

UNIVERZITET U BEOGRADU
FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU

Miloš D. Milović

**SINTEZA, STRUKTURNA I
ELEKTROHEMIJSKA SVOJSTVA
 LiFePO_4 i $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ KAO KATODNIH
MATERIJALA ZA LITIJUM-JONSKE
BATERIJE**

doktorska disertacija

Beograd, 2016

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Miloš D. Milović

**SYNTHESIS, STRUCTURAL AND
ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF
LiFePO₄ AND Li₂FeSiO₄ AS CATHODE
MATERIALS FOR LITHIUM-ION
BATTERIES**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2016

Mentori:

Dr Dragana Jugović, viši naučni saradnik Instituta tehničkih nauka SANU

Dr Ivana Stojković Simatović, docent Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu

Članovi komisije:

Dr Ivana Stojković Simatović, docent Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu

Dr Dragana Jugović, viši naučni saradnik Instituta tehničkih nauka SANU

Prof. dr Nikola Cvjetičanin, redovni profesor Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu

Prof. dr Slavko Mentus, redovni član SANU i redovni profesor Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu

Dr Miodrag Mitrić, naučni savetnik Instituta za nuklearne nauke „Vinča“ Univerziteta u Beogradu

Datum odbrane:

Zahvalnica

Ova doktorska disertacija osmišljena je i ostvarena pod vođstvom mentora dr Dragane Jugović, višeg naučnog saradnika Instituta tehničkih nauka SANU i dr Ivane Stojković Simatović, docenta Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu.

Disertacija je urađena u okviru naučno-istraživačkog projekta br. III 45004 pod nazivom "Molekularno dizajniranje nanočestica kontrolisanih morfoloških i fizičko-hemijskih karakteristika i funkcionalnih materijala na njihovoj osnovi" čiji je rukovodilac naučni savetnik prof. dr Dragan Uskoković, a čiji je nosilac Institut tehničkih nauka SANU. Zahvalio bih se svim kolegama sa zajedničkog projekta kao i iz Instituta tehničkih nauka SANU, a posebno istraživaču saradniku mr Ljiljani Veselinović, višem naučnom saradniku dr Smilji Marković, istraživaču saradniku mr Maji Kuzmanović, bibliotekaru instituta Milici Ševkušić, naučnim saradnicima dr Zoranu Stojanoviću i dr Miodragu Lukiću, kao i istraživaču saradniku mr Nenadu Filipoviću, koji su u određenim segmentima i direktno učestvovali u ovom istraživanju.

Izrada teze odvijala se delom u Laboratoriji za teorijsku fiziku i fiziku kondenzovane materije br. 020 Instituta za nuklearne nauke Vinča, gde mi je veliku pomoć i podršku pružio naučni savetnik dr Miodrag Mitrić. Osim njega, želim da pomenem i da se zahvalim svim zaposlenima u laboratoriji 020 u Vinči, a posebno Svetlani Radojčić, zatim istraživaču saradniku mr Tanji Barudžiji i naučnom saradniku dr Ani Mraković koji su mi i neposredno pomagali u eksperimentima.

Mesbauerova spektroskopija urađena je u saradnji sa višim naučnim saradnikom dr Anom Umićević, kao i naučnim saradnikom dr Valentinom Ivanovskim iz Instituta za nuklearne nauke Vinča. Merenja elektronske mikroskopije urađena su na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu u saradnji sa docentom dr Bojanom Jokićem, kao i na Institutu Jožef Štefan iz Ljubljane uz svesrdnu pomoć dr Marije Vukomanović i prof. dr Danila Suvorova. Atomska emisiona spektroskopija u induktivno spregnutoj plazmi urađena je na Institutu za hemiju, tehnologiju i

metalurgiju u saradnji sa višim naučnim saradnikom dr Biljanom Dojčinović. Galvanostatsko testiranje na sobnoj temperaturi urađeno je delom u našoj laboratoriji, a delom na Fakultetu za fizičku hemiju gde imam da zahvalim docentu dr Ivani Stojković Simatović, kao i naučnom saradniku dr Milici Vujković na pomoći pri ovom merenju. Temperirano galvanostatsko testiranje urađeno je na Hemijskom institutu iz Ljubljane za šta zahvalnost dugujem dr Robertu Dominku. Merenje specifične električne provodljivosti urađeno je na Fakultetu za fizičku hemiju za šta zahvalnost dugujem dr Nikoli Cvjetićaninu, redovnom profesoru ovog fakulteta.

Vrlo korisna za mene je bila i saradnja sa naučnim savetnikom dr Filipom Vukajlovićem, naučnim savetnikom dr Zoranom Popovićem, naučnim savetnikom dr Željkom Šljivančaninom, kao i naučnim saradnikom dr Aleksandrom Miloševićem iz Instituta za nuklearne nauke Vinča, koji su teoretski potkrepili dobijene eksperimentalne rezultate; kao i pomoć dr Maksima Avdejeva iz Bragovog instituta u Australiji na kreiranju "bond-valence" mapa.

Tokom doktorskih studija imao sam priliku da puno saznam i naučim od prof. dr Nikole Cvjetićanina koji mi je i u eksperimentima puno pomagao, zatim od akademika prof. dr Slavka Mentusa, kao i prof. dr Miloša Mojovića.

Svima se od srca zahvaljujem.

Naslov doktorske disertacije:

Sinteza, strukturna i elektrohemijska svojstva LiFePO_4 i $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ kao katodnih materijala za litijum-jonske baterije

Rezime:

Predmet istraživanja ove doktorske disertacije su litijum gvožđe(II) fosfat (LiFePO_4) i litijum gvožđe(II) silikat ($\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$), koji predstavljaju novu generaciju polianjonskih interkalarnih katodnih materijala za litijum-jonske baterije. Cilj istraživanja je sinteza LiFePO_4 i $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ različitim metodama, kao i ispitivanje njihovih strukturnih i elektrohemijskih svojstava. U cilju unapređenja katodnih svojstava ova dva materijala, koja su ograničena njihovim svojstvenim jonsko-elektronskim transportnim osobinama, prahovi LiFePO_4 i $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ su modifikovani korišćenjem različitih načina sinteze putem formiranja *in situ* kompozita sa ugljenikom, regulacijom veličine zrna ili anjonskim dopiranjem korišćenjem jona fluora F^- kao dopanta.

Metodom precipitacije i naknadnim odgrevanjem na 700°C u inertnoj, blago redukcionoj atmosferi sintetisani su prahovi čistog LiFePO_4 , zatim LiFePO_4 dopiranog fluorom, kao i kompozita fluorom dopiranog LiFePO_4 i ugljenika, gde je LiF korišćen je kao izvor fluora, a stearinska kiselina kao izvor ugljenika. Kompozit LiFePO_4 i ugljenika (LiFePO_4/C) je sintetisan originalnim metodom kratkog odgrevanja (5-10 min) prekursora u celuloznoj matrici, u istim uslovima temperature i atmosfere, i naknadnim naglim hlađenjem. Prah $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ sintetisan je reakcijom u čvrstom stanju na 750°C takođe u inertnoj, blago redukcionoj atmosferi. Kompozit $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ i ugljenika ($\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$) je sintetisan metodom kratkog odgrevanja (5-10 min) prekursora u metilceluloznoj matrici, u istim uslovima temperature i atmosfere, i naknadnim kvenčovanjem. Dobijeni prahovi su ispitivani rendgenostrukturnom analizom, termogravimetrijskom analizom, merenjem raspodele veličine zrna, merenjem specifične električne provodljivosti, elektronskom mikroskopijom, mesbauerovom spektroskopijom i galvanostatskim merenjem.

Utvrđeno je da se fluor ugrađuje u rešetku olivina u iznosu od 2 atom% isključivo na O2 mestu kiseonika što za posledicu ima smanjenu zapreminu jedinične ćelije i stabilizaciju strukture uz smanjenu defektnost, a povećanu kristaliničnost; ugradnja fluora nema bitnijeg uticaja na morfološke karakteristike praha; specifična električna provodljivost fluorom dopiranog LiFePO_4 povećana je pet puta (oko pola reda veličine) u odnosu na čist LiFePO_4 ; duži naponski platoi i veći specifični kapaciteti na svim brzinama punjenja i pražnjenja ukazuju na „dublju“ interkalaciju litijuma u olivinu dopiranom fluorom; katodna svojstva su dalje unapređena u kompozitu fluorom dopiranog LiFePO_4/C zahvaljujući *in situ* dobijenom provodnom sloju ugljenika (5 tež%) koji oblaže čestice aktivnog materijala sprečavajući njihovu aglomeraciju i ukрупnjavanje. Kako bi se rast čestica dodatno ograničio ispitana je sinteza LiFePO_4/C kompozita metodom kratkotrajnog termičkog tretmana prilikom čega je dobijena nanokristalna faza LiFePO_4 (sred. veličine kristalita 35 nm) uz prisustvo minimalne količine defekata („antisite“, 2 at%) kao i amorfna faza C (40 tež%); dobijeni prah ostvaruje praktično teorijski kapacitet uz sjajnu reverzibilnost tokom 150 testiranih ciklusa.

Ispitivanjem čistog $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ i kompozita $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ izvedeni su sledeći zaključci: $P2_1/n$ struktura $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ podložna je nastanku „antisite“ defekta, i to isključivo na Li2 mestu kao rezultat međukatjonske elektrostatičke interakcije; na osnovu prostorne distribucije vrednosti sume valence veza litijuma izračunata je 3D mapa mogućih putanja litijumovog jona u okviru $P2_1/n$ rešetke i utvrđeno da je transport litijuma dvodimenzionalan po ravnima (101); tokom cikliranja su zapažene promene strukture koje ukazuju na neuređenu *Pmnb* fazu; katodna svojstva unapređena su kod kompozita sa ugljenikom i utvrđeno je da sadržaj ugljenika bitno utiče na veličinu kristalita, ukupnu kristaliničnost, veličinu čestica i provodljivost kompozita, ali kod većih sadržaja ugljenika dalje poboljšanje katodnih karakteristika izostaje.

Ključne reči:

hemijski izvori struje, litijum-jonske baterije, katodni materijali, $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, LiFePO_4

Naučna oblast:

Fizička hemija

Uža naučna oblast:

Fizička hemija materijala, fizička hemija-elektrohemija

UDK broj:

Title

Synthesis, structural and electrochemical properties of LiFePO_4 and $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ as cathode materials for lithium-ion batteries

Abstract

The research topic of this doctoral thesis are lithium iron(II) phosphate (LiFePO_4) and lithium iron(II) silicate ($\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$), representatives of the new generation of intercalation polyanionic cathode materials for lithium-ion batteries and alternatives to the old materials based on oxides. The aim of the research is the synthesis of LiFePO_4 and $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ with different methods, as well as the investigation of their structural and electrochemical properties. In order to improve cathode performance of these two materials, which is limited with their intrinsic ionic-electronic transport properties, the powders of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ and LiFePO_4 were modified using different methods of synthesis by creating in situ composites with carbon, by grain size control or by anion doping using fluorine ion F^- as dopant.

Using precipitation method and subsequent annealing at 700°C in an inert, slightly reductive atmosphere, powders of a pristine LiFePO_4 , fluorine doped LiFePO_4 and fluorine doped $\text{LiFePO}_4/\text{carbon}$ composite, wherein LiF is used as the fluorine source and stearic acid as the carbon source. The composite of the undoped LiFePO_4 and carbon (LiFePO_4/C) was synthesized by the original method of a short thermic treatment (5-10 min) of a precursor in the cellulose matrix under the same temperature and atmosphere conditions, and subsequent quenching. $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ powder was synthesized by solid state reaction at 750°C also in an inert, slightly reductive atmosphere. The composite of the $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ and a carbon ($\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$) was synthesized by the short thermic treatment (5-10 min) of a precursor in methylcellulose matrix, under the same temperature and atmosphere conditions and subsequent quenching. The obtained powders were examined by X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), particle size analysis (PSA), specific electrical conductivity measurements, electron microscopy (EM), Mössbauer spectroscopy and galvanostatic testing.

It was found that the fluorine is incorporated into the lattice of olivine LiFePO_4 in the amount of 2 atom% exclusively on O2 sites of oxygen, resulting in a reduced unit cell volume and the structure stabilization (reduced concentration of defects and increased crystallinity); incorporation of a fluorine has no significant impact on the morphological characteristics of the powder; specific electric conductivity of the fluorine doped LiFePO_4 is increased five times (about one order of magnitude) when compared to pure LiFePO_4 ; longer voltage plateaus and higher specific capacity at all current densities indicate "deeper" intercalation of lithium in the fluorine doped olivine; the cathode performance was further enhanced in the composite of fluorine doped LiFePO_4/C thanks to the *in situ* obtained conductive layer of carbon coating (5 wt%), which prevents agglomeration and particle growth. In order to further restrict grain growth, method of a short thermic treatment was employed for the synthesis of LiFePO_4/C composite resulting in a nanocrystalline phase of LiFePO_4 (average crystallite size of 35 nm) with minimal presence of defects (antisite, 2 atom%) and amorphous phase of carbon (40 wt%); as prepared powder achieves nearly theoretical capacity and reversible cycling during 150 tested cycles.

The investigation of pristine $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ and composite $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ resulted in following conclusions: $P2_1/n$ structure of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ is prone to the antisite defect exclusively on Li2 sites of lithium as a consequence of electrostatic interactions between cations; using spatial distributions of lithium bond valence sum within $P2_1/n$ structure, the map of possible lithium diffusion pathways was calculated on 3D grid and it was found that lithium transport is two dimensional in (101) planes; during cycling structural changes were observed leading, according to preliminary estimates, to the disordered $Pmnb$ phase; cathode performance has been improved by preparing *in situ* composites with carbon and it was found that the content of carbon significantly affects the crystallite size, total crystallinity, grain size and conductivity of the composite, but if the carbon content is too high further improvement of cathode characteristics is absent (saturation occurs).

Keywords:

Chemical power sources, lithium-ion batteries, cathode materials, $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, LiFePO_4

Scientific field:

Physical Chemistry

Field of research:

Physical Chemistry of Materials, Physical Chemistry-Electrochemistry

UDC number:

Sadržaj

1. Uvod	1
1.1 Litijum-jonska ćelija.....	1
1.2 Razvoj sekundarnih litijum-jonskih baterija.....	8
1.3 Polianjonski katodni materijali na bazi gvožđa: LiFePO_4 i $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$	14
1.4 Kako unaprediti katodna svojstva?.....	19
2. Cilj rada	29
3. Materijali i metode.....	30
3.1 Metode sinteze ispitivanih materijala.....	30
3.1.1 Sinteza LiFePO_4 i fluorom dopiranog $\text{LiFePO}_4(\text{/C})$	30
3.1.2 Sinteza kompozita LiFePO_4/C	31
3.1.3 Sinteza $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$	32
3.1.4 Sinteza kompozita $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$	32
3.2 Eksperimentalne tehnike korišćene za analizu ispitivanih materijala	34
3.2.1 Difrakcija x-zraka.....	34
3.2.2 Termogravimetrija	35
3.2.3 Merenje raspodele veličine čestica	35
3.2.4 Elektronska mikroskopija.....	36
3.2.5 Nuklearna gama rezonanca.....	36
3.2.6 Merenje specifične električne provodljivosti.....	37
3.2.7 Galvanostatsko merenje.....	38
4. Rezultati i diskusija	40
4.1 Morfološka, strukturna i elektrohemijska svojstva LiFePO_4 i fluorom dopiranog LiFePO_4 i kompozitnog LiFePO_4/C	40
4.2 Morfološka, strukturna i elektrohemijska svojstva kompozita LiFePO_4/C	58

4.3 Morfološka, strukturna i elektrohemijska svojstva $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$	66
4.4 Morfološka, strukturna i elektrohemijska svojstva kompozita $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$..	76
5. Zaključak.....	83
Literatura	87
Objavljeni naučni radovi i saopštenja iz doktorske disertacije	103
Biografija autora.....	106
Prilog 1. Izjava o autorstvu	107
Prilog 2. Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije dokorskog rada ...	108
Prilog 3. Izjava o korišćenju.....	109

1. Uvod

1.1 Litijum-jonska ćelija

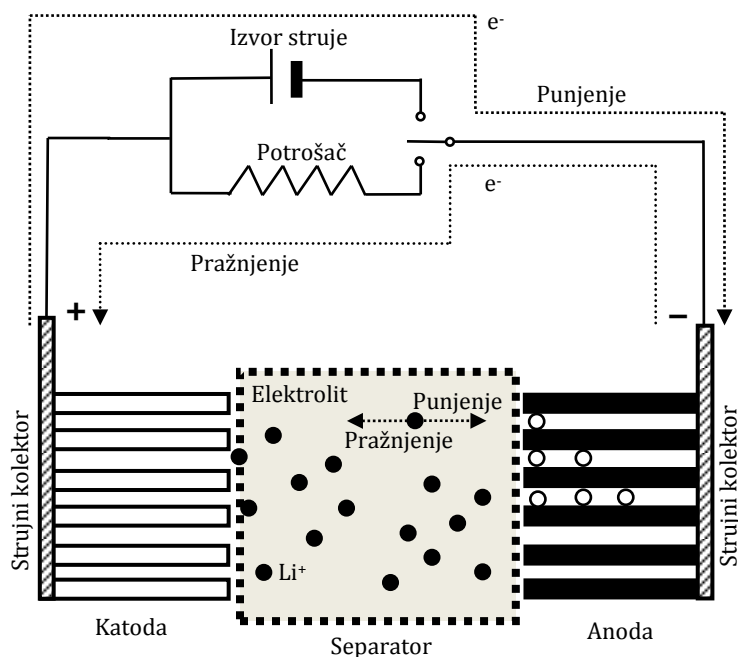
Električna energija igra značajnu ulogu u svakodnevnom životu. Univerzalno se primenjuje i lako se pretvara u svetlost, toplotu ili mehaničku energiju. U svetu u kome su energetske zahteve i potrošnja energije iz dana u dan sve veći i veći, značajan tehnološki problem predstavlja skladištenje električne energije. U principu, skladištenje električne energije zahteva njenu konverziju u druge oblike energije. U hemijskim izvorima struje, hemijska energija igra ulogu energetskog medijuma. U najosnovnijem smislu, hemijski izvori struje predstavljaju uređaje koji konvertuju skladištenu hemijsku energiju u električnu energiju putem spontane hemijske reakcije. Reakcija koja se odigrava u njima je reakcija redukcije-oksidacije, redoks reakcija. Jedna hemijska vrsta se oksiduje dajući na taj način elektron (ili elektrone) kojim se druga vrsta redukuje. Pošto su oksidaciona i redukciona vrsta fizički odvojene materijalom koji je elektronski izolator, redoks reakcija se ne odigrava sve dok se dve vrste međusobno ne povežu preko spoljašnjeg kola. Kada se dve vrste međusobno povežu preko spoljašnjeg kola, reakcija se spontano odigrava i elektroni putuju kroz spoljašnje kolo stvarajući na taj način električnu struju koja se može iskoristiti za napajanje nekog potrošača. U hemijske izvore struje spadaju gorivni elementi i baterije [1]. Osnovna razlika među njima je ta da gorivni elementi predstavljaju otvorene sisteme koji zahtevaju neprekidno dovodenje reaktanata (goriva), uz uklanjanje proizvoda, dok su baterije zatvoreni sistemi kod kojih se proces skladištenja i konverzije energije odigrava u istom prostoru, unutar same baterije.

Baterija u sebi sadrži jednu ili više elektrohemijskih ćelija (galvanskih elemenata) od kojih se svaka ćelija sastoji od katode, anode i elektrolita. Katoda je

elektroda na kojoj se tokom pražnjenja baterije odigrava proces redukcije, a anoda je elektroda na kojoj se odigrava proces oksidacije. Prilikom pražnjenja baterije elektroni teku od anode ka katodi, što će reći da je anoda na negativnijem električnom potencijalu u odnosu na katodu. Zbog toga se katoda naziva pozitivnom elektrodom, a anoda negativnom elektrodom. Elektrolit je hemijska vrsta koja je jonski provodnik, ali elektronski izolator i koja fizički razdvaja katodu i anodu.

Postoje dva tipa baterija, to su primarne i sekundarne baterije. Kod primarnih baterija hemijska reakcija koja se odigrava je nepovratna, pa se takva baterija elektrolizom ne može vratiti u početno stanje, tj. ne može se puniti. Primarne baterije služe za jednokratnu upotrebu. S druge strane, ukoliko je hemijska reakcija koja se odigrava povratna, tada se nametanjem spoljašnjeg napona suprotnog polariteta (kada prisilimo elektrone da se kreću od katode ka anodi) baterija može vratiti u početno stanje. Ovakve baterije služe za višestruku upotrebu i zovu se sekundarne baterije.

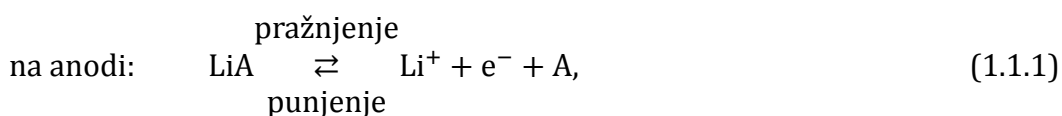
Litijum-jonske baterije su sekundarne baterije koje se zasnivaju na sposobnosti pojedinih jedinjenja da na sobnoj temperaturi *interkaliraju* i *deinterkaliraju* jone litijuma. Interkalacija je hemijska reakcija reverzibilne ugradnje određene hemijske vrste koju nazivamo gost, a koja može biti atom, jon ili molekul, u kristalnu rešetku jedinjenja domaćina bez značajnih promena u strukturi domaćina; jedinjenja koja pritom nastaju nazivaju se interkalarna jedinjenja [2]. Interkalacija litijuma u litijum-jonskim baterijama je elektro-hemijska reakcija koja podrazumeva reverzibilno umetanje jona litijuma (praćenih ekvivalentnim brojem elektrona) u kristalnu rešetku materijala anode ili katode, bez narušavanja njihovih struktura. Prilikom punjenja, joni litijuma (i elektroni) uz pomoć spoljašnjeg napona izvlače se iz katode i „pumpaju“ u rešetku anode, dok tokom pražnjenja spontano teče suprotan proces.

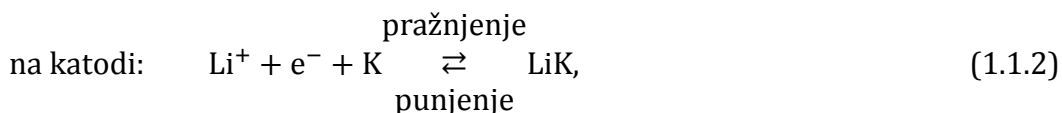


Slika 1.1.1 Šematski prikaz litijum-jonske ćelije.

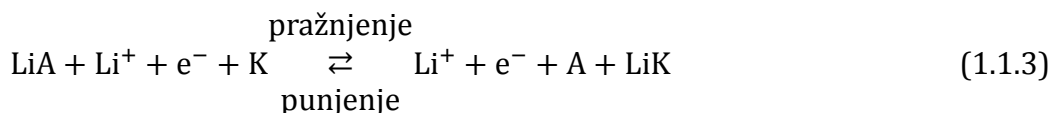
Tipična litijum-jonska ćelija prikazana je na slici 1.1.1. Dva interkalarna materijala koji služe kao katoda i anoda nanešena su na strujne kolektore, aluminijumsku i bakarnu foliju za katodu i anodu, redom; između katode i anode nalazi se porozni separator natopljen elektrolitom provodnim za litijumove jone, obično rastvorom litijumove soli u organskom rastvaraču (ili smeši rastvarača); porozni separator ima ulogu da spreči kontakt katode i anode i nastanak kratkog spoja i najčešće se pravi od polietilena ili propilena; tipični elektrolit koji se koristi je rastvor litijum heksafluorofosfata (LiPF_6) u smeši etilen karbonata (EC) sa dimetil karbonatom (DMC) u masenom odnosu 1:1; kao anodni materijal u komercijalnim baterijama najčešće se upotrebljava grafit koji ima sposobnost da interkalira litijum formirajući LiC_6 , dok katoda može biti npr. od LiCoO_2 , LiMn_2O_4 ili LiFePO_4 [3].

Ako za katodu uzmemo zamišljeni materijal LiK , a za anodu A , reakcije na elektrodama su tada,





dok je ukupna reakcija sledeća:



ili



Kada kroz kolo na slici 1.1.1 ne protiče struja, reakcije (1.1.1-1.1.4) teku beskonačno sporo, tj. nalaze se u uslovima ravnoteže, a elektrode su tada na svojim ravnotežnim potencijalima. Razlika ravnotežnih potencijala katode i anode odgovara elektromotornoj sili ε (ili *naponu otvorenog kola*) galvanskog elementa, koju bi mogli da merimo ako bi umesto potrošača na slici 1.1.1 postavili voltmetar beskonačno velikog otpora. Do izraza za elektromotornu silu litijum-jonske ćelije možemo doći ako na reakciju (1.1.3) primenimo uslov za ravnotežu elektrohemijskog procesa, $\sum_i \nu_i \bar{\mu}_i = 0$, gde je ν_i stehiometrijski koeficijent, a $\bar{\mu}_i$ elektrohemijški potencijal vrste i . Preuređivanjem, vodeći računa o pravilima o radu sa elektrohemijškim potencijalima [1], dobija se da razlika elektrohemijških potencijala elektrona na katodi i anodi odgovara

$$\bar{\mu}_{\text{e}^-}^{\text{k}} - \bar{\mu}_{\text{e}^-}^{\text{a}} = \mu_{\text{LiK}} + \mu_{\text{A}} - \mu_{\text{K}} - \mu_{\text{LiA}} = \Delta G = \mu_{\text{Li}}^{\text{k}} - \mu_{\text{Li}}^{\text{a}}, \quad (1.1.5)$$

razlici hemijskih potencijala proizvoda i reaktanata reakcije (1.1.4) u smeru pražnjenja (po definiciji to je promena Gibsove slobodne energije ΔG reakcije pražnjenja), odnosno razlici hemijskih potencijala litijuma u katodi $\mu_{\text{Li}}^{\text{k}}$ i anodi $\mu_{\text{Li}}^{\text{a}}$. Ako dalje uzmemo da su elektrohemijški potencijali elektrona dve faze u dodiru jednaki u stanju ravnoteže, kao i da u metalu važi $\bar{\mu}_{\text{e}^-} = \mu_{\text{e}^-}^0 - F\varphi$ ($\mu_{\text{e}^-}^0$ je standardni hemijski potencijal elektrona u datom metalu, F je Faradejeva konstanta = 96485 C/mol, a φ je elektrostatički potencijal) [4], razlika

elektrohemijskih potencijala elektrona na izvodima voltmetra napravljenih od jednorodnog metala (recimo bakra) u kontaktu sa katodom i anodom tada je ponovo jednaka

$$\bar{\mu}_{e^-}^{\text{Cu}^k} - \bar{\mu}_{e^-}^{\text{Cu}^a} = (\mu_{e^-}^{0,\text{Cu}} - F\varphi^k) - (\mu_{e^-}^{0,\text{Cu}} - F\varphi^a) = \mu_{\text{LK}} + \mu_{\text{A}} - \mu_{\text{K}} - \mu_{\text{LiA}}, \quad (1.1.6)$$

ili

$$-F(\varphi^k - \varphi^a) = \mu_{\text{LK}} + \mu_{\text{A}} - \mu_{\text{K}} - \mu_{\text{LiA}}. \quad (1.1.7)$$

Konačno, razlika potencijala koju meri voltmetar u zagradi sa leve strane jednačine (1.1.7) ne predstavlja ništa drugo do napon otvorenog kola ε galvanskog elementa $\text{A}|\text{Li}^+|\text{LiK}$, koji prema tome iznosi

$$\varepsilon = -\Delta G/F = -(\bar{\mu}_{e^-}^k - \bar{\mu}_{e^-}^a)/F = -(\mu_{\text{Li}}^k - \mu_{\text{Li}}^a)/F, \quad (1.1.8)$$

a koji kada se pomnoži konstantom odgovara negativnoj promeni Gibsove slobodne energije reakcije izmene litijuma između anode i katode, odnosno maksimalnom korisnom radu koji može da se dobije po molu litijuma koji pređe sa anode na katodu.

Ipak, promenu slobodne energije hemijske reakcije nije moguće u potpunosti prevesti u električnu energiju, jer pad napona između elektroda kada je kolo zatvoreno (tj. na krajevima potrošača), tzv. *radni napon* U , umanjen je u odnosu na napon otvorenog kola ε ,

$$U = \varepsilon - Ir, \quad (1.1.9)$$

usled gubitaka koji potiču od unutrašnjeg otpora ćelije r [1]. Ovaj gubitak napona čine polarizacioni gubici na elektrodama usled stvaranja nadnapona, omski gubici usled otpora elektrolita, elektroda i drugih komponenata ćelije [1,3]. Kada jačina struje I koja protiče kroz kolo teži nuli, tada se reakcije (1.1.1-1.1.4) približavaju reverzibilnom toku (stanju ravnoteže), a U teži ε .

Osim napona, postoji čitav niz drugih parametara koji karakterišu litijumsku ili neku drugu bateriju, i na osnovu kojih možemo da poredimo različite

baterije i utvrdimo koja od njih više odgovara određenoj primeni. Najvažniji među njima svakako su specifični kapacitet, specifična energija i specifična snaga.

Kapacitet baterije je količina naelektrisanja, izražena u Ah, koju baterija može da isporuči prilikom pražnjenja¹. Ako je struja pražnjenja konstantna kapacitet se definiše kao:

$$C = I\Delta t, \quad (1.1.10)$$

gde je Δt vreme potrebno da se baterija isprazni – vreme pražnjenja, dok bi uopštena definicija bila:

$$C = \int_0^t I(t)dt. \quad (1.1.11)$$

U litijum-jonskoj bateriji kapacitet je određen količinom aktivnih materijala sposobnih da interkaliraju litijum, kao i stepenom iskorišćenosti aktivnih materijala. Stoga se kapacitet često izražava po jedinicu mase, u Ah/kg, kada se naziva *specifični kapacitet*. Specifični kapacitet se može definisati za bateriju u celini ili za svaki elektrodni materijal pojedinačno. Kada se računa specifični kapacitet baterije, osim mase aktivnih materijala uzimaju se u obzir i mase svih inertnih komponenata baterije. Specifični kapacitet datog elektrodnog materijala, osim od prirode samog materijala, zavisi od struje i temperature: sa povećanjem struje pražnjenja specifični kapacitet opada, a sa povećanjem temperature specifični kapacitet raste [6]. Svaki elektrodni materijal ima svoj teorijski specifični kapacitet koji se računa pod pretpostavkom kompletnog uklanjanja litijuma iz elektrodnog materijala. Ovaj kapacitet se računa na osnovu broja elektrona koji učestvuju u reakciji interkalacije i molekulske mase aktivnog materijala. U praktičnoj litijum-jonskoj bateriji postoje dve elektrode, svaka sa svojim teorijskim kapacitetom. Ukupan kapacitet baterije tada je ograničen elektrodnim materijalom nižeg kapaciteta. Zahvaljujući niskoj molekulskoj masi grafita, teorijski kapacitet grafitne anode iznosi ~372 mAh/g što je više od bilo kog komercijalno korišćenog katodnog materijala. Osim toga, pogodna strukturna svojstva grafita (slojevita

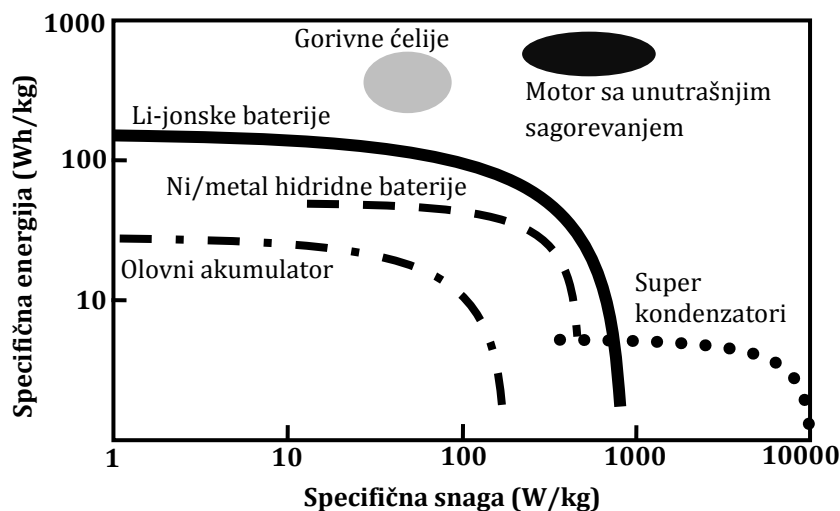
¹ Ovako definisan kapacitet predstavlja kapacitet pražnjenja. Na sličan način može se definisati i kapacitet punjenja. Kapacitet pražnjenja uvek je manji od kapaciteta punjenja. Odnos kapaciteta pražnjenja i kapaciteta punjenja predstavlja tzv. faradejsku (ili kulonovsku) efikasnost [3,5].

struktura), zajedno sa visokom elektronskom provodljivošću ovog materijala obezbeđuju visoku efikasnost interkalacije litijuma u grafitnoj elektrodi [7]. Radni parametri litijum-jonske baterije ograničeni su stoga isključivo katodnim materijalom.

Kada se specifični kapacitet pomnoži sa radnim naponom dobija se energetska sadržaj koji baterija može da skladišti po jedinici mase. Ova veličina naziva se *specifična energija* ili gravimetrijska gustina energije, a izražava se u Wh/kg. Na dijagramu napona ćelije naspram specifičnog kapaciteta, specifična energija predstavljena je površinom ispod krive. Energetski sadržaj baterije može se izraziti i po jedinici zapremine baterije, u Wh/dm³, kada se naziva volumetrijska gustina energije, ili prosto *energetska gustina*.

Proizvod napona i struje koju baterija može da isporuči definiše *snagu* baterije izraženu u vatima, W. Često se radi poređenja snaga definiše po jedinici mase ili jedinici zapremine baterije, kada se naziva *specifična snaga* (W/kg), odnosno *gustina snage* (W/dm³). Specifičnu snagu je zgodno definisati i kao gustinu energije koju je baterija u stanju da isporuči po jedinici vremena. Grafički predstavljena zavisnost specifične energije naspram specifične snage naziva se Ragonov dijagram (slika 1.1.2). Jedan od ključnih problema baterijskog inženjerstva je taj da su gustina energije i snaga obrnuto srazmerni, tj. da sa povećanjem struje gustina energije opada [8]. Na primer, ako se litijum-jonska baterija puni suviše visokom strujom, skladištena energija biće manja nego da se je punila strujom slabijeg intenziteta; ili obratno, isporučena energija biće manja ako se baterija prazni većom strujom. Kinetiku interkalacije litijuma u velikoj meri određuju vremenski zavisni procesi na elektrodama, kao što su difuzija jona i provođenje elektrona. Kako se struja povećava tokom punjenja ili pražnjenja ovi procesi su sve manje u stanju da održe korak i neki litijumovi joni ne stižu da se interkaliraju/deinterkaliraju, tj. efikasnost interkalacije opada. Ovo dovodi do smanjenja kapaciteta, pa samim tim i gustina energije slabi. Stoga se vrednosti specifičnog kapaciteta i daju za određenu jačinu struje. Jačina struje pražnjenja (ili punjenja) se često izražava kao *gustina struje*, po jedinici površine elektrode (mA/cm²) ili po jedinici mase aktivnog materijala (mA/g), a još češće u jedinicama

kapaciteta, C. Jačina struje pražnjenja 1C predstavlja onu jačinu struje koja će u potpunosti isprazniti bateriju kapaciteta C u roku od 1h. Jačina struje 2C je dvaput veća i isprazniće bateriju za 0,5h. S druge strane, jačina struje C/2 učiniće to za 2h.



Slika 1.1.2 Ragonov dijagram za različite strujne izvore; slika je reprodukovana iz [8].

1.2 Razvoj sekundarnih litijum-jonskih baterija

Visoka redukciona moć litijuma (redoks potencijal para Li^+/Li od -3,01 V najniži je na vodoničnoj skali [1]) kao i niska atomska masa od 6,941 (litijum je najlakši metal u periodnom sistemu) čini ovaj metal gotovo idealnim anodnim materijalom za bateriju visoke specifične energije. Reakcija na litijumskoj anodi je

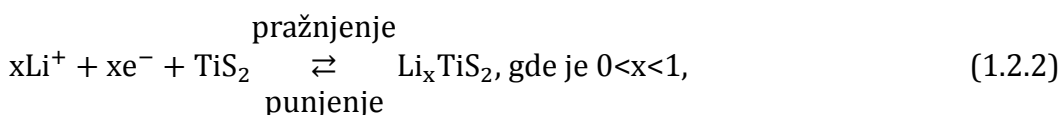


prema kojoj specifični teorijski kapacitet litijuma iznosi oko 3861 mAh/g. Međutim, nestabilnost litijuma u vodenim elektrolitima dugo je ograničavala njegovu primenu, pa razvoj litijumskih baterija počinje tek 1950-tih godina kada je utvrđeno da je, zahvaljujući formiranju pasivnog sloja na površini, metalni litijum stabilan u nevodenim elektrolitima kao što su rastopi soli ili organskim elektrolitima poput LiClO_4 u propilen karbonatu [9]. Nakon toga su 1960-tih na

tržište plasirane i prve komercijalne primarne litijumske baterije poput Li/SO₂ i Li/MnO₂ ćelija [10].

S druge strane, razvoj sekundarnih litijumskih baterija tekao je nešto sporije. Vrlo rano je otkriveno da se elektrodepozicija litijuma prema reakciji (1.2.1) odigrava neravnomerno po aktivnoj površini metala pri čemu nastaju izrasline karakterističnog oblika nazvane „dendriti“ [5]. Dendritski rast litijuma izraženiji je pri velikim strujnim gustinama, a površine koje se pritom razvijaju reaguju sa elektrolitom postajući pasivizirane. Na taj način se elektrolit troši svakim novim ciklusom. Osim toga, ove nepravilne naslage se mogu odlomiti i odvojiti od ostatka elektrode, što dovodi i do gubitka aktivnog materijala. Da bi se kompenzovao gubitak kapaciteta potrebno je napraviti ćeliju sa litijumom (kao i elektrolitom) u višku, a na uštrb njene specifične energije. Dodatni problem predstavlja to što dendriti mogu probiti separator i izazvati unutrašnji kratak spoj, što skraćuje vek baterije, a može biti i opasno. Naime, litijum, koji je po prirodi vrlo reaktivan, postaje još reaktivniji kako raste njegova površina na granici sa elektrolitom, a lokalno povećanje temperature usled nastanka kratkog spoja može da dovede do vrlo burne reakcije. Da bi se umanjili rizici vezani za fenomen dendritskog rasta bilo je na kraju potrebno ograničiti maksimalnu gustinu struje punjenja [11].

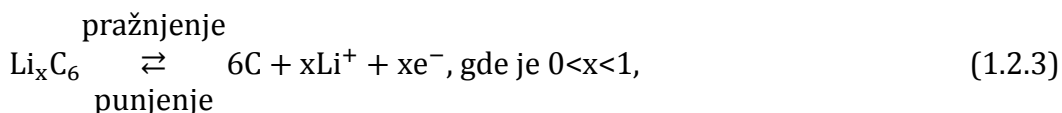
Prva najava o komercijalizaciji sekundarnih litijumskih baterija došla je iz Eksonovih (Exxon Corp.) laboratorija čiji je istraživač Vitingem (M.S. Whittingham) sredinom 1970-tih predstavio ćeliju koja se sastoji od litijumske anode i katode od titanijum disulfida u rastvoru litijum-perhlorata (LiClO₄) u dioksolanu kao elektrolitu [12]. Interkalacija litijuma u rešetku TiS₂ je brza i potpuno reverzibilna:



prilikom čega ne dolazi do izdvajanja nove faze. Nedovoljno visok napon koji se kreće od 2.5-1.5 V u zavisnosti od sadržaja litijuma x (slika 1.2.1), ograničio je širu primenu ovog sistema, ali ne i razvoj novog koncepta koji se bazira na reakciji

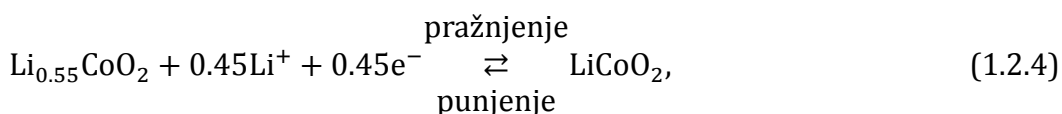
interkalacije litijuma. Bila je to klica i početak ere sekundarnih litijumskih baterija. Usledila su brojna istraživanja na toj osnovi; ispitan je čitav niz katodnih materijala slojevite strukture sposobnih da interkaliraju litijum, uglavnom dihalkogenida prelaznih metala [13]. Prva komercijalna sekundarna litijumska baterija, Li/MoS₂, predstavljena je krajem 1980-ih u Kanadi pod nazivom Molicel™ od strane korporacije Moli (Moli Energy Corporation of British Columbia) [14]. Iako sa specifičnom energijom 2-3 puta većom od nikel-kadmijumskih sekundarnih baterija i vekom trajanja od 200-300 ciklusa, ove baterije su povučene sa tržišta zbog incidenata prilikom punjenja (pregrevanje sa ili bez paljenja).

