisani redoks pikovi u opsegu napona od 1-2,5V (Li⁺/Li) i malo rastojanje

između maksimuma redoks pikova na visokim brzinama polarizacije od 5 mVs^{-1} i 10 mVs^{-1} .



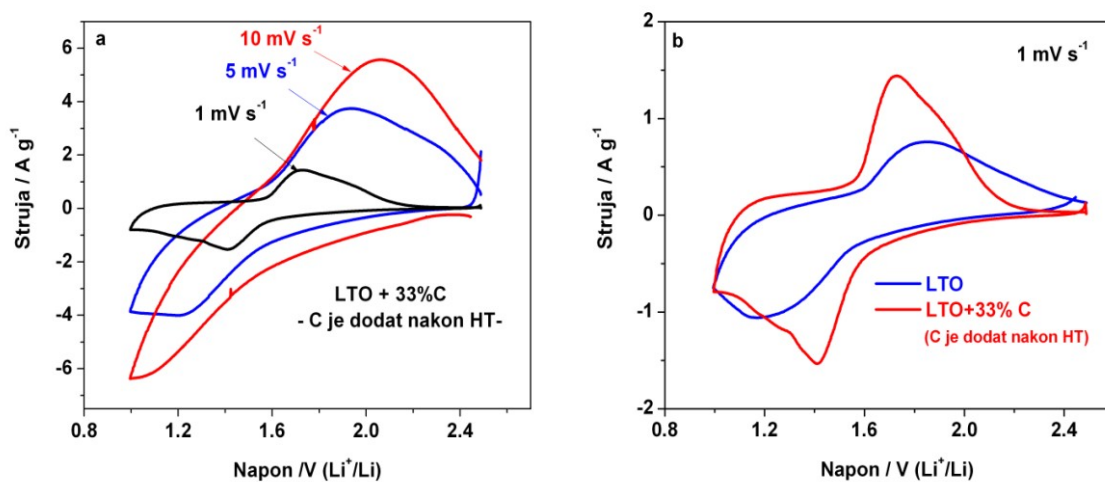
Slika 33. Ciklični voltamogrami kompozita LTO/33%C snimljeni u 1M LiClO₄/PC organskom elektrolitu. Brzina polarizacije je 5 i 10 mVs⁻¹.

Katodni/anodni pikovi koji odgovaraju interkalaciji/deinterkalaciji litijuma su pozicionirani na potencijalima 1,40/1,73 V (Li⁺/Li) za brzinu polarizacije 10 mVs^{-1} i na potencijalima 1,45/1,68 V (Li⁺/Li) za brzinu polarizacije od 5 mVs^{-1} . Skoro potpuno preklapanje CV krivih je pokazano za pet uzastopnih ciklusa (slika 33) ukazujući na reverzibilnu kinetiku interkalacije/deinterkalacije i visoku kulonsku efikasnost materijala. Kapaciteti litijacije i delitijacije kompozita LTO/33%C bazirani na masi LTO izračunati integracijom površine katodnog i anodnog dijela cikličnog voltamograma iznose $192,6 \text{ mAhg}^{-1}$ odnosno $183,5 \text{ mAhg}^{-1}$ za 5 mV/s i 189 mAhg^{-1} odnosno 179 mAhg^{-1} za 10 mVs^{-1} , redom. Kulonska efikasnost izražena kao kapacitet delitijacije/kapacitet litijacije iznosi oko 95%.

Na cikličnim voltamogramima kompozita LTO/33%C se vidi da katodni i anodni pikovi poseduju rame na obje brzine polarizacije. Postojanje dva para redoks pikova može biti pripisano bimodalnoj raspodjeli kompozitnih čestica. Ovo je u

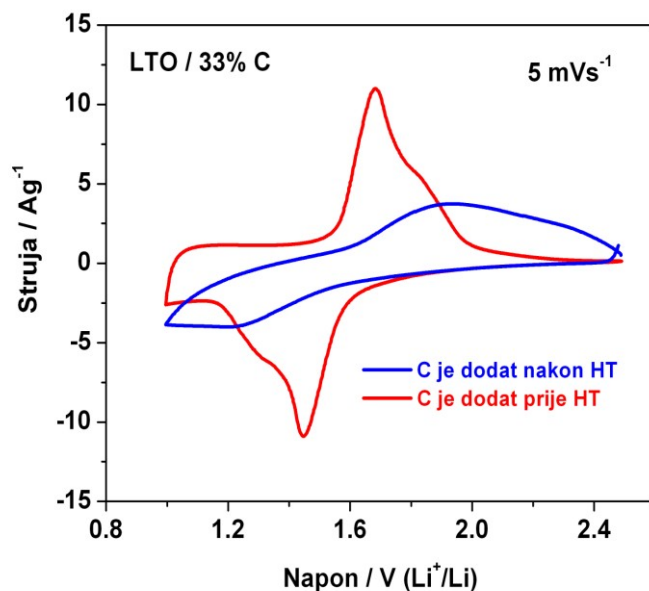
saglasnosti sa EDS analizom i pokazuje da sferne nanočestice koje imaju veću elektronsku provodljivost (EDS pokazao veći sadržaj ugljenika) i kraći difuzioni put za Li^+ jone doprinose bržoj i reverzibilnijoj kinetici u poređenju sa većim česticama mikronske veličine.

Dobre ciklovoltametrijske performanse kompozita LTO/33%C potiču prije svega od izuzetno visoke elektronske provodljivosti koja je posledica kako visokog sadržaja ugljenika ali i ostvarenog veoma intimnog kontakta LTO čestica i ugljenika. U cilju da se pokaže koliko je ostvareni kontakt odgovoran za dobijeno elektrohemijsko ponašanje sintetisan je kompozit LTO i vulkana tako što je LTO dispergovan sa vulkanom nakon hidrotermalne sinteze. Naime, fazno čist hidrotermalno sintetisan LTO materijal je dispergovan u avanu sa težinskim procentom vulkana od 33% (LTO+33%C) a zatim je kao takav testiran na isti način kao LTO/33%C. Ciklični voltamogrami LTO+33%C u 1M LiClO_4/PC pri različitim brzinama polarizacije su prikazani na slici 34a. Poredeći ciklične voltamograme kompozita LTO+33%C i spinela LTO (slika 34b), kompozit LTO+33%C pokazuje veći strujni odgovor i bržu kinetiku usled većeg sadržaja uglja i boljeg kontakta materijala sa strujnim kolektorom.



Slika 34. a) Ciklični voltamogrami HT dobijenog LTO spinela dispergovanog sa 33%vulkana snimljeni u 1M LiClO_4/PC (a) pri različitim brzinama skaniranja i b) njegovo poređenje sa HT dobijenim LTO pri istoj brzini polarizacije od 1 mVs^{-1} .

Međutim, komparativni ciklični voltamogrami (slika 35) kompozita LTO+33%C (vulkan dodavan poslije HT reakcije) i kompozita LTO/33%C (vulkan dodat u prekursorski rastvor prije HT reakcije) koji imaju identične sadržaje ugljenika, jasno ukazuju na bolji kontakt LTO čestica i ugljenika ostvaren u toku hidrotermalne reakcije koji doprinosi boljem elektrohemijском ponašanju kompozita LTO/33%C.



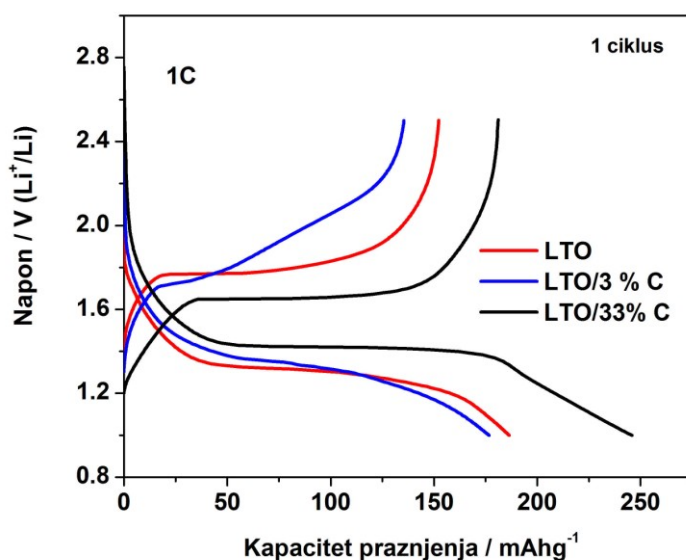
Slika 35. Ciklični voltamogrami LTO/C koji sadrži 33%C snimljeni u 1M LiClO₄/PC pri istoj brzini polarizacije od 5 mVs⁻¹.

Kompozit LTO/33%C može da podnese neobično visoke brzine cikliranja za organske elektrolite. U potenciodinamičkim proučavanjima LTO i njegovih kompozita sa ugljenikom u literaturi se obično koriste brzine polarizacije od 0,1-1 mVs⁻¹ [40,43,52,63]. U nedavnom proučavanju elektroda na kojima je nanešen LTO/redukovan grafit oksid [231] i LTO sa natrijum karboksimetil celulozom kao vezivom prikazana je brzina polarizacije od 5 mVs⁻¹ [57] ali je dobijen mnogo sporiji kinetički odgovor u odnosu na kompozit LTO/33%C.

4.1.4.3 Galvanostatski eksperimenti

Ispitivani materijali su testirani galvanostatskim punjenjem i pražnjenjem. Početne krive punjenja i pražnjenja ispitivanih spinelnih materijala su prikazane na slici 36. Kompoziti LTO i LTO/33%C pokazuju ravan plato koji odgovara faznoj

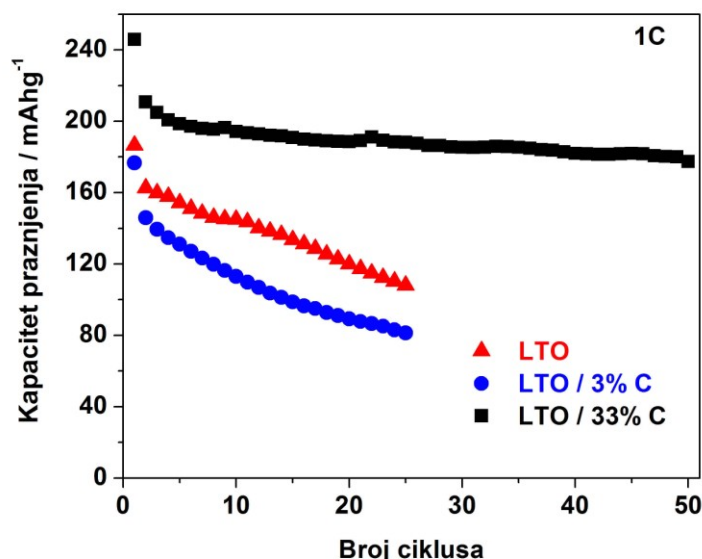
ravnoteži između $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ i $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Platoi karakteristični za spinelnu LTO fazu nijesu jasno definisani kod kompozita LTO/3%C zbog toga što spinel nije potpuno iskristalisao (difraktogram pokazuje postojanje prelazne faze između prekursora LTO i spinela LTO) a takođe ima i tragova TiO_2 . Najmanje rastojanje između platoa punjenja i pražnjenja, kao merilo polarizacije elektroda, pokazano je kod kompozita LTO/33%C što ukazuje na njegovu najbržu kinetiku u odnosu na druga dva materijala.



Slika 36. Početne krive punjenja i pražnjenja LTO, LTO/3%C i LTO/33%C u 1M LiClO_4/PC elektrolitu pri brzini cikliranja od 1C.

Promjena kapaciteta pražnjenja za sva tri uzorka sa promjenom broja ciklusa pri brzini cikliranja od 1C (175 mAhg^{-1}) prikazana je na slici 37. Zapaženi su relativno visoki početni kapaciteti pražnjenja na 1C od $186,5 \text{ mAhg}^{-1}$ (LTO), $176,6 \text{ mAhg}^{-1}$ (LTO/3%C) i 245 mAhg^{-1} (LTO/33%C) koji u drugom ciklusu opadnu na vrijednosti $162,6 \text{ mAhg}^{-1}$ (LTO), $145,9 \text{ mAhg}^{-1}$ (LTO/3%C) i $210,7 \text{ mAhg}^{-1}$ (LTO/33%C). Većina ovih vrijednosti prevazilazi teorijski kapacitet od 175 mAhg^{-1} . Visoki ireverzibilni kapaciteti su već posmatrani u literaturi i pripisuju se površinskom zarobljavanju naelektrisanja litijuma prilikom punjenja materijala [52,53,232,233] ili adsorbovanim tragovima vode ili defektima na površini materijala [52,53]. Ove osobine, karakteristične za nanostrukturne materijale, se više ispoljavaju sa porastom specifične površine. Može se zapaziti da ireverzibilni kapacitet opada u nizu LTO, LTO/3%C i

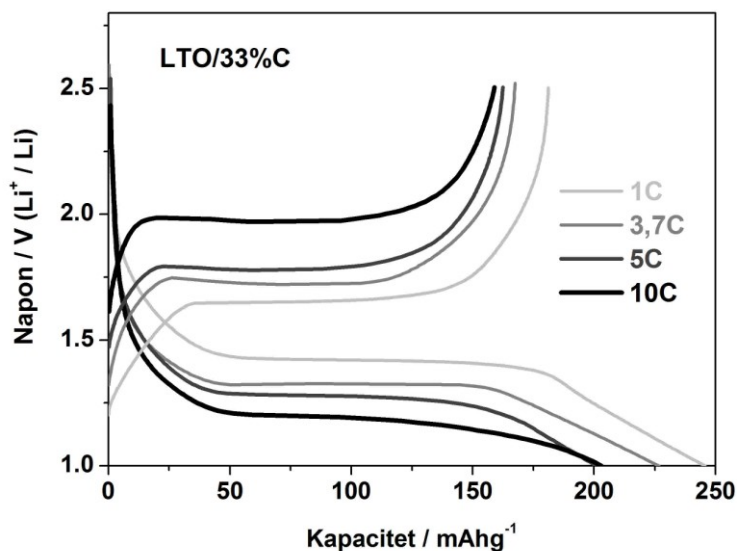
LTO/33%C što je vjerovatno posledica porasta specifične površine usled redukcije LTO čestica u prisustvu ugljenika. Sa daljim cikliranjem, kompozit LTO/33%C pokazuje jedini stabilizaciju kapaciteta. Naime, poslije početne ireverzibilne promjene kod kompozita LTO/33%C nije zapažen značajan pad tokom 50 ciklusa punjenja/pražnjenja.



Slika 37. Zavisnost kapaciteta praznjenja LTO, LTO/3%C i LTO/33%C u 1M LiClO₄/PC elektrolitu u opsegu napona od 1-2,5 V(Li⁺/Li) pri brzini cikliranja od 1C.

Iako fazno čist LTO spinel posjeduje mikro/nano strukturu sa šupljim mikrosferama koja se smatra idealna za postizanje stabilnih visoko strujnih performansi materijala [52,68], njegov kulonski kapacitet ne može da se održi sa cikliranjem. To je vjerovatno posledica kako široke raspodjele mikro/nano sfernih LTO čestica (slika 28) u odnosu na npr. homogene šuplje mikrosfere [52] koje isporučuju visoke i stabilne kapacitete tako i slabe elektronske provodljivosti sintetisanog LTO materijala. LTO/3%C uzorak posjeduje bolju elektronsku provodljivost i homogeniju raspodjelu u odnosu na LTO ali pokazuje lošije elektrohemijske performanse jer materijal nije iskristalisao potpuno u spinelnu fazu a i ima i tragova TiO₂.

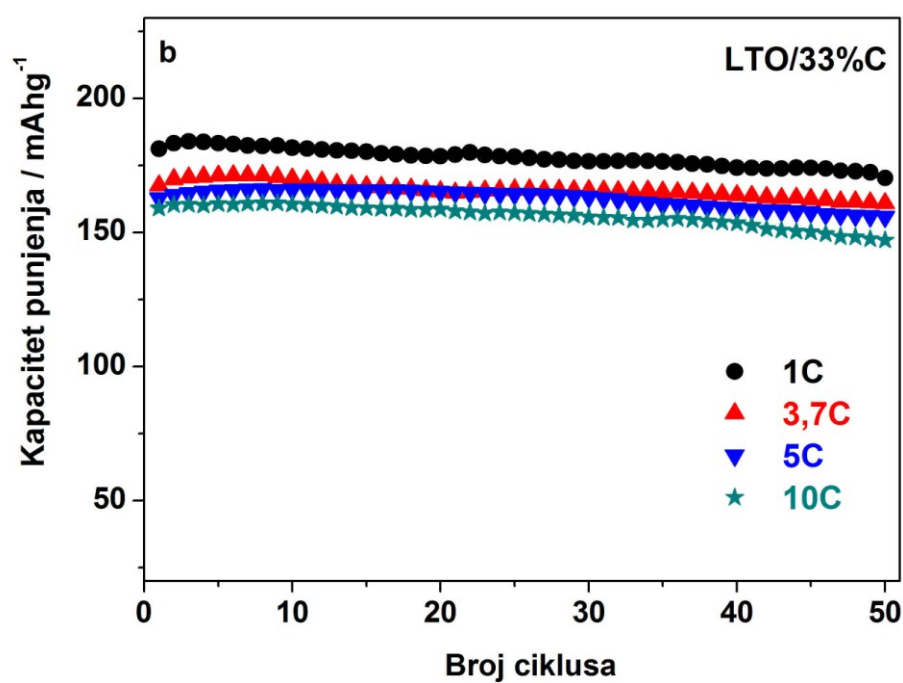
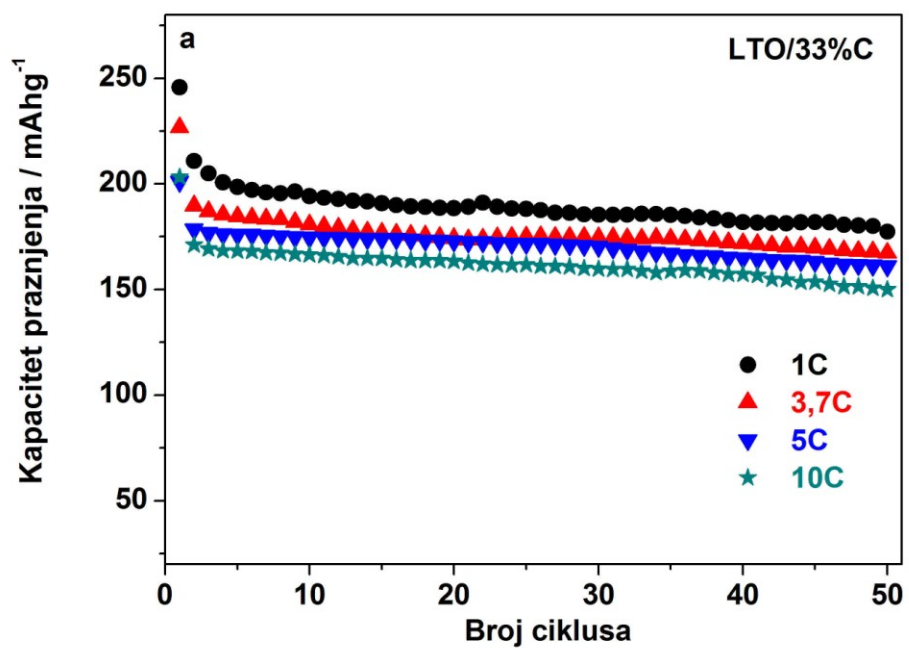
S obzirom da kompozit LTO/33%C pokazuje najbolje elektrohemijsko ponašanje od ispitivanih materijala, testiran je galvanostatski i na vrlo visokim strujama punjenja i praznjenja. Polazne krive punjenja/praznjenja za kompozit LTO/33%C mjerene pri različitim strujama od 1C do 10C su prikazane na slici 38.



Slika 38. Krive punjenja/pražnjenja (delitijacije/litijacije) kompozita LTO/33%C snimljene u LiClO_4/PC pri različitim brzinama cikliranja.

Karakteristični ravni platoi punjenja i pražnjenja koji odgovaraju dvofaznoj ravnoteži između $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ i $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ se vide u okviru svih brzina. Sa porastom struje dolazi i do i izraženijeg pada napona elektrolita pa je i razdvajanje između platoa veće. Početni kapaciteti pražnjenja (litijacije) kompozita LTO/33%C iznose 245 mAhg^{-1} (1 C), 226 mAhg^{-1} (3,7 C), 201 mAhg^{-1} (5 C) i 203 mAhg^{-1} (10C) a poslije 50 ciklusa punjenja i pražnjenja 177 mAh g^{-1} (1 C), 167 mAhg^{-1} (3,7 C), 161 mAhg^{-1} (5 C) i 150 mAhg^{-1} (10C), slika 39. Kapaciteti punjenja (delitijacije) kompozita LTO/33%C pokazuju mnogo stabilnije vrijednosti tokom cikliranja i poslije 50 ciklusa punjenja/pražnjenja njegove vrijednosti iznose 172 mAhg^{-1} (1C), 161 mAhg^{-1} (3,7 C), 156 mAhg^{-1} (5 C) and 147 mAhg^{-1} (10C), slika 39.

U tabeli 3 prikazan je pregled literaturnih podataka, sa aspekta visoko strujnih performansi, za kompozite LTO/C dobijene različitim metodama koristeći različite ugljenične prekursore. LTO/33%C pokazuje kulonske kapacitete komparativne sa kompozitima LTO i visoko provodnih ugljeničnih materijala kao što su CNT ili grafen koji podnose izuzetno visoke struje punjenja i pražnjenja [82,84, 231, 234].



Slika 39. Ciklične performanse kompozita LTO/33%C pri različitim (a) brzinama pražnjenja i (b) punjenja.

Glavni razlog tome je izuzetno visoka elektronska provodljivost kompozita LTO/33%C od 2 Scm^{-1} . Dodatak uglja u toku hidrotermalne sinteze povećava provodljivost LTO/33%C za ~ 8 redova veličine u odnosu na LTO što je posledica visokog sadržaja ugljenika ali i bliskog kontakta između čestica LTO prekursora i ugljeničnih čestica ostvarenog u HT uslovima. Pretpostavlja se da hidrotermalni tretman modifikuje površinu vulkana formirajući hemisorbovane $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ vrste na ugljeničnoj površini. Hidrofilnost tako oksidovane ugljenične površine može da bude odgovorna za dobar kontakt sa hidratisanom slojevitom fazom (SHLT) dajući visoku provodljivost hidrotermalno sintetisanom kompozitu LTO/33%C. Zapaža se da je kod uzoraka LTO/17,5% MWNT [82] i LTO/15,5% GNS [84], kod koji su ugljenični izvori dodati u toku HT reakcije, ostvareno isto ogromno povećanje u provodljivosti za ~ 9 i ~ 8 redova veličine u odnosu na čisti LTO, redom. S druge strane, kompozit LTO/15,2%CNT [236] sintetisan na drugačiji način (rast CNT termalnom hidrolizom u acetilenu na površini sol-gel sintetisanih LTO čestica), ima veću provodljivost za "samo" tri reda veličine od LTO bez ugljenika.

Ugljenik dodat u toku hidrotermalne reakcije značajno menja morfologiju i električnu provodljivost spinela poboljšavajući njegovo elektrohemijsko ponašanje. Postignute dobre visoke strujne performanse kompozita LTO/33%C su posledica nekoliko faktora: i) formiranja nanosfernih čestica u prisustvu ugljenika koje skraćuju put Li^+ jonima i time poboljšavaju kinetiku interkalacije litijuma, ii) dobijene mikro/nano strukture koja omogućava stabilan kapacitet tokom cikliranja. Mikrosfere sastavljene od nerazvijenih nanolatica i nanoravni između kojih su homogeno raspoređene aglomerisane sferne nanočestice (slika 31) sprečavaju dodatnu aglomeraciju nanočestica tokom punjenja/pražnjenja koja bi prouzrokovala pad kapaciteta, iii) visoka elektronska provodljivost koja skraćuje put elektronima kroz materijal omogućavajući da se elektrohemijska reakcija odigrava vrlo brzo. Prisustvo ugljeničnih čestica u/na LTO česticama obezbeđuje visoko provodni matriks koji omogućava efikasno prodiranje elektrona kroz spinel dajući sposobnost materijalu da podnese visoke struje. Nedostak kompozita LTO/33%C sa praktičnog aspekta je smanjena energetska gustina aktivnog materijala usled visokog sadržaja ugljenika.

Tabela 3: Pregled novijih literaturnih radova za različite kompozite $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ sa aspekta visoko strujnih performansi.

Način sinteze i dobijeni produkt	Kapacitet pražnjenja/ mAhg^{-1}	Reference
Sol-gel: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/8,2\%\text{CNT}$	$152^1 (0,5\text{C})^{*,\text{lto}}$	[81]
$(\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4, \text{C}_7\text{H}_{16} \text{ i } \text{LiAc} \cdot 2\text{H}_2\text{O}, \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})$	$145^1, 142^{500} (5\text{C})^{*,\text{lto}}$	2008
Reakcija u čvrstom stanju : $\text{LTO}/3\%\text{C}/3\%\text{CNT}$	$155^1 (1\text{C})$	[234]
$(\text{TiO}_2, \text{Li}_2\text{CO}_3, \text{pitch} \text{ i } \text{ugljenične nanotube})$	$148^1, 146^{100} (5\text{C})$	2010
Metoda "mokre" sinteze: $\text{TiO}_2/\text{GO} \rightarrow$ Hidrotermalna metoda $\rightarrow \text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/15,5\%\text{GNS}$	$160^1, 155^{100} (1\text{C})^{\text{lto}}$	[84]
$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3, \text{grafit oksid}, \text{LiOH}, \text{hidrazin}$	$140,0^1, 136,5^{100} (10\text{C})^{\text{lto}}$ $82,7^1, 80,3^{100} (60\text{C})^{\text{lto}}$	2011
Sol-gel: $\text{LTO}/3,5\%\text{C}$	$143,6^1, 129,2^{50} (0,5\text{C})^*$	[235]
$(\text{LiAc} \cdot 2\text{H}_2\text{O}, \text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4, \text{C}_6\text{H}_8\text{O}, \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})$	$133,5^1, 118,1^{50} (1\text{C})^*$	2011
Sol-gel: $\text{MWNT}@\text{TiO}_2 \rightarrow$ Hidrotermalna metoda $\rightarrow 17,5\%\text{MWNT}@\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ("jezgro-omotač" struktura)	$158,9^1, 150^{100} (5\text{C})^{\text{lto}}$ $136,3^1, 128^{100} (10\text{C})^{\text{lto}}$	[82]
$\text{MWNT}, \text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3, \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}, \text{C}_7\text{H}_8\text{O}, \text{LiOH}$	$68^1 (60\text{C})^{\text{lto}}$	2011
Sol-gel: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} \rightarrow$ deponovanje NiP legure kao katalizatora + termalna hidroliza u atmosferi $\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} @15,2\%\text{CNT}$	$149,2^1 (0,2\text{C})^{*,\text{lto}}$ $102,6^1 (10\text{C})^{*,\text{lto}}$	[236]
$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3, \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7, \text{Li}(\text{C}_2\text{O}_4),$	$47,5^1, (50\text{C})^{*,\text{lto}}$	2012
Reakcija u čvrstom stanju: $\text{LTO}/3,49\%\text{C}$	$168,6^1, 163,9^{50} (0,2\text{C})$	[77]
$(\text{TiO}_2, \text{LiOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \text{ i } \text{PAA})$	$132,7^1, 119,56^{50} (10\text{C})$	2011

Reakcija u čvrstom stanju: LTO/4,66%C	162,2 ¹ , 161,12 ⁵⁰ (0,2C)	[40]
LiOH x H ₂ O, PAA i TiO ₂	142,4 ¹ , 128,91 ⁵⁰ (8C)	2010
Sol gel: LTO/C	169 ¹ , 169 ¹⁰⁰ (1C)	[237]
Ti(OC ₄ H ₉) ₄ , LiAc, PVA (refluks 1h)	141 ¹ , 141 ¹⁰⁰ (10C)	2013
Reakcija u čvrstom stanju + mehanička aktivacija: LTO/1nm C	176,2 ¹ , 163,7 ¹⁰⁰ (0,2C)*	[238]
Li ₂ CO ₃ , TiO ₂ , Li-citrat	136,7 ¹ , 125,5 ¹⁰⁰ (10C)*	2012
Reakcija u čvrstom stanju: LTO/4,8%C	162 ¹ , 150 ⁵⁰ (0,86 mAcm ⁻²)	[39]
(LiOH x H ₂ O, PAA i TiO ₂)	130,0 ¹ , 118,3 ⁵⁰ (8,60 mAcm ⁻²)	2010
Mirotalasna/solvotermalna metoda: LTO/28%RGO	154 ¹ , 142,5 ⁵⁰ (1C) ^{lto}	[231]
Ti-etoksid, grafit oksid (GO) u C ₄ H ₁₀ O ₃ → TiO ₂ /RGO, LiOH	143 ¹ , 137,28 ⁵⁰ (10C) ^{lto}	2010
Hidrotermalna metoda: LTO/30%grafen (25%C)	216 ¹ , 150 ³⁰ (0,16 C) ^{lto}	[239]
(LiOH, Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄ , C ₄ H ₁₀ O ₃ i grafen):	85,6 ¹ (10,4 C) ^{lto}	2012
Hidrotermalna metoda: LTO (dodavan pa eliminisan ugljenik)	140 ¹ , 135 ⁵⁰ (0,5 C) ^{lto}	[65]
Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄ , LiAc, ugljenično crno	104 ¹ , 98 ²⁰ (10C) ^{lto}	2011
Hidrotermalna metoda : LTO/33%C	249 ¹ , 204 ⁵⁰ (1C) ^{lto} , 172 ^{*, 50} (1C)	Ovaj rad
(LiOH, Ti(OC ₄ H ₉) ₄ , H ₂ O ₂ i vulkan)	203 ¹ , 150 ⁵⁰ (10C) ^{lto} , 147 ^{*, 50} (10C)	

* - kapaciteti delitijacije materijala (tj. kapacitet koji odgovara galvanostatskoj krivoj punjenja), **lto**- kapacitet je zasnovan na masi LTO dok su ostale vrijednosti kapaciteta bazirane na masi kompozita LTO/C ; **MWNT ili CNT** – ugljenične nanotube, **GNS**-grafen, **C₁₂H₂₂O₁₁** - saharoza, **LiAc** -Litijum acetat, **PAA**- poliakrilna kiselina, **Ti(OC₄H₉)₄** – tetrabutil titanat, **Ti[OCH(CH₃)₂]₄** – Ti izopropoksid, **C₆H₈O₇** – limunska kiselina, **C₇H₈O**-benzil alkohol, **C₂H₂**-aceten, **C₇H₁₆**-n heptan.

U tom pogledu bilo bi poželjno da se smanji sadržaj ugljenika pri čemu bi se promjenom nekog drugog parametra kompenzovala uloga visokog sadržaja ugljenika u HT uslovima i održale dobre performanse kompozita. Takav parametar može da bude vrijeme ili temperatura HT reakcije, dodatak nekog drugog izvora ugljenika kao što su visoko provodne CNT ili grafenske ravni, karbonizovani polianilini.

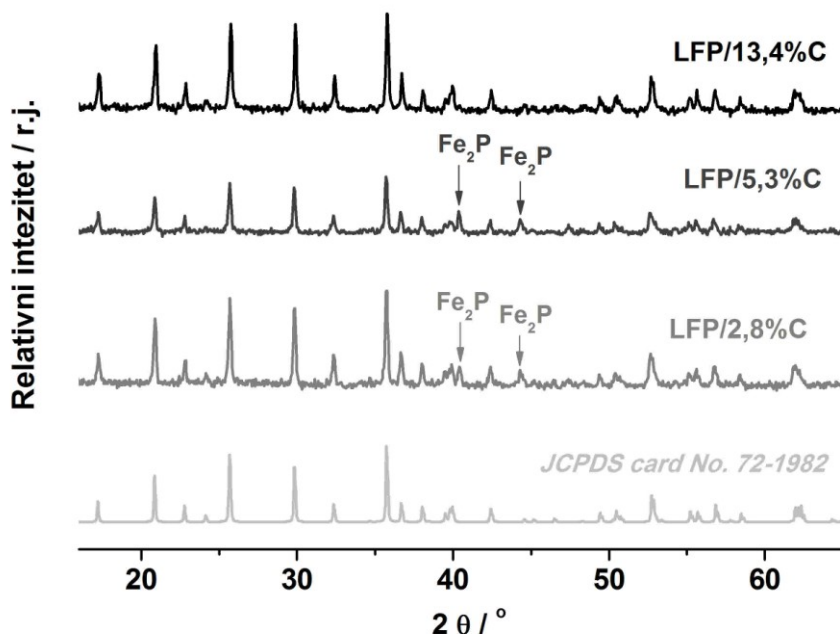
4.2. Kompozit LiFePO_4/C

Materijali na bazi gvožđa koji imaju strukturu olivina su sintetisani glicin-nitratnim postupkom uz pomoć malonske kiseline, variranjem molskog udjela glicina prema nitratima. Elektrohemijsko ponašanje ovih materijala i njihova povezanost sa strukturom, faznim sastavom i morfologijom biće prikazana u ovome dijelu.

4.2.1. Rendgenostrukturalna analiza

Struktura i fazni sastav prahova sintetisanih glicin-nitratnim postupkom u prisustvu malonske kiseline su određeni metodom rendgenske difrakcije na prahu. Rendgenski difraktogrami kompozita LFP/2,8%C, LFP/5,3%C i LFP/13,4%C, dobijeni variranjem molskog odnosa glicina/nitrata (slika 40), slažu se u potpunosti sa difraktogramom olivin faze LiFePO_4 pronađenim u bazi podataka *JCPDS card No. 72-1982*. Uske difrakcione linije ukazuju na potpunu kristalizaciju i relativno velike dimenzije čestica. Na osnovu odsustva refleksije ugljenika koja je pozicionirana na $2\theta \approx 25^\circ$ može se zaključiti da je karbonizovani produkt amorfan. U difraktogramima LFP/2,8%C i LFP/5,3%C identifikovane su i dodatne refleksije na položajima $2\theta \approx 40,28^\circ$, $44,20^\circ$ i $47,29^\circ$ koje odgovaraju Fe_2P fazi. Sadržaj Fe_2P faze koja se formira u kompozitima LFP/2,8%C i LFP/5,3%C prilikom njihove sinteze na visokim temperaturama (750°C) u blago redukcionoj atmosferi ($5\%\text{H}_2/\text{Ar}$) je izračunat grubo semikvantitativnom metodom, poređenjem integralnih inteziteta difrakcionih linija i iznosi oko 4,8% za LFP/2,8%C i oko 9% za LFP/5,3%C. Može se zaključiti da je fazni sastav olivina LFP/C kontrolisan molskim odnosom glicina/nitrata. Naime, Fe_2P faza nije detektovana XRD-om u slučaju kompozita sa najvećim molskim udelom glicina tj. sa najvećim sadržajem ugljenika vjerovatno zato što intermedijerni produkti razlaganja glicina djeluju kao zaštitni sloj olivin česticama od redukcione atmosfere. Slično se događa i u slučaju etilen glikola [240]. Manja prisutnost produkata razlaganja glicina

kod LFP/2,8%C i LFP/5,3%C u odnosu na LFP/13,4%C dovodi do toga da su LiFePO_4 čestice jače izložene redukcionoj atmosferi koja dovodi do redukcije LiFePO_4 do Fe_2P .

