

Fakultet za fizičku hemiju
Univerziteta u Beogradu

mr Dragana Jugović

**"Sinteza i karakterizacija oksidnih katodnih materijala
za litijumske izvore struje"**

- doktorska disertacija -

Beograd, 2008.

APSTRAKT

U okviru ove doktorske disertacije su izloženi različiti načini sinteze najnovijih oksidnih katodnih materijala za litijumske izvore struje LiFePO_4 i $\text{LiCr}_{0.175}\text{Mn}_{1.825}\text{O}_4$ kao i osobine ovih materijala koje su važne sa stanovišta hemijskih izvora struje. Prikazana su tri načina sinteze prahova: sinteza pomoću reakcije u čvrstoj fazi, ultrazvučna sprej piroliza i sinteza pomoću sonohemijske reakcije. Svaka sinteza praćena je metodom rendgenske difrakcije na polikristalnim uzorcima. Podaci dobijeni rendgenskom difrakcijom su iskorišćeni za rendgenostrukturu analizu prahova, dok je morfologija prahova ispitana skenirajućom i transmissionom elektronskom mikroskopijom. Magnetna merenja su rađena pomoću magnetometra SQUID. Elektrohemijske osobine prahova kao katode u litijum-jonskoj ćeliji su ispitivane galvanostatskim punjenjem i pražnjenjem.

Dobijeno je da različiti načini sinteze rezultuju u prahovima različitih strukturalnih, mikrostrukturalnih i elektrohemijskih osobina. Za dobijanje fazno čistih uzoraka litijum gvožđe fosfata neophodna je kontrola temperature i atmosfere, a kompoziti sa ugljenikom se mogu dobiti dodatkom organske komponente u prekursorski rastvor. Utačnjavanjem strukture je bilo omogućeno određivanje praktično svih relevantnih parametara kristalne strukture i kristalne građe. Najbolje elektrohemijske osobine je pokazao kompozit LiFePO_4/C dobijen sintezom pomoću sonohemijske reakcije, koji je prilikom cikliranja C/10 strujom pokazao kapacitet pražnjenja od 125 mAh/g. Ultrazvučna sprej piroliza se pokazala pogodnom za dobijanje Cr-supstituisanog praha litijum manganata. Detaljna analiza magnetnih merenja je pokazala da može biti izuzetno važna i moćna tehnika u proučavanju strukture i kristalne građe čistih materijala i njihovih primesa koji sadrže 3d jone. Usporedna analiza dobijenih rezultata je pokazala jaku korelaciju transportnih osobina prahova i njihovih strukturalnih i mikrostrukturalnih parametara.

ABSTRACT

This PhD. thesis describes different ways of syntheses of the most recent oxide cathode materials for lithium power sources, LiFePO_4 and $\text{LiCr}_{0.175}\text{Mn}_{1.825}\text{O}_4$, as well as their properties that are significant in the light of chemical power sources. Three synthesis procedures were shown: solid state reaction, ultrasonic spray pyrolysis, and sonochemical reaction. Each synthesis was followed by X-ray powder diffraction (XRPD). XRPD data were used for the structural analysis of the synthesized powders, while the particle morphology was revealed by both scanning and transmission electron microscopies. Magnetic measurements were carried out with SQUID-based magnetometer. In order to examine the electrochemical properties of synthesized powders as cathode materials for lithium-ion battery galvanostatic charge/discharge tests were performed.

It was demonstrated that various synthesis procedures result in powders with different structural, microstructural, and electrochemical properties. Optimization of both temperature and atmosphere is necessary for obtaining monophased lithium iron phosphate samples, while composites with carbon can be easily attained by the addition of an organic component in a precursor solution. Crystal structure refinement was used for the determination of all relevant structural and microstructural parameters. Sonochemically derived LiFePO_4/C composite showed the best electrochemical performances, reaching discharge capacity of 125 mAh/g while cycling with current density of C/10. Ultrasonic spray pyrolysis has been proven to be a proper method for obtaining Cr-substituted lithium manganate powder. It has been shown that magnetic measurements are very efficient in crystal structure study of pure materials as well as their impurities that contain 3d ions. Parallel analysis of the obtained results showed a strong correlation between transport properties of powders and their structural and microstructural parameters.

Predgovor

Cilj ove doktorske disertacije je bio sinteza i karakterizacija oksidnih katodnih materijala za litijumske izvore struje. Rad obuhvata sintezu i karakterizaciju prahova LiFePO_4 i LiMn_2O_4 kao katoda u litijum-jonskim baterijama. Detaljno su objašnjena tri načina sinteze prahova: sinteza pomoću reakcije u čvrstoj fazi, ultrazvučna sprej piroliza i sinteza pomoću sonohemijske reakcije. Svaka sinteza praćena je metodom rendgenske difrakcije na polikristalnim uzorcima. Podaci dobijeni rendgenskom difrakcijom su iskorišćeni za rendgenostrukturu analizu prahova. Morfologija prahova je ispitana skenirajućom i transmissionom elektronskom mikroskopijom. Magnetna merenja su rađena pomoću magnetometra SQUID. Elektrohemijske osobine prahova kao katoda u litijum-jonskoj ćeliji su ispitivane galvanostatskim punjenjem i pražnjenjem.

Pokazano je da različiti načini sinteze rezultuju u prahovima različitih strukturalnih, mikrostrukturalnih i elektrohemijskih osobina. Za dobijanje fazno čistih uzoraka litijum gvožđe fosfata neophodna je kontrola temperature i atmosfere, a da se kompoziti sa ugljenikom mogu dobiti dodatkom organske komponente u prekursorski rastvor. Utačnjavanjem strukture je bilo omogućeno određivanje praktično svih relevantnih parametara kristalne strukture i kristalne građe. Najbolje elektrohemijske osobine je pokazao kompozit LiFePO_4/C dobijen sintezom pomoću sonohemijske reakcije, koji je prilikom cikliranja C/10 strujom pokazao kapacitet pražnjenja od 125 mAh/g. Ultrazvučna sprej piroliza se pokazala pogodnom za dobijanje Cr-supstituisanog praha litijum manganata. Detaljna analiza magnetnih merenja je pokazala da može biti izuzetno važna i moćna tehnika u proučavanju strukture i kristalne građe čistih materijala i njihovih primesa koji sadrže 3d jone. Usporedna analiza dobijenih rezultata je pokazala jaku korelaciju transportnih osobina prahova i njihovih strukturalnih i mikrostrukturalnih parametara.

Istraživanja izvršena u okviru ove doktorske disertacije ostvarena su u okviru Projekta 142006 "Sinteza funkcionalnih materijala sa kontrolisanom strukturom na molekularnom i nano nivou" u Institutu tehničkih nauka Srpske akademije nauka i umetnosti pod rukovodstvom prof. dr Dragana Uskokovića kome dugujem iskrenu zahvalnost za svu podršku i pomoć u mom naučnom usavršavanju. Veliku zahvalnost dugujem prof. dr Slavku Mentusu, redovnom profesoru Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu, koji je prihvatio da bude mentor ove doktorske teze, koja predstavlja kontinuitet mog rada započetog izradom diplomskog i magistarskog rada pod njegovim rukovodstvom. Detaljna rendgenostrukturalna proučavanja koja su obavljena u okviru ovih istraživanja izvršena su zahvaljujući ogromnoj pomoći mentora dr Miodraga Mitrića, naučnog savetnika Instituta za nuklearne nauke "Vinča", na čemu sam mu iskreno zahvalna. Takođe se zahvaljujem dr Nikoli Cvjetićaninu, docentu Fakulteta za fizičku hemiju, za savete, kontinualnu saradnju, diskusije pogotovo u oblasti elektrohemijskih ispitivanja. Zahvaljujem se kolegici mr Ivani Stojković sa Fakulteta za fizičku hemiju na pomoći u elektrohemijskim merenjima, dr Vladanu Kusigerskom, višem naučnom saradniku Instituta za nuklearne nauke "Vinča", na izvođenju magnetnih merenja i pomoći u razumevanju dobijenih rezultata, kao i dr Boštjanu Jančaru sa Instituta "Jožef Stefan" na izvođenju transmisione elektronske mikroskopije. Takođe se zahvaljujem svim zaposlenima Instituta tehničkih nauka SANU na izuzetno kolegijalnom i prijateljskom odnosu.

Naravno, moja porodica je i sada, kao i svaki put, bila moj najjači izvor energije i podstrek.

SADRŽAJ

1. PREGLED LITERATURE	1
1.1 Hemijski izvori struje	1
1.2 Kratak istorijat razvoja litijumskih baterija	3
1.3 Litijum-jonske ćelije	4
1.4 Sinteza LiFePO_4	12
1.4.1 Sinteza pomoću reakcije u čvrstoj fazi	12
1.4.2 Mehanohemijska sinteza	13
1.4.3 Sinteza u mikrotalasnom polju	15
1.4.4 Hidrotermalna sinteza	16
1.4.5 Sol-gel metoda	17
1.4.6 Metoda precipitacije	18
1.4.7 Emulziona metoda	18
1.4.8 Sprej piroliza	19
1.4.9 Ostale metode sinteze	19
1.5 Osobine LiFePO_4	20
1.5.1 Struktura LiFePO_4	20
1.5.2 Elektrohemijske osobine LiFePO_4	23
1.5.3 Magnetne osobine LiFePO_4	31
1.6 Osobine LiMn_2O_4	33
1.6.1 Struktura LiMn_2O_4	33
1.6.2 Magnetne osobine LiMn_2O_4	36
2. CILJ RADA	39
3. EKSPERIMENTALNI DEO	41
3.1 Ultrazvučna sprej piroliza	41
3.2 Sonochemijska sinteza	45
3.3 Sinteza LiFePO_4	48
3.4 Sinteza $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$	49
3.5 Rendgenska difrakcija	50
3.6 Skenirajuća i transmisiona elektronska mikroskopija	50
3.7 Termalna analiza	50

3.8 Elektrohemijska merenja	51
3.9 Merenje električne provodljivosti.....	52
3.10 Merenje magnetnih osobina magnetometrom SQUID	52
4. REZULTATI I DISKUSIJA.....	54
4.1 Skenirajuća i transmisiona elektronska mikroskopija	54
4.2 Rendgenska difrakcija	60
4.3 Magnetne osobine.....	72
4.3.1 Magnetne osobine LiFePO_4	72
4.3.2 Magnetne osobine $\text{LiCr}_{0.175}\text{Mn}_{1.825}\text{O}_4$	74
4.4 Elektrohemijske osobine	77
5. ZAKLJUČAK.....	84
6. LITERATURA	91

1. PREGLED LITERATURE

1.1 Hemijski izvori struje

Sistemi za čuvanje i konverziju elektrohemijske energije uključuju baterije, gorivne ćelije i elektrohemijske kondenzatore. Zajedničko za sve njih je da se procesi koji obezbeđuju energiju dešavaju na granici faza elektroda/elektrolit međupovršine i da su transporti elektrona i jona odvojeni [1, 2]. Svi oni se, uprošćeno govoreći, sastoje od dve elektrode koje su u kontaktu sa elektrolitom. U baterijama i gorivnim ćelijama električna energija nastaje pretvaranjem hemijske energije pomoću redoks reakcija na anodi i katodi. Kako se obično reakcije na anodi dešavaju na nižim potencijalima nego na katodi, koriste se termini negativna i pozitivna elektroda. Negativnija elektroda se označava kao anoda, dok je katoda pozitivnija elektroda. Razlika između baterija i gorivnih ćelija je u mestu konverzije i čuvanja energije. Naime, baterije su zatvoreni sistemi u kojima su elektrode medijum za transfer naelektrisanja i pri tome učestvuju u redoks reakcijama kao aktivne mase. Drugim rečima procesi odlaganja i pretvaranja energije se dešavaju u istom prostoru. Gorivne ćelije su otvoreni sistemi gde su katoda i anoda samo posrednici u prenosu naelektrisanja, dok se aktivne mase koje podležu redoks reakcijama dostavljaju spolja bilo iz okoline kao u slučaju kiseonika iz vazduha, ili iz rezervoara prilikom korišćenja vodonika i ugljenih hidrata. U odnosu na gorivne ćelije i elektrohemijske kondenzatore, do sada se baterije najšire primenjuju i imaju utemeljenu poziciju na tržištu [2].

Primarna baterija, sastavljena od jedne ili više elektrohemijskih ćelija, proizvodi električnu energiju i koristi se jednokratno dok se ne isprazni, to jest, dok se sav aktivni materijal ne potroši.

Sekundarna baterija, sastavljena od jedne ili više elektrohemijskih ćelija, proizvodi električnu energiju, a kada se isprazni može se dovesti u početno stanje punjenjem električnom strujom u suprotnom smeru od smera pražnjenja. Za ovaj tip baterije koriste se i termini punjiva baterija ili akumulator. Najčešće je ovaj tip baterije sklopljen u ispražnjenom obliku i pre upotrebe je potrebno punjenje. Sekundarne baterije imaju nižu specifičnu energiju (izraženu u Wh/kg) u odnosu na primarne. Razlog za to je što je mnogo manji izbor hemijskih sistema koji mogu da zadovolje dodatne zahteve kao što su mogućnost ponovnog punjenja i dugačak radni

vek. Olovne baterije dominiraju na tržištu sekundarnih baterija. Pored Pb i PbO₂ elektroda potrebne su i dovoljne količine sumporne kiseline i vode da bi omogućile reakcije u ćeliji i formiranje elektrolita. Uzimajući u obzir ograničeno iskorišćenje mase i upotrebu neophodnih neaktivnih komponenti kao što su mreže, separatori, ambalaža i tako dalje, praktična vrednost specifične energije je tek 25% od teorijske vrednosti. Zbog teških elektroda i elektrolita imaju malu specifičnu energiju. Međutim, i pored toga one su našle široku primenu, a njihova niska cena i standardizovan proces recikliranja čine ih jednim od ekološki najprihvatljivijih baterija. U SAD-u se 98% olovnih akumulatora reciklira. Prva mala hermetička sekundarna baterija je bila nikal-kadmijumska (Ni-Cd) baterija. U alkalnom elektrolitu (KOH), negativna elektroda Cd radi reverzibilno stvarajući Cd(OH)₂ u procesu pražnjenja. Nikal pozitivna elektroda je zapravo Ni(OH)₂ elektroda koja može reverzibilno da otpusti/primi protone tokom procesa pražnjenja/punjenja. Dugo vremena je ovo bila jedina baterija za elektronske naprave; ona je napajala prve celularne telefone i prenosive kompjutere. Pojava stabilnih legura koje mogu da skladište vodonik omogućila je razvoj nikal-metal hidridnih ćelija (Ni-MH). Pozitivna elektroda i elektrolit su ostali isti kao kod Ni-Cd ćelija, dok je "opasna po okolinu" Cd elektroda zamenjena legurom sa uskladištenim vodonikom. Nikal-metal hidridne baterije su brzo zamenile nikal-kadmijumske baterije u primeni u elektronici zbog značajno veće specifične energije i nešto manje mase. Litijum jonske baterije, sa značajno većom gustinom energije i manje mase, su zamenile Ni-MH odmah pošto su se stekli uslovi za proizvodnju. Li jonska baterija je danas nezamenljiva kod prenosivih elektronskih uređaja, kao i u primeni kod hibridnih vozila pored nikal-metal hidridnih baterija [2].

Uspeh određene baterije na tržištu zavisi od četiri faktora: cene, performansi, pouzdanosti i svrhe korišćenja. Tržište za baterije je direktno povezano sa time u koje svrhe se one primenjuju, da li su potrošači automobili, celularni telefoni, prenosni računari i drugi prenosivi elektronski uređaji [2]. Veličine baterija se kreću od veličine tablete aspirina (čak i manje) sa nekoliko desetina mAh do velikih postrojenja sa energijom od 40 MWh.

1.2 Kratak istorijat razvoja litijumskih baterija

Početak razvoja litijumskih baterija datira od 1950-tih kada je utvrđeno da je metalni litijum stabilan u mnogim nevodnim elektrolitima kao što su rastopi soli, tečni SO₂ ili organski elektroliti kao LiClO₄ u propilen karbonatu. Ova stabilnost je pripisana formiranju pasivnog sloja koji sprečava direktnu hemijsku reakciju između metalnog litijuma i elektrolita, ali i dalje omogućava litijumovim jonima da ulaze u rastvor tokom pražnjenja ćelije. Ubrzo je sledila i komercijalizacija primarnih litijumskih baterija krajem 1960-tih i početkom 1970-tih godina. Neki od sistema koji se i danas proizvode su litijum/sumpor dioksid, litijum/mangan oksid, litijum/polikarbon monofluorid i litijum/jod-polivinilpiridin ćelije. Nasuprot tome razvoj sekundarnih litijumskih baterija je tekao mnogo sporije. Cikliranje metalnog litijuma kao anode je pokazalo da proces nije potpuno reverzibilan i da se litijum gubi tokom svakog ciklusa. Jedan od načina da se reši ovaj problem je uvođenje sistema sa rastopom soli (LiCl-KCl eutektike) korišćenjem Li-Al legure kao anode i FeS katode, početkom 1970-tih. Sredinom 1970-tih novi pomak u razvoju litijumskih sekundarnih baterija je objava Exxon-a o komercijalizaciji sistema Li/TiS₂ baterija za elektronske satove [3]. Od tada, brojni sistemi sa različitim katodnim materijalima, različitim anodama baziranim na metalnom litijumu ili njegovim jedinjenjima i različitim elektrolitima su ispitivani i razvijani. Sam koncept litijum-jonskih baterija je bio potpuno nov i značajno se razlikovao od ostalih baterija. Reakcije u litijum-jonskim baterijama se obično opisuju kao topotaktičke reakcije. Ranih 1980-tih pojavili su se radovi koji su, kako se posle pokazalo, bili klica za razvoj aktivnih materijala za litijum-jonske baterije, a ticali su se LiCoO₂ sa takozvanim (O₂) pakovanjem kiseonika, novog dioksida mangana nazvanog λ-MnO₂ spinelne strukture, i litijum-grafitnih materijala kao negativne elektrode. 1985. Moli Energy (sada E-One Moly Energy Ltd.) je promovisao sekundarnu molibden disulfid litijumsku bateriju Li/MoS₂ nazvanu Molicel. Prikazali su baterije AA i C veličine. Kapacitet AA baterije je bio oko 600 mAh u opsegu radnog napona 1.3-2.4 V. Pri punjenju strujom od 60 mA do napona od 2.4 V vek baterije je bio oko 250 ciklusa. Dve godine su ove baterije opstale na tržištu da bi 1989. bile povučene iz sigurnosnih razloga. Sony je 1991. godine promovisao nove baterije, nazvane litijum-jonske, koje su imale visok radni napon, a izazvale su jak odziv u svetu baterija. Prema Nagauri [4] četiri sistema su ispitivana nekoliko godina: Li_xMnO₂, LiMn₂O₄, LiNiO₂ i LiCoO₂. Oni su zapravo

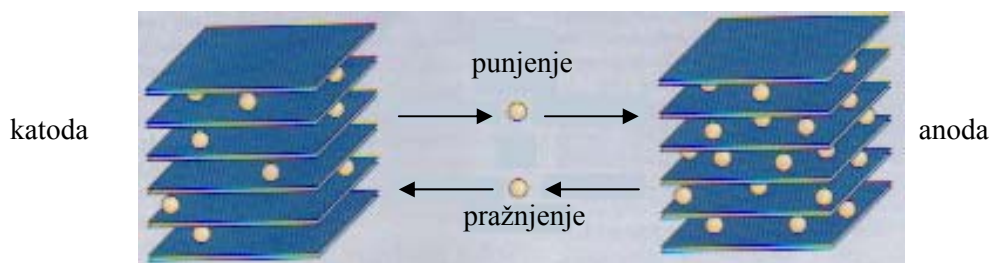
razvijali AA bateriju koja se sastojala od Li_xMnO_2 i metalnog litijuma sa radnim naponom od 2.5 do 3.3 V. Međutim, nisu uspjeli da spreče dendritski rast litijuma, posebno na kraju cikliranja ili prilikom brzog punjenja, koji je u direktnoj vezi sa sigurnosti čitave baterije, pa su ove sekundarne baterije povučene. Incidenti sa paljenjem baterija u rukama potrošača su značajno smanjili očekivanja da će sistem sastavljen od metalnog litijuma i organskog elektrolita ikada biti pogodan za potrošačku namenu. Prva prava litijum-jonska baterija, u kojoj se litijum nije nalazio u metalnom već isključivo u jonskom obliku, sastojala se od LiCoO_2 i ugljenika [4].

1.3 Litijum-jonske ćelije

Litijum-jonske ćelije rade tako što se tokom punjenja i pražnjenja litijumovi joni kreću kroz elektrolit sa jedne na drugu elektrodu, dok se elektroni kreću sa jednog na drugi strujni kolektor spoljašnjim električnim kolom, (slika 1). Prototip interkalarne elektrode je titanijum disulfidna elektroda, koja rado reverzibilno reaguje sa litijumom bilo elektrohemijski ili hemijski prema jednačini $x\text{Li} + \text{TiS}_2 = \text{Li}_x\text{TiS}_2$ [5]. Titanijum disulfid ima heksagonalno gusto pakovanu rešetku sumpora sa jonima titanijuma raspoređenim u oktaedarskim položajima između slojeva sumpora. TiS_2 slojevi se ređaju direktno jedan na drugi omogućavajući interkalaciju litijumovih jona između dva sloja. Sveukupna reakcija koja se javlja u ćeliji se može prikazati pomoću jednačine (1).



(H = "host" – materijal slojevite kristalne strukture, sposoban da gradi interkalatna jedinjenja)



Slika 1. Šematski prikaz rada Li-jonske ćelije.

Ovde H' i H'' označavaju interkalirajući materijal negativne i pozitivne elektrode, respektivno. Tokom pražnjenja, y litijumovih jona se oslobađa iz strukture

negativne elektrode uz istovremenu oksidaciju domaćina H' i umeće se u strukturu pozitivne elektrode H'', koja se redukuje. Obrnut proces se dešava tokom punjenja. Dok se litijumovi joni kreću kroz elektrolit sa jedne na drugu elektrodu, elektroni nastali reakcijom $\text{Li} = \text{Li}^+ + \text{e}^-$ se kreću spoljašnjim električnim kolom. Da bi se odvijala neka redoks reakcija koja je elektrohemijski pokrenuta neophodno je da se u svakom delu elektrode postigne jon-elektron dualnost, što podrazumeva mešovite elektronsko-jonske provodnike. Drugim rečima, redukcija neorganske komponente litijumom se može nastaviti samo ako i elektroni i joni mogu da stignu do središta čestice. Odatle je nastao i prvi kriterijum u izboru pogodnih materijala za elektrode, a to je da materijal ima dovoljno dobru elektronsku i jonsku provodljivost. Međutim sa pojavom nano-kompozitnih elektroda ovaj kriterijum se gubi, jer smanjujući veličinu čestice možemo uticati na difuzioni put litijumovog jona, a dodatkom elektronski provodne komponente u kompozit utičemo na elektronsku provodljivost. Druga karakteristika elektrohemijski pokrenute redoks reakcije je mogućnost da se precizno utiče na oksidaciono stanje 3d-metala, što će omogućiti fino podešavanje oksidacionog stanja 3d-metala ili srednje valence. Elektrohemijski pokrenute reakcije se dešavaju na sobnoj temperaturi, omogućavajući sintezu novih jedinjenja bez obzira na to da li su stabilna ili nestabilna na povišenim temperaturama. Na primer CoO_2 , Mn_2O_4 kao krajnji proizvodi elektrohemijski vođene redoks reakcije se termički razlažu na temperaturama nižim od 300°C [6]. Uobičajeno je da se za elektrolit bira rastvor litijumove soli u smeši organskih rastvarača. Anoda i katoda moraju da budu fizički odvojene da ne bi došlo do kratkog spoja. U te svrhe se koristi porozni separator koji omogućava kvašenje elektrolitom i prolazak litijumovih jona. Mnogi elektrohemijski aktivni materijali nisu dobri elektronski provodnici, tako da je neophodno da se doda neki elektronski provodan materijal kao što je ugljenično crno. Većina praktičnih elektroda su kompleksni kompoziti prahova sastavljeni od aktivnog materijala, provodne faze i polimernog veziva koji drži ovu smesu zajedno i povezuje je sa provodnim strujnim kolektorom. Elektrohemijska reakcija se može desiti samo u tačkama gde se sreću aktivni materijal, provodna faza i elektrolit. Tipična kompozitna elektroda ima približno 30% poroznost, što stvara mnogo veću reakcionu površinu nego što je geometrijska površina i smanjuje polarizaciju. Pore na elektrodi su ispunjene elektrolitom. U idealnom slučaju, kada baterija proizvodi struju, mesta nastanka struje se uniformno šire kroz čitavu elektrodnu strukturu. Mogu se razdvojiti dva tipa distribucije struje: primarni i sekundarni. Primarna distribucija zavisi od

položaja strujnih kolektora i geometrije ćelije. Sekundarna strujna distribucija je povezana sa mestima nastanka struje unutar same porozne elektrode. Uvođenje elektroda porozne strukture osim što povećava površinu smanjuje dužine difuzionih puteva do mesta gde dolazi do reakcije. Faktori koji utiču na distribuciju sekundarne struje su provodljivost elektrodne matrice, provodljivost elektrolita, reakciona struja izmene, difuzija proizvoda i reaktanata i ukupan strujni protok, kao i poroznost i veličina pora elektrode [2].

U idealnom slučaju litijum-jonske ćelije bi trebalo da imaju sledeće osobine [7]:

- Reakcija (1) bi trebalo da ima veliku Gibsovu energiju ΔG da bi se postigao visok napon ćelije.
- Tokom pražnjenja ćelije Gibsova energija bi trebalo da što manje varira tako da postignuti napon bude što je moguće stabilniji.
- Potpuno napunjena negativna elektroda, Li_xH' , bi trebalo da ima visok oksidacioni potencijal, na primer nizak napon u odnosu na metalni litijum, dok potpuno napunjena pozitivna elektroda, H'' , bi trebalo da ima mali oksidacioni potencijal, odnosno visok napon u odnosu na metalni litijum.
- Materijal domaćina bi trebalo da bude što je moguće manje mase i da je u mogućnosti da primi značajnu količinu litijuma (na pr. visoka vrednost y) da bi se obezbedio velik elektrodni kapacitet, obično izražen u mAh/g. (Ćelije sa visokim naponom i elektrodnim kapacitetima će dovesti do sistema sa visokom specifičnom energijom i snagom.)
- Difuzioni koeficijent litijuma, D_{Li} , u elektrodi domaćinu bi trebalo da bude što je moguće veći da bi obezbedio ćeliju velike brzine, odnosno ćeliju koja se može brzo puniti i prazniti.
- Elektroda domaćin bi trebalo da bude dobar elektronski provodnik.
- Elektroda domaćin bi trebalo da bude stabilna u čitavom opsegu napona i nerastvorna u elektrolitu sa kojim ne stupa u hemijsku reakciju.
- Opseg napona u kome je stabilan elektrolit treba da prevazilazi donji i gornji limit radnog napona ćelije.
- Da bi se omogućila dobra cikličnost, elektroda domaćin bi trebalo da trpi minimalne modifikacije u strukturi tokom celog opsega y i minimalne promene parametra rešetke.
- Posmatrano sa komercijalne i ekološke strane, materijali ne bi trebalo da budu skupi i toksični.

Uloga elektrolita je da omogući transport jonske vrste između dve elektrode. Elektrolit mora da ispunjava sledeće zahteve [8]:

- Mora biti dobar jonski provodnik i elektronski izolator, tako da transport jona bude olakšan, a samopražnjenje svedeno na minimum.
- Elektrolit bi trebalo da ima širok elektrohemijski prozor (opseg u voltima između oksidacionog i redukcionog limita raspada) tako da se degradacija elektrolita ne javi u opsegu radnog potencijala katode i anode.
- Trebalo bi da bude inertan na ostale komponente baterije kao što su separatori, elektrodni supstrati i materijali za pakovanje ćelije.
- Trebalo bi da je otporan na električne, mehaničke ili termičke udare.
- Komponente elektrolita bi trebalo da budu ekološki prihvatljivih osobina.

Većina elektrolita koji se koriste u litijum-jonskim baterijama predstavljaju rastvore litijumove soli u smeši dva ili više rastvarača. S obzirom da su zahtevi kod baterijske primene često jako različiti i kontradiktorni upotreba smeše rastvarača je neophodna, pa se često mešaju rastvarači različitih fizičkih i hemijskih osobina da bi simultano obezbedili različite funkcije. Idealni rastvarač bi trebalo da zadovolji sledeće kriterijume:

- Treba da omogući rastvaranje soli u dovoljnoj koncentraciji, što znači da ima visoku dielektričnu konstantu.
- Trebalo bi da bude fluidan (malog viskoziteta) da bi omogućio lako kretanje jona.
- Trebalo bi da ostane inertan na sve komponente ćelije, pogotovu na naelektrisane površine katode i anode tokom rada.
- Trebalo bi da je tečan u širem opsegu temperatura, to jest da bude niske tačke topljenja i visoke tačke ključanja.
- Treba da bude siguran, netoksičan i ekonomičan.

I pored toga što dobro rastvaraju soli, rastvarači sa aktivnim protonima uopšte se ne razmatraju za primenu u litijumskim baterijama, jer se kod njih redukcija protona i/ili oksidacija odgovarajućeg anjona dešava u okviru naponskog opsega od 2.0–4.0 V u odnosu na Li, a to je upravo i naponski opseg radnog napona baterije. Nevodeni rastvarači koji mogu da rastvore odgovarajuću količinu litijumove soli su oni sa polarnim grupama kao što su karbonil (C=O), nitril (C≡N), sulfonil (S=O) grupe i etri (-O-). U prvoj generaciji komercijalnih litijumskih baterija korišćen je propilen karbonat (PC), međutim danas su najšire u upotrebi smeše etilen karbonata (EC) sa

jednim ili više linearnih karbonata kao što su dimetil karbonat (DMC) ili etilmetil karbonat (EMC). U izboru odgovarajuće litijumove soli treba se rukovoditi sledećim kriterijumima [8]:

- Kompletna rastvorljivost soli u nevodenom rastvaraču i velika pokretljivost solvatisanih jona (posebno litijumovog jona).
- Anjon bi trebalo da je stabilan i da ne podleže oksidnoj degradaciji na katodi.
- Anjon treba da je inertan na rastvarač elektrolita.
- Anjon i katjon treba da su inertni na ostale komponente ćelije.
- Anjon bi trebalo da je netoksičan i stabilan u odnosu na termički indukovane reakcije sa rastvaračem ili bilo kojom drugom komponentom ćelije.

Izbor litijumovih soli je mnogo više ograničen u odnosu na širok spektar aprotičnih rastvarača. Kao ilustracija može poslužiti podatak da je u sumiranju nevodenih elektrolita koji su razvijeni za sekundarne litijumske baterije preko 150 elektrolita opisano, koji su imali sastav formulisan od 27 osnovnih rastvarača i samo 5 litijumovih soli. Zbog malog jonskog radijusa litijuma većina jednostavnih litijumovih soli je slabo rastvorna u nevodenim rastvaračima. Većina litijumovih soli koja zadovoljava kriterijum rastvorljivosti (LiBF_4 , LiPF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4) se zasniva na kompleksnim anjonima koji se sastoje od anjonskog jezgra stabilisanog sredstvom koje je Luisova kiselina. Na primer, anjon litijum heksafluorofosfata (LiPF_6) se može posmatrati kao F^- kompleksiran Luisovom kiselinom PF_5 [8].

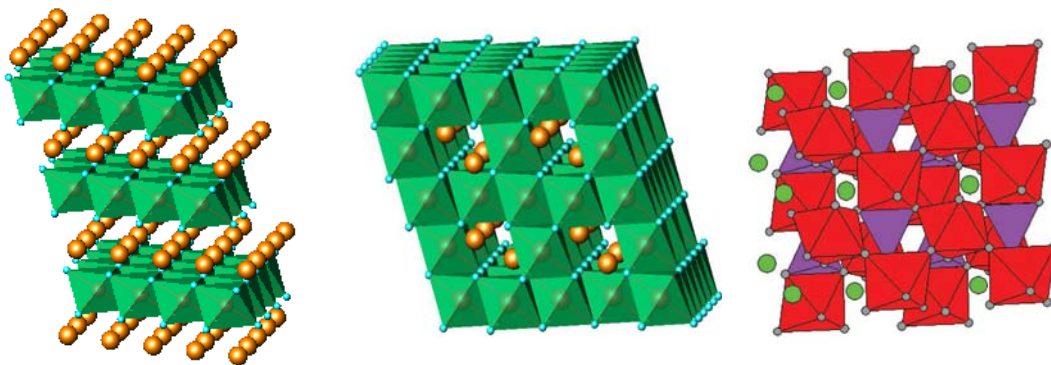
U izboru materijala koji bi mogao biti dobar katodni materijal u litijum-jonskim baterijama neophodno je rukovoditi se sledećim kriterijumima [9] :

- Materijal treba da sadrži jon koji se lako oksiduje/redukuje, na primer jon prelaznog metala.
- Materijal reverzibilno reaguje sa litijumom, što uslovljava interkalacionu reakciju u kojoj se osnovna struktura u osnovi ne menja sa dodatkom litijuma.
- Visoka vrednost slobodne energije reakcije između ispitivanog materijala i litijuma. Veliki kapacitet, bar jedan litijumov jon po jonu prelaznog metala. Što je moguće viši napon (optimalno oko 4 V što je uslovljeno vrednošću napona razlaganja elektrolita). Sve ovo vodi ka dobijanju visokih vrednosti skladištene energije.
- Procesi interkalacije (umetanja) i deinterkalacije (otpuštanja) litijuma treba da budu dovoljno brzi, što vodi do velike specifične snage, koja je potrebna da bi se

zamenila Ni-Cd baterija koja ovaj zahtev zadovoljava ili za potrebe primene kod hibridnih električnih vozila.

- Materijal treba da bude dobar elektronski provodnik (najbolje metal), što omogućuje lako primanje i otpuštanje elektrona tokom elektrohemijske reakcije. Ovo bi obezbedilo da se elektrohemijska reakcija dešava u svim dodirnim tačkama elektrolita i katodnog aktivnog materijala, a ne samo u trojnim dodirnim tačkama elektrolita, aktivnog materijala i elektronskog provodnika (kao što je ugljenično crno), što bi smanjilo potrebu za neaktivnim provodnim rastvaračem i samim tim povećalo ukupnu specifičnu energiju.
- Materijal mora da bude stabilan, da ne menja strukturu ili na neki drugi način degradira tokom punjenja i pražnjenja.
- Materijal treba da bude niske cene (često je Wh/\$ važnija jedinica nego Wh/g).
- Materijal koji ne ugrožava životnu sredinu.

Skoro svi materijali koji se komercijalno koriste ili se istražuju kao katodni materijali u litijum-jonskim ćelijama se mogu svrstati u dve klase materijala [9].



Slika 2. Različite klase katodnih materijala [105]:

a) slojevita struktura LiCoO_2 b) spinelna struktura LiMn_2O_4 c) olivinska struktura LiFePO_4 .

Prva klasa sadrži jedinjenja koja imaju slojevitu strukturu sa anjonskom gusto pakovanom ili skoro gusto pakovanom rešetkom u kojoj su u okviru anjonske mreže naizmenično postavljeni slojevi okupirani prelaznim metalom sa slojevima okupiranim litijumovim jonima. U ovu klasu jedinjenja spadaju LiTiS_2 , LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ i najnoviji $\text{LiNi}_y\text{Mn}_y\text{Co}_{1-2y}\text{O}_2$ (slika 2a). Kao trodimenzionalni analogon prethodnog slučaja spineli LiMn_2O_4 se mogu posmatrati kao specijalan slučaj gde su katjoni prelaznog metala raspoređeni u svim slojevima (slika 2b). Materijali koji se

nalaze u drugoj klasi imaju otvoreniju strukturu, kao mnogi oksidi vanadijuma, i najnoviji fosfati prelaznih metala kao što je LiFePO_4 olivinske strukture (slika 2c). Prva grupa zbog svoje kompaktnije rešetke će imati prednost u količini energije skladištenoj po jedinici zapremine, ali su s druge strane neka jedinjenja iz druge grupe, kao na primer LiFePO_4 , mnogo niže cene.

Svi gore navedeni elektrodni materijali su reaktivni sa polarnim aprotičnim elektrolitima. Srećna okolnost je da u većini slučajeva reakcije elektroda-elektrolit proizvode nerastvorna litijumova jedinjenja koja precipitiraju na površini elektrode stvarajući pasivan film koji je, iako elektronski neprovodan, provodan za litijumove jone [10].

Sigurnost baterija je izuzetno važno pitanje za industriju i tržište litijumskih baterija. Masovna prodaja litijumskih baterija zavisi od uverenosti potrošača u njihovo bezbedno korišćenje. Visoka struja kratkog spoja u visoko energetske litijum-jonskim baterijama (sa oksidnim katodama kao što su LiNiO_2 , LiCoO_2 ili $\lambda\text{-MnO}_2$) povećava lokalnu temperaturu i indukuje oslobađanje kiseonika iz katode [11]. U uslovima kad je katoda napunjena ova reakcija se posebno pojačava. Oslobođeni kiseonik "pali" organski elektrolit, što prouzrokuje stvaranje reaktivnog gasa, a u najgorem slučaju dolazi do pojave vatre i eksplozije. Zbog toga komercijalne baterije imaju sisteme zaštite od pojave kratkog spoja i prepunjenosti, u obliku strujnog prekidača, i ventilacioni mehanizam koji obezbeđuje zaštitu od prekomernog rasta unutrašnjeg pritiska [12]. Jedan od načina da se ostvari prekid struje u ekstremnim uslovima je dodavanje polimerizujućeg aditiva u elektrolit koji ima osobinu da na određenom naponu U_{polimer} počinje da se polimerizuje. Polimerizacija aditiva zapravo indukuje veliki porast unutrašnjeg otpora baterije što prouzrokuje progresivan pad struje. Kod baterija koje koriste takozvane niskonaponske pozitivne elektrode (kao što su LiFePO_4 , V_2O_5 , LiV_3O_8 , V_6O_{13} i TiS_2) ovaj polimer može biti karbazol ($\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}$) ili bilo koji njegov derivat [13], a u slučaju visokonaponskih katoda (LiNiO_2 , LiCoO_2 i LiMn_2O_4) mogu se koristiti aditivi koji uključuju fenil-R-fenil komponentu gde je R alifatični ugljovodonik, bifenili supstituisani fluorom ili 3-tiofenacetoni-tril [14]. Međutim, pitanje bezbednosti nije potpuno rešeno, tako da je veliki broj proizvođača prenosnih računara i drugih elektronskih uređaja koji su u sebi imali implementirane litijumske baterije proizvođača Sony morao da povuče sa tržišta ili zameni preko milion baterija ugrađenih u periodu od aprila 2004. do jula 2006. godine upravo iz sigurnosnih razloga, jer je bilo slučajeva pregrevanja i eksplozije nekih od ugrađenih

baterija u rukama potrošača [15]. Prilikom formiranja $(\text{PO}_4)^{3-}$ tetraedra u fosfo-olivinima kiseonični joni formiraju jake kovalentne veze sa P^{5+} jonima, pa je mnogo teže otpuštanje kiseonika, što za posledicu ima da je LiFePO_4 stabilnije strukture i mnogo sigurniji materijal u ekstremnim uslovima. Ovo je jedan od razloga zašto se LiFePO_4 , pored LiMn_2O_4 , razmatra kao potencijalni katodni materijal u litijumskim baterijama velike snage za primenu u električnim vozilima i hibridnim električnim vozilima [4, 9].

Pored sigurnosnih razloga, niža cena je još jedan od razloga zašto je tendencija da se LiCoO_2 zameni sa LiFePO_4 . Neki proračuni pokazuju da korišćenje litijum gvožđe fosfata kao katodnog materijala može da smanji cenu katode sa 50% na 10% od cene baterije [16]. Uzimajući u obzir kapacitet, napon i gustinu komercijalnih LiCoO_2 , LiNiO_2 i LiMn_2O_4 optimalni LiFePO_4 omogućuje veću volumetrijsku gustinu energije nego LiMn_2O_4 i veću gravimetrijsku gustinu energije nego LiCoO_2 [17].

U poređenju sa spinelnim LiMn_2O_4 olivinski LiFePO_4 ima stabilniju strukturu, što se sa elektrohemijskog gledišta ogleda i u činjenici da je rastvorljivost LiFePO_4 u elektrolitu (na primer LiPF_6) tokom stajanja mnogo manja nego rastvorljivost LiMn_2O_4 , kako na sobnoj tako i na povišenim temperaturama [18]. Međutim prisustvo vlage znatno više šteti olivinu nego spinelu [18]. Još jedan primer odlične stabilnosti olivina je malo samopražnjenje na povišenim temperaturama, naime posle skladištenja na temperaturi od 80 °C ostvaruje se zadržavanje kapaciteta od blizu 100%, za razliku od značajnog pada kapaciteta primećenog kod LiMn_2O_4 posle skladištenja na 60 °C [19]. Sve veći zahtevi za "čistijim" tehnologijama i proizvodima su doveli do razvoja akumulatora bez olova, na primer "Valence Technology" je izbacio na tržište Li-jon akumulator sa litijum gvožđe fosfatom [20], a predložen je i konceptualni dizajn 12 V akumulatora bez olova sa $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ kao negativnom elektrodom i LiMn_2O_4 , $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ i LiFePO_4 kao pozitivnim elektrodama [21].