Već početkom 1980-tih bilo je predloga da se metalna litijumska anoda zameni odgovarajućim interkalarnim materijalom čiji bi elektrodni potencijal bio znatno niži u odnosu na elektrodni potencijal interkalarnog materijala izabranog za katodu [15]. Od ranije je bilo poznato da grafit može da interkalira jedan atom litijuma na svakih šest atoma uljenika dajući mu relativno visok teorijski kapacitet od 372 mAh/g [16]. Takođe, elektrodni potencijal LiC₆ je blizak elektrodnom potencijalu metalnog litijuma (sa svega 0.1 V u odnosu na njega, slika 1.2.1), pa zamena ova dva ne bi u značajnoj meri smanjila napon ćelije [3]. Međutim, pokazalo se da su organski elektroliti bazirani na propilen karbonatu nestabilni u kontaktu sa grafitom, a kada je taj rastvarač promenjen zapažena je kointerkalacija molekula rastvarača zajedno sa litijumom, što se negativno odražava na reverzibilnost reakcije [17]. Uspešna elektrohemijska interkalacija litijuma u grafit korišćenjem čvrstog polimernog elektrolita objavljena je 1983. godine od strane Jazamija i Tuzena (R. Yazami, Ph. Touzain) [7]. U međuvremenu ispitani su i drugi ugljeni materijali koji su dali kapacitet od otprilike polovine kapaciteta grafita i pokazali dobru reverzibilnost interkalacije u čitavom nizu elektrolita [18,19]. Konačno je 1990. otkriveno da se korišćenjem etilen karbonata kao korastvarača u elektrolitu na grafitnoj anodi stvara zaštitni sloj provodan za litijumove jone, sličan onome koji se stvara na metalnom litijumu [20]. Ireverzibilna reakcija odigrava se samo tokom prvog ciklusa, a u svakom sledećem teče samo reakcija interkalacije,



i potpuno je reverzibilna.

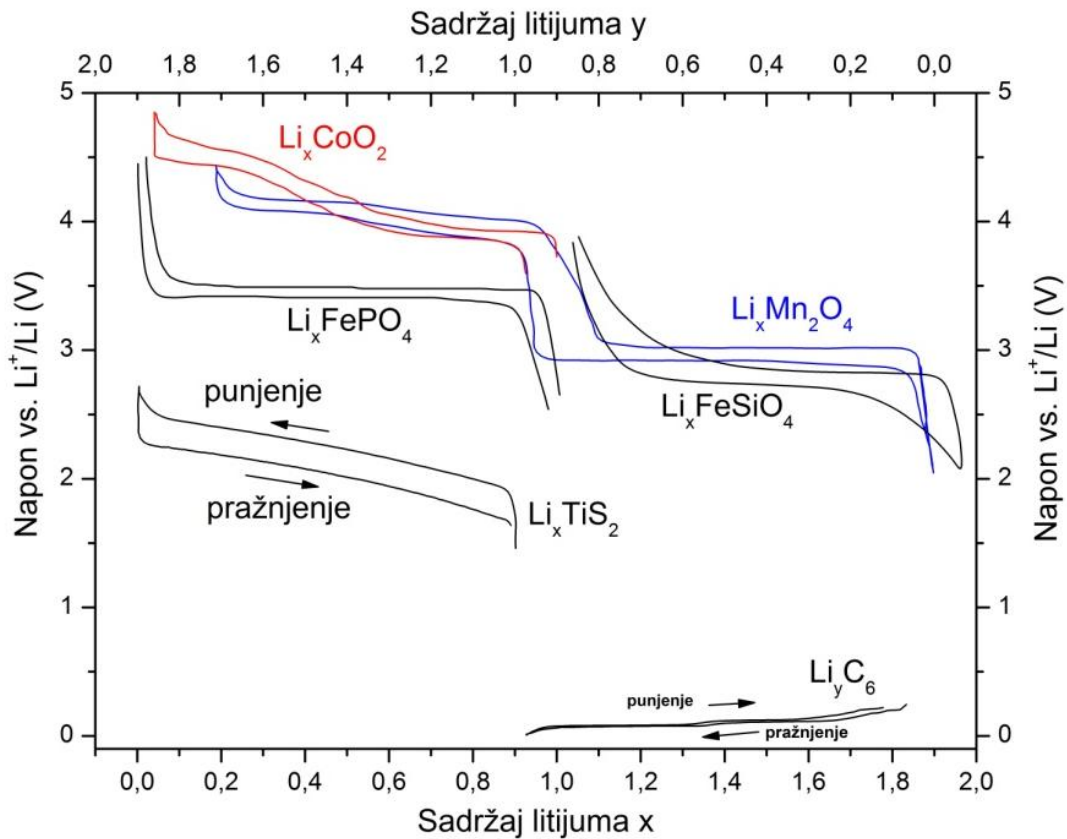
S druge strane, i katodni materijali razvijali su se ubrzanim tempom. Tako je krajem 1970-tih godina grupa istraživača iz Oksforda, predvođena Gudinafom (J.B. Goodenough), otkrila da se litijum može deinterkalirati/interkalirati iz LiCoO₂ slojevite α-NaFeO₂ strukture, ostvarujući napon praktično dvaput veći u odnosu na LiTiS₂ [21]. Tokom cikliranja zapažen je, međutim, postepeni gubitak kapaciteta; prilikom deinterkalacije litijuma struktura trpi nekoliko faznih promena prolazeći kroz niz metastabilnih stanja da bi pri visokim naponima na kraju punjenja oksid kobalta postao sasvim nestabilan i počeo da oslobađa kiseonik i/ili oksidovao elektrolit zamenjujući Li⁺ jone H⁺ jonima što nosi i bezbednosne rizike [22]. Oko polovine litijuma iz LiCoO₂ se ipak može reverzibilno ciklirati prema reakciji:



što je bilo dovoljno da ovaj materijal uđe u komercijalnu upotrebu i zavlada na tržištu [3]. Patent koji se odnosi na LiCoO₂ katodu pokriva i druge slojevite okside prelaznih metala izostrukturne sa α-NaFeO₂ [23]. Pored kobalta najviše su ispitivani oksidi nikla i mangana, kao i njihovi čvrsti rastvori. LiNiO₂ je jeftiniji od LiCoO₂ i ima veću energetska gustinu (tabela 1.2.1), ali je nestabilniji u odnosu na njega što je posledica manje uređene strukture u kojoj nikl zauzima i mesta predviđena za litijum [24]. Puno interesovanja privukao je i LiMnO₂ zbog niske cene i ekološke prihvatljivosti, ali sa još nestabilnijom α-NaFeO₂ strukturom koja zbog visoke pokretljivosti manganovih jona lako prelazi u strukturu spinela, neuređenu u većoj ili manjoj meri u zavisnosti od sadržaja litijuma [25]. Jedan od načina stabilizacije α-NaFeO₂ strukture je zamena dela manganovih jona sa niklom i/ili kobaltom, to jest, sinteza odgovarajućih čvrstih rastvora opšte formule LiNi_xMn_yCo_zO₂, gde x, y i z uzimaju vrednosti od 0-1, od kojih neki, poput LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂, pokazuju vrlo dobre elektrohemijske karakteristike, ali sa

primetnim padom kapaciteta ukoliko se tokom cikliranja ide do viših napona punjenja, tj. ako se pune do kraja [26].

Gudinafova oksfordska grupa predstavila je 1983. kao novi potencijalni katodni materijal $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ spinelne strukture [27]. Struktura spinela se, kao i $\alpha\text{-NaFeO}_2$, sastoji od kubične gusto pakovane rešetke kiseonika, ali sa različitom distribucijom katjona u okviru dostupnih tetraedarskih i oktaedarskih pozicija. U okviru nje, litijumovi joni smeštaju se na tetraedarske 8a ili oktaedarske 16c pozicije zajedničkih strana čineći tako trodimenzionalnu mrežu kanala kojom se odvija litijumski transport [28]. Punjenje i pražnjenje teče u dva koraka (slika 1.2.1), jednom u opsegu koncentracije litijuma od $0 < x < 1$ koji daje napon oko 4V (u odnosu na Li^+/Li anodu), i drugom u opsegu $1 < x < 2$ koji daje potpuno ravan naponski plato od 3V, nezavisan od sadržaja litijuma, kao rezultat fazne transformacije prvog reda u uređenu strukturu kamene soli [29]. Prisustvo dve faze za termodinamičku posledicu ima (prema Gibsovom pravilu faza [30]) da je napon konstantan prilikom punjenja ili pražnjenja, što je vrlo pogodno sa stanovišta primene. Međutim, stres koji materijal doživljava prilikom konverzije kubične strukture (spinel) u tetragonalnu (kamena so) vodi do pucanja kristala LiMn_2O_4 , pri čemu deo materijala gubi kontakt sa strujnim kolektorom, što se manifestuje kao postepeni gubitak kapaciteta tokom uzastopnog punjenja/pražnjenja [31]. Od još većeg interesa je bila stabilizacija visoko-energetskog opsega interkalacije od $0 < x < 1$, gde se kao ključni problem nameće rastvaranje mangana u elektrolitu i njegovo deponovanje na anodi, što opet rezultira gubitkom kapaciteta tokom cikliranja, a posebno na povišenim temperaturama [32,33]. Uspostavljena je veza između rastvaranja mangana i promene kubičnog parametra rešetke Δa tokom interkalacije u opsegu $0 < x < 0.5$ kao rezultata razdvajanja faze bogate litijumom i faze siromašne litijumom [34]. Zamena dela manganovih jona litijumom i niklom dovodi Δa do blizu nule, čime se znatno smanjuje rastvaranje mangana i ostvaruje stabilno cikliranje na 60°C ali, kako je kasnije sam Gudinaf ocenio, sa razočaravajuće niskim kapacitetima [22,35].



Slika 1.2.1 Elektrohemijski profili odabranih elektrodni materijala: LiTiS_2 [36], LiCoO_2 [37], LiMn_2O_4 [29], LiFePO_4 [38], $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ [39] i LiC_6 [40].

Soni (Sony Corp.) je 1991. predstavio novu tehnologiju i “nove” punjive baterije, nazvane litijum-jonske, koje su zbog svog visokog napona (~ 3.3 V) pobudile veliko interesovanje [41]. Bile su to zapravo baterije koje su se sastojale od LiMnO_2 i metalnog litijuma, a nekoliko godina unazad oni su pored LiMnO_2 ispitali i LiCoO_2 , LiNiO_2 , i LiMn_2O_4 [42]. Međutim, nisu uspjeli da litijumsku anodu učine bezbednom, pa su nove baterije povučene sa tržišta. Prva prava litijum-jonska baterija, u kojoj se litijum nalazio u čisto jonskom obliku, ponovo je došla iz korporacije Soni, a sastojala se od LiCoO_2 i naftnog koksa [43]. Bila je to tzv. prva generacija litijum-jonskih baterija i doživjela je veliki uspeh. Pored LiCoO_2 komercijalizovani su na raznim stranama i njegovi derivati, različiti čvrsti rastvori oksida prelaznih metala slojevite strukture; svi oni spadaju u tzv. prvu generaciju katodnih materijala [36]. Drugu generaciju čine LiMn_2O_4 i njemu srodna jedinjenja spinelne strukture. Treću generaciju, pak, čini LiFePO_4 olivinske strukture i njegovi derivati.

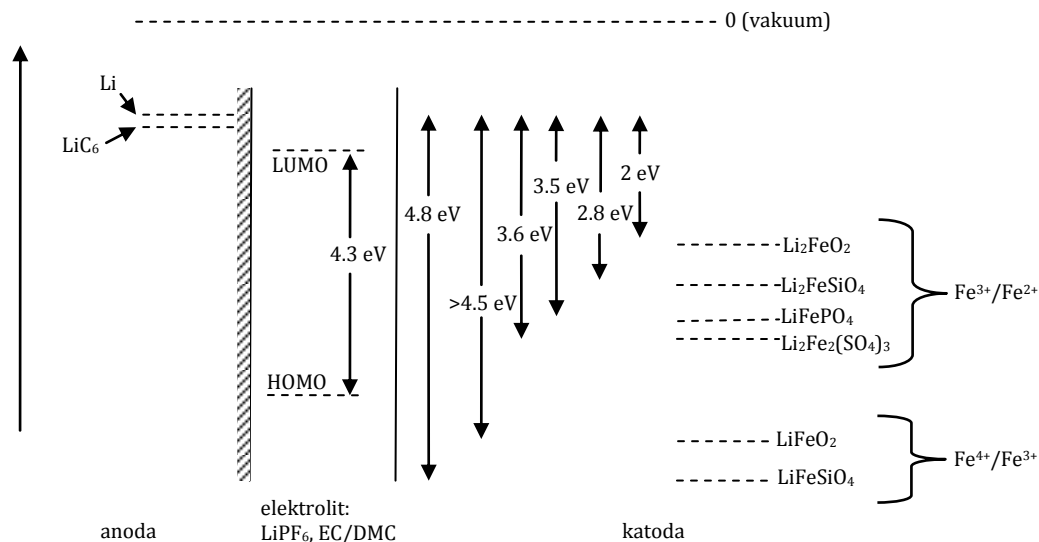
Tabela 1.2.1 Odabrani katodni materijali i njihove osnovne karakteristike.

Struktura kristalne rešetke	Jedinjenje	Specif. kapacitet, teorijski/praktični (mAhg ⁻¹)	Srednji napon pražnjenja vs. Li ⁺ /Li (V)	Specif. energija (Whkg ⁻¹)	Ref.	Nivo razvoja
Slojevita	LiTiS ₂	225/~210	1.9	~400	[9,44]	Komerc.
	LiCoO ₂	274/~140	3.8	~540	[9,37,38,44,45]	Komerc.
	LiNiO ₂	276/~150	3.8	~570	[37,44,45]	Istraž.
	LiMnO ₂	285/~140	3.3	~460	[44,45]	Istraž.
	LiNi _{1/3} Mn _{1/3} Co _{1/3} O ₂	280/~160	3.7	~590	[37,38,44,45]	Komerc.
Spinelna	LiMn ₂ O ₄	148/~120	4.1	~490	[9,37,38,44,45]	Komerc.
Olivinska	LiFePO ₄	170/~160	3.4	~540	[37,38,44]	Komerc.
Tetraedarska	Li ₂ FeSiO ₄	165/~120	2.8	~330	[46]	Istraž.

1.3 Polianjonski katodni materijali na bazi gvožđa: LiFePO₄ i Li₂FeSiO₄

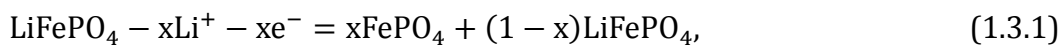
Otkrića vezana za okside prelaznih metala slojevite ili spinelne strukture predstavljaju važan korak u razvoju katodnih materijala za litijumske baterije, pre svega na polju unapređenja gustine energije. Među njima, oksid kobalta (i njegovi čvrsti rastvori sa drugim prelaznim metalima) je posebno značajan po svojoj primeni. Kao glavni nedostatak ovih materijala navodi se nestabilnost, bilo da vodi postepenom smanjenju kapaciteta tokom cikliranja ili, još gore, da ugrožava bezbednost same baterije sa mogućim katastrofalnim posledicama (poput "krize u Boingu 787" [47]). Pored toga, zamera im se na toksičnosti i na previsokoj ceni, jer je ponekad Wh/\$ važnije merilo od Wh/g, naročito u velikim baterijama. Ovo su razlozi koji su uticali na pomeranje istraživanja prema jedinjenjima baziranim na gvožđu, i to pre svih prema oksidima. Jonskom izmenom iz α -NaFeO₂ dobijen je Li_xFeO₂ [48], međutim, osim što je ovaj oksid metastabilan, redoks potencijal para Fe³⁺/Fe²⁺ u oksidu gvožđa leži previše blizu potencijalu litijuma, dok potencijal para Fe⁴⁺/Fe³⁺ leži previše daleko, van okvira elektrohemijskog prozora elektrolita (slika 1.3.1), te je stoga onemogućena upotreba redoks para gvožđa sa O²⁻ anjonima. S druge strane, pokazalo se da se uz polianjone (ili polioksianjone) tipa (XO₄)ⁿ⁻, gde je X = S, P, Si, As, Mo, W, pri čemu n uzima vrednosti od 2-4, energija

redoks para $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ snižava na vakumskoj skali do upotrebljivih vrednosti zahvaljujući induktivnom efektu od strane vrste X [49].

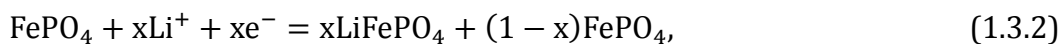


Slika 1.3.1 Elektrohemijski potencijal elektrona u različitim jedinjenjima gvožđa: Li_2FeO_2 [50], $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ [51], LiFePO_4 [52], $\text{Li}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ [53], LiFeSiO_4 [54] i LiFeO_2 [55] u odnosu na elektrohemijski potencijal elektrona u litijumskoj anodi, i u odnosu na elektrohemijski prozor karbonatnog elektrolita [56].

U potrazi za alternativnim katodnim materijalima, litijum gvožđe(II)-fosfat, LiFePO_4 , nametnuo se kao najozbiljniji kandidat da zameni tradicionalne katodne materijale. Odlikuje se niskom cenom, ekološkom prihvatljivošću², stabilnom strukturom, kao i dvofaznom reakcijom (de)interkalacije litijuma [57]:



odnosno,

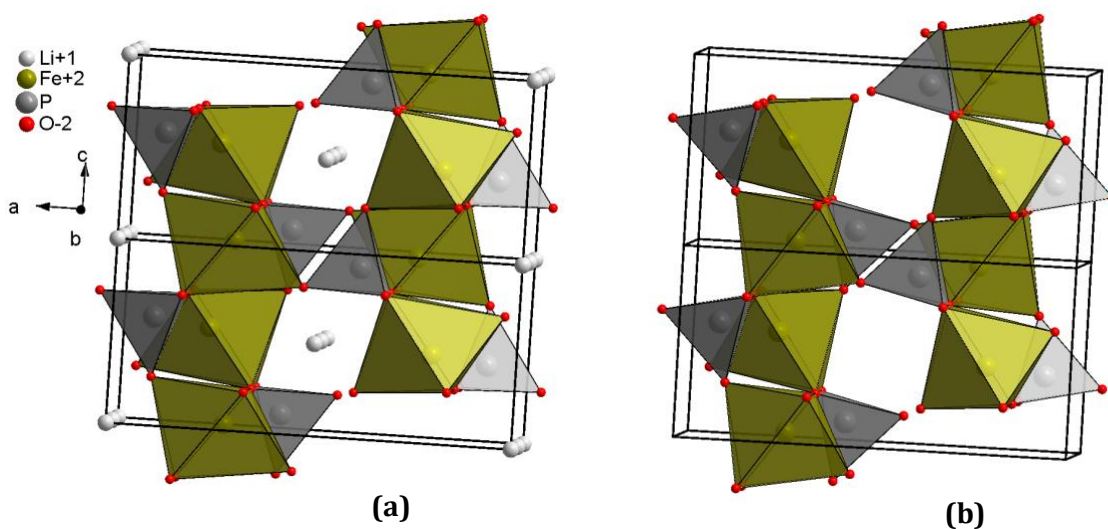


koja proizvodi napon od 3.4 V (vs. Li^+/Li) nezavisan od količine litijuma x (videti sliku 1.2.1), a koji zajedno sa teorijskim kapacitetom od 170 mAh/g daje relativno visoku energijsku gustinu od 578 Wh/kg.

² LiFePO_4 postoji u prirodi kao mineral trifilit.

LiFePO₄ poseduje uređenu strukturu olivina, ((Mg,Fe)₂SiO₄), koja pripada ortorombičnoj prostornoj grupi *Pnma* (#62), a sastoji se od neidealne heksagonale gusto pakovane (eng. hcp) rešetke kiseonika u kojoj atomi fosfora zauzimaju 1/8 tetraedarskih šupljina, dok litijumovi i atomi gvožđa zauzimaju 1/2 oktaedarskih šupljina, tzv. M1 i M2 mesto za Li i Fe, redom. LiO₆ oktaedri povezani zajedničkom ivicom formiraju linearne lance paralelne sa *b*-osom; dok FeO₆ oktaedri povezani zajedničkim temenima formiraju slojeve oktaedara u *b-c* ravnima; susedni slojevi FeO₆ oktaedara odvojeni su PO₄ tetraedrima [58].

Deinterkalacijom litijuma iz LiFePO₄ dobija se FePO₄ koji je izostrukturan sa mineralom heterozitom, Fe_{0.65}Mn_{0.35}PO₄. Struktura ovako dobijenog FePO₄ je u osnovi ostala ista kao i struktura LiFePO₄ (slika 1.3.2), odakle i potiče odlična reverzibilnost tokom cikliranja. FePO₄ heterozit pripada istoj prostornoj grupi kao i olivin, položaji Fe i P su ostali nepromenjeni, dok su se parametri rešetke neznatno promenili dovodeći do smanjenja zapremine jedinične ćelije od 6.8%. Ovolika promena zapremine nije u dovoljnoj meri dramatična da izazove lom čestica i trajni gubitak kapaciteta kao što se to dešavalo u slučaju LiMn₂O₄ (videti poglavlje 1.2). Gubitak kapaciteta u LiFePO₄ do koga dolazi pri većim strujnim gustinama javlja se kao rezultat ograničene difuzije litijuma kroz međupovršine na granici dve faze i potpuno je reverzibilan u odnosu na promenu gustine struje (sa smanjenjem struje kapacitet ponovo raste) [57].



Slika 1.3.2 Kristalna struktura LiFePO₄ (a) i FePO₄ (b).

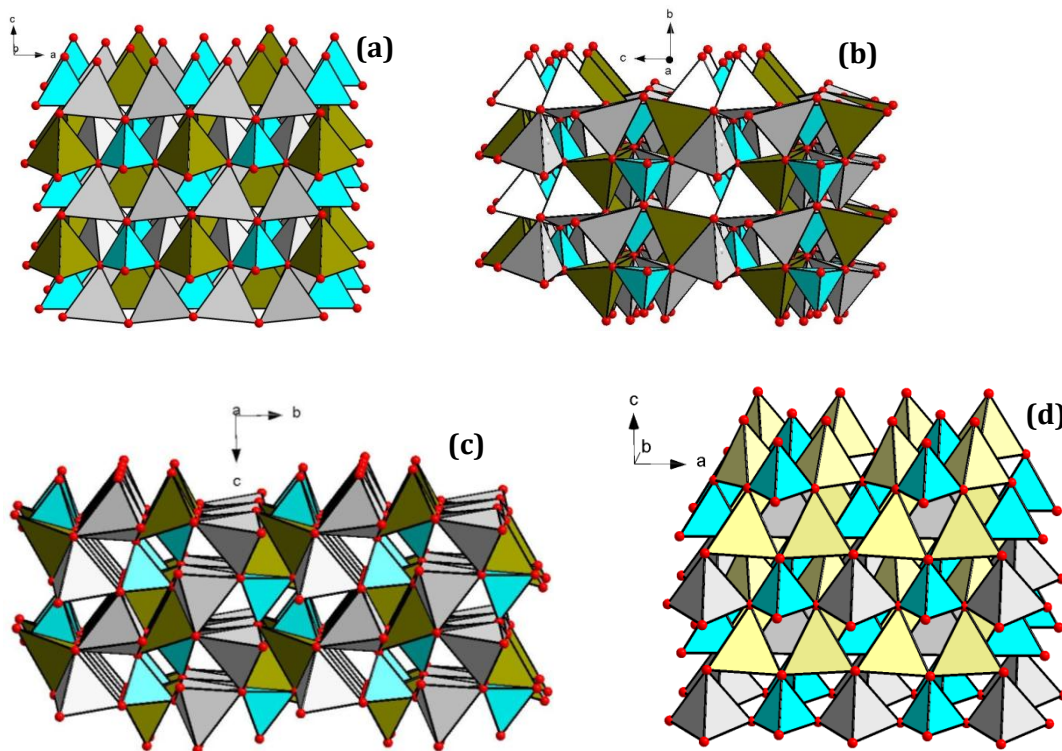
Rigidna struktura skoro idealnog heksagonalnog gustog pakovanja kiseonika u olivinu pruža relativno malu slobodnu zapreminu kojom mogu da se kreću litijumovi joni (1D kanali duž *b*-pravca), što vodi ekstremno niskoj jonskoj provodljivosti; koeficijent difuzije litijumovog jona u LiFePO₄ je reda veličine 10⁻¹⁴ cm²/s [59]. S druge strane, elektronska provodljivost odigrava se u *b-c* ravni preko Fe-O-Fe povezivanja [60], a počiva na migraciji tzv. malih polarona bilo da su oni generisani šupljinama (LiFePO₄) ili elektronima (FePO₄) [61]. Kako ne postoji kontinualna mreža FeO₆ oktaedara zajedničke ivice koja bi mogla da doprinese boljoj provodljivosti, jer ih razdvajaju polianjoni, LiFePO₄ je izuzetno slab provodnik elektrona, sa elektronskom provodljivošću reda veličine oko 10⁻⁹ S/cm na sobnoj temperaturi (poređenja radi, za LiCoO₂ ona iznosi ~10⁻³ S/cm, a za LiMn₂O₄ ~10⁻⁵ S/cm) [62,63]. Jonska provodljivost u kristalu LiFePO₄ je niža od elektronske za nekoliko redova veličine [60], pa se upravo ona ističe kao ograničavajući faktor, budući da su jonska i elektronska provodljivost međusobno spregnute [64]. Mešovita elektronsko-jonska provodljivost je, posmatrano na nivou rešetke, neophodna za očuvanje ukupne neutralnosti tokom interkalacije litijuma.

Osim ortofosfata, u novije vreme sve veću pažnju istraživača privlače jedinjenja na bazi ortosilikata, opšte formule Li₂MSiO₄ (M = Mn, Fe, Co). Potencijalna prednost ovih jedinjenja leži u mogućnosti interkalacije dva litijuma, kada se osim M³⁺/M²⁺ aktivira i redoks par M⁴⁺/M³⁺, što bi vodilo povećanju kapaciteta i energetske gustine [54]. Svi materijali iz ove grupe grade tetraedarske strukture u kojima su katjoni smešteni u okviru 1/2 tetraedarskih šupljina neidealne hcp rešetke kiseonika, pri čemu je moguće ostvariti različitu međusobnu povezanost tetraedara i njihovu orijentaciju u odnosu na pravac normalan na ravni kiseonika, što rezultira bogatim polimorfizmom. Najistaknutiji predstavnik grupe je Li₂FeSiO₄ zbog bolje stabilnosti tokom cikliranja i niske cene gvožđa. Interkalacija jednog litijuma proizvodi napon od oko 2.8 V (slika 1.2.1) i daje teorijski kapacitet od 166 mAh/g i gustinu energije od 465 Wh/kg [65]. U literaturi

su do sada opisana tri polimorfa $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, i to: $Pmn2_1$, $P2_1/n$ i $Pmnb$ ³, dobijena na niskim [67], srednjim [68] i visokim temperaturama [69], redom, a dobijane su takođe i smeše polimorfa budući da su energije formiranja različitih struktura bliske [70]. U $Pmn2_1$ strukturi svi tetraedri imaju isto usmerenje, a među sobom su povezani samo temenima; LiO_4 lanci duž a -pravca prostiru se paralelno lancima naizmeničnih FeO_4 i SiO_4 tetraedara (slika 1.3.3a). Kod $P2_1/n$ i $Pmnb$ polimorfa polovina tetraedara ima suprotnu orijentaciju, pri čemu $P2_1/n$ sadrži parove $\text{LiO}_4/\text{FeO}_4$ i $\text{LiO}_4/\text{LiO}_4$, a $Pmnb$ sekvencu $\text{LiO}_4/\text{FeO}_4/\text{LiO}_4$ tetraedara zajedničke ivice (slika 1.3.3b,c).

Međutim, već prilikom prve elektrohemijske karakterizacije $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ zapažena je promena napona interkalacije od 3.1 V u prvom ciklusu do 2.8 V u drugom i u sledećim ciklusima, što je ukazalo na odigravanje faznog prelaza koji vodi do nastanka nove stabilnije strukture [65]. U zavisnosti od početne polimorfne strukture zapaženi su i različiti potencijali interkalacije litijuma za vreme prvog ciklusa: 2.9 V za $Pmnb$, 3.0 V za $P2_1/n$ i 3.1 V za $Pmn2_1$ polimorf, zbog varijacija u rasporedu, orijentaciji, veličini i distorziji FeO_4 tetraedra [71], a *ex situ* i *in situ* difrakcionim i spektroskopskim merenjima ispitivane su strukturne promene za vreme cikliranja sa različitim (a ponekad i suprotnim) izvedenim zaključcima [72]. Preovladava mišljenje da strukturne promene uključuju katjonsko neuređenje koje podrazumeva nastanak tzv. "antisite" defekta [73,74] (u iznosu čak do 50%) u kome litijum i gvožđe međusobno izmenjuju mesta, ali postoje i izveštaji o transformaciji u novu inverznu β_{II} $Pmn2_1$ fazu [75]. U β_{II} strukturi Li^+ i Fe^{2+} zauzimaju različita kristalografska mesta. Međutim, u inverznoj β_{II} strukturi (slika 1.3.3d) mesto predviđeno za Fe^{2+} jon isključivo zauzima Li^+ , dok preostali Li^+ dele svoja mesta sa Fe^{2+} jonima; situacija je analogna odnosu između direktnih i inverznih spinela [76]. Stoga, pošto sadrži mesto koje dele Li i Fe, inverzna β_{II} faza poseduje svojstvenu neuređenost.

³ $Pmn2_1$ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ označava se često u literaturi kao β_{II} , $P2_1/n$ kao γ_s , a $Pmnb$ kao γ_{II} polimorf; ovo potiče od izostrukturalne veze sa odgovarajućim β i γ polimorfima Li_3PO_4 [66].



Slika 1.3.3 Polimorfne strukture $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$: (a) β_{II} $Pmn2_1$, (b) γ_{S} $P2_1/n$, (c) γ_{II} $Pmnb$ i (d) inverzna β_{II} $Pmn2_1$; FeO_4 (maslinasto zelena), LiO_4 (siva), SiO_4 (tirkizno plava), $(\text{Fe/Li})\text{O}_4$ (svetlo žuta).

U početku se očekivalo da će niža elektronegativnost Si u odnosu na P i snižavanje potencijala $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ doprineti boljoj provodljivosti u odnosu na LiFePO_4 [65]. Međutim, usled međusobne izolovanosti FeO_4 tetraedara u $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ elektronska provodljivost je još niža i iznosi $\sim 10^{-14}$ S/cm [46]. S druge strane, koeficijent difuzije litijuma se procenjuje na red veličine 10^{-14} - 10^{-17} cm^2/s [77,78]. Prema proračunima, transport litijuma u okviru inverzne β_{II} strukture dominantno se odvija cik-cak putanjom duž c -pravca sa energijom migracije od 0.9 eV (radi poređenja, energija migracije za LiFePO_4 iznosi oko 0.6 eV) [75].

1.4 Kako unaprediti katodna svojstva?

Svojstvene provodne karakteristike $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, kao i LiFePO_4 , ograničavaju njihove radne karakteristike pri velikim strujnim gustinama i predstavljaju glavnu prepreku njihovoj širokoj primeni, posebno kada su u pitanju veliki potrošači struje poput hibridnih i električnih vozila. Uopšteno govoreći, za ublažavanje

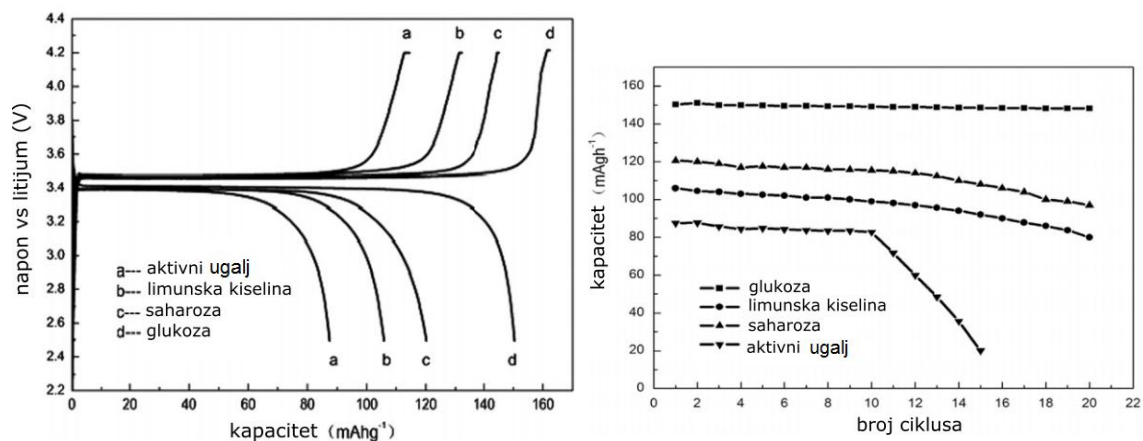
nedostataka i poboljšanje elektrodnih svojstava datih materijala u literaturi postoje različiti pristupi koje svrstavamo u tri široke kategorije:

- Sinteza kompozita aktivnog materijala i provodnog aditiva,
- Smanjivanje veličine čestica i regulacija njihove morfologije,
- Jonsko dopiranje.

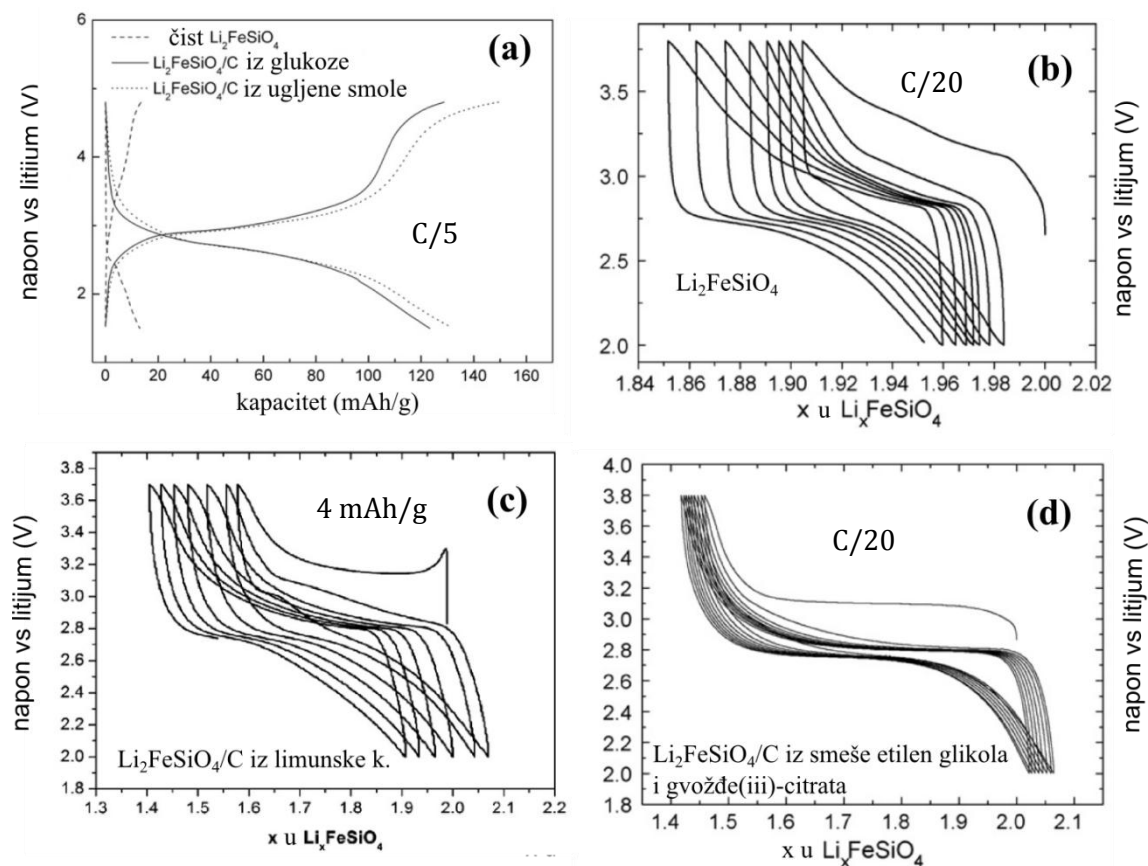
Uobičajeni način pripreme elektrode uključuje mešanje aktivnog materijala i ugljenika (npr. ugljenično crno) u cilju povećanja provodnosti kompozita. Međutim, pokazalo se znatno efikasnije ukoliko se u toku samog postupka sinteze aktivnog materijala omogući nastanak ugljenika *in situ*. To se obično ostvaruje dodatkom nekog organskog jedinjenja koje se u odsustvu kiseonika na povišenoj temperaturi karbonizuje. Ovako dobijen ugljenik ima višestruko korisnu ulogu: (i) povećava elektronsku provodnost kompozita [79], (ii) ograničava kristalni rast aktivnog materijala [80] i (iii) kao redukcionni agens sprečava oksidaciju gvožđa i nastanak Fe^{3+} nečistoća [81]. Elektrohemijske osobine nastalog kompozita izuzetno zavise od kvaliteta samog ugljenika, od strukture [82], veličine čestica [83] i morfologije [84], od njegovog sadržaja u kompozitu [85] i raspodele po površini aktivnog materijala [86]. Provodljivost kompozita u kojima su čestice LiFePO_4 i $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ prevučene slojem ugljenika uvećana je za nekoliko redova veličine u odnosu na čiste materijale i mogu da dostignu 10^{-3} - 10^{-2} S/cm [79,87], pri čemu se maksimalne provodljivosti ostvaruju za kompozite sa sp^2 hibridizovanim ugljenikom (grafit). Što je stepen grafitizacije, tj. udeo grafitne u amorfnoj fazi ugljenika, veći, elektronska provodljivost je veća [82]. Prevlačenje aktivnog materijala provodnim slojem ugljenika deluje kao “amortizer” promene zapremine tokom cikliranja, a hemijska stabilnost takvog kompozita u odnosu na elektrolit takođe je povećana [88]. Međutim, dodatak ugljenika značajno smanjuje energijsku gustinu katode zato što je ugljenik elektrohemijski neaktivan, a voluminozan. Takođe, prevelika debljina ugljeničnog omotača može da blokira difuziju litijuma [89]. Prema tome, količina dodatog ugljenika treba biti optimizovana u cilju ostvarivanja najboljih mogućih performansi kompozitne katode. Zavisno od kvaliteta ugljenika i njegove distribucije unutar praha optimalan sadržaj ugljenika može da varira, ali obično ne prelazi 10 težinskih procenata [90,91].

Različiti izvori ugljenika korišćeni su i ispitivani kako za LiFePO_4 [92–95], tako i za $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ [96,97], pri čemu postoji stalna potreba da korišćeni izvor bude što jeftiniji, a da pritom daje što veće iskorišćenje aktivnog materijala (uticaj nekih od najčešće korišćenih izvora na katodne karakteristike predstavljen je na slici 1.4.1 za LiFePO_4 i slici 1.4.2 za $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$). U tom smislu, celuloza je, kao najrasprostranjeniji polimer u prirodi, vrlo pogodna za *in situ* dobijanje ugljenika, međutim, nerastvorljivost celuloze u vodi u velikoj meri otežava njenu primenu. S druge strane, metilceluloza (ili metil etar celuloze) je polimer rastvorljiv u vodi sa sposobnošću da gelira pri zagrevanju i da se reverzibilno rastvara pri hlađenju usled hidrofobnih interakcija između metoksil grupa [98]. Korišćenje metilceluloze, ili drugih celuloznih etara, poznato je u literaturi za kontrolu strukture tokom pravljenja keramika, kao vezivo u “spin coating-u” [99] ili u izlivanju traka (eng. tape casting) [100], kao gelirajuće sredstvo u „gel casting-u“ metalnih prahova [101] ili kao sredstvo za učvršćivanje (eng. setting agent) prilikom dobijanja poroznog hidroksiapatita [102]. U tehnologiji litijum-jonskih baterija, etri celuloze korišćeni su kao čvrsti polimerni elektroliti [103], kao i veziva pri pravljenju katoda ili anoda [104]; karbokismetil celuloza korišćena je kao izvor ugljenika za dobijanje $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ kompozita „spray drying“ metodom [105] ili LiMnPO_4/C hidrotermalno [106]. Primena celuloze ili celuloznih etara za dobijanje kompozita LiFePO_4/C i $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ metodom kratkog odgrevanja u celuloznoj matrici jedan je od predmeta istraživanja ove teze.

Pored ugljeničnih kompozita, sintetišu se često i kompoziti sa drugim materijalima, na primer: kompoziti sa prahom metala (Cu ili Ag) [107], prahom ZrO_2 [108], a posebno mesto zauzima kompozit LiFePO_4 i Fe_2P [109]. Kompozit $\text{LiFePO}_4/\text{Fe}_2\text{P}$ nastaje karbotermalnom redukcijom LiFePO_4 gde se na visokim temperaturama, u inertnoj atmosferi, ugljenik oksidiše do CO ili CO_2 , redukujući susedne jone gvožđa i fosfora do Fe_2P i/ili Fe_3P [109,110]. Na taj način, provodna mreža nanofaznog fosfida formirana *in situ* na granici zrna LiFePO_4 , značajno povećava elektronsku provodljivost kompozita [111].