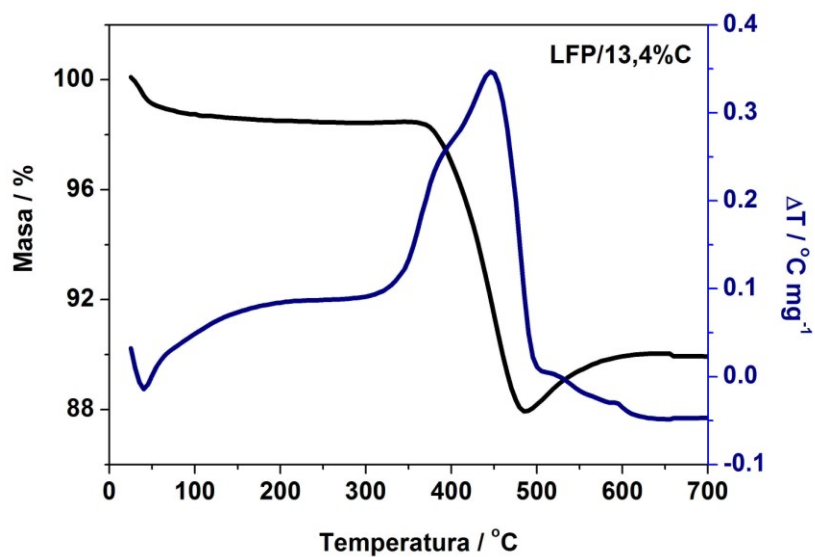


Slika 40. Difraktogrami kompozita LFP/2,8%C, LFP/5,3%C i LFP/13,4%C.

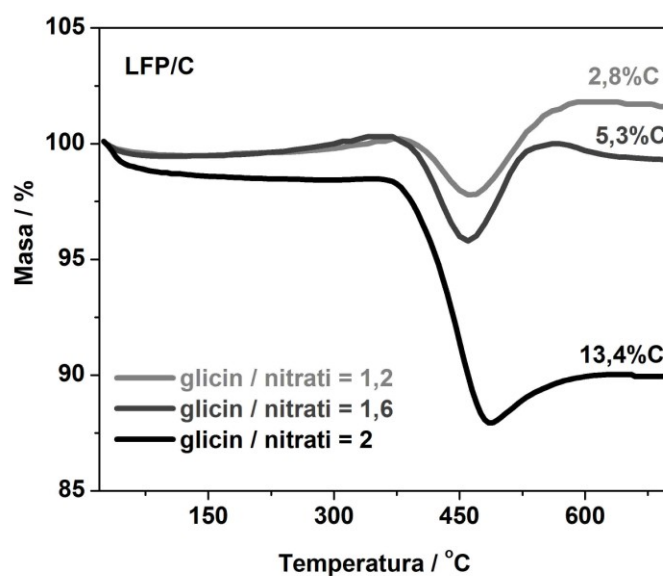
4.2.2. Termijska analiza

Sadržaj ugljenika u ispitivanim kompozitima LFP/C se može mjeriti termogravimetrijski [241, 242]. Slika 41 pokazuje simultano termogravimetrijsku i diferencijalno termijsku (TG/DT) analizu LFP/13,4%C praškastog uzorka. Proces oslobađanja vlage koji prouzrokuje mali gubitak mase od 1% završava se na 150°C. U opsegu intervala od 350-500°C dolazi do sagorjevanja ugljenika što se ogleda u padu mase na TG krivoj praćenim odgovarajućom DT krivom. Međutim, početak oksidacije olivina se dešava paralelno sa sagorjevanjem uglja tako da minimum TG krive dobijen poslije 500°C nije dovoljan za izračunavanje sadržaja ugljenika. Na sreću, kao što je pokazano XRD analizom, oksidacija LiFePO_4 na temperaturama iznad 600°C rezultuje u formiranju faza: $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ i Fe_2O_3 , što odgovara povećanju mase od oko 5,07% [241,242]. Na osnovu toga, ugljenični procenat u kompozitu LFP/13,4%C je određen sabiranjem 5,07% sa procentom koji odgovara razlici između TG platoa na

temperaturama 300 i 650°C. Na isti način je određen i sadržaj ugljenika u kompozitima LFP/2,8%C i LFP/5,3%C.



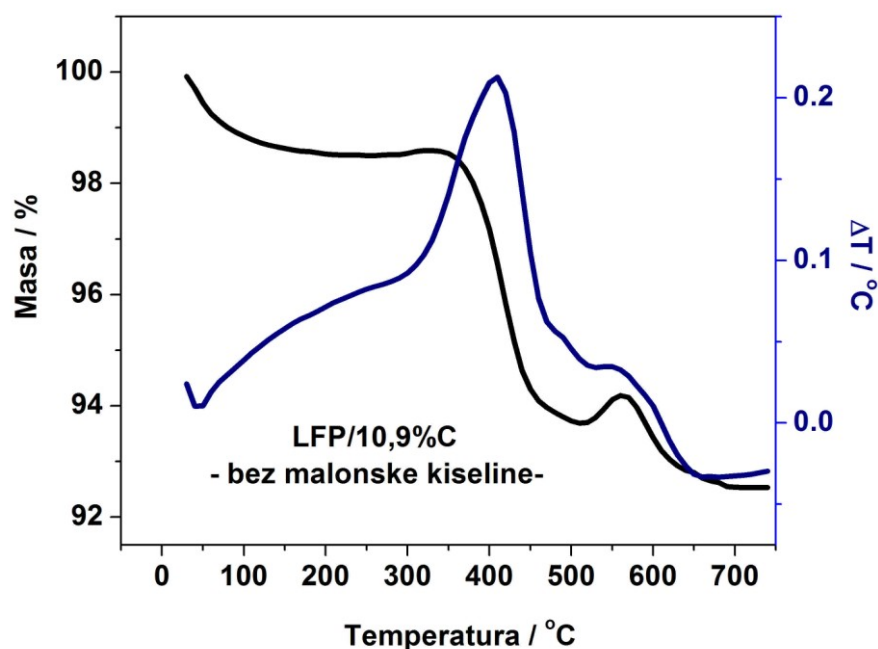
Slika 41. TG/DT dijagram kompozita LFP/13,4%C snimljen u atmosferi vazduha. Brzina zagrijavanja je 10°C/min.



Slika 42. TG krive kompozita LFP/2,8%C, LFP /5,3%C i LFP/13,4%C snimljene u atmosferi vazduha. Brzina zagrijavanja je 10°C/min.

Komparativne TG krive ispitivanih kompozita LFP/C prikazane su na slici 42. Na osnovu pomenutih izračunavanja, sadržaj ugljenične frakcije u kompozitima LFP/2,8%C, LFP/5,3%C i LFP/13,4%C iznosi ~2,8%, ~5,3% i ~13,4%, redom. Interesantno je zapažanje da kod uzoraka u kojima je prisutna Fe_2P dolazi do brže oksidacije LiFePO_4 (raniji porast TG mase prije sagorjevanja ugljenika). Ovo otvara nove poglede o katalitičkoj sposobnosti Fe_2P faze, pogotovo što je nedavno po prvi put istaknuto [170] katalitičko svojstvo Fe_2P faze u LiFePO_4/C u pogledu grafitizacije ugljeničnog sloja koji je u kontaktu sa Fe_2P fazom.

Uglenik prisutan u kompozitima potiče od malonske kiseline i viška glicina koji nije izreagovao sa nitratima. Da bi se odredio koliki je sadržaj ugljenika koji potiče od malonske kiseline snimljen je TG/DT dijagram (slika 43) praha sintetisanog na isti način kao kompozit LFP/13,4%C bez dodatka malonske kiseline.



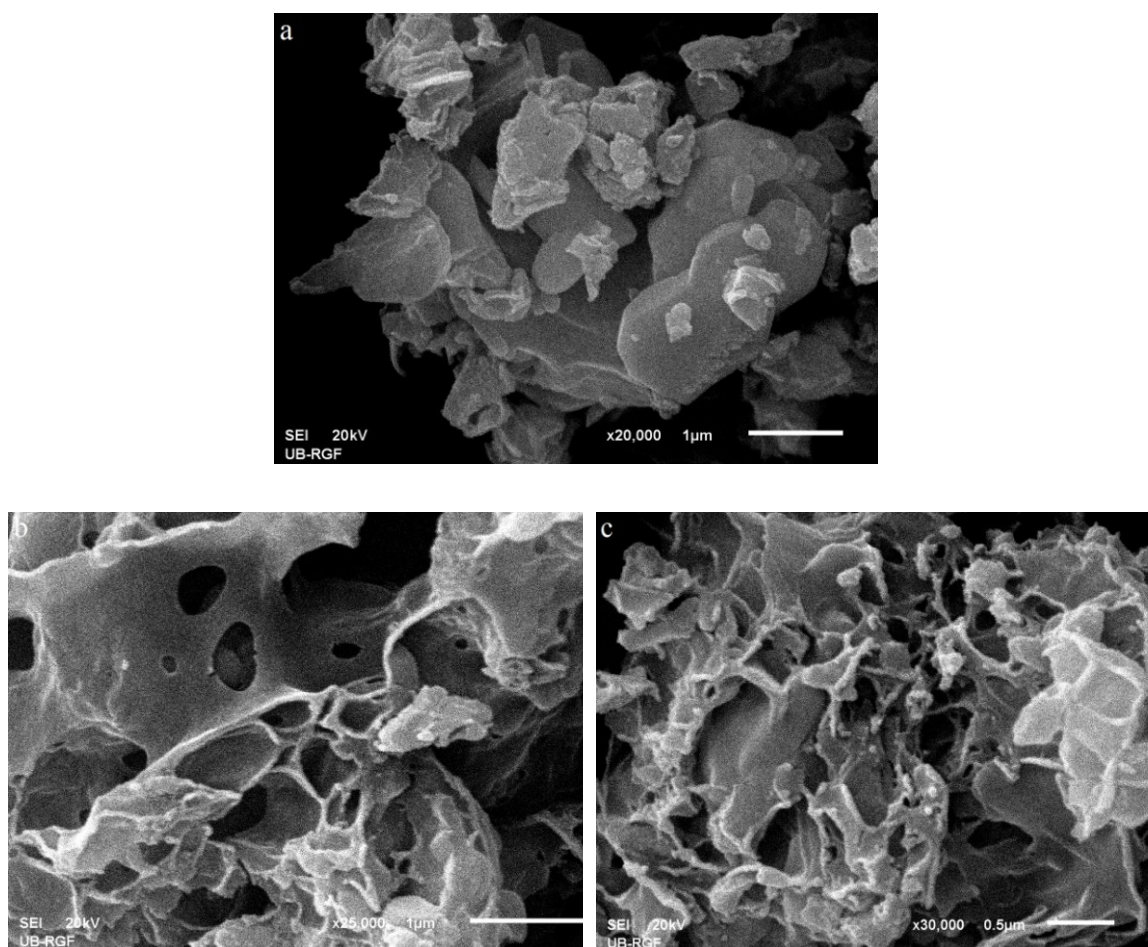
Slika 43. TG/DT dijagram kompozita LFP/10,9%C, sintetisanog u odsustvu malonske kiseline, snimljen u atmosferi vazduha. Brzina zagrijavanja je 10°C/min.

Dva DT pika ukazuju da se sagorjevanje ugljenika odvija u dva stupnja što je vjerovatno posledica različite veličine čestica tj. nehomogenije morfologije u odsustvu malonske kiseline [243]. Sadržaj ugljenika u ispitivanom kompozitu je ~10.9%.

Oduzimanjem ovoga procenta od sadržaja ugljenika određenog u kompozitu LFP/13,4%C sintetisanog sa malonskom kiselinom dobija se da oko 2,5% ugljenika potiče od malonske kiseline. Na osnovu literaturnih podataka to i odgovara početnom procentu malonske kiseline (60% od očekivane mase LiFePO_4) korišćenom prilikom sinteze.

4.2.3. Morfologija kompozita LiFePO_4/C

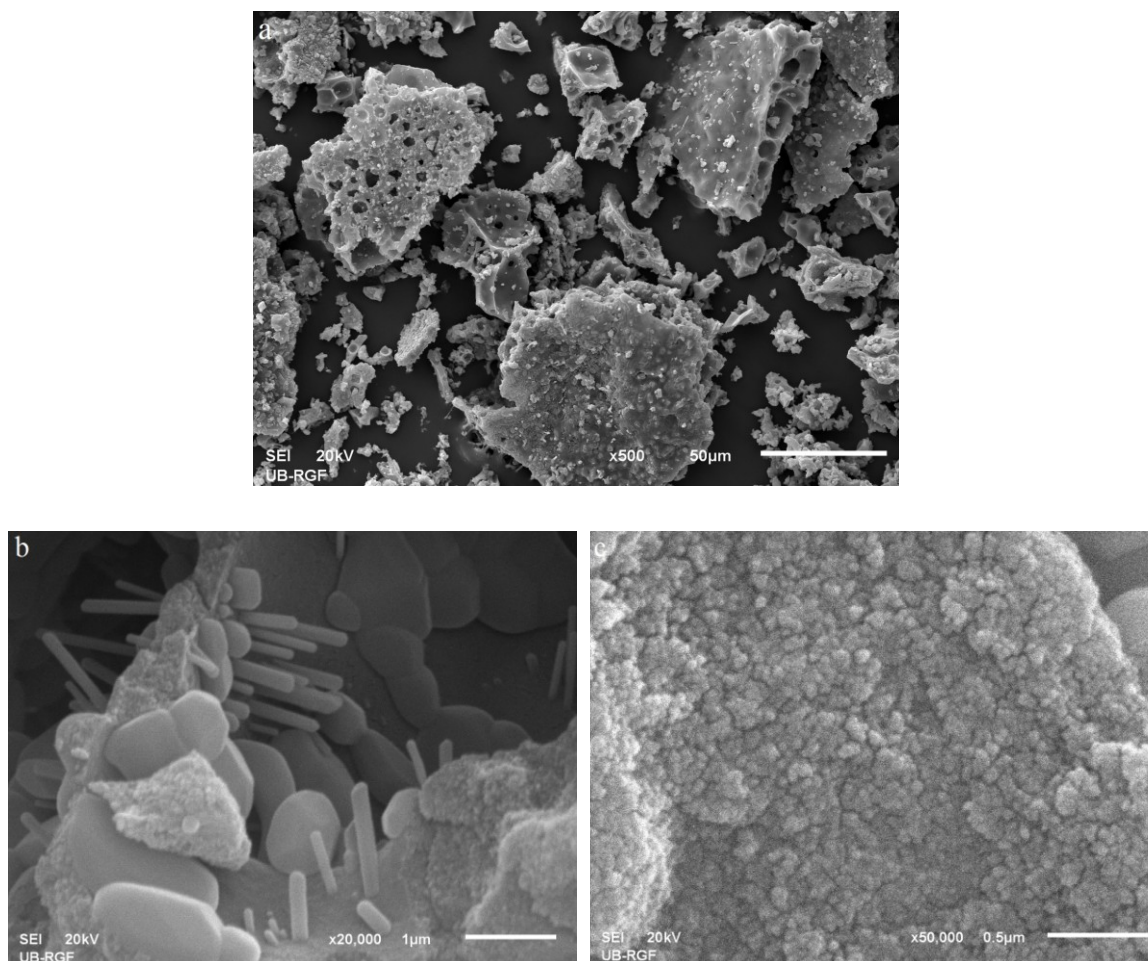
Morfologija ispitivanih kompozita LiFePO_4/C koji imaju različite sadržaje ugljenika dobijene kao posledica variranja sadržaja glicina u toku njegove sinteze snimana je skenirajućom elektronskom mikroskopijom. SEM slike ispitivanih kompozita su prikazane na slikama 44-46.



Slika 44. SEM slike kompozita $\text{LiFePO}_4/2,8\%\text{C}$ (glicin:nitrati=1,2:1) pri različitim uvećanjima.

Morfologiju kompozita čine mikrometarski aglomerati porozne strukture nastali kao posledica oslobađanja gasova prikom sagorjevanja gela. Ovi LFP/C aglomerati se

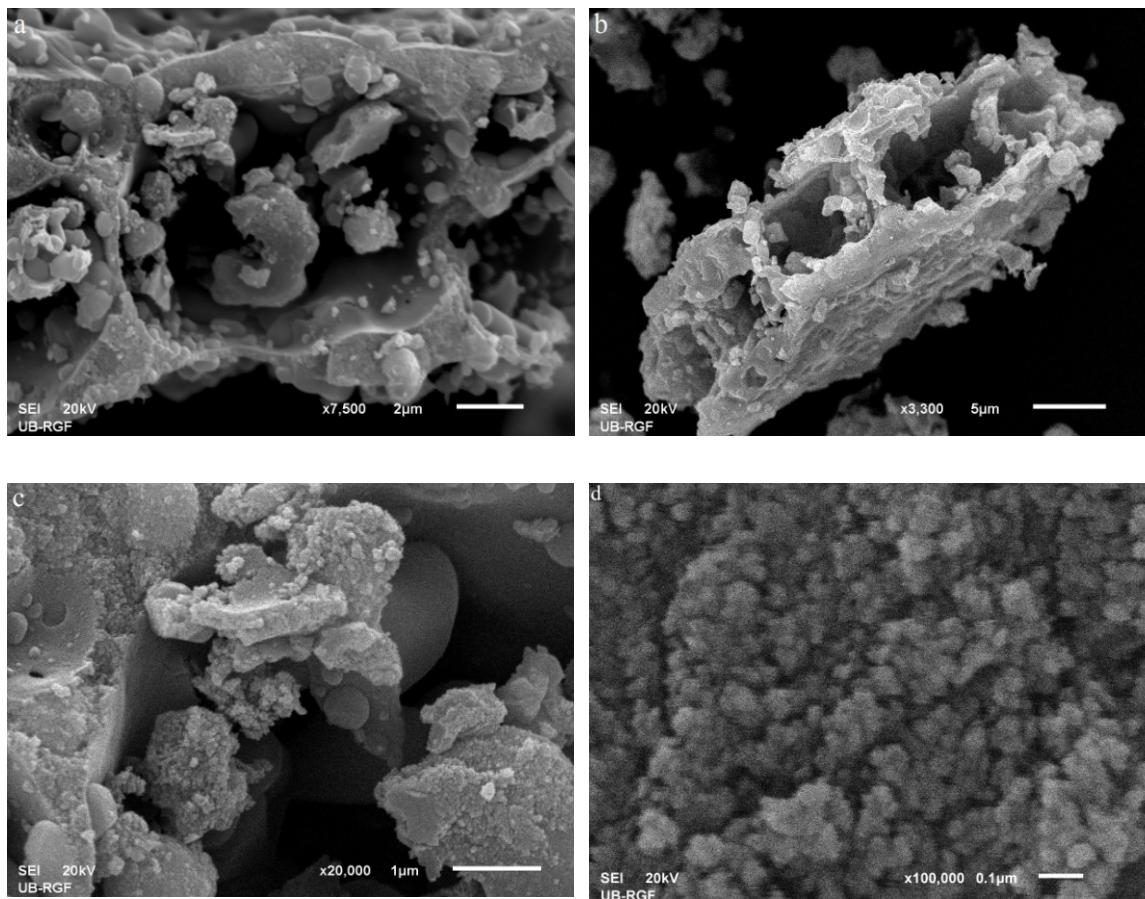
sastoje od sfernih aglomerisanih nanočestica, vidljivih bolje na većim uvećanjima (Slika 44a, 45c i Slika 46d). Pošto granice između nanočestica nijesu jasno vidljive usled njihove jake aglomeracije teško je procijeniti njihovu pravu veličinu.



Slika 45. SEM slike kompozita $\text{LiFePO}_4/5,3\%\text{C}$ (glicin:nitrati=1,6:1) pri različitim uvećanjima.

Na osnovu SEM slika dobijenih na uvećanjima od 50,000 i 100,000 može se procijeniti ugrubo da se veličina ovih čestica nalazi u opsegu od 50-100 nm. Srednji prečnik, $2r$, se može uzeti da je ~ 75 nm. Pošto prisustvo "in situ" ugljenika sprečava čestice da se aglomerišu, pretpostavlja se da uzorak LFP/2,8%C sa najmanjim sadržajem ugljenika ima najveći stepen aglomeracije. Sa porastom molskog odnosa glicina prema nitratima mikrometerski aglomerati postaju "mekši" (sunderastiji) i porozniji (slika 45a i 46a) što je posledica porasta količine oslobođenih gasovitih produkata u toku sagorjevanja. Veći stepen poroznosti strukture doprinosi lakšem prodiranju elektrolita do čestica olivina pa bi trebalo i da dovodi do poboljšanja

elektrohemijuskog ponašanja materijala. Na samo pojedinim mjestima morfologije LFP/5,3%C praha (slika 45b) uočavaju se i štapići prosječne širine oko 120nm i debljine oko 10-30 nm.



Slika 46. SEM slike kompozita LFP/13,4%C (glicin:nitrati=2:1) pri različitim uvećanjima.

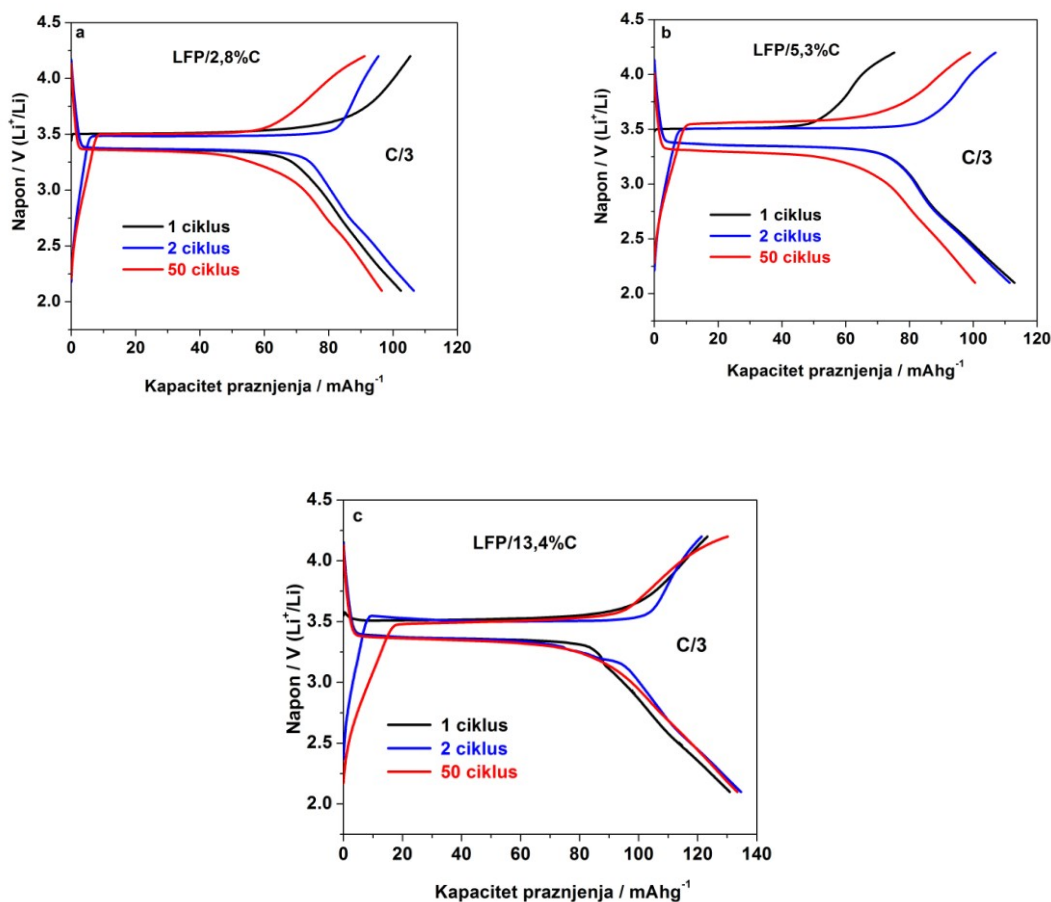
4.2.4. Elektrohemijsko ponašanje kompozita LiFePO_4/C u nevodenom elektrolitičkom rastvoru

Gllicin-nitratnim postupkom sintetisani kompoziti LiFePO_4 (LFP) i nanodispergovanog ugljenika su ispitani u organskom elektrolitu (1M LiClO_4/PC) sa aspekta iskorišćenja kulonskog kapaciteta i njegove stabilnosti. Dobijeni kapaciteti su računati na osnovu mase aktivnog LiFePO_4 .

4.2.4.1. Galvanostatsko punjenje i pražnjenje

Kompoziti LFP/2,8%C, LFP/5,3%C i LFP/13,4%C nanešeni na Pt elektrode su ispitani galvanostatskim punjenjem i pražnjenjem kao katodni materijali dvoelektrodne

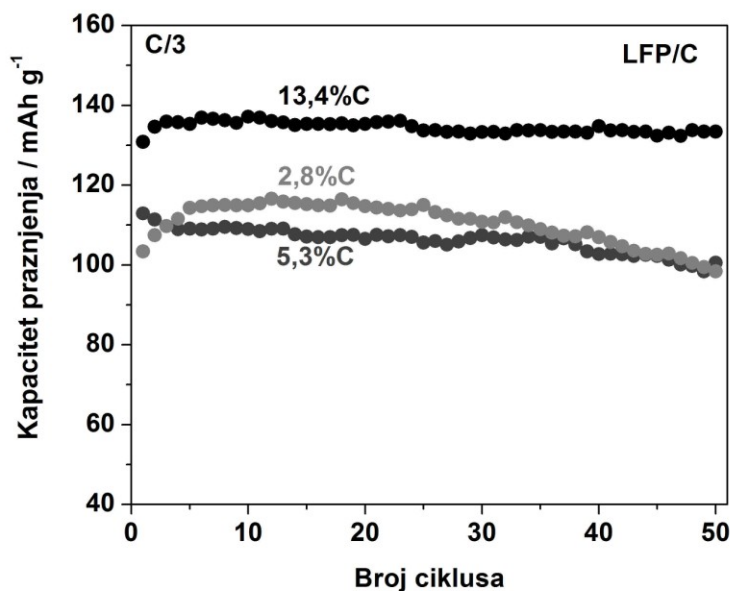
ćelije u organskom elektrolitu (1M LiClO₄/PC) kuplovani sa litijumom kao anodom. Krive punjenja i pražnjenja ispitivanih kompozita za 1, 2 i 50 ciklus, snimljene brzinom cikliranja od C/3 (58,33mA/g) su prikazane na slici 47. Ravni platoi punjenja (na potencijalima ~3.5 V u odnosu na Li⁺/Li) i pražnjenja (na potencijalima ~ 3.37 V u odnosu na Li⁺/Li) odgovaraju ravnoteži između LiFePO₄ i FePO₄ faza [89,103].



Slika 47. Krive punjenja i pražnjenja prvog, drugog i pedesetog ciklusa kompozita: a) LFP/2,8%C b) LFP/5,3%C c) LFP/13,4%C u LiClO₄/PC. Brzina cikliranja je C/3 (58,33mA/g).

Oblici krivih punjenja i pražnjenja se ne mijenjaju tokom cikliranja ukazujući na dobru reverzibilnost interkalacije/deinterkalacije Li⁺ jona sva tri LFP/C materijala. Uočava se da napon otvorenog kola raste sa porastom sadržaja ugljenika i iznosi 3,44V (Li⁺/Li) za LFP/2,8%C, 3,48V (Li⁺/Li) za LFP/5,3%C i 3,55 V (Li⁺/Li) za LFP/13,4%C. Promjena kapaciteta pražnjenja (litijacije materijala) u zavisnosti od broja ciklusa punjenja/pražnjenja za ispitivane kompozite u intervalu napona od 2,1 - 4,2V (Li⁺/Li) je prikazana na slici 48. Vrijednosti početnih kapaciteta pražnjenja iznose

130,8 mAhg⁻¹ (LFP/13,4%C), 112,9 mAhg⁻¹ (LFP/5,3%C) i 103,4 mAhg⁻¹ (LFP/2,8%C). Poslije 50 ciklusa punjenja i pražnjenja vrijednosti ovih kapaciteta su 133,4 mAhg⁻¹ (LFP/13,4%C), 100,5 mAhg⁻¹ (LFP/5,3%C) i 98,4 mAhg⁻¹ (LFP/2,8%C).



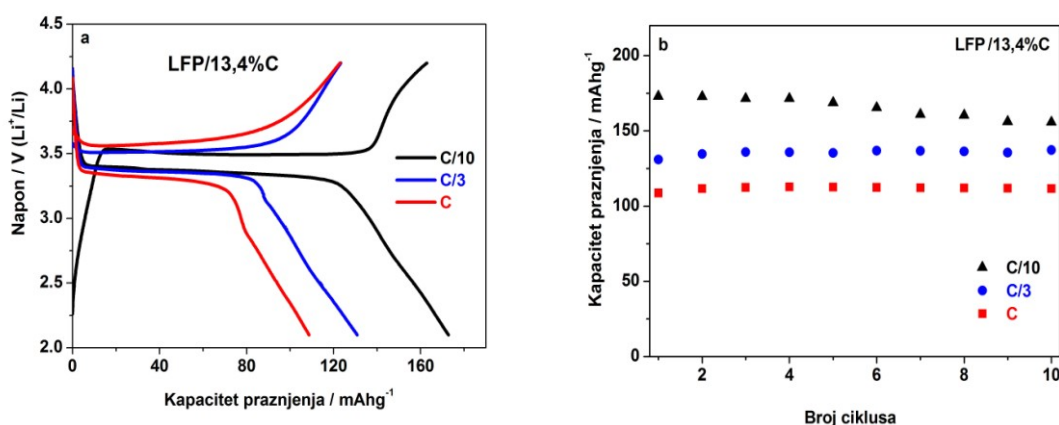
Slika 48. Promjena kapaciteta pražnjenja sa brojem ciklusa za kompozite LFP/C.

Brzina punjenja/pražnjenja je C/3.

Kompozit LFP/13,4%C koji ima najveći sadržaj ugljenika pokazuje najbolje elektrohemijsko ponašanje u organskom elektrolitu: najveći specifični kapacitet i najbolju stabilnost tokom cikliranja. Ovo ukazuje na činjenicu da, pored ugljeničnog sloja koji oblaže čestice olivina i koji može u većoj količini da blokira difuziju litijuma kroz materijal [154], mora da se uzme u obzir i uticaj uslova sinteze, prije svega molskog odnosa glicina prema nitratima, na karakteristike formiranog kompozita i njegovog ugljenika koje vjerovatno rezultuju u njegovom različitom cikličnom ponašanju. Procentni sadržaj ugljenika i nastale Fe₂P faze u kompozitu LFP/2,8%C je optimalan (2,8%C + 4,8%Fe₂P) [180,172,159,161] u smislu uspostavljanja balansa između elektronske provodljivosti materijala i difuzije Li⁺ jona kroz materijal. Međutim, ovaj kompozit pokazuje lošije elektrohemijsko ponašanje u organskom elektrolitu u odnosu na kompozit LFP/13,4%C. Razlog tome može biti manji odnos glicina prema nitratima koji rezultuje u manjem stepenu poroznosti kao posledica manje količine oslobođenih gasova. Lošijem elektrohemijskom ponašanju LFP/2,8% u odnosu

na LFP/13,4%C može da doprinese i veći stepen aglomeracije LFP/2,8%C čestica kako zbog manjeg stepena poroznosti tako i zbog manje količine ugljenika. Pomenute karakteristike su u manjem stepenu izražene kod LFP/5,3%C u odnosu na LFP/13,4%C zbog nešto većeg molskog odnosa glicina prema nitratima u odnosu na LFP/2,8%C. Lošije ciklične performanse LFP/5,3%C (5.3%C+9%Fe₂P) u odnosu na LFP/13,4%C su vjerovatno i posledica prevelike količine Fe₂P faze koja blokira difuziju Li⁺ jona [179,180] i usporava kinetiku njihove interkalacije/deinterkalacije.

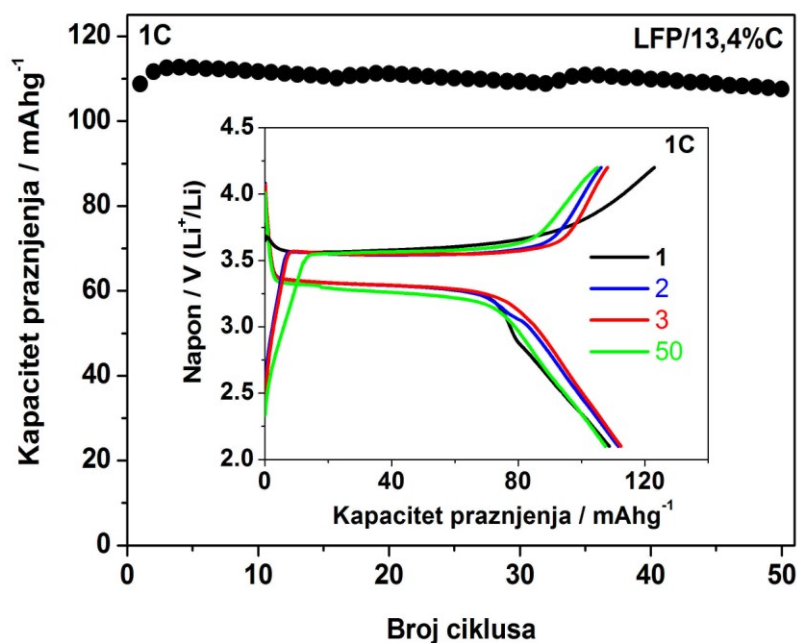
Elektrohemijsko ponašanje kompozita LFP/13,4%C ispitano je u 1M LiClO₄/PC i pri različitim strujama punjenja i pražnjenja. Krive punjenja i pražnjenja pri brzinama od C/10, C/3 i 1C i odgovarajuće uporedne ciklične performanse na ovim brzinama prikazane su na slici 49.



Slika 49. Početne krive punjenja/pražnjenja a) i ciklične performanse b) LFP/13,4%C u LiClO₄/PC pri različitim brzinama punjenja/pražnjenja u istom intervalu napona od 2,1-4,3V (Li⁺/Li).

Početni kapacitet pražnjenja, baziran na masi LiFePO₄, koji je dobijen pri brzini cikliranja od C/10 odgovara približno teorijskom kapacitetu LiFePO₄ (170 mAhg⁻¹). Ove vrijednosti su veće u odnosu na vrijednosti dobijene za kompozite LiFePO₄/C sintetisane metodama pomoću glicina [147], malonske kiseline [168] ili adipinske kiseline u mehanohemijskom procesu [162]. Kalaiselvi i drugi [147] su koristeći glicin-nitratni postupak sa dodatkom količinom super P ugljenika sintetisali nanoporozni kompozit LiFePO₄/C koji pokazuje specifični kapacitet od 160 mAhg⁻¹ pri brzinama pražnjenja od C/20. Sa porastom brzine punjenja/pražnjenja, kao što je i uobičajeno, kapacitet kompozita LFP/13,4%C se smanjuje usled ograničenih difuzionih procesa

Li^+ jona pri većim strujama punjenja/pražnjenja. Njegova vrijednost za kompozit LFP/13,4%C opadne na $130,8 \text{ mAhg}^{-1}$ i 109 mAh g^{-1} pri brzinama cikliranja od C/3 i 1C, redom. Iako je postignuto maksimalno iskorišćenje kompozita LFP/13,4%C pri vrlo sporim strujama, sa praktičnog aspekta je neophodno da materijal može da podnese visoke struje i da pokaže odličnu cikličnu stabilnost na tim strujama. Profil krivih punjenja/pražnjenja i zavisnost kapaciteta od broja ciklusa pri relativno visokim strujama punjenja i pražnjenja od 1C je prikazan na slici 50.



Slika 50. Zavisnost kapaciteta pražnjenja i krive punjenja/pražnjenja (umetak) kompozita LFP/13,4%C u LiClO_4/PC . Brzina cikliranja je 1C.