1.4 Sinteza LiFePO₄

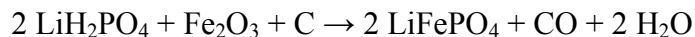
John Goodenough i saradnici sa Univerziteta Teksas u Ostinu su 1997. godine objavili dva rada koja se tiču Fe³⁺/Fe²⁺ redoks para u gvožđe fosfatima i u kojima je pokazana mogućnost reverzibilne interkalacije/deinterkalacije litijuma kod fosfo-olivina [22, 23], a koji su značajno uticali na to da se počne intenzivno ispitivanje LiFePO₄ kao potencijalnog materijala za katode u litijum-jonskim baterijama. Od tada je ispitano mnogo načina dobijanja litijum gvožđe fosfata olivinskog tipa koji se grubo mogu podeliti na one koji polaze iz čvrste faze i one koji polaze iz rastvora.

1.4.1 Sinteza pomoću reakcije u čvrstoj fazi

Sinteza pomoću reakcije u čvrstoj fazi je konvencionalan način dobijanja keramika, koji podrazumeva višečasovno zagrevanje na višim temperaturama, najčešće ponovljeno nekoliko puta ili zagrevanje u više međukoraka do dostizanja krajnje temperature, što pretpostavlja značajan utrošak energije i vremena. Kao polazne komponente najčešće se biraju litijum karbonat ili litijum hidroksid kao izvor litijuma, dvovalentne soli gvožđa, na primer acetati ili oksalati, kao izvor gvožđa i amonijum fosfati kao izvor fosfora [22-25, 26-28, 29]. S obzirom na to da je valenca gvožđa u LiFePO₄ dva i da se Fe²⁺ jon lako i rado oksiduje do Fe³⁺ jona, termički tretmani se odvijaju u inertnim (argon, azot) ili blago redukcionim (argon ili azot sa dodatkom vodonika) atmosferama, na temperaturama od 600 – 800°C, u vremenskom intervalu od 10-24h [22, 23, 25, 26-28, 29, 30]. Kod ove metode je teško kontrolisati rast zrna, čistoću i stehiometriju faza, što je bitno za dobre elektrohemijske performanse. Često se javljaju Fe³⁺ faze (na pr. Fe₂O₃, Li₃Fe₂(PO₄)₃) bilo kao neredukovani ostaci početne komponente sa trovalentnim gvožđem, bilo kao nečistoće formirane u samom procesu sinteze zbog nedovoljno čiste atmosfere, ili malih ostataka vazduha zaostalog u porama čestica [17]. Ove nečistoće su nekad prisutne u amorfnom ili nanočestičnom obliku, pa se i kada se nalaze u uzorku u značajnoj količini ne mogu detektovati metodom rendgenske difrakcije.

Karbotermijska redukcija je jedan od načina da se u jednom koraku termičkog tretmana ostvare uslovi za redukciju i stabilizaciju Fe³⁺ jona u Fe²⁺, a da se pri tome do nekog stepena može kontrolisati morfologija materijala i njegova provodljivost [31]. Ova metoda se inače koristi za dobijanje metala iz metalnih oksida, a zasnovana

je na primeni reakcija oksidacije ugljenika do CO₂ ili CO. Zagrevanjem polazne smeše koja se sastojala od Fe₂O₃, LiH₂PO₄ i ugljenika (25% mase u višku u odnosu na stehiometriju) na temperaturi većoj od 650°C karbotermijska reakcija se može sumirati kao:



Međutim, na nižim temperaturama (300-400°C) ova redukcija izostaje, a čist LiFePO₄ se može dobiti korišćenjem polimernih aditiva umesto ugljenika [32, 33, 34]. Uzimajući litijum karbonat, gvožđe(III) fosfat i ugljenik za reaktante pokazano je da se kompozit LiFePO₄/C sa dobrim elektrohemijским osobinama može dobiti i na temperaturama nižim od 600 °C [35]. Da bi se postigla bolja izmešanost komponenata i homogenost polazne smeše, a isto tako da bi se dostigla dobra kristaliničnost na nižim temperaturama (< 600°C), da bi se smanjilo vreme termičkog tretiranja, da bi se dobili prahovi sitnih čestica velike površine, često se, pre konačnog odgrevanja, smeša polaznih komponenata na neki način aktivira. Tako se došlo do, uslovno rečeno, novih načina sinteze LiFePO₄ koji nazivamo po samom načinu aktivacije, ili načinu dobijanja prekursora koji će se potom zagrevanjem prevesti u litijum gvožđe fosfat olivinskog tipa.

1.4.2 Mehanohemijaska sinteza

Poznato je da mehanička aktivacija u planetarnim ili vibracionim mlinovima može da snizi temperaturu termičkog tretmana za 200-300°C i da smanji vreme termičkog tretiranja, a da se pri tome omogući dobijanje materijala visoke homogenosti i disperzije. Za odvijanje reakcije u čvrstoj fazi potrebno je da se pored termodinamičkog uslova ($\Delta G_{\text{reak}} < 0$) zadovolji i kinetički uslov (mala energija aktivacije). Velika energija aktivacije E u Arenijusovoj jednačini $k = Ae^{-E/RT}$, kombinovana sa slabim mešanjem komponenata i malim kontaktnim površinama može i termodinamički moguću reakciju da napravi realno nemogućom. Osnovne postavke kinetike reakcija u čvrstoj fazi povezuju brzinu interakcije sa difuzijom jedne od komponenata prvo na površini druge komponente, a potom i u dubini kroz sloj proizvoda reakcije. Ovo ne važi za mehanohemijske reakcije, pošto mehanička aktivacija smeše podrazumeva dinamično obnavljanje kontaktnih površina. Prva faza interakcije je povezana sa progresivnim rastom površine tokom aktivacije. Čvrste supstance su polikristali ili sadrže druge trodimenzionalne makrodefekte, poput pora i

pukotina zbog čega se njihova destrukcija dešava deljenjem na kristalite. Reakcija se dešava na kontaktima među česticama. U drugoj i trećoj fazi se javljaju procesi koji uključuju plastične deformacije čestica. Što je manja čestica ovi procesi su efikasniji. Proces disperzije se preklapaju sa formiranjem sekundarnih čestica, sa jednakim brzinama, pa površina ostaje nepromenjena. Hemijska reakcija se dešava u sekundarnim agregatima na međučestičnim kontaktima. U trećoj fazi može doći do kristalizacije nove faze, kao i do njene amorfizacije, dok se ne dostigne neko stacionarno stanje između njih. Koliko će svaka faza procesa mehaničkog mlevenja trajati zavisi od količine unete mehaničke energije. Ako je ona mala proces će se zaustaviti u drugoj fazi, a ukoliko je dovoljno velika energija javiće se i treća faza [36]. U literaturi nije zabeleženo da je moguće dobiti LiFePO_4 samo mehanohemijskim mlevenjem, već je obično neophodno dodatno zagrevanje radi kristalizacije. Bez obzira na to, potvrđeno je da mehanohemijska aktivacija obezbeđuje dobru homogenost i veličinu čestica, što je značajno za elektrohemijske osobine. Prilikom upoređivanja osobina prahova litijum gvožđe fosfata dobijenih različitim načinima sinteze, to jest reakcijom u čvrstoj fazi, hidrotermalnom metodom i mehanohemijskom aktivacijom, Franger sa saradnicima [25] je pokazao da je mehanohemijska aktivacija dala prah sa najvećom vrednosti specifičnog kapaciteta i da je pogodna za dobijanje kompozita LiFePO_4/C [37]. Vremena trajanja mehanohemijske aktivacije i termičkog tretmana koji za njom sledi variraju: neki istraživači su praktikovali dugo mlevenje praćeno kratkim termičkim tretmanom [25, 37, 38, 39], ili kratko vreme mlevenja praćeno dugim termičkim tretmanom [40, 41, 42], i sve varijante između gore navedenih krajnosti [43, 44, 38, 45, 46]. Najčešće korišćeni prekursori su litijum karbonat ili litijum hidroksid, dvovalentne soli gvožđa, najčešće oksalati, a amonijum fosfat kao izvor fosfora [43, 42, 41, 45, 44, 40, 46], ili litijum fosfat i gvožđe(II) fosfat [25, 37], na temperaturama od 400-800°C u inertnoj atmosferi. Kim i drugi [39, 38] su pokazali da se sinteza može izvesti i polazeći od trovalentnog gvožđa Fe_2O_3 , uz dodatak ugljeničnog praha, ali da je za dobijanje elektrohemijski aktivnog LiFePO_4 , koji će sadržati samo Fe^{2+} jone, neophodno podići temperaturu na 900°C [39]. Takođe je variranjem dužine termičkog tretmana pokazano da se kratkim termičkim tretmanom od 30 min dobijaju prahovi najboljih elektrohemijskih karakteristika, a da količina unetog ugljenika u polaznu smešu određuje pojavu i količinu gvožđe fosfida, Fe_2P , kao druge faze [38].

1.4.3 Sinteza u mikrotalasnom polju

Mikrotalasno procesiranje se zasniva na apsorpciji elektromagnetne energije koja dovodi do samozagrevanja procesa. Uzorak direktno apsorbuje mikrotalasnu energiju, tako da se u kratkom vremenskom intervalu dešava uniformno i brzo zagrevanje, na temperaturama znatno nižim od temperatura koje se zahtevaju prilikom zagrevanja u klasičnim pećima, što predstavlja značajnu uštedu vremena i energije. Pored toga pokazano je da se sinteza može uspešno sprovesti u običnoj mikrotalasnoj peći, koja pored toga što je jeftina, mali je potrošač električne energije [47, 48]. Limitirajući korak u mikrotalasnoj sintezi je izbor polaznih reaktanata, jer je neophodno da bar jedna od komponenti polazne smeše bude apsorber mikrotalasnog zračenja. Higuchi i drugi [47] su u svojim eksperimentima, polazeći od litijum karbonata i amonijum dihidrogen fosfata kao izvora litijuma i fosfora, a variranjem vremena ozračivanja i izvora gvožđa, prvi pokazali da je moguće sintetisati LiFePO_4 mikrotalasnim ozračivanjem u atmosferi argona. Kada je korišćen gvožđe(II) acetat posle desetominutnog ozračivanja dobijen je čist LiFePO_4 dok u slučaju kada je korišćen gvožđe(II) laktat i posle 30 minuta ozračivanja nije došlo do reakcije. Očigledno gvožđe(II) laktat nije apsorber mikrotalasa. Međutim kada se u početnu smešu koja sadrži gvožđe(II) laktat doda mala količina metalnog gvožđa koje apsorbuje mikrotalasno zračenje dobija se čist LiFePO_4 . Isti autori su pokazali da je potrebno naći optimalno vreme ozračivanja, jer u slučaju kada je uzorak ozračivan 20 minuta proizvod reakcije je pored LiFePO_4 sadržao i veliku količinu $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ kao druge faze. Kako je LiFePO_4 slab elektronski provodnik često se namerno prave kompoziti sa ugljenikom u cilju dobijanja bolje provodljivosti, o kojoj će kasnije biti detaljnije diskutovano. Park sa saradnicima je predložio nov pristup u mikrotalasnom procesiranju, koji kao rezultat daje LiFePO_4/C kompozit [48]. Naime, oni su pošli od činjenice da kada se ozrači mikrotalasima ugljenik jako apsorbuje zračenje sa velikom brzinom zagrevanja. Ukoliko se u prekursorsku smešu doda određena količina ugljenika ravnomerno raspoređena, onda će taj ugljenik apsorbujući mikrotalasno zračenje omogućiti brzo i ravnomerno zagrevanje smeše ujedno stvarajući redukcionu atmosferu. Na taj način se povećava izbor prekursorskih komponenti koje sada ne moraju biti apsorberi mikrotalasnog zračenja i izbegava korišćenje inertne ili redukcionne atmosfere. Korak dalje u sintezi je pravljenje ugljenikom zaptivenog reaktora, u koji se postavlja uzorak, koji se zagreva tako što aktivirani ugljenik

apsorbuje mikrotalase i svojim oksidacionim reakcijama pravi redukcionu atmosferu [49, 50].

Za dobijanje praha LiFePO_4 sa dobrim elektrohemijskim osobinama izuzetno je važno da se sastoji od malih čestica sa uniformnom distribucijom veličine i da je fazno čist. Metode sinteze koje polaze iz rastvora, kao što su hidrotermalna metoda, sol-gel metoda i druge metode bazirane na koprecipitaciji, omogućuju bolju izmešanost polaznih komponenata na molekulskom nivou, čime se omogućuje dobijanje malih jednofaznih čestica.

1.4.4 Hidrotermalna sinteza

Hidrotermalna sinteza je bazirana na rastvorljivosti skoro svih neorganskih supstanci u vodi pri uslovima povišene temperature i pritiska, nakon čega sledi kristalizacija rastvorenih supstanci u fluidu. Razlikuju se dva načina hidrotermalnog procesiranja. U opsegu autogenog pritiska, pritisak procesa je posledica ravnoteže parne faze, gde je pritisak zatvorenog sistema određen temperaturom iz ravnotežne linije tečnost-gas u faznom dijagramu vode. Na istom dijagramu se može uočiti kritična temperatura (374°C) iznad koje se gasna i tečna faza ne mogu dalje razlikovati. Nekada autogeni pritisak na datoj temperaturi nije dovoljan da ispuni zahteve hidrotermalne sinteze, i tada se prelazi u oblast visokih pritisaka korišćenjem dodatnog spoljnog pritiska. Dakle, temperatura, pritisak i vreme trajanja reakcije su tri glavna fizička parametra u hidrotermalnom procesiranju [51].

Yang i drugi [52] su sintetisali LiFePO_4 hidrotermalnom tehnikom polazeći od FeSO_4 , H_3PO_4 i LiOH izmešanih u molskom odnosu 1:1:3. Da bi se izbeglo stvaranje $\text{Fe}(\text{OH})_2$ koji se lako oksiduje u $\text{FeO}(\text{OH})$, prvo su pomešani FeSO_4 i H_3PO_4 , a potom je dodat LiOH uz mešanje. Rastvor je zagrevan u Parr-ovom reaktoru pet sati na temperaturi 120°C . Materijal je pokazao elektrohemijsku aktivnost, ali mnogo lošiju u odnosu na prahove dobijene pomoću sinteze u čvrstoj fazi. Iako je difrakcija X-zraka upućivala da se radi o dobro uređenom uzorku, detaljnija Rietveld-ova analiza je pokazala značajnu elektronsku gustinu na litijumovim položajima, što je pripisano 7 % okupaciji tog mesta jonima gvožđa [53]. U to vreme su isti autori zaključili da "hidrotermalna sinteza nije pogodan način za dobijanje litijum gvožđe fosfata" [54], ali su kasnije 2006. godine došli do optimalnih uslova hidrotermalne sinteze elektrohemijski aktivnog litijum gvožđe fosfata [55]. Da bi se izbegla pomenuta

delimična neuređenost gvožđa, kada joni gvožđa u nekom procentu naseljavaju M(1) položaje litijuma, temperatura sinteze mora biti iznad 175°C, a primena reduktanata, kao što su šećer, askorbinska kiselina ili hidrazin, značajno sprečava oksidaciju fero jona u feri jon [55, 56]. Polazeći od sličnih prekursora (LiOH, FeSO₄, (NH₄)₃PO₄) sa molarnim odnosom Li:Fe:P = 2.5:1:1, na temperaturi 170°C u vremenskom intervalu od 12 sati, Shiraishi sa saradnicima je dobio prah LiFePO₄ sa početnim specifičnim kapacitetom od svega 65 mAh/g, koji je dodatnim termičkim tretmanom na 400°C u atmosferi argona dao kapacitet od 110 mAh/g, a Ramanskom spektroskopijom je utvrđeno i prisustvo α-Fe₂O₃ faze na površini uzorka [57]. Varirajući molarni odnos Li:Fe:P = x:1:1, (1 < x < 3), isti autori su pokazali da se za x = 3 javljaju nečistoće Li₃PO₄ i Fe₂(PO₄)OH, dok se za x = 1 i 2 sav Fe²⁺ prekursor pretvorio u LiFePO₄ [58]. Pored gore navedenih subkritičnih uslova, neki autori su ispitivali i superkritične uslove hidrotermalne sinteze, kao i uticaj temperature i pH vrednosti na veličinu i morfologiju čestica. Čistoća sintetisanih materijala je zavisila od pH vrednosti: uzan opseg pH vrednosti, od neutralne do blago kisele sredine, je pogodovao stvaranju čistog LiFePO₄, dok su veličina i oblik čestica nezavisni od pH vrednosti. Manje i uniformnije po veličini čestice su dobijane u superkritičnim uslovima [59, 60]. Dodavanje surfaktanta (kao što je heksadeciltrimetilamonijum bromid-CTAB) u početni rastvor za hidrotermalno procesiranje omogućava stvaranje nanočestičnog praha LiFePO₄, dobrih elektrohemijskih svojstava. Prisustvo CTAB-a smanjuje stepen aglomeracije zrna čime se povećava specifična površina prahova. Pirolizom CTAB-a stvara se redukciona atmosfera koja sprečava oksidaciju Fe²⁺ jona i omogućava in situ formiranje ugljenika na površini LiFePO₄ čestica [61].

1.4.5 Sol-gel metoda

Sol-gel metoda se zasniva na formiranju rastvora koloidnih čestica (sola) koji se potom razvije u čvrstu međupovezanu mrežu sa porama submikrometarskih dimenzija i polimernim lancima prosečnih dužina većih od mikrometra u tečnoj fazi (gel) [62]. Procesom sušenja se eliminiše tečna faza i nastaju porozni materijali. Ukoliko je tečnost u vlažnom gelu uklonjena u hiperkritičnim uslovima, dobijaju se aerogelovi, izuzetno porozni materijali ekstremno male gustine, a kada se proces sušenja dešava na niskim temperaturama (25-100°C) i atmosferskom pritisku dobijaju se porozne čvrste matrice-kserogelovi [62]. Sol-gel metoda je pogodna za sintezu jedinjenja sa

više elemenata, jer su u gel prekursoru komponente izmešane na molekulskom nivou. Pored toga odabirom pogodnih prekursora i rastvarača moguće je obezbediti *in situ* formiranje ugljenika, koji bi obložio čestice LiFePO_4 i time povećao njegovu elektronsku provodljivost. U sol-gel sintezi LiFePO_4 su korišćeni organski rastvarači etilen glikol [63, 64], etanol [65] i N,N-dimetilformamid [66], ili voda sa dodatkom poliakrilne, glikolne ili limunske kiseline kao helatnog sredstva [27, 67-70]. Kao prekursori litijuma, gvožđa i fosfora najčešće su korišćene neke od soli: litijum acetat, litijum oksalat, litijum fosfat, gvožđe(II) acetat, gvožđe(II) hlorid, gvožđe(III) citrat, gvožđe(II) oksalat i fosforna kiselina. Finalni prahovi su dobijani termičkim tretmanom gelova na temperaturama od 500-700°C u inertnoj ili blago redukcionoj atmosferi (argon sa 5-10% vodonika) [27, 63-70].

1.4.6 Metoda precipitacije

Čist kristalni nanočestični LiFePO_4 bez ugljenika se može dobiti precipitacijom iz rastvora koji sadrži Li^+ , Fe^{2+} , P^{5+} jone [71, 72]. Da bi reakcija tekla u smeru pravljenja LiFePO_4 , a ne Li_3PO_4 i $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ neophodno je da se rastvor greje na temperaturama iznad 105°C, a pH vrednost rastvora bi trebalo da se kreće u intervalu od 6 do 10. Tačka ključanja rastvora se može podići dodavanjem ko-rastvarača koji su mešljivi sa vodom i imaju tačke ključanja iznad 100°C, a ispod 200°C. U te svrhe se mogu koristiti etilen glikol, dietilen glikol, propilen karbonat, a posebno je pogodan dimetil sulfoksid (DSMO). Kao izvor litijuma i fosfora se mogu koristiti litijum hidroksid i fosforna kiselina, kojima se podešava pH vrednost rastvora. Pošto se rastvor dovede do ključanja, počinje precipitacija LiFePO_4 . Dobijeni suvi precipitat se potom termički tretira na 500°C u blago redukcionoj atmosferi N_2/H_2 (95/5) tri sata. S obzirom da se kristalna faza dobila već tokom precipitacije, znatno je smanjeno trajanje i temperatura termičkog tretmana [71, 72].

1.4.7 Emulziona metoda

LiFePO_4 se takođe može dobiti pravljenjem voda-u-ulju emulzije od vodenih rastvora LiNO_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ i kerozina, koja se, posle sušenja, kalcinacijom na temperaturama od 400-800°C prevodi u kristalni litijum gvožđe fosfat [73, 74]. Odabirom odgovarajuće atmosfere u procesu termičkog tretmana ovim

načinom se mogu dobiti i kompoziti sa ugljenikom koji su pokazali dobre osobine prilikom procesa punjenja i pražnjenja velikim gustinama struje (11C) [74]. Takođe korišćenjem n-oktan/n-butil/cetiltrimetil amonijum bromid mikroemulzije sintetisan je kompozit LiFePO_4/C nanometarskih dimenzija i uniformne raspodele veličine čestica [75].

1.4.8 Sprej piroliza

LiFePO_4 je sintetisan i ultrazvučnim ili peristaltičkim raspršivanjem prekursorskog rastvora u horizontalnu električnu peć na temperaturama od 450-650°C i naknadnim odgovarajućim termičkim tretmanom na temperaturama od 600-900°C u inertnoj atmosferi [76, 77]. Prekursorski rastvori su se sastojali od metalnih nitrata, fosforne kiseline i određene količine šećera kao redukcionog sredstva, te se mogao koristiti vazduh kao noseći gas raspršenog rastvora. Na sličan način polazeći iz suspenzije litijum acetata, gvožđe(II) oksalata, diamonijum hidrogen fosfata i polivinil alkohola koja je raspršena, a potom sušena na 200°C dobijen je prekursorski prah koji je potom termičkim tretmanom preveden u nanočestični prah LiFePO_4/C [78].

1.4.9 Ostale metode sinteze

Pored gore navedenih metoda koje su se već ustalile kod različitih istraživačkih grupa kao načini dobijanja dobro uređenih prahova LiFePO_4 olivinske strukture, i dalje se nastavlja ispitivanje novih, alternativnih metoda sinteze. Jedna od njih je metoda kriogenog sušenja rastvora koji se sastojao od limunske kiseline, litijuma, gvožđa i fosfata, a osušeni prah je potom termički tretiran u dva koraka na 350 i 600°C [79]. Veoma dobre elektrohemijske karakteristike je pokazao prah koji je dobijen termalnom konverzijom NH_4FePO_4 u prisustvu $\text{CH}_3\text{COOLi}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; NH_4FePO_4 je pre toga sintetisan od amornog $\text{FePO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ preko čvrsto-tečne reakcije sa $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ kao redukcionim sredstvom [80]. Mešanjem KCl i intermedijera dobijenog termičkim tretmanom na 450°C smeše litijum karbonata, gvožđe(II) oksalata i amonijum fosfata, u molskom odnosu 1:2, dobijene su sferne čestice litijum gvožđe fosfata povećane gustine, koja se može iskoristiti za dobijanje veće zapreminske gustine energije [81]. Nova i brza metoda sinteze je mehaničko mlevenje potpomognuto električnim pražnjenjem koje kombinuje pogodnosti dobijanja visoko

reaktivnih čestica mehaničkim mlevenjem sa sređivanjem strukture pod dejstvom povećane temperature koja se ostvaruje primenom električnog pražnjenja [82]. Početni reaktanti su bili prahovi litijum karbonata, gvožđe(II) oksalata i amonijum dihidrogen fosfata koji su dobro izmešani i potom uneti u reakcioni sud između dve zakrivljene elektrode od nerđajućeg čelika. Jedna elektroda je zapravo komora sa prahom dok druga elektroda raspršuje uzorak vibriranjem frekvencijom od 10 Hz. Tokom vibriranja, procepi između dve elektrode će prouzrokovati električno pražnjenje i lokalni porast temperature reaktanata, omogućavajući brzo formiranje LiFePO_4 posle deset minuta. Zanimljiv je i način sinteze koji ne uključuje dodatni termički tretman: refluks reakcija litijum acetata, gvožđe(II) acetata, amonijum dihidrogen fosfata u tetraetilen glikolu na 320°C kada je dobijen nanočestični prah LiFePO_4 [83].

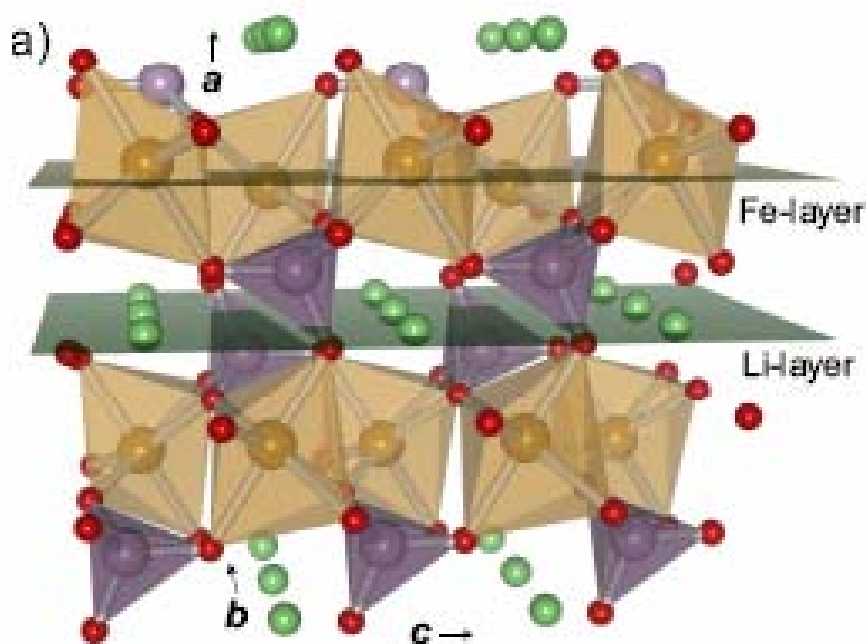
1.5 Osobine LiFePO_4

1.5.1 Struktura LiFePO_4

Olivinska struktura M_2XO_4 ima M atoma u polovini oktaedarskih položaja i X atoma u jednoj osmini tetraedarskih položaja heksagonalnog skoro gustog pakovanja kiseonične rešetke. Ona je zapravo heksagonalni analog kubičnog normalnog spinela $\text{X}[\text{M}_2]\text{O}_4$. Za određene male jone X kao što su Be^{2+} , B^{3+} , Si^{4+} i P^{5+} pre će da kristališe olivinska nego spinelna struktura. U olivinu, za razliku od spinela, dva oktaedarska položaja su različita po veličini, simetriji i energiji veze, što favorizuje uređenje jona različite veličine i naelektrisanja u $\text{MM}'\text{XO}_4$ olivinima. LiMPO_4 jedinjenja sa $\text{M} = \text{Fe}$, Mn , Co ili Ni imaju uređenu olivinsku strukturu [23].

LiFePO_4 se javlja u prirodi u obliku minerala trifilita koji je olivinske strukture i često sadrži različite količine mangana $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$. Struktura LiFePO_4 se obično opisuje u ortorombičnoj 62. prostornoj grupi $Pnma$ (D_{2h}^{16}). Vrednosti parametara jedinične ćelije izračunate od podataka dobijenih difrakcijom neutrona na 300 K za LiFePO_4 iznose $a = 10.338(1) \text{ \AA}$, $b = 6.011(1) \text{ \AA}$ i $c = 4.695(1) \text{ \AA}$ [84]. Svaka jedinična ćelija sadrži četiri formulske jedinice LiFePO_4 . Gvožđe se nalazi u sredini blago deformisanog oktaedra FeO_6 (M(2) mesto, 4c Wyckoff-ova pozicija sa lokalnom simetrijom m), sa srednjom dužinom veze Fe–O većom od očekivane za +2

valentno stanje gvožđa u oktaedarskoj koordinaciji, dok litijum okupira drugi set oktaedarskih položaja (M(1) mesto, $4a$ Wyckoff-ova pozicija sa lokalnom simetrijom $\bar{1}$). M(1) položaj se nalazi na centru inverzije, dok se M(2) položaj nalazi na ogledalskoj ravni simetrije, pri čemu je rastojanje M-O veće kod oktaedra M(2) nego kod oktaedra M(1). Položaji M(1) naizmenično sa položajima M(2) u b - c ravnima duž pravca b ose formiraju linearne lance oktaedara koji imaju jednu zajedničku ivicu; položaji M(2) preko oktaedara povezanih zajedničkim temenom formiraju cik-cak lance duž b ose u drugim b - c ravnima. Oktaedar LiO_6 ima zajedničke ivice sa dva oktaedra FeO_6 i dva tetraedra PO_4 , a oktaedar FeO_6 ima zajedničku ivicu sa jednim tetraedrom PO_4 [23, 85]. Katjoni (Li i Fe) zauzimaju ravni b - c , koje se naizmenično postavljaju zaposednute samo sa jednom vrstom katjona, pa se duž pravca a može uočiti uređenje tipa Li–Fe–Li–Fe (slika 3 [86]).

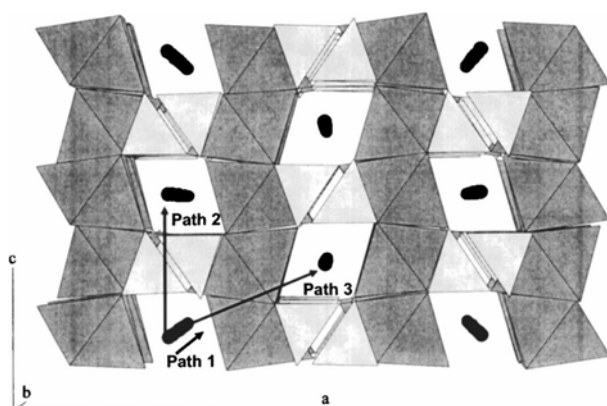


Slika 3. Poliedarna reprezentacija olivinske strukture: oktaedri MO_6 (braon), tetraedri PO_4 (ljubičasto) i litijum (zelen) [86].

Elektronska provodljivost u LiFePO_4 se dešava preko Fe–O–Fe povezivanja, što nije slučaj sa drugim gvožđe fosfatima kod kojih su oktaedri FeO_6 odvojeni tetraedrom PO_4 . Svaki oktaedar FeO_6 u olivinu je povezan temenima sa druga četiri oktaedra FeO_6 i sa četiri tetraedra PO_4 , od kojih sa tri ima zajedničko tema, a sa jednim zajedničku ivicu [84]. Međutim, pošto ne postoji zajednička ivica među oktaedrima FeO_6 jasno je i da ne postoji kontinualna mreža sastavljena od oktaedara

FeO₆ povezanih ivicom koja bi mogla da doprinese boljoj elektronskoj provodljivosti, pa je LiFePO₄ slab elektronski provodnik.

Postoje tri moguće putanje kretanja litijumovog jona kroz olivinsku strukturu: kretanje duž lanca LiO₆ oktaedra duž *b* ose; kretanje između lanaca u istoj *b-c* ravni; kretanje između lanaca u susednim *b-c* ravnima (slika 4 [87]). Korišćenjem metoda osnovnih principa elektronske strukture [87] i tehnika atomističkog modelovanja [88] pokazano je da se litijumovi joni u olivinskoj strukturi kreću duž *b* pravca kao energetski najpovoljnije putanje. Takođe je pokazano da je za ovu strukturu u značajnoj meri moguć defekt takozvani Li-Fe "anti-site" par u kome Li⁺ jon (na mestu M(1)) i Fe²⁺ jon (na mestu M(2)) izmenjuju mesta, a kako je on svojstven za LiFePO₄ teško ga je izbeći, a moguće je jedino ukoliko je defekt sam po sebi mobilan [88]. Defekti ovog tipa lako mogu da blokiraju kretanje litijumovog jona duž *b* ose (praktično se Fe²⁺ jon postavlja na provodni kanal) i time značajno utiču na elektrohemijske osobine materijala.



Slika 4. Tri moguće putanje kretanja litijumovog jona kroz olivinsku strukturu: 1) kretanje duž lanca oktaedara LiO₆ duž *b* ose 2) kretanje između lanaca u istoj *b-c* ravni 3) kretanje između lanaca u susednim *b-c* ravnima [87].

Ekstrakcijom litijuma (hemijskom ili elektrohemijskom) iz LiFePO₄ dobija se jedinjenje FePO₄ izostruktorno sa strukturom minerala nazvanog heterosajt, koji po sastavu predstavlja Fe_{0.65}Mn_{0.35}PO₄ [89]. Struktura ovako dobijenog FePO₄ je u osnovi ostala ista kao i struktura LiFePO₄, gde su položaji Fe i P atoma nepromenjeni, ali sa anizotropnim promenama parametara ćelije: smanjuju se veličine *a* i *b* parametara, a blago povećava veličina *c* parametra: *a* = 9.760(1) Å, *b* = 5.752(1) Å i *c* = 4.756(1) Å [84]. Razlike u parametrima ćelije dovode do smanjenja zapremine jedinične ćelije i povećanja gustine. Prosečna dužina Fe–O veze je sada u saglasju sa očekivanom vrednosti za Fe³⁺ oksidaciono stanje. Pored ovog postoje još najmanje tri kristalna oblika FePO₄: trigonalni FePO₄ (koji ima strukturu sličnu kvarcu sa svim katjonima u tetraedarskoj koordinaciji), monoklinični i ortorombični oblici [90]. Monoklinični i ortorombični, zajedno sa

amorfni FePO_4 , grejanjem prelaze u trigonalni sa znatno lošijim elektrohemijskim osobinama, koji na višim temperaturama prelazi u staklastu fazu koja je elektrohemijski neaktivna [53]. Zbog toga je izuzetno važno da se tokom sinteze u kojoj dolazi do zagrevanja na višim temperaturama ne formira FePO_4 .

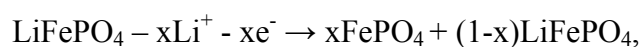
Proračunom Debajeve (Debye) temperature i drugih elastičnih konstanti procenjeno je da je LiFePO_4 tvrdi materijal od FePO_4 [91], što je u saglasju sa predviđanjem da je transport litijumovih jona brži u FePO_4 nego u LiFePO_4 [92].

1.5.2 Elektrohemijske osobine LiFePO_4

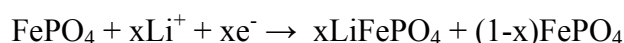
Traganje za boljim pozitivnim elektrodama je pokazalo da NASICON (super jonski provodnik) $\text{M}_2(\text{XO}_4)_3$ struktura i olivinska struktura M_2XO_4 ($\text{M} = \text{Ti, Fe, Nb, V}$ i $\text{X} = \text{P, S, As, Mo, W}$) nude interesantne mogućnosti [23, 22]. Među njima se izdvojio LiFePO_4 ne samo zbog niske cene već zbog najvećeg teorijskog kapaciteta i najvišeg radnog napona za $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ par među familijom fosfata. Osnovni nedostatak ovog materijala je slaba elektronska i jonska provodljivost koja je u prvim pokušajima omogućavala deinterkalaciju 0.6 molova Li po molu LiFePO_4 [23].

Interkalacija i deinterkalacija litijuma u LiFePO_4 se dešava na naponu od oko 3.4 V u odnosu na Li^+/Li sa razlikom u visini naponskih platoa za procese punjenja i pražnjenja od oko 200 mV (uvek je napon pražnjenja niži od napona punjenja). Tipične krive napon u odnosu na kapacitet (ili preračunato na količinu otpuštenog litijuma x) za procese punjenja i pražnjenja čistog LiFePO_4 prikazane su na slici 5 [29]. Krive karakteriše širok ravan profil, a dužina naponskog platoa jako zavisi od brzine punjenja, odnosno pražnjenja. Napon od 3.4 V u odnosu na Li^+/Li je pogodan, jer nije dovoljno visok da bi došlo do raspada elektrolita, a sa druge strane nije toliko nizak da bi se žrtvovala energijska gustina. Teorijski jedan litijumov atom može da se interkalira/deinterkalira po jednoj formulskoj jedinici, što odgovara specifičnom kapacitetu od 170 mAh/g.

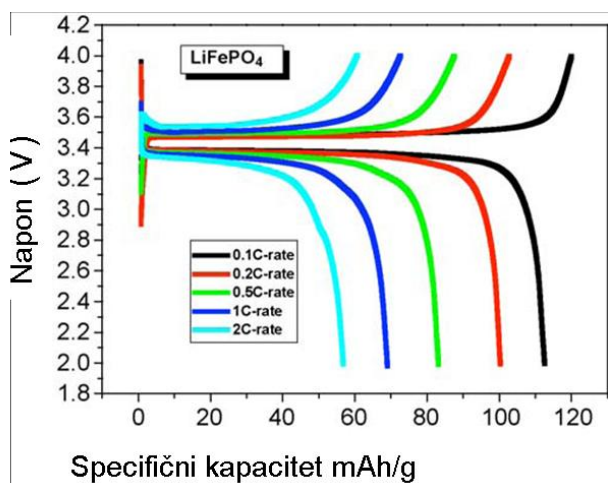
Prilikom procesa punjenja katode ekstrakcija litijuma iz LiFePO_4 se dešava po sledećoj reakciji:



dok se tokom procesa pražnjenja dešava obrnuta reakcija:



Skoro heksagonalno gusto pakovana kiseonična rešetka pruža relativno malu slobodnu zapreminu kojom se kreću litijumovi joni, tako da na sobnoj temperaturi elektroda može da podrži relativno male strujne gustine. Međutim povećanjem strujne gustine se ne utiče na napon otvorenog kola, već samo na smanjenje kapaciteta (slika 5), što pokazuje da je pad kapaciteta povezan sa difuziono ograničenim fenomenom povezanim sa dvofaznim procesom interkalacije.

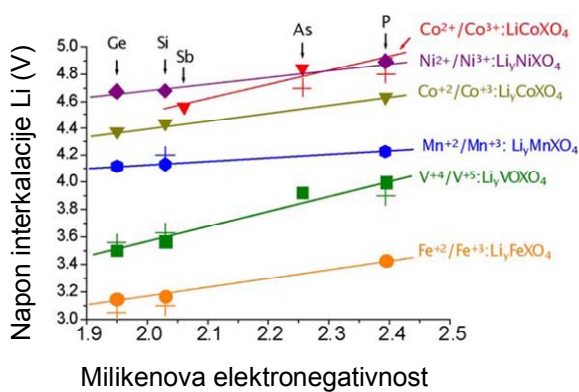


Slika 5. Krive pražnjenja dobijene galvanostatskim cikliranjem LiFePO₄ dobijenog pomoću reakcije u čvrstom stanju u rastvoru LiPF₆ u EC/DMC/DEC smeši različitim brzinama struje [29].

određuje polarizaciju X–O veze, a time i jonsko-kovalentni karakter M–O veze, i pokazano je da za svaki strukturni tip i redoks par postoji linearna zavisnost napona interkalacije litijuma i Mulliken-ove elektronegativnosti X atoma, date na slici 6 [96]. Madelungovo električno polje deluje tako da katjonima povećava energiju elektrona, a smanjuje anjonima: u jonskom kristalu Madelung-ovo polje je dovoljno jako da prevaziđe energiju potrebnu za stvaranje jonskih vrsta, a redoks stanje je antivezivno stanje katjonskog porekla. Što je slabije Madelungovo električno polje na položaju katjona to je niža Fe³⁺/Fe²⁺ redoks energija, a time veći napon u odnosu na litijum [23]. Kako u LiFePO₄ strukturi postoji P_{tet}–O–Fe_{okt} veza, jaka kovalentnost P–O veze smanjuje kovalentnost Fe–O veze i stabilise Fe³⁺/Fe²⁺ antivezivno stanje obezbeđujući odgovarajući visok napon.