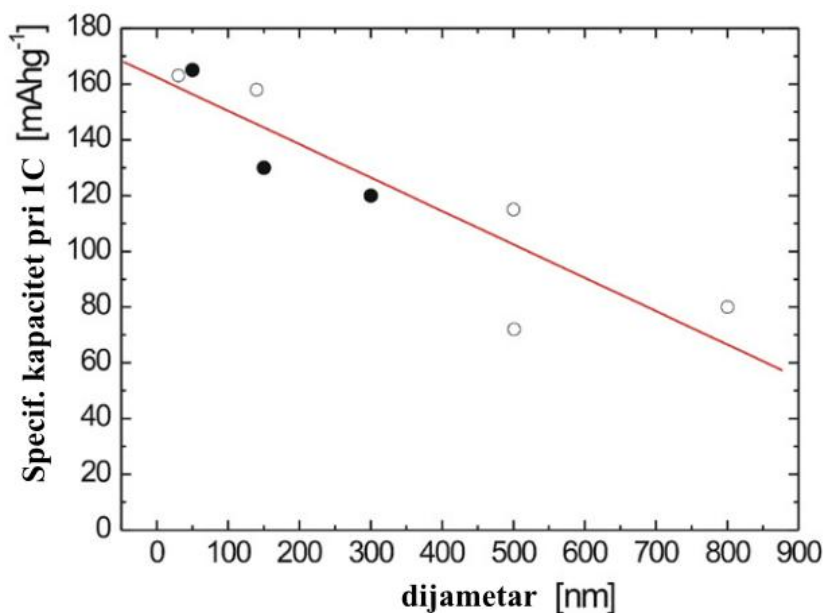


Slika 1.4.1 Krive punjenja-pražnjenja kompozita LiFePO_4/C na sobnoj temperaturi (levo) i kapacitet pražnjenja u odnosu na broj ciklusa za različite izvore ugljenika (desno); sadržaj ugljenika je 5 tež%, jačina struje 0.1 C [92].



Slika 1.4.2 Krive punjenja-pražnjenja kompozita $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ sa ugljenikom iz različitih izvora na sobnoj temperaturi [112] (a), i 60°C za čist $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ [97] (b), $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ iz limunske kiseline [113] (c) i $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ iz smeše etilen glikola i gvožđe(iii)-citrata [97] (d).

Drugi način poboljšanja elektrodnih karakteristika je smanjenje veličine čestica interkalarnog materijala. Ulazak litijuma u središte čestice olakšan je za čestice sa manjim prečnikom, jer je tada difuzioni put litijuma kraći. Ukoliko su pri datoj jačini struje čestice previše velike, središte čestice može ostati neaktivno tokom reakcije interkalacije/deinterkalacije, što vodi smanjenju specifičnog kapaciteta elektrode. Pokazano je da sa povećanjem prečnika čestice specifični kapacitet olivinske katode linearno opada (slika 1.4.3), dok njena otpornost raste po skoro kvadratnom zakonu ($R_m \propto d^n$, $n = 1.994$, a R_m je otpornost normirana po jedinici mase elektrodnog materijala), i to bez obzira na prisustvo (ili odsustvo) karbonskog omotača! [114]. Zaključeno je da pozitivni efekti koje ugljenik ima na elektrodne karakteristike potiču pre svega od njegove sposobnosti da ograniči rast čestica (tj. olakša difuziju jona), dok je efekat povećanja elektronske provodnosti samo dopunski efekat. Potvrdu za ovo istraživači su našli i u činjenici da je jonska provodljivost za nekoliko redova veličine niža u odnosu na elektronsku [114,115], to jest da difuzija jona kao najsporiji korak reakcije interkalacije predstavlja ograničavajući faktor u radu elektrode. Pokazano je da nanočestični prah olivina (veličina čestica od 20-40 nm) pri jačini struje od 1C može da da i do 98% teorijskog kapaciteta [116].



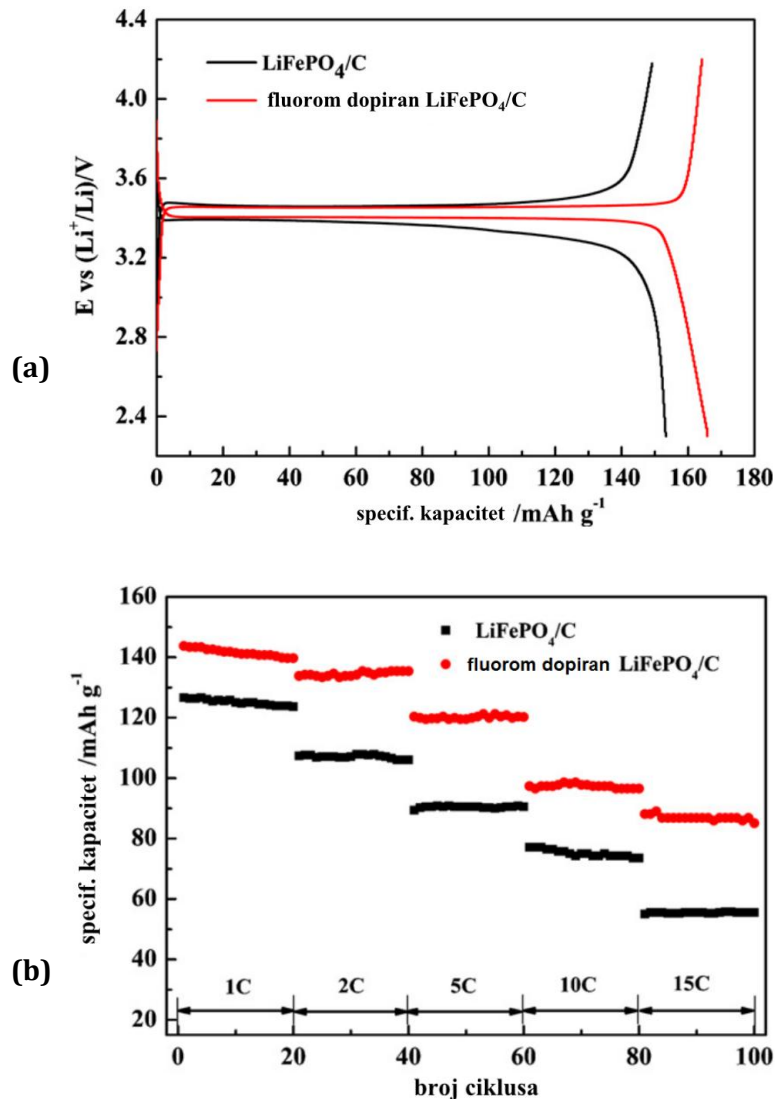
Slika 1.4.3 Zavisnost specifičnog kapaciteta od srednje veličine čestica praha LiFePO_4 u kompozitu sa ugljenikom (●) i bez ugljenika (○) [114].

S druge strane, u praksi dobitak u kapacitetu često nije dovoljan da nadomesti neke negativne efekte koje nanočestice donose. Uopšteno gledano, nanočestični prahovi imaju malu nasipnu gustinu, a veliku cenu proizvodnje u odnosu na mikročestične prahove, što vodi maloj energijskoj gustini, a visokoj ceni enegije [117]. Zbog visoko razvijene površine i niže koordinacije atoma na površini, nanočestični materijali tokom cikliranja postaju nestabilni u datom elektrolitu, što može negativno da se odrazi na vek baterije [118]. U skladu sa time, procenjuje se da je optimalna veličina čestice katodnog materijala od 150-300 nm [119]. Čestice olivina bez karbonskog omotača veličine od 100-200 nm ostvaruju i do 92% iskorišćenja teorijskog kapaciteta na 1C [120]. Osim veličine čestice, vrlo je bitna mikrostruktura i morfologija katodnog praha. S obzirom da se interkalacija i deinterkalacija vrši duž specifičnih kristalografskih pravaca, visoka kristaliničnost unapređuje katodne karakteristike [121]. Osim toga, pogodno oblikovana čestica može da doprinese boljim osobinama praha. Poznato je da, za LiMn_2O_4 spinelne strukture, sferno oblikovana čestica daje najbolje rezultate, usled manje-više izotropnog transporta litijuma kroz spinel [122]. Kada su u pitanju strukture sa jednodimenzionalnim transportom litijuma, pogodno je da dimenzija kristalita duž koje se kreće litijumov jon bude skraćena [123]. To se ostvaruje kada se u samom procesu sinteze kristala favorizuje rast određenih kristalnih površi [124]. Za olivin je pokazano da monokristalne čestice-pločice, kod kojih je b_{Pnma} -osa (a to je pravac duž koga se litijum kreće) normalna na površinu pločice, ostvaruju bolje radne karakteristike u odnosu na neke druge morfologije [125]. Uočene su različite morfologije prahova $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ i LiFePO_4 : sfere [77,126], trake [127,128], štapići [129,130]. Uopšteno gledano, može se izvući zaključak da su morfologije koje daju visok odnos površine i zapremine praha izuzetno poželjne.

Katjonsko dopiranje poluprovodnika odavno je vrlo atraktivno, a kada su u pitanju LiFePO_4 i $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ katjonska zamena korišćena je u cilju povećanja napona i energetske gustine, povećanja stabilnosti, kao i elektronske i jonske provodnosti [131,132]. U dosada proučavane dopante LiFePO_4 spadaju katjoni supervalentni u odnosu na Li^+ , poput Nb^{5+} [62], Ti^{4+} [133], Zr^{4+} [133], Mg^{2+} [134], Cr^{3+} [135], Co^{2+} [136], V^{5+} [137], Cu^{2+} [138], itd. Čung i saradnici su pokazali da dopiranje

supervalentnim katjonima u niskom procentu povećava elektronsku provodnost olivina za osam redova veličine, što je posledica nastanka provodnosti p-tipa za fazu bogatu litijumom (LiFePO_4), odnosno provodnosti n-tipa za fazu osiromašenu litijumom (FePO_4) [62]. Međutim, moguće je da ovakvo povećanje elektronske provodnosti potiče od nastanka provodnog sloja gvožđe-fosfida, što je potkrepljeno zapažanjima na TEM-u [111,139]. Ispitivanja neutronsom i rendgenskom difrakcijom otkrila su da se dopirani Zr, Nb, i Cr smeštaju primarno na mesto Li, blokirajući litijumski kanal i ometajući na taj način difuziju litijuma [140]. Katjonsko dopiranje olivina ostaje do dana današnjeg nerazjašnjena tema i barem za sada se čini, posebno kada se uzme u obzir cena pojedinih dopanata, da nije tako efektivno kao oblaganje ugljenikom. S druge strane anjonsko dopiranje vrlo retko je bilo predmet istraživanja i postoji svega nekoliko radova koji ispituju uticaj dopiranja olivina anjonima poput S^{2-} i Cl^- [141,142].

Dopiranje fluorom F^- privuklo je malo veću pažnju istraživača, jer se još od ranije pokazalo korisnim za spinele i slojevite okside [143], a tako izgleda i za olivin (slika 1.4.4), mada ne postoji saglasnost u pogledu kristalografskog mesta koje zasedaju joni fluora u kristalnoj rešetki olivina [144–147]. U tom pogledu, postoje dva predloga, (i) 3F^- jona zamenjuju celu PO_4^{3-} grupu [144,147] i (ii) predlog koji kaže da F^- joni mogu zauzimati samo kiseonične pozicije [145,146]. Postoje tri neekvivalentne O pozicije (O1, O2 i O3 pozicija) [58], pri čemu teorijska izračunavanja koja polaze iz prvih principa ukazuju da su elektronska svojstva, napon interkalacije litijuma i elektrohemijaska svojstva uopšte vrlo osetljiva na mesto koje zauzima fluor u rešetki olivina [148] i da je, u skladu sa time, vrlo važno utvrditi najverovatniju poziciju ugradnje fluora. Osim toga, do sada, dopiranje fluorom uvek je rađeno u prisustvu *in situ* formiranog ugljenika, međutim, pošto ugljenik može da maskira efekte koji potiču od fluora, u ovoj tezi ispitan je i uticaj fluora na čist LiFePO_4 , bez ugljenika prisutnog u kompozitu, kako bi razdvojili efekte koji potiču od ugljenika od onih koji potiču isključivo od fluora.



Slika 1.4.4 Uticaj fluora na elektrohemijske karakteristike LiFePO_4/C . Elektrohemijski profil LiFePO_4/C i fluorom dopiranog LiFePO_4/C (a), zavisnost kapaciteta pražnjenja od broja ciklusa pri različitim brzinama cikliranja (b) [145].

Kada je u pitanju dopiranje $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, ispitivana su dopiranja magnezijumom [149], hromom [150], vanadijumom [151] i manganom [152], sa vrlo sličnim zaključcima kao i u slučaju olivina. Zamena jona gvožđa manganom u većem iznosu, tj. formiranje čvrstih rastvora $\text{Li}_2\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{SiO}_4$, privlači posebnu pažnju. U ovakvoj katodi, mangan ima ulogu da uveća kapacitet (aktivacijom redoks para $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$), dok gvožđe ima funkciju stabilizatora strukture, koja je za čist $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ izuzetno nestabilna pri cikliranju [152,153].

Da bi se dobili materijali unapređenih katodnih svojstava potrebno je primeniti gore navedene pristupe (jedan ili više njih), najčešće, u postupku same sinteze katodnog praha. Ispitano je puno različitih načina sinteze $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, kao i LiFePO_4 , koji se mogu podeliti na one koji polaze iz čvrste faze i one koji polaze iz rastvora [154]. Sintaza pomoću reakcije u čvrstoj fazi je konvencionalan način dobijanja keramika koji podrazumeva višečasovno zagrevanje na višim temperaturama, najčešće ponovljeno više puta ili zagrevanje u više međukoraka do dostizanja krajnje temperature [155], što pretpostavlja značajan utrošak vremena i energije. S obzirom da je valentnost gvožđa u LiFePO_4 i $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ dva i da se Fe^{2+} jon lako i rado oksiduje do Fe^{3+} , termički tretmani se odvijaju u inertnim (argon, azot) ili blago redukcionim (argon ili azot sa dodatkom vodonika) atmosferama, na temperaturama od $600\text{-}800^\circ\text{C}$ za LiFePO_4 ili $600\text{-}900^\circ\text{C}$ za $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ u vremenskom intervalu od 10-24h. Kod ove metode jako je teško kontrolisati rast čestice, čistoću i stehiometriju faza, što je bitno za dobre elektrohemijske performanse. Stoga, da bi se postigla bolja izmešanost komponenata i homogenost polazne smeše, a isto tako da bi se dostigla dobra kristaliničnost na nižim temperaturama ($<600^\circ\text{C}$), da bi se smanjilo vreme termičkog tretiranja, da bi se dobili prahovi sitnih čestica velike površine, često se, pre konačnog odgreivanja, smeša polaznih komponenata na neki način aktivira⁴. Tako se došlo do, uslovno rečeno, novih metoda sinteze koje nazivamo po samom načinu aktivacije, ili načinu dobijanja prekursora koji će se potom zagrevanjem prevesti u LiFePO_4 ili $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$: mehanohemijski metod podrazumeva mehaničku aktivaciju u planetarnom ili vibracionom mlinu [156]; hidrotermalni (ili u širem smislu, solvotermalni) metod uključuje hemijsko-fizičke procese koji se dešavaju u zatvorenom sistemu uz prisustvo fluida na povišenoj temperaturi i pritisku većem od atmosferskog [157]; mikrotalasni metod se zasniva na apsorpciji elektromagnetne energije koja dovodi do „samozagrevanja“ uzorka [158]; sol-gel metoda se zasniva na formiranju disperzije koloidnih čestica u odgovarajućem rastvaraču, ili sola, koji se dalje reakcijom polikondenzacije razvija u čvrstu povezanu mrežu sa

⁴ Za odvijanje reakcije u čvrstoj fazi potrebno je da se pored termodinamičkog uslova ($\Delta G_{\text{reak}} < 0$) zadovolji i kinetički uslov (dovoljno mala energija aktivacije). Velika energija aktivacije E u jednačini Arenijusa $k = Ae^{-E/RT}$, kombinovana sa slabim mešanjem komponenata i malim kontaktnim površinama može i termodinamički moguću reakciju da napravi realno nemogućom.

porama submikronskih dimezija (gel) [159], i koja je vrlo pogodna za sintezu jedinjenja od više elemenata, jer su u gel prekursoru komponente izmešane na molekulskom nivou; precipitacioni metod uključuje taloženje prekursora iz rastvora na odgovarajućoj temperaturi i pH koji se zatim odgrevanjem prevodi u kristalni LiFePO_4 [160] ili $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ [161]. Pregled različitih načina sinteze kao i uticaj uslova sinteze na katodne karakteristike detaljno su opisani u [162] za LiFePO_4 i [97] za $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$.

2. Cilj rada

Osnovni zadatak istraživanja ove doktorske disertacije bio je sinteza prahova litijum gvožđe(II)-fosfata (LiFePO_4) i litijum gvožđe(II)-silikata ($\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$) i ispitivanje njihovih strukturnih i elektrohemijskih svojstava. U cilju poboljšanja elektrohemijskih svojstava, planirano je da se različitim metodama sinteze ispita mogućnost modifikacije prahova putem pravljenja kompozita sa ugljenikom, regulacijom veličine zrna ili anjonskim dopiranjem.

Za dobijanje kompozita $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ i LiFePO_4/C planirano je korišćenje metode stvaranja ugljenika *in situ*, za vreme kristalizacije samog $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ ili LiFePO_4 na povišenoj temperaturi. Kao izvor ugljenika planirano je korišćenje široko dostupnih organskih supstanci koje će imati zadatak da omoguće formiranje mikropodručja homogene izmešanosti prekursorskih komponenti unutar organske matrice, stvarajući tako uslove za kontrolu rasta čestica katodnog materijala već u prvim fazama sinteze. Kontrolom vremena odgrevanja planirano je da se rast zrna dodatno ograniči.

Planirano je da se ispita mogućnost anjonskog dopiranja litijum gvožđe(II)-fosfata (LiFePO_4), korišćenjem fluoridnog jona F^- kao dopanta, zatim, da se utvrdi kristalografska pozicija koju fluor zauzima u kristalnoj rešetki olivina LiFePO_4 , a takođe i da se ispituju posledice ugradnje fluora na strukturne i elektrohemijske parametre LiFePO_4 .

Fokus istraživanja usmeren je na određivanje mikrostrukturnih i strukturnih parametara dobijenih prahova, kao i na njihovu analizu u kontekstu interkalacije litijuma i uticaja na elektrohemijska svojstva.

3. Materijali i metode

3.1 Metode sinteze ispitivanih materijala

Svim metodama sinteze koje su korišćene u ovom radu je zajedničko da se sastoje od termičkog tretmana prethodno pripremljenog prekursora. Reakcija nastanka LiFePO_4 odigrava se na temperaturi od 700°C , a $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ na temperaturi od 750°C , u protočnoj atmosferi argona sa pet zapreminskih procenata vodonika (blago redukciona sredina). Termički tretmani rađeni su u horizontalnoj cevnoj električnoj peći (Heraeus) sa kontinuiranim protokom gasa čistoće 99.999% (Messer).

3.1.1 Sinteza LiFePO_4 i fluorom dopiranog LiFePO_4 (/C)

Korišćeni materijali u ovoj sintezi su diamonijum hidrogen fosfat ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, 99+%, Acros Organics), gvožđe(II) sulfat heptahidrat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, p.a., Sigma-Aldrich), litijum nitrat (LiNO_3 , 99%, Alfa Aesar), stearinska kiselina ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$, extra pure, Centrohem d.o.o.) i litijum fluorid, LiF , koji je dobijen reakcijom supstitucije:



iz Li_2CO_3 (g.r., Chemapol) i HF (min98%, p.a., Merck), ispiran u etanolu ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 96%, Zorka Pharma Hemija d.o.o.) i sušen na 70°C .

LiFePO_4 je dobijen metodom koprecipitacije tako što je u vodeni rastvor LiNO_3 i $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, uz mešanje, dodat kap po kap vodeni rastvor $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (pri čemu je odnos molova $\text{Li}:\text{Fe}:\text{P}$ jednak 1:1:1). Dobijeni talog je osušen, samleven u avanu i kalcinisan 3h na 700°C u protočnoj blago redukcionoj atmosferi $\text{Ar} + 5 \text{ vol}\% \text{H}_2$.

Fluorom dopirani LiFePO_4 dobijen je na sličan način uz izmenu da je umesto LiNO_3 kao izvora litijuma korišćen LiF kao izvor i litijuma i fluora. U vodeni rastvor LiF i $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, uz mešanje, dodat kap po kap vodeni rastvor $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (odnos molova $\text{Li}:\text{Fe}:\text{P}$ jednak 1:1:1). Dobijeni talog je osušen, samleven u avanu i kalcinisan 3h na 700°C u protočnoj blago redukcionoj atmosferi $\text{Ar} + 5 \text{ vol}\% \text{H}_2$.

Istom metodom sintetisan je i kompozit fluorom dopiranog LiFePO_4/C pri čemu je LiF korišćen je kao izvor litijuma i fluora, a stearinska kiselina kao izvor ugljenika. U rastop stearinske kiseline, na temperaturi od 90°C , uz snažno mešanje, ukapavan je vodeni rastvor LiF i $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, a potom i vodeni rastvor $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (molarni odnos $\text{Li}:\text{Fe}:\text{P}:\text{stearinska kiselina}$ jednak je 1:1:1:1) i pritom je došlo do izdvajanja taloga. Po uparavanju vode, smeša je dodatno osušena u sušnici, usitnjena u avanu i kalcinisana 3h na 700°C u protočnoj atmosferi $\text{Ar} + 5\text{vol}\% \text{H}_2$.

3.1.2 Sinteza kompozita LiFePO_4/C

Za sintezu kompozita LiFePO_4/C korišćeni su sledeći materijali: litijum nitrat (LiNO_3 , 99%, Alfa Aesar), gvožđe(II) sulfat heptahidrat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, p.a., Sigma-Aldrich), ortofosforna kiselina (H_3PO_4 , p.a. Kemika), kvantitativni filter papir (min98% celuloza, veličina pora od 50 nm, Sartorius) i destilovana voda kao rastvarač.

Kompozit LiFePO_4/C dobijen je sledećim postupkom. Nanoporozni kvantitativni filter papir služi kao izvor ugljenika i kao supstrat. Filter papir je natopljen koncentrovanim vodenim rastvorom LiNO_3 , $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ i H_3PO_4 (molskog odnosa 1:1:1) koji se delom smešta i zadržava u porama filter papira. Papir je zatim osušen i podvrgnut kratkotrajnom termičkom tretmanu koji se sastoji od naglog zagrevanja uzorka do 700°C (uvodjenjem uzoraka u prethodno zagrejanu peć), zadržavanja na toj temperaturi 5-10 min i naglog hlađenja do sobne temperature, sve u atmosferi $\text{Ar} + 5\text{vol}\% \text{H}_2$.

3.1.3 Sinteza $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$

Za sintezu $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ korišćeni su sledeće hemikalije: gvožđe(III) nitrat nonahidrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Alfa Aesar, ACS, 98.0-101.0%), litijum karbonat (Li_2CO_3 , g.r., Chemapol), amorfni silicijum dioksid (SiO_2 , >99.8%, CAB-O-SIL®, Cabot Co.) i glukoza (D+ anhidrid glukoze, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, PHJ III, Zorka Šabac).

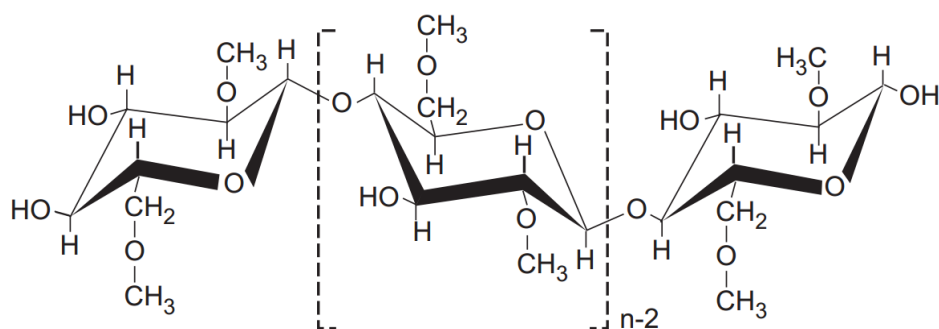
$\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ dobijen je reakcijom u čvrstom stanju, na taj način što su $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Li_2CO_3 i SiO_2 pomešani u ekvimolarnom odnosu, dispergovani u destilovanoj vodi, nakon sušenja izmešani u avanu zajedno sa glukozom (3 tež% u odnosu na masu početnih komponenti), presovani i kalcinirani 2h na 750°C u blago redukcionoj protočnoj atmosferi gasa Ar + 5%vol H_2 . Na temperaturi do 400°C [163] glukoza se pirolitički razlaže podstičući pritom zadržavanju redukcionog sredine. Za temperaturu kalcinacije najpre je uzeto 700°C što nije bilo dovoljno za formiranje $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ faze, već je formirana smeša Li_2SiO_3 i Fe_3O_4 . Međutim, nakon dodatne kalcinacije smeše u trajanju od 1h na 750°C u istoj atmosferi dobijen je $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, pa je stoga temperatura od 750°C izabrana kao minimalna temperatura potrebna za dobijanje $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$.

3.1.4 Sinteza kompozita $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$

Gvožđe(III) nitrat nonahidrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, ACS, 98.0-101.0%, Alfa Aesar), litijum karbonat (Li_2CO_3 , g.r., Chemapol), tetraetoksisilan ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, 99.9%, Alfa Aesar), metilceluloza (Methocel™, A4C, DP=220, DS=1.8, The Dow Chemicals) su korišćeni kao polazni materijali. Za pravljenje alkoholnih rastvora korišćen je etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 96%, Zorka Pharma Hemija d.o.o.), a vodenih – destilovana voda.

Kao najrasprostranjeniji prirodni polimer celuloza je vrlo pogodna za dobijanje ugljenika u kompozitima katodnih materijala. Prethodni postupak za dobijanje LiFePO_4 kratkim odgrevanjem materijala u nanoporoznom celuloznom filter papiru pokazao se vrlo obećavajućim, međutim, usled relativno male količine zadržanog prekursora u filter papiru nakon sušenja, prinos LiFePO_4 je mali, a maseni sadržaj ugljenika u kompozitu srazmerno veliki (što se negativno odražava

na gravimetrijsku gustinu energije kompozita). Takođe, iako principijelno gledano interesantan, nanoporozni kvantitativni filter papir je, razume se, previše skup da se koristi kao izvor ugljenika, pa je stoga bilo potrebno pronaći celulozu u nekoj drugoj, šire zastupljenoj formi, a da pritom osnovna ideja sinteze bude sačuvana. U tom smislu, za sintezu kompozita $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ princip brzog odgrevanja materijala u celuloznoj matrici je unapređen. Umesto čiste celuloze filter papira, korišćen je njen derivat – metilceluloza (slika 3.1.4.1). Metilceluloza (ili metil etar celuloze) je polimer vrlo široke primene, koji je rastvoran u vodi, sa osobinom da gelira prilikom zagrevanja i da reverzibilno prelazi u tečno stanje i rastvara se prilikom hlađenja, usled hidrofobne interakcije između molekula koji sadrže metoksilne grupe [98]. Zahvaljujući ovoj izvanrednoj osobini metilceluloze bilo je moguće da homogeno izmešamo prekursorske komponente u rastvoru, da ih ravnomerno dispergujemo i potom zarobimo unutar metilcelulozne matrice. Osim toga, bilo je omogućeno da u potpunosti kontrolišemo sadržaj ugljenika u kompozitu regulacijom koncentracije metilceluloze u početnom rastvoru.



Slika 3.1.4.1. Strukturna formula metilceluloze.

Na taj način, jednom vrstom sol-gel metode, sintetisani su kompoziti $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ sa različitim sadržajem ugljenika. Kao prvi korak u proceduri, prah Metocela dispergovan je u maloj zapremini vrele vode prema uputstvima u priručniku koji ide uz ovaj proizvod [164]. Vodeni rastvor $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ i Li_2CO_3 i etanolski rastvor $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (tetraetil ortosilikat, skr. TEOS) sa stehiometrijskom količinom rastvoraka rashlađeni su do 5°C , a zatim dodati u pripremljenu disperziju metilceluloze pod mešanjem. Kada disperzija dostigne temperaturu kada metilceluloza postaje rastvorna, prah počinje da hidratiše, a viskoznost smeše

se smanjuje. Nakon potpunog rastvaranja metilceluloze, smeša se zagreje do 60°C pod konstantnim mešanjem dok se ne formira vlažan gel usled umrežavanja polimera. Ovako formiranje gela omogućuje ravnomerno mešanje reaktanata na nanometarskoj skali, kao i kontrolu kristalnog rasta od samog početka sinteze. Dobijeni gel je zatim sušen na 60°C da bi se sav TEOS preveo u SiO₂ putem hidrolize i reakcije polikondenzacije [159]. Nakon sušenja prekursor je usitnjen u avanu i unet u prethodno zagrejanu peć na 750°C zadržavan 10 min u atmosferi Ar + 5vol% H₂ i naknadno naglo hlađen do sobne temperature. Kompoziti sa različitim sadržajem ugljenika sintetisani su dodavanjem 0.186, 0.320, 0.480 g metilceluloze prema 0.0025 mola Fe(NO₃)₃•9H₂O.

3.2 Eksperimentalne tehnike korišćene za analizu ispitivanih materijala

3.2.1 Difrakcija x-zraka

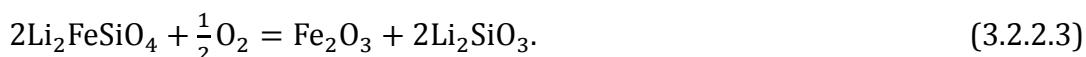
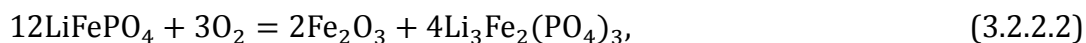
Difrakcija rendgenskog zračenja na prahu (XRPD od eng. x-ray powder diffraction) korišćena je za faznu i strukturnu analizu dobijenih prahova. Merenja su vršena na difraktometru Philips PW 1050 korišćenjem Cu-K $\alpha_{1,2}$ (sa Ni filtrom za prigušivanje Cu-K β) zračenja u opsegu 2 θ od 10-70°, korakom od 0.02° i ekspozicijom od 3s kada je rađena samo fazna analiza i u opsegu 2 θ od 10-120°, korakom od 0.02° i ekspozicijom od 10s kada je rađeno utačnjavanje strukture. Utačnjavanje strukture rađeno je Ritveldovom metodom punog profila [165] korišćenjem programa Koalariet koji je zasnovan na tzv. fundamentalnom parametarskom pristupu [166]. U okviru ove metode fitujući teorijski profil difrakcionog maksimuma je komponovan pomoću Cu-K α emisionog profila, geometrijskih karakteristika difraktometra i mikrostrukturnih varijabilnih parametara (veličina kristalita, defekti, mikronaprezanje). Ovo je ostvareno putem modernog algoritma zasnovanog na metodu numeričke integracije korišćenjem Voigt-ove konvolucione funkcije za spajanje različitih distribucionih funkcija (Gausijana i Lorencijana). Zbog svega ovoga ovaj program je veoma pogodan za analizu uzoraka značajnih mikrostrukturnih parametara.

3.2.2 Termogravimetrija

Termogravimetrijska analiza (TGA) je korišćena za određivanje sadržaja ugljenika u dobijenim kompozitnim prahovima. Maseni udeo ugljenika u prahu može se proceniti zagrevanjem uzorka u prisustvu kiseonika na temperaturi većoj od 500°C [167] pri čemu se ugljenik oksiduje izdvajajući se kao gas CO₂



dok simultano teče reakcija oksidacije gvožđa Fe²⁺ do Fe³⁺ u LiFePO₄, odnosno u Li₂FeSiO₄,



Maseni udeo ugljenika u ukupnoj masi praha na početku merenja (m_c/m_p) računa se tada na osnovu odnosa mase praha na kraju i na početku merenja (m_k/m_p) kao

$$(m_c/m_p) = 1 - 0.95179(m_k/m_p), \quad (3.2.2.4)$$

za LiFePO₄ ili

$$(m_c/m_p) = 1 - 0.95293(m_k/m_p), \quad (3.2.2.5)$$

za Li₂FeSiO₄.

Odgrevanje uzorka vršeno je u vazduhu u posudi od alumine, a mase praha pre i posle odgrevanja merene su na analitičkoj vagi.

3.2.3 Merenje raspodele veličine čestica

Merenje raspodele veličine čestica (PSA, eng. particle size analysis) rađeno je metodom difrakcije laserskog zračenja [168,169] na uređaju Mastersizer 2000 (Malvern Instruments Ltd.). Pre merenja izvršeno je suvo deaglomerisanje prahova u ultrazvučnoj kadi (40 Hz, 50 W) u trajanju od 30 min.

3.2.4 Elektronska mikroskopija

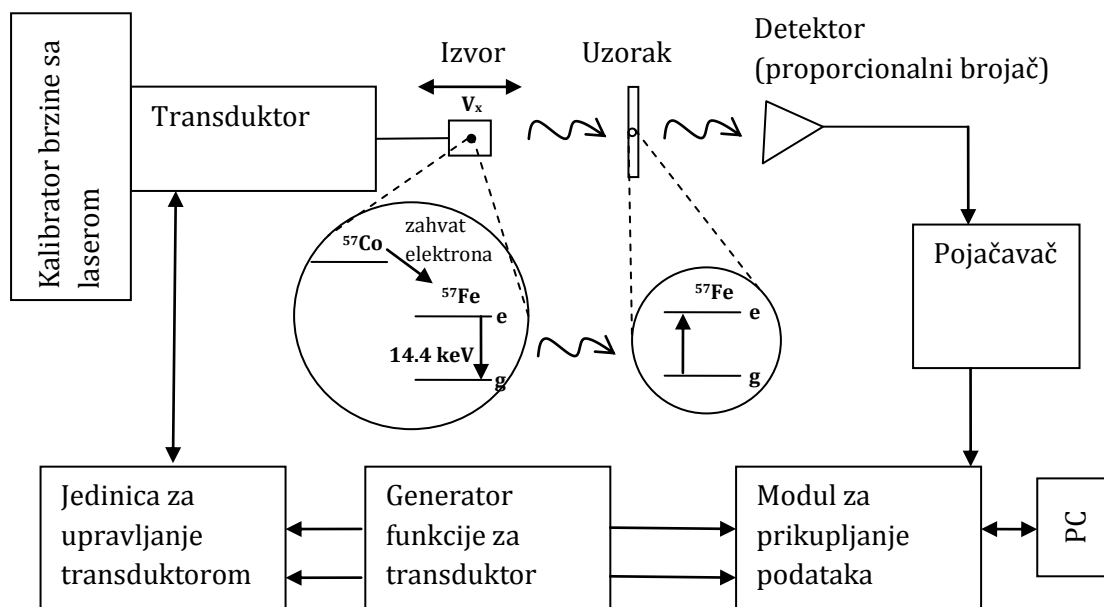
Morfologija čestica sintetisanih prahova ispitana je skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM). Merenja su rađena na mikroskopu TESCAN MIRA3 XMU na 20 kV, osim uzorka kompozita fluorom dopiranog LiFePO_4/C koji je ispitivan na Supra 35 VP mikroskopu (Carl Zeiss). Detaljniji prikaz čestica praha dobijen je korišćenjem transmisionog elektronskog mikroskopa (TEM) JEOL JEM 2000 FX pri naponu od 200 kV.

3.2.5 Nuklearna gama rezonanca

Nuklearna gama rezonanca (NGR, ili mesbauerova spektroskopija) ^{57}Fe korišćena je za ispitivanje valentnog stanja gvožđa, kao i kristalnog okruženja u kome se jon gvožđa nalazi. ^{57}Fe NGR spektri snimljeni su na sobnoj temperaturi u transmisionoj geometriji pri konstantnom ubrzanju korišćenjem $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ radioaktivnog izvora.

Princip rada mesbauerovog spektrometra ^{57}Fe , kao i njegovi osnovni delovi predstavljeni su na slici 3.2.5.1. Raspadom ^{57}Co nastaje ^{57}Fe u pobudjenom nuklearnom stanju koji zatim prelazi u osnovno stanje emitujući γ -kvant [170]. Uzorak, koji ima ulogu apsorbera, je nepokretan i nalazi se u kolimisanom snopu γ -zraka. Da bi došlo do rezonantne apsorpcije, uzorak mora da sadrži jezgro ^{57}Fe u osnovnom stanju (prirodna zastupljenost izotopa ^{57}Fe je 2.2%), zatim ne sme doći do uzmaka jezgra prilikom apsorpcije (kao ni prilikom emisije, što je zadovoljeno u čvrstom stanju, a pogotovu na niskoj temperaturi, budući da su atomi fiksirani u čvorovima rešetke), i treće, emitujuće i apsorbujuće jezgro treba da poseduju identično hemijsko okruženje. Treći uslov biva zadovoljen na taj način što se frekvencija upadnog zračenja menja pomeranjem izvora, usled Doplerovog efekta; izvor γ -zraka postavljen je na elektromehanički transduktor brzine koji omogućuje izvoru da se kreće u kontrolisanom režimu, najčešće sa konstantnim ubrzanjem, tj. sa linearnom promenom brzine V_x , kako bi ostvario uslove za rezonantnu emisiju-apsorpciju. Intenzitet propuštenog zračenja predstavljen je stoga u mesbauerovom spektru u zavisnosti od brzine transduktora izraženoj u mm/s, budući da su efekti hemijskog okruženja na nuklearne nivoe ^{57}Fe vrlo mali. Ova tzv. hiperfina

interakcija između jezgra i njegove okoline uključuje električnu monopolnu interakciju koja rezultuje pomeranjem linija na mesbauerovom spektru (tzv. hemijski ili izomerni pomeraj), magnetnu dipolnu interakciju i električnu kvadrupolnu interakciju koje rezultuju odgovarajućim cepanjem linija (tzv. magnetnim i kvadrupolnim cepanjem) [170].



Slika 3.2.5.1 Šematski prikaz korišćenog mesbauerovog spektrometra; osnovni delovi i princip rada [171].

Kalibracija brzine transduktora urađena je uz pomoć lasera. Spektri su fitovani korišćenjem softvera WinNormos-Site [172]. Kalibracija vrednosti izomernog pomaka δ izvršena je korišćenjem spektra α -Fe kao standarda.

3.2.6 Merenje specifične električne provodljivosti

Za potrebe merenja specifične električne provodljivosti prahova pripremljene su tablete prečnika od 1 cm i debljine 0.12 cm presovanjem pod silom od 3 t, pri čemu je na obe strane tablete nanosena srebrna pasta. Uravnoteženjem mosta Wayne Kerr Universal Bridge na 1 kHz na sobnoj temperaturi izmerena je otpornost tableta R, na osnovu koje je zatim određivana specifična provodljivost k prema jednačini,

$$k = 1/R * l/S, \quad (3.2.6.1)$$

gde je l debljina tablete, a S površina poprečnog preseka.

3.2.7 Galvanostatski testovi

Galvanostatskim punjenjem i pražnjenjem dobijeni prahovi testirani su kao katode u litijum-jonskoj ćeliji. Za sve uzorke (osim za kompozit $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$) korišćena je dvoelektrodna ćelija ispunjena argonom sa radnom elektrodom od sintetisanog aktivnog materijala, ugljeničnog crnog (carbon black, C, PBX51, Cabot Co.) i PVdF-a (poliviniliden fluorid, $(\text{CH}_2\text{CF}_2)_n$, $M_w \sim 275,000$, Sigma-Aldrich) rastvorenog u 1-metil-2-pirolidonu ($\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$, 99%, Sigma-Aldrich) pomešanih u ogovarajućem masenom odnosu (tabela 3.2.7.1) i nanesenih u vidu paste na platinsku foliju; tako napravljene elektrode sušene su 24h u vakuumu na 120°C radi odstranjivanja 1-metil-2-pirolidona. Kao kontra-elektroda služio je metalni litijum. Jednomolarni rastvor litijum perhlorata (LiClO_4 , p.a. Chemmetall GmbH) u propilen karbonatu ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$, p.a., Honeywell) korišćen je kao elektrolit. Uzorci su testirani na ciklatoru sopstvene izrade na sobnoj temperaturi različitim brzinama punjenja, odnosno pražnjenja, u naponskom opsegu od 2.3-4.1 V za olivin LiFePO_4 i 1.5-4 V za silikat $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$.

Tabela 3.2.7.1 Maseni udeo aktivnog materijala (m_a), ugljeničnog crnog (m_{cb}) i PVdF-a (m_{PVdF}) na radnoj elektrodi u uzorcima koji su testirani.

Uzorak	m_a (tež%)	m_{cb} (tež%)	m_{PVdF} (tež%)
$\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$	70	20	10
LiFePO_4 i F- LiFePO_4^*	50	40	10
F- LiFePO_4/C	75	15	10
LiFePO_4/C	85	5	10
$\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$	75	15	10

*Oznaka F odnosi se na materijal dopiran fluorom.