Veliki pad kapaciteta u odnosu na C/10 i manje vrijednosti u odnosu na one prikazane u literaturi pri brzini od 1C su posledica visokog sadržaja ugljenika koji ometa difuziju Li^+ jona pri visokim strujama pa veliki broj Li^+ jona ne stigne da prodifunduje kroz ugljениčni sloj do čestica olivina (poroznost strukture ugljenika vjerovatno omogućava pri sporijim brzinama prodiranje elektrolita kroz deblji ugljениčni sloj). Međutim, kompozit pokazuje izuzetno dobru stabilnost bez značajnije promjene kapaciteta tokom 50 ciklusa punjenja/pražnjenja što je vjerovatno posledica stabilne termodinamičke strukture olivina. Stoga, sa aspekta visoko strujnih aplikacija

kompozita LFP/13,4%C, i pored dobre ciklične stabilnosti, efikasnog iskorišćenja materijala na sporim brzinama i monofazno dobijenog LFP/13,4%C, neophodno je smanjiti sadržaj ugljenika u cilju poboljšanja brzine difuzije Li^+ jona. Glicin-nitratnim postupkom je veliki problem to postići usled jake povezanosti svih parametara sinteze sa strukturnim i morfološkim karakteristikama dobijenog produkta. Naime, smanjenjem odnosa glicina prema nitratima smanjio se sadržaj ugljenika na željenu vrijednost ali rezultati nijesu pokazali poboljšanje elektrohemjskog ponašanja zbog promjene drugih parametara koji su u korelaciji sa korišćenim molskim odnosom glicina i nitrata.

He i drugi [226] su pokazali da visok sadržaj ugljenika sprečava pad kapaciteta LiFePO_4/C u vodenom elektrolitu. Ovi autori su dobili vrlo visok početni kapacitet pražnjenja (140 mAhg^{-1}) LiFePO_4 u vodenom elektrolitu Li_2SO_4 [225]. Međutim, kasnije su pokazali [226] da materijal pokazuje značajan pad kapaciteta tokom cikliranja (oko 37% poslije samo 10 ciklusa) ukazujući da oblaganje LiFePO_4 visokim sadržajem ugljenika može da se stabilizuje pad kapaciteta u vodenom elektrolitu. Inspirisani ovim rezultatima a imajući u vidu i najbolje kapacitete i cikličnu stabilnost kompozita LFP/13,4%C u organskom elektrolitu u odnosu na kompozite LFP/2,8%C i LFP/5,3%C, LFP/13,4%C je dalje elektrohemijski ispitan u vodenom elektrolitičkom rastvoru.

4.2.5. Elektrohemijsko ponašanje LiFePO_4/C u vodenom elektrolitičkom rastvoru

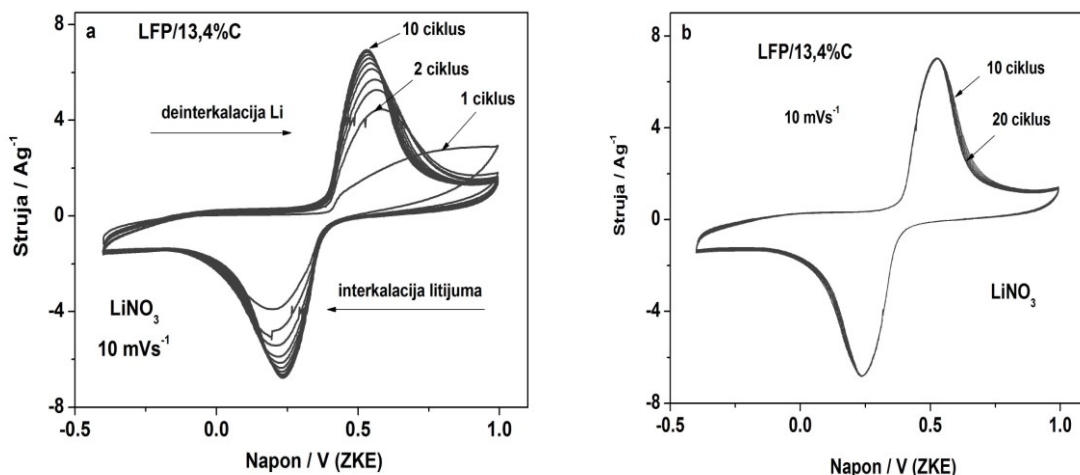
Elektrohemijko ponašanje kompozita LFP/13,4%C je ispitano u zasićenom vodenom rastvoru LiNO_3 različitim metodama: cikičnom voltametrijom, galvanostatskim punjenjem/pražnjenjem i impedansnim mjerenjima.

4.2.5.1. Ciklična voltometrija

Cikličnom voltametrijom se može vrlo brzo i jednostavno procijeniti elektrohemijska aktivnost materijala i na osnovu toga predvideti njegovo ponašanje tokom većeg broja ciklusa punjenja/pražnjenja. U tom pogledu, ispitana je interkalacija/deinterkalacija litijumovih jona sintetisanog kompozita LFP/13,4%C u zasićenom vodenom rastvoru LiNO_3 pri različitim brzinama polarizacije.

Ciklični voltamogrami platinske elektrode na kojoj je nanešen ispitivani kompozit LFP/13,4%C, snimljeni u zasićenom vodenom rastvoru LiNO_3 u opsegu

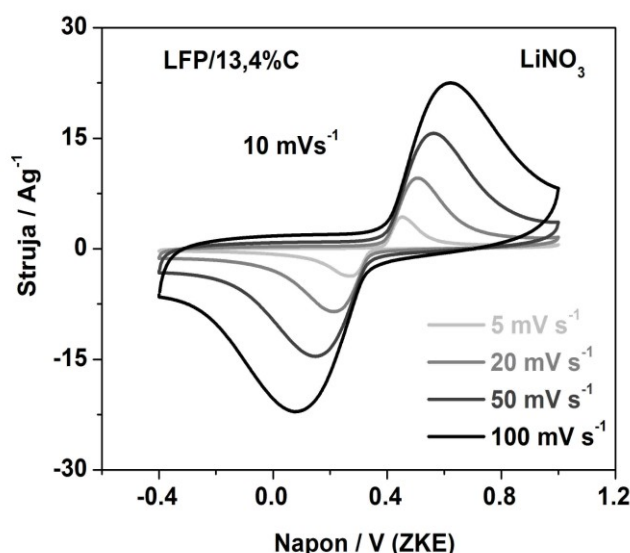
potencijala od -0,4V do 1V u odnosu na ZKE pri brzini polarizacije od 10 mVs^{-1} su prikazani na slici 51.



Slika 51. Ciklični voltamogrami kompozita LFP/13,4%C snimljeni u zasićenom vodenom rastvoru LiNO_3 pri brzini polarizacije od 10 mVs^{-1} a) prvih 10 ciklusa i b) sledećih 10 ciklusa.

U toku prvih 10 ciklusa (slika 51a) zapažen je porast strujnog odgovora i smanjenje rastojanja između pikova sa cikliranjem što ukazuje na poboljšanje kinetike interkalacije/deinterkalacije litijumovih jona. Ovo poboljšanje elektrohemijske aktivnosti kompozita LFP/13,4%C u toku početnog cikliranja može biti opisano fenomenima kao što su vrlo sporo prodiranje elektrolita u unutrašnjost čestica olivina i/ili formiranje pukotina ("krakova") amorfnog ugljenika [123, 244]. Smatra se da oba fenomena dovode do povećanja aktivne površine za elektrohemijsku reakciju. Sa daljim cikliranjem materijal pokazuje odličnu stabilnost što se reflektuje stabilnošću cikličnih voltamograma prikazanih na slici 51b. Dobro definisani pikovi koji su pozicionirani na potencijalima 0,53 V i 0,23 V (10 mV s^{-1}) ukazuju da dolazi do deinterkalacije i interkalacije litijumovih jona u procesima oksidacije/redukcije $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ jona. Promjena CV-ma sa promjenom brzine polarizacije je prikazana na slici 52. Rast brzine polarizacije dovodi do porasta katodne i anodne struje i pomjeranja položaja katodnog pika prema nižim potencijalima odnosno anodnog pika prema većim potencijalima što je posledica povećanja kinetičke polarizacije i unutrašnje otpornosti elektrode [1, 3, 245]. Naime, sa porastom brzine polarizacije prilikom elektrohemijske reakcije $\text{LiFePO}_4 \leftrightarrow \text{FePO}_4$ Li^+ joni nemaju dovoljno vremena da se potpuno ekstrahuju iz

odnosno ugrade u materijal što prouzorkuje ireverzibilno ponašanje i manje kapacitete. Međutim, i pored očiglednog ireverzibilnog ponašanja na vrlo visokim brzinama polarizacije ($20\text{--}100\text{ mVs}^{-1}$) redoks pikovi zadržavaju oblik ukazujući na mogućnost materijala da može da toleriše visoke struje. Brzina polarizacije od 100 mVs^{-1} je mnogo veća od brzina koje su prikazane u literaturi (od $0,1$ do 5 mVs^{-1}) kako za organske [138, 151, 120, 246] tako i za vodene elektrolite [224].



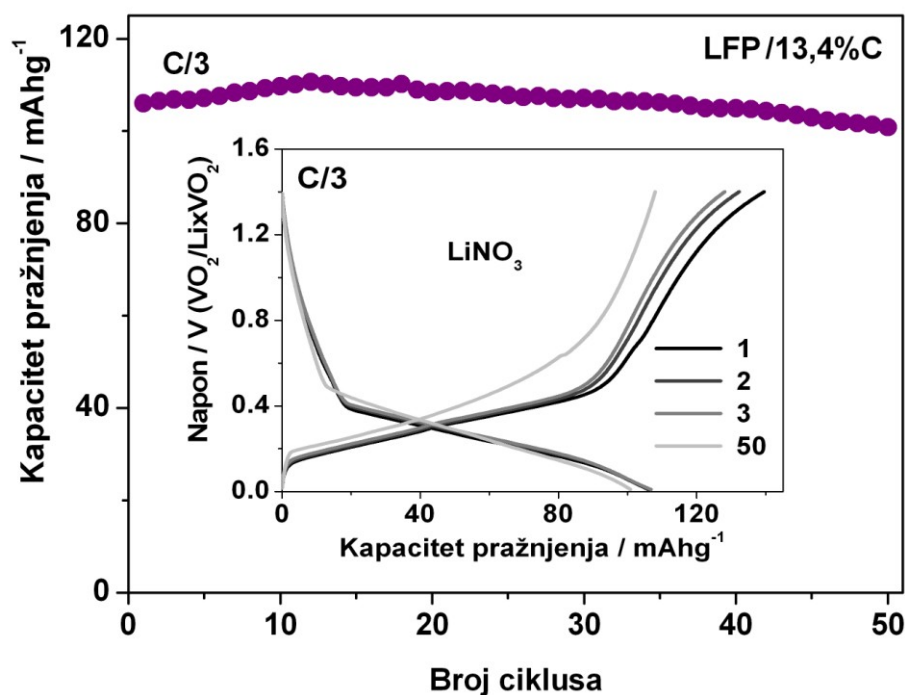
Slika 52. Ciklični voltamogrami LFP/13,4%C snimljeni u zasićenom vodenom rastvoru LiNO_3 pri različitim brzinama polarizacije.

U pogledu očuvanja kulonskog kapaciteta tokom višestrukog punjenja i pražnjenja, nerastvorljivost olivina u vodenom rastvoru je prednost u poređenju sa drugim interkalatnim elektrodnim materijalima bazirani na oksidima vanadijuma kao što su $\text{Li}_{1,2}\text{V}_3\text{O}_8$ [219], LiV_3O_8 [218] i V_2O_5 [217].

4.2.5.2. Galvanostatsko punjenje i pražnjenje

Cikličnom voltametrijom je pokazano da ispitivani kompozit LFP/13,4%C može da deinterkalira (ekstrakuje) i interkalira (ugradi) Li^+ jone na određenim potencijalima u opsegu napona u kojima ne dolazi do elektrolitičkog razlaganja vode i može da omogući visoke struje punjenja/pražnjenja. Zbog toga je, dalje, galvanostatskim cikliranjem ispitano njegovo elektrohemijsko ponašanje sa stanovišta kulonskog kapaciteta i njegovog zadržavanja tokom velikog broja ciklusa punjenja i pražnjenja.

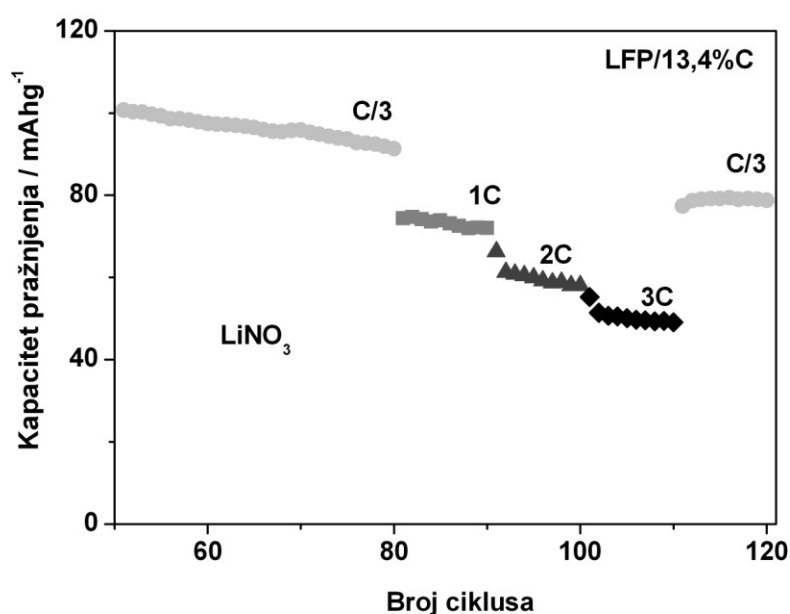
Galvanostatski eksperimenti LFP/13,4%C u zasićenom LiNO_3 vodenom rastvoru su izvedeni u dvelektrodnom uređenju koristeći hidrotermalno sintetisani $\text{VO}_2(\text{B})$ [228] kao aktivni materijal pomoćne elektrode. Eksperimentalno dobijeni rezultati [228] pokazuju da $\text{VO}_2(\text{B})$ u zasićenom vodenom LiNO_3 isporučuje visok kapacitet od 160 mAhg^{-1} koji je stabilan tokom 50 ciklusa punjenja/pražnjenja, tako da ne može da ograniči performanse ispitivanog kompozita LFP/13,4%C. Napon u dvelektrodnoj ćeliji je ciklirao u granicama od 0 -1,4 V. Usled značajnog stehiometrijskog viška VO_2 u odnosu na LFP/13,4%C (5:1) stvaran napon može biti posmatran u odnosu na potencijal referentne $\text{VO}_2/\text{Li}_x\text{VO}_2$ elektrode. Promjena kulonskog kapaciteta pražnjenja kompozita LFP/13,4%C sa brojem ciklusa punjenja/pražnjenja pri brzini punjenja/pražnjenja od C/3 ($56,6 \text{ mA g}^{-1}$), kao i odgovarajuće krive punjenja/pražnjenja prvog, drugog i pedesetog ciklusa su prikazane na slici 53. Oblik krivih punjenja/pražnjenja se ne mijenja suštinski tokom cikliranja što ukazuje na odličnu reverzibilnost interkalacije/deinterkalacije jona litijuma i stabilan kapacitet LFP/13,4%C kompozita.



Slika 53. Krive punjenja i pražnjenja (insert) i odgovarajuće ciklične performanse kompozita $\text{LiFePO}_4/13,4\%\text{C}$ u vodenom rastvoru LiNO_3 pri brzini cikliranja od C/3.

Postignut je izuzetno visok početni specifični kapacitet za vodene elektrolite koji iznosi 106 mAhg^{-1} . Poslije 50 ciklusa punjenja/pražnjenja zabilježen je pad kapaciteta od samo 6%. Ovo elektrohemijsko ponašanje kompozita LFP/13,4%C je mnogo bolje u poređenju sa ponašanjem drugih elektrodnih materijala u vodenom elektrolitu, kao što su $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)$ [245] i LiV_3O_8 [218].

Rezultati galvanostatskog ispitivanja LFP/13,4%C u vodenom LiNO_3 rastvoru na različitim brzinama punjenja i pražnjenja su prikazani na slici 54.



Slika 54. Promjena kapaciteta $\text{LiFePO}_4/13,4\%\text{C}$ sa brojem ciklusa u vodenom rastvoru LiNO_3 pri različitim brzinama punjenja/pražnjenja.

Materijal je poslije 50 ciklusa prikazanih na slici 53 testiran istom brzinom od C/3 narednih 30 ciklusa a zatim je brzina punjenja i pražnjenja podizana postepeno do 3C (510 mAg^{-1}). Poslije 80 ciklusa punjenja/pražnjenja pri brzini od C/3 kapacitet je iznosio $91,4 \text{ mAhg}^{-1}$. Pri brzinama 1C (170 mAg^{-1}), 2C (340 mAg^{-1}) i 3C (510 mAg^{-1}) srednja vrijednost specifičnog kapaciteta je 74 mAhg^{-1} , 66 mAhg^{-1} i 55 mAhg^{-1} , redom. Povratkom na najnižu brzinu punjenja/pražnjenja od C/3 trend pada kapaciteta se nastavlja. Kapacitet pražnjenja predstavljen na slici 54 je skoro 2 puta veći od kapaciteta koji su dobili Chen i dr. [224] za hidrotermalno sintetisani LiFePO_4 koji je termički tretiran sa polipirrolom u cilju dobijanja ugljeničnog sloja.

He i ostali [225], kao što je već više puta istaknuto, su pokazali mnogo bolje početne kapacitete od ovoga kompozita, čak superiorne za vodene elektrolitičke sisteme. Ovi autori su za LiFePO_4 prikazali polazne kapacitete od 141 mAhg^{-1} na 1C i 110 mAhg^{-1} na 20C u vodenom rastvoru Li_2SO_4 . Međutim, sinteza koju su koristili uključuje mehaničko mlevenje čvrstih prekursorskih jedinjenja što zahtjeva dosta veliki utrošak energije i vremena pa je to prilično nepovoljno za praktičnu primjenu. Dalje, isti autori su pokazali [225] mnogo veliki pad kapaciteta od čak 37% (5C) poslije samo 10 ciklusa punjenja/pražnjenja što je inače karakteristično za litijum interkalatne materijale u vodenim elektrolitičkim rastvorima. Tražeći objašnjenje, He i ostali [226] su zaključili da rastvoreni O_2 i OH^- joni u vodenom elektrolitičkom rastvoru su odgovorni za pomenuti pad kapaciteta. Naime, cikličnom voltametrijom su pokazali da ugljenični sloj dobijen parnim deponovanjem štiti čestice olivina od napada rastvorenih jona sprečavajući pad kapaciteta. Kod kompozita LFP/13,4%C prikazanog ovdje, pored jednostavnosti procesa sinteze, postignuta je i znatno poboljšana stabilnost kapaciteta. Uzimajući u obzir literaturne podatke o količini "in situ" proizvedenog ugljenika u kompozitu LiFePO_4/C od 6% [246], 1,1-1,8% [159] i 0% [225,226] može se zaključiti da je poboljšana stabilnost kapaciteta ostvarena usled debljeg ugljeničnog sloja "in situ" dobijenog metodom sagorjevanja gela. Iako ima lošiji početni kapacitet i podnosi manje struje u odnosu na LiFePO_4 koji je prikazao He [225], kompozit LFP/13,4%C pokazuje značajno poboljšanje sa stanovišta očuvanja kapaciteta (oko 92-95% poslije 80 ciklusa punjenja/pražnjenja) tokom cikliranja u vodenom elektrolitu uravnoteženim sa vazduhom. Iskorišćenje kapaciteta i sposobnost da podnese visoke struje je lošije u poređenju sa LiFePO_4/C koji u sklopu $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3\text{-3}\%\text{C}/\text{Li}_2\text{SO}_4/\text{LiFePO}_4\text{-15}\%\text{C}$ baterije pokazuje odlične visoko strujne performanse koje dostižu komercijalni nivo [220]. Eliminacijom kiseonika iz elektrolita i podešavanjem pH vrijednosti elektrolita postignut je kapacitet $\text{LiFePO}_4\text{-15}\%\text{C}$ u okviru posmatrane ćelije od 110 mAhg^{-1} pri brzini cikliranja od 1C. Napon ćelije je oko 0,9 V a ćelija zadržava 90% kapaciteta poslije 1000 ciklusa punjenja i pražnjenja pri brzini cikliranja od 10C.

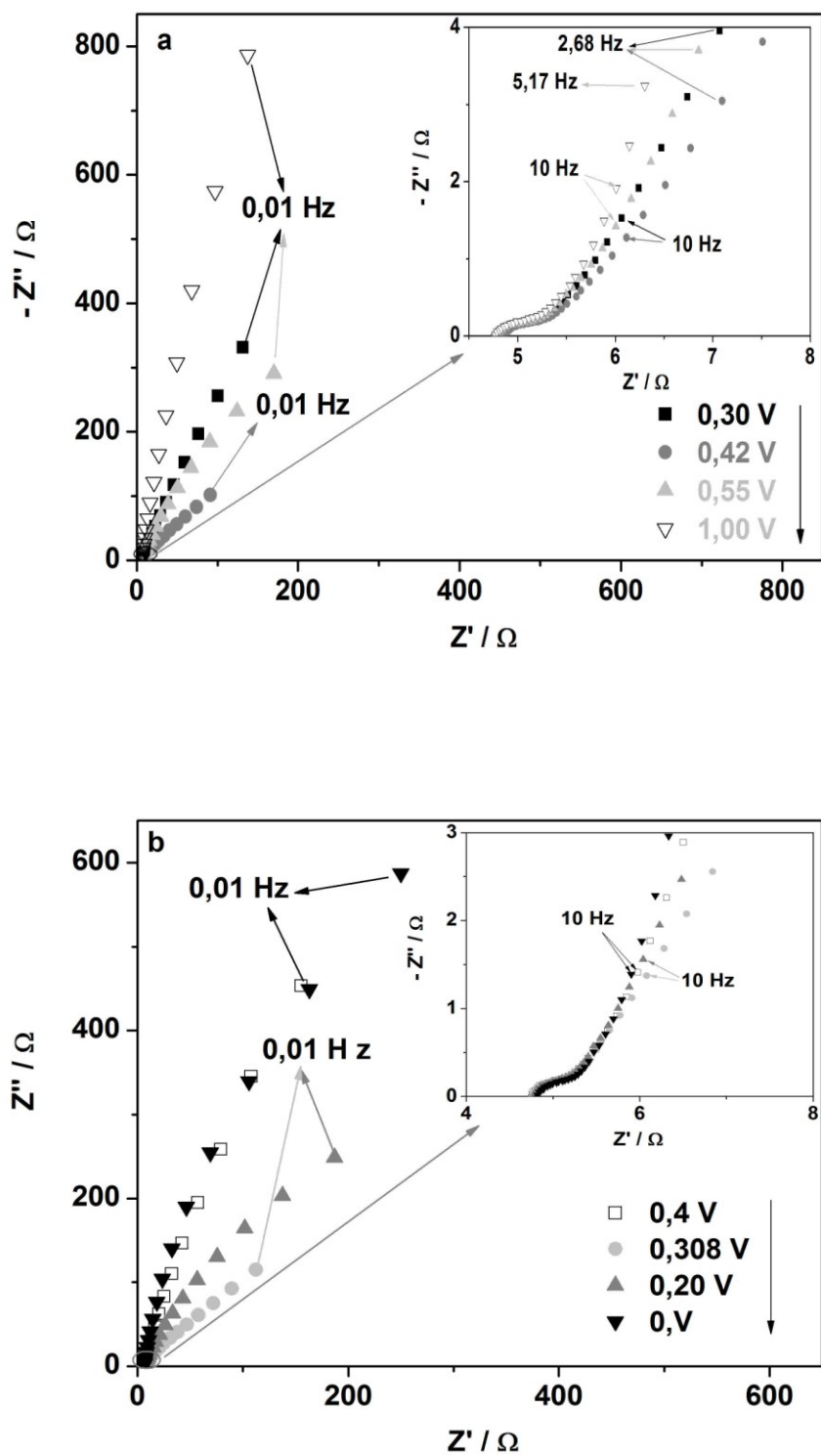
4.2.5.3. Impedansna mjerenja

U cilju da se ispita dalje kinetika interkalacije/deinterkalacije litijuma kompozita LFP/13,4%C tj. da se odrede pojedinačni otpori reakcionih procesa uključujući

elektrolit, transfer naelektrisanja i difuziju litijuma urađena su impedansna mjerenja. S obzirom da se reprezentativnija slika interkalacije litijuma kroz čvrsti materijal može dobiti u vodenim elektrolitima u odnosu na organske zbog odsustva uticaja SEI sloja, impedansna mjerenja su rađena u vodenom elektrolitičkom rastvoru.

Najkvistovi dijagrami platinske elektrode na kojoj je nanešen ispitivani kompozit LFP/13,4%C su mjereni u zasićenom vodenom rastvoru LiNO_3 na različitim potencijalima otvorenog kola u toku deinterkalacije (anodna polarizacija, slika 55a) i interkalacije kompozita (katodna polarizacija, Slika 55b). Delitirana faza, posmatrana na naponu otvorenog kola od 1V u odnosu na ZKE, kao i litirana faza posmatrana na naponu otvorenog kola od 0V u odnosu na ZKE, u niskofrekventnom regionu ($f < 100\text{Hz}$) pokazuju kapacitativno ponašanje karakteristično za površinski tanki sloj redoks materijala sa reflektivnom faznom granicom [247]. Na naponima otvorenog kola: 0,42V (u odnosu na ZKE) za vrijeme deinterkalacije i 0,308V (u odnosu na ZKE) za vrijeme interkalacije, gdje su prisutne i LiFePO_4 i FePO_4 faze, u skoro cijeloj oblasti frekvencija od 10^{-2} - 10^5 Hz, reakcije pokazuju impedansu Warburgovog tipa. Umeci slike 55 predstavljaju uvećane dijelove impedansnog dijagrama u regionu visokih frekvencija koji je karakterističan po nepotpunom polukrugu čiji dijametar odgovara teorijskom otporu transfera naelektrisanja. Sa promjenom napona otvorenog kola između 0 i 1 V u odnosu na ZKE, uprkos faznom prelazu, ne dolazi do promjene dijametra visokofrekventnog polukruga tj. ne dolazi do promjene otpora transfera naelektrisanja. To se može objasniti malom amplitudom pobudnog signala (5mV) koja nije dovoljna da se savlada energetska barijera potrebna za faznu transformaciju $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ (razlika zapremine jedinične ćelije ove dvije faze je oko 6,07%) [192]. Zbog toga visokofrekventni impedansni dijagram na potencijalima u kojima postoje dvije faze je identičan kao u jednofaznom regionu.

Vrlo mali otpor transfera naelektrisanja sa doprinosom ugljenične frakcije od 13,4% je manji od 1Ω (reakcija transfera naelektrisanja je brza) i do sada u literaturi predstavlja najmanji otpor koji je publikovan za olivin materijale. Ovo se slaže sa trendom koji su pronašli Zhao i drugi [148] a to je da otpor transfera naelektrisanja iznosi približno 1000Ω , 400Ω i 150Ω kada se količina "in situ" formiranog ugljenika u kompozitu LiFePO_4/C povećava do 1%, 2,8 % i 4,8%.

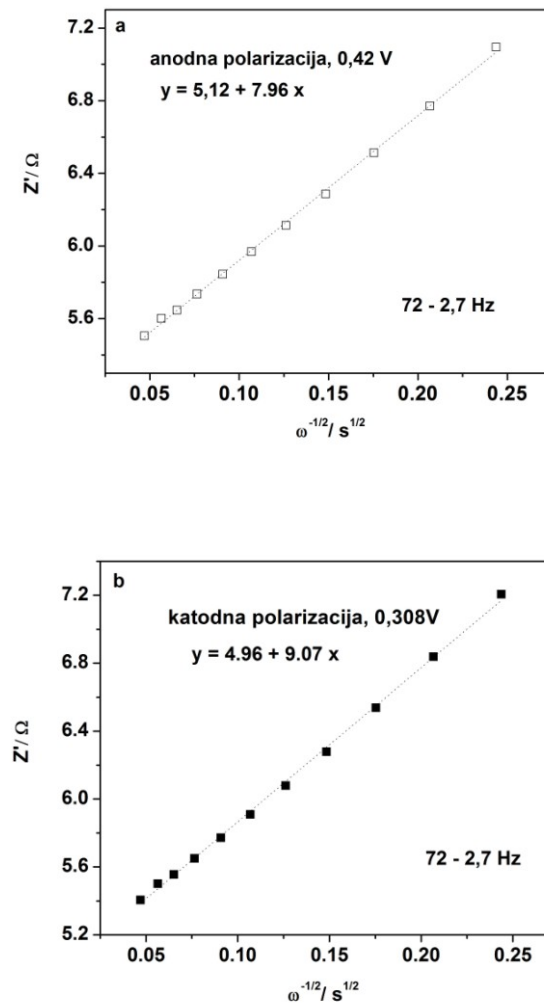


Slika 55. Najkvistov dijagram kompozita LFP/13,4%C u vodenom rastvoru LiNO_3 na različitim potencijalima: a) pražnjenja (deinterkalacije) i b) punjenja (interkalacije).

Na naponima otvorenog kola koji odgovaraju anodnom (0,42V) i katodnom maksimumu (0,308V), Warburgova konstanta σ_w je izračunata iz zavisnosti

$$Z_{Re} = Re + Rct + \frac{\sigma_w}{\omega^{1/2}} \quad (7)$$

U oblasti frekvencija od 2,7-72 Hz, skoro čisto Warburgovo ponašanje je pokazano (nagib Najkvistovog dijagrama je vrlo blizak uglu od 45°). Vrijednosti Warburgove konstante, izračunate iz nagiba linearnosti $Z_{Re} = f(\omega^{-1/2})$ prikazanih na slici 56 i dobijenih u opsegu 2,7-72 Hz na potencijalima koji odgovaraju katodnom (0,308V) i anodnom maksimumu (0,42V), iznose $7,96 \Omega s^{-1}$ i $9,07 \Omega s^{-1}$, redom.



Slika 56. Zavisnost Z_{Te} ili Z' u funkciji $\omega^{-1/2}$ na potencijalima: a) anodnog maksimuma, 0,42V (deinterkalacija) i b) katodnog maksimuma, 0,308V (interkalacija)

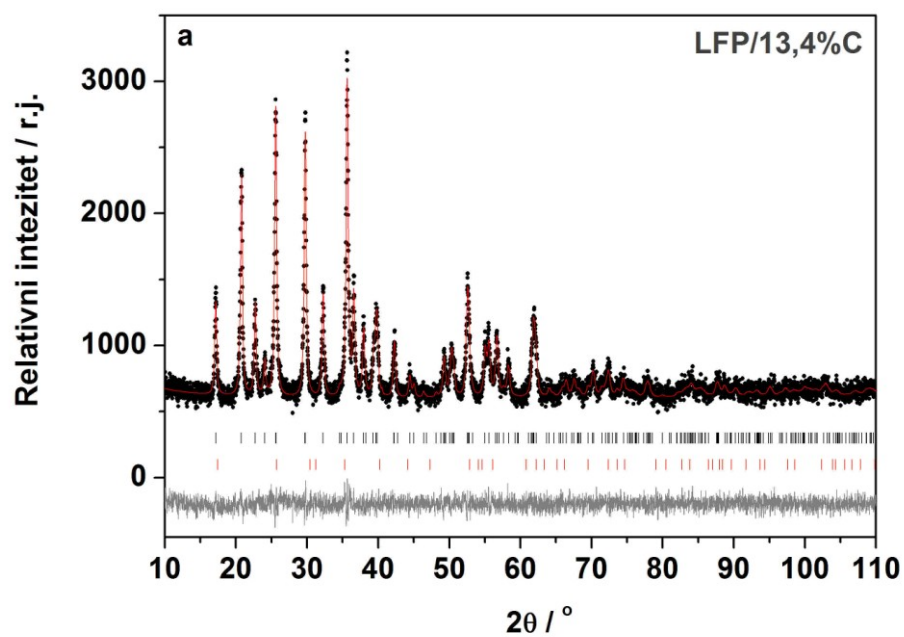
4.3. Vanadijumom dopiran kompozit LiFePO_4/C

Visoka elektronska provodljivost kompozita LFP/13,4%C omogućava vrlo brz transfer naelektrisanja dok je glavni nedostatak ovoga materijala sporija difuzija Li^+ jona prouzrokovana kako visokim sadržajem ugljenika tako i aglomerisanim česticama nastalim usled visoke temperature sinteze. Kako je iz literature poznato da dopiranje olivina LiFePO_4/C vanadijumom poboljšava kinetiku interkalacije litijuma na taj način što ugradnja vanadijuma olakšava difuziju Li^+ jona kroz materijal, kompozit LFP/13,4%C je dopiran različitim molskim procentima vanadijuma u cilju da se poboljša difuzija Li pa samim tim i visoko strujne performanse materijala.

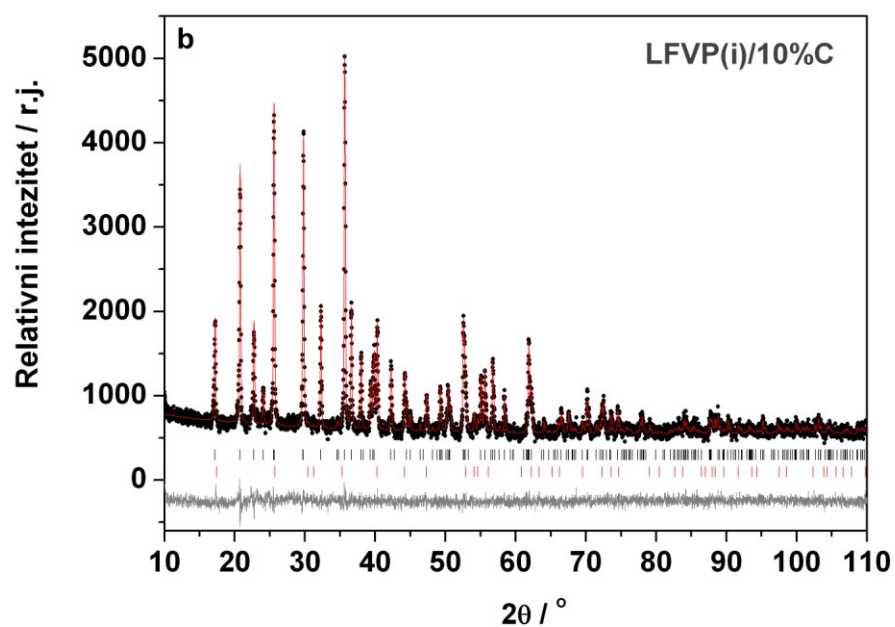
4.3.1. Rendgenostrukturalna analiza

Fazni sastav i struktura vanadijumom dopiranih kompozita LFVP/10%C je određena rendgenskom difrakcijom na prahu. Pored olivin faze, na dobijenim difraktogramima dopiranih kompozita (slika 57b,c) identifikovana je i Fe_2P kao sekundarna faza koja ne nastaje u nedopiranom LFP/13,14%C uzorku (slika 57a). Odsustvo refleksija ugljenika ukazuje na njegovu amorfnu prirodu. Ritveldovo utačnjavanje strukture je urađeno i za nedopirani uzorak (LFP/13,4%C) i za dopirane uzorke (LFVP/10%C) koristeći difraktograme prikazane na slici 57¹. Utačnjavanje vanadijumom dopiranih kompozita rađeno je na osnovu dvije faze LiFePO_4 i Fe_2P . Struktura LiFePO_4 je utačnjena u prostornoj grupi $Pnma$ (D_{2h}^{16}) tipa olivina sa sledećim kristalografskim pozicijama: Li^+ joni u kristalografskom položaju 4a [0,0,0] sa lokalnom simetrijom $\bar{1}$; Fe^{2+} i P^{5+} joni zauzimaju dvije različite kristalografske 4c pozicije [x,1/4,z] sa lokalnom simetrijom m; O^{2-} zauzimaju tri različite kristalografske pozicije: dodatna dva 4c položaja i jedan opšti 8d položaj [x,y,z] sa lokalnom simetrijom 1. Struktura Fe_2P faze u kompozitima LFVP/10%C je utačnjena u prostornoj grupi $P\bar{6}2m$ (D_{3h}^3) sa sledećim kristalografskim pozicijama: Fe atomi zauzimaju dvije kristalografske pozicije 3f [x,0,0] i 3g [x,0,1/2] sa istom lokalnom simetrijom mm; P atomi zauzimaju dvije kristalografske pozicije: 1b [0,0,1/2] sa lokalnom simetrijom $\bar{6}m2$ i 2c [1/3,2/3,0] sa lokalnom simetrijom $\bar{6}$.