Postavlja se pitanje kako litijumovi joni napuštaju ili okupiraju krajnje strukture, to jest koji mehanizmi upravljaju procesima interkalacije i deinterkalacije. Postoji nekoliko predloženih mehanizama. Pionirski rad Padhi-ja i saradnika je

Relativno visok napon u odnosu na odgovarajući oksid (LiFeO₂) i druga jedinjenja koja koriste Fe³⁺/Fe²⁺ redoks energiju se može objasniti preko induktivnog efekta [23, 96] i Madelung-ovog električnog polja [23]. Induktivni efekat je polarizacija M–O hemijske veze prouzrokovana polarizacijom susedne X–O veze. Stoga se može očekivati da u strukturama koje poseduju M–O–X veze, elektronegativnost X jona



Slika 6. Zavisnost napona interkalacije litijuma i Mulliken-ove elektronegativnosti atoma [96].

od radijusa u kome se međupovršina $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ kreće prema unutrašnjosti svake čestice, pa se tokom punjenja stvara omotač sastavljen od FePO_4 koji raste preko jezgra sastavljenog od LiFePO_4 koje se smanjuje, dok se obrnut proces dešava tokom pražnjenja. Pri konstantnoj brzini transporta litijuma po jedinici površine međupovršine dolazi se do tačke kada brzina ukupnog transporta litijuma preko međupovršine nije više u mogućnosti da izdrži struju i tada ponašanje ćelije postaje difuziono ograničeno. Što je veća struja to je veća kritična međupovršina i manja koncentracija, x , umetnutog litijuma. Tako posle punjenja u centrima velikih čestica ostaje deo nerazmenjenog LiFePO_4 , zbog nepotpune ekstrakcije litijuma i elektrona, oko koga će se u procesu pražnjenja formirati omotač FePO_4 i koji će ostati zarobljen i neaktivan. Pored radijalnog modela (t.j. modela skupljanja jezgra) da bi opisali 20% gubitka kapaciteta tokom prvog ciklusa, Andersson i saradnici su uveli i mozaični model, koji otvara mogućnost da se ekstrakcija i umetanje litijuma mogu javiti na više mesta u okviru jedne čestice, i da postoje izolovane zone neaktivnog LiFePO_4 formiranog u oblasti gde se susreću pojedinačna mesta ekstrakcije litijuma [97]. Kasnije je matematički postavljen model skupljanja jezgra uzimajući u obzir difuziju Li kroz omotač i kretanje granice faza, i otvoreno je pitanje delimičnog prisustva domena čvrstih rastvora $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ i Li_xFePO_4 koja bi trebalo da postoje ako se uzima u obzir radijalni model. Tragajući za takvim jednofaznim regijama detektovano je postojanje čvrstih rastvora na povišenim temperaturama [98]. Rietveldovim utačnjavanjem podataka dobijenih rendgenskom i neutronsom difrakcijom nanočestičnog LiFePO_4 je pokazano postojanje čvrstog rastvora i na sobnim temperaturama, što je potvrda radijalnog modela [99]. Međutim, korišćenjem visoko rezolucione elektronske mikroskopije na mikrometerskim pločastim kristalima uočena

pokazao reverzibilnu interkalaciju 0.6 molova Li po molu LiFePO_4 što je 60% od teorijske vrednosti kapaciteta [23]. U cilju objašnjenja dobijenog malog kapaciteta predložen je mehanizam po kome se dešava interkalacija /deinterkalacija litijuma, nazvan model skupljanja jezgra, koji je prosto upućivao na proces zavisan

je pojava neuređenih prelaznih zona u bc -ravni, dok granica faza napreduje u pravcu a ose sa litijumovim jonima koji se kreću u pravcu paralelnom granici faza (na pr. duž pravca b). Iako veličina čestica može biti kritična za transport litijumovih jona i elektrona u i van individualne čestice, ova studija je pokazala da se dobro prihvaćen model omotača i jezgra ne može primeniti na individualne kristalite. Drugi su čak predlagali model u kome FePO_4 faza raste iz centra čestice da bi se smanjio stres nastao zbog kontrakcije zapremine koja se javlja usled različitih parametara rešetke dve krajnje faze [100]. Osnovni nedostatak modela skupljajućeg jezgra, to jest jezgro-omotač modela, je da ne uzima u obzir anizotropiju koja se javlja usled činjenice da je kretanje jona (elektrona) ograničeno samom olivinskom strukturom. Teorijski proračuni su pokazali da se kretanje litijumovog jona u okviru olivinske strukture može javiti jedino u pravcu b ose [87, 88]. Kombinacijom tehnika visoko rezolucione transmisiona elektronske mikroskopije (HRTEM) i visoko rezolucione elektronske apsorpcione spektroskopije (HREELS), koje predstavljaju snažan aparat za ispitivanje sastava faza na nanometarskoj skali, nađeno je da model skupljajućeg jezgra ne može da opiše mehanizam reakcije litijuma u Li_xFePO_4 [100]. Naime, ovim tehnikama je pokazano da se fazna transformacija tokom cikliranja javlja sukcesivnim pražnjenjem ili punjenjem litijumovih kanala duž b ose, što rezultuje u stvaranju čestica koje su uvek sastavljene od jezgra FePO_4 okruženog omotačem od LiFePO_4 bez obzira da li je materijal punjen ili pražnjen. Takođe je pokazano da nanometarska međupovršina između jednofaznih oblasti sastavljenih od LiFePO_4 ili FePO_4 je pre superpozicija ova dva krajnja člana nego njihov čvrsti rastvor. Kako su elektron polaroni u jakoj korelaciji sa litijumovim jonima u obliku sličnom eksciton kvazičestice, pretpostavka je da se litijumov jon i elektron mogu posmatrati kao par [92]. Kod jedne čestice pločastog oblika koja je tako orijentisana da leži u ravni normalnoj na b osu, pomeranje jednog (Li^+ , e^-) para kao i skokovi drugih (Li^+ , e^-) parova iznutra ka spolja, će se javiti u Li^+ kanalu gde je energetski najpovoljnije. Sledeći (Li^+ , e^-) parovi koji treba da se izmeste izloženi su delovanju parametara koji proizilaze iz broja parova izmeštenih preskocima (od unutrašnjosti ka spoljašnosti litijumovog kanala) i porasta energije zbog blizine FePO_4 nukleusa. Zbog topotaktičke prirode dvofaznog procesa, faza koja ima manju zapreminu jedinične ćelije će se lokalizovati u jezgru čestice pre nego na njenoj periferiji, zbog čega se FePO_4 uvek nalazi u jezgru čestice [100]. Elektrohemijaska fazna transformacija nanočestičnog praha LiFePO_4 obloženog ugljenikom je ispitivana Avrami-Johnson-Mehl-Eroofev jednačinom $f = 1 - \exp(-kt)^n$,

gde je f zapreminska frakcija LiFePO_4 , k je konstanta brzine, a n je Avramijev eksponent čija vrednost zavisi od geometrije transformacije [101]. Konkretno, Avramijev eksponent se povećava sa dimenzionalnosti rasta: vrednosti od 1-2 su indikacija jednodimenzionalnog rasta, 2-3 dvodimenzionalnog rasta, 3-4 trodimenzionalnog rasta. Dobijena je vrednost približno jednaka jedinici, što je indikacija jednodimenzionalnog mehanizma rasta opisanog u [100], umesto modela skupljajućeg jezgra opisanog u [23] gde se pretpostavlja trodimenzioni rast kome bi odgovarala vrednost Avramijevog eksponenta 3-4 [101]. Autori, međutim ostavljaju mogućnost da kod multidomenskih mikrometarskih čestica iako je mehanizam transformacije linearan, ukupna transformacija može biti trodimenzionalna. Takođe vrednost $n = 1$ upućuje da stupanj koji određuje brzinu reakcije transformacije mora biti preraspodela veza na međupovršini, a ne difuzija litijuma.

Osnovni nedostaci ovog materijala su njegova slaba elektronska i jonska provodljivost koje ograničavaju kapacitabilnost na 120 mAh/g. Na sobnoj temperaturi elektronska provodljivost je reda veličine 10^{-9} S/cm [43], što je izuzetno mala vrednost u poređenju sa LiCoO_2 ($\sim 10^{-3}$ S/cm) [43] i LiMn_2O_4 ($\sim 10^{-5}$ S/cm) [43]. Mešovita elektronsko-jonska provodljivost je, posmatrano na nivou rešetke, neophodna za očuvanje ukupne neutralnosti naelektrisanja tokom transporta litijumovih jona. Na mezo- i mikroskali visoka elektronska provodljivost je poželjna da bi se sprečilo da impedansa tipične elektrode baterije, sačinjene od perkolacione mreže aktivnih čestica i provodnog aditiva, ne postane prevelika [43]. Difuzioni koeficijent litijuma u Li_xFePO_4 za ceo opseg sastava ($0 < x < 1$) ima vrednost od 10^{-13} do 10^{-16} cm^2/s [102, 103]. Uobičajeni način pripreme elektrode, koji uključuje mešanje aktivnog materijala sa ugljenikom, nije više dovoljan način povećanja transporta elektrona i jona u elektrodi. U cilju prevazilaženja ovih nedostataka pokušani su različiti pristupi u procesiranju materijala variranjem:

- 1) unutrašnjih osobina materijala (na primer hemijskog sastava dopiranjem viševalentnim katjonima [43, 68])
- 2) morfologije i teksture čestica (metode sinteze na niskim temperaturama u cilju dobijanja čestica odgovarajućih osobina [104])
- 3) gustine defekata materijala (mehaničko mlevenje, metode sagorevanja iz organskih prekursora [106])
- 4) površine čestica bilo hemijski (prevlačenje ugljenikom) ili fizički (mehaničkim mešanjem sa ugljenikom) ili reakcijama razlaganja na

visokim temperaturama koje dovode do stvaranja intermetalida Fe_2P oko LiFePO_4 čestice [38].

U oksidima prelaznih metala slojevite (LiMO_2 , $\text{M}=\text{Co}$, Ni , Mn) ili spinelne strukture (LiM_2O_4 , $\text{M}=\text{Mn}$, Ni) kubično gusto pakovanje kiseonične rešetke obezbeđuje mrežu ivicom povezanih oktaedara prelaznog metala, što čini ove materijale dobrim elektronskim i jonskim provodnicima. Nasuprot njima, LiFePO_4 ima znatno različit raspored katjona: ne postoji kontinualna mreža FeO_6 oktaedara povezanih ivicom koja bi mogla da doprinese elektronskoj provodljivosti, već se divalentni Fe^{2+} joni nalaze u oktaedrima povezanim temenom. Poznato je da se elektronska provodljivost slojevitih i spinelnih elektroda može poboljšati supstitucijom malih količina jona prelaznog metala, na primer delimična supstitucija Co^{3+} jona Mg^{2+} jonima u LiCoO_2 može povećati elektronsku provodljivost za dva reda veličine, ili supstitucija Li^+ Mg^{2+} jonima u spinelu $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ povećava elektronsku provodljivost za nekoliko redova veličine, zbog prisustva katjona mešovite valence $\text{Co}^{4+/3+}$ i $\text{Ti}^{4+/3+}$ [105]. Na prvi pogled u slučaju LiFePO_4 dopiranja viševalentnim katjonima položaja Li ili Fe, kompenzacijom naelektrisanja bi se smanjilo prosečno oksidaciono stanje Fe^{2+} , a ne povećalo, čime bi izostala mešovita valenca $\text{Fe}^{3+/2+}$. Međutim, Chung i drugi [43] su pokazali da je moguće povećati elektronsku provodljivost LiFePO_4 i za šest do osam redova veličine dopiranjem malim količinama supervalentnih katjona (Nb^{5+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , W^{6+}) M(1) položaja (litijumova mesta). Odlična elektronska provodljivost je rezultirala superiornim elektrohemijskim osobinama, sa ostvarenim kapacitetom blizu 90 % od teorijskog. Predložen je dvofazni model po kojem se u zavisnosti od stepena punjenja menja udeo dve faze sa $\text{Fe}^{3+/2+}$ karakterom (jedna sa p tipom provodljivosti i druga sa n tipom provodljivosti). Tako se za litijum deficitarnu fazu sa trovalentnim dopantom M^{3+} predlaže $\text{Li}^+_{1-a-x}\text{M}^{3+}_x(\text{Fe}^{2+}_{1-a+2x}\text{Fe}^{3+}_{a-2x})[\text{PO}_4]$ raspored katjona i naelektrisanja, gde je x količina M^{3+} dopanta na litijumovom položaju, a suma a i x deficit litijuma, pa se naelektrisanje kompenzuje trovalentnim gvožđem i p tipom provodljivosti. Tokom punjenja ćelije kompletna ekstrakcija litijuma iz strukture bi dovela do formiranja divalentnog gvožđa $\text{M}^{3+}_x(\text{Fe}^{2+}_{3x}\text{Fe}^{3+}_{1-3x})[\text{PO}_4]$, elektronski provodne faze. U ovom slučaju dopant se može posmatrati kao intersticijalni katjon donor, koji zauzima inače slobodna M(1) mesta, što rezultuje u provodljivosti n tipa. S obzirom da je sinteza polazila od gvožđe(II) oksalata i alkooksida odgovarajućih dopanata, u sintetisanim uzorcima je registrovano prisustvo malih količina ugljenika (0.5-1.5 %), pa se

spontano nametalo pitanje da li je zapravo taj zaostali ugljenik odgovoran za povećanje provodljivosti. Međutim isti autori su dodatnim merenjima električne provodljivosti na mikro skali odbacili ovu mogućnost, kao i mogućnost postojanja bilo kakve mreže visoke provodljivosti, koja bi ostavljala efekat da je materijal takav po čitavoj zapremini, jer su mikrokontaktne merenja provodljivosti davala slične vrednosti provodljivosti u različitim tačkama, a koje su uporedive sa vrednostima dobijenim merenjima na tabletama [107].

Ponavljajući ove eksperimente Nazar i drugi [45] su pretpostavili da je zapravo *in situ* formirana nanočestična mreža fosfida Fe_2P i/ili gvožđe fosfokarbida $\text{Fe}_{75}\text{P}_{15}\text{C}_{10}$ na granici zrna, koja pravi efikasan električni odvod, odgovorna za povećanu elektronsku provodljivost, a ne mešovita valenca metala. Svoja tvrđenja su potkrepili rezultatima rendgenske difrakcije i transmisione elektronske mikroskopije. Kada se pokušalo dopiranje LiFePO_4 niobijumom, umesto $\text{Li}_{1-x}\text{Nb}_x\text{FePO}_4$ dobijen je $\beta\text{-NbOPO}_4$ i/ili amorfna (Nb, Fe, C, O, P) mreža oko LiFePO_4 čestica [108]. Poboljšane elektrohemijske osobine i provodljivost dobijene su kod prahova dopiranih Mg^{2+} [109], Mo^{6+} [110], Al^{3+} [111] u malim količinama (1-2 at%), a da pri tome rendgenskom difrakcijom nije utvrđeno prisustvo drugih faza (doduše koncentracije su takve da su na pragu osetljivosti metode). Mehanizam ovog fenomena nije objašnjen.

I dalje je ostala dilema da li je i do kog stepena moguće dopiranje katjonima različite valence. Neka teorijska razmatranja su pokazala da je sa energetskog stanovišta dopiranje viševalentnim katjonima (kao što je Mg^{2+} na mestu Li^+ ili Al^{3+} na mestu Fe^{2+}) nepovoljno, što je potpuno suprotno od širokog opsega dopanata koji se mogu rastvoriti u spinelnoj strukturi LiMn_2O_4 [112]. Male povoljne energije su dobijene samo za dopiranje Fe^{2+} M(2) položaja dvovalentnim katjonima (na primer Mg^{2+} i Mn^{2+}) [88]. Ovo je u saglasju sa eksperimentalnim rezultatima dobijenim kod parcijalne i potpune izomorfne zamene gvožđa jonima mangana [23, 113] ili kobalta [114].

Prevlačenje čestica ugljenikom se može postići hemijskim putem dodavanjem neke odgovarajuće organske faze u prekursorsku smešu, a naknadni termički tretman dovodi do *in situ* formiranja ugljenika [67, 115, 95]. Ovako dobijeni kompoziti imaju povećanu provodljivost i bolje elektrohemijske osobine u odnosu na monofazne olivine. Kompoziti sa ugljenikom u kojima je ostvaren intiman kontakt među česticama se mogu dobiti i dodavanjem ugljeničnog materijala prekursoru tako da u procesu sinteze olivina zbog prisustva ugljenika dolazi do ograničenog rasta čestica,

čime se pored dobre izmešanosti postiže i homogenija raspodela veličine čestica [94, 116, 117]. Modifikacija površine LiFePO₄ se može izvršiti i prevlačenjem srebrom iz srebro nitratnog rastvora [118]. Među gore navedenim pristupima u poboljšanju elektronske provodljivosti najuspešniji i najbrojniji su oni koji se odnose na prevlačenje čestica provodnim materijalom. Kako se to može objasniti? Difuzija litijumovog jona, data difuzionim koeficijentom $\tilde{D} = (z_{\text{ion}}q)^{-2}[\sigma_{\text{ion}}\times\sigma_{\text{el}}/(\sigma_{\text{ion}}+\sigma_{\text{el}})]$ [$\partial\mu_{\text{M}}/\partial c_{\text{M}}$] [119], gde se σ_{ion} i σ_{el} odnose na jonsku i elektronsku provodljivost respektivno, se može javiti samo ako su σ_{el} i σ_{ion} različiti od nule. Svi procesi transporta jona i elektrona u elektrodi se javljaju zbog gradijenta koncentracije, odnosno gradijenta hemijskog sastava. Difuzija litijumovih jona je uvek povezana sa transportom elektrona. Mera uzajamnog delovanja kretanja jona i elektrona data je Vagnerovim (Wagner) faktorom W, koji objašnjava kako unutrašnje električno polje koje generišu elektroni može drastično da pojača jonsku migraciju. U prisustvu ugljeničnih prevlaka, procesi na elektrodi će biti ograničeni samo jonskom provodljivosti materijala koja zavisi od Debajeve (Debye) dužine λ . Međutim, s obzirom da λ varira od 10 do 100 nm, za potpuno objašnjenje eksperimentalnih podataka gde su čestice reda veličine pola mikrona, mora se uzeti u obzir i efekat prostornog naboja koji će dovesti do pada napona u okviru čestice i smanjenja međučestičnog otpora i time povećati difuziju litijumovih jona [6]. Drugim rečima, za svako izolatorsko jedinjenje, postoji prag veličine kristalita ispod koga bi se ono moglo koristiti kao elektroda dokle god je moguće obezbediti elektrone efikasnim tehnikama oblaganja. Materijali sa lošijom elektronskom provodljivosti će zahtevati i najmanje veličine čestica, što se oslikava u primeru LiMnPO₄, izostrukturalnim sa LiFePO₄, i trenutne nemogućnosti za iskorišćenjem njegovog teorijskog kapaciteta [6]. Takođe korišćenje čestica male veličine je jedan od načina da se prevaziđe njihovo usitnjavanje koje nastaje tokom fazne transformacije, a koje je primećeno tokom višekratnih naizmeničnih punjenja i pražnjenja [28]. Značajna razlika u anizotropnim faktorima upućuje da je Li_xFePO₄ podložan stvaranju pukotina tokom cikliranja [91].

Posebno treba istaći da je osnov dobijanja LiFePO₄ sa dobrim elektrohemijским osobinama da se obezbedi prisustvo samo Fe²⁺ jona, jer mala količina Fe³⁺ nečistoća značajno smanjuje kapacitete punjenja i pražnjenja. Rendgenska difrakcija, koja inače predstavlja snažno sredstvo za identifikaciju faza, ipak nije dovoljno osetljiva metoda za mali sadržaj Fe³⁺ nečistoća, jer su zabeleženi primeri da na izgled čist uzorak

zapravo u sebi sadrži Fe^{3+} nečistoće koje su ostale "nevidljive" za rendgensko zračenje, verovatno zbog oblika pojavljivanja (amornog ili nanočestičnog), a koje se jasno mogu videti pomoću Mesbauer (Mössbauer) spektroskopije [17] ili analizom magnetnih merenja [66, 120, 121].

1.5.3 Magnetne osobine LiFePO_4

Joni gvožđa u LiFePO_4 se nalaze u oksidacionom stanju Fe^{2+} sa šest elektrona u 3d orbitalama. Zbog uticaja oktaedarskog kristalnog polja redukuje se degeneracija 3d elektronskih stanja i ona se cepaju na tri koja pripadaju t_{2g} stanjima i dva koja pripadaju e_g stanjima. Ovo dovodi do visoko spinske d^6 konfiguracije (slabo kristalno polje), sa 4 elektrona u tri d_{xy} , d_{xz} i d_{yz} (t_{2g}) orbitalama, pri čemu tri elektrona imaju spin na gore, a četvrti je sa spinom na dole, i po jednim elektronom (sa spinom na gore) na svakoj e_g orbitali ($d_{x^2-z^2}$ i d_{z^2}). Ova konfiguracija odgovara ukupnom spinskom momentu $S=2$ [84]. Sa druge strane magnetni joni Fe^{2+} se u okviru olivinske kristalne rešetke LiFePO_4 raspoređuju na takav način da njihov raspored odgovara magnetnoj prostornoj grupi, $Pnma'$, odnosno antiferomagnetnom magnetnom uređenju [122]. Materijal prelazi iz paramagnetnog u antiferomagnetno uređenje na Nelovoj (Neel) temperaturi $T_N = 50 \pm 2$ K. Metodom probe i greške određena je niskotemperaturna spinska struktura i utvrđeno je da ispod Nelove temperature materijal prelazi u kolinearno antiferomagnetno uređenje duž [010] pravca, sa orijentacijom spinova $A^Y = (+ - - +)$ to jest dva spinska vektora paralelna b osi i dva antiparalelna. Fe–O–Fe superizmenske interakcije prouzrokuju nabrane antiferomagnetne ravni normalne na pravac a [84, 122]. Ne postoji direktno ili superizmensko povezivanje između ovih ravni, pa je stoga neophodno da se postuliraju interakcije dugog dometa preko Fe–O–P–O–Fe trostruke izmene [122]. Vrednost magnetnog momenta, dobijena utičnjavanjem magnetne strukture korišćenjem podataka neutronske difrakcije, iznosi $4.19 \mu_B$ što je nešto više od $4 \mu_B$ koliko je teorijsko predviđanje za datu visokospinsku elektronsku konfiguraciju Fe^{2+} jona [84]. Paramagnetni deo krive zavisnosti inverzne susceptibilnosti od temperature pokazuje tipično ponašanje po Kiri-Vajsovom (Curie-Weiss) zakonu $\chi = \frac{C}{T - \theta}$ [123] sa efektivnim magnetnim momentom $\mu_{\text{eff}} = 5.22 \mu_B$ što je blisko teorijskom proračunu $4.90 \mu_B$ koje se dobija kada se samo spinski doprinos uzima u obzir [120]. Ova

odstupanja od teorijskih vrednosti se mogu objasniti doprinosom spin-orbitalnog sprezanja magnetnom momentu [84] ili prisustvom Fe^{3+} jona [120]. Kao što je već ranije spomenuto elektrohemijske osobine prahova LiFePO_4 u mnogome zavise od načina sinteze, što ne mora da se posmatra samo kao nedostatak, već kao mogućnost da se dizajniraju prahovi određenih osobina, ukoliko se uspostavi tačna korelacija načina pripreme uzorka sa njegovim strukturnim i fizičkim osobinama. Takođe je pokazano da je najteže dobiti čiste uzorke bez nečistoća. Magnetna merenja (kombinacija $M(H)$ i $\chi^{-1}(T)$ podataka) su pogodna za kvalitativnu kontrolu LiFePO_4 , jer su osetljiva na magnetne nečistoće (fero i feri) koje su često prisutne u materijalima u količini nedovoljnoj za detekciju pomoću rendgeno-difrakcionih merenja. Pored toga magnetna susceptibilnost omogućuje proveru prirode proizvoda zahvaljujući tome što su dugodometna magnetna uređenja osetljiva na kristaliničnost [32]. Često su ove nečistoće jaki feromagnetici (maghemit $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [124, 66] ili slabi feromagnetici (Fe_2P) [66, 125], koji grade feromagnetne klustere nanometarskih dimenzija, a čija koncentracija i veličina mogu biti određeni magnetnim merenjima. Naime, u tom slučaju krive magnetizacije $M(H)$ predstavljaju superpoziciju dva doprinosa: svojstveni doprinos koji je linearan sa primenjenim magnetnim poljem H i nesvojstveni koji primenom polja saturiše. Zbog toga se kriva magnetizacije može opisati u okviru superparamagnetnog modela:

$$M = \chi_m H + Nn\mu \mathcal{L}\left(\frac{n\mu H}{kT}\right),$$

gde se prvi član odnosi na svojstveni udeo, a drugi član je doprinos feromagnetnih nečistoća opisan Lanževinovom (Langevin) funkcijom $\mathcal{L}(x) = \coth x - 1/x$. N je broj magnetnih klastera, svaki sačinjen od n magnetnih momenata μ . Pri jačim poljima drugi član saturiše do $Nn\mu$, koji se može odrediti kao presek tangente na krivu magnetizacije pri jakim poljima sa $H = 0$ osom [32, 66, 120, 124, 125]. Nagib kriva $M(H)$ pri jakim poljima, kada drugi član saturiše, je mera χ_{int} . Kada se na ovaj način odrede $Nn\mu$ i χ_{int} za više temperatura (do 300K), superparamagnetni model uključuje fitovanje parametra $n\mu$ tako da je moguća reprodukcija svih kriva magnetizacije [125].

1.6 Osobine LiMn_2O_4

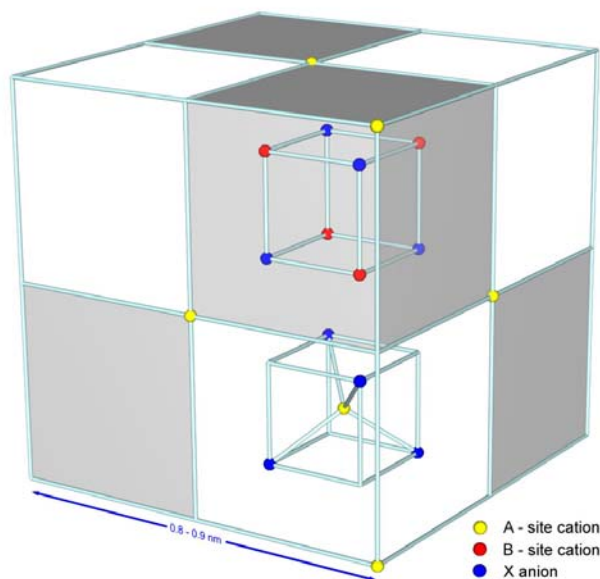
Poslednju deceniju prošlog veka značajan napredak u ovoj oblasti elektrohemije svakako je obeležilo otkriće i razvoj spinelnih katodnih materijala LiMn_2O_4 [7, 9]. O načinima sinteze i elektrohemijskim osobinama čistog spinela i njegovih supstituisanih formi je već dosta pisano kod nas [126, 127], pa će težište pregleda literature biti okrenuto ka strukturnim i magnetnim osobinama LiMn_2O_4 , koje su od značaja za diskusiju rezultata.

1.6.1 Struktura LiMn_2O_4

LiMn_2O_4 je jedinjenje tipa AB_2X_4 . Jedinjenja tipa AB_2X_4 (A i B su katjoni; X je anjon (O, S, Se, Te)) kristališu sa istom strukturom kao i mineral spinel, MgAl_2O_4 , koji je osnovni predstavnik ove grupe. Kristalnu strukturu spinela su nezavisno jedan od drugog odredili Bragg i Nishikawa [128]. Većina spinela pripada kubičnoj prostornoj grupi $Fd\bar{3}m$ ($F^4_{1/d}\bar{3}2/m$; O^7_h ; No. 227 u Internacionalnim tablicama [129]). Međutim, jedinjenja tipa AB_2X_4 mogu iskristalisati i u nekom drugom strukturnom tipu. Tako postoji tetragonalan LiMn_2O_4 dobijen sintezom na visokoj temperaturi, a potom naglo ohlađen, mada se često ova faza dobija u koegzistenciji sa pomenutom kubnom fazom [130, 131, 132].

Površinski centriranu kubičnu elementarnu ćeliju spinela možda je najjednostavnije posmatrati kao skup četiri primitivne tetraedarske ćelije koje su raspoređene kao na slici 7 [128]. Svaka primitivna tetraedarska jedinična ćelija se sastoji od dve molekularne jedinice MgAl_2O_4 i predstavljena je na slici 7 sa dva oktanta. Četiri primitivne jedinične ćelije formiraju jediničnu kubičnu ćeliju spinela, koja se stoga sastoji od $Z = 8$ formulskih jedinica: 32 anjona i 24 katjona.

Anjonska podrešetka je pseudo-kubično (pseudo u smislu skoro) gusto pakovana, mada neki spineli poseduju skoro idealno kubično gusto pakovanu podrešetku. Jedinica ponavljanja konvencionalne jedinične ćelije je dvostruka vrednost anjonske rešetke. Zbog toga su parametri rešetke spinela veliki, na primer kod prirodnog MgAl_2O_4 $a = 8,0898 \text{ \AA}$. Među anjonima postoji 96 šupljina, 64 tetraedarske i 32 oktaedarske, a samo njih 24 zaposedaju katjoni. Od 64 tetraedarskih šupljina 8 ih je zaposednutih katjonima, a preostalih 16 katjona zaposeda polovinu



Slika 7. Primitivna tetragonalna i konvencionalna kubična jedinična ćelija spinela AB_2X_4 . Prikazane su pozicije atoma samo za primitivnu ćeliju [128].

jedna od dve ekvivalentne tačke, sa lokalnim tačkastim simetrijama $\bar{4}3m$ i $\bar{3}m$. Konkretno kod $LiMn_2O_4$, uzimajući $\bar{4}3m$ za koordinatni početak, litijumovi joni zauzimaju tetraedarske $8a$ položaje sa frakcionim koordinatama $[0, 0, 0]$, dok manganovi joni zauzimaju oktaedarske $16d$ položaje sa frakcionim koordinatama $[5/8, 5/8, 5/8]$, dok se kiseonik nalazi u položaju $32e$ čije koordinate zavise od parametra u $[u, u, u]$. U slučaju idealno gustog kubičnog pakovanja parametar u ima vrednost $u = 3/8$ (0,375). Međutim, obično su anjoni u spinelima značajno pomereni iz položaja koji odgovara idealnom gustom kubnom pakovanju. Ova dilatacija prouzrokuje promene u uglovima i dužinama veza, zapremini šupljina i simetriji koordinacionog poliedra.

Kako parametar u dobija veće vrednosti od idealnih, anjoni se udaljavaju od tetraedarski koordinisanih katjona (A katjona) duž $[111]$ pravca, čime se povećava zapremina svake šupljine A-položaja, a oktaedri B-položaja se srazmerno tome smanjuju. Za dati binarni spinel, anjonska podrešetka će se menjajući parametar u širiti ili skupljati sve dok zapremine A- i B- koordinacionih poliedara ne budu odgovarale katjonskim radijusima [128].

Verwey i Heilmann [128] su uveli termine "normalni spinel" i "inverzni spinel". Strukturna formula za binarni spinel sastava $M(1)M(2)_2X_4$ se može napisati:

oktaedarskih šupljina.

Tetraedarski koordinisani katjoni formiraju dijamantnu kubnu podrešetku, sa jedinicom ponavljanja jednakoj parametru rešetke a . Konvencija koja je usvojena je da se tetraedarski katjonski položaji nazivaju A-položajima, a da se oktaedarski položaji katjona obeležavaju kao B-položaji. Koordinacini broj A-položaja je 4, a B-položaja je 6. Za tačku koordinatnog početka jedinične ćelije može se izabrati



gde su: A_{IV} – tetraedarsko i B_{VI} – oktaedarsko mesto, a $M(1)^{p+}$ i $M(2)^{q+}$ manjinski i većinski katjoni, respektivno. Prva zagrada se odnosi na srednju naseljenost A-položaja, dok se druga zagrada odnosi na srednju naseljenost B-položaja. Promenljiva i se naziva parametar inverzije, i on određuje deo A-položaja koji zaposedaju većinski joni. Kod normalnog spinela $i = 0$, za slučajni raspored katjona $i = 2/3$, a za inverzni spinel $i = 1$. Parametar u zavisi pre svega od odnosa radijusa katjona na A- i B- položajima. Parametar rešetke a se menja u zavisnosti od srednjeg radijusa katjona (to jest $0,33r(A) + 0,67r(B)$). Kompletna jedinična ćelija se širi ili skuplja da bi se prilagodila veličini katjona.

Parametar inverzije zavisi od mnogo faktora kao što su temperatura, elektrostatički doprinos energiji rešetke, katjonski radijusi, katjonsko naelektrisanje i efekat kristalnog polja. U slučaju kada je $u > 0,381$ normalni spineli imaju veći elektrostatički potencijal i zato su mnogo stabilniji od inverznih spinela. Verwey-Heilmann princip maksimalnog neutralisanja naelektrisanja kaže da ako neutralizacija naelektrisanja treba da bude oštro lokalizovana oko katjona, tada će katjoni velike valence imati velike koordinacione brojeve, da bi se efikasno neutralisali anjonima u prvoj koordinacionoj ljusci. S druge strane katjoni visoke valence imaju male jonske radijuse, pa će slediti Pauling-ovo pravilo koje kaže da sa povećanjem valence katjona, male razmere i mali koordinacioni brojevi postaju preferentni. Jonski radijusi i efekti naelektrisanja na taj način imaju suprotna delovanja, čija je posledica sklonost spinela ka katjonskoj neuređenosti [128].

Ako je jedan od konstituenata spinela jon prelaznog metala, i taj jon poseduje relativno veliku energiju stabilizacije kristalnog polja, tada će on težiti da zaposedne oktaedarske B- položaje. Skoro svi joni prelaznih metala u spinelima imaju visoku spinsku konfiguraciju. Sc^{3+} , Ti^{4+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} i Zn^{2+} u svojim visoko spinskim konfiguracijama ne poseduju veliku energiju stabilizacije kristalnog polja, te stoga ne preferiraju B-položaje. Najveću energiju stabilizacije kristalnog polja među jonima prelaznih metala imaju Cr^{3+} i Ni^{2+} .

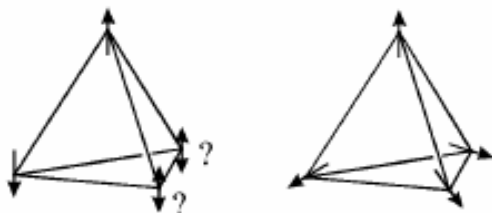
Iz prethodnog se može zaključiti da detaljan raspored jona u spinelnoj strukturi određuju samo tri strukturalna parametra: parametar rešetke a , anjonski parametar u i katjonski parametar inverzije i . Kod oksida a zavisi od srednjeg efektivnog radijusa katjona, bez neke značajnije zavisnosti od rasporeda katjona (i). S druge strane u je

jako zavisno od i . To znači da bi se predvideli anjonski parametri u spinelima, potrebno je prethodno poznavati raspored katjona [128].

Između olivinske i spinelne strukture se može uspostaviti paralela [84]. I spinelna i olivinska struktura odgovaraju strukturnoj formuli AB_2O_4 gde A i B zaposedaju tetraedarske i oktaedarske šupljine, respektivno, u kiseoničnom gustom pakovanju: kubičnom u slučaju spinela i heksagonalnom u slučaju olivina. U slučaju spinela postoje dva tipa katjonske distribucije između kiseoničnih slojeva koje se naizmenično postavljaju normalno na pravac $[111]_{\text{kubni}}$: Oc_3 sloj u kome je $\frac{3}{4}$ oktaedarskih položaja popunjeno i Te_2Oc sloj u kome je popunjeno $\frac{1}{4}$ oktaedarskih položaja i $\frac{2}{8}$ tetraedarskih položaja [84]. Svi MnO_6 oktaedri su međusobno povezani ivicom obezbeđujući trodimenzionalnu mrežu za difuziju litijumovih jona. U slučaju olivina postoji samo jedan tip katjonske distribucije, $TeOc_2$ sloj u kome je popunjeno $\frac{2}{4}$ oktaedarskih i $\frac{1}{8}$ tetraedarskih položaja, koji se ponavlja normalno na $[001]$ heksagonalni pravac. Li i Fe se u olivinu raspoređuju na različit način po oktaedarskim položajima. U okviru jednog $TeOc_2$ sloja Li formira LiO_6 lance oktaedara povezanih ivicom paralelnih sa $[010]$, dok Fe formira oktaedre FeO_6 međusobno odvojene. Kada se sledeći $TeOc_2$ sloj postavi vertikalno na prethodni gradi se sloj oktaedara FeO_6 koji dele teme [84]. To znači da je kretanje litijumovih jona kroz ove dve strukture značajno različito: u spinelnoj strukturi se uspostavlja trodimenzionalna mreža puteva difuzije litijumovih jona, dok je olivinska struktura tunelna, sa jednodimenzionim kanalom za difuziju litijumovih jona.

1.6.2 Magnetne osobine $LiMn_2O_4$

Magnetni Mn^{3+} ($t_{2g}^3 e_g^1$) i Mn^{4+} ($t_{2g}^3 e_g^0$) joni postavljeni u $16d$ položajima spinelne rešetke formiraju magnetnu podrešetku koja se sastoji od trodimenzionalne mreže tetraedara povezanih temenima u kojima su smešteni manganovi joni. Uobičajeni naziv ovakve magnetne podrešetke je "pirohlorna mreža". Takav raspored magnetnih jona dovodi do frustracije spina u slučaju antiferomagnetnih interakcija najbližih suseda, jer četiri momenta na temenima tetraedra se ne mogu poravnati tako da budu istovremeno međusobno antiparalelni (slika 8 levo), pa tendencija susednih momenata da se postave antiferomagnetno ih dovodi do nagnute konformacije kod koje je suma momenata za ceo tetraedar jednaka nuli (slika 8 desno) [133].



Slika 8. Raspored frustriranih spinova (levo) i njihovo kompromisno preuređenje sa nagnutim momentima i uglom od 109° jedan u odnosu na drugi (desno) [133].

Pirochlorna mreža predstavlja specifičnu geometriju, jer je povezanost tetraedara samo preko jednog temena nedovoljna da definiše jedinstvenu spinsku strukturu. Ovo dovodi do sistema sa velikim brojem degenerisanih spinskih konfiguracija najniže energije, što ima za posledicu nemogućnost odabira

jedinstvenog osnovnog stanja. Sa gledišta magnetnih interakcija između dva susedna manganova jona moguće su direktne interakcije ($\text{Mn}^{3+/4+}-\text{Mn}^{3+/4+}$) i superizemske interakcije ($90^\circ \text{Mn}^{3+/4+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{3+/4+}$). Direktne interakcije nastaju preklapanjem t_{2g} orbitala manganovih jona u susednim MnO_6 oktaedrima povezanim ivicom, a kako su t_{2g} orbitale polupopunjene za visoka spinska stanja oba jona, Mn^{3+} i Mn^{4+} , ove interakcije će biti antiferomagnetne. Kako su iznad Vervijevog (Verwey) prelaza manganovi joni Mn^{3+} i Mn^{4+} neuređeni, a na nižim temperaturama ostaju bar delimično neuređeni, sve tri mogućnosti superizemske interakcije ($90^\circ \text{Mn}^{3+/4+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{3+/4+}$) su prisutne. Od njih su samo $\text{Mn}^{4+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ u feromagnetnoj sprezi, dok su ostale interakcije u antiferomagnetnom sprezanju. $90^\circ \text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$ premošćenje čini da e_g orbitale dva susedna manganova jona budu međusobno normalne sa e_g lokalizovanim elektronima što se odražava u poluprovodnom, a ne metalnom, ponašanju na sobnoj temperaturi. Kako je Mn^{3+} Jan-Telerov (Jahn-Teller) jon, Jan-Telerova distorzija u blizini Mn^{3+} jona je dovoljna da uspori kretanje e_g elektrona, ali usrednjena tokom vremena (iznad Vervijeve temperature) ne dovodi do smanjenja simetrije rešetke $Fd\bar{3}m$ prostorne grupe [133].

U literaturi je zabeleženo nekoliko prilično različitih zaključaka o osnovnom stanju magnetnog uređenja. Korišćenjem tehnika nuklearne magnetne rezonance ^7Li nađeno je antiferomagnetno dugodometno uređenje sa Nelovom temperaturom $T_N=40$ K [134]. Merenja neutronske difrakcije su dala nalaze o klusterskom kratkodometnom uređenju ispod 45 K [135], ili dugodometnom antiferomagnetnom uređenju ispod $T_N=65$ K [136], kao i o koegzistenciji dugodometno uređenih spinova i konfiguracije slične spinskom staklu ispod 20 K [137]. AC i DC magnetna merenja su pokazala ponašanje spinskog stakla ispod temperature mržnjenja $T_f=25$ K [138, 139, 140]. Nedavna istraživanja su posvećena korelaciji između uređivanja

naelektrisanja (charge ordering) Mn^{3+} i Mn^{4+} jona osnovnog stanja magnetnog uređenja LiMn_2O_4 [136, 137, 141]. Utvrđeno je da se niskotemperaturna faza $\text{Li}[\text{Mn}^{3+}\text{Mn}^{4+}]$ sastoji od sistematski uređenih nedeformisanih Mn^{4+}O_6 oktaedara i Mn^{3+}O_6 deformisanih jednoosno kolektivnim Jan-Telerovim efektom. Na taj način uređenje lokalne Jan-Telerove distorzije otklanja svojstvenu magnetnu frustraciju i time podržava antiferomagnetno dugodometno uređenje ispod Nelove temperature $T_N = 65 \text{ K}$ [136]. Ispitivanje uticaja kiseoničnih vakancija kod $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-\delta}$ je potvrdilo ove zaključke. S obzirom da svaka kiseonična vakancija stvara dva Mn^{3+} položaja ukupan efekat smanjenja sadržaja kiseonika se ogleda u povećanju odnosa Mn^{3+} jona prema Mn^{4+} jonima. Pokazano je da je u $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-\delta}$ uređivanje Mn^{3+} i Mn^{4+} jona po naelektrisanju u jakoj korelaciji sa dugodometnim antiferomagnetnim uređenjem, pri čemu se sa povećanjem kiseonične nestehiometrije oba fenomena pojačavaju [141].

2. CILJ RADA

Osnovna ideja ovih istraživanja je bila sinteza i karakterizacija najnovijih oksidnih katodnih materijala za litijumske izvore struje. Ova doktorska disertacija je zapravo nastavak istraživanja koja se tiču interkalatnih jedinjenja, započetih u okviru magistarske teze sa spinelima (LiMn_2O_4) [127], na interkalatno jedinjenje tipa olivina (LiFePO_4), to jest namera je bila da se "zaokruže" istraživanja vezana za litijum manganat supstituisan hromom ($\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$), da se sintetiše i ispita nov materijal LiFePO_4 i na kraju da se uporede osobine ovih materijala koje su važne sa stanovišta hemijskih izvora struje.