Uzorci kompozita $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ciklirani su na VMP3 potenciostatu/galvanostatu na 55°C različitim brzinama u naponskom opsegu od 2-4 V. Korišćena je dvoelektrodna ćelija koja se sastoji od radne elektrode i kontraelektrode od metalnog litijuma razdvojene Celgard separatorom i vakumirane u tripleks foliji

(eng. coffee bag foil). Kao radna elektroda korišćena je Al folija na koju je nanescna pasta od sintetisanog materijala, ugljeničnog crnog i PVdF-a u 1-metil-2-pirolidonu (maseni odnos u tabeli 3.2.7.1). 1M rastvor litijum heksafluorofosfata LiPF_6 u smeši etilen karbonata i dimetil karbonata (EC/DMC u masenom odnosu 1:1) služio je kao elektrolit (LP30 Merck).

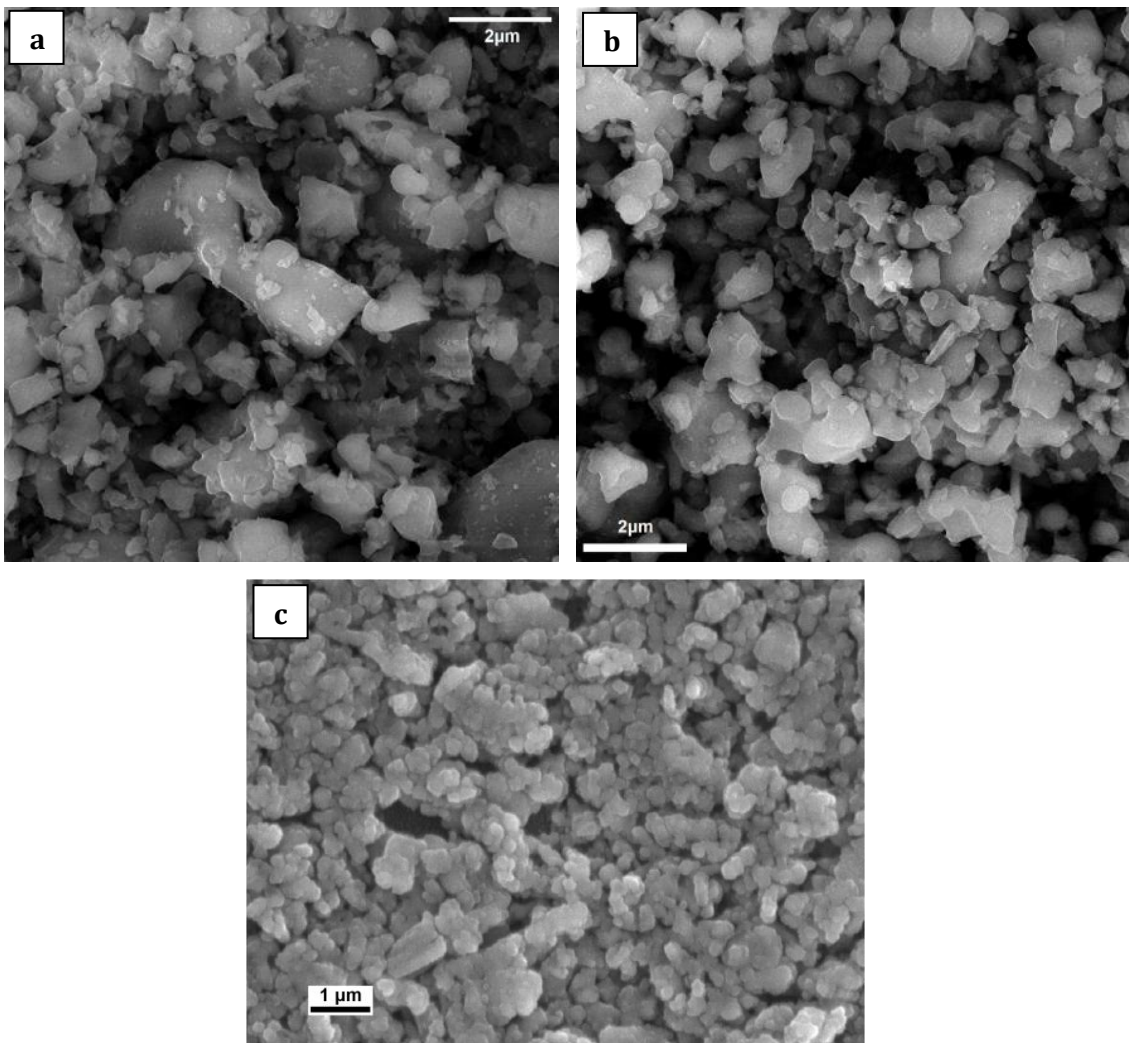
4. Rezultati i diskusija

4.1 Morfološka, strukturna i elektrohemijska svojstva LiFePO_4 i fluorom dopiranog LiFePO_4 i kompozitnog LiFePO_4/C

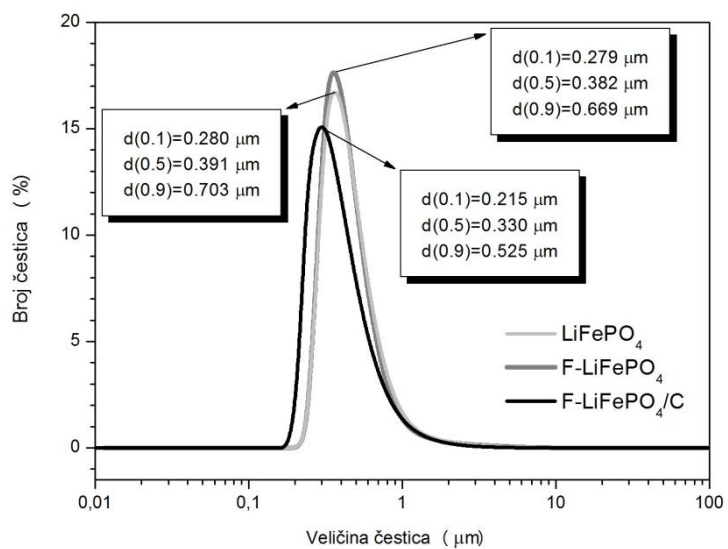
Koprecipitacijom iz vodenog rastvora i naknadnim odgrevanjem sintetisani su prahovi čistog LiFePO_4 i LiFePO_4 dopiranog fluorom. Dodatno, koprecipitacijom u rastopu stearinske kiseline sintetisan je kompozit fluorom dopiranog LiFePO_4/C ; sadržaj ugljenika u kompozitu određen je termogravimetrijski na 5 tež%. Izgled prahova dobijen skenirajućom elektronskom mikroskopijom predstavljen je na slici 4.1.1. Možemo razlikovati dve morfologije, jednu koja odgovara kompozitu sa ugljenikom (slika 4.1.1c) i drugu za prahove bez ugljenika (slika 4.1.1a,b). Morfologija kompozita fluorom dopiranog olivina i ugljenika vrlo je slična morfologiji kompozita čistog olivina sa ugljenikom dobijenim istom metodom sinteze [160]. Prema tome, može se zaključiti da za razliku od *in situ* formiranog ugljenika, fluor nema bitnijeg uticaja na morfologiju praha. Potvrdu za ovakav zaključak nalazimo i u rezultatima PSA analize: raspodela čestica po veličini merena je metodom difrakcije laserskih zraka i predstavljena na slici 4.1.2. Srednja veličina čestica za uzorak kompozita niža je u odnosu na uzorke bez ugljenika, mada je i širina raspodele⁵ nešto veća i iznosi 1.2 za kompozit u odnosu na 1.02 za fluorom dopirani olivin i 1.08 za čist olivin. Srednja veličina čestica za uzorke bez ugljenika malo se razlikuje.

Za detaljniju analizu mikrostrukture kompozita dopiranog fluorom korišćena je transmisiona elektronska mikroskopija (slika 4.1.3). Značajna aglomeracija čestica vidljiva je na slici 4.1.3a, međutim, teško je proceniti veličinu primarnih čestica, jer granice zrna nisu jasno izražene. Uvećanjem na visoko rezolucionom mikroskopu, na ivici čestice može se razlikovati sloj amorfnog ugljenika debljine nekoliko nanometara u odnosu na kristalne ravni (121) ortorombičnog LiFePO_4 (slika 4.1.b).

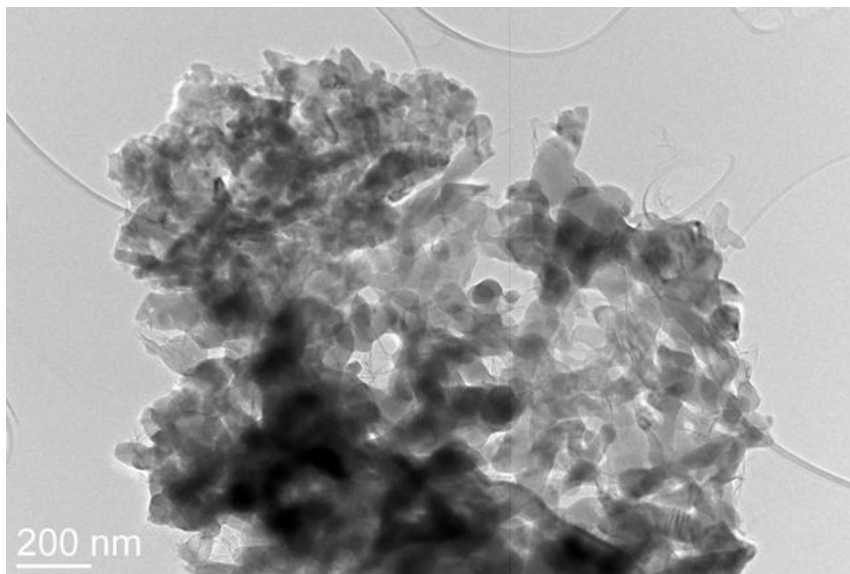
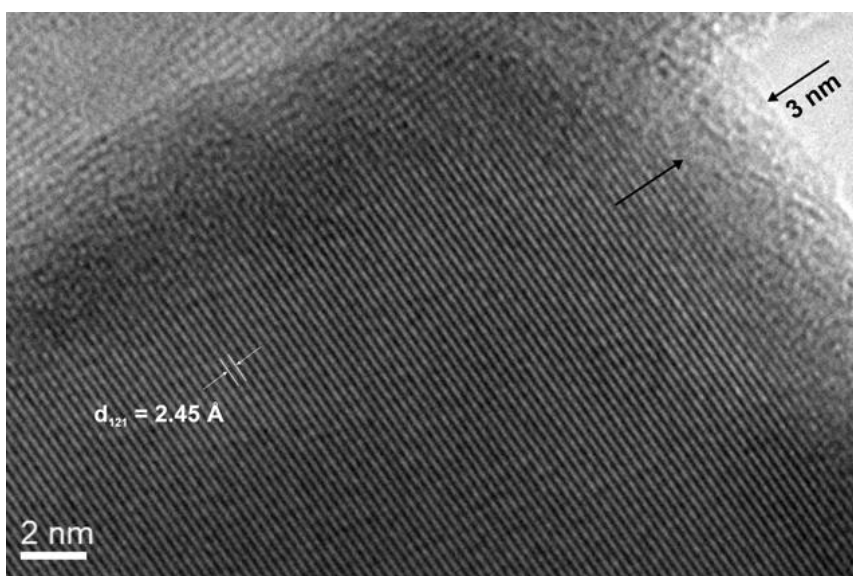
⁵ Širina raspodele (ili span na engleskom) definisana je kao [169]: $\text{span} = (d(0.9)-d(0.1))/d(0.5)$.



Slika 4.1.1 SEM mikrografije za uzorak LiFePO_4 (a), fluorom dopiran LiFePO_4 (b) i kompozit fluorom dopiranog LiFePO_4/C (c).



Slika 4.1.2 Raspodela čestica sintetisanih uzoraka po veličini na logaritamskoj skali.

a**b**

Slika 4.1.3 TEM fotografija kompozitnog praha fluorom dopiranog LiFePO_4/C (a); kristalne čestice LiFePO_4 obložene su nanoslojem amornog ugljenika (b).

Difrakcija X-zraka na prahu korišćena je za identifikaciju faza i strukturnu analizu. Sva tri uzorka kristalisala su u formi olivina; u uzorku kompozita sa ugljenikom detektovane su primese $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ i $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ u iznosu do 3 tž%; nema dokaza o postojanju kristalnog ugljenika, pa se može smatrati da ugljenik doprinosi jedino obliku pozadine; u uzorcima bez ugljenika nečistoće nisu detektovane. Struktura dobijenih prahova utačnjena je (slika 4.1.4,5,6) u ortorombičnoj $Pnma$ prostornoj grupi (#62) sa kristalografskim pozicijama: pozicija $4a$ [0,0,0] sa lokalnom simetrijom $\bar{1}$ za Li^+ ; Fe^{2+} i P^{5+} joni okupiraju dve

različite kristalografske $4c$ pozicije $[x,0.25,z]$ sa lokalnom simetrijom m ; O^{2-} joni okupiraju tri različite kristalografske pozicije i to dodatne dve $4c$ $[x,0.25,z]$ pozicije sa lokalnom simetrijom m i jednu opštu $8d$ poziciju $[x,y,z]$ sa lokalnom simetrijom 1 .

Rezultati utučnjavanja (tabela 4.1.1) ukazuju na smanjenje parametara rešetke kao i zapremine elementarne ćelije uzorka fluorom dopiranog $LiFePO_4$ u odnosu na čist $LiFePO_4$. Smanjenje zapremine jedinične ćelije zapaženo je i u uzorku kompozita fluorom dopiranog $LiFePO_4/C$ kada se poredi sa kompozitom $LiFePO_4/C$ dobijenim istom metodom sinteze [160], što je snažna indikacija ugradnje F^- jona u rešetku olivina, budući da je jonski radijus fluora manji u odnosu na kiseonik ($r^{VI}(F^-) = 1.33 \text{ \AA}$ u odnosu na $r^{VI}(O^{2-}) = 1.40 \text{ \AA}$ [173]). Logično je i prirodno pretpostaviti da fluor zamenjuje jedan od kiseonikovih jona, radije nego celu $(PO_4)^{3-}$ kako se navodi u [144,147]⁶. Prilikom supstitucije kiseonika fluorom, radi očuvanja elektroneutralnosti rešetke, pretpostavlja se da se formiraju litijumske vakancije, te se stoga nagrađuje $Li_{1-x}FePO_{4-x}F_x$. Postoje tri neekvivalentna O mesta, $O1$, $O2$ i $O3$ (dva puta) mesto, u okviru $LiFePO_4$ rešetke. Tokom procedure utučnjavanja fluoru je dozvoljeno da slobodno zauzme bilo koje od ova tri mesta. Najbolje utučnjavanje je postignuto sa fluorom na $O2$ mestu u iznosu od oko 2 atom% (tabela 4.1.1), pri čemu je ukupna zaposednutost te pozicije ograničena na jedinicu.

Ovakav rezultat potvrđen je teorijskim proračunima koji polaze iz prvih principa, da je zamena fluora na mestu $O2$ energetski povoljnije rešenje u odnosu na zamenu na $O1$ ili $O3$ mestu [175]. Ovi proračuni, koji su rađeni u okviru jedne ortorombične jedinične ćelije koja sadrži četiri formulske jedinice $LiFePO_4$ gde je jedan kiseonik zamenjivan fluorom ($LiFePO_{3.75}F_{0.25}$), takođe ukazuju na smanjenje neprovodne zone, odnosno porast provodljivosti, u odnosu na čist $LiFePO_4$. Iako je koncentracija fluora u sintetisanom uzorku znatno niža nego u teorijskim proračunima i odgovara $LiFePO_{3.98}F_{0.02}$, specifična električna provodljivosti uzorka olivina dopiranog fluorom eksperimentalno je izmerena na $2.3 \cdot 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$, u

⁶ Vrlo visoka energija formiranja defekta $V_{PO_4}^{3+}$ [174] samo potvrđuje da je supstitucija PO_4^{3-} grupe sa $3F^-$ vrlo malo verovatna.

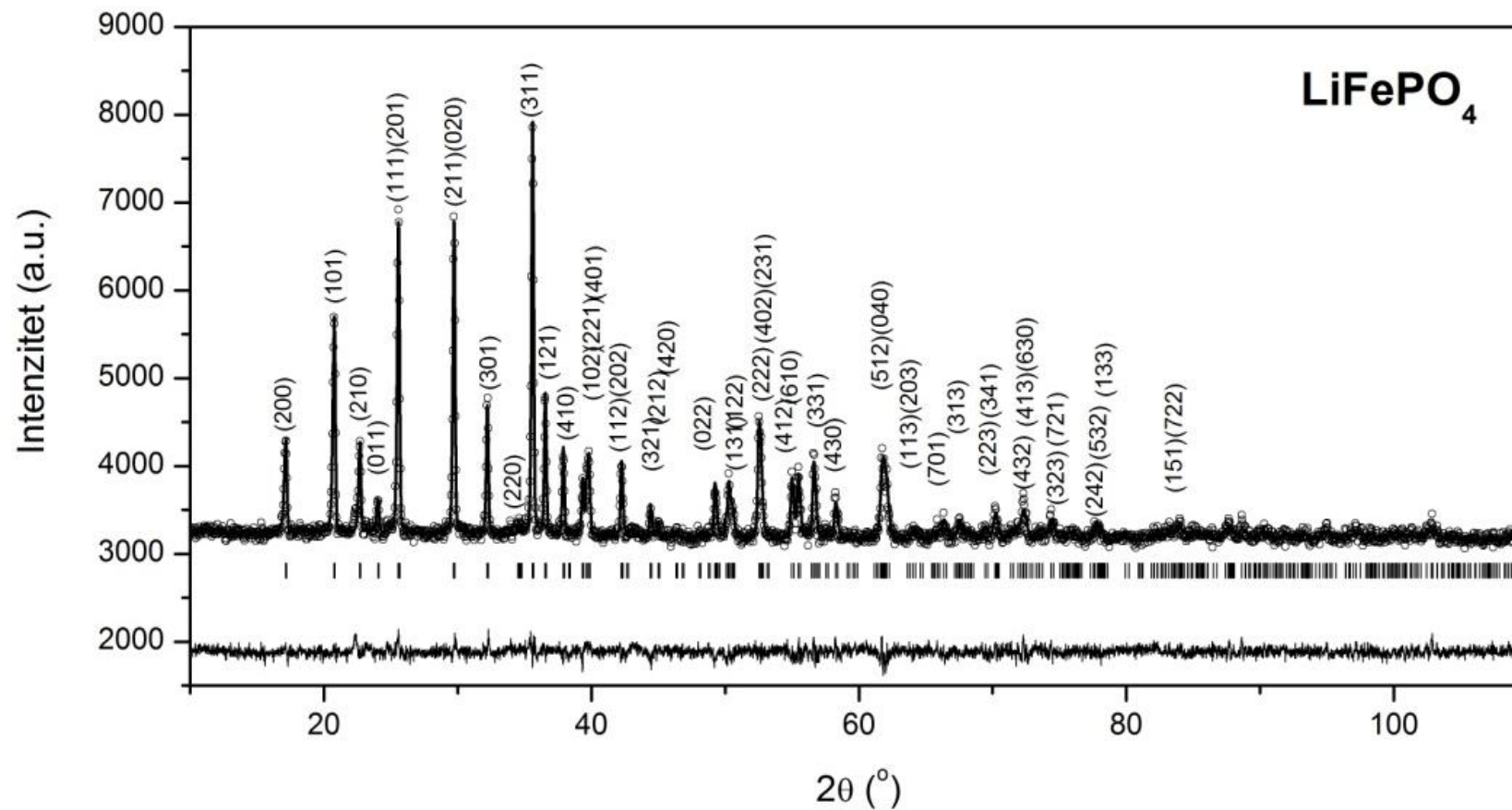
odnosu na $4.6 \cdot 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ koja je izmerena za čist LiFePO_4 , što će reći da je fluor dopiran u ovako niskoj koncentraciji povećao provodljivost za oko pola reda veličine (5 puta).

Utačnjene vrednosti koncentracije dopanta za uzorke dopirane fluorom poklapaju se u granicama greške metode sa koncentracijom fluora dobijenom hemijskom elementnom analizom (atomska emisija spektroskopiju u induktivno spregnutoj plazmi, eng. ICP-AES, zajedno sa jon selektivnom elektrodom) koja daje: molski odnos $\text{Li} : \text{Fe} : \text{P} : \text{F} = 0.98 : 1 : 1 : 0.02$. Početna koncentracija fluora u prekursoru znatno je veća (molski odnos $\text{Fe} : \text{F} = 1 : 1$) u odnosu na njegovu koncentraciju u finalnom prahu, što ukazuje da fluor lako sublimira u otvorenom sistemu.

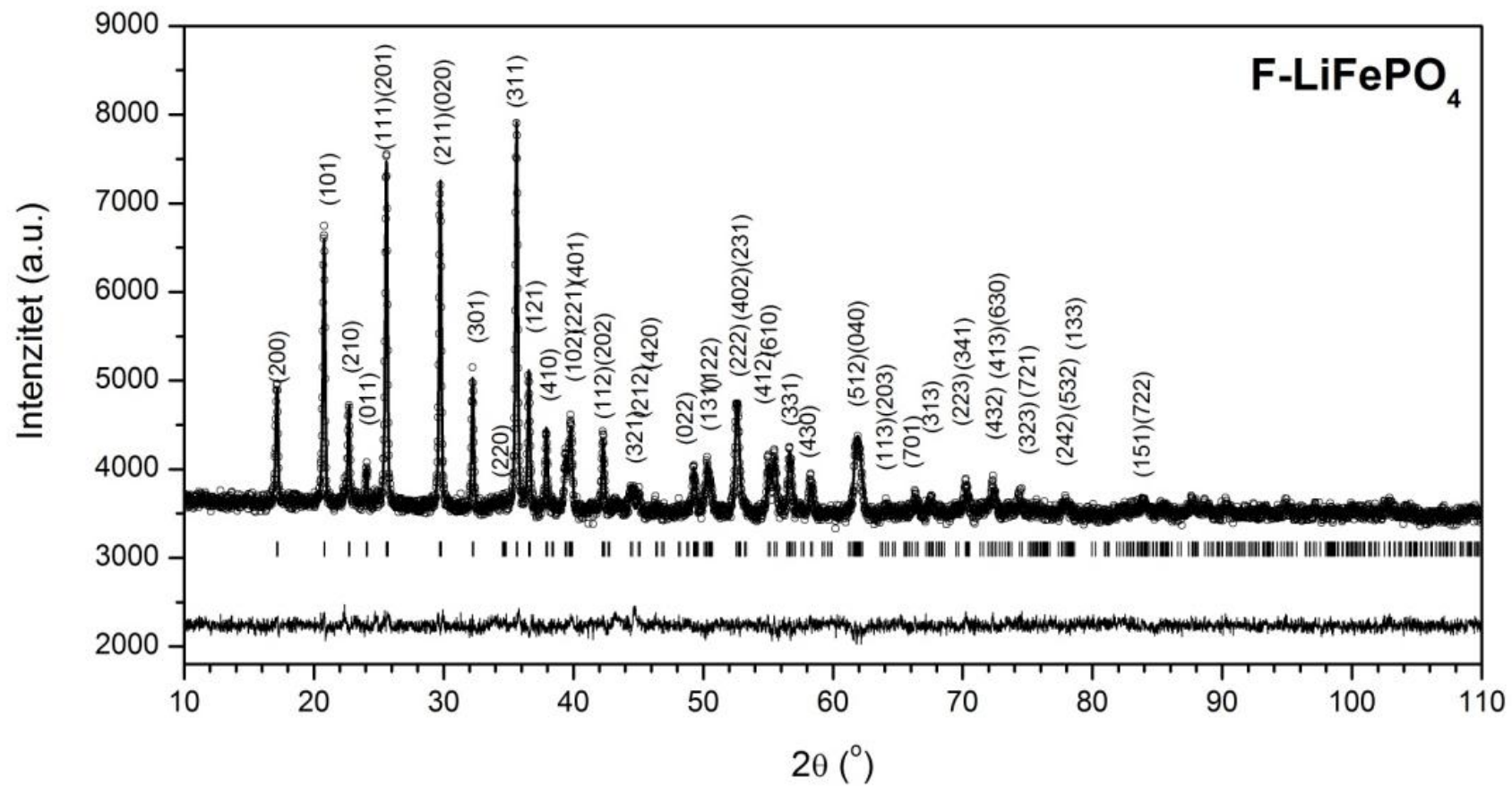
Utačnjavanje ukazuje na povećanu gustinu elektrona na mestu litijuma kao rezultat formiranja tzv. Fe-Li “antisite” defekta, tj. međusobne izmene litijuma na mestu M1 i gvožđa na mestu M2, koji je svojstven ovom sistemu [176]. Pošto je litijum “slabo vidljiv” za XRD zbog niskog atomskog faktora rasejanja X-zraka, teško je utvrditi da li osim pomenutog defekta postoje i dodatne vakancije na mestu litijuma kao rezultat dopiranja fluorom. Dodatni podaci dobijeni utičnjavanjem dati su u tabelama 4.1.2 i 4.1.3 i uključuju fiksne i utičnjene frakcije atomske koordinate, dužine veza između centralnog atoma i kiseonika u okviru koordinacionog poliedra kao i distorziju koordinacionih poliedara. Fiksne i utičnjene frakcije atomske koordinate (tabela 4.1.2) korišćene su za izračunavanje dužine veza i uglova između njih, kao i za određivanje koordinacionih poliedara (tabela 4.1.3). Dužine veza d_i između centralnog atoma i kiseonika u okviru koordinacionih poliedara korišćene su za izračunavanje distorzije poliedara prema formuli:

$$D = \frac{1}{c_n} \sum_{i=1}^{c_n} \left(\frac{d_i - \bar{d}}{\bar{d}} \right)^2, \quad (4.1.1)$$

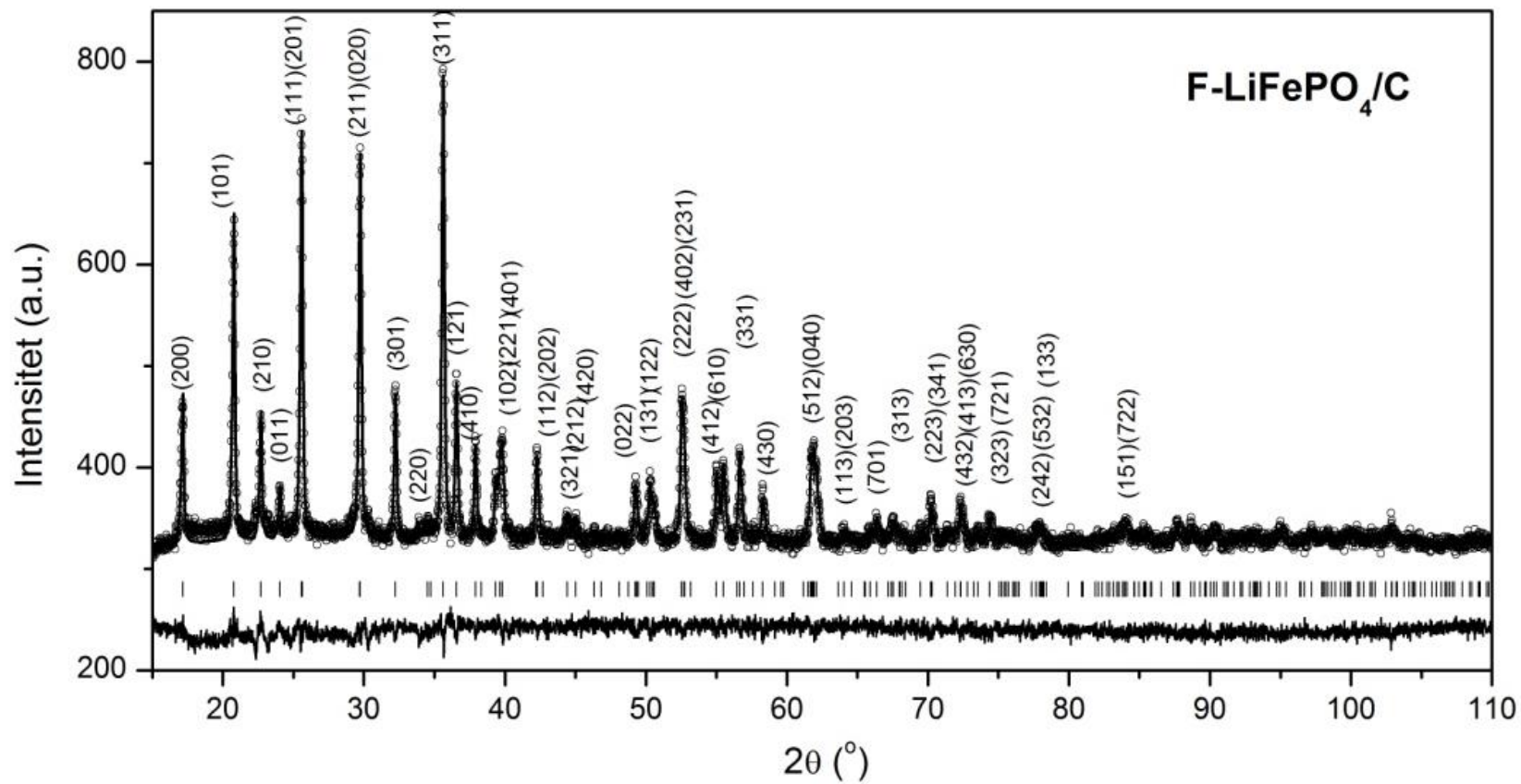
gde je c_n koordinacioni broj, a \bar{d} srednja dužina veze. Smanjenje koncentracije “antisite” defekta, povećan rast kristalita (tabela 4.1.1), kao i smanjene vrednosti distorzije PO_4 i LiO_6 poliedara (za F- LiFePO_4 u odnosu na čist LiFePO_4 , tabela 4.1.3) ukazuju na stabilizaciju rešetke pod uticajem fluora.



Slika 4.1.4 Grafički prikaz rezultata Ritveldovog utajčavanja strukture uzorka LiFePO_4 . Tačkama (\circ) su prikazane eksperimentalne vrednosti, a punom linijom računate; na dnu je prikazana razlika između eksperimentalnog i izračunatog profila, a vertikalnim crticama označene su moguće pozicije Bragovih maksimuma. Glavni difrakcioni maksimumi označeni su Milerovim indeksima.



Slika 4.1.5 Grafički prikaz rezultata Ritveldovog utajčnjavanja strukture uzorka fluorom dopiranog LiFePO₄ (F-LiFePO₄). Tačkama (○) su prikazane eksperimentalne vrednosti, a punom linijom računate; na dnu je prikazana razlika između eksperimentalnog i izračunatog profila, a vertikalnim crticama označene su moguće pozicije Bragovih maksimuma. Glavni difrakcioni maksimumi označeni su Milerovim indeksima.



Slika 4.1.6 Grafički prikaz rezultata Ritveldovog utučnjavanja strukture uzorka kompozita fluorom dopiranog LiFePO₄/C (F-LiFePO₄/C). Tačkama (○) su prikazane eksperimentalne vrednosti, a punom linijom računate; na dnu je prikazana razlika između eksperimentalnog i izračunatog profila, a vertikalnim crticama označene su moguće pozicije Bragovih maksimuma. Glavni difrakcioni maksimumi su indeksirani.

Tabela 4.1.1 Glavni rezultati Ritveldovog utučnjavanja.

	LiFePO ₄	F-LiFePO ₄	LiFePO ₄ /C [160]	F-LiFePO ₄ /C
Parametri rešetke (Å)	a = 10.3342(3)	a = 10.3324(4)	a = 10.3279(3)	a = 10.3288(5)
	b = 6.0076(2)	b = 6.0074(2)	b = 6.0096(2)	b = 6.0065(3)
	c = 4.6942(2)	c = 4.6926(2)	c = 4.6994(1)	c = 4.6934(3)
Zapremina jedinične ćelije (Å ³)	V = 291.44(2)	V = 291.27(2)	V = 291.68(9)	V = 291.18(2)
Srednja veličina kristalita (nm)	128(5)	141(7)	75(4)	85(9)
Mikronaprezanje	0.00(1)	0.08(1)	0.00(1)	0.00(1)
Udeo Fe na mestu Li	0.037(3)	0.014(3)	0.019(5)	0.017(7)
Udeo F na mestu O2	-	0.02(1)	-	0.03(1)
R faktor (%)	Rwp = 1.4	Rwp = 1.3	Rwp = 3.76	Rwp = 1.74

Tabela 4.1.2 Fiksne i utučnjene atomske koordinate.

Frakcione koordinate	F-LiFePO ₄ /C				B (Å ²)	F-LiFePO ₄				B (Å ²)	LiFePO ₄				B (Å ²)
	x	y	z			x	y	z			x	y	z		
Li (4a)	0	0	0		2.7	0	0	0		2.5	0	0	0		2.5
Fe (4c)	0.2820(2)	0.25	0.9774(8)	1.4	0.2822(2)	0.25	0.9733(6)	0.5	0.2823(2)	0.25	0.9734(5)	0.5			
P (4c)	0.0941(5)	0.25	0.4138(9)	0.4	0.0961(4)	0.25	0.4146(9)	0.4	0.0952(4)	0.25	0.4195(9)	0.4			
O(1) (4c)	0.1059(10)	0.25	0.7423(11)	2.1	0.0976(9)	0.25	0.7412(16)	2.1	0.0987(9)	0.25	0.7445(15)	2.1			
O(2) (4c)	0.4596(11)	0.25	0.2096(11)	2.1	0.4514(13)	0.25	0.2101(12)	2.1	0.4530(12)	0.25	0.2176(12)	2.1			
O(3) (8d)	0.1690(9)	0.0380(10)	0.2822(10)	2.1	0.1660(8)	0.0434(12)	0.2794(9)	2.1	0.1654(7)	0.0453(10)	0.2796(10)	2.1			

Tabela 4.1.3 Dužine veza i distorzije poliedara.

M – O veza	LiFePO ₄	F-LiFePO ₄	F-LiFePO ₄ /C
Fe – O(1)	2.1807	2.1963	2.1277
Fe – O(2)	2.1041	2.0717	2.1341
Fe – O(3)x2	2.2448	2.2458	2.2424
Fe – O(3)'x2	2.0655	2.0547	2.0220
(Fe – O) _{sred}	2.1509	2.1448	2.1318
D(FeO ₆)	1.3×10^{-3}	1.6×10^{-3}	1.8×10^{-3}
Li – O(1)x2	2.1758	2.1789	2.2166
Li – O(2)x2	2.0612	2.0877	2.0704
Li – O(3)x2	2.1722	2.1746	2.2034
(Li – O) _{sred}	2.1364	2.1471	2.1635
D(LiO ₆)	6.2×10^{-4}	3.8×10^{-4}	9.3×10^{-4}
P – O(1)	1.5262	1.5328	1.5466
P – O(2)	1.6040	1.6055	1.5044
P – O(3)x2	1.5713	1.5696	1.6130
(P – O) _{sred}	1.5682	1.5694	1.5692
D(PO ₄)	3.1×10^{-4}	2.7×10^{-4}	8.7×10^{-4}

NGR (mesbauerovom) spektroskopijom merene su hiperfine interakcije jezgra ^{57}Fe sa okolnim elektronskim naelektrisanjem koje mogu dati uvid u lokalno uređenje, preferentnu zaposednutost mesta, oksidaciono stanje i prirodu hemijske veze atoma gvožđa. Mesbauerovi spektri olivina dopiranog fluorom i čistog olivina dati su na slici 4.1.5., sastoje se od dva podspektra: dva kvadrupolna dubleta (označena kao A i B, i A i C, za čist i olivin dopiran fluorom, redom), i pokazuju očiglednu sličnost. Ne postoji indikacija prisustva nečistoća koje sadrže gvožđe. Fitovani parametri hiperfine interakcije (tabela 4.1.4) za oba uzorka ukazuju da se svi joni ^{57}Fe nalaze u oksidacionom stanju +2 u visokom spinskom stanju ($S=2$). U oba uzorka, dominantni kvadrupolni dublet A potiče od jona gvožđa pozicioniranih na jedinstvenom M2 mestu u dobro uređenoj LiFePO_4 fazi (uske linije), a njegovi mesbauerovi parametri su u dobroj saglasnosti sa ranijim merenjima [141, 158,159].

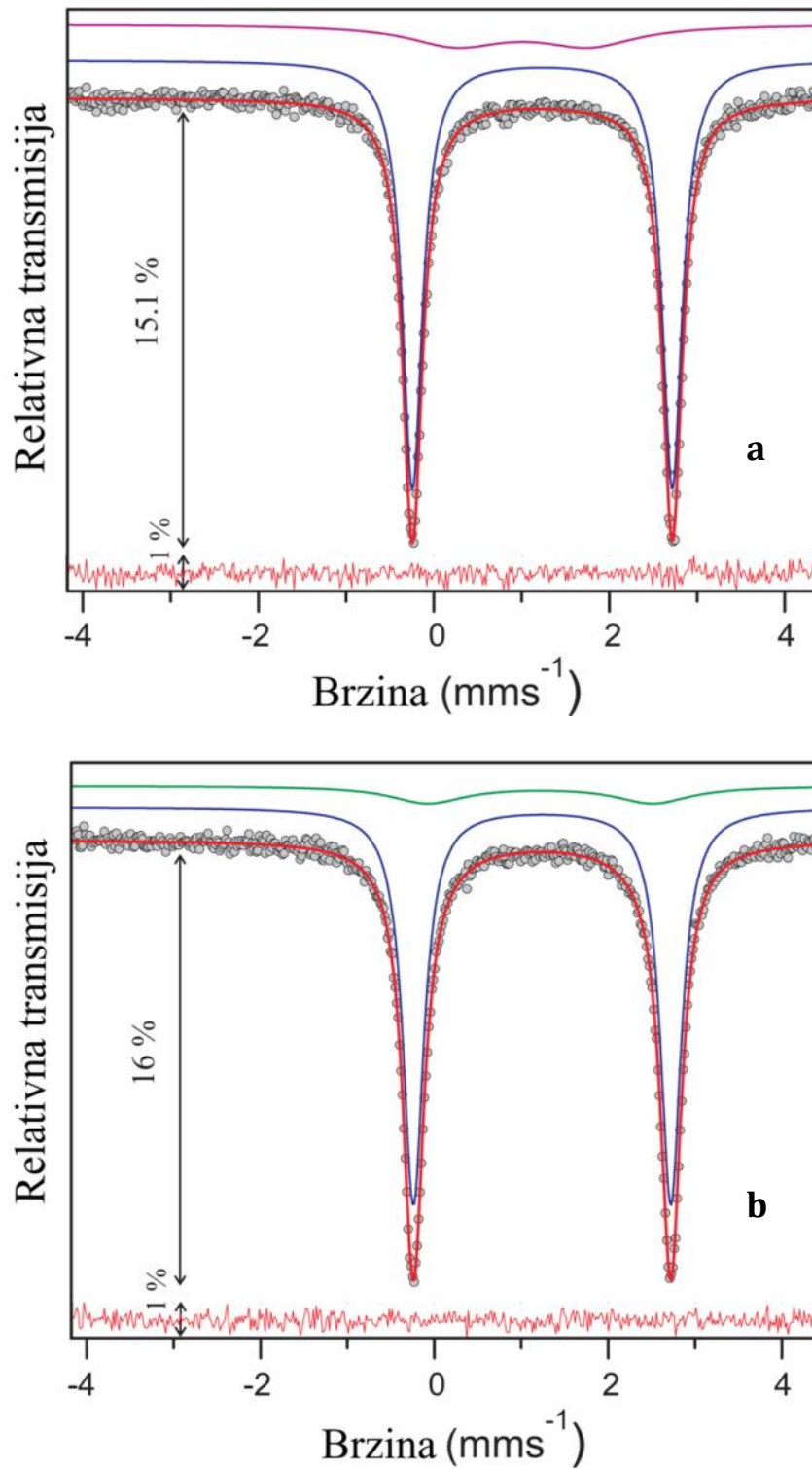
Asignacija manjih dubleta uradjena je na sledeći način. U uzorku čistog LiFePO_4 hiperfini parametri dubleta B slažu se u dobroj meri sa parametrima Fe jona na M1 mestu litijuma [177,179], mada velika širina linije ukazuje na visok stepen neuređenja lokalnog okruženja tog mesta. Takođe, relativna zastupljenost ovog dubleta u ukupnom spektru (tabela 4.1.4) u saglasnosti je sa XRD zapažanjima od 3.7(3)% atoma Fe na mestu litijuma M1.