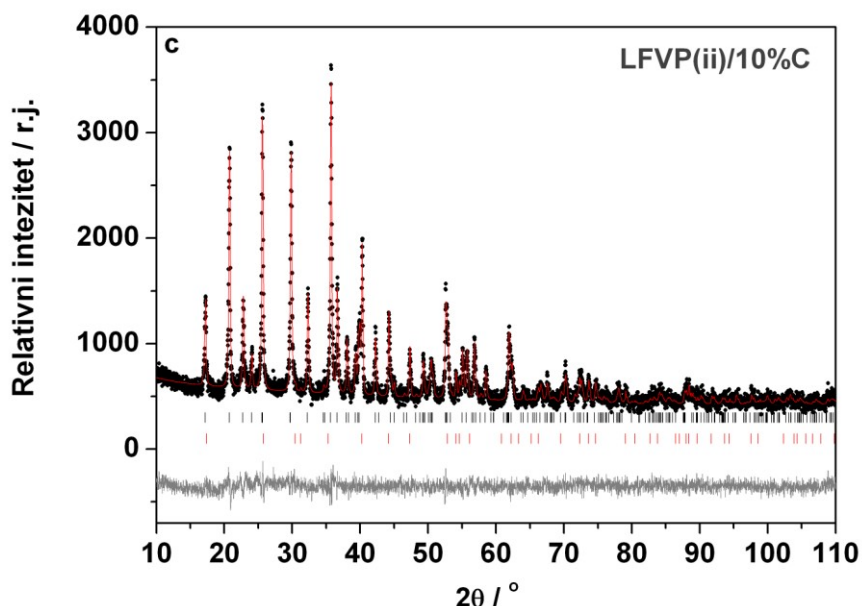
¹ XRD podaci: (•) - eksperimentalno dobijeni, računati (-) i razlika eksperimentalnih i računatih (na dnu). Vertikalni marker označava položaje Bragovih refleksija za olivin LiFePO_4 (gornje) i Fe_2P (donje).



Slika 57a. Rezultati Ritveldovog utajčnjavanja za kompozit LFP/13,4%C.



Slika 57b. Rezultati Ritveldovog utajčnjavanja za kompozit LFVP(i)/10%C.



Slika 57c. Rezultati Ritveldovog utaćnjavanja za kompozit LFVP(ii)/10%C.

Posmatrani i računati difrakcioni profili kompozita LFVP/10%C su dati na slici 57, dok su glavni rezultati Ritveldovog utaćnjavanja predstavljeni u Tabelama 4 i 5. Tokom utaćnjavanja logično je pretpostaviti da u olivin LiFePO_4 fazu vanadijum zamjenjuje položaje Fe zbog manjeg jonskog radijusa V^{3+} u odnosu na Fe^{2+} ($r(\text{Fe}^{2+}) = 0,78\text{\AA}$ i $r(\text{V}^{3+}) = 0,64\text{\AA}$ u kordinaciji VI [248]). Dobijeni rezultati Ritveldovog utaćnjavanja pokazuju značajno smanjenje zapremine primitivne ćelije olivin faze sa povećanjem koncentracije vanadijuma u dopiranim kompozitima što ukazuje na uspješnu ugradnju vanadijumovih jona u rešetku olivina. Dodatno, utaćnjavanjem dobijene koncentracije vanadijuma koje su se ugradile u rešetku LiFePO_4 , u okviru greške, slažu se sa očekivanim vrijednostima. Kompozit LFP/13,4%C je dopiran sa 3mol.% (LFVP(i)/10%C) i 5mol.% (LFVP(ii)/10%C) vanadijuma prema željenom stehiometrijskom sastavu $\text{LiFe}_{0,97}\text{V}_{0,03}\text{PO}_4$ i $\text{LiFe}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{PO}_4$. Međutim, sa procesom dopiranja dio Fe učestvuje u formiranju fosfidne faze pa bi očekivani molski procenat vanadijuma ako se uzme u obzir sadržaj nastale fosfidne faze (pretpostavlja se da se vanadijum ne ugrađuje u Fe_2P fazu) iznosio ~3,24 % i ~5,51% za LFVP(i)/10%C i LFVP(ii)/10%C, redom. Izračunati parametri elementarne ćelije ispitivanih kompozita su takođe prikazani u tabeli 4.

Tabela 4. Rezultati Ritveldovog utajnjavanja za ispitivane kompozite

Očekivani sastav	LFP/13,4%C	LFVP(i)/10%C		LFVP(ii)/10%C	
	LiFePO ₄	LiFePO ₄	Fe ₂ P	LiFePO ₄	Fe ₂ P
Parametri rešetke (Å)	a = 10,3270(9)	a = 10,3094(3)	a = 5,8683(3)	a = 10,2909(6)	a = 5,8684(4)
	b = 6,0090(5)	b = 5,9965(2)	b = 5,8683(3)	b = 5,9874(4)	b = 5,8684(4)
	c = 4,6968(5)	c = 4,6970(2)	c = 3,4601(3)	c = 4,7000(3)	c = 3,4591(4)
Zapremina primitivne ćelije (Å ³)	V = 291,46(5)	V = 290,37(2)	V = 103,19(1)	V = 289,60(3)	V = 103,16(2)
Količina (%)	100(0)	92,0(2)	8,0(2)	89,8(2)	10,2(2)
Li pozicije okup. Fe	0,022(9)	0,030(7)		0,020(8)	
Fe pozicije okup. V	-	0,03(2)		0,045(16)	
R faktor (%)	Rwp = 5,85	Rwp = 6,26		Rwp = 7,55	

Sa porastom koncentracije vanadijuma dolazi do smanjenja parametara ćelije **a** i **b** a porasta parametra **c**. Slične promjene su posmatrane u literaturi [185,186] mada su i publikovane različite promjene parametara ćelije sa ugradnjom vanadijuma [198, 200, 205, 207], što je vjerovatno posledica različitih načina i uslova sinteze. Sa druge strane, ugrađeni vanadijum ne mijenja parametre Fe_2P faze. Zapaženo je da se količina Fe_2P povećava sa povećanjem količine vanadijuma. U dopiranim kompozitima ne dolazi do mikronaprezanja i naprezanja dok nedopirani LFP/13,4%C uzorak pokazuje mikronaprezanje od 0,20 (4)% što ukazuje da vanadijum jon stabilizuje strukturu. Ritveldovim utačnjavanjem LFP/13,4%C je pokazana dodatna elektronska gustina na pozicijama litijuma poznata kao "anti site" defekti u kojima su Li^+ joni (na M1 pozicijama) i Fe^{2+} joni (na M2 pozicijama) izmjenjeni. Ova "anti site" neuređenost (~1-2 mol.%) može da blokira difuziju Li kroz jednodimenzionalni kanal duž (010) pravca [101]. U literaturi je pokazano [103] da se povoljnom preraspodjelom "anti site" defekata procesom dopiranja LiFePO_4 sa niobijumom postiže efikasnija difuzija Li^+ jona pa je moguće da je isti efekat u slučaju dopiranja LFP/13,4%C vanadijumom.

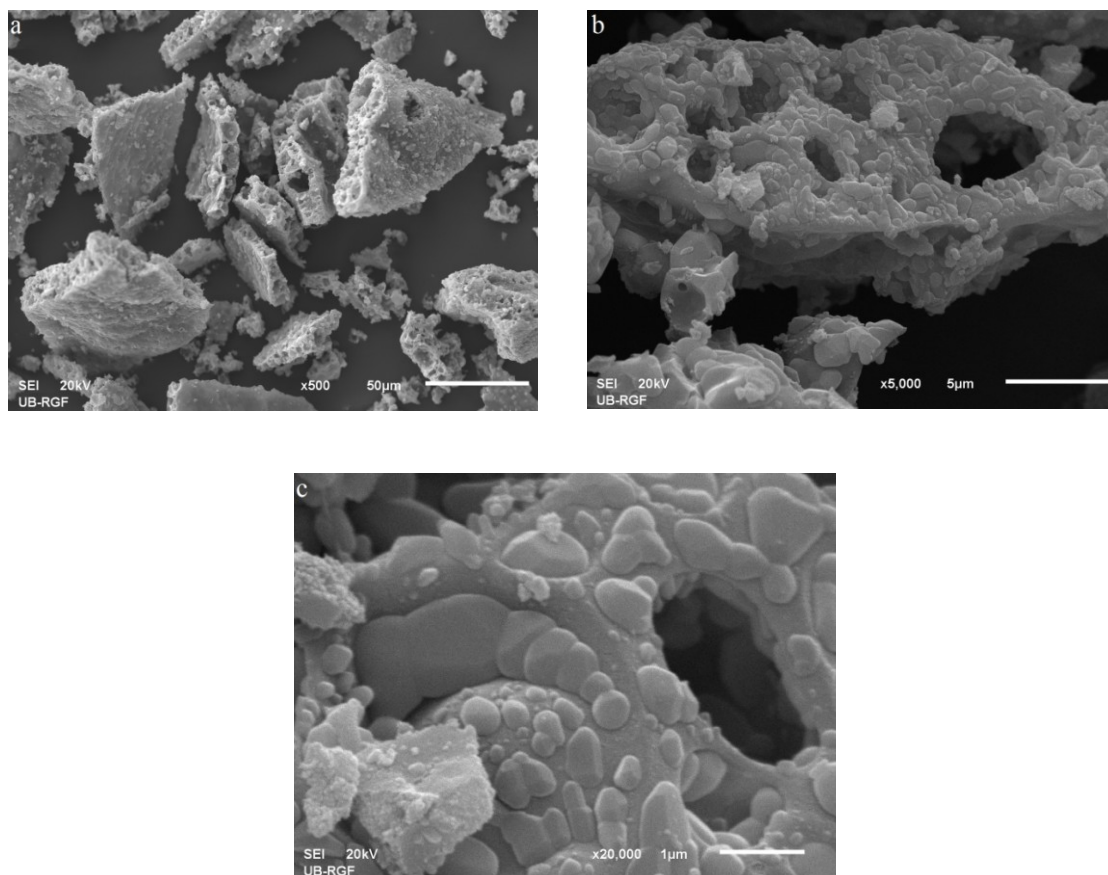
Tabela 5. Dužina M-O veza u ispitivanim kompozitima.

Uzorak	LFP/13,4%C	LFVP(i)/10%C	LFVP(ii)/10%C
M-O veza	Dužina [Å]	Dužina [Å]	Dužina [Å]
Fe – O(1)	2,2160	2,1853	2,1529
Fe – O(2)	2,0913	2,1183	2,0540
Fe – O(3) x 2	2,2425	2,2480	2,2293
Fe – O(3)' x 2	2,0814	2,0651	2,0892
(Fe – O)_{srednja}	2,1592	2,1550	2,1406
Li – O(1) x 2	2,1587	2,1942	2,1861
Li – O(2) x 2	2,0772	2,0787	2,1076
Li – O(3) x 2	2,1665	2,1705	2,1682
(Li – O)_{srednja}	2,1341	2,1478	2,1539
P – O(1)	1,5271	1,5033	1,5282
P – O(2)	1,5891	1,5304	1,5751
P – O(3) x 2	1,5527	1,5572	1,5352
(P – O)_{srednja}	1,5554	1,5369	1,5434

Iako utajnjavanje nije osjetljivo na položaje litijuma ili vakancija u kristalografskim pozicijama pošto litijum ima mali faktor rasejanja rendgenskih zraka, na osnovu gore navedeno može se zaključiti da ugradnja V^{3+} jona u olivin rešetku je kompenzovana vakancijama na litijum pozicijama. Izračunate dužine veza su prikazane u tabeli 5. Ugradnjom vanadijuma dobijaju se duže Li-O veze koje olakšavaju deinterkalaciju/interkalaciju litijuma iz/u olivin. Proces dopiranja je uticao i na smanjenje dužine P-O veze čineći strukturu kompozita stabilnijom što bi trebalo da omogući bolju cikličnost kompozita.

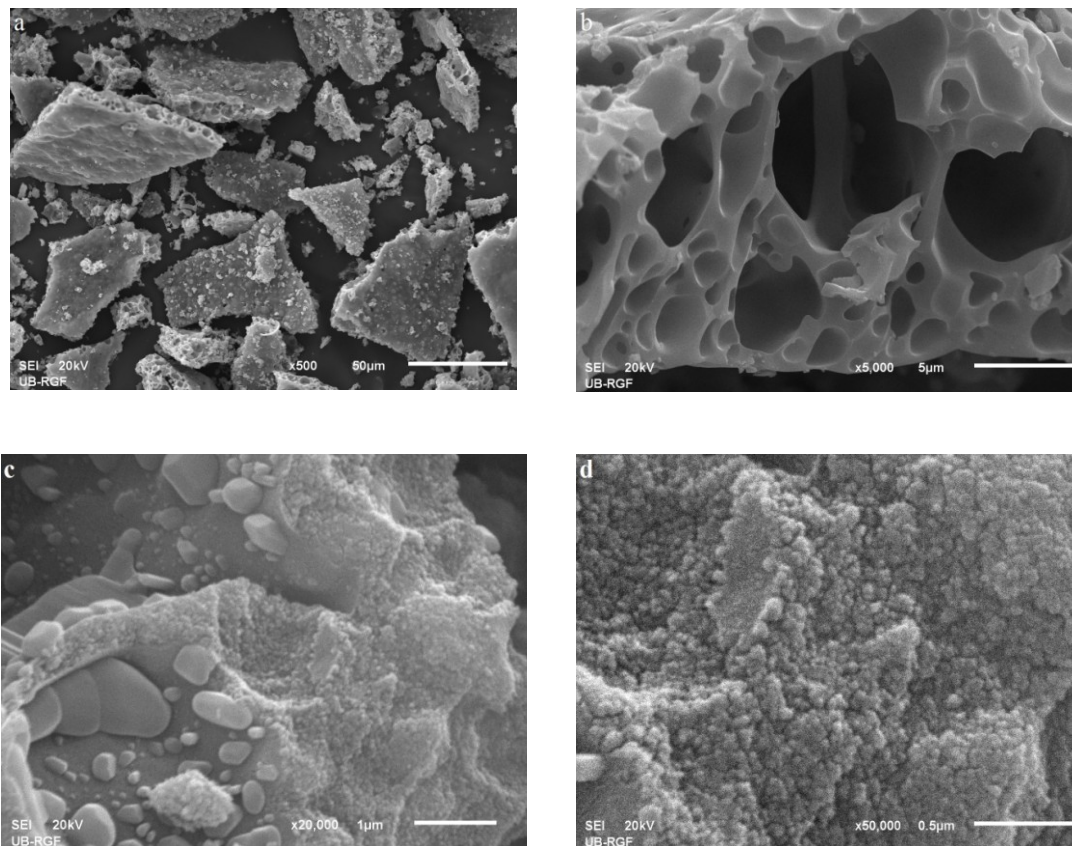
4.3.2 Skanirajuća elektronska mikroskopija

SEM slike dopiranih kompozita LFVP(i)/10%C i LFP(ii)/10%C, dobijene na različitim uvećanjima, prikazane su na slikama 58 i 59, redom. Ugradnja vanadijuma ne mijenja značajno morfologiju kompozita LFP/13,4%C prikazanu na slici 46.



Slika 58. SEM slike kompozita LFVP(i)/10%C pri različitim uvećanjima.

Na malim uvećanjima, vidi se da su dopirani kompoziti sastavljeni od poroznih, sunderastih aglomerata mikronske veličine (slika 58a i slika 59a) koji su nastali kao posledica oslobađanja gasova za vrijeme glicin-nitratnog sagorjevanja. Površine neporoznih djelova ovih aglomerata, naizgled glatke, sastoje se od nanometarskih aglomerisanih sfernih čestica uočljive na većim uvećanjima. Kao i u slučaju nedopiranog kompozita veličina tih sfernih čestica se ne mjenja i iznosi oko 50-100nm.

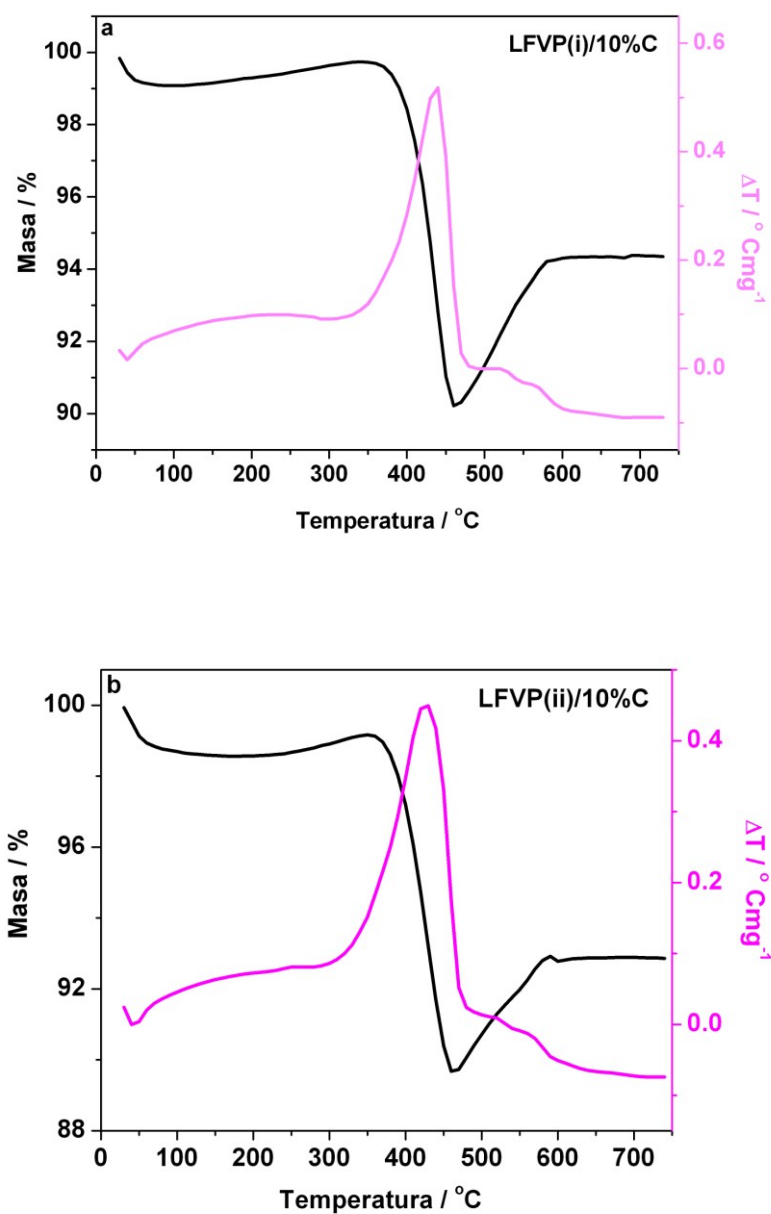


Slika 59. SEM slike kompozita LFVP(ii)/10%C pri različitim uvećanjima.

4.3.3. Termijska analiza

Termogravimetrijska analiza je upotrebljena da se odredi sadržaj ugljenika u vanadijumom dopiranim kompozitima. Simultane TG/DT krive oba dopirana kompozita su prikazane na slici 60. Pošto zagrijavanjem u vazdušnoj atmosferi dolazi do istovremene oksidacije olivina LiFePO_4 (rast mase) i sagorjevanja ugljenične frakcije (pad mase), sadržaj ugljenika u kompozitima LFVP(i)/10%C i LFVP(ii)/10%C je određen na isti način kao što je opisano za nedopirani kompozit LFP/13,4%C u

poglavlju 4.2.2. Sadržaj ugljenika, u kompozitu LFVP(i)/10%C je oko 10% dok je za kompozit LFVP(ii)/10%C oko 10,7%. Uzimajući u obzir eksperimentalnu grešku svakog koraka, sadržaj ugljenika se u oba kompozita može zaokružiti na ~10%. Manji sadržaj ugljenika kod dopiranih kompozita u odnosu na nedopirani LFP/13,4%C može se objasniti činjenicom da se dio ugljenika oksidovao u toku sinteze prilikom redukcije V^{5+} (NH_4VO_3) jona do V^{3+} jona (ugrađen u olivin).



Slika 60. TG/DT kompozita : a) LFVP(i)/10%C i b) LFVP(ii)/10%C.

4.3.4. Elektrohemijsko ponašanje vanadijumom dopiranog kompozita LiFePO_4/C

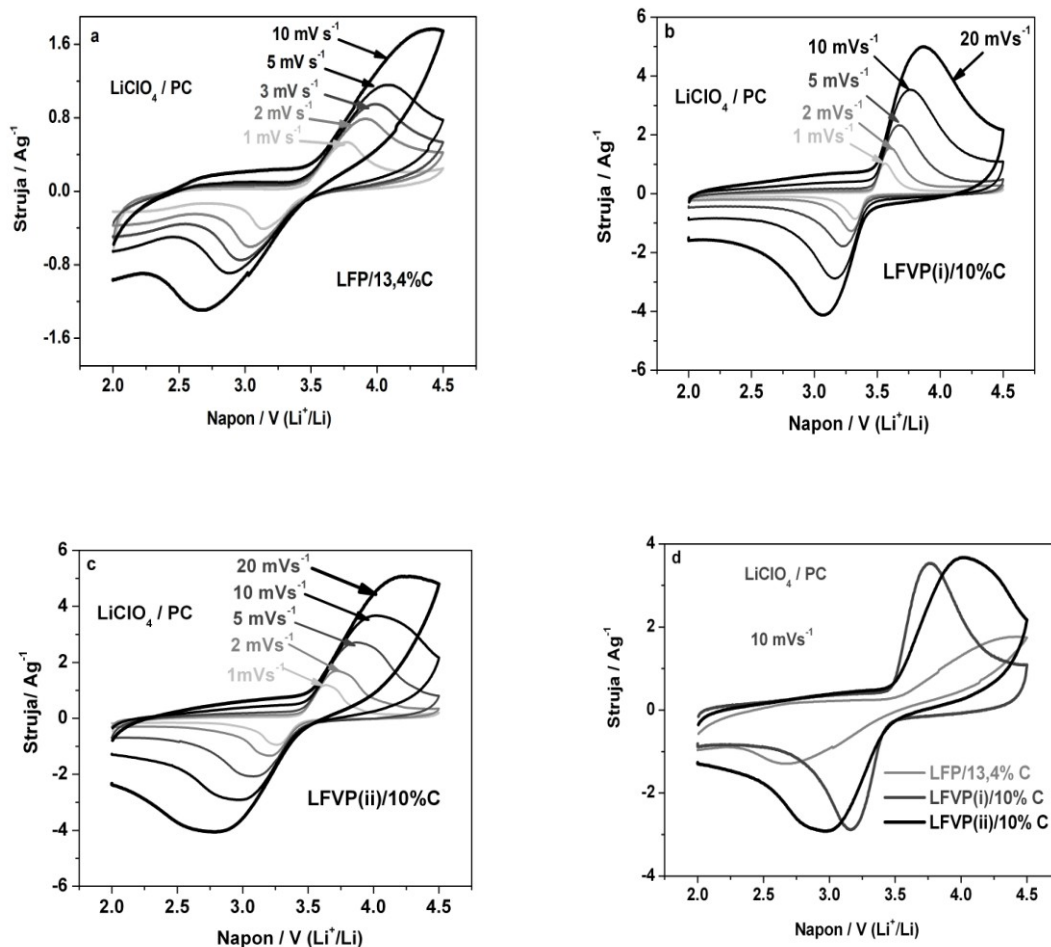
4.3.4.1. Električna provodljivost

Električna provodljivost uzoraka $\text{LFP}/13,4\%\text{C}$, $\text{LFVP(i)}/10\%\text{C}$ i $\text{LFVP(ii)}/10\%\text{C}$ je iznosila $1,43 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$, $1,68 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ and $1,7 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$, redom. Iako je sadržaj ugljenika kod dopiranih kompozita ($\sim 10\%\text{C}$) za nekoliko procenata manji od sadržaja u kompozitu $\text{LFP}/13,14\%\text{C}$, električna provodljivost kompozita $\text{LFVP}/10\%\text{C}$ je veća. Imajući u vidu da dopirani kompoziti sadrže provodnu Fe_2P fazu koja može značajno da poveća provodljivost olivina [171,172] kao i teorijska predviđanja da proces dopiranja vanadijumom smanjuje razliku provodne i valentine zone olivina LiFePO_4 [249] ne može se zaključiti da li je uticaj porasta provodljivosti posledica jedne ili obje faze. Obično je u literaturi kod vanadijumom dopiranog LiFePO_4/C postignuto povećanje provodljivosti u odnosu na nedopirani kompozit [184, 200] mada su neki autori [189] dopiranjem LiFePO_4/C vanadijumom postigli čak i nižu elektronsku provodljivost kompozita ali bolju elektrohemijsku aktivnost. Pošto je u ovom slučaju nastajanje Fe_2P u kompozitu $\text{LFVP}/10\%\text{C}$ spregnuto sa ugradnjom vanadijuma kao dopanta nije se moglo doprinijeti razjašnjenju neusaglašenosti o tome da li proces dopiranja stvarno utiče na povećanje provodljivosti ili je kako tvrde neki autori to posledica formiranja provodne Fe_2P faze [171]. Ono što se na osnovu utičnjavanja jasno vidi da ugradnja vanadijuma poboljšava difuziju litijuma, a s obzirom i na povećanu elektronsku provodljivost kompozita, očekivano je da će se procesom dopiranja postići bolje elektrohemijske karakteristike olivina.

4.3.4.2. Ciklična voltametrija u nevodenom elektrolitu

Ciklični voltamogrami platinske elektrode na koju su nanešeni kompoziti $\text{LFP}/13,4\%\text{C}$, $\text{LFVP(i)}/10\%\text{C}$ i $\text{LFVP(ii)}/10\%\text{C}$, snimljeni u organskom elektrolitičkom rastvoru ($1\text{M LiClO}_4/\text{PC}$) u opsegu napona od 2,1-4,5V pri različitim brzinama polarizacije su prikazani na slici 61. Ciklični voltamogrami jasno pokazuju da svi uzorci poseduju jedan anodni i jedan katodni pik kojima odgovaraju procesi deinterkalacije i interkalacije litijuma, redom. Smanjeno rastojanje između maksimuma pikova i povećan strujni odgovor kompozita $\text{LFVP}/10\%\text{C}$ u odnosu na nedopirani kompozit $\text{LFP}/13,4\%\text{C}$

pokazuje da je elektrohemijska aktivnost olivin faze značajno poboljšana procesom dopiranja.



Slika 61. Ciklični voltamogrami kompozita: a) LFP/13,4%C b) LFVP(i)/10%C i c) LFVP(ii)/10%C snimljeni u LiClO_4/PC elektrolitičkom rastvoru.

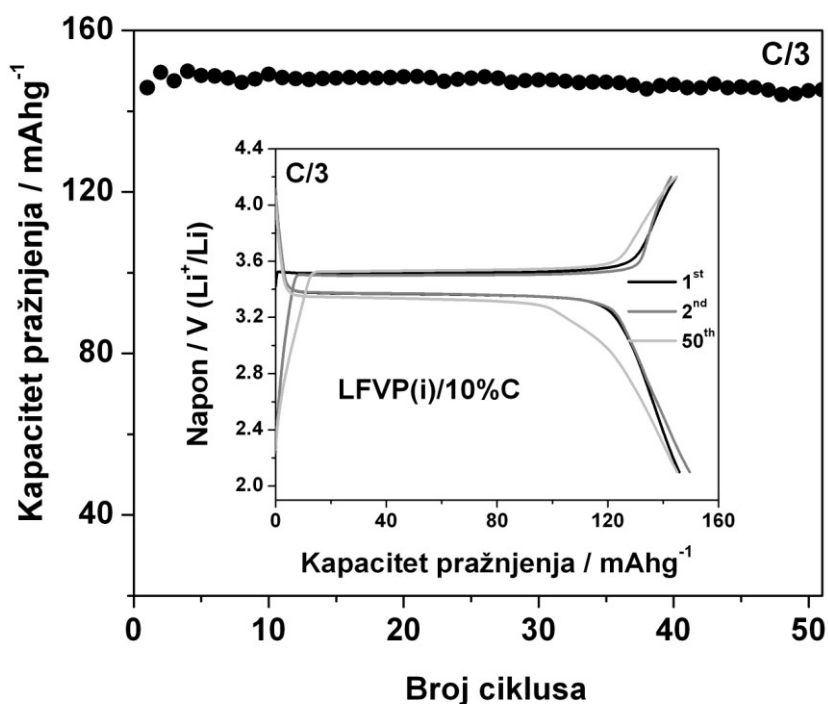
Razlika između maksimuma pikova cikličnih voltamograma, kao glavni parametar elektrohemijske reverzibilnosti, prikazana je u tabeli 6. Sa povećanjem brzine polarizacije, uticaj dopiranja vanadijumom postaje izraženiji posebno za kompozit dopiran sa ~3 mol.% sadržajem vanadijuma. Naime, na brzini polarizacije od 20 mV s^{-1} , neobično visokoj za organske elektrolite, kompozit LFVP(i)/10%C zadržava dobro definisane redoks pikove. Sporija kinetika LFVP(ii)/10%C u odnosu na LFVP(i)/10%C može biti posledica većeg sadržaja Fe_2P faze (~10%) koja počinje da ometa difuziju Li^+ jona kroz granicu olivin čestica.

Tabela 6. Rastojanje između pikova $((E_{p,a} - E_{p,k})/2)$ dobijeno iz cikličnih voltamograma kompozita LFP/13,4%C i LFVP/10%C snimljenih različitim brzinama polarizacije u 1M LiClO₄/PC.

Brzina polarizacije / mVs ⁻¹	$(E_{p,a} - E_{p,k}) / 2$ (mV)		
	LFP/13,4%C	LFVP(i)/10%C	LFVP(ii)/10%C
1	316,8	120,4	184,3
5	579,5	223,5	392,8
10	876,7	299,6	530,0

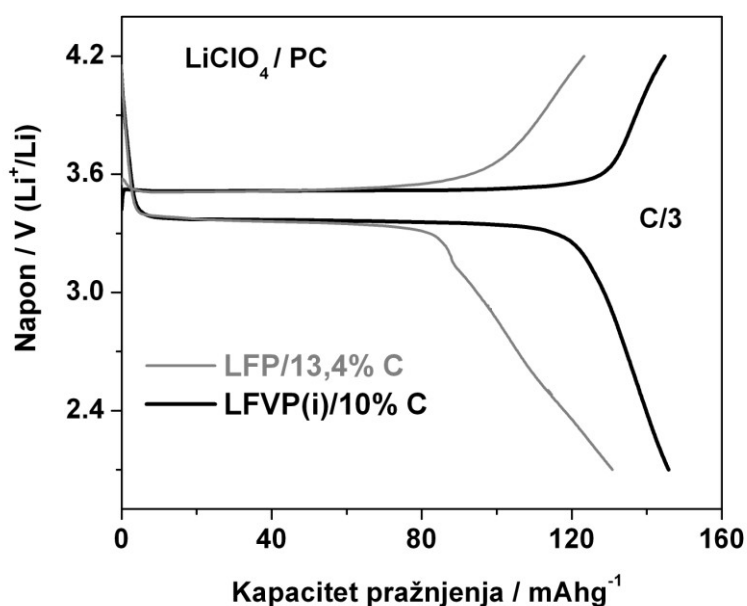
4.3.4.3. Galvanostatsko cikliranje u nevodenom elektrolitu

Cikličnom voltametrijom je pokazano da LFVP(i)/10%C u odnosu na LFP/13,4%C i LFVP(ii)/10%C, pokazuje najbržu kinetiku interkalacije/deinterkalacije Li⁺ jona u LiClO₄/PC elektrolitu. Galvanostatski profil i odgovarajuće ciklične performanse ovoga kompozita, pri brzini cikliranja od C/3, su prikazane na slici 62.



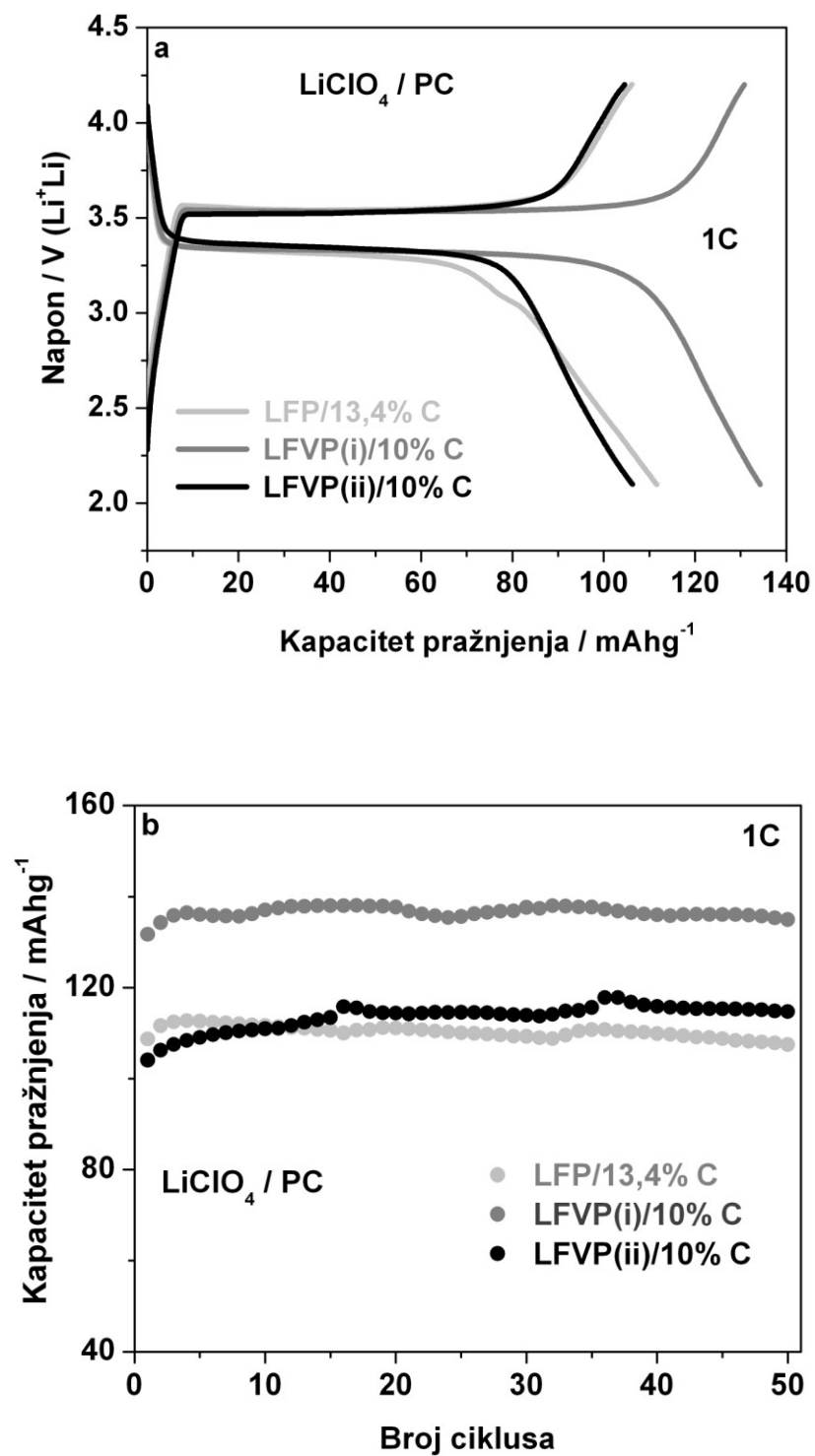
Slika 62. Promjena kapaciteta sa brojem ciklusa i krive punjenja i pražnjenja (umetak) LFVP(i)/10%C pri brzini cikliranja od C/3 u 1M LiClO₄/PC.