U uvodnom delu je pokazano da je LiFePO_4 intenzivno ispitivan materijal za upotrebu kao katoda u litijum-jonskoj bateriji i da postoji veliki interes za pronalaženjem načina sinteze koji će imati dobar balans kvaliteta sintetisanog materijala i cene. Ispitivano je više različitih načina sinteze: konvencionalna sinteza pomoću reakcije u čvrstom stanju, ultrazvučna sprej piroliza i sinteza pomoću sonohemijske reakcije i potom su dobijeni rezultati upoređivani. Sinteza pomoću reakcije u čvrstom stanju je do sada dosta korišćena u sintezi olivina i iako je naizgled sve rečeno sa malo ostavljenog prostora za nova istraživanja, ipak je ostalo nepoznato šta se dešava kada se dužina termičkog tretmana znatno skрати (sa 10-24 h [22-25, 26-28, 29, 30] na 3 sata), što bi za posledicu imalo uštedu vremena i energije. S obzirom na prethodno iskustvo u sintezi katodnih materijala ultrazvučnom sprej pirolizom, koja se pokazala kao dobar način dobijanja prahova kontrolisane veličine čestica sfernog oblika, a imajući u vidu da se svi literaturni podaci vezani za ovaj način sinteze LiFePO_4 odnose na osobine prahova dobijenih sprej pirolizom sa naknadnim termičkim tretmanom [76, 77, 78], mi smo želeli da ispitamo osobine prahova dobijenih direktno posle sprej pirolize, bez dodatnog termičkog tretmana. Želeći da damo lični pečat i doprinos razvoju katoda baziranih na litijum gvožđe fosfatu izvršili smo sintezu olivina pomoću sonohemijske reakcije, koja predstavlja potpuno nov način sinteze ovog materijala.

Poznato je da kod interkalatnih jedinjenja postoji jaka korelacija strukture i elektrohemijskih osobina, pa je jedan od ciljeva istraživanja obuhvatao detaljnu strukturnu i mikrostrukturnu analizu sintetisanih prahova. Takođe smo izvršili ispitivanje elektrohemijskih osobina galvanostatskim punjenjem i pražnjenjem

sintetisanih uzoraka, kao i ispitivanje uticaja načina sinteze na morfologiju prahova korišćenjem tehnika elektronske mikroskopije.

Detaljna analiza magnetnih merenja može biti izuzetno važna i moćna tehnika u proučavanju strukture i kristalne građe čistih materijala i njihovih primesa koji sadrže 3d jone. Posebno se ovo odnosi na one materijale čija je primena osetljiva na pomenute parametre. U slučaju LiFePO_4 i LiMn_2O_4 , kao potencijalnih katodnih materijala za litijum jonske baterije, za određivanje strukture, kristalne građe i primesnih materijala, ovakva magnetna proučavanja mogu imati veoma značajnu ulogu. Kako su jonska i elektronska provodljivost veoma osetljive na sve strukturne i mikrostrukturne parametre, na vrstu i količinu primesa, magnetna merenja mogu biti merodavna za neke od ovih parametara koji su teško vidljivi za druge metode, kao što su prostorna klasterizacija i uređenost jona gvožđa (Fe^{2+} i Fe^{3+}) i količina magnetnih primesa. U te svrhe izvršena su magnetna merenja magnetometrom SQUID.

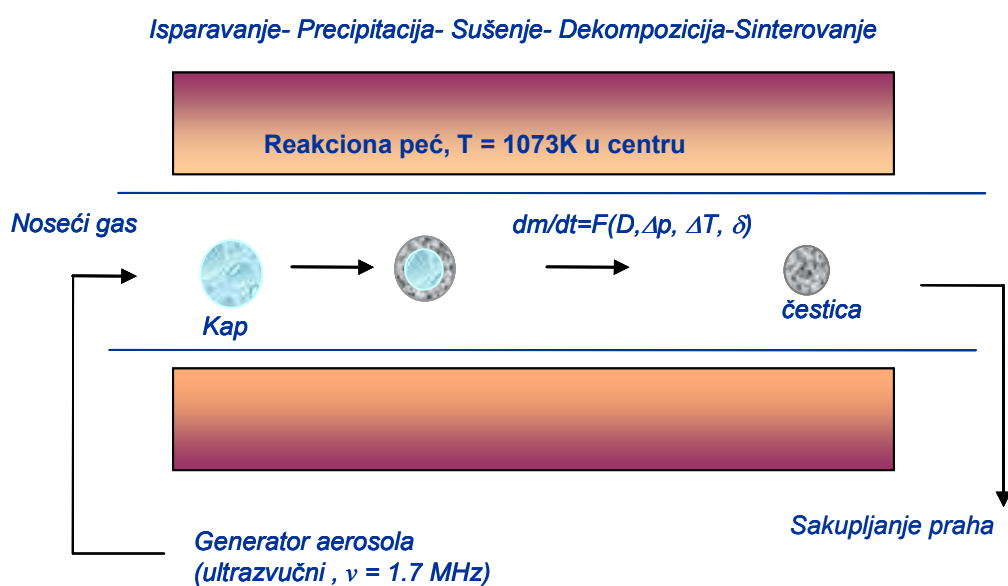
3. EKSPERIMENTALNI DEO

U dobijanju prahova LiFePO_4 i $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ korišćena su tri različita načina sinteze: sinteza pomoću reakcije u čvrstoj fazi, ultrazvučna sprej piroliza i sinteza pomoću sonohemijske reakcije. Sve hemikalije korišćene za sintezu su bile p.a. čistoće. Termički tretmani su rađeni u horizontalnoj cevnoj električnoj peći (Heraeus), a korišćeni gasovi su bili 99.999 % čistoće (Messer), u slučaju kada nije korišćen vazduh. Svaka sinteza praćena je metodom rendgenske difrakcije na polikristalnim uzorcima.

3.1 Ultrazvučna sprej piroliza

Proizvodnja kompleksnih metalnih oksida sa specifičnim električnim, magnetnim, optičkim i superprovodnim osobinama polazi od molekulskih prekursora koje je potrebno transformisati u krajnje proizvode. Razvijen je veliki broj tehnika koje polaze iz rastvora, ali samo su aerosolni procesi uspeli da integrišu precipitaciju, termolizu i sinterovanje u jedan kontinualan proces [142]. Tokom sprej pirolize rastvor se raspršuje u sitne kapi koje se potom uvode u reakcionu zonu i koje tada predstavljaju veliki broj mikro reaktora. U okviru svake kapi dolazi do isparavanja i precipitacije rastvorene supstance unutar kapi, sušenja, razgradnje precipitirane čestice na visokim temperaturama, formiranja mikroporozne čestice definisanog faznog sastava i konačno, sinterovanja mikroporozne čestice u gustu česticu (slika 9). Sprej piroliza omogućuje kompletno održanje stehiometrije na nivou kapi, te je stoga izuzetno pogodna za sintezu mešovitih metalnih oksida [143 – 146]. Osim toga, kontrolom tipa termolitičke reakcije, moguća je sinteza neoksidne keramike [147], metalnih [148] i kompozitnih čestica [149, 150]. S obzirom da se u toku sprej pirolize potpuna transformacija prekursora iz rastvora u prah željenog sastava dešava u jednom kontinualnom koraku, za ostvarivanje procesa sinteze prahova ovom metodom potrebno je poznavati faktore koji diktiraju mehanizam formiranja čestica. Tokom procesa sprej pirolize može doći do sinteze čestica reakcijama u čvrstoj i gasnoj fazi. Dva različita procesa se mogu izdvojiti zavisno od vrste čestica koje se razmenjuju kroz granicu faza čvrsto-gas. Ako se samo gasne vrste kao što su NO , NO_2 , CO_2 , SO_2 , Cl_2 razmenjuju kroz granicu faza, stehiometrija svake čestice ostaje

nepromenjena za vreme reakcije. Na taj način se mogu sintetisati prahovi sa precizno kontrolisanim odnosom elemenata i u većini slučajeva homogenog hemijskog sastava u celoj zapremini čestice. Ako se određena isparljiva jedinjenja javljaju u procesu reakcionog raspršivanja, može doći do njihovog transporta u gasnu fazu, a samim tim i do promene stehiometrije čestice, odnosno promene faznog sastava. Isparljiva komponenta dalje može reagovati u gasnoj fazi i formirati jedinjenje koje može biti isto kao i u samoj polaznoj čestici. Nakon reakcija u gasnoj fazi može doći do kondenzacije nastalog jedinjenja na zidu cevi u peći, kondenzacije na samim česticama sa kojih je došlo do isparavanja ili do homogene nukleacije i formiranja novih čestica [151]. Zahvaljujući velikoj brzini zagrevanja, u čestici se tokom procesa zadržava nivo mešanja jona, atoma ili molekula koji je bio ostvaren u polaznom rastvoru. S obzirom na činjenicu da se često kao polazne komponente koriste pravi rastvori soli čija je homogenost dostignuta na atomskom nivou, to je ovako visoku homogenost moguće zadržati i u prahu, bez obzira na razliku rastvorljivosti polaznih jedinjenja. Prednost ove u odnosu na druge metode sinteze je i u tome da se svaka kap, pa samim tim i svaka čestica proizišla iz te kapi, podvrgava razlaganju pod istim reakcionim uslovima: brzini prolaska kroz peć, temperaturi, vremenu zadržavanja u peći, uticaju atmosfere, pritisku itd. S obzirom da rastvor direktno prelazi u prah zahtevanog faznog sastava, veličine i oblika čestica, često nisu potrebni naknadni koraci kalcinacije i mlevenja.



Slika 9. Šematski prikaz aparature za sintezu ultrazvučnom sprej pirolizom.

Kao prekursori mogu se koristiti pravi rastvori, koloidne disperzije, emulzije i solovi. Vodeni rastvori se najčešće koriste zbog lakog rukovanja, bezbedni su, nisu skupi i širok je dijapazon metalnih soli koje su rastvorne u vodi. Rastvorljiva supstanca mora da poseduje visoku rastvorljivost da bi se povećao prinos praha. Alkoholni i organski rastvori su takođe interesantni za sintezu neorganskih materijala iz metalnih organika koji doživljavaju geliranje i polimerizaciju kao i za sintezu prahova neoksidnih keramika. Metalni hloridi i oksihloridi u odnosu na druge metalne soli imaju najveću rastvorljivost u vodi, ali korozivna priroda gasnih produkata i štetni uticaj zaostalog hlora na sinterovanje keramike, smanjuje privlačnost ovih soli za primenu u sintezi keramičkih prahova. I druge metalne soli rastvorne u vodi kao što su nitrati, acetati i sulfati takođe mogu da unesu nečistoće koje mogu uticati na osobine sintetisanog materijala. Fizičko-hemijske osobine prekursora imaju jak uticaj na karakteristike praha koji se formira tokom sprej pirolize. Za razliku od većine procesa precipitacije gde se metalni joni talože kao slabo rastvorljive soli (hidroksidi, oksalati, karbonati), rastvorene soli u toku sprej pirolize precipitiraju za vreme procesa isparavanja. Rastvorljivost soli i stepen njihovog presićenja utiču na to da li će puna (čvrsta) ili šuplja čestica biti formirana za vreme procesa isparavanja [152]. Na morfologiju čestica utiču permeabilnost i termičke karakteristike soli metala u uslovima kada je prekoračena temperatura ključanja rastvarača. Na primer, termoplastične soli se češće naduvavaju, dok se nepermeabilne čvrste čestice lome u sitnije fragmente. Termičke osobine precipitiranih polaznih jedinjenja takođe utiču na oblik čestica.

Različite tehnike raspršivanja se koriste za formiranje aerosola: pneumatska, ultrazvučna i elektrostatička. Ovi raspršivači se razlikuju po veličini kapi koje formiraju, brzini raspršivanja i brzini kapi na izlazu iz raspršivača. Brzina kapi na izlazu iz raspršivača je bitna, jer ona određuje brzinu zagrevanja i vreme zadržavanja kapi u procesu sprej pirolize. Ultrazvučni raspršivači lako proizvode kapi veličine 2-4 μm , ali je brzina atomizacije limitirana na manje od 2 cm^3/min [142]. Upravo zbog toga se ultrazvučna sprej piroliza ne koristi u industrijske svrhe. Međutim, s obzirom da je princip sprej pirolize jedna kap - jedna čestica, a da se ultrazvučnim raspršivačem dobijaju male kapi, ultrazvučnom sprej pirolizom je moguća sinteza prahova nanometarske skale. Direktna proizvodnja prahova ultrazvučnom sprej pirolizom zahteva kontrolu formiranja kapi, koagulacije, isparavanja kao i procese

precipitacije i razlaganja. Konačna veličina oksidne čestice se može aproksimirati [142] (uz pretpostavku da je koncentracija rastvorene supstance konstantna C_s):

$$D_p = D_o (C_o \rho_{\text{prekursor}} W / C_s \rho_{\text{oksid}})^{1/3}$$

gde su D_o – početna veličina kapi, C_o – početna koncentracija rastvora, $\rho_{\text{prekursor}}$ – teorijska gustina prekursora, ρ_{oksid} – teorijska gustina oksida, W – prinos oksida iz polaznog jedinjenja. Veličina kapi D_o dobijenih ultrazvučnim raspršivačem se može kontrolisati frekvencijom raspršivača ili površinskim naponom rastvora, a može se izračunati po empirijskoj jednačini Langa [153]:

$$D_o = 0,34 (8\pi\gamma/\rho f^2)^{1/3}$$

gde je ρ gustina rastvora, f – frekvencija raspršivača, γ – površinski napon rastvora.

Moguća su dva načina precipitacije: zapreminska i površinska precipitacija. Kada je koncentracija rastvorka u centru kapi veća ili jednaka ravnotežnoj saturaciji rastvorka pri temperaturi kapi, tada nukleusi na površini katalizuju precipitaciju kroz kap i tada se radi o zapreminskoj precipitaciji. A kada je koncentracija rastvorka u centru kapi manja od ravnotežne saturacije rastvorka pri temperaturi kapi, precipitacija se javlja samo u delu kapi gde je koncentracija veća od ravnotežne saturacije, pa to predstavlja površinsku precipitaciju. Zapreminska precipitacija u osnovi vodi ka formiranju punih sfera, dok površinska precipitacija vodi ka formiranju šupljih sfera. Za dobijanje punih čestica iz rastvora soli, pretpostavljaju se sledeće osobine rastvorenih supstanci i uslovi pod kojima treba voditi proces sprej pirolize [142, 154]:

- Neophodno je koristiti rastvorne supstance koje imaju veliku razliku između kritičnog presićenja i ravnotežnog zasićenja, da bi se zadovoljio kriterijum zapreminske precipitacije.
- Supstanca koja se rastvara treba da poseduje visoku rastvorljivost i pozitivan temperaturni koeficijent rastvorljivosti.
- Precipitat ne sme da pokazuje termoplastična svojstva ili da se topi tokom termolize.
- Preporučuju se ultrazvučni raspršivači za dobijanje aerosola male veličine kapi, male brzine kretanja i male brzine isparavanja rastvarača tokom faze isparavanja.

Sprej pirolizom se mogu dobiti šuplje ili porozne čestice koje se mogu koristiti za termalnu izolaciju ili kao nosači katalizatora. U zavisnosti od koncentracionog

gradijenta na početku precipitacije mogu se dobiti različite debljine precipitacionih ljuski. Ako precipitaciona kora ima dovoljnu permeabilnost za uklanjanje preostalog rastvarača, tada se ljuska može sačuvati i tako se mogu dobiti šuplje čestice. Porozni materijali kod kojih odsustvuje gusta površina se mogu formirati primenom uslova totalno drugačijih od uslova potrebnih za dobijanje punih čestica, kao što bi bilo korišćenje termoplastičnih metalnih soli ili soli niskih temperatura topljenja. Veliki broj nitrata se topi pre raspadanja kao $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Ako se metalni nitrat topi pre nego što je rastvarač potpuno uklonjen, rastop soli će inhibirati uklanjanje zarobljenog rastvarača, i to je razlog nastanka poroznih ili čestica nepravilnog oblika [142].

Ultrazvučna sprej piroliza je korišćena u sintezi LiFePO_4 [76-78, 109, 155] i LiMn_2O_4 , kako čistog [132, 156 - 158] tako i nekih njegovih supstituisanih formi u kojima je deo mangana menjan kobaltom, aluminijumom, niklom ili hromom [139, 140, 159 - 161]. Variranjem polaznih supstanci dobijeno je da nitrati daju pune čestice hrapave površine, dok sinteza iz rastvora acetata daje glatke, šuplje sfere [162]. Za sintezu olivina korišćeni su prekursorski rastvori koji su se sastojali od metalnih nitrata, fosforne kiseline i određene količine šećera kao redukcionog sredstva [76, 77].

3.2 Sonohemijaska sinteza

Sonohemijaska reakcija je hemijska reakcija koja je indukovana ili katalizovana primenom snažnog ultrazvučnog polja. Hemijski efekti ultrazvuka na materijal ne nastaju iz direktnih interakcija sa molekulskim vrstama, već sonohemija proizilazi iz akustične kavitacije, što znači stvaranje, rast i raspad gasnog procepa (mehura) u tečnosti. Diskretni bleskovi svetlosti su takođe povezani sa kolapsom ovih mikromehurova, fenomenom koji je poznat kao sonoluminescencija [163]. Mehur nastao ultrazvučnim ozračivanjem kontinualno apsorbuje energiju iz naizmeničnih ciklusa kompresije i ekspanzije zvučnog talasa. Proces rasta mehura, koji traje nekoliko desetina mikrosekundi, je praćen iznenadnim kolapsom (implozijom) mehura u prostoru za nekoliko mikrosekundi. Kritična veličina do koje može da naraste mehur zavisi od frekvencije korišćenog ultrazvuka. Na primer, korišćenjem ultrazvuka frekvencije 20 kHz kritična veličina mehura je približno 150 mikrona u prečniku [164]. Široko rasprostranjena teorija "vrelih tačaka" predviđa da tokom kolapsa mehura ne postoji dovoljno vremena za transfer mase i toplote između

unutrašnjosti mehura i okružujuće tečnosti. Zbog toga skoro adijabatski kolaps mehurova u rastvoru rezultuje u stvaranju malih lokalizovanih regiona sa ekstremno visokom temperaturom i pritiskom, takozvane vrele tačke. Ove vrele tačke imaju temperaturu od približno 5000 °C, pritisak od oko 1000 atm i brzine grejanja i hlađenja preko 10^{10} K/s. Kavitacija usled toga može da stvori vanredne fizičke i hemijske uslove u inače hladnoj tečnosti. Ultrazvučno ozračivanje se po trajanju, pritisku i energiji po molekulu razlikuje od tradicionalnih izvora energije potrebnih za nastajanje hemijske reakcije (kao što su toplota, svetlost i jonizaciono zračenje) [165]. Intenzitet kolapsa mehura, a time i priroda sonohemijske reakcije se može prilagoditi menjanjem frekvencije i intenziteta ultrazvuka, ambijentalne temperature, statičkim pritiskom, izborom tečnosti i ambijentalnog gasa. Za razliku od hemijske reakcije, brzina sonohemijske reakcija se smanjuje sa temperaturom. Sonohemijska reakcija ne zavisi mnogo od frekvencije ultrazvuka, što je takođe u suprotnosti sa hemijskim reakcijama indukovanim svetlošću. Osnovni uticaj frekvencije je promena kritične veličine mehura pre implozije, što ne menja značajno sam proces kavitacije. Takođe je značajna vrsta ambijetalnog gasa koji je rastvoren u tečnosti: kada se koristi gas koji slabije provodi toplotu, kao na primer ksenon, u toku implozije, gas zadržava razvijenu toplotu i dostiže se visoka temperatura, dok toplotno provodan gas, kao što je helijum, može prekinuti sonohemijsku reakciju. Dinamika kavitacije i implozije mehura jako zavisi od oblika materijala, to jest od toga da li su u pitanju tečnosti, razgranatne čvrste površine u tečnosti ili male čvrste čestice u tečnosti. Sonohemija tečnosti uglavnom zavisi od fizičkih efekata brzog grejanja i hlađenja usled kavitacije. Na primer, ozračivanjem vode ultrazvučnim talasima dolazi do raspada molekula vode na izuzetno reaktivne atome vodonika ($\cdot\text{H}$) i hidroksil radikale ($\text{OH}\cdot$). Tokom brzog hlađenja vodonikovi atomi i hidroksilni radikali se rekombinuju u vodonik peroksid i molekularni vodonik. Ako se dodaju još neke komponente vodi, javlja se niz sekundarnih reakcija kao što je degradacija organskih komponenti i oksidacija ili redukcija neorganskih jedinjenja [163]. Sonohemija čvrstih površina u tečnosti zavisi od dinamike implozije. Kada se kavitacija javi u tečnosti blizu čvrste površine, implozija mehurova se razlikuje od simetričnih, sfernih implozija koje se mogu primetiti u isključivo tečnim sistemima. Prisustvo čvrste površine menja pritisak ultrazvučnog polja, što rezultuje u asimetričnoj imploziji čime se generiše mlaz tečnosti usmeren prema površini sa brzinom od 400 km/h (slika 10) [163].



Slika 10. Fotomikrografija mehura u toku implozije u blizini čvrste površine [163].

do međučestičnog topljenja i formiranja vratova između dve čestice, i konačno aglomeracije polaznog praha [164]. Postoje tri regije u kojima sonohemijaska reakcija može da se odigra: jezgro vrele tačke, omotač vrele tačke i deo rastvora koji ima ambijetalnu temperaturu, a u koji su difundovale reaktivne vrste nastale u jezgru i omotaču vrele tačke.

Sonohemijaska sinteza je korišćena za sintezu ili optimizaciju nekih katodnih materijala, na primer olovo oksidnih nanočestica za olovne baterije [167], ili $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ za litijum jonske baterije [168]. Inače sonohemijaska sinteza $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ je lep primer kako se sonohemijaskim tretmanom može povećati hemijska aktivnost i smanjiti vreme hemijske reakcije. Naime, konvencionalni način sinteze $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ koji se koristi od 1965. godine je refluks metoda, koja podrazumeva višečasovno (48 h) ključanje V_2O_5 u vodenom rastvoru fosforne kiseline, dok se polazeći od istih reaktanata reakcija u sonohemijaskom reakcionom sudu završava za 15 minuta [168]. Prevlačenje čestica spinelnog LiMn_2O_4 slojem magnezijum oksida, rađeno pomoću sonohemije, je dalo materijal koji je prilikom cikliranja na povišenim temperaturama dao poboljšane elektrohemijske osobine u odnosu na čist spinel [169]. Prema našim saznanjima sinteza litijum gvožđe fosfata do sada nije rađena pomoću sonohemijske reakcije. Postoje rezultati o sintezi gvožđe(III) fosfata korišćenjem ultrazvučnih talasa frekvencije 200 kHz i snage 200 W, koji dodatnim termičkim tretmanom na temperaturama od 350-700 °C daju amorfne ili kristalne prahove [170].

Ovaj mlaz zajedno sa udarnim talasom nastalim usled implozije nagriza čvrste površine, otklanjajući nereaktivan sloj, a u prisustvu visoke temperature i pritiska se povećava njihova reaktivnost [166]. Čvrste čestice koje su po veličini manje od prečnika mehura ne mogu da uzrokuju pojavu mikromlaza, ali udarni talas nastao implozijom mehura dovodi do sudara između čestica velikim silama, pri čemu dolazi

3.3 Sinteza LiFePO₄

Polazne hemikalije za sintezu LiFePO₄ pomoću reakcije u čvrstoj fazi su bile litijum karbonat Li₂CO₃ (Merck), gvožđe(II) sulfat FeSO₄·7H₂O (Fluka) i diamonijum hidrogenfosfat (NH₄)₂HPO₄ (Merck). Stehiometrijske količine polaznih supstanci su dobro izmešane u ahatnom avanu i ispresovane u tabletu, koja je potom termički tretirana tri sata na 800 °C u atmosferi argona. Pošto je utvrđeno prisustvo Fe³⁺ vrsta (verovatno zbog prisustva male količine kiseonika u porama uzorka i u argonu), tableta je smrvljena i potom je prah ponovo termički tretiran, ali ovoga puta na 700 °C, nekoliko minuta u redukcionoj atmosferi (75% argon i 25% vodonik). U daljem tekstu ovaj uzorak je označen kao LFP- SS.

Početni rastvor za sintezu LiFePO₄ ultrazvučnom sprej pirolizom se sastojao od vodenog rastvora litijum nitrata LiNO₃ i FeSO₄·7H₂O pomešanih u molskom odnosu 1:1 u koji su potom dodate fosforna kiselina H₃PO₄ i saharoza kao izvori fosfata i ugljenika, respektivno. Raspršivanje prekursorskog rastvora je rađeno pomoću ultrazvučnog raspršivača ("Profi Sonic", Prizma, Kragujevac) frekvencije 1,7 MHz. Pri ovoj frekvenciji ultrazvuka veličina kapi iznosi oko 2,13 μm. Stvoreni aerosol se potom strujom nosećeg gasa uvodi u reakcionu peć. Noseći gas je bio argon, sa protokom od 20 l/h. Efektivna dužina zagrevanja u reakcionoj cevi je iznosila 0,6 m sa maksimumom temperature od 800 °C u centru peći. Ako se pretpostavi da su brzina nosećeg gasa i brzina kapi/čestice iste, tada je vreme zadržavanja kapi/čestice u peći 97 s, a u zoni maksimalne temperature oko 9 s. Brzina zagrevanja kapi/čestice je iznosila 15°C/s. Nakon prolaska kroz reakcionu zonu, rezultujući prah je sakupljan na izlazu iz cevi. Ovako dobijen prah je dalje ispitivan bez dodatnog termičkog tretmana, a u tekstu koji sledi imaće notaciju LFP- SP.

LiFePO₄ je takođe sintetisan pomoću sonohemijske reakcije. Kako je ovo nov način sinteze litijum gvožđe fosfata tipa olivina veliki broj eksperimenata je urađen dok se nisu našli optimalni uslovi sinteze. Sonohemijska reakcija je rađena u sonohemijskom reakcionom sudu snabdevenom otvorima sa strane kroz koji je upuštan ambijetalni gas (slika 11). Reakciona smeša se sastojala od 25 ml 0.2M vodenog rastvora FeSO₄·7H₂O ("Fluka"), 0.6605g Li₃PO₄ (laboratorijski sintetisan taložnom reakcijom LiNO₃ i (NH₄)₂HPO₄ sa dodatkom NH₄OH). U nekim slučajevima je u ovu smešu dodavano 30 ml 1% vodenog rastvora polivinil alkohola

(M = 72 000, "Merck"), čija je uloga bila da u daljem termičkom tretmanu uzoraka obezbedi prisustvo ugljenika. Takođe je probano dopiranje magnezijumom kada je u početnu smešu dodata odgovarajuća količina $Mg(OH)_2$ i H_3PO_4 koja zadovoljava stehiometriju $Li_{0.99}Mg_{0.01}FePO_4$.

Početna smeša je ultrazvučno tretirana uranjanjem sonde sonikatora Vibracell sonicator VCX 750 ("Sonics & Materials Inc.") 1 sat na frekvenciji od 20 kHz. Ovaj sonikator radi u pulsnom režimu i snabdeven je programatorom koji omogućuje programiranje dužine ultrazvučnog pulsa i pulsa relaksacije, vreme ultrazvučnog tretmana, maksimalnu temperaturu u reakcionom sudu i snagu. Tokom ultrazvučnog tretmana redukcionni gas koji se sastojao iz 75% argona i 25% vodonika je upuštan u reakcioni sud. Rezultujući prah je, pošto je dobro ispran u izopropanolu i sušen pod vakuumom na temperaturi



Slika 11. Vibracell sonicator VCX 750 sa reakcionim sudom koji je korišćen za sintezu pomoću sonohemijske reakcije.

od 120 °C, termički tretiran 1.5 h u opsegu temperatura od 500-700 °C, u atmosferi argona i vodonika u različitim proporcijama, $Ar/H_2 = 3/1$ i $Ar/H_2 = 95/5$. Na taj način su dobijeni prahovi bez ugljenika tretirani na 500, 600 i 700 °C sa oznakama SH_500, SH_600 i SH_700, prahovi sa ugljenikom tretirani na 600 i 700 °C sa oznakama SH_C_600 i SH_C_700 i prah sa ugljenikom i magnezijumom tretiran na 600 °C sa oznakom SH_C_Mg_600.

3.4 Sinteza $LiCr_xMn_{2-x}O_4$

Prah $LiCr_xMn_{2-x}O_4$ je sintetisan ultrazvučnom sprej pirolizom iz vodenog rastvora nitrata, u kojem je odnos katjona bio $Li : Cr : Mn = 1:0,175:1,825$, ukupne koncentracije katjona $0,94 \text{ mol/dm}^3$. Strujom vazduha, sa protokom od 30 l/h aerosol je uvođen u peć sa maksimumom temperature 800 °C u centru peći. Proračunato

vreme zadržavanja kapi/čestice u peći iznosi 65 s, a u zoni maksimalne temperature oko 6 s. Brzina zagrevanja kapi/čestice je iznosila 15 °C/s.

3.5 Rendgenska difrakcija

Rendgenska difrakcija je nezamenljiva i pouzdana metoda za faznu identifikaciju sintetisanih uzoraka, pogotovo u slučajevima kada su u pitanju novi materijali i novi načini sinteze. Na dobijenim uzorcima je, na sobnoj temperaturi, izvršeno rendgenodifrakciono merenje na prahu pomoću difraktometra "Philips PW 1050". Korišćeno je Cu-K $\alpha_{1,2}$ zračenje (Cu-K α_{β} je eliminisano Ni filterom). Merenja su rađena u 2 θ opsegu 10-120°, sa korakom od 0,02° i ekspozicijom 10 s. Dobijeni difraktogrami su korišćeni za praćenje sinteze (kada je smanjen 2 θ opseg i dužina ekspozicije) i utačnjavanje strukture. Utačnjavanje strukture je bazirano na Rietveld-ovoj punoprofilnoj metodi [171], a pomoću programa Koalariet koji je, za razliku od do sada već standardnih programa zasnovanih na Rietveldovoj metodi, koncipiran na fundamentalnom parametarskom pristupu generisanja difrakcionih maksimuma iz instrumentalnih i mikrostrukturnih parametara. Zbog toga je ovaj program pogodan za uzorke kod kojih su značajni parametri kristalne građe (veličina kristalita, defekti i mikronaprezanja) [172].

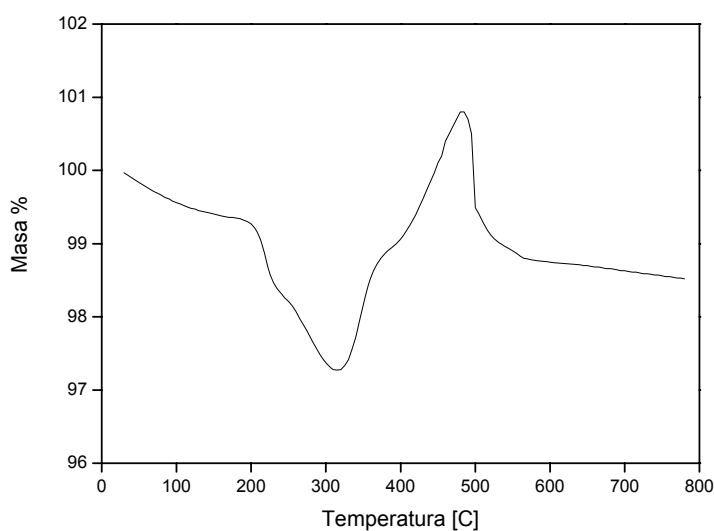
3.6 Skenirajuća i transmisiona elektronska mikroskopija

Morfologija čestica sintetisanih prahova je ispitana skenirajućom elektronskom mikroskopijom. Merenja su rađena na uređaju "JEOL JSM-6460 LV". Detaljnija analiza morfologije čestica praha je urađena pomoću transmisiona elektronske mikroskopije, korišćenjem uređaja "JEOL JEM 2000 FX" sa naponom ubrzanja od 200 keV. Čestice su ultrazvučno dispergovane u acetonu, a potom nanesene na transparentnu ugljeničnu foliju sa ojačavajućom mrežom od bakra.

3.7 Termalna analiza

Termalna analiza uzoraka je rađena na simultanom DSC-TGA uređaju "SDT 2960 TA Instruments", a u cilju određivanja udela ugljenika u kompozitnim

prahovima. Količina ugljenika se može proceniti grejanjem uzorka u atmosferi kiseonika[53]. Naime, zagrevanje LiFePO_4 u oksidnoj atmosferi dovodi do oksidacije Fe^{2+} jona u Fe^{3+} jon, po reakciji $6\text{LiFePO}_4 + 2\text{O}_2 = 2\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, što se na termogravimetrijskom dijagramu ogleda u povećanju mase za 5.1 %. Kada se u prahu pored LiFePO_4 nalazi i ugljenik tada simultano sa reakcijom oksidacije Fe^{2+} teče i reakcija oksidacije ugljenika $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$, koja se ogleda u padu mase za procenat sadržaja ugljenika. Imajući u vidu ova dva procesa može se iz ukupne promene mase uzorka pre i posle oksidacije proceniti sadržaj ugljenika u uzorku, na taj način što se od izračunate teorijske vrednosti porasta mase u slučaju čistog LiFePO_4 (5.1 %) oduzme dobijena vrednost promene mase računata posle i pre odgrevanja (slika 12).



Slika 12. TGA dijagram dobijen zagrevanjem u atmosferi kiseonika kompozitnog praha LiFePO_4/C sintetisanog pomoću sonohemijske reakcije i naknadno termički tretiran na 600 °C.

3.8 Elektrohemijaska merenja

Galvanostatsko punjenje i pražnjenje je rađeno u cilju ispitivanja elektrohemijske interkalacije i deinterkalacije litijuma. Galvanostatsko cikliranje je rađeno u dvoelektrodnoj ćeliji ispunjenoj argonom. Radna elektroda je bila kompozitna elektroda koja se sastojala od sintetisanog materijala, ugljenično crnog i poliviniliden fluorida (PVDF) pomešanih u odgovarajućem odnosu, a potom je ova smeša pomoću N-metil-2-pirolidona pretvorena u pastu. Pošto se nanese na platinsku foliju pasta se suši pod vakumom na 120 °C. Pomoćna elektroda je bila litijumska folija, a elektrolit je bio rastvor LiClO_4 (p.a., Chemmetall GmbH) u propilen karbonatu (p.a., Honeywell). LiFePO_4 elektrode su napravljene sa masenim odnosom

aktivnog materijala, ugljeničnog crnog i PVDF-a 75:20:5, dok je za $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ taj odnos iznosio 85:10:5. Punjenje i pražnjenje LiFePO_4 materijala je rađeno u opsegu napona 2.7 – 4.1 V, konstantnom strujom različitih gustina 59.7, 28.3 i 17.8 mA/g, što približno odgovara C/3, C/6 i C/10 brzinama, respektivno. Punjenje i pražnjenje $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ je rađeno u naponskom opsegu 3.40– 4.35 V gustom struje od 25.16 mAh/g što grubo odgovara C/6. Brzina 1C odgovara struji gustine od 170 mA/g i 148 mA/g za LiFePO_4 i $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$, respektivno, a to je upravo ona gustina struje koja je dovoljna da se u idealnom slučaju pražnjenje završi za jedan sat. Merenja su rađena korišćenjem višekanalnog automatskog ciklatora Arbin BT-2042.

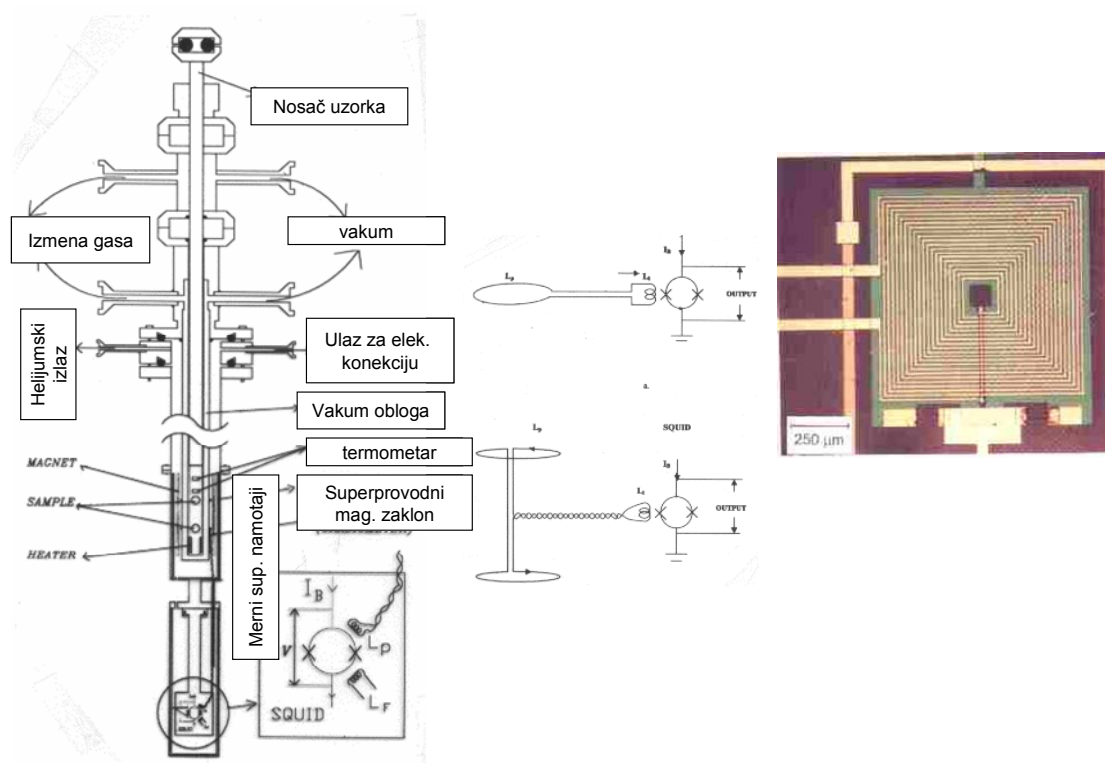
3.9 Merenje električne provodljivosti

Za potrebe merenja električne provodljivosti materijala pripremljene su tablete prečnika od oko 0.8 cm i debljine 0.17 cm presovanjem u kalupu pod pritiskom od 3 t/cm², pri čemu je na obe strane tablete nanescena srebrna pasta. Provodljivost je merena na Wayne Kerr Universal Bridge B 224 na 1 kHz, a u opsegu temperatura od sobne do 363 K.

3.10 Merenje magnetnih osobina magnetometrom SQUID

Magnetna svojstva predstavljaju univerzalna fundamentalna svojstva materije i zato magnetne karakteristike daju važnu informaciju o njenoj mikroskopskoj građi. Zato je precizno određivanje ovih karakteristika u mnogim istraživačkim disciplinama od neobične važnosti. Među mnogobrojnim metodama magnetometrije poslednjih godina najveći razvoj doživela je SQUID-magnetometrija u čijoj osnovi leži efekat slabe superprovodnosti u superprovodnim kvantnim interferencionim kolima SQUID-ovima (Superconductive QUantum Interference Devices). U prvom redu to je vezano za rekordno visoku osetljivost metode koja dostiže 10^{-14} T kao i na interesantno svojstvo da ova osetljivost ne zavisi od nivoa signala na čijoj se pozadini (fonu) izvodi merenje. Ova osobina metode omogućava registrovanje malih promena magnetizacije na pozadini (fonu) njene velike statičke veličine. Blagodareći visokoj osetljivosti ova metoda je našla primenu ne samo u tradicionalnom fizičkom eksperimentu, već i u mnogim drugim naukama uključujući biomedicinu, geofiziku i dr. Ovaj metod ipak najveću perspektivu ima u izučavanju magnetnih karakteristika

materijala koji sadrže zanemarljivu količinu magnetnih primesa i pri merenju mikrogramskih uzoraka. Princip rada SQUID-a je relativno komplikovan i ovde ćemo samo grubo, ne ulazeći u detalje, dati sliku njegovog funkcionisanja. U svetu superprovodnika poznati Džozefsonov spoj (to je veoma tanak izolatorski ili poluprovodnički sloj postavljen između dva superprovodnika) je srce SQUID-tehnologije. SQUID je u osnovi superprovodni krug presečen sa jednim (rf SQUID) ili dva (dc SQUID) Džozefsonova sloja (slika 13). Napon između superprovodnih oblasti ovog spoja veoma zavisi od primenjenog magnetnog polja te je ova osobina iskorišćena da se na osnovu njega naprave veoma precizni senzori za merenje pomenutog polja. Magnetna merenja su rađena na komercijalnom magnetometru Quantum Design MPMS XL-5, čiji se rad zasniva na ovakvom SQUID senzoru. Merenja su obuhvatala temperatursku zavisnost DC magnetizacije (susceptibilnosti), AC magnetne susceptibilnosti, kao i izotermska merenja magnetizacije u odnosu na polje na određenim temperaturama (magnetni histerezis).