Spektar olivina dopiranog fluorom sadrži dva dubleta, A i C, skoro jednakog izomernog pomaka i blago pomerenog kvadrupolnog cepanja. Uočeni izomerni pomak oba dubleta odgovara publikovanim vrednostima za Fe^{2+} jon u oktaedarskoj koordinaciji sa kiseonikom [170]. Fero jon na M2 poziciji trebao bi da da jedan dublet, međutim, razdvajanje dubleta pripisuje se tzv. efektu drugog najbližeg suseda ili NNN efektu (od eng. next-nearest-neighbor effect), poznatom i opisanom u literaturi [177,180]. Naime, u prirodnom trifilitu olivinske strukture supstitucija različitih katjona na M2 mestu proizvodi varijacije u lokalnom okruženju drugog najbližeg suseda, odnosno različite gradijente električnog polja u sledećem M2 mestu (prvi najbliži sused Fe u olivinu je O, a prvo sledeće Fe je drugi najbliži sused). Na taj način se u mesbauerovom spektru formira više dubleta bliskog izomernog pomaka, ali različitog kvadrupolnog cepanja [177]. U slučaju

dopiranja fluorom, ako uzmemo da se supstitucija, prema podacima XRD-a, vrši isključivo na O2 mestu koje je zajedničko za dva LiO_6 oktaedra, jedan PO_4 tetraedar i jedan FeO_6 oktaedar, važi da je brojni udeo oktaedara FeO_5F jednak brojnomo delu atoma F (0.02), dok udeo oktaedara bez fluora FeO_6 odgovara udelu O na O2 mestu (0.98). Pošto u olivinskoj strukturi svaki M2 oktaedar deli temena sa četiri susedna M2 oktaedra (slika 4.1.6), mogu postojati pet različitih NNN konfiguracija za Fe na M2 mestu u zavisnosti da li je broj okolnih FeO_5F oktaedara jednak $n=0,1,2,3,4$. Učestalost svake od ovih konfiguracija može se lako izračunati pod pretpostavkom slučajne raspodele F po O2 mestima korišćenjem Bernulijevog (ili binomnog) zakona raspodele:

$$P(n) = \binom{4}{n} p^n q^{4-n}, \quad (4.1.2)$$

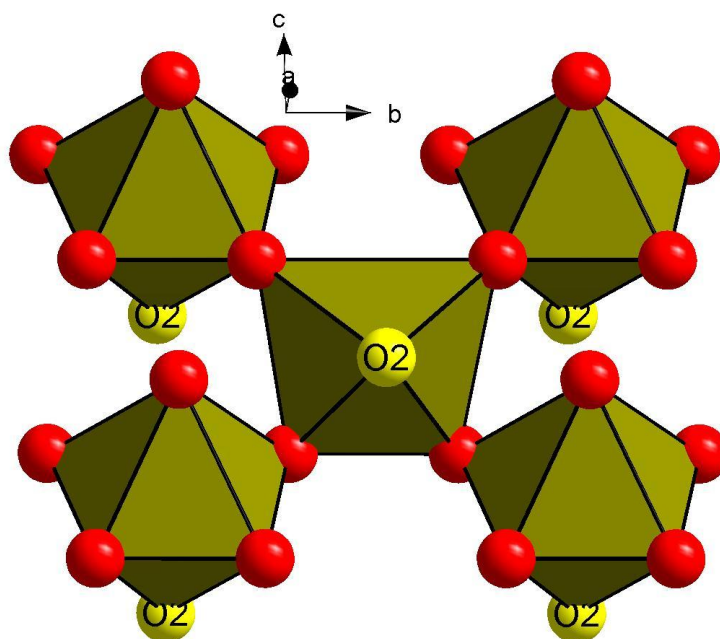
pri čemu je $p = 0.02$, a $q = 1 - p = 0.98$. Učestalost konfiguracije u kojoj je $n = 0$ (nema fluora među susednim oktaedrima) iznosi $0.98^4 = 0.92$ i predstavlja učestalost gvožđa kome su četiri susedna oktaedra gvožđa isključivo kiseonična (FeO_6); a $0.92 * 0.98 = 0.90$ predstavlja učestalost gvožđa koji nema fluora ni u svom, ni u susednim oktaedrima gvožđa. Prema ovom računu, sve druge konfiguracije, koje uključuju postojanje barem jednog fluora u centralnom ili u susednim oktaedrima, imaju dakle verovatnoću od 0.10 što je u dobroj saglasnosti sa površinskim udelom spektra C u ukupnom spektru (tabela 4.1.4) i dodatna potvrda da F preferentno okupira O2 poziciju.



Slika 4.1.5 NGR spektri ^{57}Fe u uzorku LiFePO_4 (a) i fluorom dopiranom LiFePO_4 (b) na sobnoj temperaturi. Eksperimentalne tačke su prikazane kružićima, dok su teorijske krive prikazane punom linijom crvene boje. Iznad su prikazane teorijske krive podspektara: plava – dublet A, ljubičasta – dublet B, zelena – dublet C. Crvena linija u donjem delu predstavlja razliku između eksperimentalne i teorijske krive.

Tabela 4.1.4 Parametri NGR spektra LiFePO_4 i fluorom dopiranog LiFePO_4 na sobnoj temperaturi: A – udeo u ukupnoj površini spektra, Γ – širina na polovini visine pika, δ – izomerni pomak (u odnosu na $\alpha\text{-Fe}$), Δ – kvadrupolno cepanje.

Uzorak	Dublet	Γ (mms^{-1})	δ (mms^{-1})	Δ (mms^{-1})	A (%)	Atom	Mesto
LiFePO_4	A	0.275(2)	1.234(1)	2.962(1)	96.1(3)	Fe^{2+} (O_h)	M(2)
	B	1.3(5)	1.0(1)	1.5(3)	3.9(5)	Fe^{2+} (O_h)	M(1)
F- LiFePO_4	A	0.291(3)	1.239(1)	2.963(1)	89.5(7)	Fe^{2+} (O_h)	M(2)
	C	1.0(1)	1.22(3)	2.6(1)	10.5(8)	Fe^{2+} (O_h)	M(2) pod uticajem F



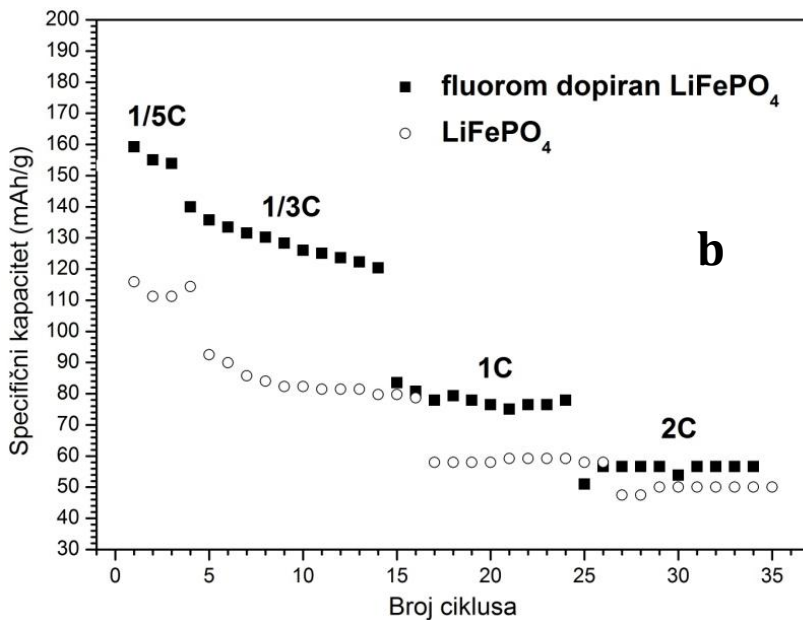
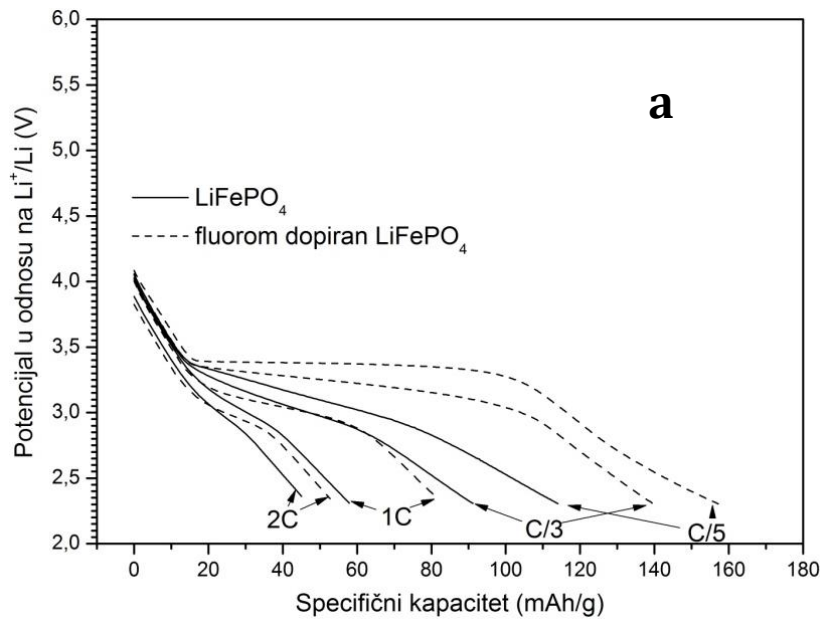
Slika 4.1.6 Motiv pet FeO_6 oktaedara; O2 pozicija (žuto obojena) može biti okupirana kiseonikom ili fluorom.

Katodna svojstva dobijenih prahova testirana su galvanostatskim cikliranjem, različitim brzinama punjenja i pražnjenja na sobnoj temperaturi. Na

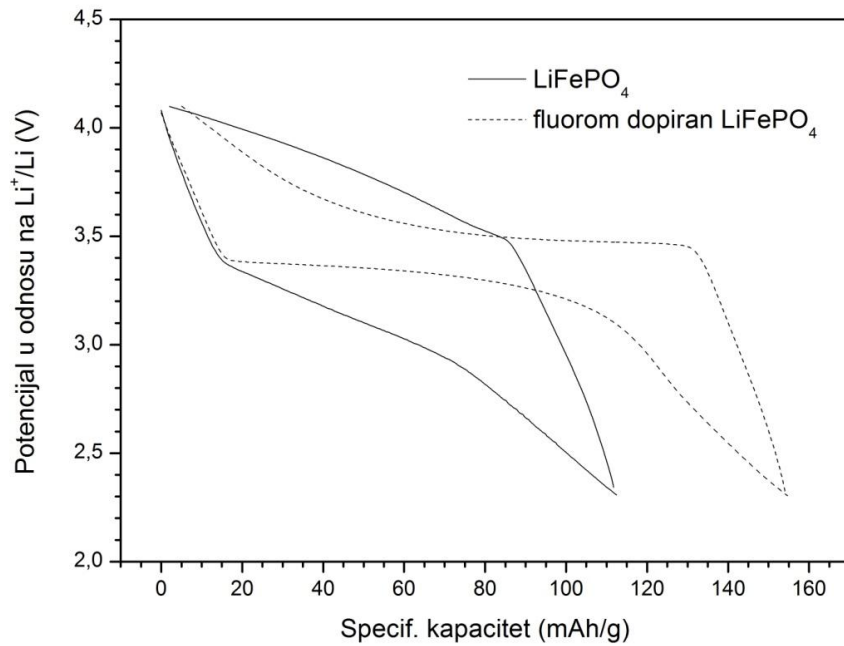
slici 4.1.7a prikazane su krive pražnjenja za uzorke LiFePO_4 i fluorom dopiranog LiFePO_4 ; a na slici 4.1.9 data su krive pražnjenja za kompozit fluorom dopiranog LiFePO_4/C . Evidentna je razlika u dužini platoa krivih pražnjenja za čist olivin i olivin dopiran fluorom (razlika je nešto blaža između kompozita fluorom dopiranog LiFePO_4/C i kompozita LiFePO_4/C [160]) koji ukazuju na efikasniju interkalaciju litijuma u uzorku dopiranom fluorom. Osim toga, u uzorku čistog LiFePO_4 bez fluora evidentno je odsustvo ravnog naponskog platoa, to jest dolazi do odstupanja od potencijala interkalacije litijuma; ova polarizacija uslovljena je sporom kinetikom interkalacije litijuma i tipična je za olivin sintetisan bez *in situ* formiranog ugljenika, usled njegove niske sopstvene provodljivosti. S druge strane, naponski platoi izraženiji su i bolje definisani u olivinu dopiranom fluorom, usled njegove nešto veće provodnosti (manji naponski histerezis krivih punjenja i pražnjenja uzorka fluorom dopiranog LiFePO_4 takođe ukazuje na nižu vrednost otpora prenosa naelektrisanja u odnosu na čist LiFePO_4 , slika 4.1.8). Opet, vidi se da razlike koje postoje u kapacitetu nestaju (slika 4.1.7 b), a performanse dva praha se izjednačavaju na višim brzinama cikliranja. Ako je struja pražnjenja previše visoka, porast provodljivosti (svega oko pet puta) uslovljen fluorom nedovoljan je da zadovolji spolja nametnute strujne zahteve, te dolazi do polarizacije, i kapacitet se smanjuje.

Svakako, najbolja katodna svojstva ostvaruje kompozit fluorom dopiranog LiFePO_4/C (verovatno u odnosu i na sve katodne prahove predstavljene u ovom radu): dobro definisani naponski platoi čak i pri visokim strujama, 95% teorijskog kapaciteta (162 mAh/g) pri pražnjenju strujnom gustinom 0.1C, 82% teorijskog kapaciteta (140 mAh/g) pri 1C, itd., kao i solidna stabilnost i zadržavanje kapaciteta tokom 150 testiranih ciklusa (Slika 4.1.10). Poredjenjem katodnih karakteristika čistog fluorom dopiranog LiFePO_4 i kompozita istog sa ugljenikom, može se zaključiti da *in situ* formiran ugljenik po obodu čestica aktivnog materijala (u iznosu 5 tež%) ima dominantan uticaj na katodna svojstva, kroz smanjenje veličine čestica i povećanjem provodnosti kompozita. Uticaj dopiranja fluorom u niskom procentu na elektrohemijska svojstva u ovom slučaju je praktično mali i inferioran, pogotovo pri visokim strujnim gustinama od 1C kada specifični

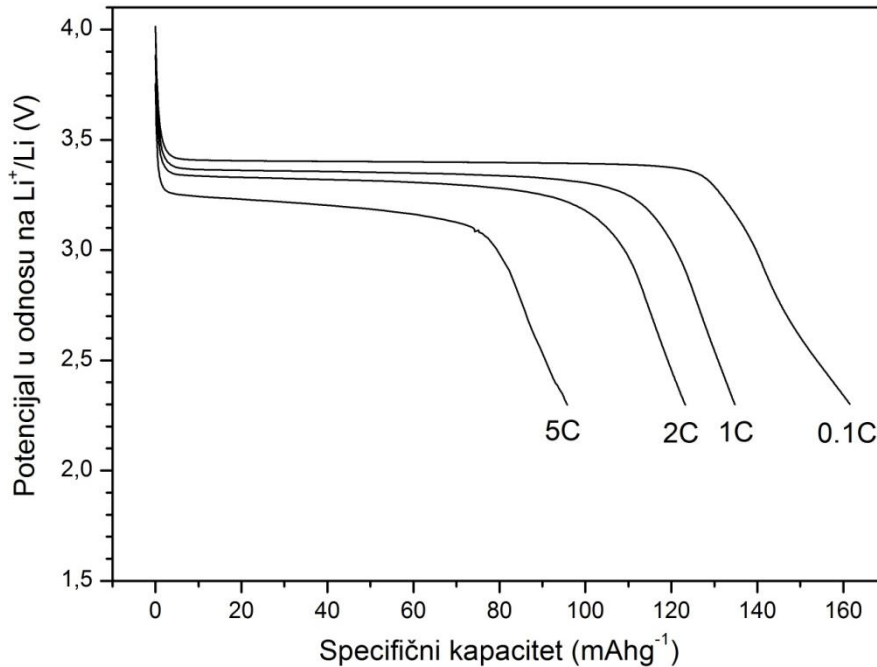
kapacitet za fluorom dopirani LiFePO_4 i kompozit fluorom dopiranog LiFePO_4/C iznose 80 mAh/g i 140 mAh/g, ili pri 2C kada specifični kapaciteti ova dva praha iznose oko 50 mAh/g i 120 mAh/g, redom. Uporedni prikaz specifičnog kapaciteta uzorka fluorom dopiranog kompozita LiFePO_4/C pri različitim brzinama cikliranja prikazan je u odnosu na referentne podatke iz literature u tabeli 4.1.5.



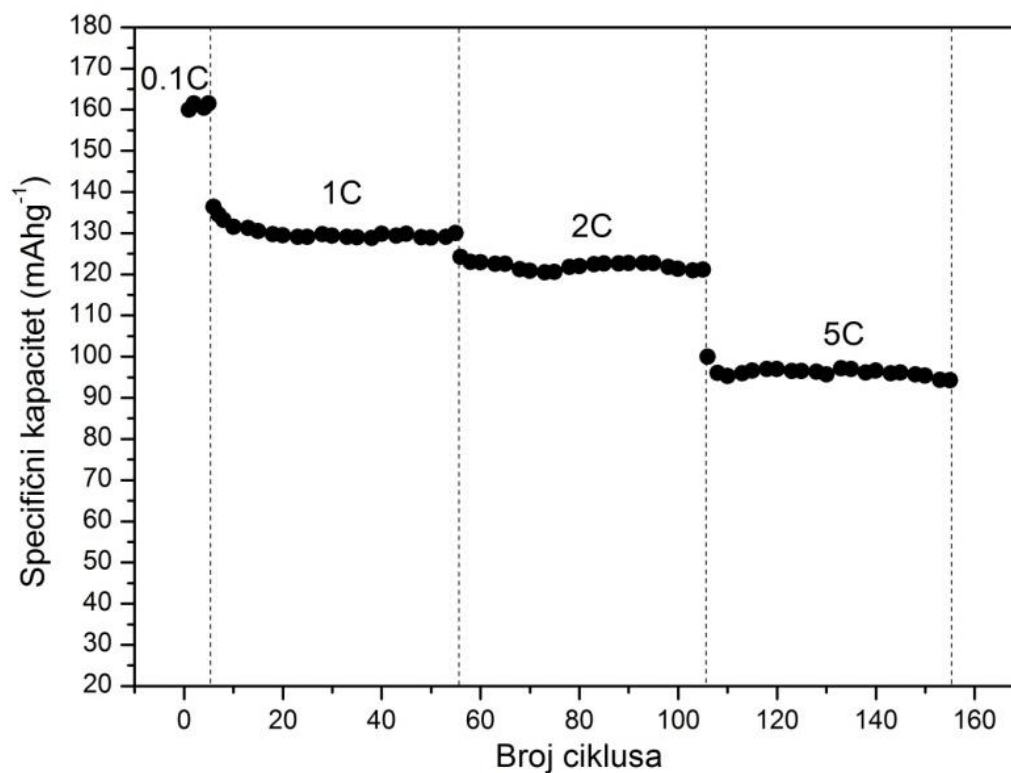
Slika 4.1.7 Krive pražnjenja pri različitim brzinama cikliranja (a) i zavisnost kapaciteta od broja izvršenih ciklusa (b) za uzorke LiFePO_4 i fluorom dopiranog LiFePO_4 na sobnoj temperaturi. Maseni odnos pri izradi elektroda bio je $m_a:m_{cb}:m_{pvdF}=50:40:10$.



Slika 4.1.8 Elektrohemijski profil punjenja-pražnjenja pri brzini C/5 za uzorke LiFePO_4 i fluorom dopiranog LiFePO_4 na sobnoj temperaturi. Maseni odnos pri izradi elektroda bio je $m_a:m_{cb}:m_{pvdF}=50:40:10$.



Slika 4.1.9 Krive pražnjenja uzorak kompozita fluorom dopiranog LiFePO_4/C na sobnoj temperaturi. Maseni odnos pri izradi elektroda bio je $m_a:m_{cb}:m_{pvdF}=75:15:10$.



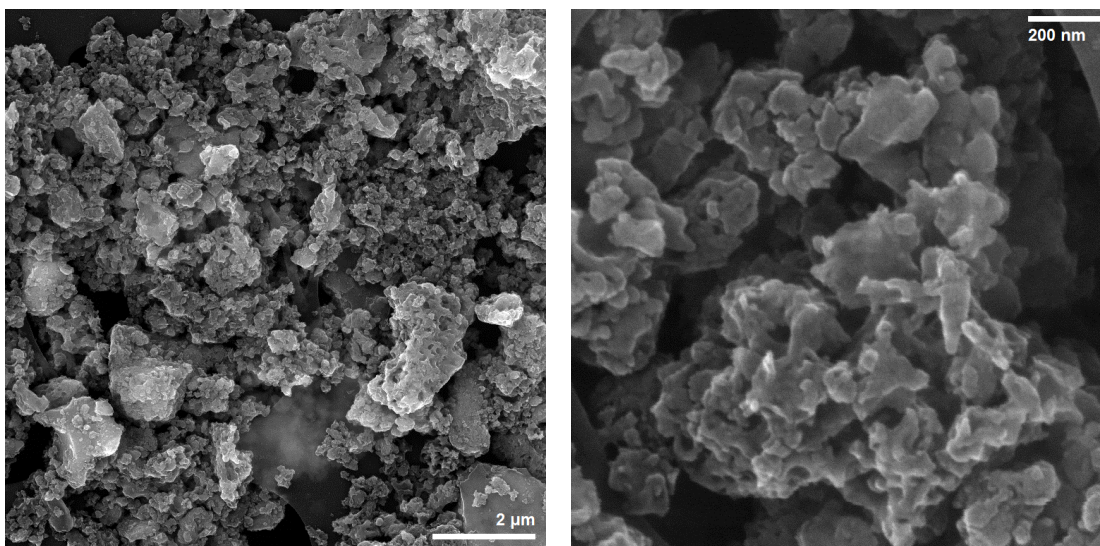
Slika 4.1.10 Zavisnost kapaciteta od broja izvršenih ciklusa za uzorak kompozita fluorom dopiranog LiFePO_4/C na sobnoj temperaturi. Maseni odnos pri izradi elektroda bio je $m_a:m_{cb}:m_{pvdf}=75:15:10$.

Tabela 4.1.5 Poredjenje specifičnog kapaciteta uzorka kompozita fluorom dopiranog LiFePO_4/C pri različitim jačinama struje u odnosu na odgovarajuće podatke iz literature.

Referenca	C/10	1C	2C	5C
ovaj rad	162 mAh/g	130 mAh/g	125 mAh/g	95 mAh/g
[145]	165 mAh/g	142 mAh/g	135 mAh/g	122 mAh/g
[144]	159 mAh/g	140 mAh/g	127 mAh/g	110 mAh/g
[147]	148 mAh/g	122 mAh/g	110 mAh/g	98 mAh/g
[146]	158 mAh/g	150 mAh/g	145 mAh/g	130 mAh/g

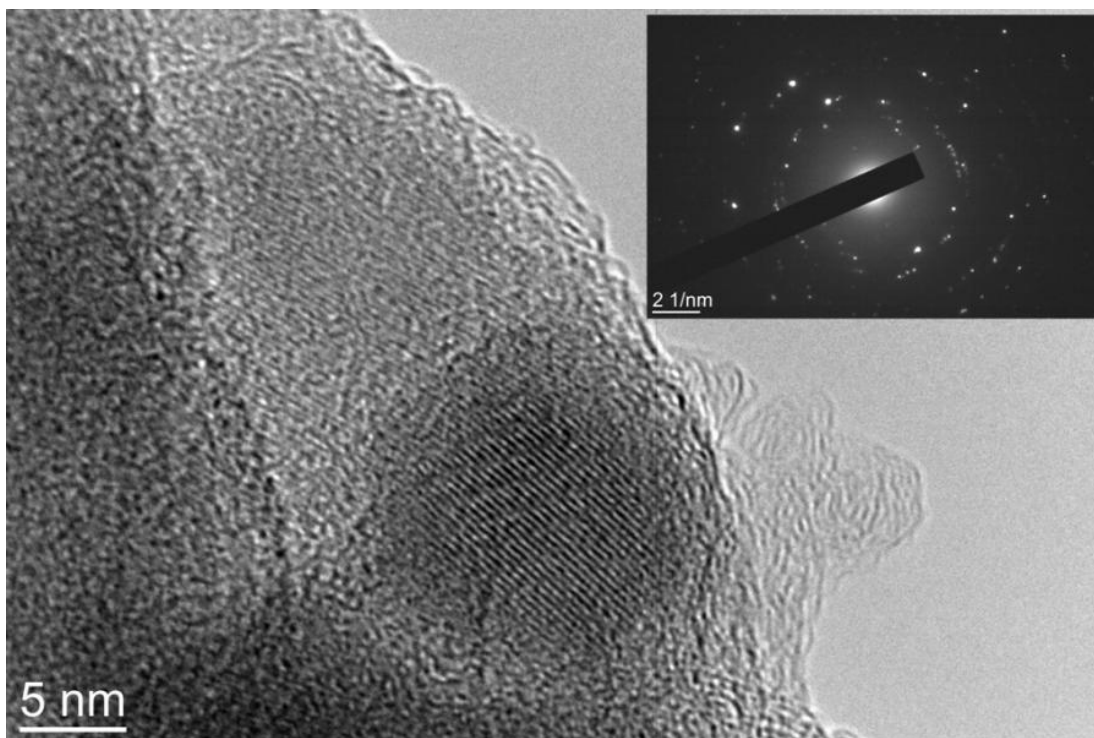
4.2 Morfološka, strukturna i elektrohemijska svojstva kompozita LiFePO_4/C

Kompozit LiFePO_4/C dobijen je kratkim termičkim tretmanom (5-10 min) komponenti prekursora unutar celulozne matrice i naglim hlađenjem. Izgled praha ispitan je pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa i predstavljen je na slici 4.2.1. Čestice su nepravilnog oblika, različitih veličina, od vrlo sitnih pločastih čestica (<100 nm) do krupnijih nepravilnih naslaga i poroznih aglomerata sa porama različitih veličina. Kratkoća termičkog tretmana i nastanak ugljenika usled pirolize celuloze očigledno su imali krupan uticaj na morfološke karakteristike praha; sadržaj ugljenika u kompozitu procenjen je termogravimetrijski i iznosi značajnih 40 tež%. Ugljenična faza se, međutim, ne može diferencirati od ostatka kompozita na SEM mikrografijama.



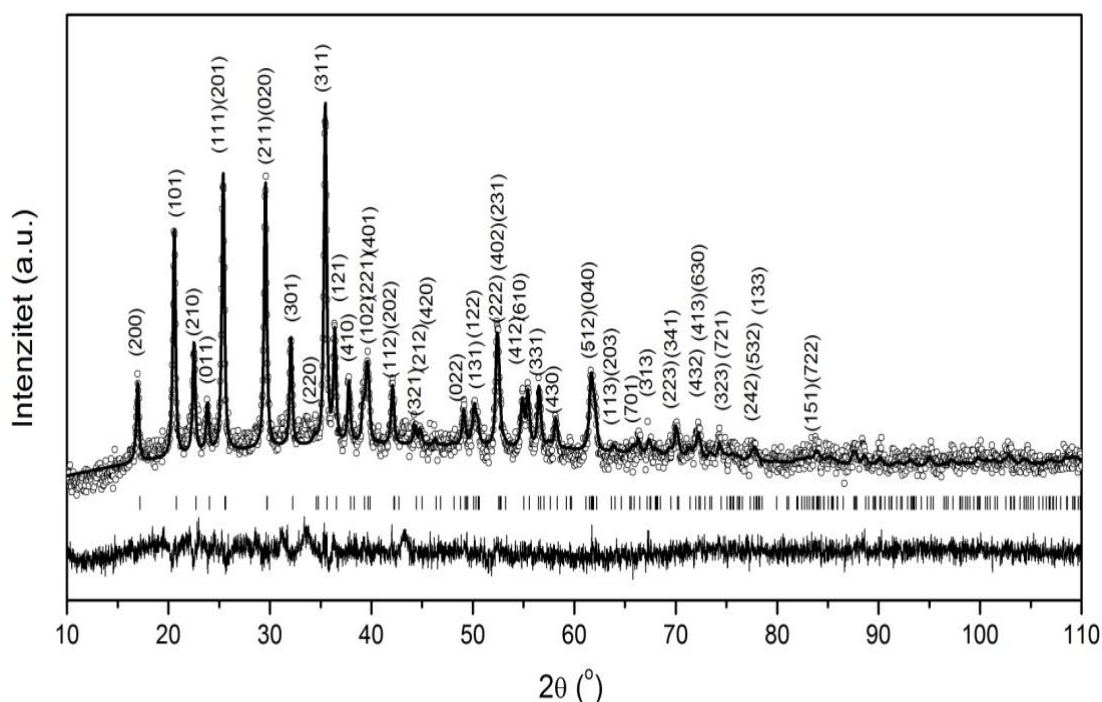
Slika 4.2.1 Izgled kompozitnog praha LiFePO_4/C dobijen skanirajućom elektronskom mikroskopijom.

Detaljniji prikaz mikrostrukture praha dala je transmisiona elektronska mikroskopija visoke rezolucije (slika 4.2.2) pomoću koje se mogu uočiti domeni ostrvca kristalnog LiFePO_4 zarobljenih unutar amorfne ugljenične faze. Umetnuta mapa elektronske difrakcije na slici 4.2.2 ukazuje na polikristalnu prirodu sintetisanog praha.



Slika 4.2.2 Transmisiona elektronska mikroskopija i mapa elektronske difrakcije (umetak) kompozitnog praha LiFePO_4/C .

Fazna i strukturna analiza urađena je difraktometrijom rendgenskog zračenja na prahu. Difrakcioni profil odgovara LiFePO_4 ortorombične strukture olivina, a prisustvo drugih kristalnih faza ne može se uočiti. Difraktogram ne pokazuje prisustvo kristalnog ugljenika, pa se može smatrati da negrafitni ugljenik utiče jedino na oblik pozadine. Struktura LiFePO_4 praha utačnjena je u ortorombičnoj prostornoj grupi #62 (Pnma) sa sledećim kristalografskim pozicijama: za Li^+ pozicija je $4a$ $[0,0,0]$ sa lokalnom simetrijom $\bar{1}$; Fe^{2+} i P^{5+} joni zauzimaju dve različite kristalografske $4c$ pozicije $[x,0.25,z]$ sa lokalnom simetrijom m ; O^{2-} joni zauzimaju tri različite kristalografske pozicije i to dodatne dve $4c$ pozicije i jednu opštu $8d$ poziciju $[x,y,z]$ sa lokalnom simetrijom 1. Eksperimentalni i izračunati difrakcioni profili dati su na slici 4.2.3, a rezultati Ritveldovog utačnjavanja u tabelama 4.2.1,2,3.



Slika 4.2.3 Grafički prikaz rezultata Ritveldovog utajnjavanja strukture praha LiFePO_4/C . Tačkama (o) su prikazane eksperimentalne vrednosti intenziteta, a punom linijom računate; na dnu je prikazana razlika između eksperimentalnog i izračunatog profila, a vertikalnim crticama označene su moguće pozicije Bragovih maksimuma; glavni difrakcioni maksimumi označeni su Milerovim indeksima.

Parametri rešetke i zapremina elementarne ćelije (tabela 4.2.1) manji su u odnosu na vrednosti nađene u literaturi za stabilnu i relaksiranu rešetku monokristala [58] kao i za polikristalni prah odgrevan 36h na dovoljno visokoj tempraturi [178].

Tabela 4.2.1 Glavni rezultati Ritveldovog utajnjavanja.

	$a = 10.3131(9)$
Parametri rešetke (Å)	$b = 6.0025(8)$
	$c = 4.6948(6)$
Zapremina jedinične ćelije (Å ³)	290.6(1)
Srednja veličina kristalita (nm)	35(2)
Udeo Fe na mestu Li	0.024(9)
R_B factor (%)	2.20

Niže vrednosti parametara rešetke i zapremine jedinične ćelije mogu da ukažu na vakantnost strukture. Mala, ali ipak primetna devijacija okupacije kristalografske pozicije O1 i O3 u odnosu na jedinicu (0.98) ukazuje na moguće prisustvo kiseoničnih vakancija na ovim mestima. Kiseonične vakancije mogu biti rezultat pojačane redukcionne aktivnosti usled formiranja velike količine ugljenika iz celuloze. Ritveldovo utičnjavanje takođe svedoči o prisustvu povećane elektronske gustine na mestu litijuma koje ukazuje na postojanje jona gvožđa na ovoj poziciji, verovatno usled defekta u kome Li^+ (na M1 mestu) i Fe^{2+} (na M2 mestu) međusobno izmenjuju svoje pozicije (tzv. "antisite" defekt). Defekt zamene mesta litijuma i gvožđa svojstven je i dominantan defekt za olivin LiFePO_4 i prema proračunima ide do 2 mol% na sobnoj temperaturi [176]. Vrednosti za naprezanje i mikronaprezanje vrlo su male (na granici greške metode) i utičnjene na nulu, dok srednja veličina kristalita iznosi 35 nm. Korišćeni metod sinteze brzog grejanja prekursora u celuloznoj matrici, kratkog boravka na visokoj temperaturi i naglog hlađenja je, prema tome, omogućio kontrolu rasta čestica i dobijanja nanostrukturne forme LiFePO_4 i prisustva minimalne količine defekata.

Tabela 4.2.2 Fiksne i utičnjene frakcione koordinate i izotropski parametar pomeranja.

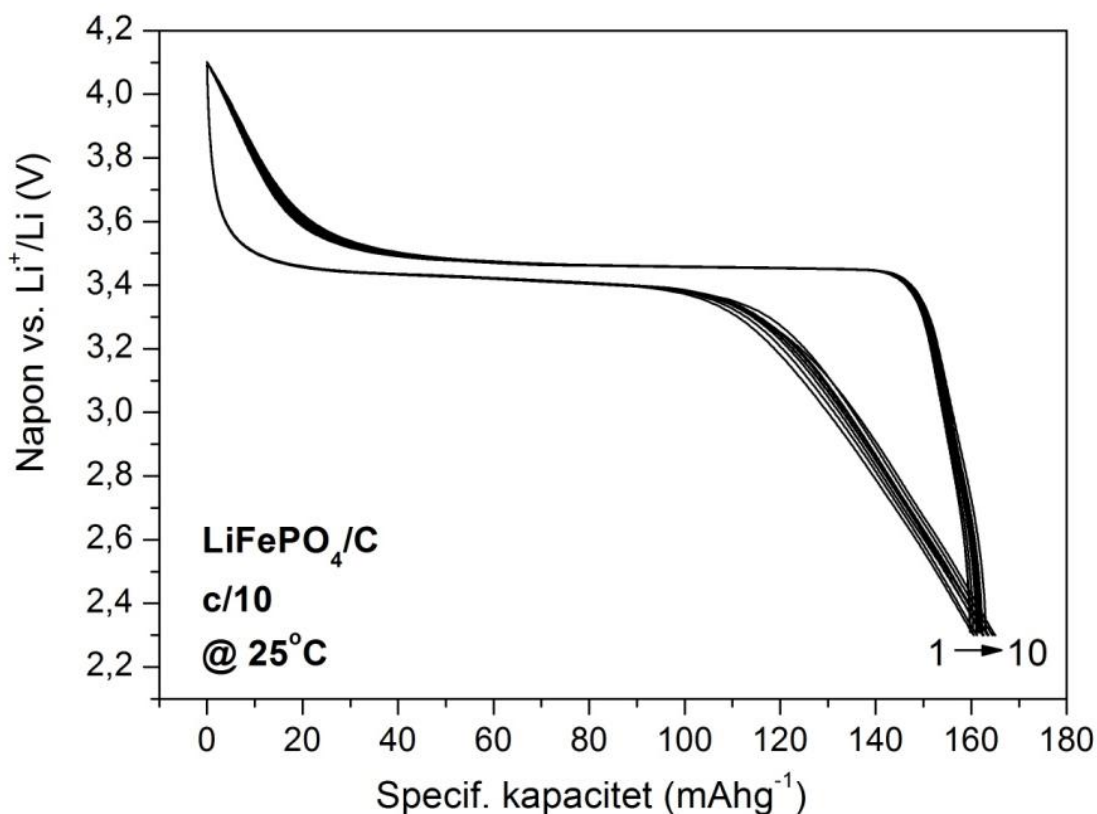
Atomska pozicija	Frakcione koordinate			B (\AA^2)
	x	y	z	
Li(4a)	0	0	0	3(1)
Fe(4c)	0.2815(3)	0.25	0.9780(12)	1.4(2)
P(4c)	0.0964(8)	0.25	0.4156(19)	0.5(2)
O1(4c)	0.098(2)	0.25	0.734(3)	1.1(3)
O2(4c)	0.457(2)	0.25	0.212(2)	1.1(3)
O3(8d)	0.162(1)	0.050(2)	0.281(1)	1.1(3)

Tabela 4.2.3 Dužine veza unutar katjonskih poliedara.

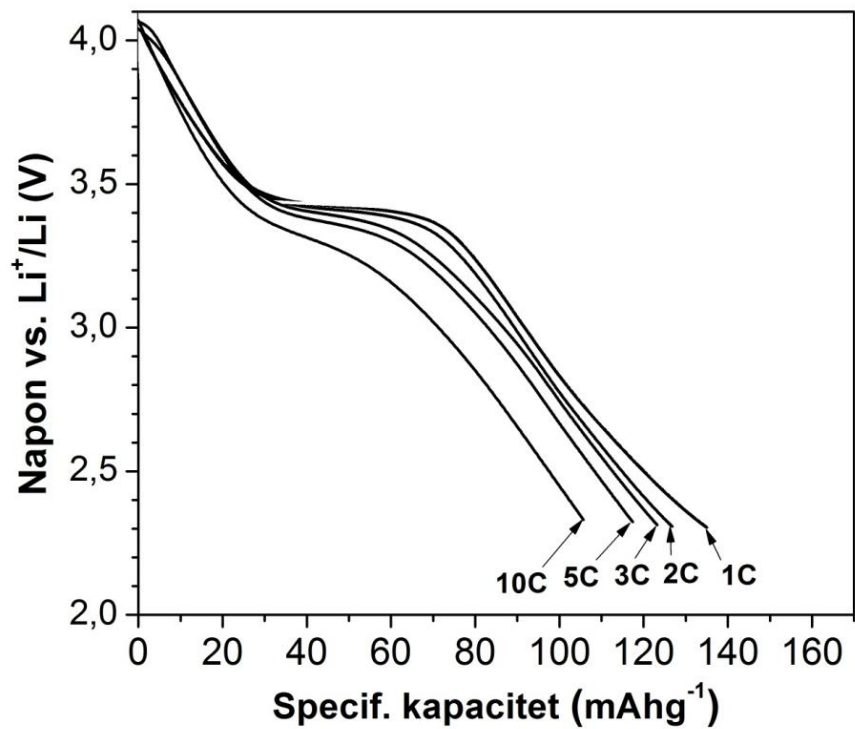
M-O veza	Dužina veze (u Å)
Fe – O(1)	2.2098
Fe – O(2)	2.1126
Fe – O(3) x 2	2.2310
Fe – O(3)' x 2	2.1086
(Fe – O) _{sred.}	2.1669
Li – O(1) x 2	2.2011
Li – O(2) x 2	2.0701
Li – O(3) x 2	2.1486
(Li – O) _{sred.}	2.1399
P – O(1)	1.4935
P – O(2)	1.5603
P – O(3) x 2	1.5153
(P – O) _{sred.}	1.5211

Sintetisan prah LiFePO_4/C testiran je kao katoda u litijum-jonskoj ćeliji galvanostatskim cikliranjem na sobnoj temperaturi sa različitim brzinama punjenja/praznjenja. Profili punjenja i praznjenja tokom prvih 10 ciklusa na C/10 predstavljeni su na slici 4.2.4 i pokazuju visoku iskorišćenost aktivnog materijala sa stabilnim kapacitetima od oko 165 mAh/g, vrlo bliskim teoretskom kapacitetu (97%). Na većim strujnim gustinama, 1C-10C, usled nastanka polarizacije kada interkalacija litijuma postaje difuziono ograničena naponski plato se sve više skraćuje (slika 4.2.5) i kapacitet pada, a pri ponovnom smanjenju brzine sa 10C na 3C kapacitet reverzibilno raste (slika 4.2.6). Dobijeni kompozitni prah pokazuje izuzetnu reverzibilnost tokom 150 testiranih ciklusa punjenja-praznjenja pri različitim strujnim gustinama; pri gustini 1C, 5C, 10C daje redom 140, 120 i 110 mAh/g (kao što je prikazano na slici 4.2.6; poređenje sa relevantnim literarnim podacima prikazano je u tabeli 4.2.4). Ovde treba dodati da visok procenat ugljenika u uzorku (40 tež%) u značajnoj meri utiče na oblik krive praznjenja i vrednost nominalnog kapaciteta, a pogotovu na velikim strujnim gustinama.

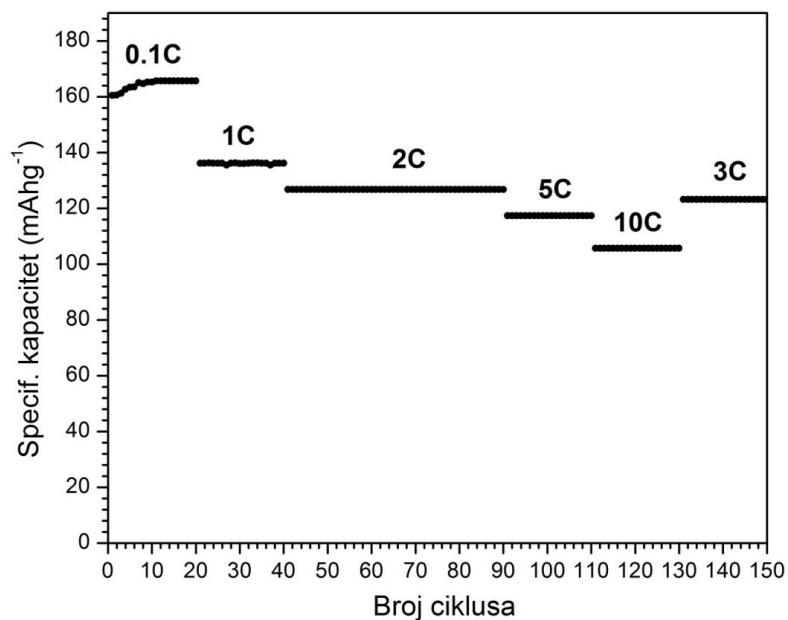
Naime, prisustvo ugljenika u znatnoj meri doprinosi nastajanju poroznosti i razvoju površine elektrode, odnosno nastanku tzv. pseudokapaciteta koji potiče od punjenja dvojnog električnog sloja super-kondenzatora (ugljenik se inače komercijalno koristi u ove svrhe [181]). Povećanjem površine, nagib linearno opadajućeg dela krive pražnjenja postaje blaži, a kapacitet se nominalno povećava. Sličan fenomen zabeležen je i na slici 4.1.7a gde je prilikom pravljenja same elektrode dodata značajna količina komercijalnog ugljeničnog crnog visoko razvijene površine. Pri nižim strujnim gustinama nad nominalnim kapacitetom dominira pak kapacitet interkalacije litijuma (slika 4.2.4).