Karakteristični ravni platoi punjenja i pražnjenja posmatrani na potencijalima 3,5 V (Li^+/Li) i 3,36 V (Li^+/Li), redom odgovaraju dvofaznoj ravnoteži između LiFePO_4 i FePO_4 [89,104]. Početni kapacitet pražnjenja kompozita LFVP(i)/10%C na C/3 je 145 mAhg^{-1} , pri čemu ne dolazi do pada poslije 50 ciklusa punjenja/pražnjenja. Poređenje početnih galvanostatskih krivih dopiranog kompozita LFVP(i)/10%C i nedopiranog kompozita LFP/13,4%C je prikazana na slici 63.



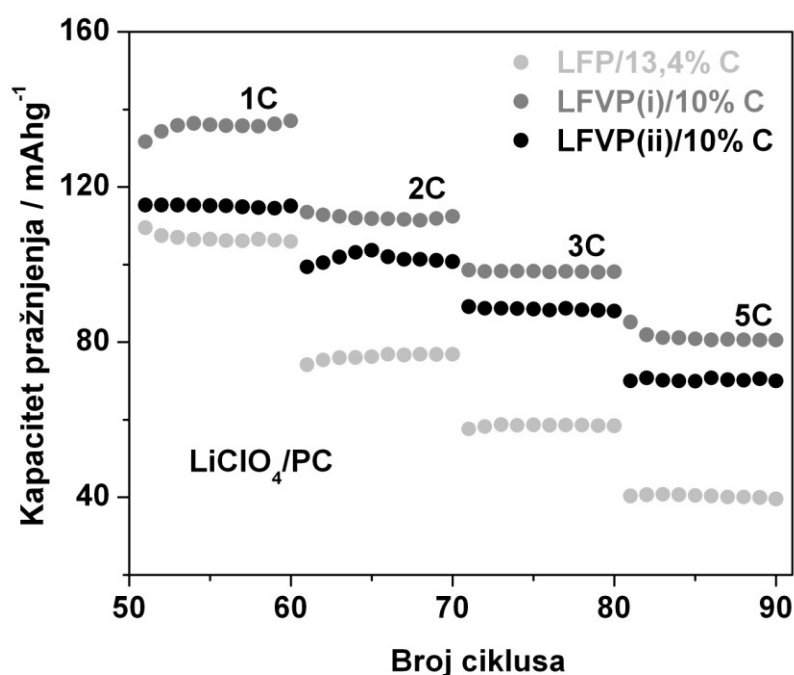
Slika 63. Poređenje početnih krivih punjenja i pražnjenja dopiranog i nedopiranog kompozita pri brzini punjenja/pražnjenja od C/3 u 1M LiClO_4/PC .

Jasno je pokazano da ugradnja vanadijuma u strukturu olivina daje duži plato omogućavajući mnogo efikasnije iskorišćenje materijala. Oblik galvanostatskih krivih se isto značajno menja dopiranjem. Glavanostatske krive LFVP(i)/10%C u odnosu na LFP/13,4%C, postaju strmije pri završetku pražnjenja. Krive punjenja i pražnjenja i odgovarajuća promjena kapaciteta sa brojem ciklusa punjenja/pražnjenja za kompozite LFP/13,4%C, LFVP(i)/10%C i LFVP(ii)/10%C, pri relativno visokoj brzini punjenja/pražnjenja od 1C, prikazana je na slici 64. Kapacitet svih kompozita raste u prvih nekoliko ciklusa a zatim postaje vrlo stabilan sa cikliranjem. Početni kapaciteti pražnjenja pri brzini cikliranja od 1C iznose: $108,7 \text{ mAhg}^{-1}$ za LFP/13,4%C, $131,7 \text{ mAhg}^{-1}$ za LFVP(i)/10%C i 104 mAhg^{-1} za LFVP(ii)/10%C. Njihove vrijednosti



Slika 64. Početne krive punjenja/pražnjenja (a) i zavisnost kapaciteta pražnjenja od broja ciklusa punjenja/pražnjenja (b) za ispitivane kompozite u $1\text{M LiClO}_4/\text{PC}$. Brzina cikliranja je 1C.

poslije pedeset ciklusa punjenja/pražnjenja iznose $107,1 \text{ mAhg}^{-1}$, $134,9 \text{ mAhg}^{-1}$ i $114,7 \text{ mAhg}^{-1}$, redom. Dopiranje postaje mnogo izraženije na većim brzinama (slika 65), što je u saglasnosti sa cikličnom voltametrijom. Naime, na visokim brzinama punjenja i pražnjenja od 2C do 5C kompozit LFP/13,4%C pokazuje vrlo loše osobine. Međutim, ugradnjom vanadijuma, postignuti su mnogo bolji kulonski kapaciteti, posebno za kompozit LFVP(i)/10%C. Kapaciteti pražnjenja pri brzinama cikliranja od 2C, 3C i 5C iznose $\sim 76 \text{ mAhg}^{-1}$, $\sim 58 \text{ mAhg}^{-1}$ i $\sim 40 \text{ mAhg}^{-1}$ za LFP/13,4%C, $\sim 112 \text{ mAhg}^{-1}$, $\sim 98 \text{ mAhg}^{-1}$ i $\sim 80 \text{ mAhg}^{-1}$ za LFVP(i)/10%C, $\sim 103 \text{ mAhg}^{-1}$, $\sim 88 \text{ mAhg}^{-1}$ i $\sim 70 \text{ mAhg}^{-1}$ za LFVP(ii)/10%C, redom.



Slika 65. Zavisnost kapaciteta pražnjenja od broja ciklusa punjenja/pražnjenja LFP/13,4%C i LFVP/10%C u 1M LiClO₄/PC pri visokim brzinama cikliranja od 1C-5C.

Pošto je elektronska provodljivost ispitivanih kompozita reda veličine 10^{-3} Scm^{-1} njihovo elektrohemijsko ponašanje je uglavnom određenom sporijim procesom difuzije litijuma. Utačnjavanje strukture je pokazalo da se dužina Li-O veze povećava sa povećanjem koncentracije dopanta što omogućava lakši izlazak i ulazak Li^+ jona tokom pražnjenja i punjenja. Stoga, može se smatrati da poboljšanje elektrohemijskih karakteristika LFVP/10%C u organskom elektrolitu potiče uglavnom

od poboljšane difuzije Li^+ jona. Međutim, iako je Li-O veza duža kako raste mol.% vanadijuma, LFVP(i)/10%C (~3mol%) pokazuje bolje elektrohemijsko ponašanje u 1M LiClO_4 /PC od LFVP(ii)/10%C (~5mol%). Lošija kinetika LFVP(ii)/10%C u odnosu na LFVP(i)/10%C, pokazana i cikličnom voltametrijom, može biti, kao što je već istaknuto posledica nešto veće količine Fe_2P faze (Tabela 4), koja počinje da ometa difuziju Li^+ jona kroz C+ Fe_2P granicu prema olivinskoj čestici.

U literaturi je opšte poznato da prisustvo vanadijuma kao dopanta u LiFePO_4 , obično ugrađenog umjesto Fe, poboljšava njegovo elektrohemijsko ponašanje u organskom elektrolitu. Variranjem dopiranih koncentracija vanadijuma autori su ispitali koja je koncentracija dopanta najbolja sa aspekta kulonskog kapaciteta i njegove stabilnosti. Optimalna koncentracija je različita (najčešće je oko 3 mol.% i 5 mol.%), jer vjerovatno zavisi od načina i parametara sinteze materijala. U tabeli 7 je dat pregled publikovanih radova koji se tiču sinteze olivina LiFePO_4 ili LiFePO_4/C dopiranog vanadijumom sa akcentom na elektrohemijsko ponašanje materijala u organskom elektrolitu (prikazana je koncentracija vanadijuma pri kojoj olivin pokazuje najbolje elektrohemijske karakteristike). Kompozit LFVP(i)/10%C pokazuje nešto niže kapacitete na visokim strujama punjenja/pražnjenja u odnosu na kompozite prikazane u literaturi što je posledica veće količine ugljeničnog sloja (~10%C) i Fe_2P (~8%C) koji usporavaju kretanje Li^+ jona kroz graničnu elektrodnu površinu i pore kompozita. Sa druge strane, glicin-nitratni postupak daje prednosti u odnosu na obično korišćene metode, od kojih je najčešća reakcija u čvrstom stanju kombinovana sa mehaničkim mlevenjem, prije svega u pogledu utroška vremena i energije.

Iako usporava kinetiku na većim strujama punjenja i pražnjenja u organskom elektrolitu, visok sadržaj ugljenika je omogućio postizanje solidnih elektrohemijskih performansi nedopiranog kompozita LFP/13,4%C u vodenom elektrolitu. S obzirom na to da ugradnja vanadijuma u kompozit LFP/13,4%C ne dovodi do značajnog smanjenja sadržaja ugljenika a prouzrokuje porast i elektronske i jonske provodljivosti kompozita logično je očekivati da se performanse kompozita LFP/13,4%C u vodenom elektrolitu takođe mogu poboljšati procesom dopiranja.

Tabela 7: Pregled literaturnih podataka o elektrohemijskom ponašanju vanadijumom dopiranog LiFePO₄ ili LiFePO₄/C u organskom elektrolitu.

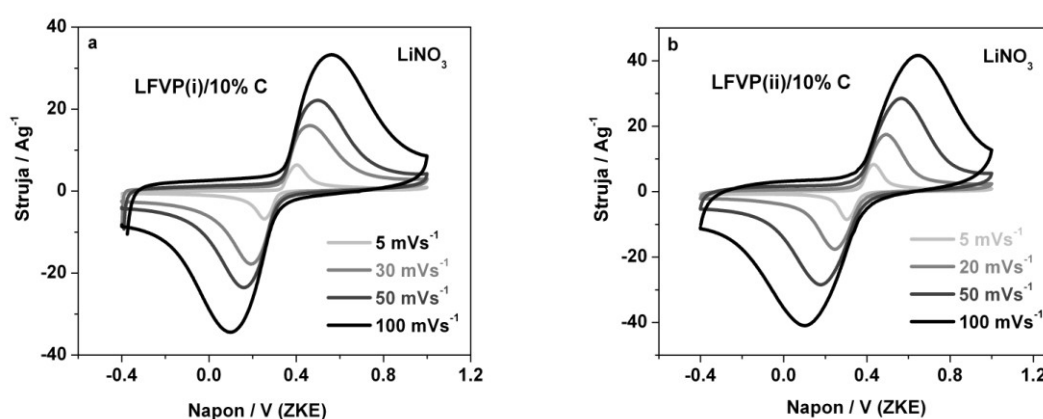
Način sinteze: Vanadijumom dopiran LiFePO ₄ ili LiFePO ₄ /C	Kapacitet pražnjenja /mAh g ⁻¹ (brzina cikliranja)	Elektronska provodljivost / S cm ⁻¹	Referen- ce
Reakcija u čvrstom stanju + mehanička aktivacija	158 (0,1C)		
[Li ₂ CO ₃ , (NH ₄) ₃ PO ₄ , FeC ₂ O ₄ ·2H ₂ O, NH ₄ VO ₃]: LiFeP_{0,95}V_{0,05}O₄/6%C* + tragovi Fe₂P faze (700°C, 6h), P	148 (1C) 100 (10C)	3,2 x 10 ⁻⁶	[184] 2009
Karbotermalna redukcija sa mehaničkom aktivacijom	159 (0,1 C)		
[LiNO ₃ , Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O, NH ₄ H ₂ PO ₄ , NH ₄ VO ₃ , C ₆ H ₁₂ O ₆]: 3mol.% V-LiFePO₄/5%C (650°C, 10h), Fe	115 (5C) 100 (10C)	4,57 x 10 ⁻⁴	[199] 2009
Karbotermalna redukcija sa mehaničkom aktivacijom	140 ¹ , 143 ⁵⁰ (1 C)		
[Li ₂ CO ₃ , Fe ₂ O ₃ , NH ₄ H ₂ PO ₄ , V ₂ O ₅ , 10% C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁]: 3mol.% V-LiFePO₄/očekivano 2%C (700°C, 12h), Fe ili Li	110 (5C) 79 (8C)	/	[198] 2010
Reakcija u čvrstom stanju + mehanička aktivacija	152 (0,2C)		
[Li ₂ CO ₃ , NH ₄ H ₂ PO ₄ , FeC ₂ O ₄ ·2H ₂ O, NH ₄ VO ₃ , ugljenično crno]: LiFe_{0,85}V_{0,1}PO₄ + Li₃V₂(PO₄)₃ + Fe₂P/5%C (700°C, 10h), Fe	148 (1C) 133 (5C)	/	[185] 2011
Sol-gel metoda:	168 (0,1C)		
[FeCl ₂ ·4H ₂ O, Li ₂ CO ₃ , H ₃ PO ₄ , NH ₄ VO ₃ , C ₆ H ₈ O ₇] 9mol.% LiFePO₄/ VO₂ (B) (650°C, 15h), Fe (do 7mol.%V)	153 (1C) 145 (5C)	1,31 x 10 ⁻³	[186] 2011

Reakcija u čvrstom stanju+mehanička aktivacija	159 ¹ , 159 ⁵⁰ (0.1C)		
[Li ₂ CO ₃ , NH ₄ H ₂ PO ₄ , FeC ₂ O ₄ ·2H ₂ O, NH ₄ VO ₃ , C ₆ H ₁₂ O ₆]:	149 ¹ , 145 ⁵⁰ (1C)	6,72 x 10 ⁻⁴	[200]
LiFe_{0,95}V_{0,05}PO₄/3,14%C (700°C,10h), Fe	124 ¹ , 129 ⁵⁰ (5C)		2011
Kontrolisani kristalizacija+karbotermalni proces: [Li ₂ CO ₃ , Fe(NO ₃) ₃ , NH ₄ H ₂ PO ₄ , H ₃ PO ₄ , NH ₃ H ₂ O, NH ₄ VO ₃ i C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁]	148 ¹ (0,1C)		
	135 ¹ , 124 ⁵⁰ (1C)	/	[207]
3mol.% V-LiFePO₄ (700°C, 16h), Fe	106 ¹ (5C)		2012
Reakcija u čvrstom stanju + mehanička aktivacija	143.5 ¹ (0.2C)		
[Li ₂ CO ₃ , NH ₄ H ₂ PO ₄ , FeC ₂ O ₄ ·2H ₂ O, NH ₄ VO ₃ , C ₆ H ₁₂ O ₆]:	140 ¹ (1C)	/	[202]
LiFePO₄/1,7%C + 2,3% V₂O₃ (700°C, 8h), nema ugradnje V	100 ¹ , 100 ⁵⁰ (5C)		2009
Metoda rastvaranja:			
[LiOH, H ₃ PO ₄ , Fe prah, V ₂ O ₅ , C ₆ H ₈ O ₇ , PVA]:	143 ¹ (C/10)	/	[205]
	129 ¹ (1C)		2009
LiFe_{0,95}V_{0,05}PO₄, (750°C, 6h), Fe			
Glicin-nitratni postupak:	170 (C/10) ^{\$} ; 145 ^{1,50} (C/3)		
[LiNO ₃ , NH ₄ H ₂ PO ₄ , FeC ₂ O ₄ , NH ₄ VO ₃ , C ₂ H ₅ NO ₂ , C ₃ O ₄ H ₄]:	132 ¹ , 135 ⁵⁰ (1C)	1,68 x 10 ⁻³	Ovaj
~3mol.% V-LiFePO₄/ (10% C+8% Fe₂P) (750°C, 6h), Fe	80 ¹ (5C)		rad

i) Podebljani atomi Fe, Li, P pokazuju da se na njihove položaje ugradio vanadijum ii) eksponenti u tabeli iznad vrijednosti kapaciteta označavaju broj ciklusa
iii) * isti autori su kasnije istakli [185] da se vanadijum ipak nije ugradio umjesto P nego umjesto Fe; iv) \$ - kapacitet se odnosi na nedopirani LiFePO₄/C koji je pokazao teorijski kapacitet pri C/10; v) C₆H₈O₇ – limunska kiselina, C₁₂H₂₂O₁₁ - saharoza, C₆H₁₂O₆ - glukoza, PVA - polivinil acetat; C₂H₅NO₂ - glicin, C₃O₄H₄ - malonska kiselina, H₃PO₄-ortofosforna kiselina, NH₄VO₃-amonijum metavanadat.

4.3.4.4. Ciklična voltametrija u vodenom elektrolitu

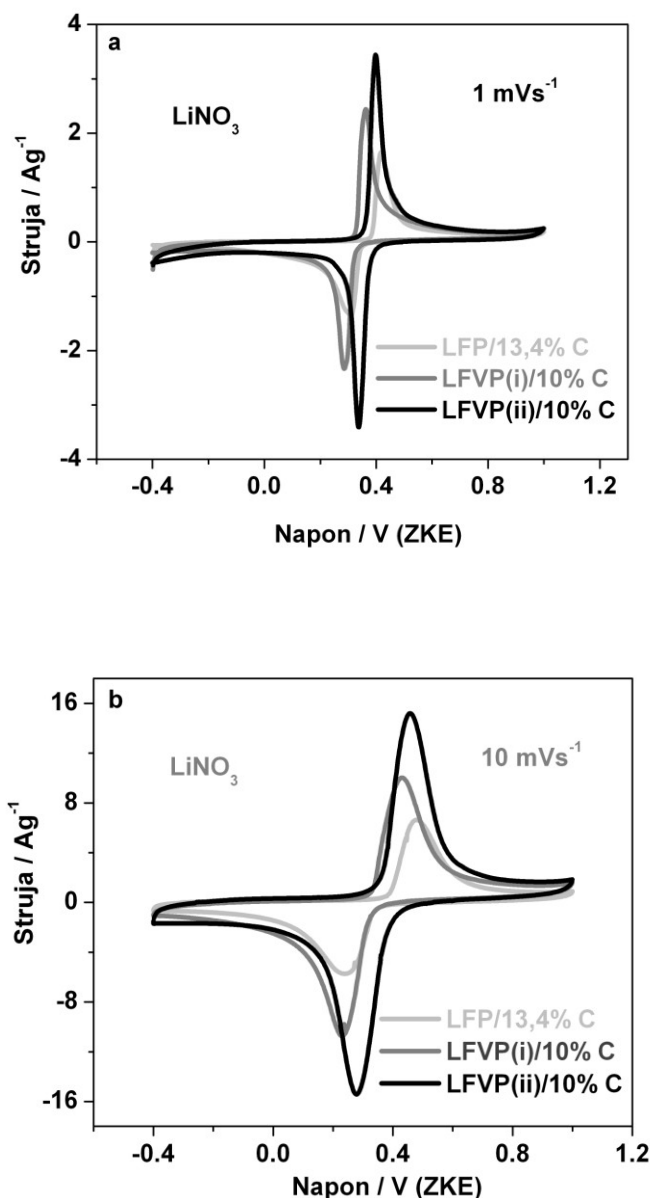
Elektrohemijsko ponašanje kompozita LFVP/10%C je ispitano sa aspekta vodenih Li-jonskih baterija. Poboljšanje elektrohemijskih karakteristika olivina u vodenom elektrolitu procesom dopiranja sa vanadijumom još nije poznato u literaturi. Ciklična voltametrija je prvo korišćena da se utvrdi elektrohemijska aktivnost dopiranih kompozita i vidi da li se kinetika interkalacije litijuma razlikuje u odnosu na nedopirani kompozit. Ciklični voltamogrami kompozita LFVP(i)/10%C i LFVP(ii)/10%C, snimljeni u zasićenom vodenom rastvoru LiNO_3 pri različitim brzinama polarizacije su prikazani na slici 66.



Slika 66. Ciklični voltamogrami kompozita: a) LFVP(i)/10%C b) LFVP(ii)/10%C u LiNO_3

Jasno se vide oksidaciono/redukциони pikovi $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ para koji odgovaraju procesu deinterkalacije i interkalacije liijuma. Dobro definisani pikovi u oblasti potencijala u kojima ne dolazi do razlaganja vode, pri brzinama od $5\text{--}100\text{ mVs}^{-1}$ ukazuju na odličnu visoko strujnu sposobnost dopiranih kompozita u vodenom elektrolitu. Poređenje njihovih cikličnih voltamograma sa cikličnim voltamogramima nedopiranog kompozita, koji su snimljeni pri istim brzinama polarizacije od 1 mVs^{-1} i 10 mVs^{-1} , u istom opsegu napona i istom vodenom elektrolitu (slika 67) jasno ukazuje na poboljšanje elektrohemijske aktivnosti olivina LiFePO_4 ugradnjom vanadijuma. Sa porastom koncentracije dopiranog vanadijuma rastojanje između pikova se smanjuje dok se strujni odgovor pikova povećava (Tabela 8), ukazujući na bržu i reverzibilnu kinetiku dopiranog kompozita. U slučaju kompozita LFVP(ii)/10%C postignuto je vrlo

malo rastojanje $((E_{p,a} - E_{p,k})/2)$ od 29 mV pri brzini polarizacije od 1 mVs^{-1} koje ukazuje na visok stepen reverzibilnosti sistema.



Slika 67. Komparativni ciklični voltamogrami kompozita LFP/13,4%C i LFVP/10%C snimljeni brzinama polarizacije od (a) 1 mVs^{-1} i (b) 10 mVs^{-1} u zasićenom vodenom rastvoru LiNO_3 .

Poboljšanje elektrohemijskog ponašanja olivina u vodenom elektrolitičkom rastvoru LiNO_3 , za razliku od organskog elektrolita, raste sa porastom koncentracije vanadijuma. Količina Fe_2P faze ($\sim 10\%$) u LFVP(ii)/10%C koja ometa difuziju Li u organskom elektrolitu ne predstavlja kinetički problem u vodenom elektrolitu.

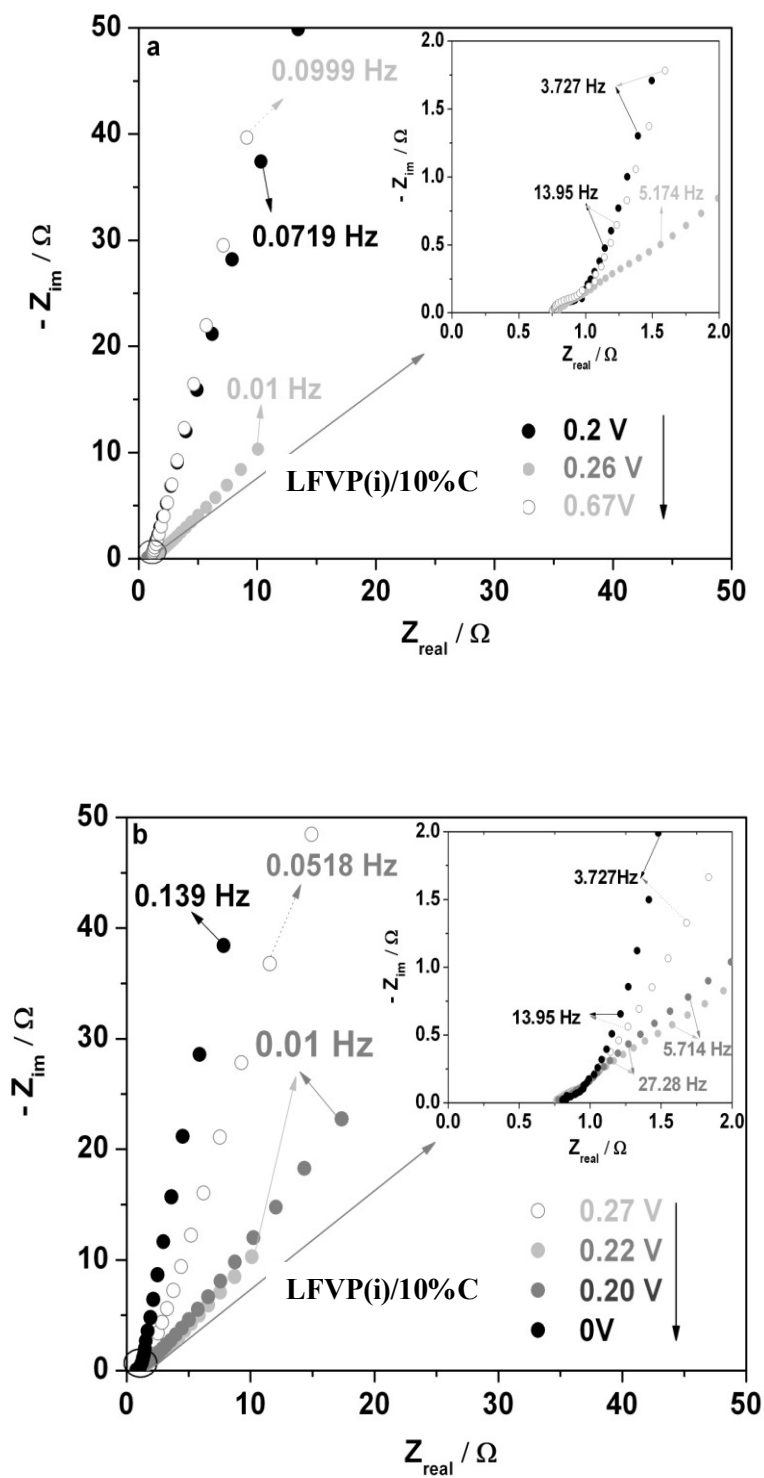
Razlog tome može biti drugačija kinetika litijuma kroz graničnu površinu elektroda/elektrolit, koja je posledica odsustva SEI filma u vodenom elektrolitu, pa prouzrokuje pomjeranje optimalne količine Fe₂P faze koja počinje da ometa značajno difuziju Li⁺ jona.

Tabela 8. Rastojanje između pikova ($(E_{p,a} - E_{p,k})/2$) dobijeno sa CV-ama LFP/13,4%C i LFVP/10%C snimljenih u zasićenom vodenom rastvoru LiNO₃ različitim brzinama polarizacije.

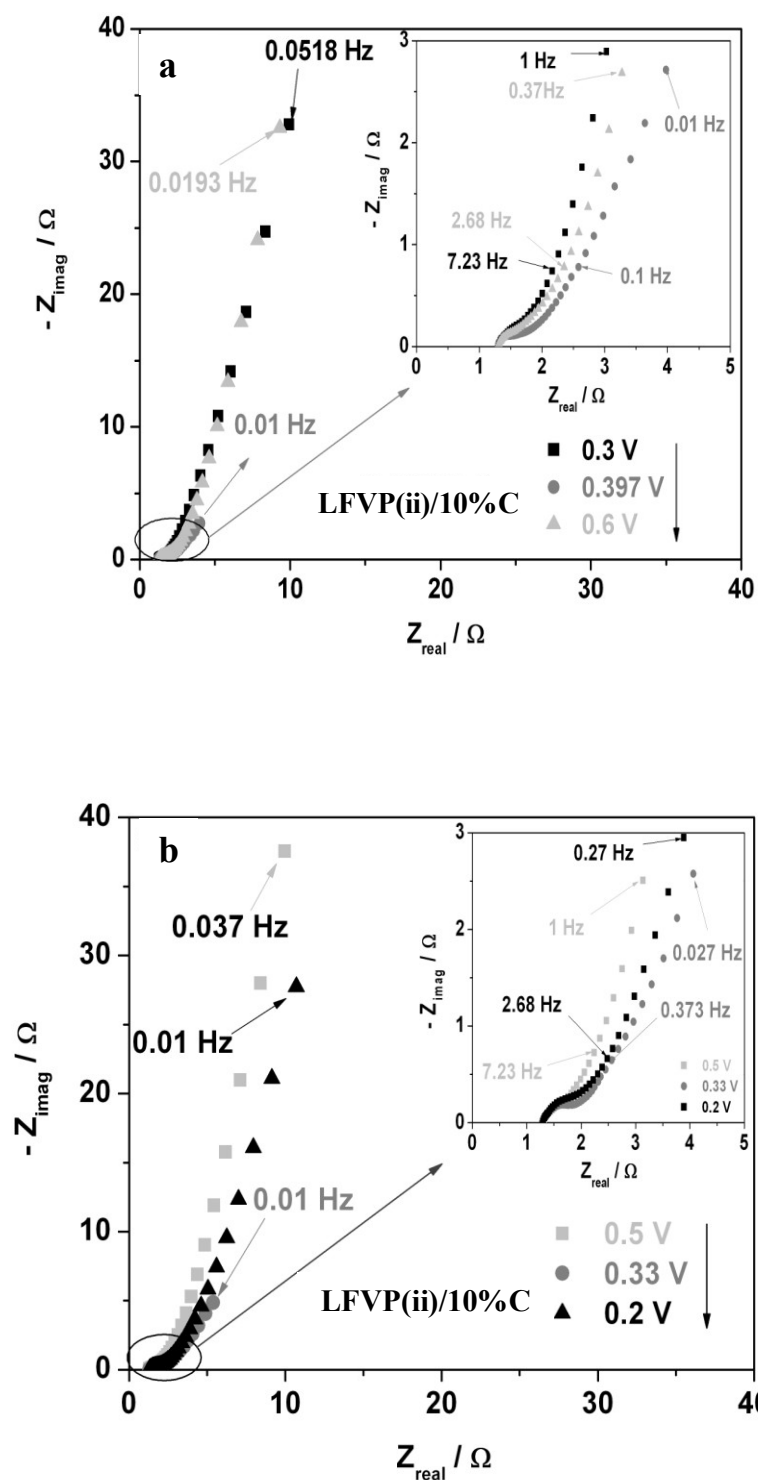
Brzina polarizacije / mVs ⁻¹	$(E_{p,a} - E_{p,k}) / 2$ (mV)		
	LFP/13,4%C	LFVP(i)/10%C	LFVP(ii)/10%C
1	55	39	29
5	89	75	66
10	120	96	90

4.3.4.5. Impedansna mjerenja u vodenom elektrolitu

Kinetika interkalacije litijima kompozita LFVP/10%C u vodenom elektrolitičkom rastvoru, kao i kod nedopiranog kompozita, je ispitana impedansnom metodom. Najkvistovi dijagrami LFVP(i)/10%C i LFVP(ii)/10%C snimljeni u zasićenom vodenom rastvoru LiNO₃ pri različitim naponima otvorenog kola u toku anodne (deinterkalacija) i katodne polarizacije (interkalacija) su prikazani na slikama 68 i 69. Oblik ovih dijagrama je identičan kao u slučaju nedopiranog kompozita i sastoji se od visokofrekentnog nepotpunog polukruga koji se odnosi na transfer naelektrisanja (tj. migraciju Li⁺ jona kroz granicu elektroda/elektrolit) i prave linije u srednje/niskofrekventnom regionu koja je na naponima izvan maksimuma interkalacije/deinterkalacije pod vrlo malim uglom u odnosu na y osu (kapacitativno ponašanje) a na naponima koji odgovaraju maksimumu interkalacije/deinterkalacije je pod uglom blizu 45° (Warburgovo ponašanje). Kompoziti LFVP/10%C pokazuju isto kao i nedopirani kompozit LFP/10%C brzu kinetiku u vodenom elektrolitičkom rastvoru pokazanu malim omskim otporom (~1Ω) i brzim transferom naelektrisanja (<1Ω). Poređenjem dijagrama ovih kompozita uočava se da su znatno manje vrijednosti realnog i imaginarnog dijela impedanse kod dopiranog kompozita dobijene pri istim frekvencijama (oko 10 puta manji Z_{re} i Z_{im} u slučaju dopiranog kompozita) što ukazuje na poboljšanje difuzije Li⁺ jona kroz materijal.

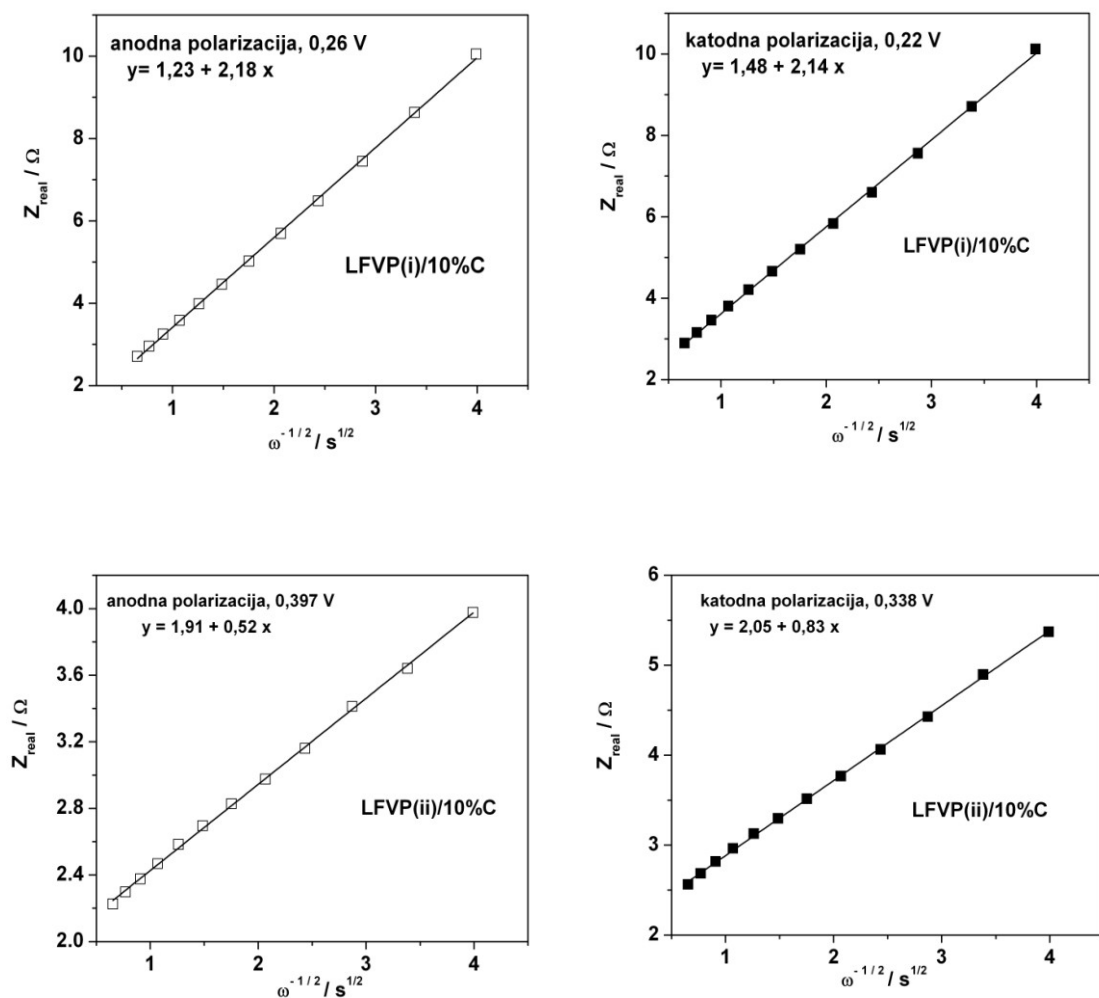


Slika 68. Najkvistov dijagram kompozita LFVP(i)/10%C snimljen u vodenom rastvoru LiNO_3 na različitim potencijalima: a) pražnjenja (deinterkalacije) i b) punjenja (interkalacije) materijala.



Slika 69. Najkvistov dijagram kompozita LFVP(ii)/10%C snimljen u vodenom rastvoru LiNO_3 na različitim potencijalima: a) pražnjenja (deinterkalacije) i b) punjenja (interkalacije) materijala.

Warburgova konstanta, kao mjerilo difuzije kroz materijal, za kompozite LFVP(i)/10%C i LFVP(ii)/10%C je određivana na isti način kao i za nedopirani kompozit LFP/13,4%C, korišćenjem jednačine 7. Na slici 70 su prikazane zavisnosti $Z_{\text{Re}} = f(\omega^{-1/2})$ dobijene na potencijalima koji odgovaraju katodnom i anodnom maksimumu cikličnih voltamograma na 1 mVs^{-1} , u frekventnom region (0,37-0,01 Hz) u kojem je Najkvistov dijagram blizu 45° .



Slika 70. Zavisnost Z_{real} od $\omega^{-1/2}$ za vrijeme litijacije i delitijacije LFVP(i)/10%C i LFV(ii)/10%C.