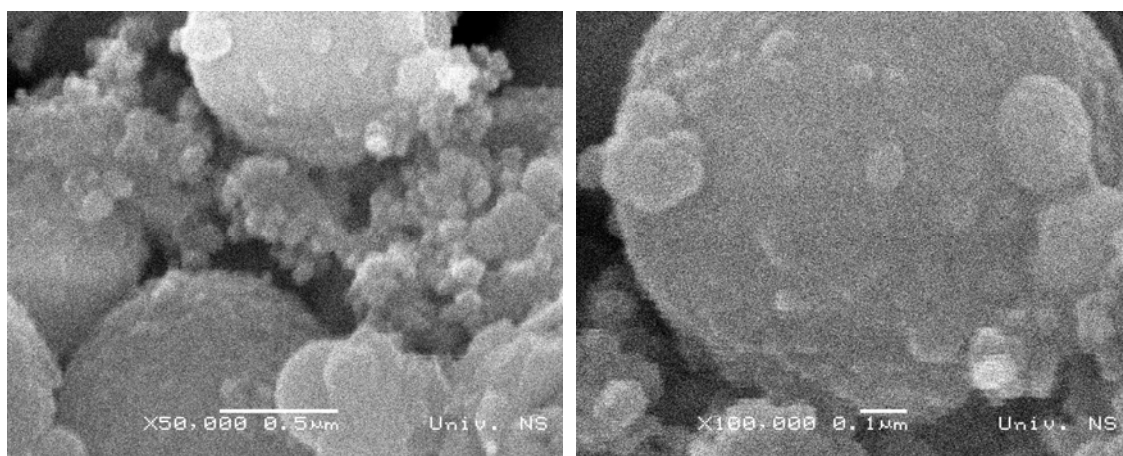
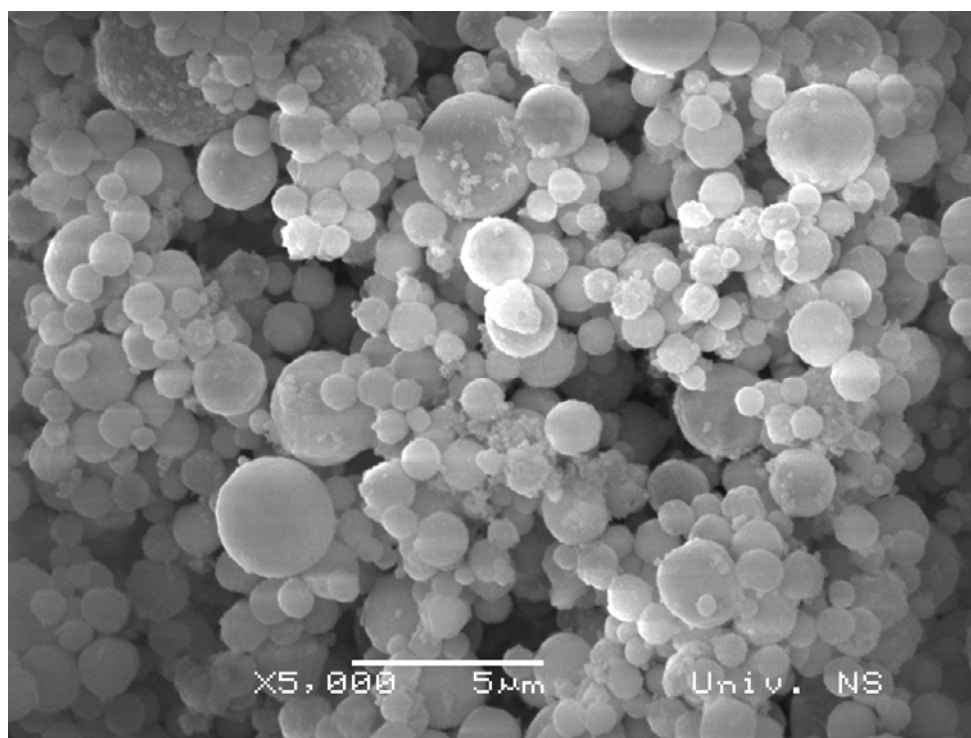


Slika 13. Princip rada SQUID magnetometra.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

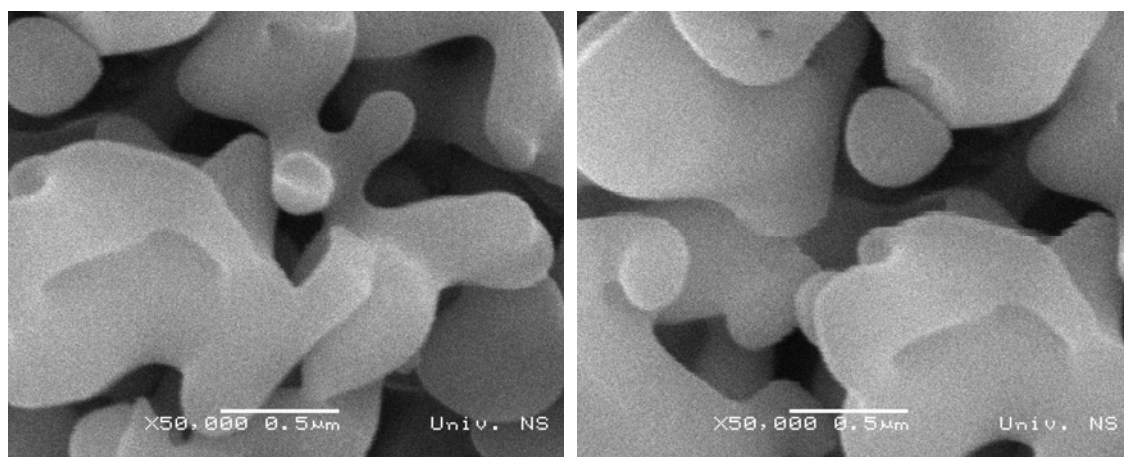
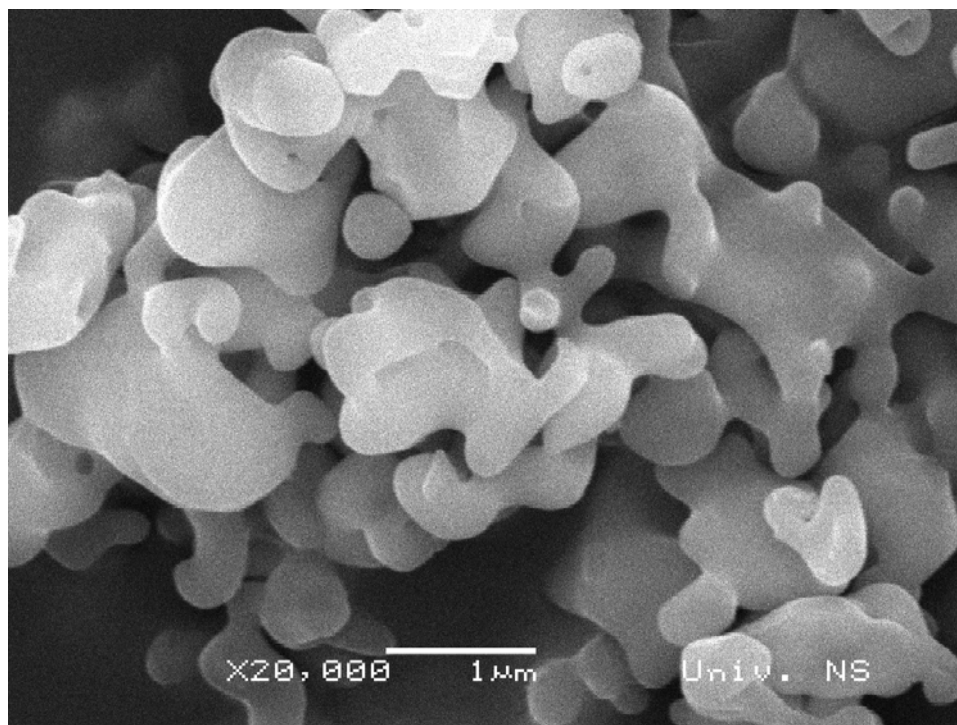
4.1 Skenirajuća i transmisiona elektronska mikroskopija

U ovom delu su prikazani rezultati dobijeni skenirajućom elektronskom mikroskopijom prahova LiFePO_4 sintetisanih različitim načinima: sintezom pomoću reakcije u čvrstom stanju, ultrazvučnom sprej pirolizom i sintezom pomoću sonoheмиjske reakcije.



Slika 14. SEM slike praha LiFePO_4 dobijenog ultrazvučnom sprej pirolizom.

Takođe su prikazani rezultati dobijeni skenirajućom i transmisionom elektronskom mikroskopijom kompozita LiFePO_4 i ugljenika sintetisanog pomoću sonohemijske reakcije. Pokazano je da se različitim načinima sinteze dobijaju prahovi različite morfologije: od čestica nepravilnog oblika (u slučaju sinteze pomoću reakcije u čvrstom stanju i sonohemijske sinteze) do čestica oblika sfere (u slučaju sprej pirolize), a da *in situ* formiran ugljenik ima značajan uticaj na smanjenje veličina čestica.

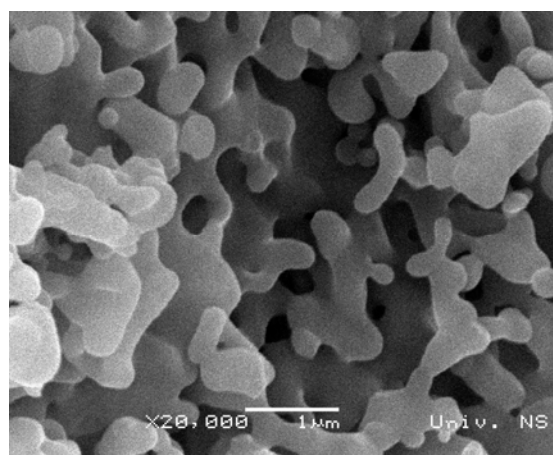
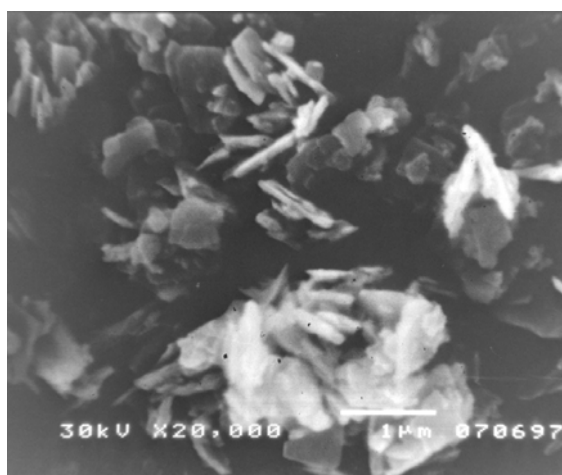
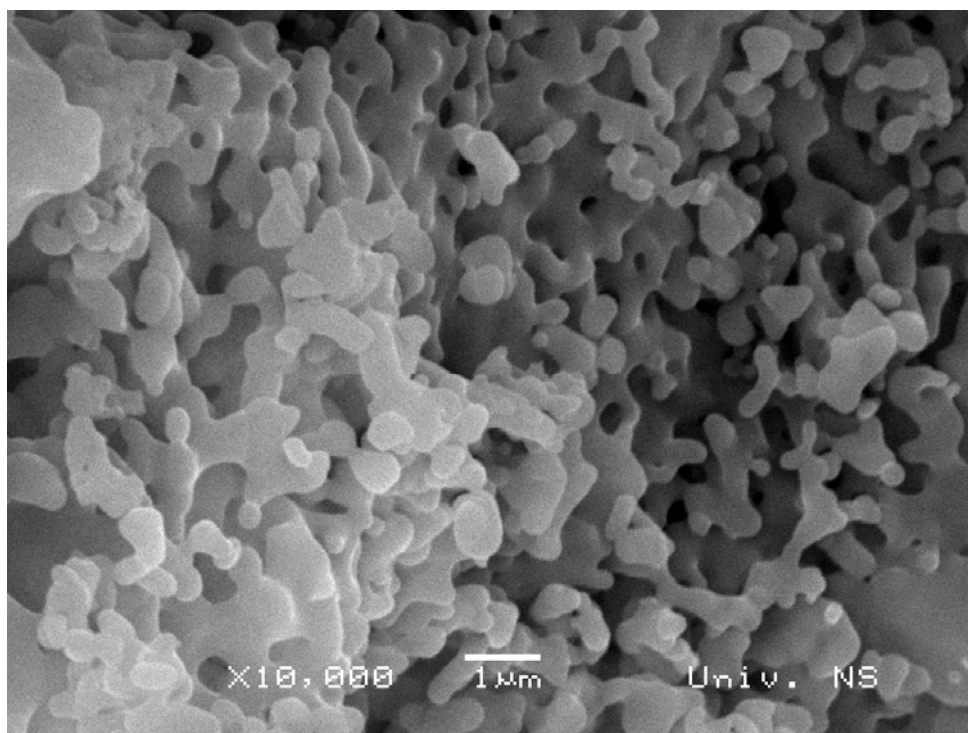


Slika 15. SEM slike praha LiFePO_4 dobijenog pomoću reakcije u čvrstom stanju.

Slike 14-17 prikazuju mikrografije dobijene skenirajućom elektronskom mikroskopijom prahova LiFePO_4 sintetisanih ultrazvučnom sprej pirolizom, sintezom pomoću reakcije u čvrstom stanju i sintezom pomoću sonohemijske reakcije na 600°C

bez i sa ugljenikom, respektivno. Jasno se vidi da su kod LFP_SP praha čestice sferne, relativno široke raspodele veličine (slika 14).

Pri većem uvećanju se primećuje da površina sferne čestice nije glatka, već hrapava, a pretpostavka je da tu hrapavost površine čine primese koje su, kako će se kasnije videti, uočene rendgenskom difrakcijom. Kako su ove primese većinom provodne, ovako ostvaren intiman kontakt sa česticama LiFePO_4 bi mogao da doprinese boljoj elektronskoj provodnosti materijala, što bi se odrazilo i na njegove elektrohemijske osobine. Međutim, dobro elektrohemijsko ponašanje je izostalo iz razloga defektne strukture.

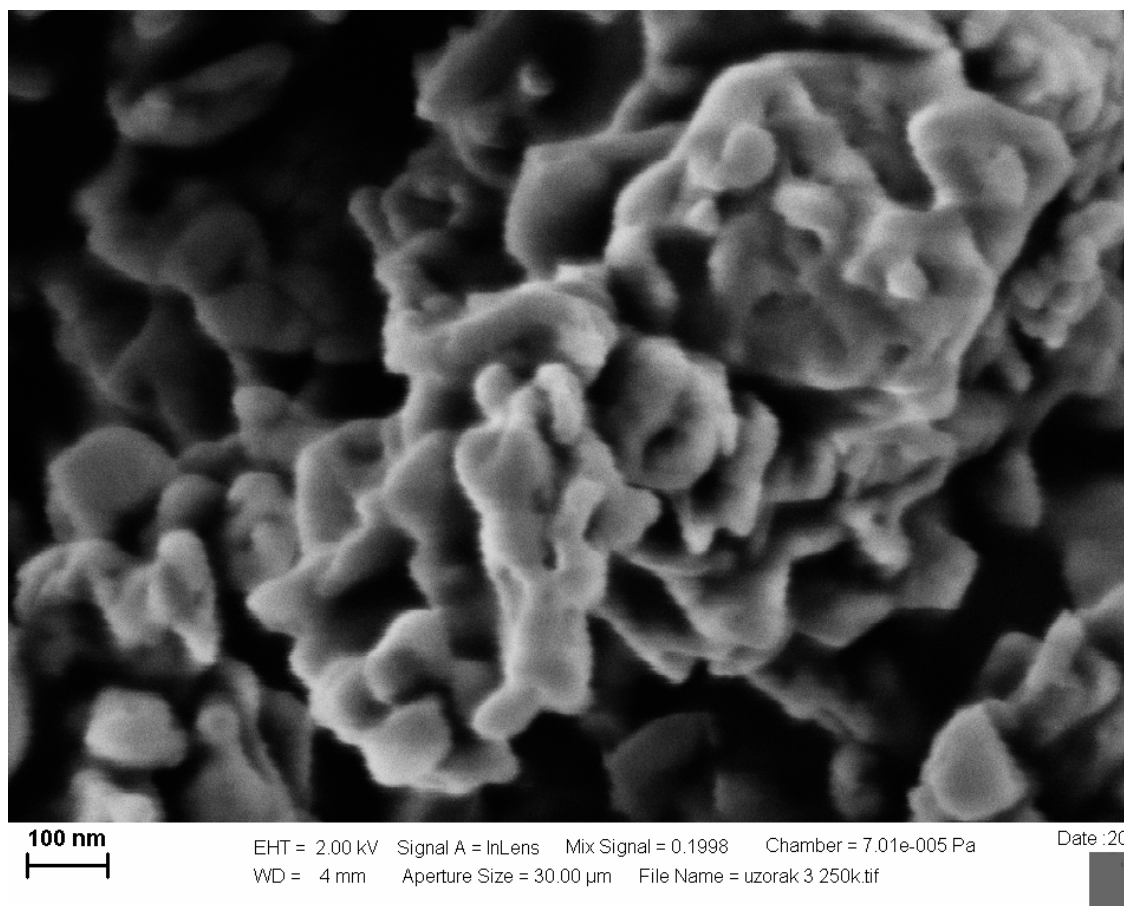


Slika 16. SEM slike praha LiFePO_4 dobijenog sintezom pomoću sonohemijske reakcije bez ugljenika. Dole levo je slika praha nakon sonohemijske reakcije pre termičkog tretmana.

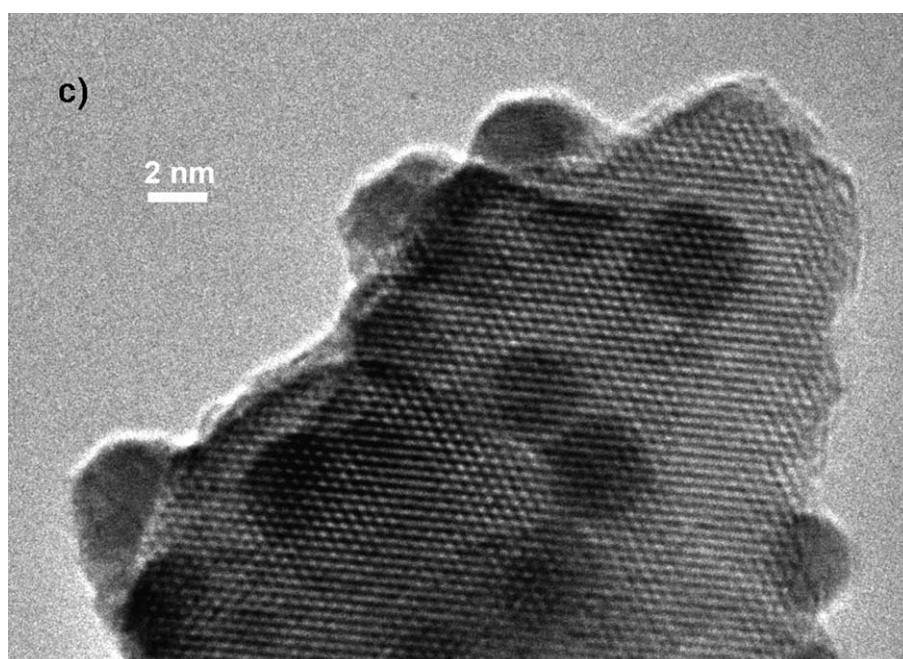
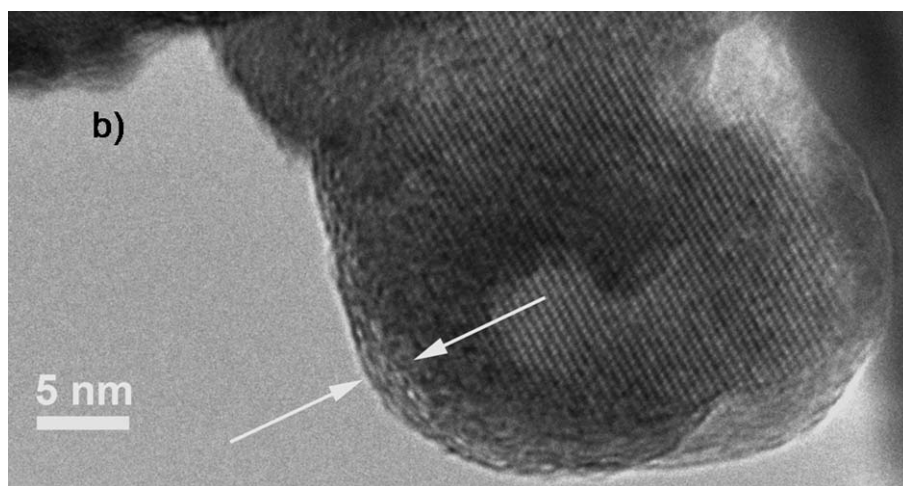
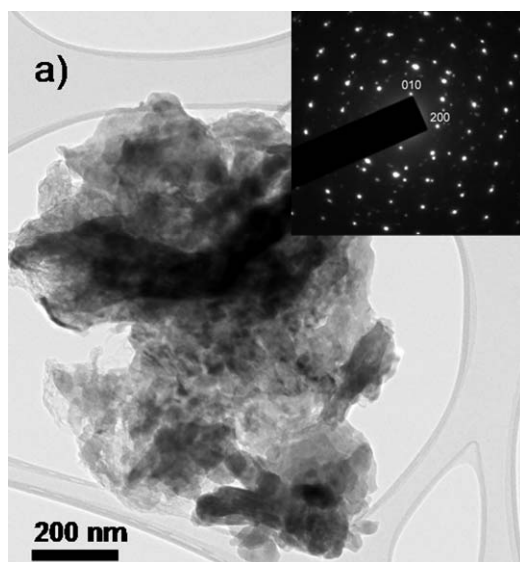
Prah dobijen pomoću reakcije u čvrstom stanju ima značajno drugačiju morfologiju (slika 15): čestice su aglomerisane i sinterovane bez jasno vidljivih granica, nepravilnog oblika i veličina koje variraju od 1-2 μm .

Slika 16 praha SH_600 prikazuje morfologiju vrlo sličnu morfologiji LFP_SS, jedina razlika je u opštem utisku da su čestice manjih dimenzija, ispod ili blizu 1 μm . Sličnost u morfologiji ova dva praha se mogla pretpostaviti, jer su u oba slučaja čestice izrastale termičkim tretmanom početne smeše, s tim što se u slučaju SH_600 polazilo od homogenije, amorfizovane smeše prekursora (slika 16 dole levo), čijim su termičkim tretmanom na nižoj temperaturi dobijene manje dimenzije praha.

U slučaju praha SH_C_600 (slika 17), kao i u slučaju ostalih prahova sintetisanih sonohemijski u prisustvu ugljenika, takođe dolazi do aglomeracije i sinterovanja praha gde nisu jasne granice između dve čestice. Međutim, *in situ* formirani ugljenik je očigledno ograničio rast čestica, koje su sad daleko sitnije, reda veličine 200-300 nm.



Slika 17. FESEM slika uzorka SH_C_600.



Slika 18. TEM slike SH_C_600: a) mapa elektronske difrakcije; b) strelica ukazuje na 2-3 nm debeo sloj amornog ugljenika; c) mali aglomerati ugljenika se uočavaju kao spotovi na površini supstrata.

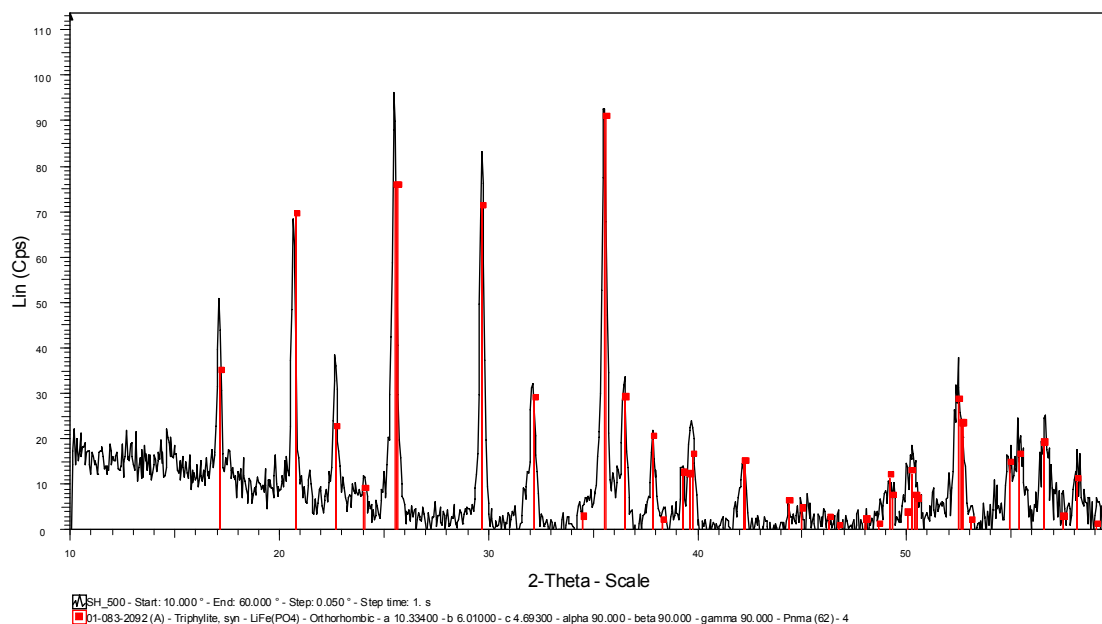
Upoređujući ove rezultate sa rezultatima rendgenodifrakcione analize, gde utučnjena srednja veličina oblasti koherentnog rasejanja (kristalita) iznosi 70 nm, može se zaključiti da se radi o polikristalnim česticama to jest da su sastavljene iz više kristalita. Očigledna je dvostruka uloga ugljenika u kompozitnim prahovima, sa jedne strane ograničio je rast čestica, dok je sa druge strane obezbedio povećanje električne provodljivosti u njima. Ostalo je nerazjašnjeno pitanje oblika pojavljivanja ugljenika u kompozitu, to jest da li se uspelo u prvobitnoj nameri da se svaka LiFePO_4 obloži prevlakom od ugljenika.

U te svrhe je rađena transmisiona elektronska mikroskopija SH_C_600, zajedno sa elektronskom difrakcijom (slika 18). Zbog izražene aglomeracije, nisu jasno vidljive granice zrna, i u širokoj distribuciji veličine zrna može se reći da prosečna vrednost iznosi 30 – 40 nm. U prilogu slike 18-a je prikazana mapa elektronske difrakcije koja pokazuje prisustvo LiFePO_4 faze sa domenima koji su u okviru polikristalne čestice preferentno orijentisani duž pravca [001]. Na tankoj ivici čestice (slika 18-b) može se uočiti tanka prevlaka nekristalnog ugljenika debljine nekoliko nanometara kojom je obložena čestica. Pored toga visok sadržaj ugljenika je doveo do formiranja malih klastera ugljenika (< 6 nm) u vidu spotova na površini supstrata (slika 18-c). Slični rezultati su dobijeni prilikom sinteze citrat-gel postupkom kompozita $\text{TiO}_2\text{-C}$ i LiFePO_4 [173, 174, 175, 121].

4.2 Rendgenska difrakcija

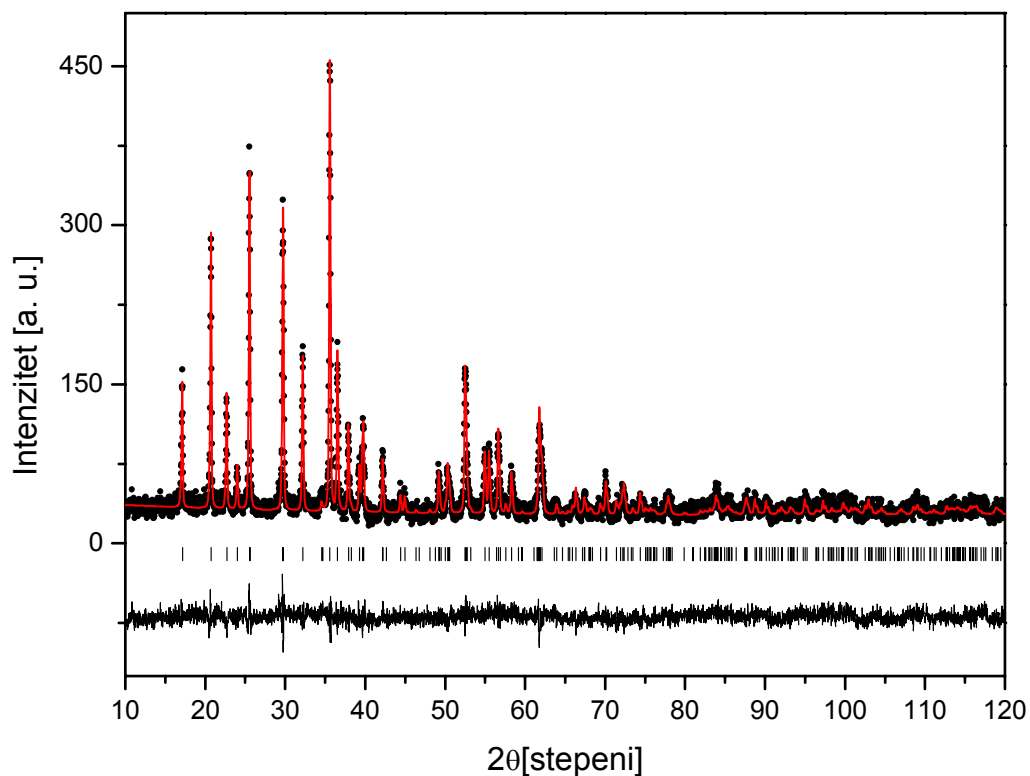
Ovde su prikazani rezultati ispitivanja faznog sastava i strukturnih osobina sintetisanih prahova metodom rendgenske difrakcije na prahu. U ovom delu razmatrane su strukturne i mikrostrukturne odlike prahova LiFePO_4 i $\text{LiCr}_{0.175}\text{Mn}_{1.825}\text{O}_4$ koji su dobijeni u različitim uslovima sinteze. Pokazano je da je za dobijanje monofaznih uzoraka veoma važno naći optimalne uslove temperature i vrste atmosfere tokom sinteze.

Dobijeni difraktogrami na prahu uzoraka sintetisanih sonohemijskom metodom bez ugljenika na različitim temperaturama (500, 600, 700 °C) su prikazani na slikama 19-21, respektivno. Pokazano je da se termičkim tretmanom na višoj temperaturi (700 °C) i u redukcionoj atmosferi ($\text{Ar}/\text{H}_2 = 3/1$) dobija višefazni uzorak; difraktogram uzorka SH_700 pored pikova koji odgovaraju LiFePO_4 sadrži i pikove koji odgovaraju Fe_2P fazi (slika 21).

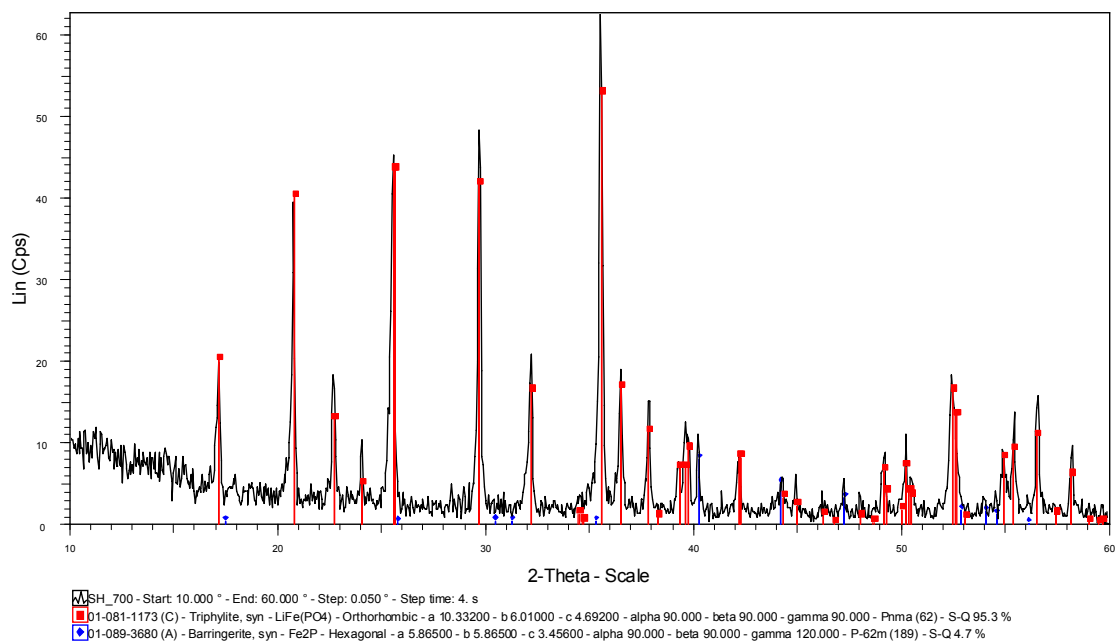


Slika 19. Difraktogram praha LiFePO_4 dobijenog sintezom pomoću sonohemijske reakcije sa termičkim tretmanom na 500°C (SH_500).

Poređenjem integralnih intenziteta pikova urađena je gruba kvantitativna analiza i dobijeno je da količina Fe_2P prisutna u uzorku iznosi oko 5%. Sa druge strane, termičkim tretmanima na 500 °C i 600 °C dobijeni su monofazni uzorci, difraktogrami uzoraka SH_500 i SH_600 pokazuju samo prisustvo pikova koji odgovaraju olivinu, a njihovim poređenjem se može reći da je uzorak tretiran na 600 °C bolje iskristalisao, što se ogleda u manjoj poluširini pikova i većim integralnim intenzitetima (slike 19 i



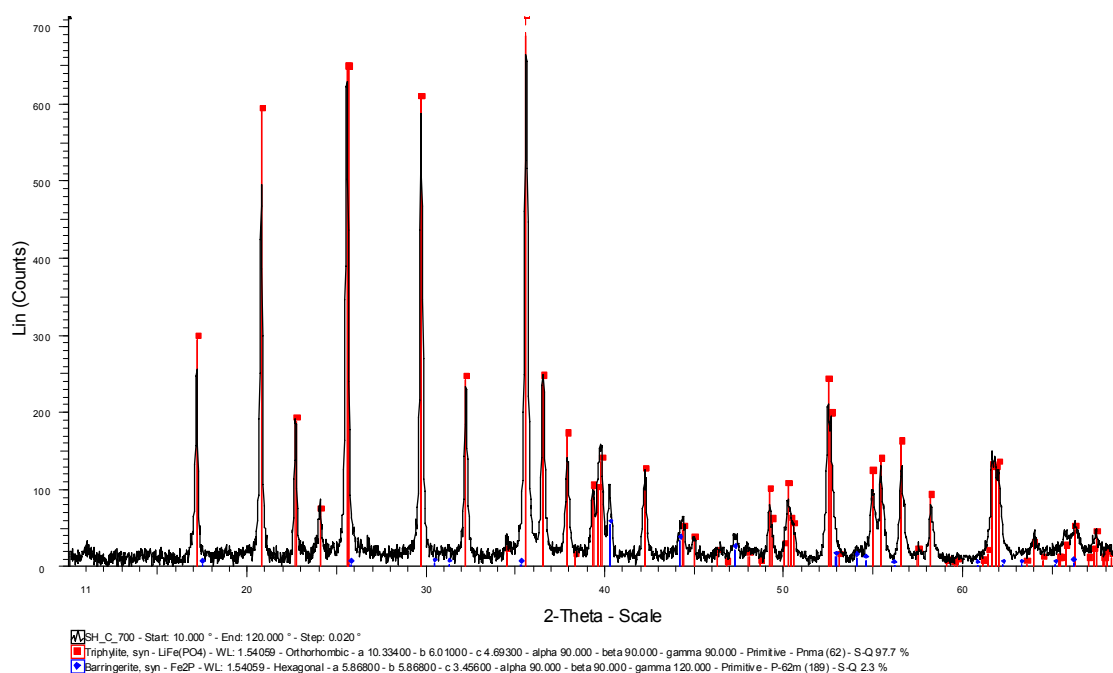
Slika 20. Eksperimentalne (crna) i izračunate vrednosti (crvena) intenziteta difrakcionih maksimuma praha LiFePO_4 dobijenog sintezom pomoću sonohemijske reakcije sa termičkim tretmanom na 600°C (SH_600) i njihova razlika (ispod). Vertikalne crte ispod rendgenograma predstavljaju pozicije dozvoljenih Bragovih refleksija.



Slika 21. Difraktogram praha LiFePO_4 dobijenog sonohemijskom sintezom sa naknadnim termičkim tretmanom na 700°C (SH_700).

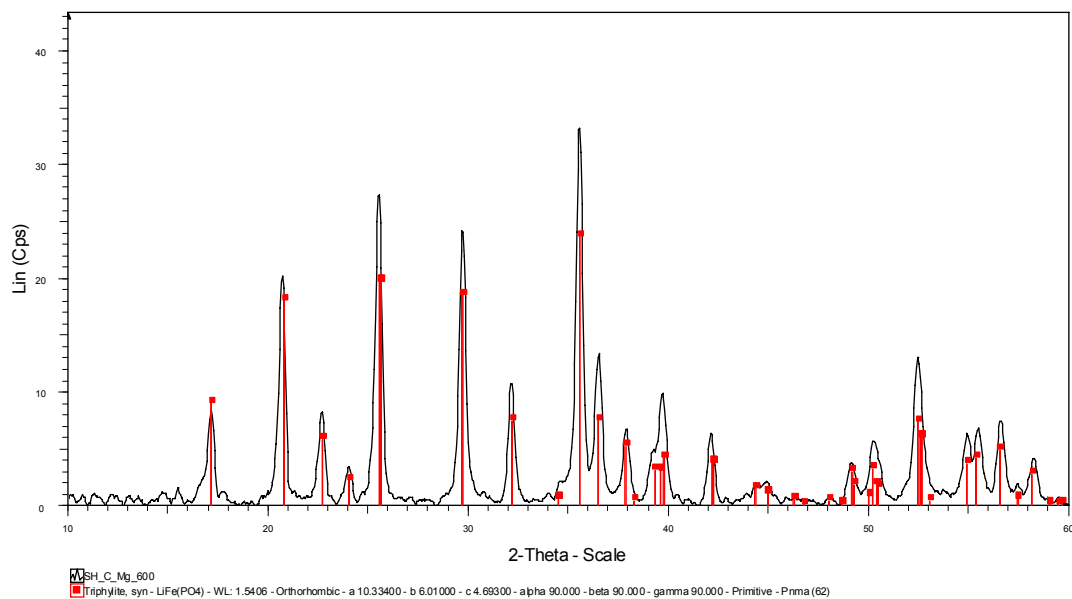
20). Difraktogram praha tretiranog na 600 °C je iskorišćen da se uradi njegova rendgenostrukturalna analiza.

Kako će kasnije biti prikazano u odeljku koji se tiče rezultata elektrohemijskih merenja, prahovi SH_500, SH_600 i SH_700 su pokazali loše elektrohemijske osobine, verovatno zbog slabe provodljivosti i mogućih primesa prisutnih u obliku koji je "nevidljiv" za rendgensko zračenje, pa su sintetisani novi prahovi, zapravo kompoziti sa ugljenikom, SH_C_600, SH_C_700 i SH_C_Mg_600, koji su termički tretirani u slabije redukcionoj atmosferi ($\text{Ar}/\text{H}_2 = 95/5$). Difraktogram uzorka tretiranog na 700 °C (SH_C_700, slika 22) je takođe pokazao prisustvo gvožđe fosfida, ali u manjoj količini (oko 2%). Dakle, korišćenje redukcionne atmosfere tokom termičkog tretmana na 700 °C prahova dobijenih sonohemijski dovodi do redukcije fosfata u fosfide i do formiranja Fe_2P vrste u količini koja zavisi od redukcionih uslova, što je već opisano u literaturi [72].

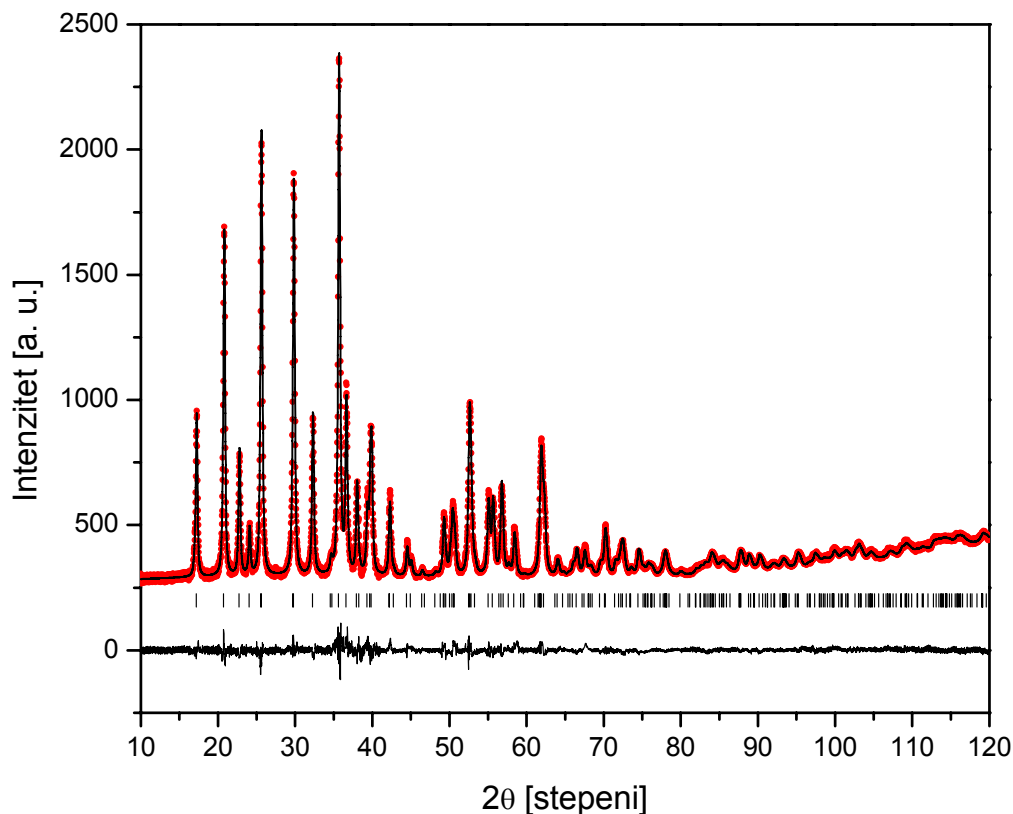


Slika 22. Difraktogram praha LiFePO_4/C dobijenog sintezom pomoću sonohemijske reakcije sa termičkim tretmanom na 700°C (SH_C_700).