Slika 4.2.4 Elektrohemijski profili sintetisanog kompozita LiFePO_4/C pri gustini struje od $C/10$ tokom prvih 10 ciklusa; odnos masa aktivnog materijala, ugljeničnog crnog i PVDF-a pri izradi elektrode je 85:5:10.



Slika 4.2.5 Krive pražnjenja na sobnoj temperaturi pri različitim brzinama pražnjenja sintetisanog kompozita LiFePO₄/C. Odnos masa aktivnog materijala, ugljeničnog crnog i PVDF-a pri izradi elektrode je 85:5:10.



Slika 4.2.6 Zavisnost kapaciteta od broja ciklusa pri različitim brzinama pražnjenja na sobnoj temperaturi. Odnos masa aktivnog materijala, ugljeničnog crnog i PVDF-a pri izradi elektrode je 85:5:10.

Tabela 4.2.4. Uporedni prikaz literarnih specifičnih kapaciteta za LiFePO_4/C u odnosu na ovde sintetisani prah kompozita LiFePO_4/C pri različitim brzinama pražnjenja.

referenca	C/10	1C	2C	5C	10C
ovaj rad	165 mAh/g	138 mAh/g	120 mAh/g	118 mAh/g	114 mAh/g
[93]	152 mAh/g	105 mAh/g	80 mAh/g	-	-
[94]	160 mAh/g	123 mAh/g	-	95 mAh/g	70 mAh/g
[95]	157 mAh/g	150 mAh/g	135 mAh/g	120 mAh/g	100 mAh/g

4.3 Morfološka, strukturna i elektrohemijska svojstva $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$

Kristalna struktura sintetisanog praha potvrđena je rendgenskom difraktometrijom na prahu. Difraktogram otkriva prisustvo $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ faze monoklinične strukture, uz tragove Li_2SiO_3 kao nečistoće. Termogravimetrijom je određeno prisustvo ugljenika u prahu kao ostatak pirolize glukoze u iznosu od oko 1 tež%. Ovako nizak sadržaj ugljenika nije imao bitnijeg uticaja na mikrostrukturne i elektrohemijske karakteristike praha (primarna uloga glukoze u sintezi bila je da doprinese redukcionim uslovima neophodnim za nastanak $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ faze). Morfologija praha ispitana je skenirajućom elektronskom mikroskopijom (prikazana je na slici 4.3.1): prah je sinterovan i sastoji se od čestica nepravilnog oblika, srednje veličine od oko 250 nm. Ako poredimo srednju veličinu čestica određenu SEM-om sa srednjom veličinom kristalita od 100 nm (tabela 4.3.1), možemo da zaključimo da su čestice praha polikristalne.

Struktura $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ utaćnjena je u prostornoj grupi $P2_1/n$ (#14) u kojoj Li^+ , Fe^{2+} , Si^{4+} i O^{2-} zauzimaju dve, jednu, jednu i četiri različite 4e opšte kristalografske pozicije $[x,y,z]$, redom. Eksperimentalni i izračunati rendgenski difrakcioni profili uzorka dati su na slici 4.3.2, dok su rezultati Ritveldovog utaćnjavanja predstavljeni tabelama 4.3.1-4. Utaćnjene frakcione atomske koordinate (tabela 4.3.2) korišćene su za izračunavanje dužine veza (tabela 4.3.3) potrebnih za određivanje koordinacionih poliedara (slika 4.3.3), zatim sume valenci veza atoma i , S_i , (tabela 4.3.2) na osnovu valenci svake pojedinačne veze, s_{ij} ,

$$s_{ij} = \exp\left(\frac{r_o - r_{ij}}{B}\right), \quad (4.3.1)$$

$$S_i = \sum_j s_{ij}, \quad (4.3.2)$$

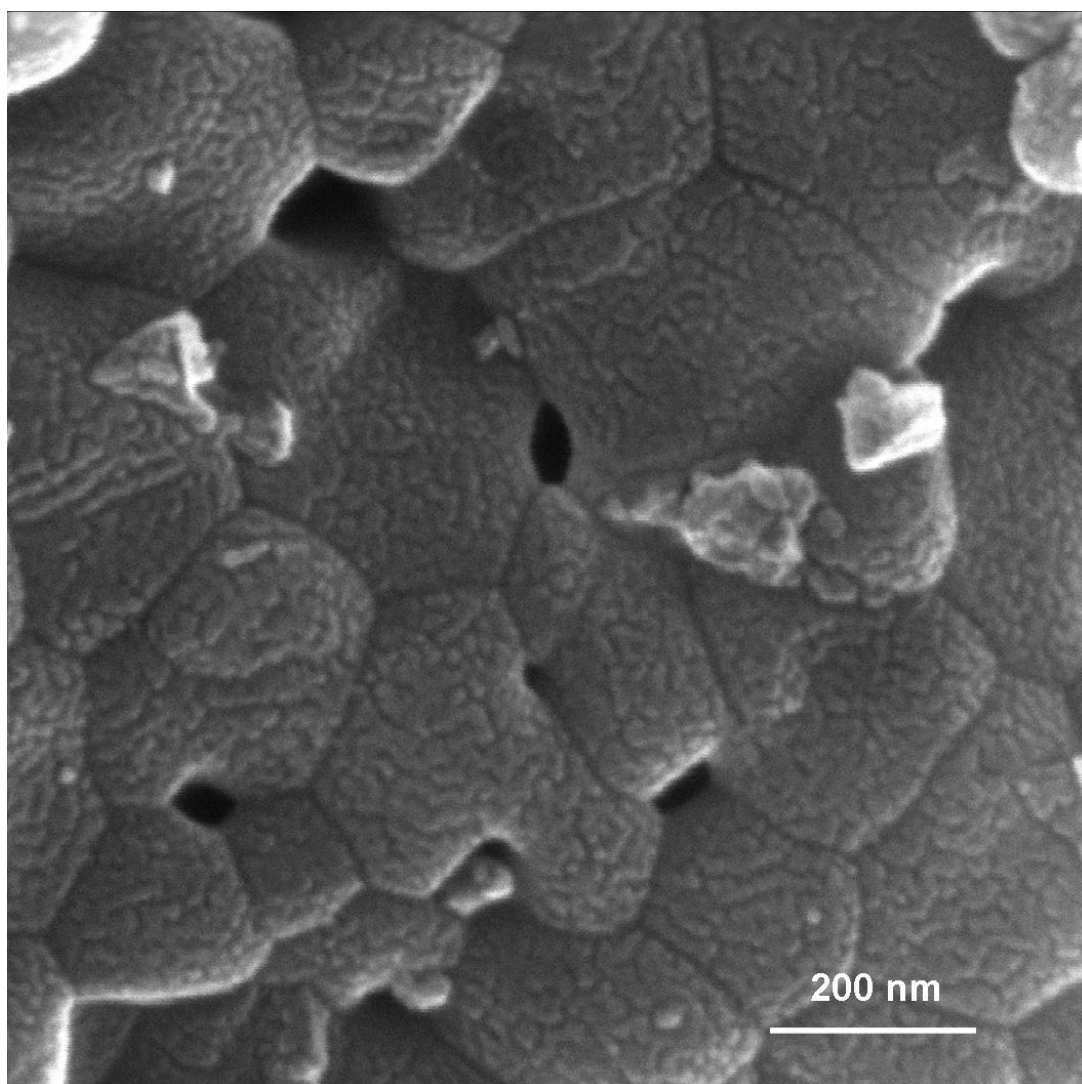
gde su r_o i B empirijski parametri [182], a r_{ij} rastojanje između atoma i i j , kao i za izračunavanje distorzije poliedara (tabela 4.3.4) prema formuli:

$$D = \frac{1}{c_n} \sum_{j=1}^{c_n} \left(\frac{d_j - \bar{d}}{\bar{d}}\right)^2, \quad (4.3.3)$$

gde je c_n koordinacioni broj centralnog atoma u poliedru, a \bar{d} srednja dužina veze sa njegovim prvim susedima [182]. Na kraju, izračunat je tzv. globalni indeks nestabilnosti (GII, eng. global instability index), kao srednje odstupanje sume valenci veza svakog atoma od njegove očekivane valence:

$$GII = \langle (\sum_j s_{ij} - v_i)^2 \rangle^{1/2}, \quad (4.3.4)$$

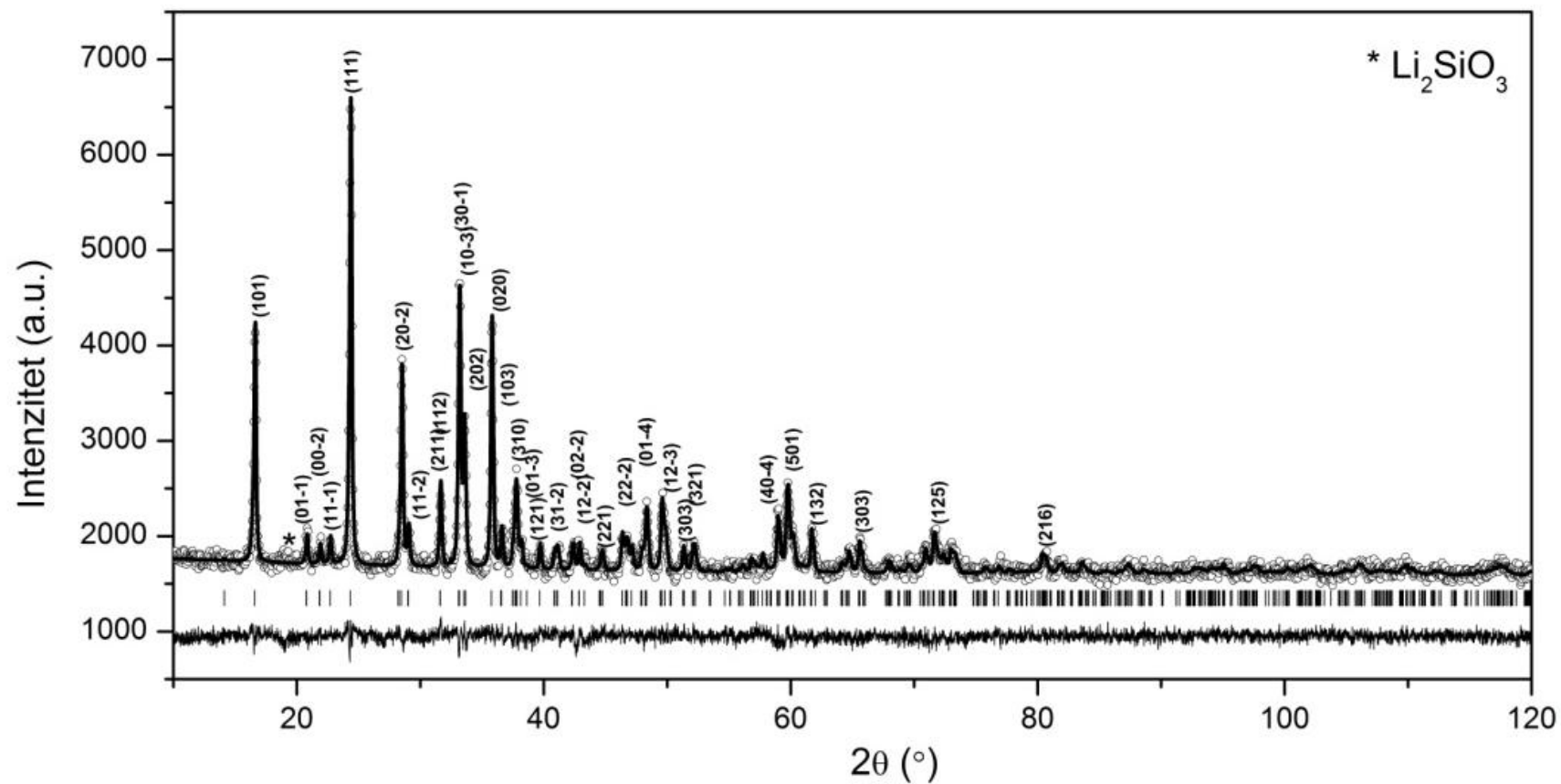
Dobijena vrednost ovog indeksa od 0.24 vu (eng. valence units) govori da struktura trpi znatno naprezanje i da je na granici stabilnosti.



Slika 4.3.1 SEM sintetisanog Li₂FeSiO₄ praha.

Negativna vrednost Debaj-Valerovog faktora dobijena tokom utičnjavanja ukazuje na prisustvo povećane elektronske gustine na poziciji litijuma. Ovakav rezultat je ukazuje na postojanje tzv. "antisite" defekta, u kome Li (sa Li1 ili Li2 pozicije) i Fe međusobno izmenjuju mesta, budući da je ovaj defekt dominantni defekt za kristalnu rešetku $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ [75] (kao i za LiFePO_4 [176]). Iz tog razloga, jonima gvožđa je za vreme utičnjavanja dozvoljeno da pored svog mesta slobodno zauzimaju i oba litijumova mesta. Ovaj pristup rezultirao je smanjenjem vrednosti R faktora, pri čemu je najbolje utičnjavanje postignuto sa rasporedom gde joni gvožđa zauzimaju Li2 (ali ne i Li1) kristalografsku poziciju u iznosu od oko 5 atom% (tabela 4.3.1). Objašnjenje ovakvog fenomena može se izvesti iz geometrije rešetke $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$.

Kristalna rešetka monokliničnog $P2_1/n$ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ ima četiri kiseonikova atoma O1-4 koji formiraju tetraedre oko Li, Fe i Si atoma. Svaki FeO_4 tetraedar deli tri temena sa četiri Li_2O_4 tetraedra i jednu ivicu i dva temena sa tri Li_1O_4 tetraedra; pri čemu nastaju parovi $\text{Li}_1\text{O}_4/\text{FeO}_4$ i $\text{Li}_2\text{O}_4/\text{Li}_2\text{O}_4$ tetraedara zajedničkih ivica. Preferentna okupacija gvožđa na Li2 mestu prilikom formiranja "antisite" defekta proističe iz Paulingovih pravila [182], prema kojima katjon u kristalu zauzima mesto maksimalne udaljenosti u odnosu na drugi katjon, pa je formiranje zajedničkih ivica, a pogotovu zajedničkih strana, između katjonskih tetraedara vrlo nepovoljno sa stanovišta energetske stabilnosti. Naime, okupacija Fe na mestu Li1 rezultovala bi nastankom vrlo nepovoljne konfiguracije $\text{FeO}_4/\text{FeO}_4$ zajedničke ivice, pa bi udaljenost Fe-Fe tada bila 2.64 Å, u odnosu na 2.91 Å kada zauzima najbliže Li2 mesto (slika 4.3.3).



Slika 4.3.2 Grafički prikaz rezultata Rietveldovog utajnjavanja strukture praha $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$. Tačkama (○) su prikazane eksperimentalne vrednosti, a punom linijom računate; na dnu je prikazana razlika između eksperimentalnog i izračunatog profila, a vertikalnim crticama označene su moguće pozicije Bragovih maksimuma. Glavni difrakcioni maksimumi su indeksirani.

Tabela 4.3.1 Finalni rezultati utičnjavanja strukture $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$.

	$a = 8.2329(14) \text{ \AA}$
	$b = 5.0196(2) \text{ \AA}$
Parametri rešetke	$c = 8.2347(14) \text{ \AA}$
	$\beta = 99.107(3)^\circ$
Zapremina jedinične ćelije (\AA^3)	336.02(8)
Srednja veličina kristalita (nm)	100(6)
Udeo Fe na mestu Li(2)	0.05(1)
R_{wp} faktor (%)	1.293

Tabela 4.3.3 Dužine veza između centralnog atoma M i kiseonika u MO_4 tetraedru.

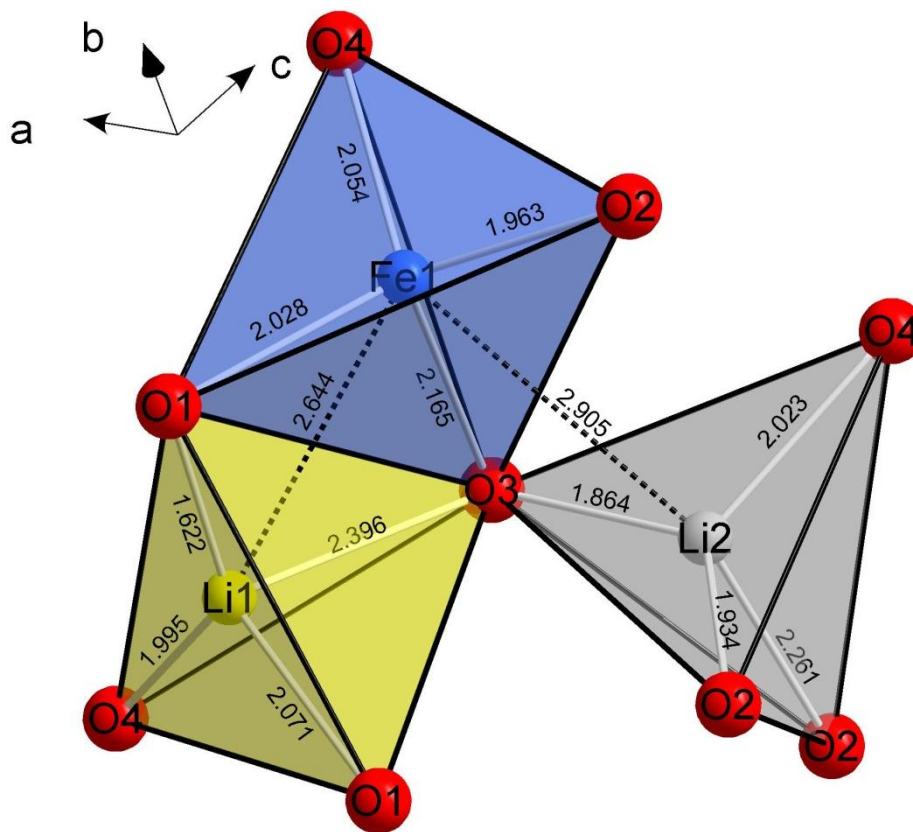
M-O veza	Dužina (\AA)	M-O veza	Dužina (\AA)
Li(1)-O(1)	1.622(7)	Fe-O(2)	1.963(6)
Li(1)-O(1)	2.071(9)	Fe-O(4)	2.054(6)
Li(1)-O(4)	1.995(4)	Fe-O(1)	2.028(7)
Li(1)-O(3)	2.396(6)	Fe-O(3)	2.165(5)
(Li1-O)av	2.021(7)	(Fe-O)av	2.052(6)
Li(2)-O(4)	2.023(5)	Si-O(1)	1.561(9)
Li(2)-O(2)	1.934(5)	Si-O(3)	1.581(3)
Li(2)-O(3)	1.864(5)	Si-O(4)	1.612(1)
Li(2)-O(2)	2.261(3)	Si-O(2)	1.656(2)
(Li2-O)av	2.021(5)	(Si-O)av	1.602(4)

Table 4.3.2 Utačnjene frakcije koordinate, ukupni izotropni temperaturski faktor i suma valenci veza.

Atom	Vikofov položaj	Frakcije koordinate			B_{ukup} (\AA^2)	Suma valenci veza (v.u.)
		x	y	z		
Li(1)	4e	0.6499(4)	0.8974(10)	0.7071(6)	0.43(7)	1.17(5)
Li(2)	4e	0.5876(5)	0.2359(5)	0.0699(7)		0.96(6)
Fe	4e	0.2931(7)	0.8013(7)	0.5412(7)		1.72(6)
Si	4e	0.0416(1)	0.8124(2)	0.7958(1)		4.26(8)
O(1)	4e	0.8658(11)	0.7174(10)	0.8174(2)		2.4(1)
O(2)	4e	0.4139(2)	0.2077(3)	0.8828(2)		1.9(1)
O(3)	4e	0.6878(2)	0.7698(2)	0.4352(5)		1.9(2)
O(4)	4e	0.9704(2)	0.8674(2)	0.2142(2)		1.91(6)

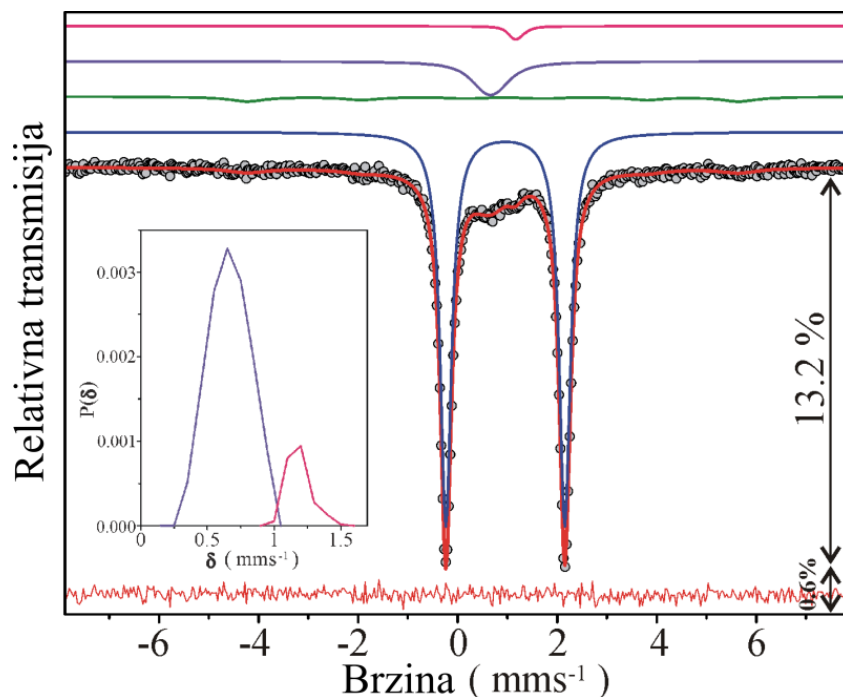
Tabela 4.3.4 Parametar distorzije MO_4 tetraedra.

MO_4 tetraedar	D
Li (1)	19×10^{-3}
Li (2)	5.0×10^{-3}
Fe	1.3×10^{-3}
Si	0.5×10^{-3}



Slika 4.3.3 Fe, Li1 i Li2 koordinacioni tetraedar (dužine veza date su u Å).

^{57}Fe NGR spektar uzorka $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ se sastoji od četiri podspektra: jednog dubleta, seksteta, i dva singleta (slika 4.3.4). Osnovni parametri spektra dati su u tabeli 4.3.5. Dublet potiče od $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ [183] u kome postoji jedinstveno mesto gvožđa Fe1. Izomerni pomak od $0.959(1) \text{ mm s}^{-1}$ ukazuje na smanjenu elektronsku gustinu na jezgru u odnosu na standard i spada u opseg koji odgovara Fe^{2+} katjonima u tetraedarskom okruženju [184]. Distorzija FeO_4 tetraedra doprinosi visokoj vrednosti kvadrupolnog cepanja linije u iznosu od $2.391(1) \text{ mm s}^{-1}$. Dublet čini najveći deo spektra sa $81.7(3)\%$ ukupne fitovane površine, pa ako pretpostavimo da je faktor uzmarka isti za svo gvožđe koje instrument vidi, možemo da zaključimo da Fe^{2+} na tetraedarskoj poziciji čini oko 82% ukupnog gvožđa. Mala širina linija dubleta od $0.271(1) \text{ mm s}^{-1}$ ukazuje da je Fe^{2+} jon dobro pozicioniran na svom mestu, što isključuje prisustvo drugih polimorfa $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ u uzorku.



Slika 4.3.4 NGR spektar ^{57}Fe u uzorku $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ na sobnoj temperaturi. Eksperimentalne tačke prikazane su kružićima, dok je teorijska kriva prikazana punom linijom crvene boje; iznad ukupnog spektra prikazane su teorijske krive podspektara. Umetnuta slika prikazuje oblik i odnos linija singleta.

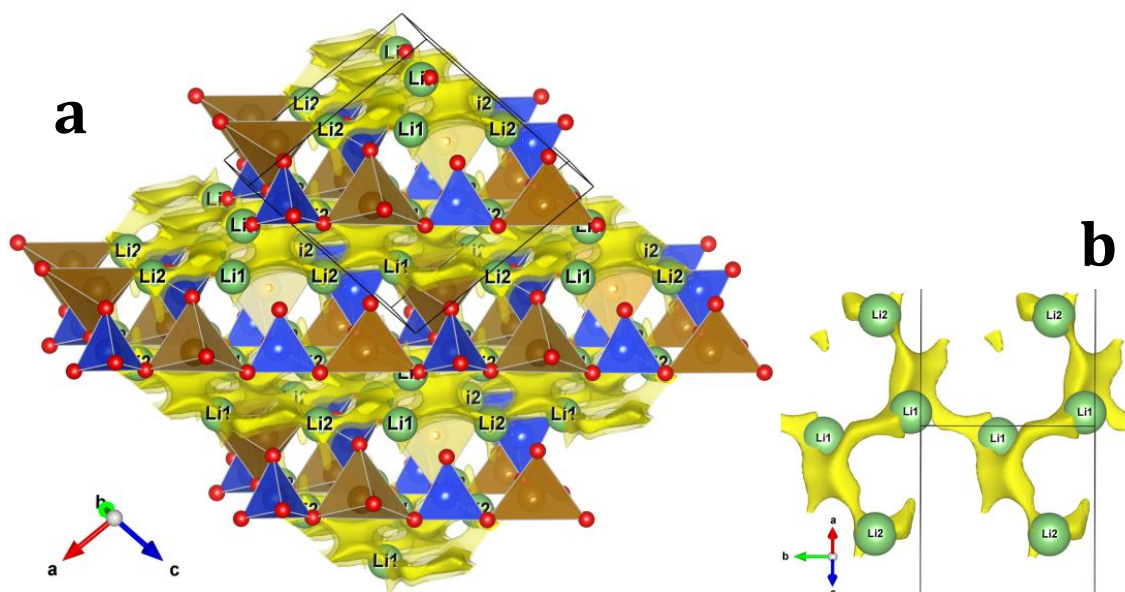
Tabela 4.3.5 Parametri NGR spektra: A – udeo u ukupnoj površini spektra, Γ – širina na polovini visine pika, δ – izomerni pomak u odnosu na $\alpha\text{-Fe}$, Δ – kvadrupolno cepanje (2ϵ – kvadrupolni pomeraj) i B_{hf} – hiperfina magnetna indukcija.

Jedinjenje	Mesto	A	Γ	δ	$\Delta / 2\epsilon$	B_{hf}
		[%]	[mms^{-1}]	[mms^{-1}]	[mms^{-1}]	[T]
$\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$	Fe	81.7(3)	0.271(1)	0.959(1)	2.391(1)	
	Fe \rightarrow Li(2)	6.3(1.3)	0.9(2)	0.82(6)	-0.2(1)	30.6(4)
				$\langle\delta\rangle$	SD	
Fe_3O_4		10.3(7)		0.663	0.152	
		1.7(1)		1.185	0.093	

Treća i četvrta linija podspektara su singleti lorencove raspodele koji predstavljaju signal koji potiče od stehiometrijskog i nestehiometrijskog nanočestičnog magnetita. Magnetit je ferit spinelne strukture gde je $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{tetraed.}}[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_{\text{oktaed.}}\text{O}_4$. Parametri NGR spektra za magnetit su sledeći: $\delta=0.26$ mms^{-1} , $\Delta=-0.02$ mms^{-1} i $B_{\text{hf}}=49$ T za tetraedarsko mesto i $\delta=0.67$ mms^{-1} , $\Delta=0$ mms^{-1}

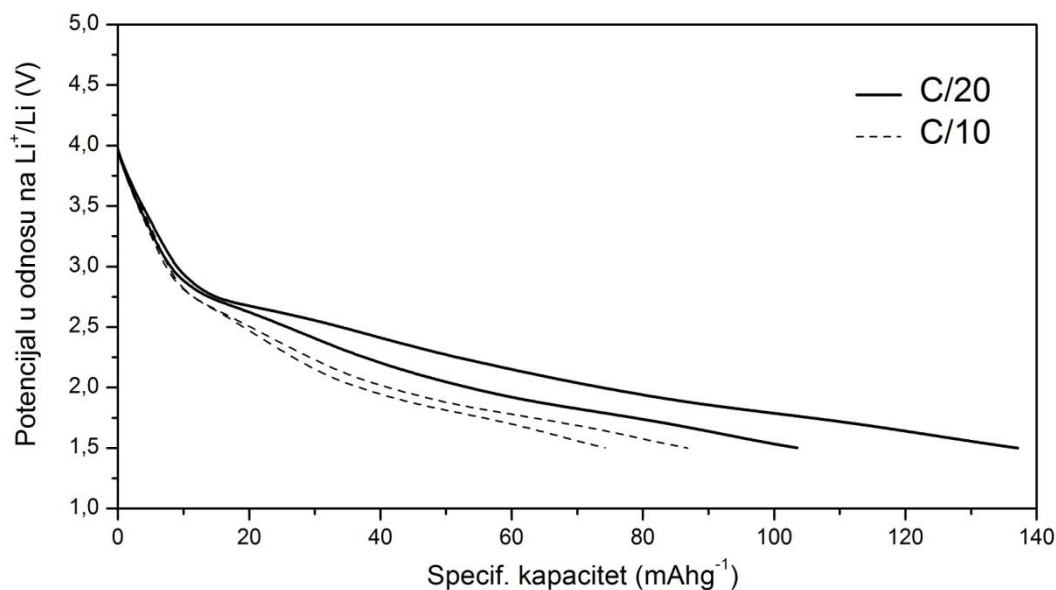
i $B_{\text{hf}}=46$ T za oktaedarsku poziciju [185]. Sa smanjenjem veličine čestica može da se javi superparamagnetni efekat kada merenje hiperfinog polja postaje nemoguće. Prvi singlet je unimodalne raspodele, sa prosečnim izomernim pomakom od 0.645 mms^{-1} i standardnom devijacijom od 0.152 mms^{-1} , koji je rezultat preskakanja elektrona između Fe^{2+} i Fe^{3+} na oktaedarskim mestima. Ovaj singlet čini $10.3(7)\%$ površine ukupnog spektra. Drugi singlet je bimodalne distribucije i čini $1.7(1)\%$ ukupne površine spektra, a predstavlja signal nestehiometrijskog magnetita gde pojava vakancija na oktaedarskoj poziciji sprečava preskakanje elektrona između nesparenih Fe^{2+} i Fe^{3+} katjona. Širina raspodele singleta povezana je sa strukturnom distorzijom okruženja apsorbujućeg jona i potiče od amorfne ili nanočestične prirode ove faze koja usled niske kristaliničnosti nije ni detektovana rendgenskom difrakcijom.

Empirijska veza između dužine i valence veze može da nam obezbedi uvid u moguće puteve transporta litijumovog jona unutar određene strukture, a na osnovu pretpostavke da svaka tačka unutar kristalne rešetke koja za litijumov jon ima vrednost 1.0 vu predstavlja moguću lokaciju nalaženja Li^+ [186]. Program 3DBVSMAPPER korišćen je za računanje prostorne distribucije vrednosti sume valenci veza za litijum u trodimenzionoj koordinatnoj mreži rešetke, kao i za identifikaciju kontinualnih izopovrši koje odgovaraju zadatim graničnim vrednostima odstupanja od valence litijuma [187]. Račun pokazuje da je transport litijuma dvodimenzionalan i odvija se u (101) ravni (slika 4.3.5). Ovakav zaključak u skladu je sa literaturnim podacima za računane energije aktivacije za migraciju litijuma u izostrukturnom $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ [188], koji govore o visokoj energetske barijeri za transport litijuma duž pravca normalnog na ravan (101). U tom smislu, prisustvo gvožđa na mestu litijuma usled "antisite" defekta ne bi značajno ometalo difuziju litijuma u sloju, dok bi s druge strane, prisustvo litijuma na mestu gvožđa vodilo prenosu litijuma među slojevima podstičući tako ukupnu interkalaciju.



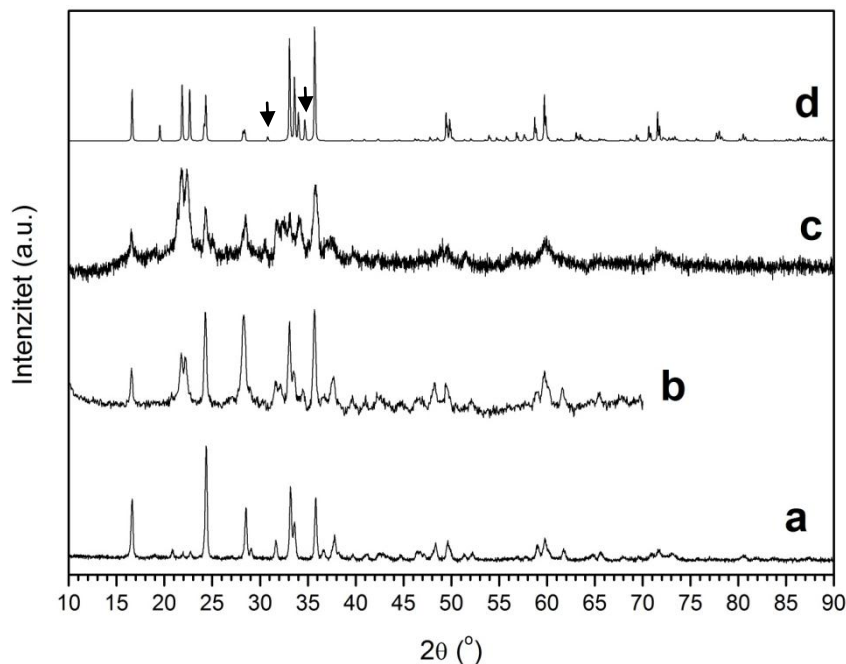
Slika 4.3.5 Putanje transporta litijuma modelovane na osnovu sume valenci veza, u okviru 3D rešetke $P2_1/n$ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ (a) i u okviru (101) sloja (b); izopovrši su definisane odstupanjem od jedinice ± 0.1 vu.

Dobijeni prah je testiran galvanostatskim cikliranjem kao katoda u litijum-jonskoj ćeliji. Uzorak je elektrohemijski aktivan, a na slici 4.1.6 prikazane su krive pražnjenja pri brzinama pražnjenja od C/20 i C/10. Krive pražnjenja karakteriše odstupanje potencijala od naponskog platoa karakterističnog za $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ na 55°C [39] (slika 1.2.1) usled znatne polarizacije elektrode koja nastaje kao posledica spore kinetike interkalacije litijuma na sobnoj temperaturi. Ovakvo ponašanje tipično je za materijale niske provodljivosti; efekti ugljenika pri koncentraciji od 1 tež% nastalog raspadanjem glukoze *in situ* nisu izraženi u meri dovoljnoj da značajnije doprinesu poboljšanju kinetike interakcije i radnim karakteristikama elektrode.



Slika 4.3.6 Krive pražnjenja sintetisanog praha $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ na sobnoj temperaturi; odnos masa aktivnog materijala, ugljeničnog crnog i PVDF-a je 70:20:10.

Nakon nekoliko ciklusa punjenja i pražnjenja, na kraju punjenja izvršena je *ex situ* analiza na difraktometru (slika 4.3.7b) u cilju ispitivanja promena koje nastaju u strukturi posle deinterkalacije litijuma. Mada je utaćnjavanje strukture onemogućeno usled lošeg odnosa signala i šuma na difraktogramu, evidentno je da proces cikliranja i/ili deinterkalacije dovodi do određenog strukturnog preuređivanja. Zanimljivo je zapažanje da se slične promene odvijaju i prostim stajanjem praha na vazduhu na sobnoj temperaturi (slika 4.3.7c), dakle nezavisno od galvanostatskog punjenja ili pražnjenja (mada je moguće da cikliranje samo ubrzava ovaj spontani prelaz). Na osnovu pojave novih refleksija (strelice na slici 4.3.7d) utisak je da se struktura menja u pravcu formiranja nove faze i to ortorombičnog polimorfa *Pmnb* (#62); izmenjen odnos intenziteta pikova ukazuje na moguć nastanak katjenskog neuređenja tj. na pojavu mešanja katjona na svojim pozicijama, što je i ranije primećeno [72].



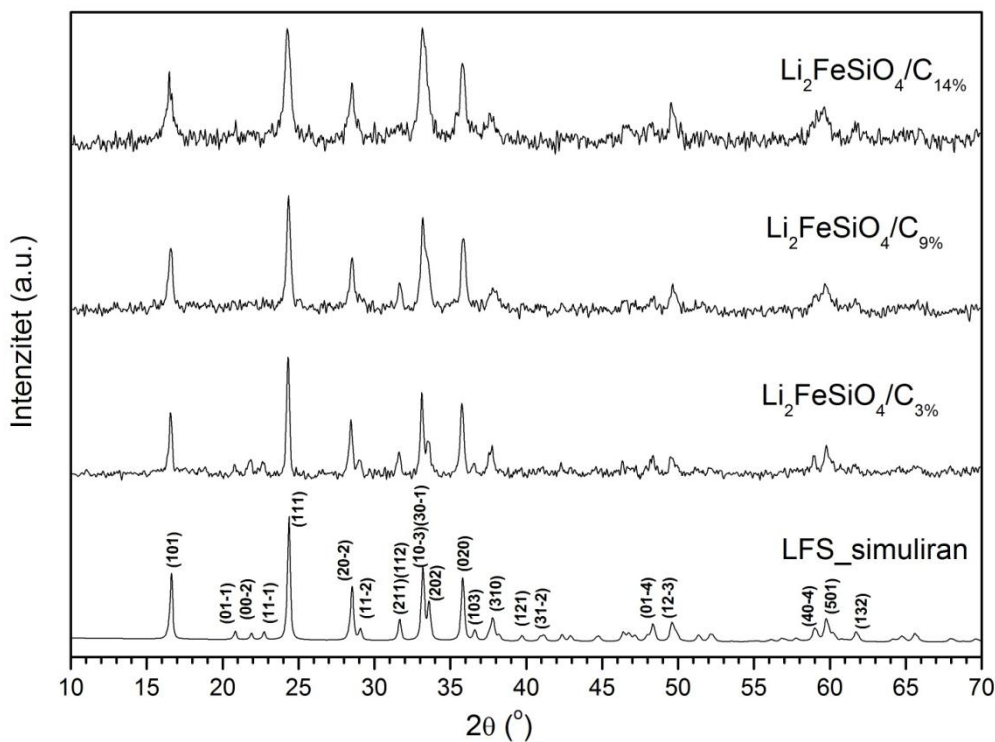
Slika 4.3.7 Rendgenogram sintetisanog praha $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ pre punjenja (a), nakon cikliranja i u napunjenom stanju (b), nakon stajanja od 2-3 meseca u vazduhu na sobnoj temperaturi (c) i difraktogram LiFeSiO_4 simuliran u $Pmnb$ prostornoj grupi (d).