Vrijednosti Warburgove konstante izračunate na osnovu nagiba ovih linearnih zavisnosti su prikazane u tabeli 9. Sa porastom koncentracije vanadijuma Warburgova konstanta se smanjuje što ukazuje da dolazi do poboljšanja difuzije litijuma što je u saglasnosti sa ciklovoltametrijskim mjerenjima. Smanjenje Warburgove konstante sa

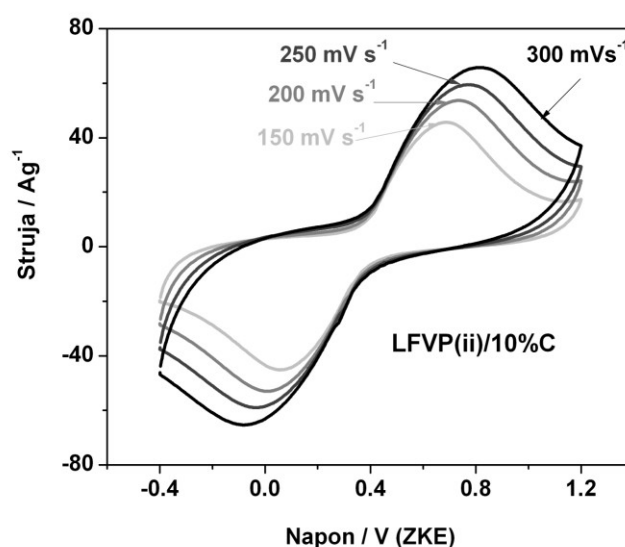
porastom koncentracije dopanta dovodi do porasta difuzionog koeficijenta materijala što je moguće s obzirom da je došlo do promjene parametara ćelije pokazano Ritveldovim utačnjavanjem.

Tabela 9. Vrijednosti Warburgove konstante za LFP/13,4%C, LFVP(i)/10%C i LFVP(ii)/10%C.

Materijal	$\sigma_{\text{anodni pik}} / \Omega \text{ s}^{-1}$	$\sigma_{\text{katodni pik}} / \Omega \text{ s}^{-1}$
	deinterkalacija	interkalacija
LFP/13,4%C	7,96	9,07
LFVP(i)/10%C	2,18	2,14
LFVP(ii)/10%C	0,52	0,83

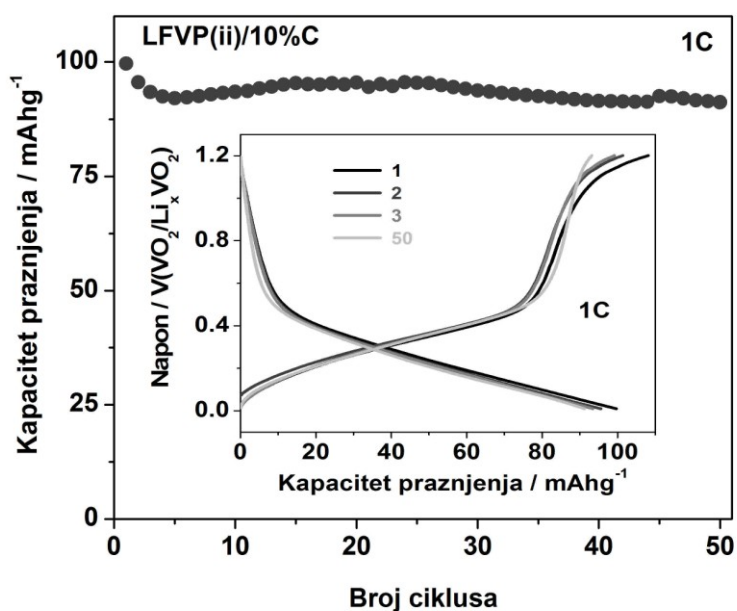
4.3.4.6. Visoko strujne performanse kompozita LFVP(ii)/10%C

Cikličnom voltametrijom i impedansnim mjerenjima je pokazano da kompozit dopiran sa ~5mol.%V pokazuje najbržu kinetiku interkalacije litijuma od ispitivanih kompozita. Između ostalog tolerantan je na vrlo visoke struje punjenja i pražnjenja. Dobro definisani pikovi, u opsegu napona u kojem ne dolazi do razlaganja vode, su očuvani i na brzinama od 150 do čak 300 mVs^{-1} (Slika 71).



Slika 71. Ciklični voltamogrami kompozita LFVP(ii)/10%C snimljeni vrlo visokim brzinama polarizacije od 100-300 mVs^{-1} u zasićenom vodenom rastvoru LiNO_3 .

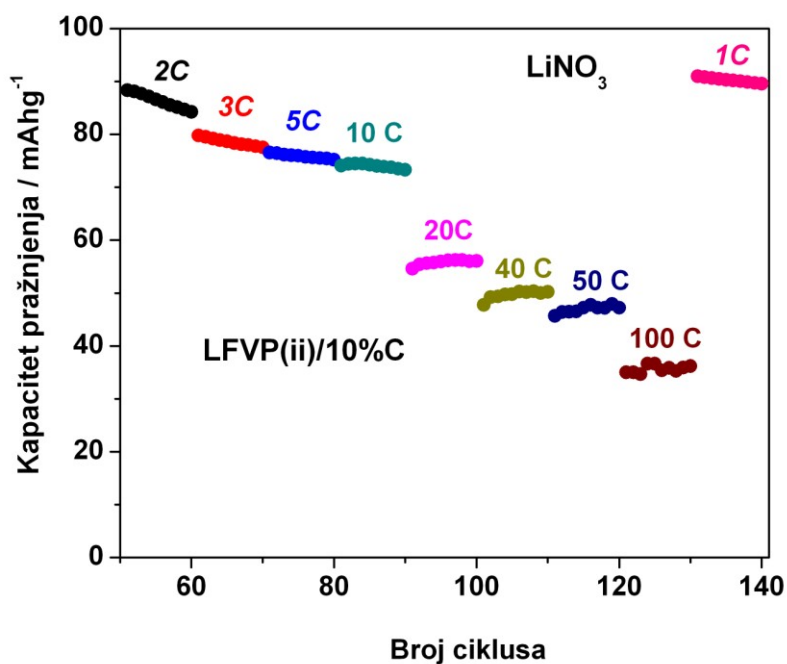
Galvanostatska mjerenja kompozita LFVP(ii)/10%C u zasićenom vodenom rastvoru LiNO_3 pri visokim strujama od 1C do 100C u opsegu napona od 0,01 do 1,2 V u odnosu na VO_2 su prikazana na slici 72 i 73. Brzina punjenja/pražnjenja je bila prvih 50 ciklusa 1C (170 mAhg^{-1}) a zatim je povećana postepeno do čak 100C (17 A/g). Krive punjenja i pražnjenja prvog, drugog, trećeg i pedesetog ciklusa i odgovarajuća promjena kapaciteta sa brojem ciklusa punjenja i pražnjenja, pri brzini cikliranja od 1C prikazana je na slici 72. Odlična reverzibilnost reakcije interkalacije/deinterkalacije litijuma se ogleda u nepromjenjenom obliku galvanostatskih krivih tokom cikliranja. Početni kapacitet pražnjenja LFVP(ii)/10%C, baziran na masi LFVP, je $99,6 \text{ mAhg}^{-1}$ pri brzini cikliranja od 1C. Poslije početnog pada kapaciteta, stabilna vrijednost kapaciteta od oko 91 mAhg^{-1} je dobijena tokom 50 ciklusa punjenja/pražnjenja.



Slika 72. Zavisnost kapaciteta od broja ciklusa punjenja/pražnjenja i odgovarajuće galvanostatske krive (umetnuta slika) LFVP(ii)/10%C u vodenom rastvoru LiNO_3 . Brzina cikliranja je 1C.

Na vrlo visokim strujama od 2, 3, 5, 10, 20, 40, 50 and 100 C (Slika 73) srednji specifični kapacitet iznosi 85, 78, 76, 74, 55, 50, 47 and 35 mAhg^{-1} , redom. Povratkom na brzinu 1C materijal zadržava prethodnu vrijednost kapaciteta koju je imao na 1C. Nedopirani kompozit LFP/13,4%C, kako je pokazano u poglavlju 4.2.4, je pokazao izuzetnu cikličnu stabilnost u vodenom elektrolitu LiNO_3 ali slabije iskorišćenje sa

stanovišta kulonskog kapaciteta pri visokim brzinama cikliranja. Dopiranje vanadijumom je omogućilo kompozitu da podnese visoke struje punjenja/pražnjenja u vodenom elektrolitičkom rastvoru. Visoke strujne performanse LFVP(ii)/10%C u zasićenom vodenom rastvoru LiNO_3 potiču od brze difuzivnosti Li^+ jona i visoke provodljivosti ovoga materijala. Zadržan visok sadržaj ugljenika sprečava njegove kako hemijske tako i elektrohemijske reakcije sa rastvorenim OH^- i O_2 vrstama u vodenom elektrolitu omogućavajući odličnu stabilnost tokom cikliranja.



Slika 73. Zavisnost kapaciteta od broja ciklusa punjenja/pražnjenja LFVP(ii)/10%C dobijena u vodenom rastvoru LiNO_3 pri različitim brzinama cikliranja u intervalu od 0,01 do 1,2 V.

4.4. Hemijski difuzioni koeficijenti litijuma

4.4.1. Čvrsti $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ redoks sistem

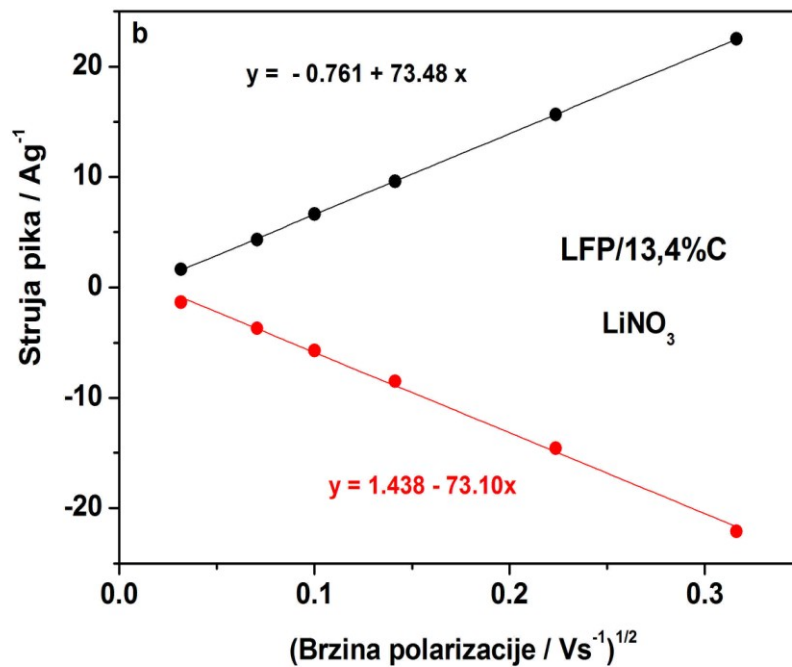
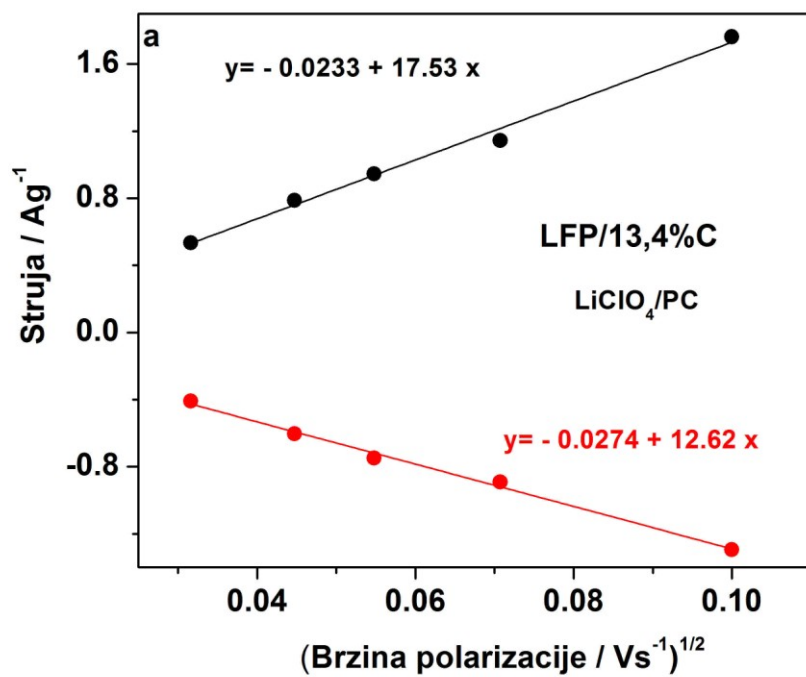
Imajući u vidu da čvrsti sistem koji interkalira litijumove jone predstavlja tanki sloj čvrste elektrode ograničen u pogledu transfera naelektrisanja i difuzione dužine, dobijeni ciklični voltamogrami kompozita LFP/13,4%C, prikazani na slici 52 (za vodeni elektrolit) i slici 61a (za organski elektrolit) su mnogo komplikovaniji za tumačenje u poređenju sa klasičnim slučajem elektroaktivnih vrsta u tečnim rastvorima. Oštar, skoro

linearni porast struje nakon postizanja reverzibilnog potencijala, sa preklapajućim rastućim djelovima CV krivih koji su slični kao u radovima [120,159] podsjećaju na voltamogram anodnog rastvaranja tankog metalnog sloja koji se odvijaju pri konstantnim aktivnostima reaktanata. Pošto fazni prelaz $\text{LiFePO}_4 \leftrightarrow \text{FePO}_4$ iz čvrstog u čvrsto stanje prati redoks procese u sistemu, anodni skan voltamograma označava fazni prelaz LiFePO_4 prema FePO_4 , dok katodni skan označava obrnut fazni prelaz FePO_4 prema LiFePO_4 . Prema Srinivasanu [250] LiFePO_4 ne može da eliminiše više od 5 mol.% Li a da ne dođe do faznog prelaza $\text{LiFePO}_4 \rightarrow \text{FePO}_4$, dok u suprotnom smjeru FePO_4 ne može da prihvati više od 5mol.% Li a da ne krene fazna transformacija $\text{FePO}_4 \rightarrow \text{LiFePO}_4$. Stoga, može se reći da ciklovoltametrijski eksperimenti se izvode pri skoro konstantim uslovima elektroaktivnih vrsta.

Mada procesi interkalacije/deinterkalacije litijuma ne fituju procese na granici metal/elektrolit koji se opisuju pomoću Randles-Sevcik jednačine, ova jednačina se često koristi u literaturi da se grubo procjeni difuzioni koeficijent litijuma elektrodnih materijala. Randles-Sevcik jednačina [1] je

$$i_p = 0,4463 \cdot \frac{F}{RT} \cdot C \cdot v^{1/2} \cdot S \cdot D^{1/2} \quad (8)$$

gdje je i_p strujni odgovor u amperima, $C=C_{\text{Li}}$ je koncentracija litijuma u mol/cm³ koja je procjenjena kao recipročna vrijednost molarne zapremine LiFePO_4 ($V_M = 44,1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) pa stoga iznosi $2,27 \times 10^{-2} \text{ mol cm}^{-3}$, S je stvarna površina u cm² koja je izložena elektrolitu, $D=D_{\text{Li}}$ je hemijski difuzioni koeficijent litijuma kroz čvrstu fazu u cm² s⁻¹ i v je brzina polarizacije u Vs⁻¹. Jednačina (8) predviđa linearnu zavisnost visine strujnog pika od kvadratnog korijena brzine polarizacije kao što je često posmatrano za litijum interkalatne procese [159, 250, 251, 225, 252]. U slučaju interkalacije litijuma u LFP/13,4%C ova linearna zavisnost je takođe potvrđena i u vodenom (Slika 74a) i u organskom elektrolitičkom rastvoru (Slika 74b). Određivanje stvarne površine elektrode olivina predstavlja problem usled prisustva ugljenika u LiFePO_4/C pa BET metoda za mjerenje specifične površine vodi do precijenjenih vrijednosti površine zbog razvijene ugljenične površine koja učestvuje u mjerenoj vrijednosti [162]. Stoga mnogi autori u ovom polju računaju specifičnu površinu koristeći srednji dijametar čestica procenjen pomoću SEM [251, 253, 254, 225]. Pretpostavljajući sferni oblik čestica i prihvatajući srednji radijus čestice $r=37,5\text{nm}$



Slika 74. Maksimumi anodnih i katodnih strujnih pikova u funkciji kvadratnog korjena brzine polarizacije za kompozit LFP/13,4%C u : a) LiClO₄/PC i b) LiNO₃.

procenjen SEM-om, specifična površina kompozita LFP/13,4%C je izračunata na osnovu jednačine $S=3r/d$, pri čemu je korišćena gustina $d=3,6 \text{ g/cm}^3$. Njena vrijednost iznosi $S=22,2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Koristeći ovu procenjenju površinu i stvarnu masu elektroaktivnog materijala LiFePO_4 koji je korišćen u eksperimentu, stvarna elektrodna površina LFP/13,4%C iznosi oko 290 cm^2 . Ubacivanjem ovih vrijednosti u Randles–Sevcik jednačinu (8) zajedno sa ostalim*, dobijaju se vrijednosti hemijskog difuzionog koeficijenta LFP/13,4%C od $D_{\text{Li,k}} \sim 1,69 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ i $D_{\text{Li,a}} \sim 8,7 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$ u slučaju organskog elektrolita i $D_{\text{Li,k}} \sim 2,89 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ i $D_{\text{Li,a}} \sim 2,91 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ u slučaju vodenog elektrolita. Difuzioni koeficijent izračunat iz jednačine pokazuje da zavisi od prirode elektrolita, što ne bi smio da bude slučaj jer je to veličina koja je karakteristika samog materijala, ukazujući na bržu kinetiku interkalacije litijuma u vodenom elektrolitu u odnosu na organski (nagib krive $I=f(v^{1/2})$ kod vodenog elektrolita je veći za faktor 3-4 puta u odnosu na organski elektrolit). Slično ponašanje je posmatrao Tarascon [255] i objasnio prisustvom SEI sloja koji nastaje na površini elektrodnog materijala u organskom elektrolitu i prouzrokuje različit transfer naelektrisanja i različitu difuziju kroz granicu elektroda/elektrolit u odnosu na vodeni elektrolit. Pored prisustva SEI filma u organskom elektrolitu, na CV strujni odgovor u organskom i vodenom elektrolitu pa i samu kinetiku interkalacije litijuma utiče i: brzina desolvatacije Li^+ jona koja je u organskom elektrolitu vjerovatno i spregnuta sa postojanjem SEI filma, različita provodljivost elektrolita, pad napona kroz elektrolit koji pored provodljivosti zavisi i od geometrije sistema. Stoga, može se zaključiti da bi se jednačina (8) i ugrubo primjenjivala za izračunavanje difuzionih koeficijenata nekog materijala, dobijena struja bi se morala normirati na vrijednosti parametara koji bi uzimao u obzir ulogu SEI filma (difuziju Li^+ jona i transfer naelektrisanja kroz njega) ako se prilikom eksperimenta koristi organski elektrolit, brzinu desolvatacije Li^+ jona u datom elektrolitu i provodljivost korišćenog elektrolita. Pad napona elektrolita uslovljen geometrijom sistema može se kompenzovati u toku snimanja cikličnih voltamograma.

Vrijednosti difuzionog koeficijenta litijuma za kompozit LFP/13,4%C izračunata na osnovu ciklične voltametrije je poređena sa vrijednostima publikovanim u drugim

* Ubacivanjem vrijednosti $S=290 \text{ cm}^2$ i nagiba $I=f(V^{1/2})$ u jednačinu ili ubacivanjem $S=22 \cdot 10^4 \text{ cm}^2/\text{g}$ i prikazanog nagiba $I=f(Ag^{-1})$ dobijaju se identične vrijednosti difuzionih koeficijenata.

radovima mjereni istim ili drugim metodama (tabela 10). Istraživanja koja se odnose na organske elektrolite su daleko mnogobrojnija u odnosu na vodene elektrolite. Trebalo bi ipak da se razmatraju zajedno pošto čvrsti olivin LiFePO_4 predstavlja dominantan difuzioni otpornik. U tabeli 10 su prikazane i vrijednosti specifične površine koje su korišćenje za računanje difuzionih koeficijenata. Kratak pregled literaturnih podataka prikazan u tabeli 10 pokazuje širok opseg razlikovanja izračunatih difuzionih koeficijenata u oblasti od $10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ do $10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Može se zaključiti da vrijednosti dobijene cikličnom voltametrijom su sistematski veće za dva do tri reda veličine od vrijednosti dobijenih ili impedansnim mjerenjima ili pulsnim metodama. Ovo važi i u slučaju određivanja difuzionih koeficijenata različitim metodama za isti aktivni materijal od strane istih autora [159]. Na primjer, Prosini [256] je galvanostatskom pulsnom metodom mjerio difuzioni koeficijent litijuma za LiFePO_4 sintetisan reakcijom u čvrstom stanju i procijenio njegovu vrijednost u opsegu od $1,8 \times 10^{-14}$ do $2,2 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ za redukovano (LiFePO_4) i oksidovano (FePO_4) stanje, redom sa minimum oko $7 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ dobijenog za molsku frakciju od 0.33. Postojanje minimuma difuzionog koeficijenta je predviđen modelom jakih privlačnih interakcija između interkalacionih vrsta i "host" matriksa (Frumkinov tip adsorpcione izoterme). Slično, Ma [186] i ostali su kulonskom titracijom odredili minimum difuzionog koeficijenta D_{Li} oko $4 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ na ravnotežnom potencijalu i vrijednost $1 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ u popuno litiranom stanju (na 3,2V u odnosu na Li^+/Li). Nasuprost tome, Franger i drugi [257] su koristeći impedansnu metodu zaključili da su vrijednosti difuzionih koeficijenta skoro konstanti (D_{Li} je oko $10^{-13} - 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ koristeći geometrijsku površinu) za sve vrijednosti molskih frakcija litijuma ($0 < x < 1$). Pored razlika difuzionih koeficijanata koje potiču usled njegovog mjerenja različitim metodama, literaturni podaci pokazuju razlike i prilikom mjerenja D_{Li} istom metodom u istom elektrolitu, na primere cikličnom voltametrijom. Gore je navedeno da se pri gruboj procjeni difuzionih koeficijenata cikličnom voltametrijom u Randlesovoj jednačini moraju uzeti u obzir faktori koji se odnose na prirodu elektrolita. Dodatno, jednačina mora uzeti u obzir i sadržaj ugljenika u kompozitima, jer brzine transfera naelektrisanja i difuzije Li^+ jona zavisi od debljine ugljeničnog sloja u kompozitu. He i drugi [225] su prilikom procjene difuzionih koeficijenata koristili u Randlesovoj jednačini koeficijent transfera naelektrisanja koji su izračunali iz zavisnosti $(E_{p,a} - E_{p,k})/2$

Tabela 10: Pregled literaturnih podataka grubo dobijenih difuzionih koeficijenata litijuma u čvrsti $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ redoks system.

Način sinteze i dobijeni produkt	Srednji radijus čestica	Specifična površina i stvarna elektrodna površina (A)	D_{Li} (cm^2/s) i metoda njegovog određivanja	Ref.
Reakcija u čvrstom stanju sa: ugljeničnim crnom: $\text{LiFePO}_4/5\%\text{C}$	8 μm	32,7 m^2/g (BET) ^a 0,208 m^2/g , A = 14,38 cm^2	$7,7 \cdot 10^{-17}$ (EIS, x=0.4) $7 \cdot 10^{-18}$ (GITT, x=0.33)	[256] 2002
Reakcija u čvrstom stanju sa razlaganjem saharoze: $\text{LiFePO}_4/5\%\text{C}$	0.5-2 μm	A = 2 cm^2 - geometrijska površina	10^{-13} - 10^{-14} (EIS)	[257] 2002
Hidrotermalni + toplotni tretman sa acetilenskim crnom: $\text{LiFePO}_4/2\%\text{C}$	200- -400 nm	16/3 m^2/g (BET) *16.3 m^2/g	$0,3$ - $2,2 \cdot 10^{-14}$ (CV)	[252] 2007
Reakcija u čvrstom stanju sa C deponovanim iz parne faze: $\text{LiFePO}_4/1,5\%\text{C}$	400 nm	A=0.000786 cm^2 (praškasta mikro elektroda)	$2 \cdot 10^{-10}$ (CV) ^b $4 \cdot 10^{-11}$ (CV)	[225] 2008
Reakcija u čvrstom stanju sa razlaganjem saharoze: $\text{LiFePO}_4/2,3\%\text{C}$	1.5 μm	20-30 m^2/g (BET) ^a 1.1 m^2/g	$9 \cdot 10^{-13}$ (CV)	[251] 2009
Reakcija u čvrstom stanju sa ugljeničnim crnom $\text{LiFePO}_4/20\%\text{C}$	1 μm	A = 100 cm^2 (SEM)	$1,3 \cdot 10^{-16}$ - $7,6 \cdot 10^{-11}$ GITT) $7 \cdot 10^{-16}$ - $2,3 \cdot 10^{-13}$ (PITT)	[258] 2010
Reakcija u čvrstom stanju sa razčaganjem saharoze: $\text{LiFePO}_4/3,16\%\text{C}$	2.45 μm	A = 1,54 cm^2 - geometrijska površina	$8.6 \cdot 10^{-11}$ (CV)	[259] 2011

Reakcija u čvrstom stanju sa razlaganjem PVA: $\text{LiFePO}_4/1,5\%\text{C}$	100 nm	^a nije naznačena ^c A=39,9 cm ²	2,4-2,8·10 ⁻¹¹ (CV) 2-2,4·10 ⁻¹³ (EIS) 10 ⁻¹¹ -10 ⁻¹⁴ (GITT)	[159] 2011
Sol gel metoda sa limunskom kiselinom: $\text{LiFePO}_4/4,5\%\text{C}$	50 nm	^a 34.52 m ² /g (BET)	4·10 ⁻¹⁶ (CITT) minimum na 3.5V	[186] 2011
Reakcija u čvrstom stanju sa acetilenskim crnom: $\text{LiFePO}_4/10\%\text{C}$	/	A=2,23 cm ² (geometrijska površina)	10 ⁻¹¹ -10 ⁻¹³ (PITT) ^b 10 ⁻¹¹ -10 ⁻¹³ (EIS) ^b	[260] 2011
Solvothermalna metoda sa razlaganjem saharoze: $\text{LiFePO}_4/13\%\text{C}$	80 nm	25 m ² /g (BET) A=1/3 (25 m ² /g)	6,77 · 10 ⁻¹⁶ (GITT) 1,8·10 ⁻¹⁵ (EIS)	[261] 2012
Sagorjevanje gela sa malonskom kiselinom: $\text{LiFePO}_4/13,4\%\text{C}$	75 nm	^a 22,2 m ² /g A=290 cm ²	~1 · 10 ⁻¹⁶ (CV) ~3 · 10 ⁻¹⁵ (CV) ^b	Ovaj rad

Skraćenice: BET-Brunauer-Emmet-Teller metoda, GITT- galvanostatska titraciona metoda, PITT-potenciostatska titraciona metoda, CITT- kulonska titracija, EIS-Elektrohemijska impedansna mjerenja, PVA-polivinilalkohol; a-vrijednost specifične površine korišćena za računanje difuzionog koeficijenta prema jednačini 8, b-vrijednosti mjerene u vodenom elektrolitu, c- racunata kao u referenci 159.

u funkciji logaritma brzine polarizacije. Dalje, izbor aktivne difuzione površine LiFePO_4 u prisustvu ugljenika predstavlja značajan izvor razlikovanja D_{Li} . Pošto jednačina (8) uključuje stvarnu površinu pomnoženu sa dva (dvije elektrodne površine izložene elektrolitu) bilo koja greška u određivanju ovih vrijednosti je pomnožena sa dva u greški određivanaj D_{Li} . Klasična BET metoda može da pokaže veću vrijednost realne specifične površine, dok s druge strane metoda bazirana na srednjem dijametru čestica može da pokaže manju vrijednost od realne specifične površine usled npr. poroznosti uzorka. Da bi prevazišli ovaj problem, neki autori koriste jednostavno geometrijsku površinu u relaciji (8) umjesto realne difuzione površine koja doprinosi visokim ali opet nereprezentativnim vrijednostima difuzionih koeficijenata [257,259,260]. Ako bi se koristila geometrijska elektrodna površina korišćena u CV mjerenjima u vodenom elektrolitu za ispitivani kompozit LFP/13,4%C umjesto stvarne dobile bi se mnogo veće vrijednosti difuzionih koeficijenata od čak $D_{\text{Li}} = 1,23 \times 10^{-10} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$.

Na osnovu pregleda difuzionih koeficijenata prikazanih u tabeli 10 može se zaključiti dva razloga visokog neslaganja difuzionih koeficijenata LiFePO_4/C prikazanih u literaturi moraju biti istaknuta:

- S jedne strane, metoda ciklične voltametrije a s druge strane impedansna metoda i pulsne tehnike ne daju iste vrijednosti difuzionih koeficijenata.
- Nemogućnost tačnog određivanja realne površine olivina u LiFePO_4/C doprinoseći velikoj greški u određivanju difuzionog koeficijenta litijuma.

Čurikov je nedavno istakao da glavne greške u određivanju difuzionog koeficijenta [258] elektrohemijskim metodama su zanemarivanje interakcija u čvrstom stanju koje vode do značajne razlike između aktivnosti i koncentracije i do ne-Nerstove interkalacione izoterme, zanemarivanje uloge SEI i nemogućnost tačnog određivanja stvarne difuzione površine aktivnog materijala. Jednačina (8) je izvedena za semi-beskonačnu difuziju kroz monofazni tečni elektrolitički rastvor pretpostavljajući konstantnu aktivnost reaktanata, dok LiFePO_4/C uključuje difuziju unutar tankog sloja čvrste faze praćenu, i vjerovatno značajno pod uticajem, čvrstim faznim prelazom koji se javlja za vrijeme promjene molske koncentracije litijuma od 0 do 1 i obrnuto.

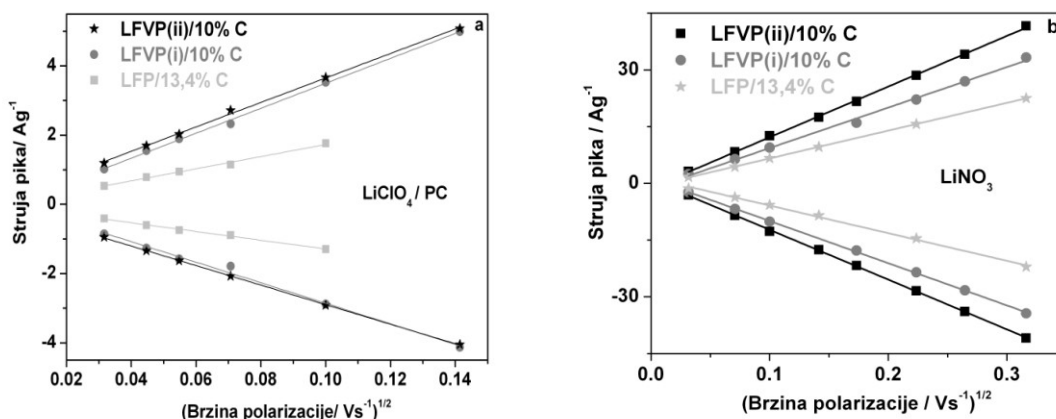
Impedansna metoda i pulsne tehnike, zahvaljujući malim ekscitacionim amplitudama ne unose značajne hemijske perturbacije u uzorak pa ne dovode do značajnije promjene površinske koncentracije litijuma (C_s) i podrazumjevaju linearnu vezu $E=f(c_s)$. Zbog toga kako oni navode su realnije u procjeni difuzionog koeficijenta. Određivanje difuzionog koeficijenta impedansnim mjerenjima u literaturi se se radi obično na osnovu jednačine:

$$D = 0,5 \cdot \left(\frac{V_M}{S \cdot F \cdot \sigma_w} \cdot \frac{dE}{dx} \right) \quad (9)$$

, gdje je V_M molarna zapremina olivina koja iznosi $44,1 \text{ cm}^3$, σ_w -Warburgova konstanta, F - Faradejeva konstanta, S - površina aktivnog materijala, a dE/dx - nagib zavisnosti elektrodnog potencijala od molske koncentracije $\text{Li}(x)$ za datu vrijednost x . Neki autori [159, 254, 224, 225] umjesto člana dE/dx koriste Nerstov faktor RT/F koji ne uzima u obzir varijacije usled interakcija u čvrstom stanju.

4.3.4.2. Čvrsti $\text{LiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{PO}_4 / \text{Fe}_{1-x}\text{V}_x\text{PO}_4$ redoks sistem

Zavisnosti gustine struje anodnog i katodnog pika cikličnih voltamograma LFVP(i)/10%C i LFVP(ii)/10%C od kvadrata korjena brzine polarizacije, u organskom i vodenom elektrolitu je linearna kao i slučaju nedopirang kompozita (Slika 75).



Slika 75. Zavisnost gustine struje pika od kvadrata korjena brzine polarizacije dobijene sa cikličnih voltamograma LFP/13,4%C i LFVP/10%C snimljenih u (a) organskom i (b) vodenom elektrolitu.

Poređenjem linearnih krivih za sva tri kompozita jasno se vidi poboljšanje kinetike u oba elektrolitička rastvora koje se slaže sa prikazanim galvanostatskim cikliranjem. Difuzioni koeficijent dopiranih kompozita LFVP/10%C su procijenjeni na isti način kao i kod nedopiranog, koristeći jednačinu 8, pretpostavljajući da se ne mijenja vrijednost specifične površine dopiranjem jer SEM ne pokazuje značajnu promjenu u veličini aglomerisanih sfernih nanočestica. Izračunate vrijednosti difuzionih koeficijenata su prikazane u tabeli 11. Ugradnja vanadijuma u strukturu olivina dovodi do povećanja difuzionog koeficijenta, kao što je pokazano i impedansnim mjerenjima, a što je u saglasnosti sa promjenom parametara ćelije prouzrokovanim procesom dopiranja.

Tabela 11: Difuzioni koeficijenti litijuma (D_{Li}) ispitivanih kompozita: LFP/13,4%C, LFVP(i)/10%C i LFVP(ii)/10%C.

Kompozit	$D_{Li,anodno} / \text{cm}^2\text{s}^{-1}$		$D_{Li,katodno} / \text{cm}^2\text{s}^{-1}$	
	LiClO ₄ /PC	LiNO ₃	LiClO ₄ /PC	LiNO ₃
LFP/13,4%C	$8,7 \times 10^{-17}$	$2,91 \times 10^{-15}$	$1,69 \times 10^{-16}$	$2,88 \times 10^{-15}$
LFVP(i)/10%C	$4,84 \times 10^{-16}$	$6,2 \times 10^{-15}$	$7,13 \times 10^{-16}$	$6,7 \times 10^{-15}$
LFVP(ii)/10%C	$4,37 \times 10^{-16}$	$9,7 \times 10^{-15}$	$6,8 \times 10^{-16}$	$9,4 \times 10^{-15}$

5. ZAKLJUČAK

U ovoj tezi su sintetisani nanostrukturni kompoziti spinelne i olivinske strukture koji su poznati da mogu da se koriste kao anodni i katodni materijali u Li-jonskim baterijama. Imajući u vidu njihovu lošu elektronsku provodljivost kao glavni problem u ograničenju njihove primjene, istraživanja su bazirana na kompozitima ovih materijala sa ugljeničnom provodnom fazom koji su ispitani sa stanovišta strukture, morfologije, kinetike interkalacije litijuma i kulonskog kapaciteta. Ispitivani kompoziti su sintetisani jednostavnim, brzim i jeftinim metodama.