Difraktogrami SH_C_700, SH_C_Mg_600 i SH_C_600 uzoraka (slike 22-24) ne daju dokaze o postojanju kristalnog ugljenika u uzorcima, tako da se *in situ* formiran ugljenik može tretirati kao doprinos u intenzitetu pozadine. Količina ugljenika je određena indirektno, termogravimetrijski, a procenjena je na 5 masenih procenata. U SH_C_Mg_600 ne postoji kao izdvojena faza neko jedinjenje magnezijuma, a kako EDS analiza pokazuje prisustvo magnezijuma, može se



Slika 23. Difraktogram kompozitnog praha $\text{Li}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{FePO}_4/\text{C}$ dobijenog sintezom pomoću sonohemijske reakcije u prisustvu PVA termički tretiran na 600°C (SH_C_Mg_600).

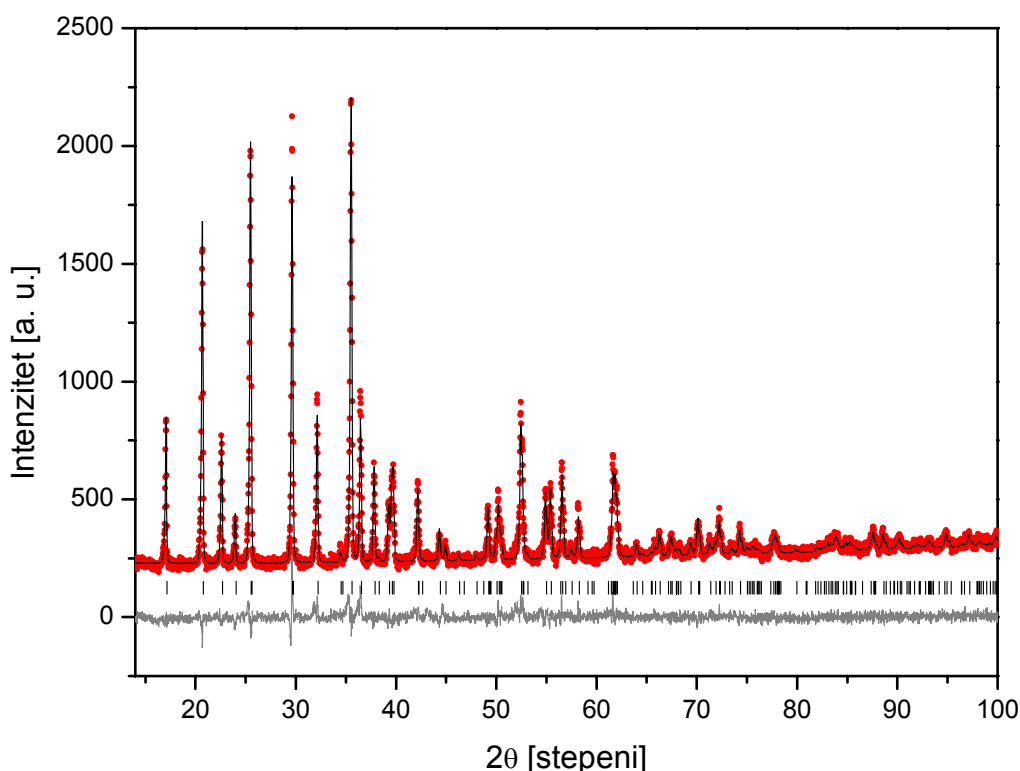


Slika 24. Eksperimentalne (crvena) i izračunate vrednosti (crna) intenziteta difrakcionih maksimuma praha LiFePO_4/C dobijenog sintezom pomoću sonohemijske reakcije u prisustvu PVA sa termičkim tretmanom na 600°C (SH_C_600) i njihova razlika (ispod). Vertikalne crte ispod rendgenograma predstavljaju pozicije dozvoljenih Bragovih refleksija.

zaključiti da se magnezijum ugradio u rešetku. Sinteza LiFePO_4 pomoću reakcije u čvrstom stanju (uzorak LFP-SS) je, po rezultatima rendgeno difrakcione analize, a u

okviru osetljivosti same metode, dala monofazni uzorak litijum gvožđe fosfata tipa olivina (slika 25).

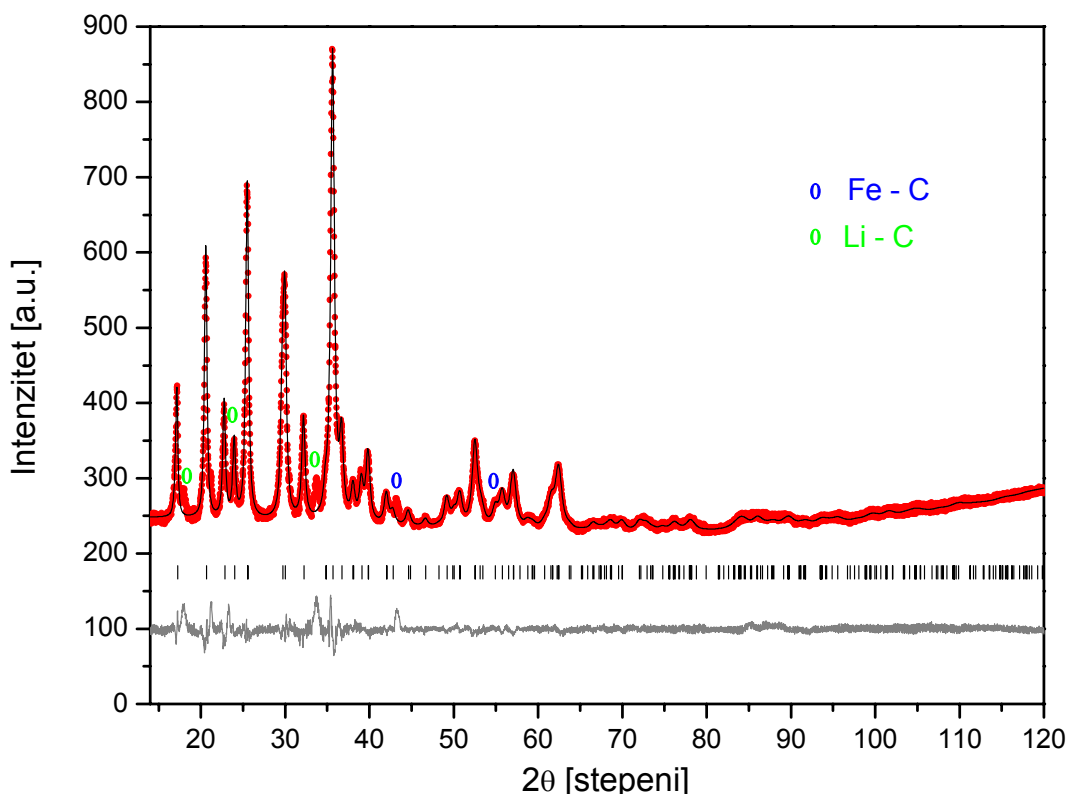
Ultrazvučnom sprej pirolizom je dobijen višefazni uzorak u kome je litijum gvožđe fosfat glavna komponenta, a nečistoće se javljaju u obliku jedinjenja litijuma i ugljenika, i gvožđa i ugljenika (slika 26). Ove nečistoće nisu bile uključene u procesu utačnjavanja strukture po Rietveld-ovoj punoprofilnoj metodi.



Slika 25. Eksperimentalne (crvena) i izračunate vrednosti (crna) intenziteta difrakcionih maksimuma praha LiFePO_4 dobijenog sintezom pomoću reakcije u čvrstom stanju (LFP_SS) i njihova razlika (siva). Vertikalne crte ispod difraktograma predstavljaju pozicije dozvoljenih Bragovih refleksija.

Da bi katodni materijal bio dobrih karakteristika pored velikog kapaciteta mora biti radno stabilan, te kao takav mora biti dobro iskristalisan, stabilne strukture, što sitnijih čestica i velike specifične površine. Utačnjavanjem strukture je omogućeno određivanje praktično svih relevantnih parametara kristalne strukture i kristalne građe, a poređenjem strukturnih i mikrostrukturnih parametara moguće je predvideti elektrohemijsko ponašanje sintetisanih prahova. Utačnjavanje strukture uzoraka LFP-SS, LFP-SP, SH_600 i SH_C_600 je rađeno u $Pnma$ (D_{2h}^{16}) prostornoj grupi u strukturnom tipu olivina sa sledećim atomskim jonskim kristalografskim položajima: Li^+ jon se nalazi u specijalnom kristalografskom položaju $4a$ $[0,0,0]$ sa lokalnom simetrijom $\bar{1}$; Fe^{2+} i P^{5+} joni okupiraju dva različita kristalografska $4c$ položaja $[x,0.25,z]$ sa lokalnom simetrijom m ; O^{2-} joni okupiraju tri različita kristalografska

položaja: dodatna dva $4c$ položaja i jedno opšte $8d$ mesto $[x,y,z]$ sa lokalnom simetrijom 1. Najvažniji rezultati utičjavanja (direktni i indirektni) su: parametri rešetke a , b i c (zapremina primitivne ćelije), srednja vrednost veličine oblasti koherentnog rasejanja (veličina kristalita), slobodne frakcione atomske (jonske) koordinate, stepen zaposedanja M(1) položaja litijumovim jonima i mikronaprezanje, a prikazani su u tabelama 1 i 2. Početne vrednosti frakcionih atomskih koordinata u procesu utičjavanja su preuzete iz [85].



Slika 26. Eksperimentalne (crvena) i izračunate vrednosti (crna) intenziteta difrakcionih maksimuma praha LiFePO_4 dobijenog ultrazvučnom sprej pirolizom (LFP_SP) i njihova razlika (siva). Vertikalne crte ispod rendgenograma predstavljaju pozicije dozvoljenih Bragovih refleksija.

Dobijeno je da LFP-SS i SH_600 imaju vrlo bliske vrednosti parametara rešetke i uporedive sa parametrima rešetke dobijenim neutronsom difrakcionom analizom na sobnoj temperaturi praha olivina dobijenog pomoću reakcije u čvrstom stanju ($a = 10.3290(3)$, $b = 6.0065(2)$, $c = 4.6908(3)$) [85], pri čemu je c parametar veći kod SH_600 praha, što rezultuje u većoj zapremini primitivne ćelije. Prah sintetisan sprej pirolizom, LFP-SP, ima najmanje vrednosti parametara rešetke, to jest zapreminu primitivne ćelije. Prema iskustvima drugih istraživača veličina jedinične ćelije se može dovesti u vezu sa neuređenjem jona gvožđa, koje se ogleda u tome da su u

nekom procentu položaji litijuma M(1) zaposednuti jonima gvožđa. Što je veći procenat gvožđa na M(1) položajima, to je veća zapremina ćelije [53].

Tabela 1. Najvažniji rezultati utaćnjavanja strukture LiFePO₄ prahova.

Uzorak	LFP_SS	SH_600	SH_C_600	LFP_SP
Parametri rešetke [Å]	a = 10.3299(3) b = 6.0053(2) c = 4.6932(2)	a = 10.3266(5) b = 6.0007(4) c = 4.7008(3)	a = 10.3149(6) b = 5.9984(4) c = 4.7010(3)	a = 10.281(9) b = 5.946(5) c = 4.725(4)
Zapremina jed. ćelije [Å ³]	291.14(2)	291.29(2)	290.86(3)	288.9(4)
Srednja veličina kristalita [nm]	600(20)	400(15)	70(5)	190(15)
Mikronaprezanje [%]	0.070(9)	0.16(2)	0.23(2)	1.2(1)
Okupac. Li mesta Fe [%]		6	3	
R faktori utaćnjavanja [%]	R _{wp} 5.3 R _B 5.7	R _{wp} 7.9 R _B 6.4	R _{wp} 2.3 R _B 3.6	R _{wp} 8.1 R _B 6.3

SH_600 i SH_C_600 su sintetisani sonohemijski pri istim uslovima sinteze polazeći iz istih komponenata, samo sa dodatkom polivinil alkohola u drugom slučaju, a imaju različite veličine ćelija (291.29 i 290.86 Å³, respektivno), što ukazuje da je ugljenik nastao u toku sinteze uticao na smanjenje parametara rešetke. Imajući u vidu prethodno rečeno, spontano se nameće pitanje da li je uzrok razlike u parametrima ćelije upravo odstupanje od regularnog rasporeda jona po kristalografskim položajima. S obzirom da se vrednosti atomskog (jonskog) faktora rasejanja litijuma i gvožđa razlikuju, imaćemo u slučaju kada M(1) položaji nisu zaposednuti isključivo litijumovim jonima, to jest kada se i određena količina gvožđa nađe na tom mestu, dodatno rasejanje koje odgovara povećanoj elektronskoj gustini tog položaja. Tabela 1 pokazuje da u uzorku sa ugljenikom zaposednutost M(1) položaja jonima gvožđa iznosi 3 atomska %, dok se u uzorku bez ugljenika dobija dvostruko veća zaposednutost. Može se zaključiti da prisustvom ugljenika izrastaju kristali urednije strukture. Litijumovi joni se kreću kroz olivinsku strukturu duž jednodimenzionog kanala duž *b* ose, pa je za očekivati da će se svaki poremećaj u strukturi odraziti na difuziju litijumovih jona, a time i na elektrohemijske osobine materijala.

Pored pravilne strukture difuziji litijumovih jona pogoduju i mala zrna, čime se skraćuje njihova putanja. Poređenjem mikrostrukturnih parametara vidi se da je sprej

piroliza pogodna za dobijanje malih čestica, a da *in situ* formiran ugljenik u SH_C_600 uzorku ima značajnu ulogu u sprečavanju rasta čestica, jer su dobijene različite vrednosti veličina kristalita, 70 nm i 400 nm, za uzorke sa i bez ugljenika, respektivno. Iz svega navedenog može se zaključiti da prisutan ugljenik u uzorku, kome je prvobitno bila namenjena uloga u poboljšanju električne provodljivosti materijala, ima značajan uticaj i na parametre kristalne građe, obezbeđujući istovremeno ograničenje rasta kristalita i smanjenje katjonske neuređenosti.

Tabela 2. Fiksne i utajene frakcije atomske koordinate za uzorke LFP_SS, SH 600, SH C 600 i LFP SP redom odozgo na dole.

	x	y	z	B [Å ²]
Li	0	0	0	1.1(5)
	0	0	0	1.2(4)
	0	0	0	1.3(2)
	0	0	0	1.4(5)
Fe	0.2826(2)	0.25	0.9731(5)	0.54(7)
	0.2819(3)	0.25	0.976(1)	0.54(7)
	0.2810(1)	0.25	0.9710(3)	0.17(4)
	0.2727(8)	0.25	0.963(2)	0.52(4)
P	0.0950(4)	0.25	0.4191(8)	0.38(8)
	0.09271(7)	0.25	0.415(1)	0.41(5)
	0.09475(2)	0.25	0.4191(4)	0.38(5)
	0.101(1)	0.25	0.371(2)	0.43(9)
O1	0.0973(8)	0.25	0.743(2)	0.7(2)
	0.102(2)	0.25	0.721(3)	0.7(2)
	0.0984(4)	0.25	0.7336(7)	0.8(1)
	0.104(2)	0.25	0.607(7)	0.8(3)
O2	0.451(1)	0.25	0.217(1)	0.7(2)
	0.458(2)	0.25	0.219(3)	0.7(2)
	0.4431(5)	0.25	0.2146(5)	0.4(1)
	0.443(2)	0.25	0.271(3)	0.8(3)
O3	0.1628(6)	0.046(1)	0.2766(9)	0.7(2)
	0.173(1)	0.041(2)	0.285(2)	0.7(2)
	0.1641(3)	0.0440(4)	0.2761(4)	0.7(1)
	0.147(2)	0.015(4)	0.273(3)	0.8(3)

Relativno velike vrednosti mikronaprezanja dobijene kod prahova LFP-SP i SH_C_600 pokazuju napregnutiju strukturu, u slučaju sprej pirolize verovatno iz razloga brze sinteze u uslovima brzog grejanja i hlađenja, gde se prolazak kroz zonu visoke temperature i formiranje čestice završi u 10 sekundi i mogućom

intersticijalnom ugradnjom ugljenika u rešetku, a u slučaju sonohemijske sinteze iz razloga ograničenog rasta čestice i takođe mogućom intersticijalnom ugradnjom ugljenika u rešetku.

Tabela 3. Značajne dužine veza (prikazane u Å) LFP_SS, SH 600, SH C 600 i LFP SP.

M – O v e z a	LFP_SS	SH_600	SH_C_600	LFP_SP
Fe – O(1)	2.19733	2.21546	2.1888	2.41718
Fe – O(2)	2.08392	2.15056	2.0264	2.27667
Fe – O(3) x 2	2.24843	2.22417	2.2449	2.39853
Fe – O(3)' x 2	2.08217	2.02017	2.0664	1.99469
(Fe – O)_{sr}	2.1571	2.1425	2.1396	2.2467
Li – O(1) x 2	2.17187	2.25388	2.2018	2.60647
Li – O(2) x 2	2.06624	2.04488	2.0962	1.92948
Li – O(3) x 2	2.14288	2.24504	2.1491	1.98904
(Li – O)_{sr}	2.1270	2.1813	2.1490	2.1750
P – O(1)	1.52140	1.43842	1.4791	1.11569
P – O(2)	1.61775	1.52546	1.6859	1.75297
P – O(3) x 2	1.56022	1.62340	1.5780	1.54750
(P – O)_{sr}	1.5649	1.5527	1.5802	1.4909
O(1) – O(2)	3.04662	3.06449	3.03096	3.10977
Li – Li	3.00266	3.00107	2.9992	2.97304

U poređenju sa konvencionalnom reakcijom u čvrstom stanju sonohemijska reakcija daje prahove manje veličine kristalita i manjih čestica, što je pokazano u delu koji se tiče ispitivanja morfologije prahova. Direktno posle sonohemijske reakcije se dobija prah koji je amorfizovan, u kome su već uspostavljena kratkodometna uređenja sa jako deformisanom strukturom, za razliku od smeše polaznih komponenata kod reakcije u čvrstom stanju, pa naknadnim termičkim tretmanom izrastaju sitnije

čestice, ali je isto tako verovatno da struktura ne stigne da se relaksira, što se ogleda u povećanoj vrednosti mikronaprezanja.

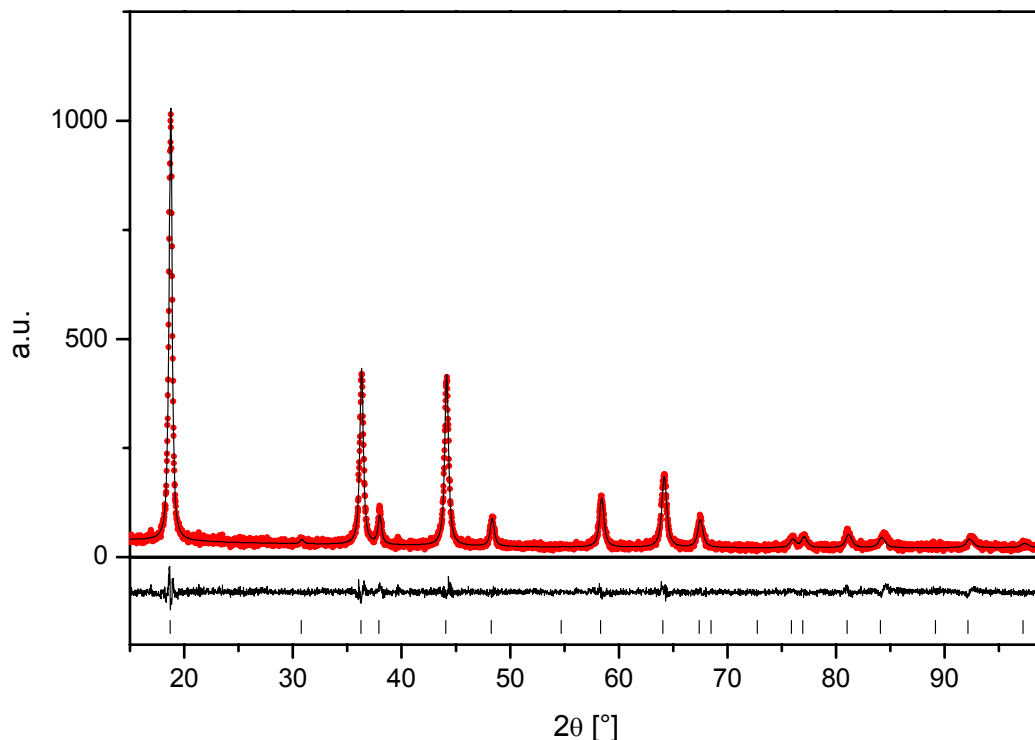
Fiksne i utačnjene frakcione koordinate (tabela 2) su omogućile izračunavanje svih relevantnih dužina veza i veličina uglova koje se mogu iskoristiti za određivanje katjonskih koordinacionih poliedara. Tabela 3 pokazuje neke značajne dužine veza. Može se primetiti da je u svim slučajevima, osim za uzorak SH_C_600, srednja vrednost dužine Fe–O veze veća od 2.1405 Å, što je očekivana vrednost za Fe²⁺ jon u oktaedarskoj koordinaciji [177].

Kako oktaedar FeO₆ ima jednu zajedničku ivicu sa PO₄ tetraedrom, povećanje dužine veze se može objasniti elektrostatičkim odbijanjem između jona gvožđa i fosfora koje slabi jačinu Fe–O veze i smanjuje dužinu P–O veze. Odstupanje od očekivane vrednosti dužine Fe–O veze je najveće za prah dobijen sprej pirolizom, LFP–SP, sa srednjom dužinom veze od 2.247 Å. Takođe se kod ovog uzorka uočava distorzija PO₄ tetraedra sa jednom P–O vezom značajno kraćom od ostalih, što znači da je struktura LiFePO₄ u LFP-SP narušena, što je u saglasju sa već pomenutom visokom vrednosti mikronaprezanja.

Za prah LiCr_xMn_{2-x}O₄ je dobijeno da je iskristalisao u prostornoj grupi *Fd3m* (O_h⁷) u strukturnom tipu spinela sa sledećim kristalografskim položajima: Li¹⁺ se nalazi u specijalnom kristalografskom položaju *8a* [0, 0, 0] sa lokalnom simetrijom $\bar{4}3m$; Mn³⁺, Mn⁴⁺ i Cr³⁺ u specijalnim kristalografskim položajima *16d* [5/8, 5/8, 5/8] sa lokalnom simetrijom *3m* i O²⁻ u specijalnim kristalografskim položajima *32e* [u, u, u] sa lokalnom simetrijom *3m*. U ovom strukturnom tipu je utačnjena struktura, a najvažniji rezultati utačnjavanja dati su u tabeli 4. Slika 27 predstavlja eksperimentalno dobijene i izračunate intenzitete rendgenske difrakcije, kao i njihovu razliku.

Faktori rasejanja Cr³⁺, Mn³⁺ i Mn⁴⁺ su vrlo slični, pa ih je teško razlikovati u procesu utačnjavanja. Međutim, s obzirom na isto naelektrisanje i bliske jonske radijuse Cr³⁺ i Mn³⁺ ($r(\text{Cr}^{3+}) = 0.615 \text{ \AA}$, $r(\text{Mn}^{3+}) = 0.65 \text{ \AA}$, i $r(\text{Mn}^{4+}) = 0.54 \text{ \AA}$ [177]) pretpostavljeno je da Cr³⁺ zamenjuje samo Mn³⁺ jone. Takođe je u procesu utačnjavanja ostavljena mogućnost da joni prelaznih metala (mangan i hrom) pored oktaedarskih položaja mogu da naseljavaju i tetraedarske *8a* položaje. Značajna razlika u faktorima rasejanja litijumovog jona i jona prelaznih metala je omogućila da se utačne male okupacije *8a* položaja jonima prelaznih metala sa relativno velikom

tačnošću (tabela 4). Ekvivalentna količina Li^+ okupira $16d$ položaje radi zadovoljenja stehiometrije. Kako su okupacije i parametri pomeranja korelisani u utičnjavanju su korelisani B faktori litijuma i prelaznog metala u odnosu $B(\text{Li}) / B(\text{Mn}) = 1.7/1.1$ koji je dobijen utičnjavanjem podataka neutronske difrakcije na LiMn_2O_4 [178].



Slika 27. Eksperimentalne (crvena) i izračunate vrednosti (crna) intenziteta difrakcionih maksimuma praha $\text{LiCr}_{0.175}\text{Mn}_{1.825}\text{O}_4$, i njihova razlika (ispod). Vertikalne crte ispod rendgenograma predstavljaju pozicije dozvoljenih Bragovih refleksija.

Dobijeno je da se tetraedarski kristalografski položaj $8a$ naseljava i sa nešto mangana i/ili hroma, a s obzirom na slične vrednosti faktora rasejanja zračenja, u procesu utičnjavanja nije bilo moguće razlikovati mangan od hroma i odrediti koji više zaposeda ove položaje. Do odgovora se može doći na posredan način poređenjem sa rezultatima utičnjavanja koji se odnose na naseljenost tetraedarskih kristalografskih položaja nedopiranog litijum manganata sintetisanog pri istim uslovima sinteze i kada je dobijena okupacija tetraedarskih položaja jonima mangana za dva reda veličine manja [132]. Stoga se može izvesti zaključak da joni hroma radije naseljavaju tetraedarske položaje nego što to čine manganovi joni [139, 140]. Ovde je potrebno da se naglasi da je ova veličina okupacije mala i da joni hroma preferiraju oktaedarske položaje, a da se samo mala količina nalazi na tetraedarskim položajima, i verovatno je posledica samog načina sinteze, koji podrazumeva prelaz od rastvora do čvrste faze za veoma mali vremenski interval, to jest, malo vreme formiranja i

relaksacije rešetke. Dobijena vrednost parametra rešetke $a = 8.2148(4)$ Å je značajno manja od vrednosti čistog spinela $a = 8.2410(1)$ Å [132]. Skupljanje rešetke zbog povećanja srednjeg oksidacionog stanja mangana usled zamene Mn^{3+} sa Cr^{3+} je i ranije primećeno kod Cr-supstituisanih manganata ($a = 8.2230$ Å) [179]. Kako je u našem slučaju ovo skupljanje izraženije, dodatno smanjenje parametra rešetke je dovedeno u vezu sa prisustvom Li^+ u oktaedarskim $16d$ pozicijama.

Tabela 4. Najvažniji rezultati utičnjavanja strukture praha $LiCr_{0.175}Mn_{1.825}O_4$.

Parametar rešetke [Å]	$a = 8.2148(4)$
Zapremina primitivne ćelije [Å ³]	$V = 138.59(2)$
Srednja veličina kristalita [nm]	45(1)
Mikronaprezanje [%]	0.21(2)
Naprezanje [%]	0.31(2)
Slobodne koordinate O^{2-}	$x = y = z = 0.3876(3)$
Naseljenost kristalografskih položaja Li^+ jonima	$N_{Li}(8a) = 1 - 0.037(5)$
R faktori utičnjavanja [%]	$R_B = 7.5$ $R_{wp} = 9.2$
B temperaturski faktor [Å ²]	$B(8a) = 1.92(6)$
	$B(16d) = 1.24(6)$
	$B(32e) = 0.9(1)$

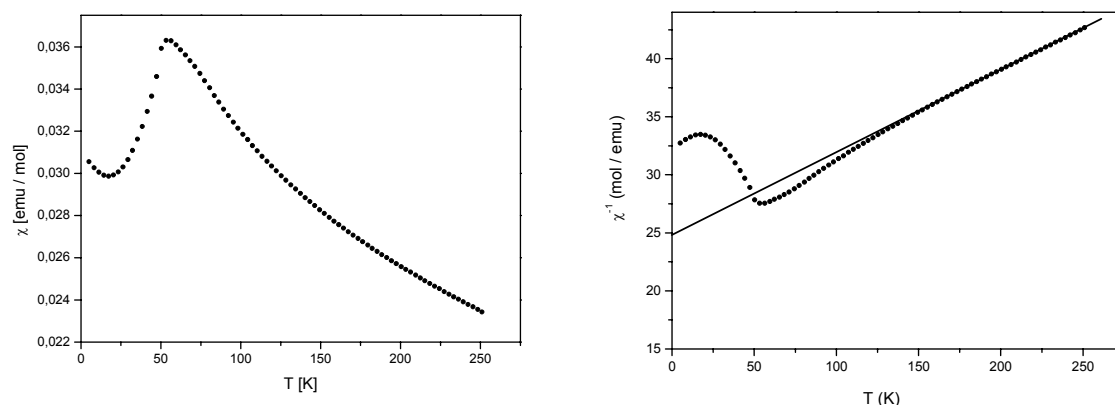
Rezultati utičnjavanja takođe pokazuju da je anjonski parametar veći kod uzorka dopiranog hromom u odnosu na čist spinel [132], što znači da je dopiranje hromom dovelo do povećanja Li–O veze i istovremeno do smanjenja M–O veze (M = Mn, Cr), a to dodatno stabilise spinelnu strukturu.

4.3 Magnetne osobine

U ovom poglavlju su razmatrane magnetne osobine LiFePO_4 i $\text{LiCr}_{0.175}\text{Mn}_{1.825}\text{O}_4$. U tu svrhu korišćeni su rezultati dobijeni na magnetometru SQUID, a odnose se na merenja magnetne susceptibilnosti (magnetizacije) u funkciji temperature i primenjenog magnetnog polja. Na osnovu magnetnih osobina proučavana su stanja i uređenje magnetnih jona (Mn^{3+} , Mn^{4+} , Fe^{2+} , Fe^{3+}), kao i vrsta magnetnih primesa.

4.3.1 Magnetne osobine LiFePO_4

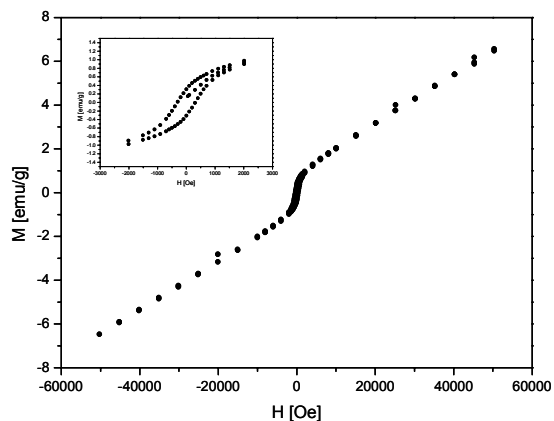
Na uzorku LiFePO_4 (SH_C_600) izvršena su merenja magnetizacije (susceptibilnosti) u temperaturskom intervalu od 2-300 K u zfc (hlađenje uzorka u nultom polju) i fc (hlađenje uzorka u polju od 1 T) modu. Takođe su izvršena izotermska merenja (na temperaturama od 20 i 100 K) u intervalu primenjenog magnetnog polja od -60000 do 60000 Öe (merenje histereza). Dobijeni rezultati prikazani su na slikama 28 i 29. U cilju određivanja paramagnetne oblasti i efektivnog magnetnog momenta prikazana je inverzna magnetna susceptibilnost u funkciji temperature.



Slika 28. Zavisnost molarne (levo) i inverzne molarne (desno) susceptibilnosti LiFePO_4 od temperature merene u primenjenom magnetnom polju od 10000 Öe.

Kriva magnetizacije u funkciji temperature (slika 28) pokazuje karakteristično antiferomagnetno ponašanje LiFePO_4 sa Nelovom tačkom faznog prelaza između paramagnetne i antiferomagnetne oblasti na oko $T_N = 50$ K, što u potpunosti odgovara literaturnim podacima [120]. Na zfc i fc merenjima nije se mogla uočiti razlika veća od procenjene greške merenja što takođe odgovara klasičnom antiferomagnetnom

ponašanju LiFePO_4 . Na najnižim temperaturama merenja jasno se može uočiti oblast značajnog rasta magnetizacije sa smanjenjem temperature. Ovo, kao što je jako dobro poznato i često susretano u literaturi, odgovara feromagnetnim ili ferimagnetnim primesama.



Slika 29. Zavisnost magnetizacije LiFePO_4 od jačine primenjenog magnetnog polja merena na $T = 100\text{K}$.

U našem slučaju verovatno se radi o Fe_2P koji je feromagnetik sa Kirijevom tačkom faznog prelaza T_C na 320K [66]. Koncentracija Fe_2P je jako mala i njen doprinos se jasno može videti samo na najnižim temperaturama. Do sličnih zaključaka dolazi se posmatrajući funkciju magnetizacije od primenjenog magnetnog polja (histerezisna merenja).

Jasno se može uočiti asimptotsko

linearno ponašanje zavisnosti magnetizacije od jačine primenjenog polja koje u potpunosti odgovara idealnom antiferomagnetnom ponašanju LiFePO_4 . Međutim, u središnjem delu, u oblasti malih polja, primećuje se simetrična histerezisna petlja, koja je pripisana feromagnetnom Fe_2P . Tako da i ovo potvrđuje da se ukupna magnetizacija, kao što je to u uvodnom delu napomenuto, uglavnom sastoji od dva doprinosa od kojih je jedan svojstven samom LiFePO_4 , a drugi je primesni i verovatno odgovara Fe_2P . U cilju detaljnije analize posmatrana je zavisnost inverzne magnetne susceptibilnosti od temperature i na prvi pogled bi se moglo reći da se u oblasti temperatura iznad oblasti dugodometnog i kratkodmetnog magnetnog uređenja nalazimo u regionu konstantnog (u funkciji od temperature) efektivnog magnetnog momenta, odnosno u oblasti važenja Kiri-Vajsovog zakona. Međutim Kirijeva konstanta dobijena fitovanjem na linearnu zavisnost magnetizacije od temperature pokazuje duplo veću vrednost od teorijske vrednosti za Fe^{2+} ($\mu_{\text{ef}} = 4.19 \mu_B$), tako da se može zaključiti da se nalazimo u oblasti temperatura u kojoj se pomenute primese još uvek nalaze u magnetouređenoj fazi. Ovo znači da se ova oblast ne može iskoristiti za određivanje efektivnog magnetnog momenta linearnim fitovanjem inverzne susceptibilnosti u funkciji temperature. Odsustvo linearnosti a da pri tome imamo samo mali procenat primese se može objasniti kao što je to učinjeno u [66] primesnim superparamagnetnim doprinosom Fe_2P . Naime u LiFePO_4 uzorku, male koncentracije Fe_2P grade izolovane klastere čije male dimenzije stvaraju uslove za nastajanje

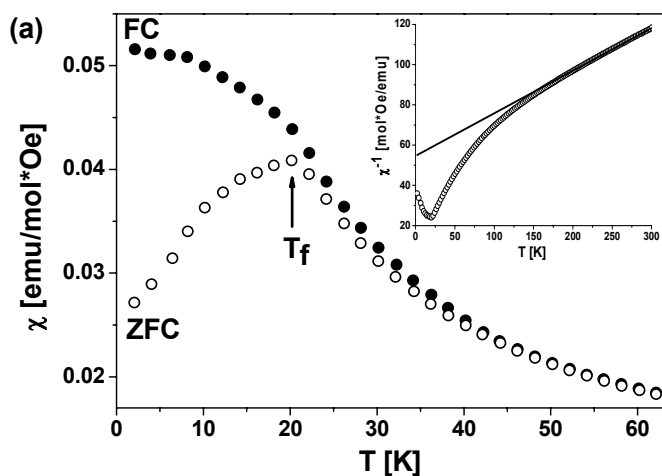
superparamagnetnih čestica sa gigantskim (reda 1000 μ_B) magnetnim momentom. Ovo dovodi do toga da mala po apsolutnoj vrednosti količina Fe_2P povećava efektivni magnetni moment u oblastima temperature reda njene Kiri-Vajsove paramagnetne temperature koja je kao što je rečeno oko 320 K. Znači da u temperaturskom intervalu merenja nije dostignuta linearna paramagnetna oblast za Fe_2P tako da ova oblast temperatura nije pogodna za određivanje efektivnog magnetnog momenta, odnosno da još uvek nije dostignuta oblast temperaturski nezavisnog efektivnog magnetnog momenta.

Pokazano je da magnetna merenja mogu biti merodavna za neke od parametara koji su teško vidljivi za druge metode kao što su prostorna klasterizacija i uređenost jona gvožđa (Fe^{2+} i Fe^{3+}) i količina magnetnih primesa. Jonski i elektronski transport kroz kristalnu rešetku $LiFePO_4$, kako je već ranije naglašeno, jako je osetljiv na prostornu uređenost gvožđa i prisustvo primesa. U slučaju SH_C_600 uzorka je pokazano da se uzrok dobijanja 70% teorijske vrednosti kapaciteta za $LiFePO_4$ može pripisati nepotpunoj okupaciji M(2) položaja Fe^{2+} jonima i prisutnim primesama nanometarskih dimenzija.

4.3.2 Magnetne osobine $LiCr_{0.175}Mn_{1.825}O_4$

Na uzorku $LiCr_{0.175}Mn_{1.825}O_4$ izvršena su DC magnetna merenja u temperaturskom intervalu od 4-300 K u zfc i fc modu u primenjenom polju od 100 Öe. Slika 30 prikazuje molarnu magnetnu susceptibilnost sa urađenom dijamagnetnom korekcijom. Na temperaturama ispod 40 K očigledno postoji značajna razlika između zfc i fc kriva sa istaknutim maksimumom na 20 K u zfc zavisnosti u grejanju. Kako je ovakvo ponašanje jedna od indikacija faznog prelaza u spinsko staklo [175] izvršena su dodatna magnetna merenja da bi se ovo razjasnilo. AC merenja susceptibilnosti su rađena u nultom statičkom magnetnom polju ($H = 0$ Öe) i promenljivom magnetnom polju od 4 Öe. Realni deo AC susceptibilnosti χ' pri frekvencijama polja od 0.2 i 10 Hz su prikazana na slici 31. Uočava se da je χ' frekventno zavisno samo na temperaturama ispod temperature maksimuma na 20 K, što je upravo dokaz prelaza u spinsko staklo sa temperaturom zamrzavanja $T_f = 20$ K [175]. Posmatrajući funkciju magnetizacije od primenjenog magnetnog polja snimljenu na temperaturi od 5 K u intervalu primenjenog polja od -50000 do 50000

Öe, može se dobiti bliža informacija o spinskom staklu i magnetno uređenom stanju (slika 31).



Slika 30. Molarna magnetna susceptibilnost za $\text{LiCr}_{0.175}\text{Mn}_{1.825}\text{O}_4$ u polju $H = 100$ Oe u zfc i fc modu. Dodatak: eksperimentalna (tačke) i fitovana (linija) inverzna zfc magnetna susceptibilnost.

izmenskim interakcijama između susjednih spinova i konkurentne fero- i antiferomagnetne izmenske interakcije prisutne u sistemu [133]. One zajedno indukuju degeneraciju osnovnog stanja i formiranje stanja spinskog stakla na temperaturama ispod T_f [180].

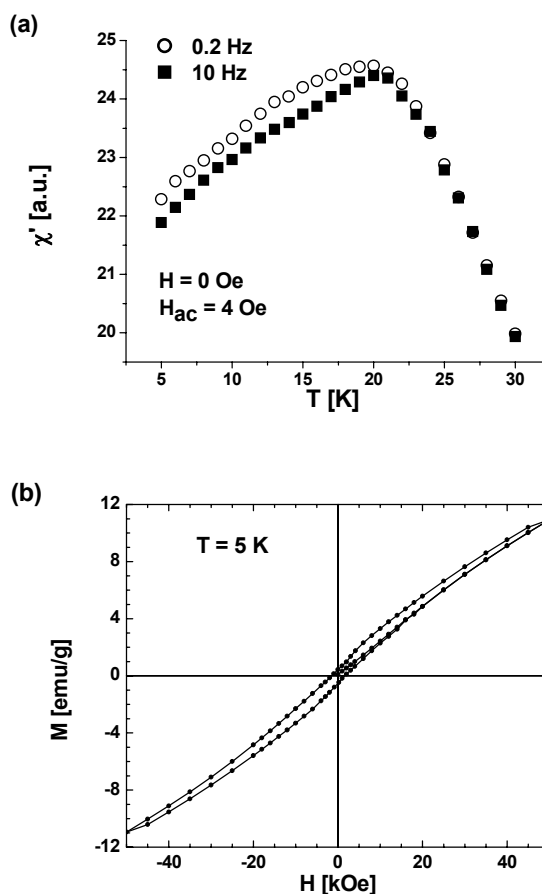
Zavisnost inverzne magnetne susceptibilnosti od temperature (slika 30) na temperaturama iznad 200 K pokazuje ponašanje po Kiri-Vajsovom zakonu, a linearnim fitom za temperaturski interval od 200 do 300 K su određeni efektivni magnetni moment $\mu_{\text{ef}} = 4.34 \mu_B$ i Kiri-Vajsova paramagnetna temperatura $\theta = -258$ K, koja ukazuje na dominantno antiferomagnetno uređenje magnetnih momenata. Ako se pretpostavi da Cr^{3+} joni (sa efektivnim magnetnim momentom $\mu_{\text{ef}} = 3.87 \mu_B$) zamenjuju samo Mn^{3+} jone ($\mu_{\text{ef}} = 4.90 \mu_B$) proračunata vrednost efektivnog magnetnog momenta $\text{LiCr}_{0.175}\text{Mn}_{1.825}\text{O}_4$ iznosi $4.32 \mu_B$ što je u odličnom saglasju sa dobijenom vrednosti μ_{ef} iz visokotemperaturske aproksimacije. Većina literaturnih podataka pokazuje vrednost Kiri-Vajsove paramagnetne temperature za čist LiMn_2O_4 u opsegu $-300 \text{ K} < \theta < -273 \text{ K}$ [133], a kako je u našem slučaju mešovito $\text{LiCr}_{0.175}\text{Mn}_{1.825}\text{O}_4$ dobijena nešto niža vrednost može se zaključiti da izomorfna zamena manganovih jona jonima hroma smanjuje doprinos antiferomagnetnih interakcija u sistemu, što je zabeleženo i u slučaju LiCrMnO_4 za koji je $\theta = -178 \text{ K}$

Dobijena histerezisna petlja sa koercitivnim poljem $H_c \approx 1500$ Öe upućuje na prisustvo malog feromagnetnog doprinosa, što je još jedan dokaz o neuređenom niskotemperaturskom spinskom stanju. Razlog za to mogu biti geometrijske magnetne frustracije svojstvene za pirohlornu mrežu sa antiferomagnetnim

[181]. Uobičajeno je da se odnos $f = |\theta|/T_f$ koristi kao empirijska vrednost za procenu magnetne frustracije gde je vrednost $f > 10$ prihvaćena za kriterijum prisustva frustracije [182]. U našem slučaju je dobijena vrednost $f \approx 13$ koja ukazuje na visok stepen spinske frustracije čime se potvrđuje pojava stanja spinskog stakla na niskim temperaturama.