4.4 Morfološka, strukturna i elektrohemijska svojstva kompozita $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$

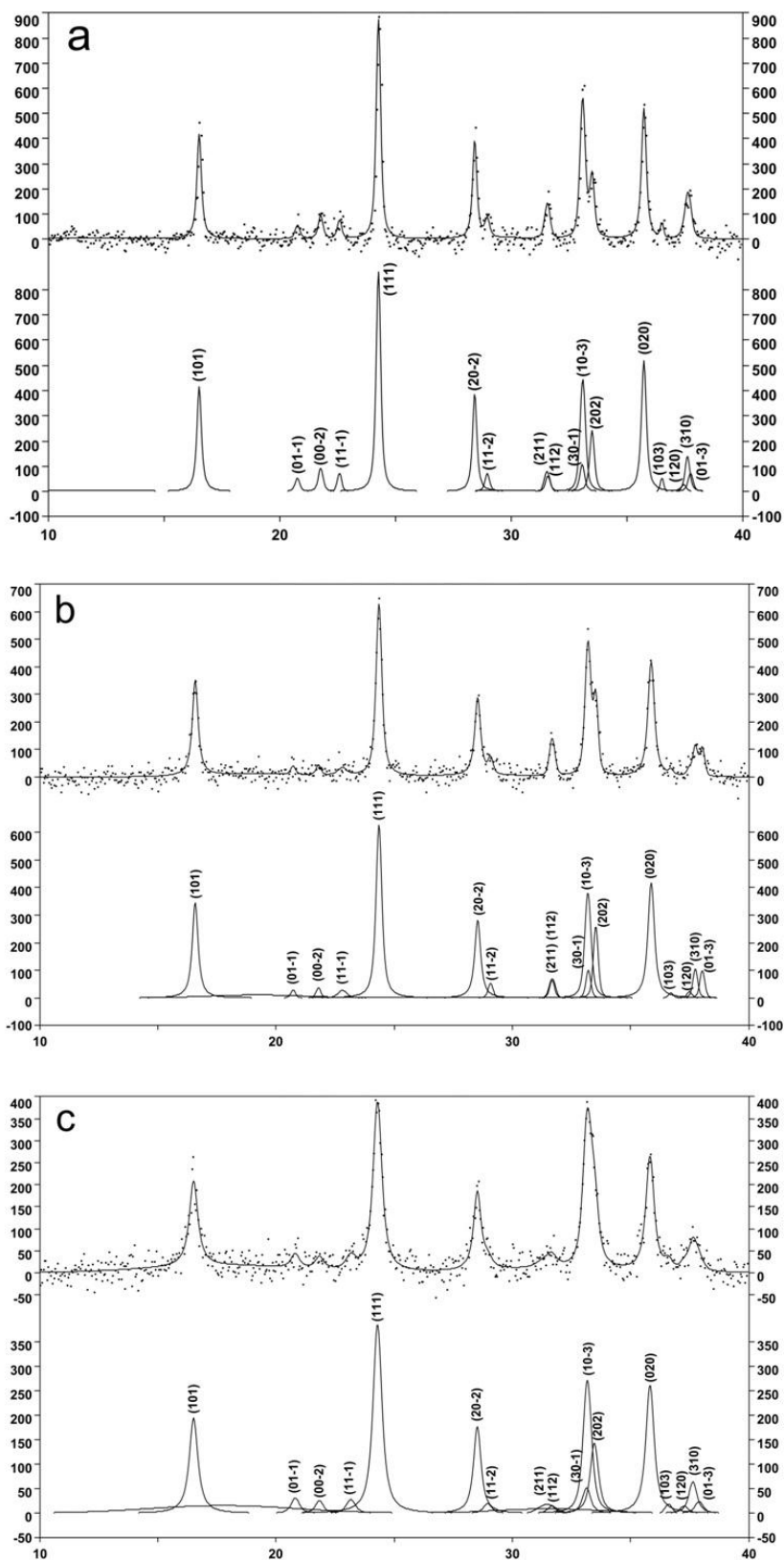
Kratkim odgrevanjem prekursora dispergovanog unutar metilcelulozne matrice i naglim hlađenjem sintetisani su kompoziti $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ sa različitim sadržajem ugljenika; količina ugljenika u kompozitima određena je termogravimetrijski i iznosi 3, 9 i 14 tež% za tri sintetisana uzorka; a sadržaj ugljenika u kompozitu za sintetisane uzorke linearno je zavisao od količine metilceluloze u početnom rastvoru.

Fazna analiza sintetisanih prahova urađena je difrakcijom X-zraka na prahu. Slika 4.4.1 prikazuje difraktograme sintetisanih uzoraka u odnosu na simulirani difraktogram $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ koji je kristalisao u monokličnoj $P2_1/n$ prostornoj grupi sa izotropnim kristalnim rastom i slučajnom orijentacijom kristalita. Difraktogram ne pokazuje prisustvo kristalnog ugljenika, pa se može smatrati da negrafitni ugljenik utiče jedino na oblik pozadine. Veće fluktuacije pozadine u odnosu na

intenzitet pikova kod uzoraka sa većim sadržajem ugljenika ukazuju da se sa povećanjem sadržaja ugljenika dobijaju uzorci dominantnijih mikrostrukturnih parametara (povećano mikronaprezanje i različiti defekti u kristalnoj strukturi). Kristaliničnost prahova može se proceniti razlaganjem difraktograma na oštre kristalne i široke amorfne refleksije; kristaliničnost se tada izračunava kao udeo površine kristalnih pikova u odnosu na površinu kristalnih i amorfni pikova zajedno (tj. ukupnu površinu). Dekonvolucija difrakcionog profila na kristalne i amorfne pikove (slika 4.4.2) urađena je pomoću programa PeakFit. Procenjene vrednosti kristaliničnosti uzoraka (tabela 4.4.1) ukazuju da amorfni signal ne potiče samo od ugljenika u kompozitu, već i od nepravilnosti rešetke samog $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$. Veličina kristalita i mikronaprezanje prahova, dati u tabeli 4.4.1, izračunati su korišćenjem programa XFIT u okviru paketa Koalarie metodom konvolucije fundamentalnih parametara [166]. Očito je da predstavljeni metod sinteze brzog odgrevanja prekursora u celuloznoj matrici daje prahove značajnih mikrostrukturnih parametara, pri čemu kristaliničnost i srednja veličina kristalita opada sa povećanjem sadržaja ugljenika.



Slika 4.4.1 Rendgenogrami sintetisanih uzoraka $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ (LFS/C), kao i simulirani rendgenogram $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ u $P2_1/n$ prostornoj grupi (slučajna raspodela kristalita).



Slika 4.4.2 Eksperimentalni i fitovani difrakcioni intenziteti (gore) i dekonvolucione krive (na dnu) za uzorke sa različitim sadržajem ugljenika: 3 tež% (a), 9 tež% (b), 14 tež% (c).

Sintetisani kompozitni prahovi sastoje se od čestica različitih veličina, nepravilnog oblika, aglomerisanih i bez jasno vidljivih granica među njima (kao što se može videti na slici 4.4.3). Morfologija dobijenih prahova definisana je dobrim delom dekompozicijom metilceluloze do ugljenika, kao i efektima usled naglog hlađenja; ovakav zaključak izvodimo poredjenjem sa morfologijom praha dobijenog reakcijom u čvrstom stanju (slika 4.3.1). Distribucija čestica po veličini ima lognormalan oblik sa širinom raspodele od oko 1.3 (slika 4.4.4). Srednja veličina čestica pokazuje istu tendenciju kao i srednja veličina kristalita: tj. opada sa porastom količine dobijenog ugljenika (tabela 4.4.1).

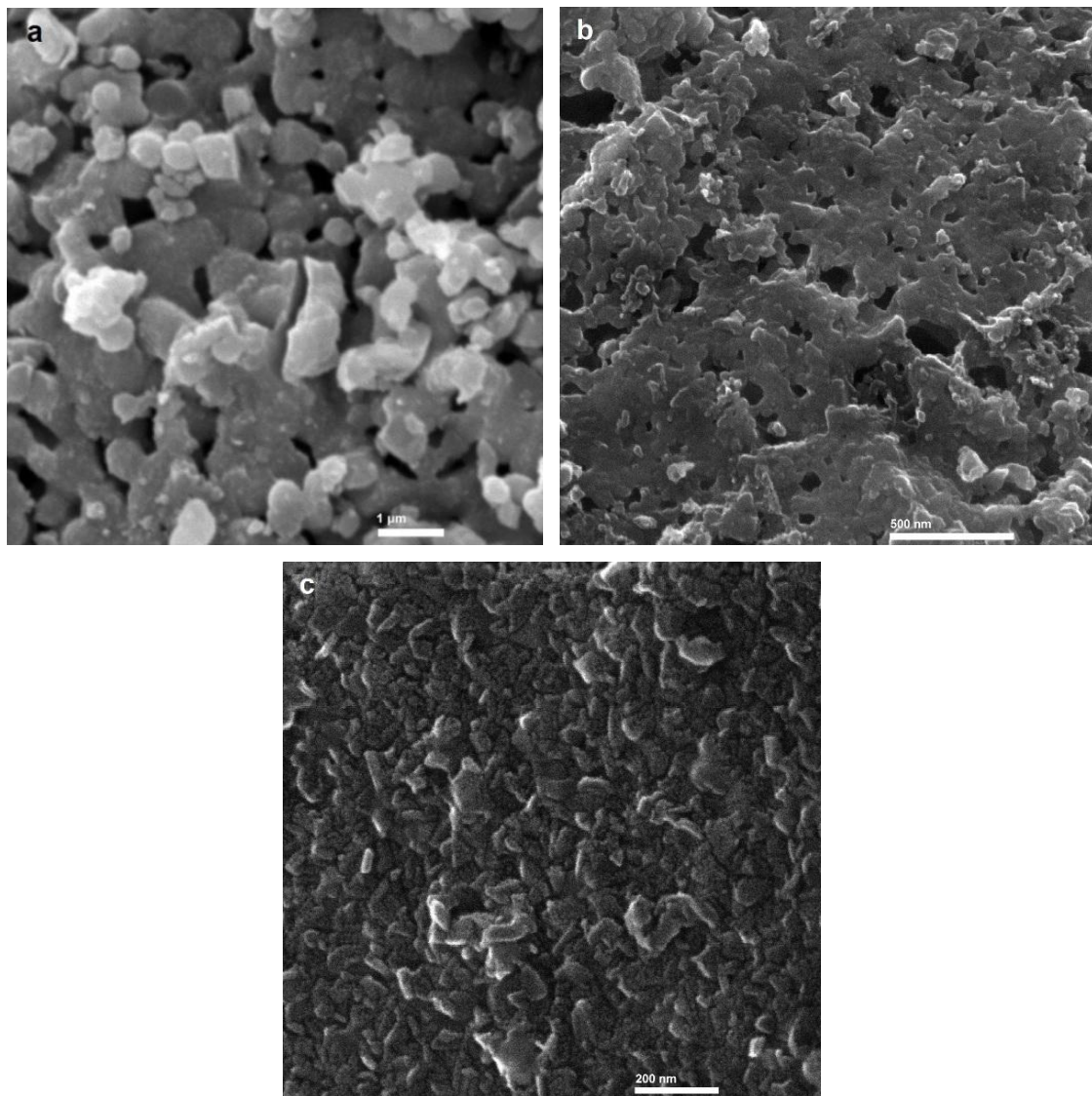
Tabela 4.4.1 Mikrostrukturni parametri sintetisanih prahova kompozita $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$.

Uzorak	Težinski procenat ugljenika (%)	Kristaliničnost (%)	Srednja veličina kristalita (nm)	Mikro-naprezanje (%)	Srednja veličina čestica (μm)	Span*	Električna provodljivost (Scm^{-1})
$\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}_{3\%}$	3	97	44	0.23	0.494	1.300	2.6×10^{-7}
$\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}_{9\%}$	9	90	21	0.26	0.359	1.271	1.3×10^{-6}
$\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}_{14\%}$	14	84	15	0.25	0.344	1.268	4.5×10^{-5}

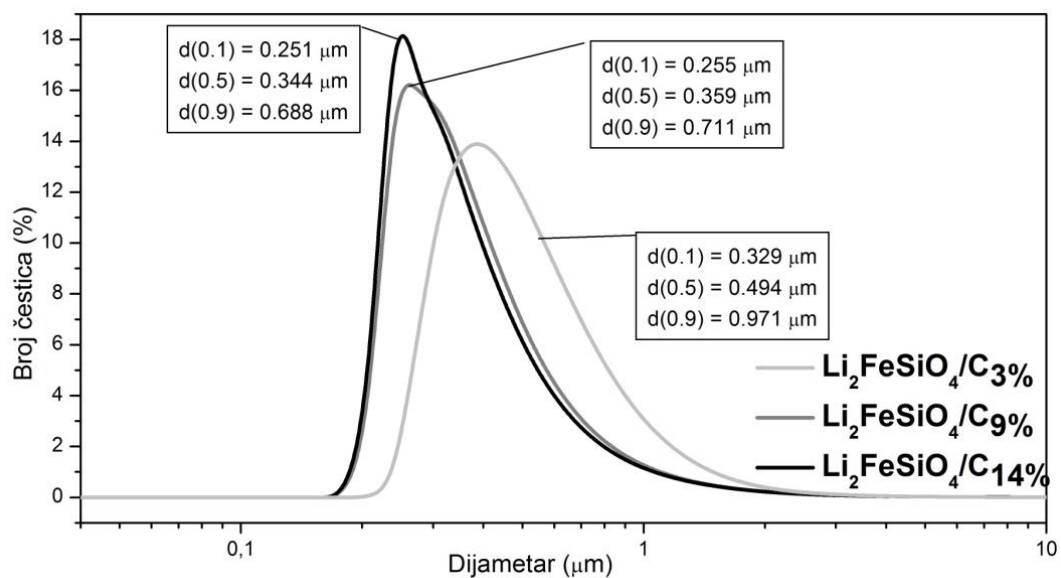
*span (širina raspodele) = $(d(0.9)-d(0.1))/d(0.5)$.

Na presovanim tabletama uzoraka izmerena je specifična električna provodljivost koja raste sa porastom sadržaja ugljenika (tabela 4.4.1) usled formiranja ugljenične mreže unutar praha tablete. Katodne karakteristike prahova ispitane su galvanostatskim cikliranjem na temperaturi od 55°C , a elektrohemijski profili punjenja i pražnjenja pri gustini struje od C/10 prikazani su na slici 4.4.5. Prahovi su elektrohemijski aktivni sa odličnom reverzibilnošću i stabilnim kapacitetom tokom 25 ciklusa testiranja (slika 4.4.6). Oblik krive pražnjenja značajno se razlikuje od one na slici 4.3.6 (za uzorak $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$) usled bolje provodnosti uzorka, manje veličine zrna i veće temperature, koji svi imaju povoljno dejstvo na interkalaciju litijuma. Značajna razlika u kapacitetu postoji između uzoraka niske i visoke koncentracije ugljenika, koji na C/10 iznose oko 45 i 110 mAh/g (slika 4.4.5), i može se takođe objasniti razlikom u provodljivosti i veličini zrna. S druge strane, ne postoji značajna razlika u krivama pražnjenja za uzorke sa 9 i 14 tž% ugljenika, pa sasvim izvesno dolazi do saturacije u performansama; uzorak sa većim sadržajem ugljenika ostvaruje čak nešto niži nominalni kapacitet na C/10 (verovatno usled niže kristaliničnosti), pri čemu je

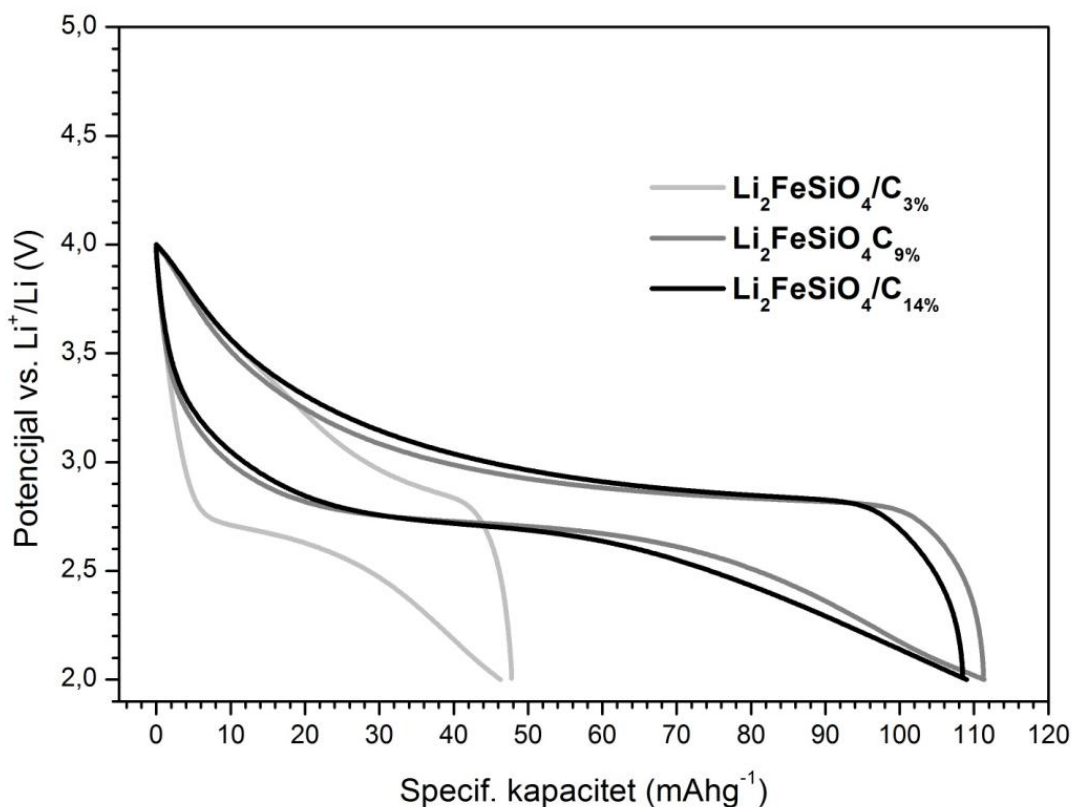
gustina energije svakako niža zbog većeg sadržaja neaktivne komponente u kompozitu. U tabeli 4.4.2 dat je uporedni prikaz specifičnog kapaciteta $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}_9\%$ u odnosu na odgovarajuće kapacitete preuzete iz literature.



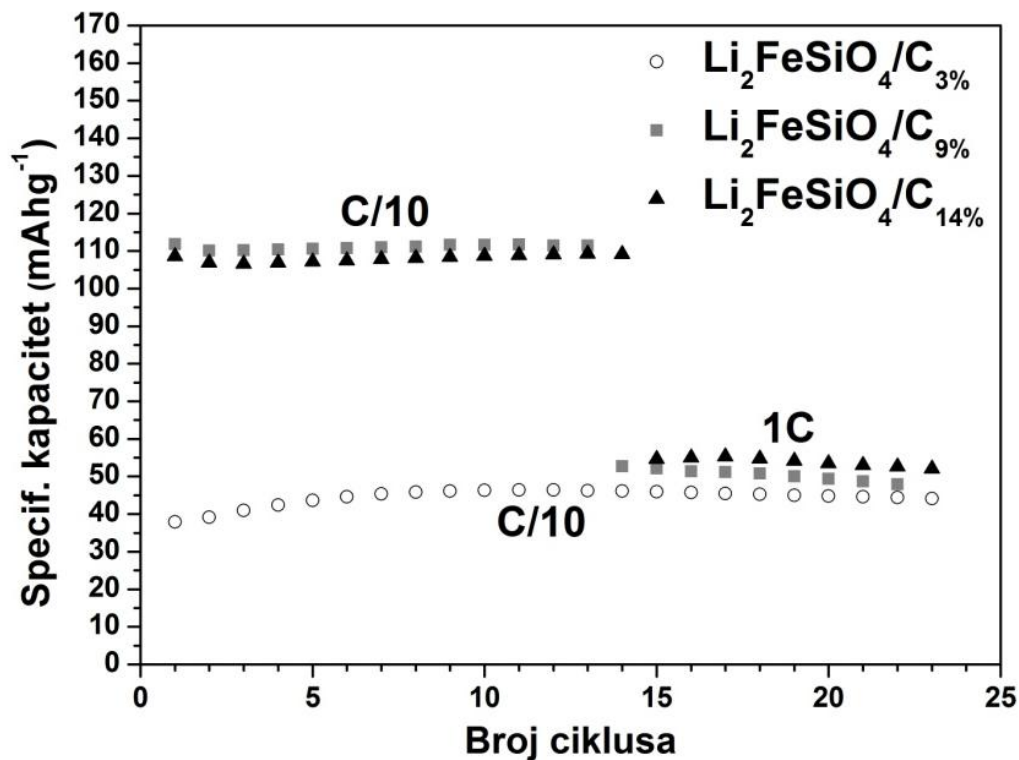
Slika 4.4.3 SEM kompozita $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ sa 3 tež% (a), 9 tež% (b) i 14 tež% (c) ugljenika.



Slika 4.4.4 Raspodela čestica po veličini na logaritamskoj skali.



Slika 4.4.5 Elektrohemijski profili pripremljenih katoda za uzorke Li₂FeSiO₄/C pri gustini struje od C/10 i temperaturi od 55°C; odnos mase aktivnog materijala, ugljeničnog crnog i PVdF-a je 75:15:10.



Slika 4.4.6 Zavisnost kapaciteta od broja ciklusa pri različitim gustinama struje (temperatura cikliranja je 55°C); odnos mase aktivnog materijala, ugljeničnog crnog i PVdF-a je 75:15:10.

Tabela 4.4.2 Vrednosti kapaciteta za dobijeni prah Li₂FeSiO₄/C_{9%} pri različitim brzinama pražnjenja u odnosu na odgovarajuće kapacitete iz literature.

Referenca	C/10	1C
Ovaj rad	110 mAh/g	50 mAh/g
[39]	130 mAh/g	80 mAh/g
[46]	124 mAh/g	90 mAh/g
[97]	100 mAh/g	-

5. Zaključak

U okviru ove teze ispitani su različiti postupci dobijanja prahova LiFePO_4 i $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ i njihovih kompozita sa ugljenikom. Analizom morfoloških, strukturnih i elektrohemijskih svojstava uspostavljena je uzročno-posledična veza između sinteze, strukture i transporta litijuma u okviru date strukture. Pokazano je da različite modifikacije prahova (stvaranje kompozita sa ugljenikom i/ili anjonsko dopiranje) dovode do njihovih unapređenih katodnih svojstava.

Precipitacijom iz vodenog rastvora i naknadnim odgrevanjem na 700°C sintetisan je prah olivina LiFePO_4 . Istom metodom, zamenom prekursora LiNO_3 sa prekursorom LiF sintetisan je prah olivina LiFePO_4 dopiranog fluorom. Na kraju, stearinska kiselina korišćena je kao izvor ugljenika, a precipitacijom u rastopu stearinske kiseline i naknadnim odgrevanjem na 700°C sintetisan je kompozit fluorom dopiranog olivina LiFePO_4 sa ugljenikom. Utvrđeno je da se fluor ugrađuje u rešetku olivina u iznosu od oko 2 atom% na mestima kiseonika (čiji je jonski radijus blizak, mada nešto veći od jonskog radijusa fluora) i to isključivo na O2 poziciji što je energetski najpovoljnije rešenje od moguće tri kristalografske pozicije kiseonika. Kao posledica ugradnje fluora smanjuje se zapremina jedinične ćelije rešetke olivina; prisustvo fluora stabilise olivinsku strukturu što za posledicu ima smanjenu učestalost tzv. „antisite“ defekta, u kome litijum na M1 poziciji i gvožđe na M2 poziciji međusobno izmenjuju mesta, i povećanu kristaliničnost LiFePO_4 faze. Utvrđeno je da se specifična električna provodljivost LiFePO_4 povećava pet puta (oko pola reda veličine) u odnosu na čist LiFePO_4 . Katodne karakteristike praha dopiranog fluorom značajno su unapređene: duži naponski platoi pri svim testiranim strujnim gustinama ukazuju na „dublju“ interkalaciju litijuma, a samim time i kapaciteti su veći (npr. pri brzini cikliranja od C/3 specifični kapacitet olivina dopiranog fluorom iznosi 140 u odnosu na 85 mAh/g izmerenim za čist olivin). Dekompozicijom stearinske kiseline formiran je ugljenik (5 tež%) koji *in situ* oblaže čestice fluorom dopiranog LiFePO_4 ograničavajući kristalni rast i sprečavajući aglomeraciju čestica. Usled povećane provodljivosti i

smanjene srednje veličine čestica, kompozit fluorom dopiranog LiFePO_4/C ostvaruje superiorne katodne karakteristike: 95% (162 mAh/g) teorijskog kapaciteta pri gustini struje od C/10, 82% (140 mAh/g) pri 1C, 74% (125 mAh/g) pri 2C, 59% (100 mAh/g) pri 5C, uz odličnu reverzibilnost tokom 150 testiranih ciklusa punjenja-pražnjenja.

Polazeći od prekursora smeštenog unutar celulozne matrice (nanoporozni kvantitativni filter papir), sintetisan je kompozit LiFePO_4/C postupkom naglog zagrevanja do 700°C , kratkim boravkom na toj temperaturi (5 min) i naglim hlađenjem do sobne temperature. Metod brzog termičkog tretmana ograničava rast kristala olivin-fosfata, dok s druge strane štedi vreme i energiju. Na ovaj način dobijena je uređena LiFePO_4 faza u nanokristalnom obliku (srednje veličine kristalita od 35 nm) uz prisustvo minimalne količine defekata („antisite“, 2 atom%) i amorfna faza negrafitnog ugljenika koji oblaže čestice LiFePO_4 . Težinski udeo ugljenika u kompozitu iznosi znatnih 40%. Dobijeni kompozitni prah je elektrohemijski aktivan i stabilan tokom 150 testiranih ciklusa punjenja-pražnjenja; pri niskim gustinama struje ostvaruje visoku iskorišćenost aktivnog materijala od 97% (165 mAh/g) teorijskog kapaciteta pri C/10, dok pri većim gustinama: 1C, 5C, 10C daje redom 140, 120 i 110 mAh/g uz doprinos pseudokapacitivnosti koja potiče od velike količine ugljenika.

Reakcijom u čvrstom stanju sintetisan je $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ koji je kristalisao u $P2_1/n$ prostornoj grupi (#14). Srednja veličina kristalita iznosi oko 100 nm. Kao i kod LiFePO_4 , kristalna rešetka $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ podložna je nastanku defekta („antisite“) u kome litijum i gvožđe međusobno izmenjuju mesta: utvrđeno je prisustvo gvožđa u iznosu od 5 atomskih procenata isključivo na Li2 kristalografskoj poziciji, od moguće dve, Li1 i Li2 tetraedarske pozicije, kao rezultat elektrostatičkog odbijanja među katjonima gvožđa. Izračunata je prostorna distribucija sume valenci veza litijuma u okviru $P2_1/n$ rešetke $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$; pod pretpostavkom da u kristalu $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ sve vrednosti valence oko 1 predstavljaju pozicije mogućeg nalaženja litijuma, izračunata je 3D mapa mogućih putanja litijumovih jona i utvrđeno da je transport litijuma u okviru $P2_1/n$ strukture $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ dvodimenzion i da se odvija po ravnima (101). Usled niske sopstvene provodljivosti materijala, kao i usled

nekontrolisanog rasta i aglomeracije čestica $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ dobijenih reakcijom u čvrstom stanju, ispitivani prah, iako elektrohemijski aktivan, potvrdio je slabe katodne karakteristike uz znatnu polarizaciju elektrohemijskog profila pri punjenju i pražnjenju. Dalje, nakon više uzastopnih ciklusa punjenja i pražnjenja, *ex situ* XR difrakcionim merenjem, zapažena je konverzija strukture tokom (de)interkalacije litijuma iz $P2_1/n$ u neuređenu $Pmnb$ (prostorna grupa #62) polimorfnu strukturu.

Metodom brzog termičkog tretmana (na sličan način kao pri sintezi kompozita LiFePO_4/C), koji uključuje naglo zagrevanje do 750°C , kratak boravak na toj temperaturi i naglo hlađenje nakon toga, sintetisan je kompozit $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$. U vodi rastvorna metilceluloza, umesto čiste celuloze, korišćena je kao izvor ugljenika, čime je raniji metod sinteze unapređen. Variranjem koncentracije metilceluloze u početnom rastvoru sintetisani su kompoziti sa različitim sadržajem ugljenika i ispitan je njegov uticaj na mikrostrukturne, provodne i elektrohemijske karakteristike kompozita. Svojstvo metilceluloze da gelira pri zagrevanju rastvora i da se reverzibilno rastvara pri hlađenju omogućilo je ravnomerno mešanje prekursorskih komponenti, njihovo ravnomerno dispergovanje i zarobljavanje unutar metilcelulozne matrice. Na taj način omogućena je kontrola rasta čestica $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ već u prvim koracima sinteze. Dobijeni nanokristalni $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ kristalisao je u 14. prostornoj grupi, $P2_1/n$. Sa porastom sadržaja ugljenika smanjuje se srednja veličina kristalita (od 44 do 15 nm, za 3 tež% i 14 tež%). Dalje, sa porastom sadržaja ugljenika smanjuje se srednja veličina čestica, a specifična električna provodljivost se povećava, što vodi većoj iskorišćenosti aktivnog materijala. U odnosu na čist $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, katodne karakteristike kompozita $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ znatno su unapređene: stabilno cikliranje, duži naponski platoi i veći kapaciteti (praktično duplo, 55 i 110 mAh/g za čist $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ i $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}_{9\%}$); međutim, preveliki sadržaj ugljenika (>9 tež%) dovodi do saturacije katodnih performansi.

U ovom radu, različitim metodama sinteze su dobijeni prahovi $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ i LiFePO_4 i ispitane su njihove strukturne i elektrohemijske karakteristike. U tom smislu, mogu se izvući i sledeći opšti zaključci. Dopiranje olivina fluorom se

pokazalo mogućim u niskom procentu metodom koprecipitacije i donosi sa sobom prednosti u vidu povećanja kristaliničnosti materijala i, što je još značajnije, povećanja njegove provodnosti, od kojih i jedno i drugo imaju pozitivan efekat na katodne karakteristike. Međutim, efekti koji potiču od ugljenika nastalog *in situ* na granici zrna aktivnog materijala ipak su neprevaziđeni u pogledu unapređenja katodnih karakteristika: prvo, električna provodljivost kompozita povećana je za nekoliko redova veličine u odnosu na čist materijal, i drugo, u pogledu strukture, ovako formiran ugljenični sloj bitno usporava rast kristala, kao i rast zrna, povećavajući tako procenat iskorišćenosti aktivnog materijala, a samim tim i specifični kapacitet. Stearinska kiselina se u tom kontekstu pokazala kao idealni izvor ugljenika za široku primenu (budući da joj je i cena vrlo niska), a kompozit fluorom dopiranog LiFePO_4/C dobijen koprecipitacijom u rastopu stearinske kiseline ostvaruje najbolje performanse od svih uzoraka u ovom radu. Osim toga, pokazano je da se bitne uštede u energiji i vremenu prilikom sinteze ova dva materijala mogu ostvariti na račun smanjenja vremena trajanja termičkog tretmana; redukcijom ovog vremena na svega par minuta dobijeni su prahovi nešto niže kristaliničnosti, ali ipak solidnih katodnih karakteristika. Na kraju, neizbežno je i samo po sebi se nameće poređenje ova dva polianjonska katodna materijala gde možemo da ocenimo da $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ zaostaje za svojim konkurentom kako u pogledu napona koji proizvodi (pa samim tim i gustine energije), zatim u pogledu iskorišćenosti i postignutih kapaciteta na srednjim i visokim gustinama struje, kao i u pogledu stabilnosti tokom cikliranja i održanja kapaciteta tokom većeg broja ciklusa.

Literatura

- [1] S. Mentus, *Elektrohemijska, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 2001.*
- [2] M. Nič, J. Jiráč, B. Košata, A. Jenkins, A. McNaught, eds., reference material, in: *IUPAC Compend. Chem. Terminol., 2.1.0 ed., IUPAC, Research Triangle Park, NC, 2009.*
<http://goldbook.iupac.org/R05230.html> (accessed April 27, 2015).
- [3] R. Dell, D.A.J. Rand, *Understanding batteries*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2001.
- [4] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, 2nd ed, Wiley, New York, 2001.
- [5] C. Glaize, *lithium batteries and other electrochemical storage systems*, ISTE Ltd/John Wiley and Sons Inc, Hoboken, NJ, 2013.
- [6] H.A. Kiehne, ed., *Battery technology handbook*, 2nd ed, Marcel Dekker, New York, 2003.
- [7] R. Yazami, P. Touzain, A reversible graphite-lithium negative electrode for electrochemical generators, *J. Power Sources.* 9 (1983) 365–371. doi:10.1016/0378-7753(83)87040-2.
- [8] V. Srinivasan, D. Hafemeister, B. Levi, M. Levine, P. Schwartz, *Batteries for Vehicular Applications*, in: *AIP, Conference Proceedings*, 2008: pp. 283–296.
doi:10.1063/1.2993726.
- [9] K. Brandt, Historical development of secondary lithium batteries, *Solid State Ion.* 69 (1994) 173–183. doi:10.1016/0167-2738(94)90408-1.
- [10] T.R. Crompton, *Battery reference book*, 3rd ed, Newnes, Oxford, England ; Boston, 2000.
- [11] Z. Li, J. Huang, B. Yann Liaw, V. Metzler, J. Zhang, A review of lithium deposition in lithium-ion and lithium metal secondary batteries, *J. Power Sources.* 254 (2014) 168–182. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.12.099.
- [12] M.S. Whittingham, *Electrical Energy Storage and Intercalation Chemistry*, *Science.* 192 (1976) 1126–1127. doi:10.1126/science.192.4244.1126.
- [13] M.S. Whittingham, *Chemistry of intercalation compounds: Metal guests in chalcogenide hosts*, *Prog. Solid State Chem.* 12 (1978) 41–99. doi:10.1016/0079-6786(78)90003-1.

- [14] K. Brandt, F.C. Laman, Reproducibility and reliability of rechargeable lithium/molybdenum disulfide batteries, *J. Power Sources*. 25 (1989) 265–276. doi:10.1016/0378-7753(89)85014-1.
- [15] B. Di Pietro, M. Patriarca, B. Scrosati, On the use of rocking chair configurations for cyclable lithium organic electrolyte batteries, *J. Power Sources*. 8 (1982) 289–299. doi:10.1016/0378-7753(82)80062-1.
- [16] S. Basu, Ambient temperature rechargeable battery, US4423125 A, 1983. <http://www.google.com/patents/US4423125> (accessed April 28, 2015).
- [17] J.O. Besenhard, The electrochemical preparation and properties of ionic alkali metal- and NR₄-graphite intercalation compounds in organic electrolytes, *Carbon*. 14 (1976) 111–115. doi:10.1016/0008-6223(76)90119-6.
- [18] A. Yoshino, K. Sanekika, T. Nakajima, Secondary battery, US4668595 A, 1987. <http://www.google.com/patents/US4668595> (accessed April 28, 2015).
- [19] M. Mohri, N. Yanagisawa, Y. Tajima, H. Tanaka, T. Mitate, S. Nakajima, et al., Rechargeable lithium battery based on pyrolytic carbon as a negative electrode, *J. Power Sources*. 26 (1989) 545–551. doi:10.1016/0378-7753(89)80176-4.
- [20] R. Fong, U. von Sacken, J.R. Dahn, Studies of Lithium Intercalation into Carbons Using Nonaqueous Electrochemical Cells, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 2009–2013. doi:10.1149/1.2086855.
- [21] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, J.B. Goodenough, Li_xCoO₂ (0 < x ≤ 1): A new cathode material for batteries of high energy density, *Mater. Res. Bull.* 15 (1980) 783–789. doi:10.1016/0025-5408(80)90012-4.
- [22] J.B. Goodenough, Cathode materials: A personal perspective, *J. Power Sources*. 174 (2007) 996–1000. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.06.217.
- [23] J.B. Goodenough, K. Mizuchima, Electrochemical cell with new fast ion conductors, US4302518 A, 1981. <http://www.google.com/patents/US4302518> (accessed June 29, 2015).
- [24] P. Kalyani, N. Kalaiselvi, Various aspects of LiNiO₂ chemistry: A review, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 6 (2005) 689–703. doi:10.1016/j.stam.2005.06.001.
- [25] A.R. Armstrong, A.J. Paterson, A.D. Robertson, P.G. Bruce, Nonstoichiometric Layered Li_xMn_yO₂ with a High Capacity for Lithium Intercalation/Deintercalation, *Chem. Mater.* 14 (2002) 710–719. doi:10.1021/cm010382n.
- [26] J.W. Fergus, Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries, *J. Power Sources*. 195 (2010) 939–954. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.08.089.

- [27] M.M. Thackeray, W.I.F. David, P.G. Bruce, J.B. Goodenough, Lithium insertion into manganese spinels, *Mater. Res. Bull.* 18 (1983) 461–472. doi:10.1016/0025-5408(83)90138-1.
- [28] M.M. Thackeray, L.A. de Picciotto, A. de Kock, P.J. Johnson, V.A. Nicholas, K.T. Adendorff, Spinel electrodes for lithium batteries — A review, *J. Power Sources.* 21 (1987) 1–8. doi:10.1016/0378-7753(87)80071-X.
- [29] M.M. Thackeray, Manganese oxides for lithium batteries, *Prog. Solid State Chem.* 25 (1997) 1–71. doi:10.1016/S0079-6786(97)81003-5.
- [30] C.S. Helrich, *Modern thermodynamics with statistical mechanics*, Springer, Berlin, 2009.
- [31] S.-H. Kang, J.B. Goodenough, L.K. Rabenberg, Effect of Ball-Milling on 3-V Capacity of Lithium–Manganese Oxospinel Cathodes, *Chem. Mater.* 13 (2001) 1758–1764. doi:10.1021/cm000920g.
- [32] D.H. Jang, Y.J. Shin, S.M. Oh, Dissolution of Spinel Oxides and Capacity Losses in 4 V Li/Li_xMn₂O₄ Cells, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 2204–2211. doi:10.1149/1.1836981.
- [33] L. Yunjian, L. Xinhai, G. Huajun, W. Zhixing, H. Qiyang, P. Wenjie, et al., Electrochemical performance and capacity fading reason of LiMn₂O₄/graphite batteries stored at room temperature, *J. Power Sources.* 189 (2009) 721–725. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.08.044.
- [34] Y. Shin, A. Manthiram, High Rate, Superior Capacity Retention LiMn_{2-2y}Li_yNi_yO₄ Spinel Cathodes for Lithium-Ion Batteries, *Electrochem. Solid-State Lett.* 6 (2003) A34–A36. doi:10.1149/1.1535751.
- [35] W. Choi, A. Manthiram, Superior Capacity Retention Spinel Oxyfluoride Cathodes for Lithium-Ion Batteries, *Electrochem. Solid-State Lett.* 9 (2006) A245. doi:10.1149/1.2186022.
- [36] M.S. Whittingham, Lithium Batteries and Cathode Materials, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4271–4302. doi:10.1021/cr020731c.
- [37] C.M. Julien, A. Mauger, K. Zaghib, H. Groult, Comparative Issues of Cathode Materials for Li-Ion Batteries, *Inorganics.* 2 (2014) 132–154. doi:10.3390/inorganics2010132.
- [38] M.M. Doeff, Battery Cathodes, in: R.J. Brodd (Ed.), *Batter. Sustain.*, Springer New York, New York, NY, 2013: pp. 5–49. http://link.springer.com/10.1007/978-1-4614-5791-6_2 (accessed July 6, 2015).

- [39] M. Nadherná, R. Dominko, D. Hanzel, J. Reiter, M. Gaberscek, Electrochemical Behavior of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ with Ionic Liquids at Elevated Temperature, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) A619–A626. doi:10.1149/1.3133183.
- [40] C. Wang, I. Kakwan, A.J. Appleby, F.E. Little, In situ investigation of electrochemical lithium intercalation into graphite powder, *J. Electroanal. Chem.* 489 (2000) 55–67. doi:10.1016/S0022-0728(00)00197-2.
- [41] G.-A. Nazri, G. Pistoia, eds., *Lithium batteries: science and technology*, 1. softcover printing, Springer, New York, NY, 2009.
- [42] T. Ohzuku, R.J. Brodd, An overview of positive-electrode materials for advanced lithium-ion batteries, *J. Power Sources.* 174 (2007) 449–456. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.06.154.
- [43] G. Pistoia, ed., *Lithium-ion batteries: advances and applications*, First edition, Elsevier, Amsterdam, 2014.
- [44] N. Nitta, F. Wu, J.T. Lee, G. Yushin, Li-ion battery materials: present and future, *Mater. Today.* 18 (2015) 252–264. doi:10.1016/j.mattod.2014.10.040.
- [45] R. Koksang, J. Barker, H. Shi, M.Y. Saïdi, Cathode materials for lithium rocking chair batteries, *Solid State Ion.* 84 (1996) 1–21. doi:10.1016/S0167-2738(96)83001-3.
- [46] R. Dominko, Li_2MSiO_4 (M=Fe and/or Mn) cathode materials, *J. Power Sources.* 184 (2008) 462–468. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.02.089.
- [47] N. Williard, W. He, C. Hendricks, M. Pecht, Lessons Learned from the 787 Dreamliner Issue on Lithium-Ion Battery Reliability, *Energies.* 6 (2013) 4682–4695. doi:10.3390/en6094682.
- [48] T. Shirane, R. Kanno, Y. Kawamoto, Y. Takeda, M. Takano, T. Kamiyama, et al., Structure and physical properties of lithium iron oxide, LiFeO_2 , synthesized by ionic exchange reaction, *Solid State Ion.* 79 (1995) 227–233. doi:10.1016/0167-2738(95)00066-F.
- [49] M.E. Arroyo-de Dompablo, M. Armand, J.M. Tarascon, U. Amador, On-demand design of polyoxianionic cathode materials based on electronegativity correlations: An exploration of the Li_2MSiO_4 system (M=Fe, Mn, Co, Ni), *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 1292–1298. doi:10.1016/j.elecom.2006.06.003.
- [50] R. Kanno, T. Shirane, Y. Kawamoto, Y. Takeda, M. Takano, M. Ohashi, et al., Synthesis, Structure, and Electrochemical Properties of a New Lithium Iron Oxide, LiFeO_2 , with a Corrugated Layer Structure, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 2435–2442. doi:10.1149/1.1837027.