Nanostrukturni kompoziti $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$, jedan sa manjim sadržajem ugljenika od 3% (LTO/3%C) a drugi sa većim sadržajem ugljenika od 33%C (LTO/33%C) su sintetisani uspješno hidrotermalnom metodom praćenom termičkim tretmanom. Kao izvor ugljenika korišćen je vulkan koji je dodavan zajedno sa polaznim reaktantima. Strukturne, morfološke i elektrohemijske karakteristike kompozita LTO/C su upoređene sa LTO uzorkom koji je sintetisan na isti način samo bez dodavanja vulkana. Pokazano je da ugljenik ne mjenja strukturu spinela LTO ali značajno utiče na veličinu kristalnog zrna, morfologiju pa samim tim i na elektrohemijsko ponašanje materijala. Rendgenostrukturna analiza je utvrdila da prisustvo ugljenika kao nukleusa za kristalizaciju LTO povećava stepen amornosti konačne spinelne faze redukujući veličinu kristalita, dok je skenirajuća elektronska mikroskopija pokazala da količina ugljenika igra značajnu ulogu u kontrolisanju morfologije i veličine kompozitnih čestica. U prvom planu, ugljenik zahvaljujući svojim nukleacionim sposobnostima indukuje formiranje sfernih nanočestica i redukuje veličinu čestica inhibirajući razvoj nanolatice i nanosfera spinela LTO. Broj tih sfernih nanočestica je vrlo mali kod kompozita LTO/3%C, dok je njihov broj veoma dominantan kod kompozita LTO/33%C. Dalje, ugljenik doprinosi značajno povećanju električne provodljivosti spinela. Kompozit LTO/33%C je pokazao najbolju i vrlo visoku provodljivost od 2 Scm^{-1} (mnogo veću od 10^{-8} S/cm koja je dobijena za čisti LTO), zahvaljujući ne samo visokom sadržaju ugljenika nego i veoma bliskom kontaktu čestica LTO i vulkana ostvarenog u hidrotermalnim uslovima. Imajući u vidu najbolju elektronsku provodljivost i najveći stepen sfernih nanočestica koji redukuju put Li^+ jonima očekivala se i najbrža kinetika interkalacije litijuma kod kompozita LTO/33%C u

odnosu na LTO i LTO/3%C. To je i potvrđeno elektrohemijskim metodama. Cikličnom voltametrijom u 1M LiClO₄/PC elektrolitičkom rastvoru je pokazano da kompozit sa najvećim sadržajem ugljenika LTO/33%C ima najbolje elektrohemijsko ponašanje dok je galvanostatskim eksperimentima pokazano da kompozit LTO/33%C osim što posjeduje najbolje elektrohemijske karakteristike može da podnese i vrlo visoke struje punjenja/pražnjenja isporučujući kapacitete od 150 mAhg⁻¹ pri brzinama punjenja i pražnjenja od čak 10C. Razlog tome je prije svega visoka elektronska provodljivost kompozita ali i dobijena mikro/nanostruktura koja obezbjeđuje stabilne kapacitete na visokim strujama punjenja i pražnjenja. Formiranje sfernih visoko provodnih nanočestica kompozita redukuje put Li⁺ jonima kroz čvrsti materijal značajno ubrzavajući kinetiku elektrohemijske reakcije dok mikrosfere čija je površina prekrivena nerazvijenim laticama i nanoravnima, koje su homogeno rapoređene između aglomerisanih sfernih nanočestica, obezbjeđuje dobru cikličnost kompozita sprečavajući aglomeraciju sfernih nanočestica tokom punjenja i pražnjenja koja bi prouzrokovala pad kapaciteta. Dobijeni rezultati ukazuju da hidrotermalna sinteza kompozita LTO/33%C može biti vrlo obećavajuća metoda za sintezu anodnih materijala sledeće generacije litijum-jonskih baterija.

Kompoziti olivina LiFePO₄ i "in situ" formiranog ugljenika sintetisani su sagorjevanjem glicin-nitratnog gela uz prisustvo malonske kiseline praćenog termičkim tretmanom na 400°C (3h) i 750°C (6h) u redukcionoj atmosferi Ar/5%H₂. Variranjem sadržaja glicina prema nitratima od 1,2:1, 1,6:1 i 2:1 dobijeni su kompoziti sa različitim sadržajem ugljenika: LiFePO₄/2,8%C (LFP/2,8%C), LiFePO₄/5,3%C (LFP/5,3%C) i LiFePO₄/13,4%C (LFP/13,4%C), redom. Pokazano je da odnos glicina prema nitratima ne utiče na strukturu olivina ali značajno utiče na fazni sastav, poroznost strukture i elektrohemijske karakteristike kompozita. Rendgenostrukturnom analizom je pokazano da je jedino kompozit LFP/13,4%C jednofazni uzorak strukture olivina. Kompoziti sa manjim sadržajem glicina pored olivin faze sadrže i Fe₂P kao sekundarnu fazu koja je nastala usled redukcione atmosfere gasa na visokoj temperaturi. Skenirajuća elektronska mikroskopska analiza je pokazala da sa porastom sadržaja glicina mikronski aglomerati LFP/C postaju suptilniji i porozniji što je posledica veće količine oslobođenih gasova. Iako ima najveći sadržaj ugljenika koji usporava difuziju litijuma, LFP/13,4%C je pokazao najbolje elektrohemijske karakteristike što je korelisano sa posmatranim faznim

sastavom i poroznošću materijala. Usled odsustva Fe_2P faze kod LFP/13,4%C, naročito u većoj količini kao kod LFP/5,3%C ne dolazi do blokade jednodimenzionalnog kanala kroz koji difunduju litijumovi joni dok najveći stepen poroznosti ovoga kompozita u odnosu na LFP/2,8%C i LFP/5,3%C doprinosi lakšem prodiranju elektrolita do čestica olivina. Dodatno, najveći stepen poroznosti i najveći sadržaj ugljenika kod kompozita LFP/13,4%C doprinosi i manjem stepenu aglomeracije čestica u odnosu na druga dva ispitivana kompozita. Vrijednosti početnih kapaciteta pražnjenja kompozita LFP/13,4%C, LFP/5,3%C i LFP/2,8%C u 1M LiClO_4/PC elektrolitu, pri brzini cikliranja od C/3, iznose $130,85 \text{ mAhg}^{-1}$, $112,9 \text{ mAhg}^{-1}$ i $103,39 \text{ mAhg}^{-1}$ a poslije 50 ciklusa punjenja i pražnjenja $133,4 \text{ mAhg}^{-1}$, $100,5 \text{ mAhg}^{-1}$ i $98,37 \text{ mAhg}^{-1}$, redom. Poroznost strukture ugljenika vjerovatno omogućava prodiranje elektrolita pa debljina ugljeničnog sloja kompozita LFP/13,4%C na sporijim brzinama ne utiče puno na kinetiku interkalacije litijuma jer litijumovi joni pri sporijim brzinama imaju vremena da prodifunduju kroz porozni ugljenični sloj iako je veće debljine. Međutim, visok sadržaj ugljenika doprinosi lošijoj kinetici na visokim strujama punjenja/pražnjenja što se ogleda u većem padu kapaciteta u odnosu na sporije brzine. Naime, pri vrlo sporim brzinama punjenja i pražnjenja od C/10 postignuto je iskorišćenje aktivnog materijala kompozita LFP/13,4%C koje odgovara teorijskom kapacitetu LiFePO_4 (170 mAhg^{-1}) dok je vrijednost kulonskog kapaciteta pri brzini punjenja i pražnjenja od 1C oko 109 mAhg^{-1} . Znači, visok sadržaj ugljenika ne omogućava superiorne visoko strujne performanse kompozita u organskom elektrolitu ali se pokazao kao izuzetno poželjan u vodenom elektrolitu jer štiti olivin čestice od napada rastvorenih vrsta u elektrolitu. Na taj način je ostvareno odlično očuvanje kapaciteta tokom punjenja/pražnjenja kompozita LFP/13,4%C u vodenom elektrolitičkom rastvoru što je jedan od glavnih problema u razvoju vodenih litijum-jonskih baterija. Polazni kapacitet LFP/13,4%C u zasićenom vodenom rastvoru LiNO_3 dobijen galvanostatskim cikliranjem pri brzini punjenja i pražnjenja od C/3 iznosio je oko 106 mAhg^{-1} što je dosta dobro iskorišćenje za vodene elektrolite a zabilježen je pad kapaciteta od samo 6% poslije 50 ciklusa punjenja/pražnjenja.

S obzirom da se molski odnos glicina:nitrati = 2 pokazao kao najbolji za postizanje najboljeg elektrohemijskog ponašanja kompozita LFP/C, pri datom odnosu sintetisan je vanadijumom dopiran kompozit LiFePO_4/C . Dopirane koncentracije

vanadijuma su bile 3mol.% i 5mol.% u cilju dobijanja željenog stehiometrijskog sastava $\text{LiFe}_{0,97}\text{V}_{0,03}\text{PO}_4$ (LFVP(i)/10%C) i $\text{LiFe}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{PO}_4$ (LFVP(ii)/10%C). Rezultati Ritveldovog utačnjavanja su pokazali da se dopiranjem vanadijumom smanjila zapremina elementarne ćelije olivin faze što je ukazalo da se vanadjum uspješno ugradio u kristalnu rešetku olivina i to na pozicije Fe u koncentracijama koje su približne očekivanim. Sa porastom koncentracije vanadijuma došlo je do pojave i rasta količine Fe_2P faze. U dopiranim kompozitima ne dolazi do mikronaprezanja kao kod nedopiranog kompozita, ukazujući da joni vanadijuma stabilizuju strukturu olivina. Ugradnjom vanadijuma u LiFePO_4/C postignut je porast i jonske i elektronske provodljivosti kompozita. Naime, sa porastom koncentracije vanadijuma dužina veza Li-O se povećava što čini mnogo efikasniju difuziju Li^+ jona kroz materijal i raste elektronska provodljivost koja je posledica ili prisustva Fe_2P faze i/ili jona vanadijuma. Kao posledica pomenutih karakteristika nastalih procesom dopiranja, bez obzira što je nastala Fe_2P faza koja može da blokira difuziju Li^+ jona, došlo je do poboljšanja elektrohemijskog ponašanja dopiranog kompozita LFVP/10%C u odnosu na nedopirani LFP/13,4%C i u organskom i u vodenom elektrolitičkom rastvoru. U literaturi je poznato da proces dopiranja LiFePO_4/C sa vanadijumom poboljšava njegove elektrohemijske karakteristike u organskom elektrolitičkom rastvoru ali slično ponašanje nije pokazano za vodene elektrolitičke rastvore. Cikličnom voltametrijom i impedansnim mjerenjima u zasićenom vodenom rastvoru LiNO_3 je pokazano da dolazi do porasta difuzionog koeficijenta olivina sa porastom koncentracije vanadijuma. Imajući u vidu da je mnogo sporiji proces difuzije u odnosu na elektronsku provodljivost, smatra se da je poboljšanje difuzije Li odgovorno za poboljšanje elektrohemijske aktivnosti dopiranog kompozita. Inače, galvanostatskim mjerenjima je pokazano da kompozit LFVP(ii)/10%C pokazuje izuzetno dobre visoko strujne performanse u vodenom elektrolitu podnoseći veoma visoke brzine punjenja/pražnjenja od čak 100C.

Hemijski difuzioni koeficijenti $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ redoks sistema prilikom punjenja i pražnjenja su procenjeni cikličnom voltametrijom i upoređeni sa literaturnim podacima. Zaključeno je da postoji veliko odstupanje u određivanju difuzionih koeficijenata koristeći različite elektrohemijske metode za isti materijal što je posledica različitih perturbacija datog čvrstog sistema različitim elektrohemijskim metodama.

Odstupanja se javljaju takođe i u okviru određivanja difuzionog koeficijenta različito sintetisanih kompozita LiFePO_4/C pomoću iste elektrohemijske metode (npr. ciklične voltametrije) usled nemogućnosti da se tačno odredi specifična površina kompozita i neuzimanje u obzir parametara u Randlesovoj jednačini koji bi uzeli u obzir prirodu korišćenog elektrolita (ulogu SEI sloja) i količinu ugljenika koji utiču na različitost transfera naelektrisanja i difuziju litijuma.

6. LITERATURA

- [1] S. Mentus, Elektrohemija, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, II izdanje, Beograd, 2001.
- [2] M. Winter, R.J. Brodd, *Chem. Rev.*, 104 (2004) 4245-4269.
- [3] R.M. Dell, D.A.J. Rand, Understanding batteries, The Royal Society of Chemistry, 2001.
- [4] D. Linden, T.B. Reddy, Handbook of batteries, Third edition, McGraw-Hill, 2001.
- [5] K. Brandt, *Solid State Ionics*, 69 (1994) 173-183.
- [6] T. Ohzuku, R. J. Brodd, *J. Power Sources*, 174 (2007) 449-456.
- [7] J.-M. Tarascon, M. Armand, *Nature*, 414 (2001) 359-367.
- [8] M. S. Whittingham, *J. Solid-State Chem.*, 29 (1979) 303-310.
- [9] K. Hu, *Chem. Rev.*, 104 (2004) 4303-4417.
- [10] M. M. Thackeray, *Prog. Solids. Chem.*, 25 (1997) 1-71.
- [11] B. Scrosati, J. Garche, *J. Power Sources*, 195 (2010) 2419-2430.
- [12] M. Yoshio, H. Wang and K. Fukuda, *Angew. Chem.*, 115, 2003, 4335-4338.
- [13] M. Yoshio, H. Wang, K. Fukuda, T. Umeno, T. Abe, Z. Ogumi, *J. Mater. Chem.*, 14 (2004) 1754-1758.
- [14] G.-N. Zhu, Y.-G. Wang, Y.-Y. Xia, *Energy Environ. Sci.*, 5 (2012) 6652-6667.
- [15] M. Broussely, G. Archdale, *J. Power Sources*, 136 (2004) 386-394.
- [16] G.R. Goward, Physical Characterization of Tin Composite Oxides and Related Anode Materials For Lithium-ion batteries , Waterloo, Ontario, Canada 1999.
- [17] L.-J.Xue, Y.-F.Xu, L.Huang, F.-S. Ke, Y. He, Y.-X. Wang, G.-Z. Wei, J.-T.Li, S.-G. Sun, *Electrochim. Acta*, 56 (2011) 5979-5987.

- [18] Y. Zheng, J. Yang, J. Wang, Y. N. Li, *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 5863-5867.
- [19] Y.Hwa, W.-S. Kim, S.-H. Hong, H.-J. Sohn, *Electrochim. Acta*, 71 (2012) 201-205.
- [20] C. Jiang, J. Zhang, *J. Mater. Sci. Technol.*, 29 (2013) 97-122.
- [21] S. W. Oh, S.-H. Park, Y.-K. Sun, *J. Power Sources*, 161 (2006) 1314-1318.
- [22] F. Wu, X. Li, Z. Wang, H. Guo, L. Wu, X. Xiong, X. Wang, *J. Alloys Compd.*, 509 (2011) 3711-3715.
- [23] J. Chen, L. Yang, Y. Tang, *J. Power Sources*, 195 (2010) 6893-6896.
- [24] D. Wang, D. Choi, Z. Yang, V. V. Viswanathan, Z. Nie, C. Wang, Y. Song, J.-G. Zhang, J. Liu, *Chem. Mater.*, 20 (2008) 3435-3442.
- [25] T. Ohzuku, A. Ueda, N. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.*, 142 (1995) 1431-1435.
- [26] K. M. Colbow, J.R. Dahn, R.R. Haering, *J. Power Sources*, 26 (1989) 397-402.
- [27] T.-F. Yi, L.-J. Jiang, J. Shu, C.-B. Yue, R.-S. Zhu, H.-B. Qiao, *J. Phys. Chem. Solid*, 71 (2010) 1236-1242.
- [28] M. Wilkening, R. Amade, W. Iwaniak, P. Heitjans, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9 (2007) 1239-1246.
- [29] S. Scharner, W. Weppner, P. S. Beurmann, *J. Electrochem. Soc.*, 146 (1999) 857-861.
- [30] H. Ge, N. Li, D. Li, C. Dai, D. Wang, *J. Phys. Chem. C Lett.*, 113 (2009) 6324-6326.
- [31] M. Wagemaker, D. R. Simon, E. M. Kelder, J. Schoonman, C. Ringpfeil, U. Haake, D. Lutzenkirchen-Hecht, R. Frahm, F. M. Mulder, *Adv. Mater.*, 18 (2006) 3169-3173.
- [32] X. Lu, L. Zhao, X. He, R. Xiao, L. Gu, Y.-S. Hu, H. Li, Z. Wang, X. Duan, L. Chen, J. Maier, Y. Ikuhara, *Adv. Mater.*, 24 (2012) 3233-3238.
- [33] M. Wagemaker, E. R.H. Eck, A.P.M. Kentgens, F.F. Mulder, *J. Phys. Chem. B*, 113 (2009) 224-230.

- [34] M. Wilkening, W. Iwaniak, J. Heine, V. Epp, A. Kleinert, M. Behrens, G. Nussl, W. Bensch, P. Heitjans, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9 (2007) 6199–6202.
- [35] X.L. Yao, S. Xie, H.Q. Nian, C.H. Chen, *J. Alloys Compd.*, 465 (2008) 375–379.
- [36] K.-C. Hsiao, S.-C. Liao, J.-M. Chen, *Electrochim. Acta*, 53 (2008) 7242–7247.
- [37] G. G. Amatucci, F. Badway, A.D. Pasquier, T. Zheng, *J. Electrochem. Soc.*, 148 (2001) A930-A939.
- [38] G.J. Wang, J. Gao, L.J. Fu, N.H. Zhao, Y. P. Wu, T. Takamura, *J. Power Sources*, 174 (2007) 1109-1112.
- [39] Z. Lin, X. Hu, Y. Huai, L. Liu, Z. Deng, J. Suo, *Solid State Ionics*, 181 (2010) 412-415.
- [40] X. Hu, Z. Lin, K. Yang, Z. Deng, J. Suo, *J. Alloys Compd.*, 506 (2010) 160-166.
- [41] T. Yuan, R. Cai, Z. Shao, *J. Phys. Chem. C*, 115 (2011) 4943-4952.
- [42] G. Q. Liu, L. Wen, G.Y. Liu, Q.Y. Wu, H.Z. Luo, B.Y. Ma, Y.W. Tian, *J. Alloys Compd.*, 509 (2011) 6427-6432.
- [43] Y. Hao, Q. Lai, D. Liu, Z. Xu, X. Ji, *Mater. Chem. Phys.*, 94 (2005) 382-387.
- [44] Y.-J. Hao, Q.-Y. Lai, J.-Z. Lu, H.-L. Wang, Y.-D. Chen, X.-Y. Ji, *J. Power Sources*, 158 (2006) 1358–1364.
- [45] C.-M. Shen, X.-G. Zhang, Y.-K. Zhou, H.-L. Li, *Mater. Chem. Phys.*, 78 (2002) 437-441.
- [46] A. Mahmoud, J. M. Amarilla, K. Lasri, I. Saadoune, *Electrochim. Acta*, 93 (2013) 163-172.
- [47] T. Yuan, K. Wang, R. Cai, R. Ran, Z. Shao, *J. Alloys Compd.*, 477 (2009) 665–672.
- [48] A. S. Prakash, P. Manikandan, K. Ramesha, M. Sathiya, J. M. Tarascon, A. K. Shukla, *Chem. Mater.*, 22 (2010) 2857-2863.

- [49] D. Fattakhova, P. Krtitz, *J. Electrochem. Soc.*, 149 (2002) A1224-A1229.
- [50] J. Li, Z. Tang, Z. Zhang, *Electrochem. Commun.*, 7 (2005) 894-899.
- [51] Y. F. Tang, L. Yang, Z. Qiu, J. S. Huang, *Electrochem. Commun.*, 10 (2008) 1513-1516.
- [52] Y. Tang, L. Yang, S. Fang, Z. Qiu, *Electrochim. Acta*, 54 (2009) 6244-6249.
- [53] J. Chen, L. Yang, S. Fang, Y. Tang, *Electrochim. Acta*, 55 (2010) 6596–6600.
- [54] Y. Tang, L. Yang, Z. Qiu, J. Huang, *J. Mater. Chem.*, 19 (2009) 5980-5984.
- [55] L. Shen, C. Yuan, H. Luo, X. Zhang, K. Xu, Y. Xia, *J. Mater. Chem.*, 20 (2010) 6998–7004.
- [56] N. Li, T. Mei, Y. Zhu, L. Wang, J. Liang, X. Zhang, Y. Qian, K. Tang, *Cryst. Eng. Comm.*, 14 (2012) 6435-6440.
- [57] S.-L. Chou, J.-Z. Wang, H.-K. Liu, S.-X. Dou, *J. Phys. Chem. C*, 115 (2011) 16220-16227.
- [58] P. Bruce, B. Scrosati, J.M. Tarascon, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47 (2008) 2930-2946.
- [59] C. Jiang, M. Ichihara, I. Honma, H. Zhou, *Electrochimic. Acta*, 52 (2007) 6470-6475.
- [60] L. Cheng, H.-J. Liu, J.-J. Zhang, H.-M. Xiong, Y.-Y. Xia, *J. Electrochem. Soc.*, 153 (2006) A1472-A1477.
- [61] D.K. Lee, H.-W. Shim, J.S. An, C.M. Cho, I.S. Cho, K.S. Hong, D.W. Kim, *Nanoscale Res. Lett.*, 5 (2010) 1585–1589.
- [62] Y. Bai, F. Wang, F. Wu, C. Wu, L. Bao, *Electrochim. Acta*, 54 (2008) 322-327.
- [63] J. Li, Y.-L. Jin, X.-G. Zhang, H. Yang, *Solid State Ionics*, 178 (2007) 1590–1594.
- [64] E. M. Sorensen, S. J. Barry, H. K Jung, J. R. Rondinelli, J. T. Vaughey and K. R. Poeppelmeier, *Chem. Mater.*, 18 (2006) 482-489.

- [65] Y.-S. Lin, J.-G. Duh, *J. Power Sources*, 196 (2011) 10698-10703.
- [66] C. Jiang, Y. Zhou, I. Honma, T. Kudo, H. Zhou, *J Power Sources*, 166 (2007) 514-518.
- [67] A.-M. Cao, J.-S. Hu, H.-P. Liang, L.-J. Wan, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44 (2005) 4391-4395.
- [68] J. Liu, W. Liu, Y. Wan, S. Ji, J. Wang, Y. Zhou, *RSC Advances*, 2 (2012) 10470-10474.
- [69] S. C. Lee, S.M. Lee, J. W. Lee, J.B. Lee, S. S. Han, H. C. Lee, H. J. Kim, *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009) 18420–18423.
- [70] Y. –S. Lin, M.-C. Tsai, J.-G. Duh, *J Power Sources*, 214 (2012) 314-318.
- [71] Y.G. Guo, J.-S. Hu, L.-J. Wan, *Adv. Mater.*, 20 (2008) 2878–2887.
- [72] M. Sugita, M. Tsuji, M. Abe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 63 (1990) 1978-1984.
- [73] B.E. Yoldas, *J. Mater. Sci.*, 21 (1986) 1087-1092.
- [74] L. Cheng, X.-L. Li, H.-J. Liu, H.-M. Xiong, P.-W. Zhang, Y.-Y. Xia, *J. Electrochem. Soc.*, 154 (2007) A692-A697.
- [75] L. Cheng, J. Yan, G.-N. Zhu, J.-Y. Luo, C.-X. Wang, Y.-Y. Xia, *J. Mater. Chem.*, 20 (2010) 595-602.
- [76] Y. Wang, H. Liu, K. Wang, H. Eiji, Y. Wang, H. Zhou, *J. Mater. Chem.*, 19 (2009) 6789-6795.
- [77] X. Hu, Z. Lin, K. Yang, Y. Huai, Z. Deng, *Electrochim. Acta*, 56 (2011) 5046-5053.
- [78] C. H. Chen, J. T. Vaughey, A. N. Jansen, D. W. Dees, A. J. Kahaian, T. Goacher and M. M. Thackeray, *J. Electrochem. Soc.*, 148 (2001) A102-A104.
- [79] G.-N. Zhu, C.-X. Wang, Y.-Y. Xia, *J. Electrochem. Soc*, 148 (2001) A102-A104.

- [80] G. N. Zhu, H. J. Liu, J. H. Zhuang, C. X. Wang, Y. G. Wang, Y. Y. Xia, *Energy Environ. Sci.*, 4 (2011) 4016.
- [81] J. Huang, Z. Jiang, *Electrochim. Acta*, 53 (2008) 7756-7759.
- [82] L. Shen, C. Yuan, H. Luo, X. Zhang, K. Xu, F. Zhang, *J. Mater. Chem.*, 21 (2011) 761-767.
- [83] N. Zhu, W. Liu, M. Xue, Z. Xie, D. Zhao, M. Zhang, J. Chen, T. Cao, *Electrochim. Acta*, 55 (2010) 5813-5818.
- [84] L. Shen, C. Yuan, H. Luo, X. Zhang, S. Yang, X. Lu, *Nanoscale*, 3 (2011) 572-574.
- [85] M. S. Whittingham, *Chem. Rev.*, 104 (2004) 4271-4301.
- [86] Y. Xia, Development of Low Cost Cathode Materials for Lithium-ion Batteries, Department of Energy and Materials Science Graduate School of Science and engineering Saga University, March 2008.
- [87] N. N. Sinha, N. Munichandraiah, *J. In. Inst. Sci.*, 89 (2009) 381-392.
- [88] O. Toprakci, H.A.K. Toprakci, L. Ji, X. Zhang, *Kona Powder and Particle Journal*, 28 (2010) 50-73.
- [89] A.K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1997) 1188-1194.
- [90] A.K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, C. Masquelier, S. Okada, J.B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1997) 1609-1613.
- [91] A. Yamada, S. C. Chung, K. Hinokuma, *J. Electrochem. Soc.*, 148 (2001) A224-A229.
- [92] J. Wang, X. Sun, *Energy Environ. Sci.*, 5 (2012) 5163-5185.
- [93] S.-Y. Chung, J. T. Bloking, Y.-M. Chiang, *Nature Mat.*, 1 (2002) 123-128.

- [94] S. Levasseur, M. Ménétrier, E. Suard, C. Delmas, *Solid State Ionics*, 128 (2000) 11-24.
- [95] J. Molenda, P. Wilk, J. Marzec, *Solid State Ionics*, 146 (2002) 73-79.
- [96] K. Swierczek, J. Marzec, M. Marzec, J. Molenda, *Solid State Ionics*, 157 (2003) 89-93.
- [97] G.-A. Nazri, Lithium Batteries Science and Technology, General Motors Research and Development Center Warren, Michigan, U.S.A.
- [98] D. Jugović, D. Uskoković, *J. Power Sources*, 190 (2009) 538-544.
- [99] L.-X. Yuan, Z.-H. Wang, W.-X. Zhang, X.-L. Hu, J.-T. Chen, Y.-H. Huang, J.B. Goodenough, *Energy Environ. Sci.*, 4 (2011) 269–284.
- [100] D. Morgan, A. V. Ven, G. Ceder, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 7 (2004) A30-A32.
- [101] M. S. Islam, D.J. Driscoll, C.A.J. Fisher, P.R. Slater, *Chem. Mater.*, 17 (2005) 5085-5092.
- [102] S. Yang, Y. Song, P. Zavalij, M. S. Whittingham, *Electrochem. Commun.*, 4 (2002) 239-244.
- [103] S.Y. Chung, S.Y. Choi, T. Yamamoto, Y. Ikuhara, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48 (2009) 543-546.
- [104] A. S. Andersson, B. Kalska, L. Häggström, J.O.Thomas, *Solid State Ionics*, 130 (2000) 41-52.
- [105] S. Okada, T. Yamamoto, Y. Okazaki, J. Yamaki, M. Tokunaga, T. Nishida, *J. Power Sources*, 146 (2005) 570-574.
- [106] M. Minakshi, *Electrochim. Acta*, 55 (2010) 9174-9178.
- [107] W.-J. Zhang, *J. Power Sources*, 196 (2011) 2962-2970.

- [108] S. Yang, Y. Song, K. Ngala, P. Y. Zavalij, M.S. Whittingham, *J. Power Sources* 119-121 (2003) 239–246.
- [109] S. Franger, F. L. Cras, C. Bourbon, H. Rouault, *J. Power Sources*, 119-121 (2003) 252–257.
- [110] H. Chen, Y. Chen, W. Gong, K. Xiang, B. Sun, J. Liu, *Mater. Lett.*, 65 (2011) 559-561.
- [111] M. Takahashi, S. Tobishima, K. Takei, Y. Sakurai, *J. Power Sources*, 97-98 (2001) 508–511.
- [112] M. Koltypin, D. Aurbach, L. Nazar, B. Ellis, *J. Power Sources*, 174 (2007) 1241–1250.
- [113] J. Barker, M.Y. Saidi, J.L. Swoyer, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 6 (2003) A53-A55.
- [114] C.H. Mi, G.S. Cao, X.B. Zhao, *Mater. Lett.*, 59 (2005) 127-130.
- [115] B. Q. Zhu, X. H. Li, Z.X. Wang, H.J. Guo, *Mater. Chem. Phys.*, 98 (2006) 373–376.
- [116] N. Ravet, M. Gauthier, K. Zaghib, J.B. Goodenough, A. Mauger, F. Gendron, C.M. Julien, *Chem. Mater.*, 19 (2007) 2595–2602.
- [117] S. Yang, P. Zavalij, M.S. Whittingham, *Electrochem. Commun.*, 3 (2001) 505-508.
- [118] J. Chen, M.S. Whittingham, *Electrochem. Commun.*, 8 (2006) 855-858.
- [119] J.C. Zheng, X.H. Li, Z.X. Wang, H.J. Guo, S.Y. Zhou, *J. Power Sources*, 184 (2008) 574-577.
- [120] W. Peng, L. Jiao, H. Gao, Z. Qi, Q. Wang, H. Du, Y. Si, Y. Wang, H. Yuan, *J. Power Sources*, 196 (2011) 2841–2847.
- [121] B. Jin, H.B. Gu, *Solid State Ionics*, 178 (2008) 1907–1914.
- [122] Z. Xu, L. Xu, Q. Lai, X. Ji, *Mater. Res. Bull.*, 42 (2007) 883–891.

- [123] R. Dominko, M. Bele, M. Gaberscek, M. Remskar, D. Hanzel, J.M. Goupil, S. Pejovnik, J. Jamnik, *J. Power Sources*, 153 (2006) 274–280.
- [124] D. Jugović, M. Mitrić, M. Kuzmanović, N. Cvjetičanin, S. Škapin, B. Cekić, V. Ivanovski, D. Uskoković, *J Power Sources*, 196 (2011) 4613–4618.
- [125] Y.-M. Chiang, A.S. Gozdz, M.W. Payne, Nanoscale ion storage materials, United States Patent Application Publication US 2007/0190418 A1, International Publication Number WO 2008/109209 A2 (2008).
- [126] M.M. Saidi, H. Huang, Alkali-iron-cobalt phosphates and related electrode active material, US Patent No. 7422823 (2008).
- [127] K. Dokko, S. Koizumi, H. Nakano, K. Kanamura, *J. Mater. Chem.*, 17 (2007) 4803–4810.
- [128] B. Ellis, W.H. Kan, W.R. M. Makahnouk, L.F. Nazar, *J. Mater. Chem.*, 17 (2007) 3248–3254.
- [129] J. Ni, M. Morishita, Y. Kawabe, M. Watada, N. Takeichi, T. Sakai, *J. Power Sources*, 195 (2010) 2877–2882.
- [130] T. Muraliganth, A.V. Murugan, A. Manthiram, *J. Mater. Chem.*, 18 (2008) 5661–5668.
- [131] A.V. Murugan, T. Muraliganth, P.J. Ferreira, A. Manthiram, *Inorg. Chem.*, 48 (2009) 946–952.
- [132] J. Zheng, X. Li, Z. Wang, H. Guo, S. Zhou, *J. Power Sources*, 184 (2008) 574–577.
- [133] G. Arnold, J. Garche, R. Hemmer, S. Ströbele, C. Vogler, M. Wohlfahrt-Mehrens, *J. Power Sources*, 119–121 (2003) 247–251.
- [134] R. Dominko, M. Bele, J.-M. Goupil, M. Gaberscek, D. Hanzel, I. Arcon, J. Jamnik, *Chem. Mater.*, 19 (2007) 2960–2969.

- [135] R. Dominko, J.-M. Goupil, M. Bele, M. Gaberscek, M. Remskar, D. Hanzel, J. Jamnik, *J. Electrochem. Soc.*, 152 (2005) A858-A863.
- [136] K.-F. Hsu, S.-Y. Tsay, B.-J. Hwang, *J. Mater Chem.*, 14 (2004) 2690-2695.
- [137] J. S. Yang, J. J. Xu, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 7 (2004) A515–A518.
- [138] J. K. Kim, J.W. Choi, G. S., Chauhan, J. H. Ahn, G.-C. Hwang, J. -B. Choi, H.-J. Ahn, C Ahn, *Electrochim. Acta*, 53 (2008) 8258-8264.
- [139] Y. Lin, M.X. Gao, D. Zhu, Y.F. Liu, H.G. Pan, *J. Power Sources*, 184 (2008) 444–448.
- [140] J.C. Toniolo, M.D. Lima, A.S. Takimi, C.P. Bergmann, *Mater. Res. Bull.*, 40 (2005) 561–571.
- [141] S. R. Nair, R.D. Purohit, A.K. Tyagi, P.K. Sinha, B.P. Sharma, *Mater. Res. Bull.*, 43 (2008) 1573-1582.
- [142] H. Palneedi, V. Mangam, S. Das, K. Das, *J Alloys Compd.*, 509 (2011) 9912– 9918.
- [143] C. Julien, S.S. Michael, S. Ziolkiewicz, *Int. J. Inorg. Mater.*, 1 (1999) 29–37.
- [144] S. Patoux, M. Doeff, *Electrochem. Commun.*, 6 (2004) 767–772.
- [145] Y. Zhang, H.-C. Shin, J. Dong, M. Liu, *Solid State Ionics*, 171 (2004) 25-31.
- [146] N. Cvjetićanin, I. Stojković, M. Mitrić, S. Mentus, *J. Power Sources*, 174 (2007) 1117–1120.
- [147] N. Kalaiselvi, A. Manthiram, *J. Power Sources*, 195 (2010) 2894–2899.
- [148] B. Zhao, X. Yu, R. Cai, R. Ran, H. Wang, Z. Shao, *J. Mater. Chem.*, 22 (2012) 2900-2907.
- [149] D. H. Kim, J. Kim, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 9 (2006) A439-A442.
- [150] H. Shang, W. Chu, J. Cheng, F. Pan, D. Cheng, D. Xia, W. Wang, Z. Wu, *J. Mater. Chem. A*, doi: 10.1039/c0xx00000x.

- [151] C.G. Son, H.M. Yang, G.W. Lee, A.R. Cho, V. Aravindan, H.S. Kim, W.S. Kim, Y.S. Lee, *J. Alloys Compd.*, 509 (2011) 1279-1284.
- [152] H. Liu, C. Li, H.P. Zhang, L.J. Fu, Y.P. Wu, H.Q. Wu, *J. Power Sources*, 159 (2006) 717–720.
- [153] G.T.-K.Fey, Y.-G. Chen, H. –M. Kao, *J. Power Sources*, 189 (2009) 169-178.
- [154] S.S. Zhang, J.L. Allen, K. Xu, T.R. Jow, *J. Power Sources*, 147 (2005) 234–240.
- [155] S.L. Bewlay, K. Konstantinov, G.X. Wang, S.X. Dou, H.K. Liu, *Mater. Lett.*, 58 (2004) 1788-1791.
- [156] K. Zaghib, J. Shim, A. Guerfi, P. Charest, K.A. Striebel, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 8 (2005) A207-A210.
- [157] H. Huang, S.-C. Yin, L. F. Nazar, *Electrochem. Solid. State Lett.*, 4 (2001) A170-A172.
- [158] Y. Wang, Y. Wang, E. Hosono, K. Wang, H. Zhou, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47 (2008) 7461-7465.
- [159] W.L. Liu, J.P. Tu, Y.Q. Qiao, J.P. Zhou, S.J. Shi, X.L. Wang, C.D. Gu, *J. Power Sources*, 196 (2011) 7728-7735.
- [160] H.-J. Kim, J.-M. Kim, W.-S. Kim, H.-J. Koo, D.-S. Bae, H.-S. Kim, *J. Alloys Compd.*, 509 (2011) 5662-5666.
- [161] Z. Chen, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 149 (2002) A1184-A1189.
- [162] C.-Z. Lu, G.T.-K.Fey, H.-M. Kao, *J. Power Sources*, 189 (2009) 155–162.
- [163] M.M. Doeff, Y. Hu, F. McLarnon, R. Kostecki, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 6 (2003) A207-A209.
- [164] M.M. Doeff, J. Wilcox, R. Kostecki, G. Lau, *J Power Sources*, 163 (2006) 180–184.