Iz ovih magnetnih merenja sa može zaključiti da zbog regularnih izmena magnetnih osobina nastalih usled izomorfne zamene Mn^{3+} sa Cr^{3+} ne postoji preferentno prostorno organizovanje između Mn^{3+} i Mn^{4+} jona, već da verovatno imamo slučajnu raspodelu Mn^{3+}/Mn^{4+} jona po katjonskim spinelnim kristalografski ekvivalentnim pozicijama $16d$. Ovo verovatno znači da se dodavanjem Cr^{3+} jona ne menja prostorna raspodela Mn^{3+}/Mn^{4+} jona koja je odlučujuća za transportne osobine spinela $LiMn_2O_4$. To se videlo kod ispitivanja elektrohemijskih osobina ovog materijala, kada je pokazano da se interkalacija/deinterkalacija litijuma prilikom galvanostatskog cikliranja neometano dešava [124].

Prisustvo i uticaj Cr^{3+} jona se jedino ogleda u smanjenim vrednostima kapaciteta zbog manje količine Mn^{3+} jona, koji svojom oksidacijom omogućuju ekstrakciju litijuma, ali sa druge strane dolazi do stabilizacije kapaciteta tokom cikliranja, kao posledice smanjenja prosečne dužine M–O (M = Mn, Cr) veze.

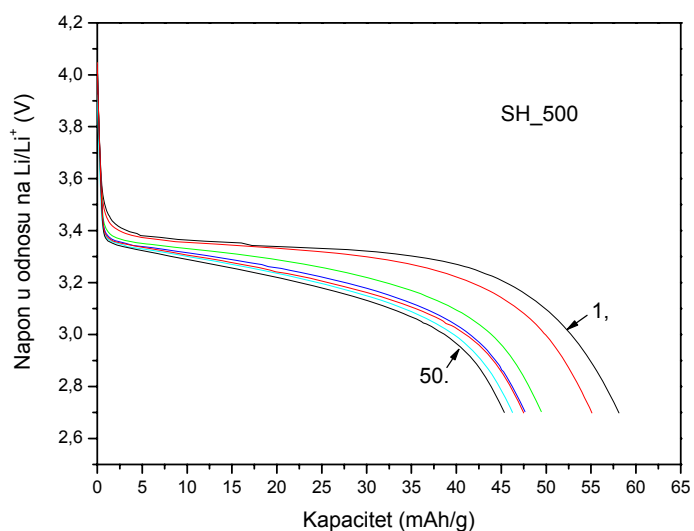


Slika 31 a) realni deo χ' AC susceptibilnosti $LiCr_{0.175}Mn_{1.825}O_4$ b) zavisnost magnetizacije od primenjenog polja snimljena na $T = 5$ K u opsegu polja ± 50000 Öe.

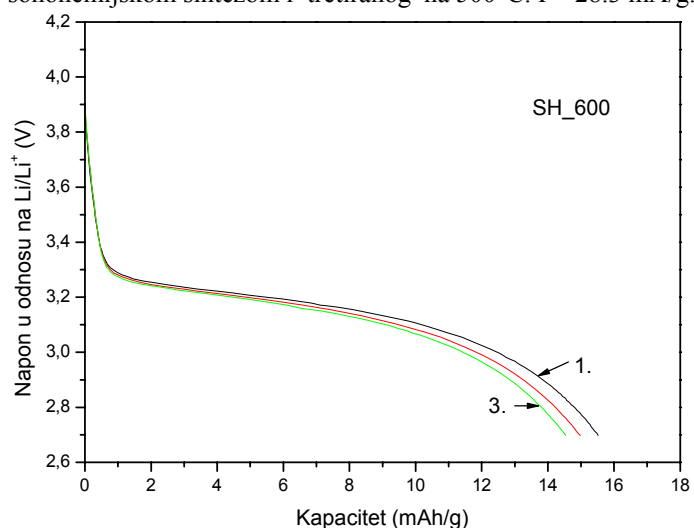
4.4 Elektrohemijske osobine

Poslednje poglavlje ove glave sadrži rezultate ispitivanja kulonskog kapaciteta galvanostatskim punjenjem i pražnjenjem. Poredeći dobijene elektrohemijske osobine sa strukturnim i mikrostrukturnim osobinama sintetisanih prahova uspostavljena je njihova korelacija. Takođe je pokazano da svako odstupanje od regularnog rasporeda atoma (jona) po kristalografskim položajima vodi lošijim elektrohemijskim osobinama i da male čestice pogoduju boljim elektrohemijskim osobinama.

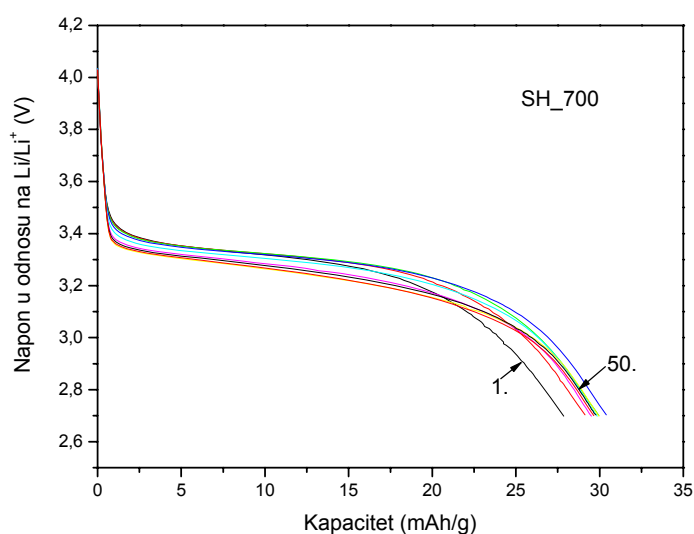
Galvanostatskim punjenjem i pražnjenjem su dobijene krive pražnjenja izražene kao zavisnost napona (računatog u odnosu na Li/Li^+ elektrodu) od vremena, a koje nam, množenjem apscise sa gustinom struje, daju uvid u veličinu specifičnog kapaciteta sintetisanog materijala kada se koristi kao katoda u litijum-jonskoj bateriji. Svi specifični kapaciteti su računati po formuli $c = It/m$, gde je m masa sintetisanog materijala koja je naneta na elektrodu. Uzorci koji su sintetisani pomoću sonohemijske reakcije, bez ugljenika, su generalno pokazali slabe elektrohemijske osobine (Slike 32-34). Primećuje se da su najveći kapaciteti dobijeni za uzorak sintetisan na 500 °C, a najmanji za uzorak na 600 °C. Rendgenodifrakciona analiza je pokazala da je 500 °C nedovoljna temperatura za dobijanje pravilno uređene kristalne strukture, i da se dobija neuređenija struktura koja za posledicu može imati veću slobodnu zapreminu za Li^+ kretanje, pa je to verovatno razlog zašto se više litijuma interkaliralo po jedinici mase. Utačnjavanjem strukture uzorka SH_600 je dobijeno da se oko 6% gvožđa nalazi na M(1) mestu litijuma. Ako zamislimo jon gvožđa postavljen na mestu litijuma, i uzmimo u obzir najpovoljniji, idealan slučaj, kada se difuzija litijuma dešava skokovima jona između ekvivalentnih mesta najbližih suseda, tada kretanje litijuma duž jednodimenzionog kanala može teći od i do jona gvožđa; postavi li se još neki jon gvožđa između, svi litijumovi joni koji se nađu između dva jona gvožđa ostaće zarobljeni u strukturi, što za posledicu ima smanjen kapacitet. Ovakva praktična nereaktivnost je zabeležena kod hidrotermalno sintetisanih uzoraka [53], kod kojih je takođe Ritveldovim utičnjavanjem utvrđeno prisustvo oko 7% okupacije litijumovih položaja jonima gvožđa i kod kojih u reakciji sa bromom nije došlo do izlaska litijuma iz rešetke. Isti ovi uzorci su dodatnim zagrevanjem na 700 °C sa nekim ugljeničnim materijalom dali bolje uređenu strukturu, u kojoj se smanjio procenat gvožđa na mestima litijuma, i koji su tada pokazali bolju elektrohemijsku aktivnost [53]. Uzorak sintetisan na 700 °C je sadržao i drugu fazu (Fe_2P) koja je, iako



Slika 32. Krive pražnjenja praha LiFePO_4 dobijenog sonoehemijskom sintezom i tretiranog na 500°C . $I = 28.3 \text{ mA/g}$.



Slika 33. Krive pražnjenja praha LiFePO_4 dobijenog sonoehemijskom sintezom i tretiranog na 600°C . $I = 56.6 \text{ mA/g}$.

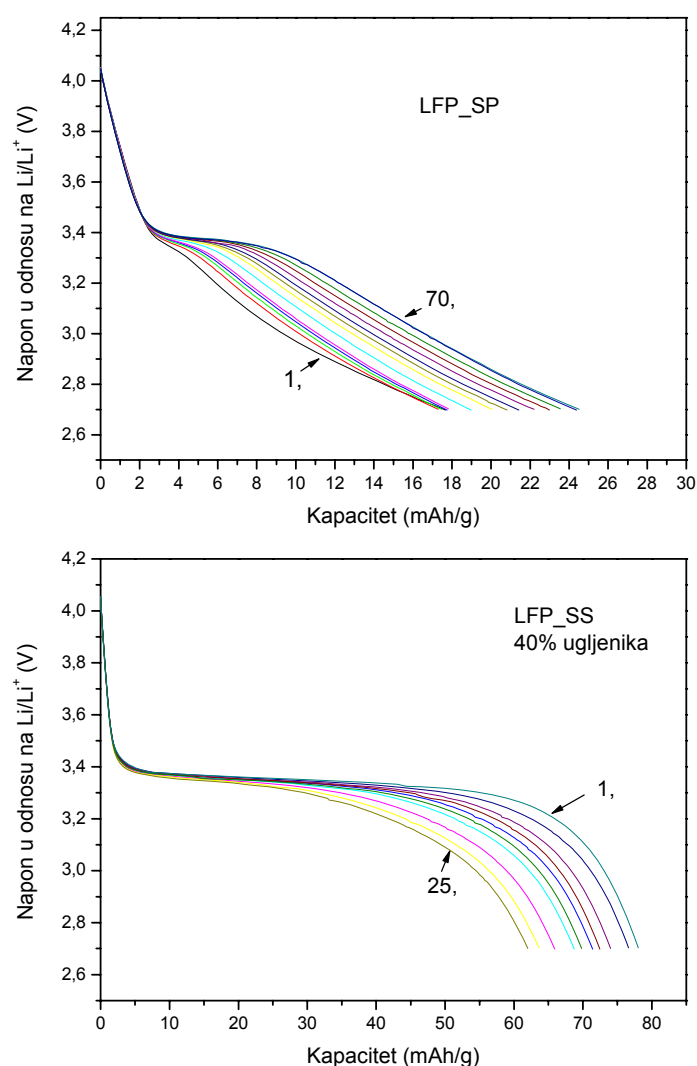


Slika 34. Krive pražnjenja praha LiFePO_4 dobijenog sonoehemijskom sintezom i tretiranog na 700°C . $I = 28.3 \text{ mA/g}$.

elektronski provodna, elektroehemijski neaktivna i koja utiče na to da se dobije mali kapacitet, ne samo svojom masom čime je zapravo smanjena količina aktivnog materijala, već samim svojim prisustvom fizički odvaja dve čestice LiFePO_4 , čime se onemogućava difuzija litijumovog jona između njih jer je neprovodan za litijumove jone. Ovi rezultati se razlikuju od literaturnih podataka za kompozite $\text{LiFePO}_4/\text{Fe}_2\text{P}$ [38], koji su dali mnogo veće vrednosti kapaciteta (110 mAh/g) u uzorku koji je sadržao oko 8% Fe_2P faze. Pretpostavka je da je različita morfologija prahova razlog ove velike razlike u elektroehemijskom ponašanju: u našem slučaju prah se sastoji od prilično uniformnih čestica, međusobno sraslih, dok se u [38] prah sastoji iz za red veličine sitnijih čestica olivina i krupnih ostrva Fe_2P . Uporedive vrednosti kapaciteta sa uzorkom

SH_700 su dobijene za mnogo veći sadržaj Fe_2P (30%).

Nameće se pitanje kako se desilo da uzorak SH_700 ima duplo veći kapacitet od uzorka SH_600. Razlog za to je pretpostavljena manja okupacija M(1) položaja gvoždem. Ovde je vredno napomenuti da su prahovi SH_500 i SH_700 termički tretirani u više redukcionoj atmosferi ($\text{Ar}/\text{H}_2 = 3:1$) nego SH_600 uzorak ($\text{Ar}/\text{H}_2 = 95:5$), i da se na ovaj način indirektno još jednom pokazalo da redukciona atmosfera doprinosi boljem uređenju gvožđa po M(2) mestima, što je zabeleženo i u literaturi [53].

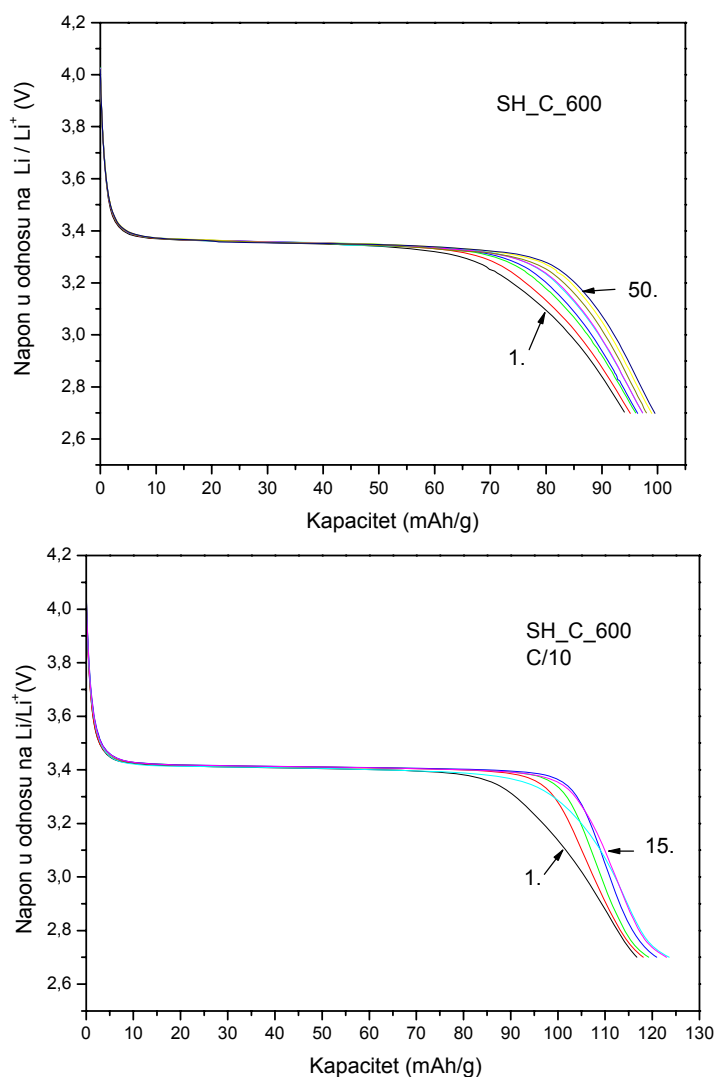


Slika 35. Krive pražnjenja praha LiFePO_4 dobijenog pomoću ultrazvučne sprej pirolize (gore) i pomoću reakcije u čvrstom stanju (dole). $I = 25 \text{ mAh/g}$.

ugljeničnog crnog i 75% LFP_SS praha nije pokazala elektrohemijisku aktivnost, već su ove vrednosti kapaciteta dobijene tek kada je povećana količina ugljenika na 40% od ukupne mase materijala na elektrodi, što pokazuje kako slaba elektronska provodljivost u kombinaciji sa krupnim česticama sprečava kretanje jona. Slične

Krive pražnjenja uzoraka dobijenih pomoću reakcije u čvrstom, LFP_SS, i ultrazvučnom sprej pirolizom, LFP_SP, date na slici 35, pokazuju početne vrednosti kapaciteta pražnjenja 80 i 17 mAh/g, respektivno, sa različitim ponašanjem tokom cikliranja. LFP_SP pokazuje stalni rast kapaciteta u svakom sledećem ciklusu, posle 70 ciklusa taj porast iznosi skoro 50% početne vrednosti, dok se u slučaju LFP_SS kapacitet smanjuje i posle 25 ciklusa dostiže pad od blizu 20% od početne vrednosti. Treba napomenuti i to da elektroda koja se sastojala od 20%

vrednosti i pad kapaciteta su zabeleženi u literaturi kod prahova sintetisanih zagrevanjem smeše koja se sastojala od litijum acetilacetona, gvožđe oksalata, amonijum hidrogen fosfata i oksalne kiseline 2 sata na 550 °C pod argonom [183].



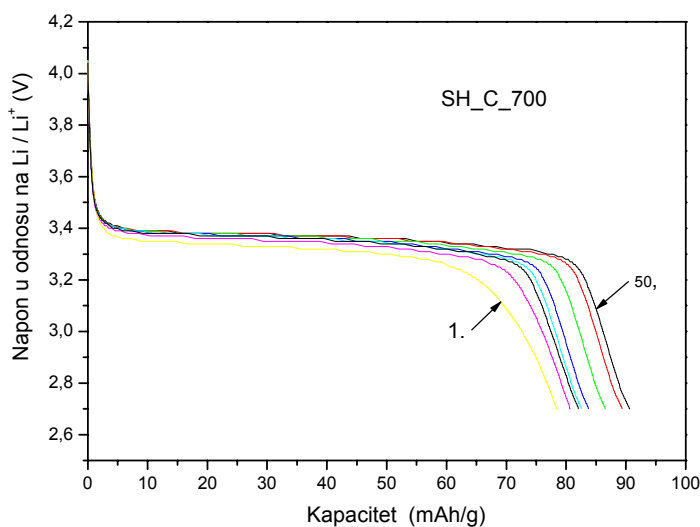
Slika 36. Krive pražnjenja kompozitnog praha LiFePO_4/C dobijenog pomoću sonohemijske reakcije sa naknadnim tretmanom na 600°C. $I = 59.7 \text{ mAh/g}$ (gore) $I = 17.8 \text{ mAh/g}$ (dole).

U slučaju LFP_SP, imajući u vidu rezultate rendgenostrukturalne analize, još jednom se pokazalo da deformacija u strukturi najčešće vodi lošijim elektrohemijским osobinama, a povećanje dužine naponskog platoa u svakom sledećem ciklusu ukazuje da je ta deformacija delimično mobilna. S obzirom da su elektrohemijška merenja na ovim prahovima rađena odmah nakon sprej pirolize, bez dodatnog termičkog tretmana, a poređenjem sa literaturnim podacima gde su sva elektrohemijška ispitivanja uvek rađena nakon dodatnog termičkog tretmana prahova [77, 78,

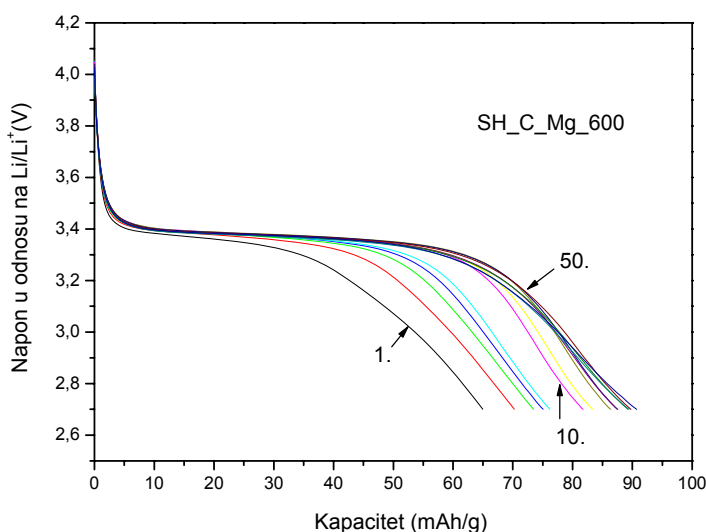
109] kada su ostvarene vrednosti kapaciteta od 100 mAh/g, može se zaključiti da je za dobijanje prahova LiFePO_4 dobrih elektrohemijških karakteristika neophodno da se omogući relaksacija strukture zagrevanjem na povišenim temperaturama ($> 600 \text{ °C}$). Međutim, u slučaju litijum manganata, kada su elektrohemijška ispitivanja takođe rađena na prahovima sintetisanim sprej pirolizom bez dodatnog termičkog tretmana, dobijene su značajne vrednosti kapaciteta od 115 mAh/g za čist spinel [132] i 80 mAh/g za spinel dopiran hromom, $\text{LiCr}_{0.175}\text{Mn}_{1.825}\text{O}_4$ [127]. U spinelnoj strukturi

litijumovim jonima je omogućeno slobodno kretanje u okviru trodimenzionalne mreže, gde je uslov za izlazak litijuma iz strukture da se nalazi na tetraedarskom mestu nezavisno od katjanskog okruženja, pa male količine primesa, ili katjanska neuređenost neće značajno uticati na transport litijuma, jer joni mogu da se kreću oko blokiranog mesta, dok je u olivinskoj strukturi kretanje jona ograničeno jednodimenzionim kanalom, pa je kretanje litijuma osetljivije na bilo koji defekt kristalne građe (na pr. katjonska izmena, distorzija rešetke) koji utiče na geometriju litijumovog kanala, zbog čega su uslovi brzog formiranja čestica nepovoljni za dobijanje elektrohemijski aktivnog materijala.

Već je u teorijskom delu bilo reči o načinima poboljšanja elektrohemijskih osobina, bilo kroz povećanje svojstvene provodljivosti dopiranjem supervalentnim katjonima, ili primesne provodljivosti pravljenjem kompozita sa nekim provodnim materijalom [6]. Naša ideja je bila da se na jedan nov način pokuša sinteza kompozitnog materijala koji bi se sastojao od čestica olivina obloženih ugljenikom, pri čemu bi taj tanak sloj ugljenika obezbedio provodnu mrežu u materijalu i povećao njegovu elektronsku provodljivost. Krive pražnjenja prahova dobijenih pomoću sonohemijske reakcije u prisustvu polivinil alkohola



Slika 37. Krive pražnjenja kompozitnog praha LiFePO_4/C dobijenog pomoću sonohemijske reakcije sa naknadnim termičkim tretmanom na 700°C $I = 56.7 \text{ mAh/g}$.



Slika 38. Krive pražnjenja kompozitnog praha $\text{Li}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{FePO}_4/\text{C}$ dobijenog pomoću sonohemijske reakcije sa naknadnim termičkim tretmanom na 600°C . $I = 56.7 \text{ mAh/g}$.

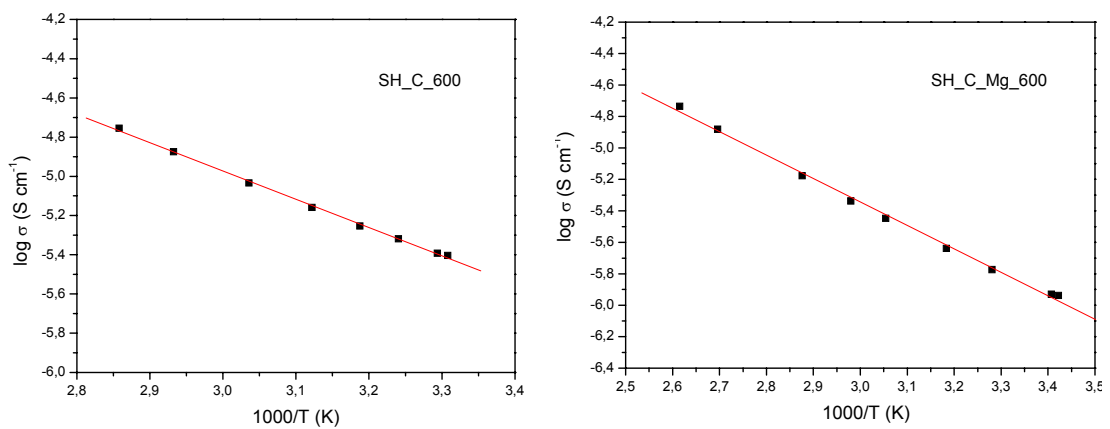
(SH_C_600 slika 36 i SH_C_700 slika 37) i sa dodatkom magnezijuma (SH_C_Mg_600 slika 38) daju sliku znatno boljih elektrohemijskih osobina. Kod svih ovih prahova je tokom cikliranja primećen stalni rast kapaciteta, a najveći procenat povećanja (40%) u odnosu na početnu vrednost kapaciteta je dobijen za SH_C_Mg_600.

Ovakvo ponašanje je prilično neuobičajeno za LiFePO_4 kome je u najvećem broju slučajeva kapacitet konstantan tokom cikliranja [17, 37, 93], sa blagim povećanjem kapaciteta u prvih nekoliko ciklusa, što se najčešće pripisuje tome da elektroda nije bila dovoljno natopljena elektrolitom, ili kapacitet opada tokom cikliranja [176, 183, 184].

Konstantan rast kapaciteta, primećen kod svih prahova, može se dovesti u vezu sa strukturom materijala i strukturnim promenama koje se dešavaju u materijalu. Utačnjavanjem strukture SH_C_600 uzorka ustanovljeno je da je oko 3% litijumovih M(1) položaja okupirano Fe^{2+} jonima, koji tako postavljeni blokiraju kanal duž b pravca duž koga se kreću litijumovi joni, što rezultuje u manjem početnom kapacitetu. Ukoliko bi ovaj Li-Fe "anti-site" defekt bio mobilan, to jest ako tokom cikliranja dolazi do relaksacije strukture preko delimičnog preuređenja gvožđa po M(2) položajima, tada se može očekivati da će kapacitet pokazivati tendenciju rasta. Smanjenje mikronaprezanja uočeno kod ciklirane elektrode se takođe može smatrati posledicom relaksacije strukture. Najveća vrednost kapaciteta od 100 mAh/g je dobijena kod SH_C_600 uzorka posle 50 ciklusa punjenja/pražnjenja C/3 strujom, a nakon cikliranja manjom strujnom gustinom (C/10) kapacitet je iznosio 125 mAh/g posle 15. ciklusa. Ravan naponski plato za širok opseg sastava je indikacija da se radi o dvofaznoj redoks reakciji, a zavisnost veličine kapaciteta od struje punjenja da je interkalacija difuziono ograničen proces. Poređenjem krivih pražnjenja uzoraka SH_C_600 i SH_C_Mg_600 može se zaključiti da dopiranje magnezijumom nije rezultovalo u boljim elektrohemijskim osobinama.

Takođe među njima ne postoji razlika u električnoj provodljivosti čija je zavisnost od temperature prikazana na slici 39 standardnim Arenijusovim (Arrhenius) dijagramom $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/k_B T)$, gde je E_a aktivaciona energija. Može se primetiti uobičajeno povećanje provodljivosti sa temperaturom, pri čemu je zavisnost $\log(\sigma) = f(1/T)$ linearna u razmatranom temperaturskom intervalu. Na sobnoj temperaturi se dobijaju vrednosti provodljivosti reda veličine 10^{-6} Scm^{-1} kod oba uzorka, što je za tri

reda veličine veće od vrednosti karakterističnih za čist LiFePO_4 [43]. Dobljene vrednosti provodljivosti istog reda veličine za oba uzorka navode na zaključak da ostvareni porast električne provodljivosti nije posledica dopiranja magnezijumom, već je posledica prisutnog ugljenika u prahu. Vrednost kapaciteta pražnjenja $\text{Li}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{FePO}_4$ podudara se sa vrednosti kapaciteta dobijenog kod uzorka iste stehiometrije sintetisanog sprej pirolizom, a čija je provodljivost iznosila 10^{-4} Scm^{-1} [109]. U radu Chung-a i saradnika [43], u kome su prvi put prikazane osobine dopiranih LiFePO_4 prahova, za prah istog sastava dobijen je kapacitet od 140 mAh/g i provodljivost reda veličine 10^{-3} Scm^{-1} .



Slika 39. Arenijusovi dijagrami električne provodljivosti za kompozitne prahove LiFePO_4/C (levo) i $\text{Li}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{FePO}_4/\text{C}$ (desno) dobijene pomoću sonohemijske reakcije, termički tretirane na 600°C .

5. ZAKLJUČAK

Sintetisani su uzorci LiFePO_4 sintezom pomoću reakcije u čvrstoj fazi, ultrazvučnom sprej pirolizom i sintezom pomoću sonohemijske reakcije, u sva tri slučaja polazeći od istog prekursora Fe^{2+} jona. Polazne hemikalije za sintezu LiFePO_4 pomoću reakcije u čvrstoj fazi (LFP- SS) su bile litijum karbonat Li_2CO_3 (Merck), gvožđe(II) sulfat $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Fluka) i di-amonijum hidrogenfosfat $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (Merck) koje su termički tretirane tri sata na $800\text{ }^\circ\text{C}$ u atmosferi argona, i nekoliko minuta na $700\text{ }^\circ\text{C}$ u redukcionoj atmosferi (75% argon i 25% vodonik). Metodom ultrazvučne sprej pirolize sintetisani su prahovi LiFePO_4 (LFP- SP) i $\text{LiCr}_{0.175}\text{Mn}_{1.825}\text{O}_4$. Početni rastvor za sintezu LiFePO_4 ultrazvučnom sprej pirolizom se sastojao od vodenog rastvora litijum nitrata LiNO_3 i $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ pomešanih u molskom odnosu 1:1 u koji su potom dodate fosforna kiselina H_3PO_4 i saharoza kao izvori fosfata i ugljenika, respektivno. Raspršivanje prekursorskog rastvora je rađeno pomoću ultrazvučnog raspršivača ("Profi Sonic", Prizma, Kragujevac) frekvencije 1,7 MHz, koji se potom strujom argona, sa protokom od 20 l/h uvodi u horizontalnu električnu peć sa maksimumom temperature od $800\text{ }^\circ\text{C}$ u centru peći. Nakon prolaska kroz reakcionu zonu, rezultujući prah je sakupljan na izlazu iz cevi. Ovako dobijen prah je dalje ispitivan bez dodatnog termičkog tretmana. Prah $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ je sintetisan ultrazvučnom sprej pirolizom raspršivanjem vodenog rastvora nitrata sa odnosom katjona $\text{Li} : \text{Cr} : \text{Mn} = 1:0,175:1,825$ koji je strujom vazduha, sa protokom od 30 l/h, uveden u peć sa maksimumom temperature $800\text{ }^\circ\text{C}$ u centru peći. Sonohemijska reakcija je rađena ultrazvučnim tretiranjem, pomoću sonikatora Vibracell sonicator VCX 750 ("Sonics & Materials Inc.") 1 sat na frekvenciji od 20 kHz, reakcione smeše koja se sastojala od 25 ml 0.2M vodenog rastvora $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ("Fluka"), 0.6605g Li_3PO_4 . U nekim slučajevima je u ovu smešu dodavano 30 ml 1% vodenog rastvora polivinil alkohola (M = 72 000, "Merck"), čija je uloga bila da u daljem termičkom tretmanu uzoraka obezbedi prisustvo ugljenika. Takođe je rađeno dopiranje magnezijumom kada je u početnu smešu dodata odgovarajuća količina $\text{Mg}(\text{OH})_2$ i H_3PO_4 koja zadovoljava stehiometriju $\text{Li}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{FePO}_4$. Na taj način su dobijeni prahovi bez ugljenika tretirani na 500 , 600 i $700\text{ }^\circ\text{C}$ sa oznakama SH_500, SH_600 i SH_700, prahovi

sa ugljenikom tretirani na 600 i 700 °C sa oznakama SH_C_600 i SH_C_700 i prah sa ugljenikom i magnezijumom tretiran na 600 °C sa oznakom SH_C_Mg_600.

Skenirajuća elektronska mikroskopija je pokazala da su čestice praha LFP_SP sferne, relativno široke raspodele veličine. Pri većem uvećanju se primećuje da površina sferne čestice nije glatka, već hrapava, a pretpostavka je da tu hrapavost površine čine upravo one primese koje su uočene u uzorku rendgenskom difrakcijom. Prah dobijen pomoću reakcije u čvrstom stanju ima značajno drugačiju morfologiju: čestice su aglomerisane i sinterovane bez jasno vidljivih granica, nepravilnog oblika i veličina koje variraju od 1-2 μm . Slika uzorka SH_600 prikazuje morfologiju vrlo sličnu morfologiji praha dobijenog pomoću reakcije u čvrstom stanju, jedina razlika je u opštem utisku da su čestice manjih dimenzija ($< 1 \mu\text{m}$). Sličnost u morfologiji ova dva praha se mogla pretpostaviti, jer su u oba slučaja čestice izrastale termičkim tretmanom početne smeše, s tim što se u slučaju SH_600 polazilo od homogenije, amorfizovane smeše prekursora, čijim su termičkim tretmanom na nižoj temperaturi dobijene manje dimenzije praha. U slučaju praha SH_C_600, kao i u slučaju ostalih uzoraka sintetisanih sonohemijski u prisustvu ugljenika, takođe dolazi do aglomeracije i sinterovanja između čestica praha, gde nisu jasne granice između dve čestice. Međutim, *in situ* formirani ugljenik je očigledno ograničio rast čestica, koje su sad daleko sitnije, reda veličine 200-300 nm. Transmisiona elektronska mikroskopija je pokazala da je ugljenik delimično obložio čestice, prevlakom debljine nekoliko nanometara, kao i da je došlo do formiranja malih klastera ugljenika ($< 6 \text{ nm}$).

Rendgenodifrakciona merenja na prahu su urađena na sintetisanim uzorcima na sobnoj temperaturi. Pokazano je da se termičkim tretmanom sonohemijskih uzoraka na višoj temperaturi (700 °C) i u redukcionoj atmosferi ($\text{Ar}/\text{H}_2 = 3/1$) dobija višefazni uzorak, sa LiFePO_4 kao glavnom fazom i 5% Fe_2P . Sa druge strane, termičkim tretmanima na 500 °C i 600 °C dobijeni su monofazni uzorci,

difraktogrami pokazuju samo prisustvo pikova koji odgovaraju olivinu, a njihovim poređenjem se može reći da je uzorak tretiran na 600 °C bolje iskristalisao, što se ogleda u manjoj poluširini pikova i većim integralnim intenzitetima. Difraktogrami SH_C_600, SH_C_700 i SH_C_Mg_600 uzoraka ne daju dokaze o postojanju kristalnog ugljenika u uzorcima, tako da se *in situ* formiran ugljenik nalazi u amorfnom ili nanočestičnom obliku. Količina ugljenika je određena indirektno, termogravimetrijski, a procenjena je na 5 masenih procenata. U uzorku SH_C_Mg_600 ne postoji kao izdvojena faza neko jedinjenje magnezijuma, a kako EDS analiza uzorka pokazuje prisustvo magnezijuma, može se zaključiti da se magnezijum ugradio u rešetku. Sintezom pomoću reakcije u čvrstoj fazi (uzorak LFP-SS) je dobijen monofazni uzorak LiFePO₄. Ultrazvučnom sprej pirolizom je dobijen višefazni uzorak u kome je litijum gvožđe fosfat glavna komponenta, a druge faze se javljaju u obliku jedinjenja litijuma i ugljenika, i gvožđa i ugljenika. Utačnjavanje strukture uzoraka LFP-SS, LFP- SP, SH_600 i SH_C_600 je rađeno u *Pnma* (D_{2h}^{16}) prostornoj grupi u strukturnom tipu olivina. Dobijeno je da uzorci LFP-SS i SH_600 imaju vrlo bliske vrednosti parametara rešetke ($a = 10.3299(3)$ i $10.3266(5)$, $b = 6.0053(2)$ i $6.0007(4)$, $c = 4.6932(2)$ i $4.7008(3)$, respektivno), uporedive sa parametrima rešetke dobijenim neutronsom difrakcionom analizom na sobnoj temperaturi uzorka dobijenog pomoću reakcije u čvrstom ($a = 10.3290(3)$, $b = 6.0065(2)$, $c = 4.6908(3)$) [85], pri čemu je c parametar veći kod SH_600 uzorka, što rezultuje u većoj zapremini primitivne ćelije. Uzorak LFP-SP ima najmanje vrednosti parametara rešetke ($a = 10.281(9)$, $b = 5.946(5)$, $c = 4.725(4)$). U uzorcima SH_600 i SH_C_600 dodatna elektronska gustina na M(1) položaju (litijumovo mesto) je pripisana postojanju izvesne količine gvožđa na tom mestu, a utahnjene vrednosti zaposednutosti M(1) položaja jonima gvožđa iznose 6 i 3 %, respektivno. Poređenjem mikrostrukturnih parametara vidi se da je sprej piroliza pogodna za dobijanje malih čestica (190 nm), a da *in situ* formiran ugljenik u SH_C_600 uzorku ima značajnu ulogu u sprečavanju rasta čestica, jer su dobijene različite vrednosti veličina kristalita, 70 nm i 400 nm, za uzorke sa i bez ugljenika, respektivno. LFP-SP i SH_C_600 pokazuju deformisaniju strukturu, sa vrednostima mikronaprezanja 1.2(1) i 0.23(2) %, respektivno. Pokazano je da je za dobijanje fazno čistih uzoraka neophodno naći optimalne uslove temperature i atmosfere, jer zagrevanjem na višim

temperaturama u redukcionoj atmosferi dolazi do formiranja Fe_2P , a sa druge strane blago redukciona atmosfera je potrebna za prevenciju formiranja Fe^{3+} vrsta. Takođe je pokazano da ugljenik formiran u toku sinteze utiče ne samo na sprečavanje rasta čestica, već i na smanjenje katjonske neuređenosti. Uzorak $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$, sintetisan ultrazvučnom sprej pirolizom, je iskristalisao u prostornoj grupi $Fd3m$ (O_h^7) u strukturnom tipu spinela. Dobijeno je da se tetraedarski kristalografski položaj $8a$ naseljava i sa nešto hroma. Ova veličina okupacije je mala i joni hroma preferiraju oktaedarske položaje, samo se mala količina nalazi na oktaedarskim položajima, i verovatno je posledica samog načina sinteze, koji podrazumeva prelaz od rastvora do čvrste faze za veoma mali vremenski interval, to jest, malo vreme formiranja i relaksacije rešetke. Dobijena vrednost parametra rešetke $a = 8.2154(4)$ Å je značajno manja od vrednosti čistog spinela $a = 8.2410(1)$ Å. Skupljanje rešetke je posledica povećanja srednjeg oksidacionog stanja mangana usled zamene Mn^{3+} sa Cr^{3+} i prisustva Li^+ u oktaedarskim $16d$ pozicijama.