- [51] C. Eames, A.R. Armstrong, P.G. Bruce, M.S. Islam, Insights into Changes in Voltage and Structure of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ Polymorphs for Lithium-Ion Batteries, *Chem. Mater.* 24 (2012) 2155–2161. doi:10.1021/cm300749w.
- [52] A.K. Padhi, Effect of Structure on the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ Redox Couple in Iron Phosphates, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 1609. doi:10.1149/1.1837649.
- [53] S. Okada, K. S. Nanjandaswamy, A. Manthiram, J. B. Goodenough, H. Arai, J. Yamaki, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ as a Cathode Material for Rechargeable Lithium Batteries, in: *Proc. 36th Int. Power Sources Symp.*, Cherry Hill, NJ, 1994: pp. 110–113.
- [54] T. Muraliganth, K.R. Stroukoff, A. Manthiram, Microwave-Solvothermal Synthesis of Nanostructured $\text{Li}_2\text{MSiO}_4/\text{C}$ (M = Mn and Fe) Cathodes for Lithium-Ion Batteries, *Chem. Mater.* 22 (2010) 5754–5761. doi:10.1021/cm102058n.
- [55] M. Holzapfel, C. Haak, A. Ott, Lithium-Ion Conductors of the System $\text{LiCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$, Preparation and Structural Investigation, *J. Solid State Chem.* 156 (2001) 470–479. doi:10.1006/jssc.2000.9026.
- [56] J.B. Goodenough, Y. Kim, Challenges for rechargeable batteries, *J. Power Sources.* 196 (2011) 6688–6694. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.11.074.
- [57] A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough, Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 1188–1194. doi:10.1149/1.1837571.
- [58] V.A. Streltsov, E.L. Belokoneva, V.G. Tsirelson, N.K. Hansen, Multipole analysis of the electron density in triphylite, LiFePO_4 , using X-ray diffraction data, *Acta Crystallogr. B.* 49 (1993) 147–153.
- [59] P.P. Prosini, M. Lisi, D. Zane, M. Pasquali, Determination of the chemical diffusion coefficient of lithium in LiFePO_4 , *Solid State Ion.* 148 (2002) 45–51. doi:10.1016/S0167-2738(02)00134-0.
- [60] R. Amin, J. Maier, P. Balaya, D.P. Chen, C.T. Lin, Ionic and electronic transport in single crystalline LiFePO_4 grown by optical floating zone technique, *Solid State Ion.* 179 (2008) 1683–1687. doi:10.1016/j.ssi.2008.01.079.
- [61] T. Maxisch, F. Zhou, G. Ceder, *Ab initio* study of the migration of small polarons in olivine Li_xFePO_4 and their association with lithium ions and vacancies, *Phys. Rev. B.* 73 (2006). doi:10.1103/PhysRevB.73.104301.
- [62] S.-Y. Chung, J.T. Bloking, Y.-M. Chiang, Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes, *Nat. Mater.* 1 (2002) 123–128. doi:10.1038/nmat732.

- [63] K. Zaghib, A. Mauger, J.B. Goodenough, F. Gendron, C.M. Julien, Electronic, Optical, and Magnetic Properties of LiFePO_4 : Small Magnetic Polaron Effects, *Chem. Mater.* 19 (2007) 3740–3747. doi:10.1021/cm0710296.
- [64] B. Ellis, L.K. Perry, D.H. Ryan, L.F. Nazar, Small Polaron Hopping in Li_xFePO_4 Solid Solutions: Coupled Lithium-Ion and Electron Mobility, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 11416–11422. doi:10.1021/ja0614114.
- [65] A. Nyttén, A. Abouimrane, M. Armand, T. Gustafsson, J.O. Thomas, Electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ as a new Li-battery cathode material, *Electrochem. Commun.* 7 (2005) 156–160. doi:10.1016/j.elecom.2004.11.008.
- [66] A.R. West, F.P. Glasser, Preparation and crystal chemistry of some tetrahedral Li_3PO_4 -type compounds, *J. Solid State Chem.* 4 (1972) 20–28. doi:10.1016/0022-4596(72)90127-2.
- [67] N. Yabuuchi, Y. Yamakawa, K. Yoshii, S. Komaba, Low-temperature phase of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$: crystal structure and a preliminary study of electrochemical behavior, *Dalton Trans.* 40 (2011) 1846. doi:10.1039/c0dt01523g.
- [68] S. Nishimura, S. Hayase, R. Kanno, M. Yashima, N. Nakayama, A. Yamada, Structure of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 13212–13213. doi:10.1021/ja805543p.
- [69] C. Sirisopanaporn, A. Boulineau, D. Hanzel, R. Dominko, B. Budic, A.R. Armstrong, et al., Crystal Structure of a New Polymorph of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, *Inorg. Chem.* 49 (2010) 7446–7451. doi:10.1021/ic100741x.
- [70] C. Sirisopanaporn, R. Dominko, C. Masquelier, A.R. Armstrong, G. Mali, P.G. Bruce, Polymorphism in $\text{Li}_2(\text{Fe,Mn})\text{SiO}_4$: A combined diffraction and NMR study, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 17823. doi:10.1039/c1jm12845k.
- [71] C. Sirisopanaporn, C. Masquelier, P.G. Bruce, A.R. Armstrong, R. Dominko, Dependence of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ Electrochemistry on Structure, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 1263–1265. doi:10.1021/ja109695r.
- [72] S. Ferrari, D. Capsoni, S. Casino, M. Destro, C. Gerbaldi, M. Bini, Electrochemistry of orthosilicate-based lithium battery cathodes: a perspective, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 10353. doi:10.1039/c4cp00511b.
- [73] A. Nyttén, S. Kamali, L. Häggström, T. Gustafsson, J.O. Thomas, The lithium extraction/insertion mechanism in $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, *J. Mater. Chem.* 16 (2006) 2266. doi:10.1039/b601184e.
- [74] A. Kojima, T. Kojima, T. Sakai, Structural Analysis during Charge-Discharge Process of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ Synthesized by Molten Carbonate Flux Method, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) A525–A531. doi:10.1149/2.jes112828.

- [75] A.R. Armstrong, N. Kuganathan, M.S. Islam, P.G. Bruce, Structure and Lithium Transport Pathways in $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ Cathodes for Lithium Batteries, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 13031–13035. doi:10.1021/ja2018543.
- [76] K.E. Sickafus, J.M. Wills, N.W. Grimes, Structure of Spinel, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (2004) 3279–3292. doi:10.1111/j.1151-2916.1999.tb02241.x.
- [77] J. Yang, X. Kang, L. Hu, X. Gong, D. He, T. Peng, et al., Synthesis and electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ /carbon nanosphere composite cathode materials for lithium ion batteries, *J. Alloys Compd.* 572 (2013) 158–162. doi:10.1016/j.jallcom.2013.03.256.
- [78] A. Liivat, J.O. Thomas, Li-ion migration in $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ -related cathode materials: A DFT study, *Solid State Ion.* 192 (2011) 58–64. doi:10.1016/j.ssi.2009.12.009.
- [79] Z. Zheng, Y. Wang, A. Zhang, T. Zhang, F. Cheng, Z. Tao, et al., Porous $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ nanocomposite as the cathode material of lithium-ion batteries, *J. Power Sources.* 198 (2012) 229–235. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.09.066.
- [80] D. Jugovic, M. Mitric, N. Cvjeticanin, B. Jancar, S. Mentus, D. Uskokovic, Synthesis and characterization of LiFePO_4/C composite obtained by sonochemical method, *Solid State Ion.* 179 (2008) 415–419. doi:10.1016/j.ssi.2008.03.014.
- [81] N. Ravet, M. Gauthier, K. Zaghib, Goodenough, A. Mauger, F. Gendron, et al., Mechanism of the Fe^{3+} Reduction at Low Temperature for LiFePO_4 Synthesis from a Polymeric Additive, *Chem. Mater.* 19 (2007) 2595–2602. doi:10.1021/cm070485r.
- [82] M.M. Doeff, J.D. Wilcox, R. Kostecki, G. Lau, Optimization of carbon coatings on LiFePO_4 , *J. Power Sources.* 163 (2006) 180–184. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.11.075.
- [83] P.P. Prosini, D. Zane, M. Pasquali, Improved electrochemical performance of a LiFePO_4 -based composite cathode, *Electrochimica Acta.* 46 (2001) 3517–3523. doi:10.1016/S0013-4686(01)00631-4.
- [84] M.M. Doeff, J.D. Wilcox, R. Yu, A. Aumentado, M. Marcinek, R. Kostecki, Impact of carbon structure and morphology on the electrochemical performance of LiFePO_4/C composites, *J. Solid State Electrochem.* 12 (2008) 995–1001. doi:10.1007/s10008-007-0419-9.
- [85] K. Zaghib, J. Shim, A. Guerfi, P. Charest, K.A. Striebel, Effect of Carbon Source as Additives in LiFePO_4 as Positive Electrode for Lithium-Ion Batteries, *Electrochem. Solid-State Lett.* 8 (2005) A207. doi:10.1149/1.1865652.

- [86] R. Dominko, M. Gaberscek, J. Drogenik, M. Bele, S. Pejovnik, J. Jamnik, The role of carbon black distribution in cathodes for Li ion batteries, *J. Power Sources*. 119-121 (2003) 770–773. doi:10.1016/S0378-7753(03)00250-7.
- [87] H.C. Shin, W.I. Cho, H. Jang, Electrochemical properties of carbon-coated LiFePO₄ cathode using graphite, carbon black, and acetylene black, *Electrochimica Acta*. 52 (2006) 1472–1476. doi:10.1016/j.electacta.2006.01.078.
- [88] M. Molenda, Direct preparation of conductive carbon layer (CCL) on alumina as a model system for direct preparation of carbon coated particles of the composite Li-ion electrodes, *Solid State Ion*. 179 (2008) 197–201. doi:10.1016/j.ssi.2007.12.034.
- [89] R. Dominko, M. Bele, M. Gaberscek, M. Remskar, D. Hanzel, S. Pejovnik, et al., Impact of the Carbon Coating Thickness on the Electrochemical Performance of LiFePO₄/C Composites, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A607. doi:10.1149/1.1860492.
- [90] Z. Chen, J.R. Dahn, Reducing Carbon in LiFePO₄/C Composite Electrodes to Maximize Specific Energy, Volumetric Energy, and Tap Density, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) A1184. doi:10.1149/1.1498255.
- [91] P. Zuo, T. Wang, G. Cheng, X. Cheng, C. Du, G. Yin, Effects of carbon on the structure and electrochemical performance of Li₂FeSiO₄ cathode materials for lithium-ion batteries, *RSC Adv.* 2 (2012) 6994. doi:10.1039/c2ra20552a.
- [92] J. Wang, Z. Shao, H. Ru, Influence of carbon sources on LiFePO₄/C composites synthesized by the high-temperature high-energy ball milling method, *Ceram. Int.* 40 (2014) 6979–6985. doi:10.1016/j.ceramint.2013.12.025.
- [93] M. Kuzmanović, D. Jugović, M. Mitrić, B. Jokić, N. Cvjetičanin, D. Uskoković, The use of various dicarboxylic acids as a carbon source for the preparation of LiFePO₄/C composite, *Ceram. Int.* 41 (2015) 6753–6758. doi:10.1016/j.ceramint.2015.01.121.
- [94] Y. Long, Y. Shu, X. Ma, M. Ye, In-situ synthesizing superior high-rate LiFePO₄/C nanorods embedded in graphene matrix, *Electrochimica Acta*. 117 (2014) 105–112. doi:10.1016/j.electacta.2013.11.106.
- [95] W. Peng, L. Jiao, H. Gao, Z. Qi, Q. Wang, H. Du, et al., A novel sol–gel method based on FePO₄·2H₂O to synthesize submicrometer structured LiFePO₄/C cathode material, *J. Power Sources*. 196 (2011) 2841–2847. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.10.065.
- [96] L. Hong, Z. Zhang, Effect of carbon sources on the electrochemical performance of Li₂FeSiO₄ cathode materials for lithium ion batteries, *Russ. J. Electrochem.* 49 (2013) 386–390. doi:10.1134/S1023193512080058.

- [97] R. Dominko, D.E. Conte, D. Hanzel, M. Gaberscek, J. Jamnik, Impact of synthesis conditions on the structure and performance of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, *J. Power Sources*. 178 (2008) 842–847. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.07.064.
- [98] A. Haque, E.R. Morris, Thermogelation of methylcellulose. Part I: molecular structures and processes, *Carbohydr. Polym.* 22 (1993) 161–173. doi:10.1016/0144-8617(93)90137-S.
- [99] W. Chen, J. Zhang, Q. Fang, S. Li, J. Wu, F. Li, et al., Sol-gel preparation of thick titania coatings aided by organic binder materials, *Sens. Actuators B Chem.* 100 (2004) 195–199. doi:10.1016/j.snb.2003.12.053.
- [100] D. Hotza, P. Greil, Review: aqueous tape casting of ceramic powders, *Mater. Sci. Eng. A*. 202 (1995) 206–217. doi:10.1016/0921-5093(95)09785-6.
- [101] Y. Li, Z. Guo, J. Hao, S. Ren, Gelcasting of metal powders in nontoxic cellulose ethers system, *J. Mater. Process. Technol.* 208 (2008) 457–462. doi:10.1016/j.jmatprotec.2008.01.009.
- [102] L.A. Cyster, D.M. Grant, S.M. Howdle, F.R.A.J. Rose, D.J. Irvine, D. Freeman, et al., The influence of dispersant concentration on the pore morphology of hydroxyapatite ceramics for bone tissue engineering, *Biomaterials*. 26 (2005) 697–702. doi:10.1016/j.biomaterials.2004.03.017.
- [103] Z. Yue, I.J. McEwen, J.M.G. Cowie, Ion conducting behaviour and morphology of solid polymer electrolytes based on a regioselectively substituted cellulose ether with PEO side chains, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 2281–2285. doi:10.1039/b201804g.
- [104] L. Jabbour, R. Bongiovanni, D. Chaussy, C. Gerbaldi, D. Beneventi, Cellulose-based Li-ion batteries: a review, *Cellulose*. 20 (2013) 1523–1545. doi:10.1007/s10570-013-9973-8.
- [105] L.-L. Zhang, G. Peng, G. Liang, P.-C. Zhang, Z.-H. Wang, Y. Jiang, et al., Controllable synthesis of spherical $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode material and its electrochemical performance, *Electrochimica Acta*. 90 (2013) 433–439. doi:10.1016/j.electacta.2012.11.126.
- [106] M. Kotobuki, Y. Mizuno, H. Munakata, K. Kanamura, Improved Performance of Hydrothermally Synthesized LiMnPO_4 by Mg Doping, *Electrochemistry*. 79 (2011) 467–469. doi:10.5796/electrochemistry.79.467.
- [107] F. Croce, A. D'Epifanio, J. Hassoun, A. Deptula, T. Olczac, B. Scrosati, A Novel Concept for the Synthesis of an Improved LiFePO_4 Lithium Battery Cathode, *Electrochem. Solid-State Lett.* 5 (2002) A47. doi:10.1149/1.1449302.

- [108] H. Liu, G.X. Wang, D. Wexler, J.Z. Wang, H.K. Liu, Electrochemical performance of LiFePO₄ cathode material coated with ZrO₂ nanolayer, *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 165–169. doi:10.1016/j.elecom.2007.11.016.
- [109] C.W. Kim, J.S. Park, K.S. Lee, Effect of Fe₂P on the electron conductivity and electrochemical performance of LiFePO₄ synthesized by mechanical alloying using Fe³⁺ raw material, *J. Power Sources.* 163 (2006) 144–150. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.02.071.
- [110] W. Ojczyk, J. Marzec, K. Świerczek, W. Zając, M. Molenda, R. Dziembaj, et al., Studies of selected synthesis procedures of the conducting LiFePO₄-based composite cathode materials for Li-ion batteries, *J. Power Sources.* 173 (2007) 700–706. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.05.055.
- [111] P.S. Herle, B. Ellis, N. Coombs, L.F. Nazar, Nano-network electronic conduction in iron and nickel olivine phosphates, *Nat. Mater.* 3 (2004) 147–152. doi:10.1038/nmat1063.
- [112] X. Huang, X. Li, H. Wang, Z. Pan, M. Qu, Z. Yu, Synthesis and electrochemical performance of Li₂FeSiO₄/C as cathode material for lithium batteries, *Solid State Ion.* 181 (2010) 1451–1455. doi:10.1016/j.ssi.2010.08.007.
- [113] K.C. Kam, T. Gustafsson, J.O. Thomas, Synthesis and electrochemical properties of nanostructured Li₂FeSiO₄/C cathode material for Li-ion batteries, *Solid State Ion.* 192 (2011) 356–359. doi:10.1016/j.ssi.2010.03.030.
- [114] M. Gaberscek, R. Dominko, J. Jamnik, Is small particle size more important than carbon coating? An example study on LiFePO₄ cathodes, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 2778–2783. doi:10.1016/j.elecom.2007.09.020.
- [115] R. Amin, P. Balaya, J. Maier, Anisotropy of Electronic and Ionic Transport in LiFePO₄ Single Crystals, *Electrochem. Solid-State Lett.* 10 (2007) A13. doi:10.1149/1.2388240.
- [116] D.-H. Kim, J. Kim, Synthesis of LiFePO₄ Nanoparticles in Polyol Medium and Their Electrochemical Properties, *Electrochem. Solid-State Lett.* 9 (2006) A439. doi:10.1149/1.2218308.
- [117] W.-J. Zhang, Structure and performance of LiFePO₄ cathode materials: A review, *J. Power Sources.* 196 (2011) 2962–2970. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.11.113.
- [118] J. Jamnik, J. Maier, Nanocrystallinity effects in lithium battery materials, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 5215. doi:10.1039/b309130a.
- [119] W.-J. Zhang, Comparison of the Rate Capacities of LiFePO₄ Cathode Materials, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) A1040. doi:10.1149/1.3460840.

- [120] C. Delacourt, P. Poizot, S. Levasseur, C. Masquelier, Size Effects on Carbon-Free LiFePO₄ Powders, *Electrochem. Solid-State Lett.* 9 (2006) A352. doi:10.1149/1.2201987.
- [121] K. Tang, J. Sun, X. Yu, H. Li, X. Huang, Electrochemical performance of LiFePO₄ thin films with different morphology and crystallinity, *Electrochimica Acta.* 54 (2009) 6565–6569. doi:10.1016/j.electacta.2009.06.030.
- [122] H.-L. Zhu, Z.-Y. Chen, S. Ji, V. Linkov, Influence of different morphologies on electrochemical performance of spinel LiMn₂O₄, *Solid State Ion.* 179 (2008) 1788–1793. doi:10.1016/j.ssi.2008.01.058.
- [123] C.A.J. Fisher, M.S. Islam, Surface structures and crystal morphologies of LiFePO₄: relevance to electrochemical behaviour, *J. Mater. Chem.* 18 (2008) 1209. doi:10.1039/b715935h.
- [124] L. Laffont, C. Delacourt, P. Gibot, M.Y. Wu, P. Kooyman, C. Masquelier, et al., Study of the LiFePO₄/FePO₄ Two-Phase System by High-Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy, *Chem. Mater.* 18 (2006) 5520–5529. doi:10.1021/cm0617182.
- [125] K. Dokko, S. Koizumi, H. Nakano, K. Kanamura, Particle morphology, crystal orientation, and electrochemical reactivity of LiFePO₄ synthesized by the hydrothermal method at 443 K, *J. Mater. Chem.* 17 (2007) 4803. doi:10.1039/b711521k.
- [126] S.W. Oh, S.-T. Myung, H.J. Bang, C.S. Yoon, K. Amine, Y.-K. Sun, Nanoporous Structured LiFePO₄ with Spherical Microscale Particles Having High Volumetric Capacity for Lithium Batteries, *Electrochem. Solid-State Lett.* 12 (2009) A181. doi:10.1149/1.3143901.
- [127] D. Rangappa, K.D. Murukanahally, T. Tomai, A. Unemoto, I. Honma, Ultrathin Nanosheets of Li₂MSiO₄ (M = Fe, Mn) as High-Capacity Li-Ion Battery Electrode, *Nano Lett.* 12 (2012) 1146–1151. doi:10.1021/nl202681b.
- [128] Y. Zhao, L. Peng, B. Liu, G. Yu, Single-Crystalline LiFePO₄ Nanosheets for High-Rate Li-Ion Batteries, *Nano Lett.* 14 (2014) 2849–2853. doi:10.1021/nl5008568.
- [129] X. Huang, S. Yan, H. Zhao, L. Zhang, R. Guo, C. Chang, et al., Electrochemical performance of LiFePO₄ nanorods obtained from hydrothermal process, *Mater. Charact.* 61 (2010) 720–725. doi:10.1016/j.matchar.2010.04.002.
- [130] M.K. Devaraju, T. Tomai, I. Honma, Supercritical hydrothermal synthesis of rod like Li₂FeSiO₄ particles for cathode application in lithium ion batteries, *Electrochimica Acta.* 109 (2013) 75–81. doi:10.1016/j.electacta.2013.07.056.

- [131] G.X. Wang, S.L. Bewlay, K. Konstantinov, H.K. Liu, S.X. Dou, J.-H. Ahn, Physical and electrochemical properties of doped lithium iron phosphate electrodes, *Electrochimica Acta*. 50 (2004) 443–447. doi:10.1016/j.electacta.2004.04.047.
- [132] L. Bao, W. Gao, Y. Su, Z. Wang, N. Li, S. Chen, et al., Progression of the silicate cathode materials used in lithium ion batteries, *Chin. Sci. Bull.* 58 (2012) 575–584. doi:10.1007/s11434-012-5583-3.
- [133] G.X. Wang, S. Needham, J. Yao, J.Z. Wang, R.S. Liu, H.K. Liu, A study on LiFePO_4 and its doped derivatives as cathode materials for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*. 159 (2006) 282–286. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.04.046.
- [134] M.R. Roberts, G. Vitins, J.R. Owen, High-throughput studies of $\text{Li}_{1-x}\text{Mg}_{x/2}\text{FePO}_4$ and $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mg}_y\text{PO}_4$ and the effect of carbon coating, *J. Power Sources*. 179 (2008) 754–762. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.01.034.
- [135] H.C. Shin, S.B. Park, H. Jang, K.Y. Chung, W.I. Cho, C.S. Kim, et al., Rate performance and structural change of Cr-doped LiFePO_4/C during cycling, *Electrochimica Acta*. 53 (2008) 7946–7951. doi:10.1016/j.electacta.2008.06.005.
- [136] D. Wang, H. Li, S. Shi, X. Huang, L. Chen, Improving the rate performance of LiFePO_4 by Fe-site doping, *Electrochimica Acta*. 50 (2005) 2955–2958. doi:10.1016/j.electacta.2004.11.045.
- [137] Y. Wen, L. Zeng, Z. Tong, L. Nong, W. Wei, Structure and properties of $\text{LiFe}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{PO}_4$, *J. Alloys Compd.* 416 (2006) 206–208. doi:10.1016/j.jallcom.2005.08.023.
- [138] R. Yang, X. Song, M. Zhao, F. Wang, Characteristics of $\text{Li}_{0.98}\text{Cu}_{0.01}\text{FePO}_4$ prepared from improved co-precipitation, *J. Alloys Compd.* 468 (2009) 365–369. doi:10.1016/j.jallcom.2008.01.072.
- [139] N. Ravet, A. Abouimrane, M. Armand, From our readers: On the electronic conductivity of phospho-olivines as lithium storage electrodes, *Nat. Mater.* 2 (2003) 702–702. doi:10.1038/nmat1009a.
- [140] M. Wagemaker, B.L. Ellis, D. Lützenkirchen-Hecht, F.M. Mulder, L.F. Nazar, Proof of Supervalent Doping in Olivine LiFePO_4 , *Chem. Mater.* 20 (2008) 6313–6315. doi:10.1021/cm801781k.
- [141] S.-B. Lee, S.-H. Cho, V. Aravindan, H.-S. Kim, Y.-S. Lee, Improved Cycle Performance of Sulfur-Doped LiFePO_4 Material at High Temperatures, *Bull. Korean Chem. Soc.* 30 (2009) 2223–2226.
- [142] C.S. Sun, Y. Zhang, X.J. Zhang, Z. Zhou, Structural and electrochemical properties of Cl-doped LiFePO_4/C , *J. Power Sources*. 195 (2010) 3680–3683. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.12.074.

- [143] G.G. Amatucci, N. Pereira, Fluoride based electrode materials for advanced energy storage devices, *J. Fluor. Chem.* 128 (2007) 243–262.
doi:10.1016/j.jfluchem.2006.11.016.
- [144] X.-Z. Liao, Y.-S. He, Z.-F. Ma, X.-M. Zhang, L. Wang, Effects of fluorine-substitution on the electrochemical behavior of LiFePO₄/C cathode materials, *J. Power Sources.* 174 (2007) 720–725. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.06.146.
- [145] F. Lu, Y. Zhou, J. Liu, Y. Pan, Enhancement of F-doping on the electrochemical behavior of carbon-coated LiFePO₄ nanoparticles prepared by hydrothermal route, *Electrochimica Acta.* 56 (2011) 8833–8838. doi:10.1016/j.electacta.2011.07.079.
- [146] F. Pan, W. Wang, Synthesis and characterization of core-shell F-doped LiFePO₄/C composite for lithium-ion batteries, *J. Solid State Electrochem.* 16 (2012) 1423–1427. doi:10.1007/s10008-011-1544-z.
- [147] M. Pan, X. Lin, Z. Zhou, Electrochemical performance of LiFePO₄/C doped with F synthesized by carbothermal reduction method using NH₄F as dopant, *J. Solid State Electrochem.* 16 (2012) 1615–1621. doi:10.1007/s10008-011-1564-8.
- [148] M.E.A. y de Dompablo, U. Amador, J.-M. Tarascon, A computational investigation on fluorinated-polyanionic compounds as positive electrode for lithium batteries, *J. Power Sources.* 174 (2007) 1251–1257. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.06.178.
- [149] X.B. Huang, H.H. Chen, H.R. Li, Q.P. Yang, S.B. Zhou, Y.D. Chen, et al., Electrochemical Performance of Mg-Doped Li₂FeSiO₄/C as Cathode Material for Lithium-Ion Batteries, *Appl. Mech. Mater.* 310 (2013) 90–94. doi:10.4028/www.scientific.net/AMM.310.90.
- [150] S. Zhang, C. Deng, B.L. Fu, S.Y. Yang, L. Ma, Effects of Cr doping on the electrochemical properties of Li₂FeSiO₄ cathode material for lithium-ion batteries, *Electrochimica Acta.* 55 (2010) 8482–8489. doi:10.1016/j.electacta.2010.07.059.
- [151] H. Hao, J. Wang, J. Liu, T. Huang, A. Yu, Synthesis, characterization and electrochemical performance of Li₂FeSiO₄/C cathode materials doped by vanadium at Fe/Si sites for lithium ion batteries, *J. Power Sources.* 210 (2012) 397–401. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.11.066.
- [152] K. Gao, Effect of Mn doping on electrochemical properties of Li₂FeSiO₄/C cathode materials based on a vacuum solid-state method, *Ionics.* 20 (2014) 809–815. doi:10.1007/s11581-013-1043-6.
- [153] A. Kokalj, R. Dominko, G. Mali, A. Meden, M. Gaberscek, J. Jamnik, Beyond One-Electron Reaction in Li Cathode Materials: Designing Li₂Mn_xFe_{1-x}SiO₄, *Chem. Mater.* 19 (2007) 3633–3640. doi:10.1021/cm063011l.

- [154] Dragana Jugović, Sinteza i karakterizacija oksidnih katodnih materijala za litijumske izvore struje, (2008).
- [155] R.C. Ropp, Solid state chemistry, 1st ed, Elsevier, Amsterdam ; Boston, 2003.
- [156] P. Baláž, M. Achimovičová, M. Baláž, P. Billik, Z. Cherkezova-Zheleva, J.M. Criado, et al., Hallmarks of mechanochemistry: from nanoparticles to technology, Chem. Soc. Rev. 42 (2013) 7571. doi:10.1039/c3cs35468g.
- [157] Zoran S. Stojanović, Proučavanje procesa sinteze i svojstava višefaznih oksidnih prahova dobijenih hidrotermalnim procesiranjem, Doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu, 2014.
- [158] M. Higuchi, K. Katayama, Y. Azuma, M. Yukawa, M. Suhara, Synthesis of LiFePO_4 cathode material by microwave processing, J. Power Sources. 119–121 (2003) 258–261. doi:10.1016/S0378-7753(03)00243-X.
- [159] L.L. Hench, J.K. West, The sol-gel process, Chem. Rev. 90 (1990) 33–72. doi:10.1021/cr00099a003.
- [160] D. Jugović, M. Mitrić, M. Kuzmanović, N. Cvjetićanin, S. Škapin, B. Cekić, et al., Preparation of LiFePO_4/C composites by co-precipitation in molten stearic acid, J. Power Sources. 196 (2011) 4613–4618. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.01.072.
- [161] X. Du, H. Zhao, Y. Lu, C. Gao, Q. Xia, Z. Zhang, Electrochemical properties of nanostructured $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ synthesized by a simple co-precipitation method, Electrochimica Acta. 188 (2016) 744–751. doi:10.1016/j.electacta.2015.12.039.
- [162] D. Jugović, D. Uskoković, A review of recent developments in the synthesis procedures of lithium iron phosphate powders, J. Power Sources. 190 (2009) 538–544. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.01.074.
- [163] I.S. Fagerson, Thermal degradation of carbohydrates; a review, J. Agric. Food Chem. 17 (1969) 747–750. doi:10.1021/jf60164a019.
- [164] METHOCEL Cellulose Ethers Technical Handbook, The Dow Chemical Company, 2002. <http://www.dow.com/dowwolff/en/pdf/192-01062.pdf>.
- [165] H.M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, J. Appl. Crystallogr. 2 (1969) 65–71. doi:10.1107/S0021889869006558.
- [166] R.W. Cheary, A. Coelho, A fundamental parameters approach to X-ray line-profile fitting, J. Appl. Crystallogr. 25 (1992) 109–121. doi:10.1107/S0021889891010804.
- [167] S. Yang, Y. Song, P.Y. Zavalij, M. Stanley Whittingham, Reactivity, stability and electrochemical behavior of lithium iron phosphates, Electrochem. Commun. 4 (2002) 239–244. doi:10.1016/S1388-2481(01)00298-3.

- [168] C.M. Keck, R.H. Müller, Size analysis of submicron particles by laser diffractometry—90% of the published measurements are false, *Int. J. Pharm.* 355 (2008) 150–163. doi:10.1016/j.ijpharm.2007.12.004.
- [169] Zoran Stojanovic, Smilja Markovic, Dragan Uskokovic, Merenje raspodele veličina čestica metodom difrakcije laserske svetlosti, 5 (2010) 1–15.
- [170] A.G. Maddock, *Mössbauer spectroscopy: principles and applications*, Horwood, Chichester, 1997.
- [171] Valentin N. Ivanovski, Istraživanje strukture i hiperfinskih interakcija u intermetalnoj γ' -Ni₃Al fazi sa primesa hafnijuma i gvožđa, Doktorska disertacija, Fizički fakultet Univerziteta u Beogradu, 2015.
- [172] R.A. Brand, WinNormos Mössbauer fitting program, Universität Duisburg, 2008.
- [173] R.D. Shannon, C.T. Prewitt, Effective ionic radii in oxides and fluorides, *Acta Crystallogr. B.* 25 (1969) 925–946. doi:10.1107/S0567740869003220.
- [174] K. Hoang, M. Johannes, Tailoring Native Defects in LiFePO₄: Insights from First-Principles Calculations, *Chem. Mater.* 23 (2011) 3003–3013. doi:10.1021/cm200725j.
- [175] M. Milović, D. Jugović, N. Cvjetičanin, D. Uskoković, A.S. Milošević, Z.S. Popović, et al., Crystal structure analysis and first principle investigation of F doping in LiFePO₄, *J. Power Sources.* 241 (2013) 70–79. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.04.109.
- [176] M.S. Islam, D.J. Driscoll, C.A.J. Fisher, P.R. Slater, Atomic-Scale Investigation of Defects, Dopants, and Lithium Transport in the LiFePO₄ Olivine-Type Battery Material, *Chem. Mater.* 17 (2005) 5085–5092. doi:10.1021/cm050999v.
- [177] Z. Li, I. Shinno, Next nearest neighbor effects in triphylite and related phosphate minerals, *Mineral. J.* 19 (1997) 99–107. doi:10.2465/minerj.19.99.
- [178] A.S. Andersson, B. Kalska, L. Häggström, J.O. Thomas, Lithium extraction/insertion in LiFePO₄: an X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy study, *Solid State Ion.* 130 (2000) 41–52. doi:10.1016/S0167-2738(00)00311-8.
- [179] M. Bini, S. Ferrari, D. Capsoni, P. Mustarelli, G. Spina, F.D. Giallo, et al., Pair distribution function analysis and Mössbauer study of defects in microwave-hydrothermal LiFePO₄, *RSC Adv.* 2 (2011) 250–258. doi:10.1039/C1RA00525A.
- [180] E. Dowty, D. H. Lindsley, Mossbauer Spectra of Synthetic Hedenbergite-ferrosilite Pyroxen, *Am. Mineral.* 58 (1973) 850–868.
- [181] A. Yu, V. Chabot, J. Zhang, *Electrochemical supercapacitors for energy storage and delivery fundamentals and applications*, CRC Press, Boca Raton, FL, 2013. <http://www.crcnetbase.com/doi/book/10.1201/b14671> (accessed April 27, 2015).

- [182] I.D. Brown, *The chemical bond in inorganic chemistry: the bond valence model*, Oxford University Press, Oxford ; New York, 2002.
- [183] G. Mali, C. Sirisopanaporn, C. Masquelier, D. Hanzel, R. Dominko, $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ Polymorphs Probed by ^6Li MAS NMR and ^{57}Fe Mössbauer Spectroscopy, *Chem. Mater.* 23 (2011) 2735–2744. doi:10.1021/cm103193a.
- [184] F. Menil, Systematic trends of the ^{57}Fe Mössbauer isomer shifts in (FeO_n) and (FeF_n) polyhedra. Evidence of a new correlation between the isomer shift and the inductive effect of the competing bond T-X ($\rightarrow \text{Fe}$) (where X is O or F and T any element with a formal positive charge), *J. Phys. Chem. Solids.* 46 (1985) 763–789. doi:10.1016/0022-3697(85)90001-0.
- [185] Wiley: *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, 2nd, Completely Revised and Extended Edition - Rochelle M. Cornell, Udo Schwertmann, (n.d.). <http://eu.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-3527606440.html> (accessed November 6, 2015).
- [186] I.D. Brown, Recent Developments in the Methods and Applications of the Bond Valence Model, *Chem. Rev.* 109 (2009) 6858–6919. doi:10.1021/cr900053k.
- [187] M. Sale, M. Avdeev, *3DBVSMAPPER* : a program for automatically generating bond-valence sum landscapes, *J. Appl. Crystallogr.* 45 (2012) 1054–1056. doi:10.1107/S0021889812032906.
- [188] C.A.J. Fisher, N. Kuganathan, M.S. Islam, Defect chemistry and lithium-ion migration in polymorphs of the cathode material $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$, *J. Mater. Chem. A.* 1 (2013) 4207–4214. doi:10.1039/C3TA00111C.

Objavljeni naučni radovi i saopštenja iz doktorske disertacije

Rad u vrhunskom međunarodnom časopisu (M21)

1. Miloš Milović, Dragana Jugović, Nikola Cvjetičanin, Dragan Uskoković, Aleksandar S. Milošević, Zoran S. Popović, Filip R. Vukajlović, Crystal structure analysis and first principle investigation of F doping in LiFePO_4 , *Journal of Power Sources* 241 (2013) 70-79, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.04.109>
2. Dragana Jugović, Miodrag Mitrić, Miloš Milović, Bojan Jokić, Marija Vukomanović, Danilo Suvorov, Dragan Uskoković, Properties of quenched LiFePO_4/C powder obtained via cellulose matrix-assisted method, *Powder Technology* 246 (2013) 539-544, <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2013.06.021>
3. Dragana Jugović, Miloš Milović, Valentin N. Ivanovski, Max Avdeev, Robert Dominko, Bojan Jokić, Dragan Uskoković, Structural study of monoclinic $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ by X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy, *Journal of Power Sources* 265 (2014) 75-80, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.04.12>
4. Miloš Milović, Dragana Jugović, Miodrag Mitrić, Robert Dominko, Ivana Stojković-Simatović, Bojan Jokić, Dragan Uskoković, The use of methylcellulose for the synthesis of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ composites, *Cellulose* 23 (2016) 239-246, <http://dx.doi.org/10.1007/s10570-015-0806-9>

Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u celini (M33)

1. M. Milović, D. Jugović, M. Mitrić, B. Jokić, D. Uskoković, Synthesis and structural properties of F-doped LiFePO_4/C Composite, 11th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry-Physical Chemistry 2012, Proceedings Volume I, p. 441-443, Belgrade, Serbia, 2012

2. M. Milović, D. Jugović, M. Mitrić, B. Jokić, D. Uskoković, The $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ composites obtained from cellulose gel, 12th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry-Physical Chemistry 2014, Proceedings Volume II, p. 604-607, Belgrade, Serbia, 2014.

Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u izvodu (M34)

1. D. Jugović, M. Mitrić, M. Milović, B. Jokić, D. Uskoković, Synthesis and characterization of LiFePO_4/C composite obtained by cellulose template, Fourteenth Annual Conference-Yucomat 2012, Program and the Book of Abstracts, p. 76, Herceg Novi, Montenegro, 2012
2. M. Milović, D. Jugović, M. Mitrić, B. Jokić, D. Uskoković, Synthesis and characterization of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ composite, Fourteenth Annual Conference-Yucomat 2012, Program and the Book of Abstracts, p. 77, Herceg Novi, Montenegro, 2012
3. M. Milović, D. Jugović, M. Mitrić, B. Jokić, M. Vukomanović, D. Uskoković, New facile synthesis route for obtaining phase pure LiFePO_4/C composite, The Eleventh Young Researchers' Conference Materials Science and Engineering, Program and the Book of Abstracts, p. 102, Belgrade, Serbia, 2012
4. D. Jugović, M. Mitrić, M. Milović, B. Jokić, D. Uskoković, Crystal structure refinement of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ cathode material, Fifteenth Annual Conference-Yucomat 2013, Program and the Book of Abstracts, p.75, Herceg Novi, Montenegro, 2013
5. M. Milović, F.R. Vukajlović, D. Jugović, M. Mitrić B. Jokić, N. Cvjetičanin, A.S. Milošević, Z.S. Popović, D. Uskoković, Synthesis of F-doped LiFePO_4 via precipitation method, Fifteenth Annual Conference-Yucomat 2013, Program and the Book of Abstracts, p.75, Herceg Novi, Montenegro, 2013
6. M. Milović, D. Jugović, M. Mitrić, B. Jokić, R. Dominko, D. Uskoković, Sol-gel synthesis of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$, The Twelve Young Researchers' Conference

Materials Science and Engineering, Program and the Book of Abstracts,
Belgrade, Serbia, 2013

7. D. Jugović, M. Milović, M. Mitrić, V. N. Ivanovski, M. Avdeev, B. Jokić, R. Dominko, D. Uskoković, $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ cathode material: the structure and electrochemical performances, 16th Annual Conference-Yucomat 2014, Program and the Book of Abstracts, p.6, Herceg Novi, Montenegro, 2014
8. M. Milović, D. Jugović, M. Mitrić, N. Cvjetičanin, A. Mraković, M. Senna, D. Uskoković, Synthesis of LiFePO_4 by mechanical stressing and thermal annealing, 16th Annual Conference-Yucomat 2014, Program and the Book of Abstracts, p.62, Herceg Novi, Montenegro, 2014

Biografija autora

Miloš D. Milović rođen je 1987. godine u Prištini. Osnovnu školu i gimnaziju je završio u Raškoj. Godine 2006. upisuje Fakultet za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu. Master rad „Kreiranje neuronske mreže u cilju procene sadržaja gvožđa u mozgu obolelih od amiotrofične lateralne skleroze“ odbranio je 2011. godine. Za izuzetan uspeh tokom studiranja nagrađen je poveljom Univerziteta u Beogradu kao najbolji student Fakulteta za fizičku hemiju koji je diplomirao u školskoj 2010/11. Dobitnik je diplome Pavle Savić, koju dodeljuje Društvo fizikohemičara Srbije za uspeh postignut na studijama fizičke hemije. Doktorske studije upisao je 2011. na istom fakultetu.

U Institutu tehničkih nauka SANU zaposlen je od decembra 2011. na projektu integralnih i interdisciplinarnih istraživanja III 45004 pod nazivom „Molekularno dizajniranje nanočestica kontrolisanih morfoloških i fizičko-hemijskih karakteristika i funkcionalnih materijala na njihovoj osnovi“.

U oblast naučnog interesovanja spadaju: hemijski izvori struje, litijumske baterije, katodni materijali, kristalografija.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Милош Миловић

број индекса 308/11

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Синтеза, структурна и електрохемијска својства LiFePO_4 и $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$

као катодних материјала за литијум-јонске батерије

- 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 кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 08.04.2016



Прилог 2.

**Изјава о истоветности штампане и електронске
верзије докторског рада**

Име и презиме аутора Милош Миловић

Број индекса 308/11

Студијски програм докторских студија физичке хемије (академских)

Наслов рада Синтеза, структурна и електрохемијска својства

LiFePO₄ и Li₂FeSiO₄ као катодних материјала за литијум-јонске батерије

Ментори др Драгана Југовић, др Ивана Стојковић Симатовић

Потписани/а Милош Миловић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла 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, 08.04.2016



Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

Синтеза, структурна и електрохемијска својства LiFePO_4 и $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$

као катодних материјала за литијум-јонске батерије

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла 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 одлучио/ла.

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, _____ 08.04.2016



1. Ауторство - Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. Ауторство – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.