- [165] C.M. Doherty, R. A. Caruso, B.M. Smarsly, C. J. Drummond, *Chem. Mater.*, 21 (2009) 2895-2903.
- [166] M. Yang, Q. Gao, *J. Alloys Compd.*, 509 (2011) 3690-3698.
- [167] Y.D. Cho, G.T.-K. Fey, H.-M. Kao, *J. Power Sources*, 189 (2009) 256–262.
- [168] G.T.-K. Fey, T.L. Lu, *J. Power Sources*, 178 (2008) 807-814.
- [169] R. Kostecki, B. Schnyder, D. Alliata, X. Song, K. Kinoshita, R. Kötz, *Thin Solid Films*, 396 (2001) 36–43.
- [170] J. Wang, J. Yuang, Y. Zhang, Y. Li, Y. Tang, M. N. Banis, X. Li, G. Liang, R. Li, X. Sun, *Adv. Funct. Mater* (2012) doi: 10.1002/adfm.201201310.
- [171] P. S. Herle, B. Ellis, N. Coombs and L. F. Nazar, *Nat. Mater.*, 3 (2004) 147–152.
- [172] Y. H. Rho, L. F. Nazar, L. Perry and D. Ryan, *J. Electrochem. Soc.*, 2007, 154, A283–A289.
- [173] Y. Liu, X. Li, H. Guo, Z. Wang, W. Peng, Y. Yang, R. Liang, *J. Power Sources*, 184 (2008) 522-526.
- [174] X. Zhou, F. Wang, Y. Zhu, Z. Liu, *J. Mater. Chem.*, 21 (2011) 3353- 3358.
- [175] L. Wang, H Wang, Z. Liu, C. Xiao. S. Dong, P. Han, Z. Zhang, X. Zhang, C. Bi, G. Cui, *Solid State Ionics*, 181 (2010) 1685–1689.
- [176] M.R. Yang, W.H. Ke, S.H. Wu, *J. Power Sources*, 146 (2005) 539-543.
- [177] L. N. Wang, X. C. Zhan, Z. G. Zhang and K. L. Zhang, *J. Alloys Compd.*, 456 (2008) 461–465.
- [178] Y. Xu, Y. Lu, L. Yan, Z. Yang, R. Yang, *J. Power Sources*, 160 (2006) 570-576.
- [179] M.-S. Song, D.-Y. Kim, Y.-M. Kang, Y.-I. Kim, J.-Y. Lee, H.-S. Kwon, *J. Power Sources*, 180 (2008) 546-552
- [180] Y. Yin, M. Gao, H. Pan, L. Shen, X. Ye, Y. Liu, P.S. Fedkiw, X. Zhang, *J. Power Sources*, 199 (2012) 256-262.

- [181] Y. Lin, H. Pan, M. Gao, Y. Liu, *J. Electrochem. Soc.*, 154 (2007) A1124-A1128.
- [182] M. L. Trudeau, D. Laul, R. Veillette, A.M. Serventi. A. Mauger, C.M Julien, K. Zaghib, *J. Power Sources*, 196 (2011) 7383-7394.
- [183] S. Y. Chung, J. T. Bloking, Y.M. Chiang. *Nat. Mater.*, 1 (2002) 123-128.
- [184] J. Hong, C.S. Wang, X. Chen, S. Upreti, and M.S. Whittingham, *Electrochem. Solid-State. Lett.*, 12 (2009) A33-A38.
- [185] F. Omenya, N.A. Chernova, S. Upreti, P.Y. Zavalij, K.-W. Nam, X.-Q. Yang, M. S. Whittingham, *Chem. Mater.*, 23 (2011) 4733-4740.
- [186] J. Ma, B. Li, H. Du, C. Xu, F. Kang, *J. Electrochem. Soc.*, 158 (2011) A26-A32.
- [187] S. Wu, M. Chen, C. Chien and Y. Fu, *J. Power Sources*, 189 (2009) 440–444.
- [188] H. C. Shin, S. B. Park, H. Jang, K. Y. Chung, W. I. Cho, C. S. Kim, B. W. Cho, *Electrochim. Acta*, 53 (2008) 7946-7951.
- [189] K.-F. Hsu, S.-Y. Tsay, B.-J. Hwang, *J. Power Sources*, 146 (2005) 529-533.
- [190] Z. Li, Z. M. Shou, W. D. Dan, S. Ou, D. Rui-Ping, M. Jian, *Chin. J. Inorg. Chem.*, 25 (2009) 1724–1728.
- [191] H. Liu, Q. Cao, L. J. Fu, C. Li, Y. P. Wu, H. Q. Wu, *Electrochem. Commun.*, 8 (2006) 1553-1557.
- [192] J. Hong, C. Wang, U. Kasavajjula, *J. Power Sources*, 162 (2006) 1289-1296.
- [193] D.-H. Baek, J.-K. Kim, Y.-J. Shin, G.S. Chauhan, J.-H. Ahn, K.-W. Kim, *J. Power Sources*, 189 (2009) 59-65.
- [194] M. R. Yang , W. H. Ke, *J. Electrochem. Soc.*, 155 (2008) A729-A732.
- [195] F. Lu, Y. Zhou, J. Liu, Y. Pan, *Electrochim. Acta*, 56 (2011) 8833-8838.
- [196] N. Ravet, A. Abouimrane, M. Armand, *Nat. Mater.*, 2 (2003) 702-703.
- [197] H. Lin, Y. Wen, C. Zhang, L. Zhang, Y. Huang, B. Shan, R. Chen., *Solid State Commun.*, 152 (2012) 999–1003.

- [198] N. Hua, C.Wang, X. Kang, T. Wumair, Y. Han, *J. Alloys Compd.*, 503 (2010) 204-208.
- [199] C. S. Sun, Z. Zhou, Z.G. Xu, D.G. Wang, J.P. Wei, X.K. Bian, J. Yan, *J. Power Sources*, 193 (2009) 841-845.
- [200] L.- L. Zhang, G. Liang, A. Ignatov, M.C. Croft, X.-Q. Xiong, I.-M. Hung, Y.-H. Huang, X.- L. Hu, W.-X. Zhang, Y.-L. Peng, *J. Phys. Chem. C*, 115 (2011) 13520-13527.
- [201] C.-Y. Chiang, H.-C. Su, P.-J. Wu, H.-J Liu, C.-W. Hu, N. Sharma, V.K. Peterson, H.-W. Hsieh, Y.-F. Lin, W.-C. Chou, C.-H. Lee, J.-F. Lee, B.-Y. Shew, *J. Phys. Chem. C*, 116 (2012) 24424-24429.
- [202] Y. Jin, C.P. Yang, X.H. Rui, T. Cheng, C.H. Chen, *J. Power Sources*, 196 (2011) 5623–5630.
- [203] T. Zhao, W. Xu, Q. Ye, J. Cheng, H. Zhao, Z. Wu, D. Xia, W. Chu, *J. Synchrotron Rad.*, 17 (2010) 584–589.
- [204] LFP-NCO Cathode Material, <http://www.aleees.com/en/product/LFP-NCO.htm>.
- [205] M.-R. Yang, W.-H. Ke, *J. Electrochem. Soc.*, 155 (2008) A729-A732.
- [206] K. L. Harrison, C.A. Bridges, M.P. Paranthaman, C.U Segre, J. Katsoudas, V.A.Maroni, J. C. Idrobo, J.B. Goodenough, A. Manthiram., *Chem. Mater.*, 25 (2013) 768–781.
- [207] G. Yang, C. Jiang, X. He, J. Ying, F. Cai, *Ionics*, 18 (2012) 59-64.
- [208] J. B. Goodenough, Y.Kim, *Chem. Mater.*, 22 (2010) 587–603.
- [209] A. Andersson, Acta Universitatis Upsaliensis, Surface Phenomena in Li ion batteries, *Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology*, 656. Uppsala, 2001.

- [210] I. Stojković, Elektrohemijska interkalacija jona litijuma iz vodenih rastvora u elektrodne materijale na bazi oksida vanadijuma i mangana, Doktorska disertacija, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 2010.
- [211] D. Jugović. Sinteza i karakterizacija oksidnih katodnih materijala za litijumske izvore energije, Doktorska disertacija, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 2008.
- [212] H. Manjunatha, G. S. Suresh, T. V. Venkatesha, *J. Solid State Electrochem.*, 15 (2011) 431–445.
- [213] R. Ruffo, C. Wessells, R. Huggins, Y. Cui, *Electrochem. Commun.*, 11 (2009) 247–249.
- [214] W. Li, J. R. Dahn, D.S. Wainwright, *Science*, 264 (1994) 1115-1118.
- [215] J. Glanz, *Science*, 264 (1994) 1084.
- [216] W. Li, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 142 (1995) 1742-1746.
- [217] I. Stojković, N. Cvjetićanin, I. Pašti, M. Mitrić, S. Mentus, *Electrochem. Commun.*, 11 (2009) 1512-1514.
- [218] A. Caballero, J. Morales, O.A. Vargas, *J. Power Sources*, 195 (2010) 4318-4321.
- [219] I. Stojković, N. Cvjetićanin, M. Mitrić, S.Mentus, *Electrochim. Acta*, 56 (2011) 6469-6473.
- [220] J.Y. Luo, W.J. Cui, P. He and Y.Y. Xia, *Nat. Chem.*, doi: 10.1038/NCHEM.763.
- [221] M. Zhao, G. Huang, B. Zhang, F. Wang, X. Song, *J.Power. Sources*, 211 (2012) 202-207.
- [222] W. Tang, L.L. Liu, S. Tian, L. Li, Y.B. Yue, Y.P. Wu, S.Y. Guan, K. Zhu, *Electrochem. Commun.*, 12 (2010) 1524-1526.
- [223] M. Manickam, P. Singh, S. Thurgate, K. Prince, *J. Power Sources*, 158 (2006) 646–649.

- [224] S.-Y. Chen, B. Gao, L.-H. Su, C.-H. Mi, X.-G. Zhang, *J. Solid. State Electrochem.*, 13 (2009) 1361-1366.
- [225] P. He, X. Zhang, Y.-G. Wang, L. Cheng, Y.-Y. Xia, *J Electrochem. Soc.*, 155 (2008) A144-A150.
- [226] P. He, J.L. Liu, W.J. Cui, Y.Y. Xia, *Electrochim. Acta*, 56 (2011), 2351-2357.
- [227] J.F. Ni, N.H. Zhou, J.T. Chen, X.X. Zhang, *Mater. Lett.*, 59 (2005) 2361-2365.
- [228] S. Milošević , I. Stojković, S. Kurko, J. Grbović-Novaković, N. Cvjetičanin, *Ceram. Inter.*, 38 (2012) 2313-2317.
- [229] H.M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.*, 2 (1969) 65-71.
- [230] X. Qin, X. Wang, H. Xiang, J. Xie, J. Li, Y. Zhou, *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010) 16806–16812.
- [231] H.-K. Kim, S.-M. Bak, K.-B. Kim, *Electrochem. Commun.*, 12 (2010) 1768–1771.
- [232] S. Yang, X. Feng, K. Müllen , *Adv. Mater.*, 23 (2011) 3575–3579.
- [233] Y.-S. Hu, L. Kienle, Y.-G. Guo, J. Maier, *Adv. Mater.*, 18 (2006)1421–1426.
- [234] X. Li, M. Qu, Y. Huai, Z. Yu, *Electrochim. Acta*, 55 (2010) 2978–2982.
- [235] J. Wang, X.-M. Liu, H. Yang, X.-d. Shen, *J. Alloys. Compd.* 509 (2011) 712-718.
- [236] J. Shu, L. Hou, R. Ma, M. Shui, L. Shao, D. Wang, Y. Ren, W. Zheng, *RSC Advances*, 2 (2012) 10306-10309.
- [237] W. Fang, X. Cheng, P. Zuo, Y. Ma, G. Yin, *Electrochim. Acta*, 93 (2013) 173-178.
- [238] S. Zheng, Y. Xu, C. Zhao, H. Liu, X. Qian, J. Wang, *Mater. Lett.*, 68 (2012) 32-35.
- [239] A.K. Rai, J. Gim, S.-W. Kang, V. Mathew, L. T. Anh, J. Kang, J. Song, B.J. Paul, J. Kim, *Mater. Chem. Phys.*, 136 (2012) 1044-1051.
- [240] M. Gao, Y. Lin, Y. Yin, Y. Liu, H. Pan, *Electrochim. Acta*, 55 (2010) 8043-8050.

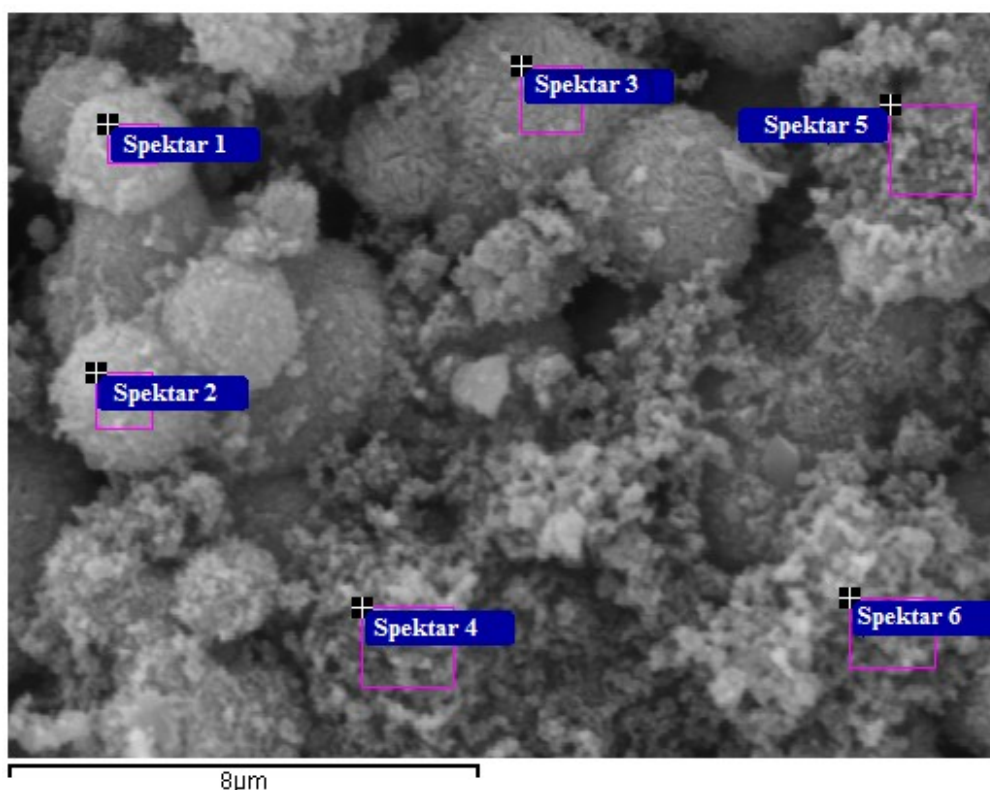
- [241] I. Belharouak, C. Johnson, *Electrochem. Commun.*, 7 (2005) 983-988.
- [242] M. Rahman, J.-Z. Wang, R. Zeng, D. Wexlerb, H.K. Liua, *J. Power Sources*, 206 (2012) 259-266.
- [243] G. T-K. Fey, T.L. Lu, F. Y. Wu, W.-H. Li, *J Solid State Electrochem.*, 12 (2008) 825–833.
- [244] R. Dominko, M. Bele, M Gaberscek, M. Remskar, D. Hanzel, S. Pejovnik and J. Jamnik, *J. Electrochem. Soc.*, 152 (2005) A607-A610.
- [245] H.Wang, K. Huang, Y. Zeng, S. Yang, L.Chen, *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 3280- 3285.
- [246] K. Wang, R. Cai, T. Yuan, X. Yu, R. Ran, Z. Shao, *Electrochim. Acta*, 54 (2009) 2861-2868.
- [247] J. Bisquert, A. Compte, *J. Electroanal. Chem.*, 499 (2001) 112-120.
- [248] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Cryst. B*, 25 (1969) 925-946.
- [249] H. Lin, Y. Wen, C. Zhang, L. Zhang, Y. Huang, B. Shan, R. Chen, *Solid State Commun.*, 152 (2012) 999-1003.
- [250] V. Srinivasan, J. Newman, *J. Electrochem. Soc.*, 151 (2004) A1517-A1529.
- [251] K. Wang, R. Cai, T. Yuan, X. Yu, R. Ran, Z. Shao, *Electrochim. Acta*, 54 (2009), 2861-2868.
- [252] D.Y.W. Yu, C. Fietzek, W. Weydanz, K. Donoue, T. Inoue, H. Kurokawa, S. Fujitani, *J. Electrochem. Soc.*, 154 (2007) A253-A257.
- [253] J. Chong, S. Xun, X. Song, P. Ridgway, G. Liu, V.S. Battaglia, *J Power Sources*, 200 (2012) 67–76.
- [254] C. H. Mi, X.G. Zhang, H.L. Li, *J. Electroanal. Chem.*, 602 (2007) 245–254.
- [255] F. Sauvage, L. Laffont, J.-M. Tarascon, E. Baudrin, *J. Power Sources*, 175 (2008) 495–501.

- [256] P.P. Prosini, M. Lisi, D. Zane, M. Pasquali, *Solid State Ionics*, 148 (2002) 45-51.
- [257] S. Franger, F.L. Cras, C. Bourbon, H. Rouault, *Electrochem. Solid State*, 5 (2002), A231-A233.
- [258] A.V. Churikov, A.V. Ivanishev, I.A. Ivanischeva, V.O. Sycheva, N.R. Khasanova, E.V. Antipov, *Electrochim. Acta*, 55 (2010) 2939-2950.
- [259] X.H. Rui, Y. Jin, X.Y. Feng, L.C. Zhang, C.H. Chen, *J. Power Sources*, 196 (2011) 2109-2114.
- [260] H. Manjunatha, T. V. Venkatesha, G. S. Suresh, *Electrochim. Acta*, 58 (2011) 247-257.
- [261] Zhu, Y. Xu, Y. Liu, C. Luo, C. Wang, *Nanoscale*, 5 (2013) 780-787.

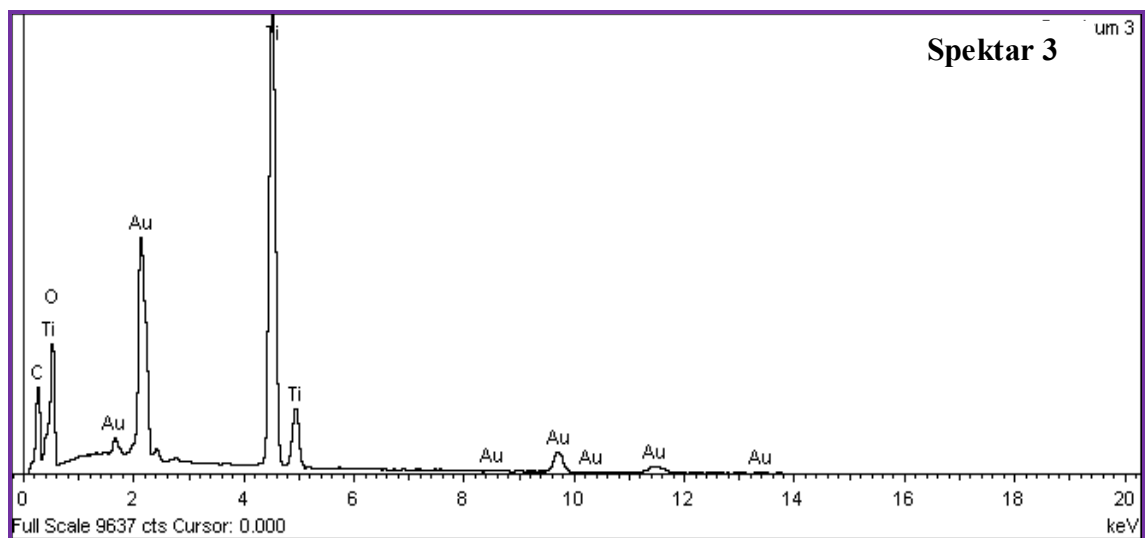
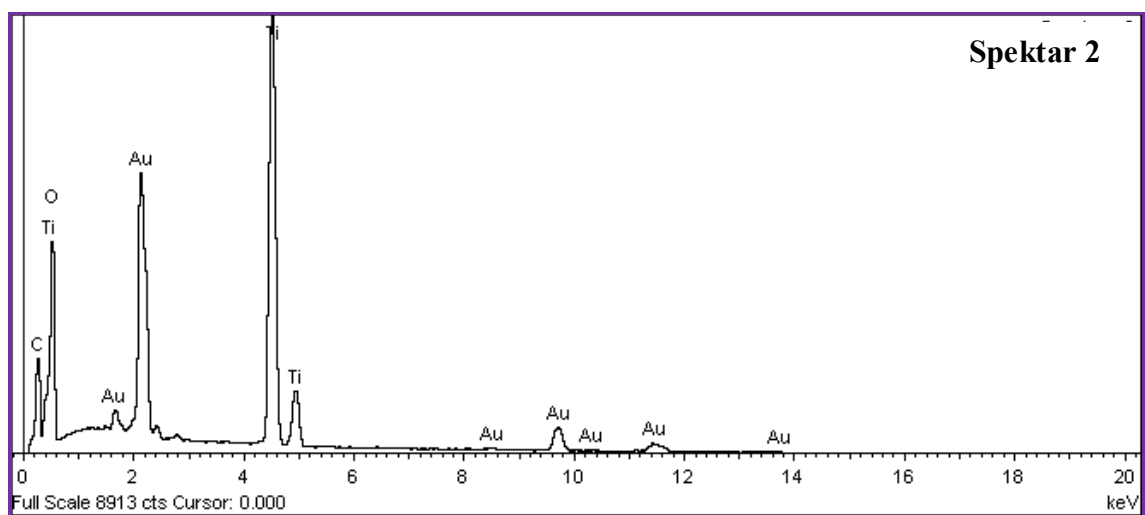
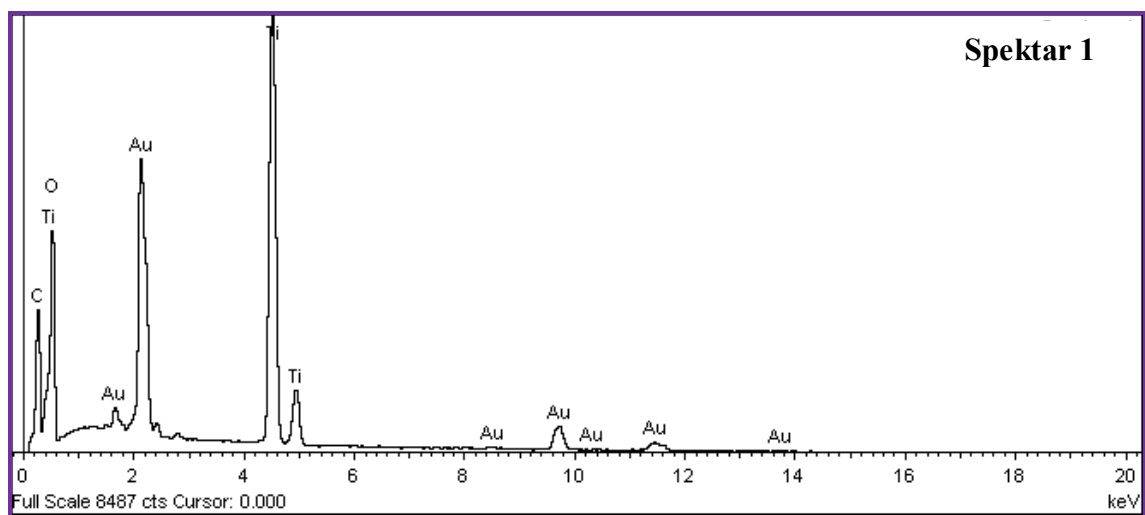
7. PRILOZI

Prilog A: Analiza hemijskog sastava $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ EDS spektroskopijom

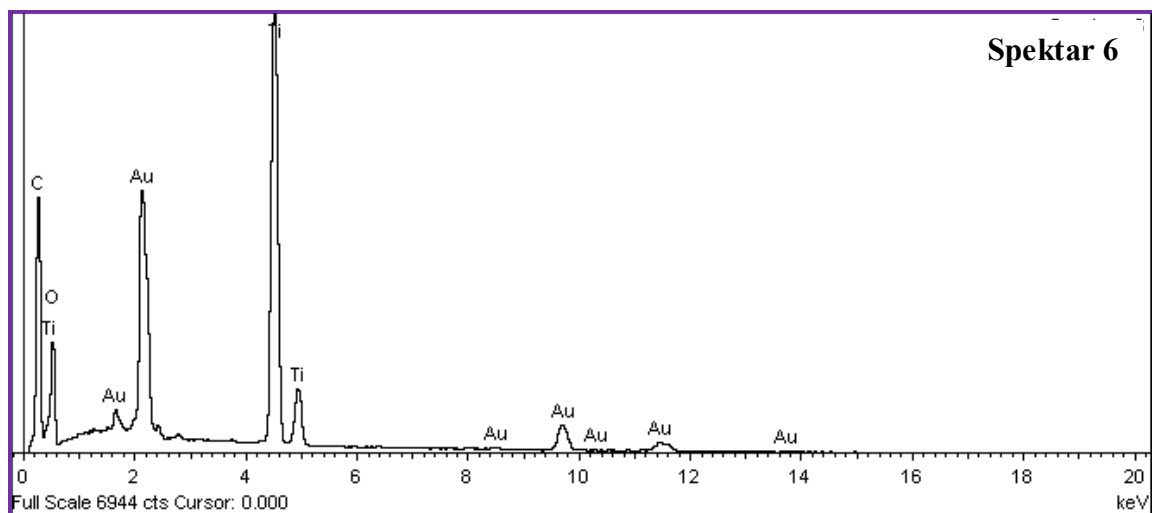
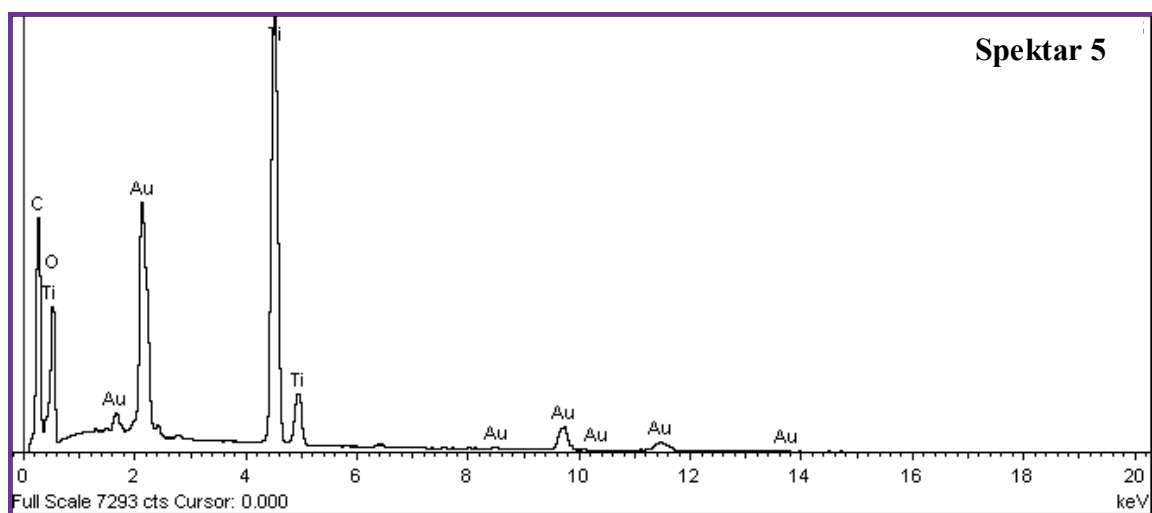
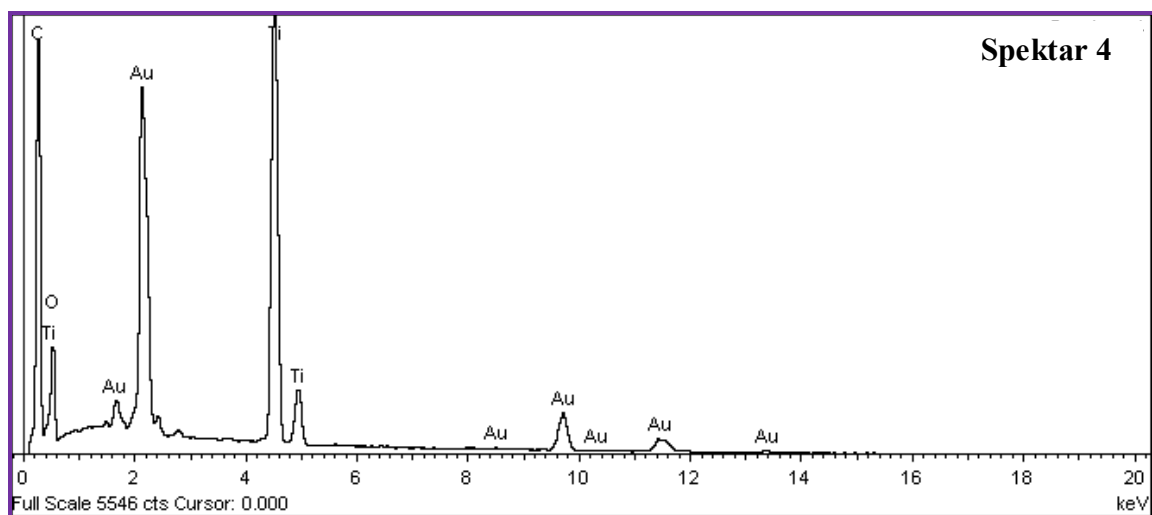
Elektronska disperziona spektroskopija u sklopu skenirajuće elektronske mikroskopije (EDS+SEM) je iskorišćena da se analizira hemijski sastav kompozita LTO/33%C, Slika P1. EDS analiza je izvedena na dvije vrste čestica: mikronskim česticama (Tačke od 1-3) i u oblasti aglomerisanih sfernih nanočestica (Tačke od 3-6) Svi spektri pokazuju prisustvo Ti, O i C: Au je prisutno kao rezultat naparavanja uzorka. Zapaženo je da je pik C mnogo nižeg inteziteta u spektrima 1-3 (slika P2) u odnosu na spektre 4-6. (slika P3). Ukupni rezultati EDS analize su prikazani u tabeli P1 i P2. Rezultati pokazuju da se sadržaj ugljenika u manjim nanočesticama mnogo veći nego u većim mikronskim.



Slika P1. Površine na SEM slici kompozita LTO/33%C korišćene za EDS analizu.



Slika P2. EDS spektri (Spektar 1-3) velikih mikronskih čestica



Slika P3. EDS spektri (Spektar 4-6) aglomerisanih sfernih nanočestica

Prilog B: Objavljeni naučni radovi, saopštenja i patentni iz doktorske disertacije

Radovi objavljeni u vrhunskim međunarodnim časopisima - M21

1. M.Vujković, I. Stojković, M. Mitrić, S. Mentus, N. Cvjetićanin, , *Hydrothermal synthesis of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ nanostructured composites: morphology and electrochemical performance*, Material Researches Bulletin, 48 (2013) 218-223.

M.Vujković, I. Stojković, N. Cvjetićanin, 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.

Zbornici saopštenja sa međunarodnih naučnih skupova

Saopštenja sa međunarodnog skupa štampana u izvodu

1. M. Vujković, I. Stojković Simatović, N. Cvjetićanin, S. Mentus, *Electrochemical behavior of hydrothermally synthesized $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ composite*, Međunarodni naučni skup Savremeni Materijali - Banja Luka, 1 i 2 jul, 2011, The Book of Abstracts p. 99.

2. M. Vujković, I. Stojković Simatović, N. Cvjetićanin, S. Mentus, *Nanodispersed $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ composite as an ultra-fast anode material for Li-ion batteries*, The fourteenth Annual Conference-Yucomat 2012, Herceg Novi, Montenegro, September 3-7, 2012, The Book of Abstracts p.52.

Zbornici saopštenja sa skupova nacionalnog značaja

Saopštenja sa skupa nacionalnog značaja štampano u izvodu

M. Vujković, I. Stojković Simatović, Nikola Cvjetićanin, Slavko Mentus, *Uticaj sadržaja ugljenika na elektrohemijsko ponašanje kompozita LiFePO_4/C u rastvoru LiClO_4 u propilen karbonatu*, XL Jubilarno savetovanje srpskog hemijskog društva, Beograd, Srbija, Jun 14-15, 2012, Knjiga Izvoda p 35.

Patentna prijava: M.Vujković, I. Stojković, N. Cvjetićanin, S. Mentus, Kompozit $\text{LiFe}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{PO}_4/\text{C}$ kao elektrodni materijal za sekundarne litijum-jonske baterije sa vodenim elektrolitičkim rastvorom, Zavod za intelektualnu svojinu, Broj Prijave 2012/0243 od 7. 06.'12

8. BIOGRAFIJA AUTORA

Milica Vujković rođena je 28.01.1983. godine u Nikšiću u Republici Crnoj Gori gde je završila Osnovnu školu a zatim i Gimnaziju " Stojan Cerović", prirodno-matematički smer. Osnovne studije na Fakultetu za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu upisala je školske 2001/02. Diplomirala je decembra 2006 godine sa prosečnom ocenom 9,33 i ocenom 10 za diplomski rad "Sinteza i karakterizacija karnegita sastava $\text{Fe}_x\text{Na}_{1-x}\text{AlSiO}_4$ ". Dobitnik je Specijalnog priznanja Srpskog hemijskog društva za izuzetan uspeh u toku osnovnih studija. Marta 2007 godine je upisala doktorske studije. Od aprila 2007 godine do avgusta 2008 je radila kao instrumentalni analitičar u Centru za Ekotoksikološka ispitivanja Crne Gore u Podgorici. Od januara 2009 je zaposlena na Fakultetu za Fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu prvo kao istraživač pripravnik, a sada ima zvanje istraživač saradnik. Od januara 2009. radila je na projektima koje je finansiralo Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja, do septembra 2011. na projektu 142025, a od oktobra 2010 projektu III45014.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписана Милица Вујковић

број индекса 301/06

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Утицај услова синтезе композита $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ и LiFePO_4/C на кинетику интеркалације литијума и органским и воденим електролитичким растворима

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршила ауторска права и користила интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 25-04-2013

Милица Вујковић

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Милица Вујковић

Број индекса 301/06

Студијски програм _____

Наслов рада Утицај услова синтезе композита $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ и LiFePO_4/C на кинетику интеркалације литијума у органским и воденим електролитичким растворима

Ментор Др Славко Ментус, редовни професор, Факултет за физичку хемију, Универзитет у Београду

Потписана Милица Вујковић

изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предала за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, 25.04.2013

Милица Вујковић

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Утицај услова синтезе композита $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ и LiFePO_4/C на кинетику интеркалације литијума у органским и воденим електролитичким растворима

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предала сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучила.

1. Ауторство
2. Ауторство – некомерцијално
- ☒ 3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, 25.04.2013

Марица Вујић