Ispitivanjem magnetnih svojstava dobijena je kriva temperaturske zavisnosti magnetizacije SH_C_600 koja pokazuje karakteristično antiferomagnetno ponašanje LiFePO_4 sa Nelovom tačkom faznog prelaza između paramagnetne i antiferomagnetne oblasti na oko $T_N = 50$ K. Na zfc i fc merenjima nije se mogla uočiti razlika veća od procenjene greške merenja što takođe odgovara klasičnom antiferomagnetnom ponašanju LiFePO_4 . Na najnižim temperaturama merenja jasno se može uočiti oblast značajnog rasta magnetizacije sa smanjenjem temperature, što odgovara feromagnetnim ili ferimagnetnim primesama. U našem slučaju verovatno se radi o Fe_2P koji je feromagnetik sa Kirijevom tačkom faznog prelaza T_C na 320 K. Kirijeva konstanta dobijena fitovanjem na linearnu zavisnost magnetizacije od temperature pokazuje duplo veću vrednost efektivnog magnetnog momenta od teorijske vrednosti za Fe^{2+} ($\mu_{\text{ef}} = 4.19 \mu_B$), tako da se može zaključiti da se nalazimo u oblasti temperatura u kojoj se pomenute primeše još uvek nalaze u magnetouređenoj fazi. Odsustvo linearnosti za relativno mali procenat primeše se može objasniti primesnim superparamagnetnim doprinosom Fe_2P . Naime u LiFePO_4 uzorku, male koncentracije Fe_2P grade izolovane klastere čije male dimenzije stvaraju uslove za nastajanje superparamagnetnih

čestica sa gigantskim (reda $1000 \mu_B$) magnetnim momentom. Ovime je pokazano da magnetna merenja mogu biti merodavna za neke od parametara koji su teško vidljivi za druge metode kao što su prostorna klasterizacija i uređenost jona gvožđa (Fe^{2+} i Fe^{3+}) i količina magnetnih primesa. Slika molarne magnetne susceptibilnosti sa urađenom dijamagnetnom korekcijom uzorka $LiCr_{0.175}Mn_{1.825}O_4$ pokazuje da na temperaturama ispod 40 K očigledno postoji značajna razlika između zfc i fc kriva sa istaknutim maksimumom na 20 K u zfc zavisnosti u grejanju. Ovakvo ponašanje je jedna od indikacija prelaza u spinsko staklo sa temperaturom zamrzavanja $T_f = 20$ K. Dobijena histerezisna petlja sa koercitivnim poljem $H_c \approx 15000$ Öe upućuje na prisustvo malog feromagnetnog doprinosa, što je još jedan dokaz o neuređenom niskotemperaturskom spinskom stanju. Razlog za to mogu biti geometrijske magnetne frustracije svojstvene za pirohlornu mrežu sa antiferomagnetnim izmanskim interakcijama između susednih spinova i konkurentne fero- i antiferomagnetne izmenske interakcije prisutne u sistemu. Zavisnost inverzne magnetne susceptibilnosti od temperature na temperaturama iznad 200 K pokazuje ponašanje po Kiri-Vajsovom zakonu, a linearnim fitom za temperaturski interval od 200 do 300 K su određeni efektivni magnetni moment $\mu_{ef} = 4.34 \mu_B$ i Kiri-Vajsova paramagnetna temperatura $\theta = -258$ K, koja ukazuje na dominantno antiferomagnetno uređenje magnetnih momenata. Ako se pretpostavi da Cr^{3+} joni (sa efektivnim magnetnim momentom $\mu_{ef} = 3.87 \mu_B$) zamenjuju samo Mn^{3+} jone ($\mu_{ef} = 4.90 \mu_B$) proračunata vrednost efektivnog magnetnog momenta $LiCr_{0.175}Mn_{1.825}O_4$ iznosi $4.32 \mu_B$ što je u odličnom saglasju sa dobijenom fitovanom vrednosti. Iz ovih magnetnih merenja sa može zaključiti da zbog regularnih izmena magnetnih osobina nastalih usled izomorfne zamene Mn^{3+} sa Cr^{3+} ne postoji preferentno prostorno organizovanje između Mn^{3+} i Mn^{4+} jona, već da verovatno imamo slučajnu raspodelu Mn^{3+}/Mn^{4+} jona po katjonskim spinelnim kristalografski ekvivalentnim pozicijama $16d$. Ovo verovatno znači da se dodavanjem Cr^{3+} jona ne menja prostorna raspodela Mn^{3+}/Mn^{4+} jona koja je odlučujuća za transportne osobine spinela $LiMn_2O_4$. To se videlo kod ispitivanja elektrohemijskih osobina ovog materijala, kada je pokazano da se interkalacija/deinterkalacija litijuma prilikom galvanostatskog cikliranja neometano dešava. Detaljna analiza magnetnih merenja je pokazala da može biti izuzetno važna i moćna tehnika u proučavanju

strukture i kristalne građe čistih materijala i njihovih primesa koji sadrže 3d jone, a posebno jone gvožđa.

Elektrohemijske osobine su ispitivane merenjem kulonskog kapaciteta galvanostatskim punjenjem i pražnjenjem. Pokazano je da prahovi koji ne sadrže u sebi ugljenik imaju slabe elektrohemije osobine. Dobijene početne vrednosti kapaciteta za uzorke SH_500, SH_600, SH_700, LFP_SS i LFP_SP iznose 58, 16, 28, 80 i 17 mAh/g, respektivno, što su znatno niže vrednosti kapaciteta u odnosu na teorijski od 170 mAh/g. Krive pražnjenja uzoraka dobijenih pomoću sonohemijske reakcije u prisustvu polivinil alkohola kao izvora ugljenika SH_C_600, SH_C_700 i sa dodatkom magnezijuma SH_C_Mg_600 su pokazale znatno bolje elektrohemije osobine. Najveće vrednosti kapaciteta su dobijene kod SH_C_600 uzorka: posle 50 ciklusa punjenja/pražnjenja C/3 strujom kapacitet je iznosio 100 mAh/g, a nakon cikliranja manjom strujnom gustinom (C/10) kapacitet je iznosio 125 mAh/g posle 15. ciklusa. Kod svih uzoraka sintetisanih sonohemijski sa ugljenikom je tokom cikliranja primećen stalni rast kapaciteta, a najveći procenat povećanja (40%) posle 50. ciklusa u odnosu na početnu vrednost kapaciteta je dobijen za uzorak SH_C_Mg_600. Ovaj konstantan rast kapaciteta, inače neuobičajen za LiFePO₄ materijal, može se dovesti u vezu sa strukturnim promenama koje se dešavaju u materijalu. Utačnjavanjem strukture SH_C_600 uzorka ustanovljeno je da je oko 3% litijumovih M(1) položaja okupirano Fe²⁺ jonima, koji tako postavljeni blokiraju kanal duž *b* pravca duž koga se kreću litijumovi joni, što rezultuje u manjem početnom kapacitetu. Kada je ovaj Li-Fe "anti-site" defekt mobilan, to jest tokom cikliranja dolazi do relaksacije strukture preko delimičnog preuređenja gvožđa po M(2) položajima, tada će kapacitet pokazivati tendenciju rasta.

Zavisnost transportnih osobina i strukturnih i mikrostrukturnih parametara je nedvosmisleno utvrđena kod ispitivanih katodnih materijala LiFePO₄ i LiCr_{0.175}Mn_{1.825}O₄. Različite strukture, olivinska i spinelna, obezbeđuju različite putanje transporta litijumovih jona. U spinelnoj strukturi se uspostavlja trodimenzionalna mreža puteva difuzije litijumovih jona, dok je olivinska

struktura tunelna, sa jednodimenzionim kanalom za difuziju litijumovih jona. Zbog toga je transport litijumovog jona kroz olivinsku strukturu jako zavisao od katjonske uređenosti i prisustva primesa, koje mogu da blokiraju provodni kanal i time spreče interkalaciju/deinterkalaciju litijuma, što može dovesti i do potpunog odsustva elektrohemijske aktivnosti. S druge strane, spinelna struktura obezbeđuje kretanje litijuma u svim pravcima, pa male količine primesa, ili katjonska neuređenost neće značajno uticati na transport litijuma, jer joni litijuma mogu da se kreću oko blokiranog mesta.

6. LITERATURA

- [1] Ch.-Y. Wang, Fundamental models for fuel cell engineering, *Chem. Rev.*, 104 (2004) 4727-4766.
- [2] M. Winter, R. J. Brodd, What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?, *Chem. Rev.*, 104 (2004) 4245-4269.
- [3] K. Brandt, Historical development of secondary lithium batteries, *Solid State Ionics*, 69 (1994) 173-183.
- [4] T. Ohzuku, R. J. Brodd, An overview of positive-electrode materials for advanced lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 174 (2007) 449-456.
- [5] M. S. Whittingham, R. Chen, T. Chirayil, P. Zavalij, The intercalation and hydrothermal chemistry of solid electrodes, *Solid State Ionics*, 94 (1997) 227-238.
- [6] J. M. Tarascon, C. Delacourt, A. S. Prakash, M. Morcrette, M. S. Hegde, C. Wurm, C. Masquelier, Various strategies to tune the ionic/electronic properties of electrode materials, *Dalton Trans.*, (2004) 2988-2994.
- [7] M.M. Thackeray, Manganese oxides for lithium batteries, *Prog. Solid St. Chem.*, 25 (1997) 1-71.
- [8] K. Xu, Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries, *Chem. Rev.*, 104 (2004) 4303-4417.
- [9] M. S. Whittingham, Lithium batteries and cathode materials, *Chem. Rev.*, 104 (2004) 4271-4301.
- [10] D. Aurbach, M. D. Levi, E. Levi, A review on the solid-state ionics of electrochemical intercalation processes: How to interpret properly their electrochemical response, *Solid State Ionics*, (2008) doi:10.1016/j.ssi.2007.12.070.
- [11] J.R. Dahn, E.W. Fuller, M. Obrovac, U. von Sacken, Thermal stability of Li_xCoO_2 , Li_xNiO_2 and $\lambda\text{-MnO}_2$ and consequences for the safety of Li-ion cells, *Solid State Ionics*, 69 (1994) 265-270.
- [12] K. Ozawa, Lithium-ion rechargeable batteries with LiCoO_2 and carbon electrodes: the LiCoO_2/C system, *Solid State Ionics*, 69 (1994) 212-221.
- [13] A. Martinet, S. Martinet, H. Lignier, D. Mourzagh, Lithium battery which is protected in case of inappropriate use, US 2007/0259259 A1.

- [14] J. N. Reimers, B. M. Way, Additives for overcharge protection in non-aqueous rechargeable lithium batteries, US 2000/6074777 A.
- [15] <https://www.dellbatteryprogram.com>
- [16] A. Ritchie, W. Howard, Recent developments and likely advances in lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 162 (2006) 809-812.
- [17] A. Yamada, S. C. Chung, K. Hinokuma, Optimized LiFePO₄ for lithium battery cathodes, *J. Electrochem. Soc.*, 148 (2001) A224-A229.
- [18] N. Iltchev, Y. Chen, Sh. Okada, J. Yamaki, LiFePO₄ storage at room and elevated temperatures, *J. Power Sources*, 119-121 (2003) 749-754.
- [19] A. Yamada, M. Hosoya, S.Ch. Chung, Y. Kudo, K. Hinokuma, K.-Y. Liu, Y. Nishi, Olivine-type cathodes achievements and problems, *J. Power Sources*, 119-121 (2003) 232-238.
- [20] www.valence.com
- [21] K. Ariyoshi, T. Ohzuku, Conceptual design for 12 V "lead-free" accumulators for automobile and stationary applications, *J. Power Sources*, 174 (2007) 1258-1262.
- [22] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, C. Masquelier, S. Okada, J. B. Goodenough, Effect of structure on the Fe³⁺/Fe²⁺ redox couple in iron phosphates, *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1997) 1609-1613.
- [23] A. K. Padhi, K. S. Nanjundswamy, J. B. Goodenough, Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1997) 1188-1194.
- [24] H. Liu, C. Li, H. P. Zhang, L. J. Fu, Y. P. Wu, H. Q. Wu, Kinetic study on LiFePO₄/C nanocomposites synthesized by solid state technique, *J. Power Sources*, 159 (2006) 717-720.
- [25] S. Franger, F. Le Cras, C. Bourbon, H. Rouault, Comparison between different LiFePO₄ synthesis routes and their influence on its physico-chemical properties, *J. Power Sources*, 119-121 (2003) 252-257.
- [26] N. J. Yun, H.-W. Ha, K. H. Jeong, H.-Y. Park, K. Kim, Synthesis and electrochemical properties of olivine-type LiFePO₄/C composite cathode material prepared from a poly(vinyl alcohol)-containing precursor, *J. Power Sources*, 160 (2006) 1361-1368.

- [27] M. Koltypin, D. Aurbach, L. Nazar, B. Ellis, More on the performance of LiFePO₄ electrodes; the effect of synthesis route, solution composition, aging, and temperature, *J. Power Sources*, 174 (2007) 1241-1250.
- [28] D. Wang, X. Wu, Yh. Wang, L. Chen, Cracking causing cyclic instability of LiFePO₄ cathode material, *J. Power Sources*, 140 (2005) 125-128.
- [29] D.-K. Kim, H.-M. Park, S.-J. Jung, Y. U. Jeong, J.-H. Lee, J.-J. Kim, Effect of synthesis conditions on the properties of LiFePO₄ for secondary lithium batteries, *J. Power Sources*, 159 (2006) 237-240.
- [30] S. S. Zhang, J. L. Allen, K. Xu, T. R. Jow, Optimization of reaction condition for solid-state synthesis of LiFePO₄-C composite cathodes, *J. Power Sources*, 147 (2005) 234-240.
- [31] J. Barker, M. Y. Saidi, J. L. Swoyer, Lithium iron(II) phosphor-olivines prepared by a novel carbothermal reduction method, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 6 (2003) A53-A55.
- [32] N. Ravet, M. Gauthier, K. Zaghib, J. B. Goodenough, A. Mauger, F. Gendron, C. M. Julien, Mechanism of the Fe³⁺ reduction at low temperature for LiFePO₄ synthesis from a polymeric additive, *Chem. Mater.*, 19 (2007) 2595-2602.
- [33] S. T. Yang, N. H. Zhao, H. Y. Dong, J. X. Yang, H. Y. Yue, Synthesis and characterization of LiFePO₄ cathode material dispersed with nano-structured carbon, *Electrochim. Acta*, 51 (2005) 166-171.
- [34] J. Lu, Z. Tang, Zh. Zhang, W. Shen, Preparation of LiFePO₄ with inverse opal structure and its satisfactory electrochemical properties, *Mater. Res. Bull.*, 40 (2005) 2039-2046.
- [35] B. Q. Zhu, X. H. Li, Yh. X. Wang, H. J. Guo, Novel synthesis of LiFePO₄ by aqueous precipitation and carbothermal reduction, *Mater. Chem. Phys.*, 98 (2006) 373-376.
- [36] E. Avvakumov, M. Senna, N. Kosova, *Soft mechanochemical synthesis: a basis for new chemical technologies*, Kluwer Academic Publishers, (2001) Chap.3.
- [37] S. Franger, C. Benoit, C. Bourbon, F. Le Cras, Chemistry and electrochemistry of composite LiFePO₄ materials for secondary lithium batteries, *J. Phys. Chem. Solids*, 67 (2006) 1338-1342.
- [38] Ch. 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.

- [39] Ch. W. Kim, M. H. Lee, W. T. Jeong, K. S. Lee, Synthesis of olivine LiFePO_4 cathode materials by mechanical alloying using iron(III) raw material, *J. Power Sources*, 146 (2005) 534-538.
- [40] N. Kosova, E. Devyatkina, On mechanochemical preparation of materials with enhanced characteristics for lithium batteries, *Solid State Ionics*, 172 (2004) 181-184.
- [41] C. H. Mi, X. G. Zhang, H. L. Li, Electrochemical behaviors of solid LiFePO_4 and $\text{Li}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{FePO}_4$ in Li_2SO_4 aqueous electrolyte, *J. Electroanal. Chem.*, 602 (2007) 245-254.
- [42] D. Zhuang, X. Zhao, J. Xie, T. Zhu, G. Cao, One-step solid state synthesis and electrochemical performance of Nb-doped LiFePO_4/C , *Acta Phys.-Chim. Sin.*, 22 (2006) 840-844.
- [43] S.-Y. Chung, J.T. Bloking, Y.-M. Chiang, Electronically Conductive Phospho-Olivines As Lithium Storage Electrodes, *Nat. Mater.*, 1 (2002) 123-128.
- [44] S. J. Kwon, Ch. W. Kim, W. T. Jeong, K. S. Lee, Synthesis and electrochemical properties of olivine LiFePO_4 as a cathode material prepared by mechanical alloying, *J. Power Sources*, 137 (2004) 93-99.
- [45] P. Subramanya Herle, B. Ellis, N. Coombs, L. F. Nazar, Nano-network electronic conduction in iron and nickel olivine phosphates, *Nat. Mater.*, 3 (2004) 147-152.
- [46] J. Hong, Ch. Wang, U. Kasavajjula, Kinetic behavior of LiFeMgPO_4 cathode material for Li-ion batteries, *J. Power Sources*, 162 (2006) 1289-1296.
- [47] 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.
- [48] K. S. Park, J. T. Son, H. T. Chung, S. J. Kim, C. H. Kim, C. H. Lee, H. G. Kim, Synthesis of LiFePO_4 by co-precipitation and microwave heating, *Electrochem. Commun.*, 5 (2003) 839-842.
- [49] L. Wang, Y. Huang, R. Jiang, D. Jia, Preparation and characterization of nano-sized LiFePO_4 by low heating solid-state coordination method and microwave heating, *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 6778-6783.
- [50] M.-S. Song, Y.-M. Kang, J.-H. Kim, H.-S. Kim, D.-Y. Kim, H.-S. Kwon, J.-Y. Lee, Simple and fast synthesis of $\text{LiFePO}_4\text{-C}$ composite for lithium

- rechargeable batteries by ball-milling and microwave heating, *J. Power Sources*, 166 (2007) 260-265.
- [51] Ph. Knauth, J. Schoonman (eds.), *Nanostructured materials: Selected synthesis methods, properties and applications*, Kluwer Academic Publisher, (2004).
- [52] Sh. Yang, P. Y. Zavalij, M. S. Whittingham, Hydrothermal synthesis of lithium iron phosphate cathodes, *Electrochem. Commun.*, 3 (2001) 505-508.
- [53] Sh. Yang, Y. Song, P. Y. Zavalij, M. S. Whittingham, Reactivity, stability and electrochemical behavior of lithium iron phosphates, *Electrochem. Commun.*, 4 (2002) 239-244.
- [54] Sh. Yang, Y. Song, K. Ngala, P. Y. Zavalij, M. S. Whittingham, Performance of LiFePO_4 as lithium battery cathode and comparison with manganese and vanadium oxides, *J. Power Sources*, 119-121 (2003) 239-246.
- [55] J. Chen, M. S. Whittingham, Hydrothermal synthesis of lithium iron phosphate, *Electrochem. Commun.*, 8 (2006) 855-858.
- [56] J. Chen, Sh. Wang, M. S. Whittingham, Hydrothermal synthesis of cathode materials, *J. Power Sources*, 174 (2007) 442-448.
- [57] K. Shiraishi, K. Dokko, K. Kanamura, Formation of impurities on phospho-olivine LiFePO_4 during hydrothermal synthesis, *J. Power Sources*, 146 (2005) 555-558.
- [58] K. Dokko, Sh. Koizumi, K. Shiraishi, K. Kanamura, Electrochemical properties of LiFePO_4 prepared via hydrothermal route, *J. Power Sources*, 165 (2007) 656-659.
- [59] J. Lee, A. S. Teja, Characteristics of lithium iron phosphate (LiFePO_4) particles synthesized in subcritical and supercritical water, *J. Supercrit. Fluids*, 35 (2005) 83-90.
- [60] J. Lee, A. S. Teja, Synthesis of LiFePO_4 micro and nanoparticles in supercritical water, *Mater. Lett.*, 60 (2006) 2105-2109.
- [61] G. Meligrana, C. Gerbaldi, A. Tuel, S. Bodoardo, N. Penazzi, Hydrothermal synthesis of high surface LiFePO_4 powders as cathode for Li-ion cells, *J. Power Sources*, 160 (2006) 516-522.
- [62] L. L. Hench, J. K. West, The sol-gel process, *Chem. Rev.*, 90 (1990) 33-72.
- [63] J. Yang, J.J. Xu, Nonaqueous sol-gel synthesis of high-performance LiFePO_4 , *Electrochem. Solid-State Lett.*, 7 (2004) A515-A518.

- [64] Y. Sundarayya, K. C. Kumara Swamy, C. S. Sunandana, Oxalate based non-aqueous sol-gel synthesis of phase pure sub-micron LiFePO_4 , *Mater. Res. Bull.*, 42 (2007) 1942-1948.
- [65] D. Choi, P. N. Kumta, Surfactant based sol-gel approach to nanostructured LiFePO_4 for high rate Li-ion batteries, *J. Power Sources*, 163 (2007) 1064-1069.
- [66] A. Ait Salah, A. Mauger, C. M. Julien, F. Gendron, Nano-sized impurity phases in relation to the mode of preparation of LiFePO_4 , *Mater. Sci. Eng., B*, 129 (2006) 232-244.
- [67] R. Dominko, M. Bele, M. Gaberscek, M. Remskar, D. Hanzel, J. M. Goupil, S. Pejovnik, J. Jamnik, Porous olivine composite synthesized by sol-gel technique, *J. Power Sources*, 153 (2006) 274-280.
- [68] 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.
- [69] M. M. Doeff, Y. Hu, F. McLarnon, R. Kostecki, Effect of surface carbon structure on the electrochemical performance of LiFePO_4 , *Electrochem. Solid-State Lett.*, 6 (2003) A207-A209.
- [70] K.-F. Hsu, S.-Y. Tsay, B.-J. Hwang, Physical and electrochemical properties of LiFePO_4 /carbon composite synthesized at various pyrolysis periods, *J. Power Sources*, 146 (2005) 529-533.
- [71] Ch. Delacourt, Ph. Poizot, Ch. Masquelier, Crystalline nanometric LiFePO_4 , *WO/2007/000251*.
- [72] G. Arnold, J. Garche, R. Hemmer, S. Strobele, C. Vogler, M. Wohlfahrt-Mehrens, Fine-particle lithium iron phosphate LiFePO_4 synthesized by a new low-cost aqueous precipitation technique, *J. Power Sources*, 119-121 (2003) 247-251.
- [73] T.-H. Cho, H.-T. Chung, Synthesis of olivine-type LiFePO_4 by emulsion-drying method, *J. Power Sources*, 133 (2004) 272-276.
- [74] S.-T. Myung, Sh. Komaba, N. Hirosaki, H. Yashiro, N. Kumagai, Emulsion drying synthesis of olivine LiFePO_4 /C composite and its electrochemical properties as lithium intercalation material, *Electrochim. Acta*, 49 (2004) 4213-4222.

- [75] Zh. Xu, L. Xu, Q. Lai, X. Ji, Microemulsion synthesis of LiFePO_4/C and its electrochemical properties as cathode materials for lithium-ion cells, *Mater. Chem. Phys.*, 105 (2007) 80-85.
- [76] S. L. Bewlay, K. Konstantinov, G. X. Wang, S. X. Dou, H. K. Liu, Conductivity improvements to spray-produced LiFePO_4 by addition of a carbon source, *Mater. Lett.*, 58 (2004) 1788-1791.
- [77] M.-R. Yang, T.-H. Teng, Sh.-H. Wu, LiFePO_4 /carbon cathode materials prepared by ultrasonic spray pyrolysis, *J. Power Sources*, 159 (2006) 307-311.
- [78] F. Gao, Yh. Tang, J. Xue, Preparation and characterization of nano-particle LiFePO_4 and LiFePO_4/C by spray-drying and post-annealing method, *Electrochim. Acta*, 53 (2007) 1939-1944.
- [79] V. Palomares, A. Goni, I. Gil de Muro, I. De Meatza, M. Bengoechea, O. Miguel, T. Rojo, New freeze-drying method for LiFePO_4 synthesis, *J. Power Sources*, 171 (2007) 879-885.
- [80] Y. Wang, J. Wang, J. Yang, Y. Nuli, High-rate LiFePO_4 electrode material synthesized by a novel route from $\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, *Adv. Funct. Mater.*, 16 (2006) 2135-2140.
- [81] J.-F. Ni, H.-H. Zhou, J.-T. Chen, X.-X. Zhang, Molten salt synthesis and electrochemical properties of spherical LiFePO_4 particles, *Mater. Lett.*, 61 (2007) 1260-1264.
- [82] S. A. Needham, A. Calka, G. X. Wang, A. Mosbah, H. K. Liu, A new rapid synthesis technique for electrochemically active materials used in energy storage applications, *Electrochem. Commun.*, 8 (2006) 434-438.
- [83] D.-H. Kim, J. Kim, Synthesis of LiFePO_4 nanoparticles and their electrochemical properties, *J. Phys. Chem. Solids*, 68 (2007) 734-737.
- [84] G. Rousse, J. Rodriguez-Carvajal, S. Patoux, C. Masquelier, Magnetic structure of the Triphylite LiFePO_4 and of its delithiated form FePO_4 , *Chem. Mater.*, 15 (2003) 4082-4090.
- [85] A. S. Andersson, B. Kalska, L. Häggström, J. O. Thomas, Lithium extraction/insertion in LiFePO_4 : an X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy study, *Solid State Ionics*, 130 (2000) 41-52.
- [86] F. Zhou, PhD thesis, Models for transition metal oxides and for protein design, Massachusetts Institute of Technology, 2006.

- [87] D. Morgan, A. Van der Ven, G. Ceder, Li conductivity in Li_xMPO_4 (M = Mn, Fe, Co, Ni) olivine materials, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 7 (2004) A30-A32.
- [88] M. S. Islam, D. J. Driscoll, C. A. J. Fisher, P. R. Slater, Atomic-scale investigation of defects, dopants, and lithium transport in the LiFePO_4 olivine-type battery material, *Chem. Mater.*, 17 (2005) 5085-5092.
- [89] W. Eventoff, R. Martin, D. R. Peacor, The crystal structure of heterosite, *Am. Mineral.*, 57 (1972) 45-51.
- [90] Y. Song, P. Y. Zavalij, M. Suzuki, M. S. Whittingham, New iron(III) phosphate phases: crystal structure and electrochemical and magnetic properties, *Inorg. Chem.*, 41 (2002) 5778-5786.
- [91] Th. Maxisch, G. Ceder, Elastic properties of olivine Li_xFePO_4 from first principles, *Phys. Rev.B*, 73 (2006) 174112.
- [92] Th. 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) 104301.
- [93] B. Wang, Y. Qiu, S. Ni, Ultrafine LiFePO_4 cathode materials synthesized by chemical reduction and lithiation method in alcohol solution, *Solid State Ionics*, 178 (2007) 843-847.
- [94] H. Ch. Shin, W. Il Cho, H. Jang, Electrochemical properties of carbon-coated LiFePO_4 cathode using graphite, carbon black, and acetylene black, *Electrochim. Acta*, 52 (2006) 1472-1476.
- [95] K. Kim, J. Hwa Jeong, I.-J. Kim, H.-S. Kim, Carbon coatings with olive oil, soybean oil and butter on nano- LiFePO_4 , *J. Power Sources*, 167 (2007) 524-528.
- [96] 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.
- [97] A. S. Andersson, J. O. Thomas, The source of first-cycle capacity loss in LiFePO_4 , *J. Power Sources*, 97-98 (2001) 498-502.
- [98] Ch. Delacourt, Ph. Poizot, J.-M. Tarascon, Ch. Masquelier, The existence of a temperature-driven solid solution in Li_xFePO_4 for $0 \leq x \leq 1$, *Nat. Mater.*, 4 (2005) 254-260.

- [99] A. Yamada, H. Koizumi, N. Sonoyama, R. Kanno, Phase change in Li_xFePO_4 , *Electrochem. Solid-State Lett.*, 8 (2005) A409-A413.
- [100] L. Laffont, C. Delacourt, P. Gibot, M. Yue Wu, P. Kooyman, C. Masquelier, J. M. Marie Tarascon, Study of the $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ two-phase system by high-resolution electron energy loss spectroscopy, *Chem. Mater.*, 18 (2006) 5520-5529.
- [101] J. L. Allen, T. R. Jow, J. Wolfenstine, Kinetic study of the electrochemical FePO_4 to LiFePO_4 phase transition, *Chem. Mater.*, 19 (2007) 2108-2111.
- [102] S. Franger, F. Le Cras, C. Bourbon, H. Rouault, LiFePO_4 synthesis routes for enhanced electrochemical performance, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 5 (2002) A231-A233.
- [103] P. P. Prosini, M. Lisi, D. Zane, M. Pasquali, Determination of the chemical diffusion coefficient of lithium in LiFePO_4 , *Solid State Ionics*, 148 (2002) 45-51.
- [104] 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-A50.
- [105] M. Thackeray, An unexpected conductor, *Nat. Mater.*, 1 (2002) 81-82.
- [106] L.N. Wang, X.C. Zhan, Z.G. Zhang, K.L. Zhang, A soft chemistry synthesis routine for $\text{LiFePO}_4\text{-C}$ using a novel carbon source, *J. Alloys Compd.*, 456 (2008) 461-465.
- [107] S.-Y. Chung, Y.-M. Chiang, Microscale measurements of the electrical conductivity of doped LiFePO_4 , *Electrochem. Solid-State Lett.*, 6 (2003) A278-A281.
- [108] C. Delacourt, C. Wurm, L. Laffont, J.-B. Leriche, C. Masquelier, Electrochemical and electrical properties of Nb- and/or C-containing LiFePO_4 composites, *Solid State Ionics*, 177 (2006) 333-341.
- [109] 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, *Electrochim. Acta*, 50 (2004) 443-447.
- [110] M. Zhang, L.-F. Jiao, H.-T. Yuan, Y.-M. Wang, J. Guo, M. Zhao, W. Wang, X.-D. Zhou, The preparation and characterization of olivine LiFePO_4/C doped with MoO_3 by a solution method, *Solid State Ionics*, 177 (2006) 3309-3314.

- [111] H. Xie, Zh. Zhou, Physical and electrochemical properties of mix-doped lithium iron phosphate as cathode material for lithium battery, *Electrochim. Acta*, 51 (2006) 2063-2067.
- [112] Y. P. Wu, E. Rahm and R. Holze, Effects of heteroatoms on electrochemical performance of electrode materials for lithium ion batteries, *Electrochim. Acta*, 47 (2002) 3491-3507.
- [113] A. Yamada, Y. Kudo, K.-Y. Liu, Phase diagram of $\text{Li}_x(\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y})\text{PO}_4$ ($0 \leq x, y \leq 1$), *J. Electrochem. Soc.*, 148 (2001) A1153-A1158.
- [114] A. Nytén, J. O. Thomas, A neutron powder diffraction study of $\text{LiCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ for $x = 0, 0.25, 0.40, 0.60$ and 0.75 , *Solid State Ionics*, 177 (2006) 1327-1330.
- [115] M. M. Doeff, J. D. Wilcox, R. Kostecki, G. Lau, Optimization of carbon coatings on LiFePO_4 , *J. Power Sources*, 163 (2006) 180-184.
- [116] S. H. Ju, Y. Ch. Kang, LiFePO_4/C cathode powders prepared by spray pyrolysis from the colloidal spray solution containing nano-sized carbon black, *Mater. Chem. Phys.*, 107 (2008) 328-333.
- [117] H. Huang, S.-C. Yin, L. F. Nazar, Approaching theoretical capacity of LiFePO_4 at room temperature at high rates, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 4 (2001) A170-A172.
- [118] K. S. Park, J. T. Son, H. T. Chung, S. J. Kim, K. T. Kang, H. G. Kim, Surface modification by silver coating for improving electrochemical properties of LiFePO_4 , *Solid State Commun.*, 129 (2004) 311-314.
- [119] I. Riess, Mixed ionic-electronic conductors-material properties and applications, *Solid State Ionics*, 157 (2003) 1-17.
- [120] K. Zaghib, N. Ravet, M. Gauthier, F. Gendron, A. Mauger, J. B. Goodenough, C. M. Julien, Optimized electrochemical performance of LiFePO_4 at 60 C with purity controlled by SQUID magnetometry, *J. Power Sources*, 163 (2006) 560-566.
- [121] Dragana Jugović, Miodrag Mitrić, Nikola Cvjetičanin, Boštjan Jančar, Slavko Mentus, Dragan Uskoković, Synthesis and characterization of LiFePO_4/C composite obtained by sonochemical method, *Solid State Ionics*, 179 (2008) 415-419.
- [122] R. P. Santoro, R. E. Newnham, Antiferromagnetism in LiFePO_4 , *Acta Cryst.*, 22 (1967) 344-347.

- [123] R. L. Dutta, A. Syamal, Elements of magnetochemistry, Affiliated East-west Press Pvt Ltd, New Delhi, (1993) p. 37.
- [124] A. Ait-Salah, J. Dodd, A. Mauger, R. Yazami, F. Gendron, C. M. Julien, Structural and magnetic properties of LiFePO_4 and lithium extraction effects, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 632 (2006) 1598-1605.
- [125] A. Ait-Salah, K. Zaghbi, A. Mauger, F. Gendron, C. M. Julien, Magnetic studies of the carbothermal effect on LiFePO_4 , *Phys. Stat. Sol.*, 203 (2006) R1-R3.
- [126] I. Stojković, Magistarska teza, Struktura i elektrohemijske osobine $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ sintetisanog glicin-nitratnim postupkom, Fakultet za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu, Beograd, 2007.
- [127] D. Jugović, Magistarska teza, Karakterizacija katodnih materijala $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Cr}, \text{Zn}$) sintetisanih ultrazvučnom sprej pirolizom, Fakultet za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu, Beograd, 2004.
- [128] K. E. Sickafus, J. M. Wills, N. W. Grimes, Structure of spinel, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 (1999) 3279-3292.
- [129] N. F. M. Henry and K. Lonsdale (eds.), International tables for x-ray crystallography, Vol. 1, Kynoch Press, Birmingham, England, 1952.
- [130] M. Tabuchi, Ch. Masquelier, H. Kobayashi, R. Kanno, Y. Kobayashi, T. Akai, Y. Maki, H. Kageyama, O. Nakamura, Characterization of $\text{Li}_{1-\delta}\text{Mn}_{2-2\delta}\text{O}_4$ defect spinel materials by their phase transition, magnetic and electrochemical properties, *J. Power Sources*, 68 (1997) 623-628.
- [131] R. Kanno, A. Kondo, M. Yonemura, R. Gover, Y. Kawamoto, M. Tabuchi, T. Kamiyama, F. Izumi, Ch. Masquelier, G. Rouse, The relationships between phases and structures of lithium manganese spinels, *J. Power Sources*, 81-82 (1999) 542-546.
- [132] D. Jugović, M. Mitrić, N. Cvjetičanin, M. Miljković, V. Jakanović and D. Uskoković, Properties of LiMn_2O_4 powders obtained by ultrasonic spray pyrolysis, *Mater. Sci. Forum*, 453-454 (2004) 387-392.
- [133] A. S. Wills, N. P. Raju, J. E. Greedan, Low-temperature structure and magnetic properties of the spinel LiMn_2O_4 : a frustrated antiferromagnet and cathode material, *Chem. Mater.*, 11 (1999) 1510-1518.

- [134] J. Sugiyama, T. Hioki, S. Noda, M. Kontani, Antiferromagnetic transition of spinel LiMn_2O_4 detected by a ^7Li -NMR technique, *Mater. Sci. Eng. B*, 54 (1998) 73-78.
- [135] C. C. Yang, S. Y. Wu, W.-H. Li, K. C. Lee, J. W. Lynn, R. S. Liu, C. H. Shen, Short-range magnetic correlations in spinel LiMn_2O_4 , *Mater. Sci. Eng. B*, 95 (2002) 162-170.
- [136] I. Tomeno, Y. Kasuya, Y. Tsunoda, Charge and spin ordering in LiMn_2O_4 , *Phys. Rev. B*, 64 (2001) 094422.
- [137] J. E. Greedan, C. R. Wiebe, A. S. Wills, J. R. Stewart, Neutron-scattering studies of the geometrically frustrated spinel LiMn_2O_4 , *Phys. Rev. B*, 65 (2002) 184424.
- [138] Y.-Il Jang, F. C. Chou, Y.-M. Chiang, Spin-glass behavior in LiMn_2O_4 spinel, *Appl. Phys. Lett.*, 74 (1999) 2504-2506.
- [139] D. Jugović, N. Cvjetičanin, V. Kusigerski, M. Mitrić, M. Miljković, D. Makovec, D. Uskoković, Structural and magnetic characterization of $\text{LiMn}_{1.825}\text{Cr}_{0.175}\text{O}_4$ spinel obtained by ultrasonic spray pyrolysis, *Mat. Res. Bull.*, 42 (2007) 515-522.
- [140] Vladan Kusigerski, Dragana Marković, Vojislav Spasojević, Nikola Cvjetičanin, Miodrag Mitrić, Dragana Jugović, Dragan Uskoković, Ground-state magnetism of chromium-substituted LiMn_2O_4 spinel, *J. Magn. Magn. Mater.*, 320 (2008) 943-949.
- [141] M. Tachibana, T. Tojo, H. Kawaji, T. Atake, M. Yonemura, R. Kanno, Heat capacity of $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-\delta}$: Effect of oxygen content on charge and magnetic ordering, *Phys. Rev. B*, 68 (2003) 094421.
- [142] G. L. Messing, Sh.-Ch. Zhang, G. V. Jayanthi, Ceramic powder synthesis by spray pyrolysis, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76 (1993) 2707-2726.
- [143] Đ. Janačković, V. Jokanović, Lj. Kostić-Gvozdrenović, D. Uskoković, Synthesis of mullite nanostructured spherical powder by ultrasonic spray pyrolysis, *NanoStruct. Mater.*, 10 (1998) 341-348.
- [144] V. Jokanović, Đ. Janačković, D. Uskoković, Influence of aerosol formation mechanism by an ultrasonic field on particle size distribution of ceramic powders, *Ultrasonics Sonochemistry*, 6 (1999) 157-169.

- [145] S. Stopić, I. Ilić, D. Uskoković, Structural and morphological transformations during NiO and Ni particles generation from chloride precursor by ultrasonic spray pyrolysis, *Mat. Lett.*, 24 (1995) 369-376.
- [146] O. Milošević, B. Jordović, D. Uskoković, Preparation of fine spherical ZnO powders by an ultrasonic spray pyrolysis method, *Mat. Lett.*, 19 (1994) 165-170.
- [147] Sh.-Y. Wang, W. Wang, Z.-H. Lu, Asynchronous-pulse ultrasonic spray pyrolysis deposition of Cu_xS (x=1, 2) thin films, *Mater. Sci. and Engin. B*, 103 (2003) 184-188.
- [148] S. Stopić, J. Nedeljković, Z. Rakočević, D. Uskoković, Influence of additives on the properties of spherical nickel particles prepared by ultrasonic spray pyrolysis, *J. Mater. Res.*, 14 (1999) 3059-3065.
- [149] V. Jokanović, A. Spasić, D. Uskoković, Designing of nanostructured hollow TiO₂ spheres obtained by ultrasonic spray process, *J. Colloid Interface Sci.*, 278 (2004) 342-352.
- [150] S. Jain, P. Atanasova, T. T. Kodas, M. Hampden-Smith, In situ formation of coated and composite palladium particles via spray pyrolysis, *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1996) 3762-3770.
- [151] T. T. Kodas, Generation of complex metal oxides by aerosol processes: superconducting ceramic particles and films, *Angew. Chem. Adv. Mater.*, 101 (1989) 814-826.
- [152] D. Uskoković, V. Jokanović, Molecular designing of fine particles using aerosol synthesis, *Ceram. Trans.*, 174 (2006) 3-11.
- [153] R. J. Lang, ultrasonic atomization of liquids, *J. Acoust. Soc. Am.*, 34 (1962) 6-8.
- [154] G. V. Jayanthi, S. C. Zhang, G. L. Messing, Modeling of solid particle formation during solution aerosol thermolysis, *J. Aerosol Sci. Technol.*, 19 (1993) 478-490.
- [155] D. Jugović, N. Cvjetičanin, M. Mitrić, S. Mentus, D. Uskoković, Comparison between different LiFePO₄ synthesis routes, *Mater. Sci. Forum*, 555 (2007) 225-230.
- [156] K. Hattori, and Y. Yamashita, Synthesis of LiMn₂O₄ by spray pyrolysis, *Ceramics Transactions*, 112 (2001) *Ceramic Processing Sci. VI*, 95-100.

- [157] I. Taniguchi, C. K. Lim, D. Song, M. Wakihara, Particle morphology and electrochemical performances of spinel LiMn_2O_4 powders synthesized using ultrasonic spray pyrolysis method, *Solid State Ionics*, 146 (2002) 239-247.
- [158] K. Matsuda, I. Taniguchi, Relationship between the electrochemical and particle properties of LiMn_2O_4 prepared by ultrasonic spray pyrolysis, *J. Power Sources*, 132 (2004) 156-160.
- [159] I. Taniguchi, D. Song, M. Wakihara, Electrochemical properties of $\text{LiM}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ ($M = \text{Mn, Co, Al}$ and Ni) as cathode materials for Li-ion batteries prepared by ultrasonic spray pyrolysis method, *J. Power Sources*, 109 (2002) 333-339.
- [160] S.-H. Park, Y.-K. Sun, Synthesis and electrochemical properties of 5 V spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode materials prepared by ultrasonic spray pyrolysis method, *Electrochimica Acta*, 50 (2004) 429-432.
- [161] S.-H. Park, S.-W. Oh, S.-T. Myung, Z. C. Kang, Y.-K. Sun, Effects of synthesis condition on $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ cathode material for prepared by ultrasonic spray pyrolysis method, *Solid State Ionics*, 176 (2005) 481-486.
- [162] T. Ogihara¹, H. Aikiyo, N. Ogata, K. Katayama, Y. Azuma, H. Okabe, T. Okawa, Particle morphology and battery properties of lithium manganate synthesized by ultrasonic spray pyrolysis, *Advanced Powder Technol.*, 13 (2002) 437-445.
- [163] K. S. Suslick, The chemical effects of ultrasound, *Sci. Am.*, 260 (1989) 80-86.
- [164] S. J. Doktycz, K. S. Suslick, Interparticle collisions driven by ultrasound, *Science*, 247 (1990) 1067-1069.
- [165] K. S. Suslick, Y. Didenko, M. M. Fang, T. Hyeon, K. J. Kolbeck, W. B. III McNamara, M. M. Mdleleni, M. Wong, Acoustic cavitation and its chemical consequences, *Phil. Trans. Roy. Soc. London A*, 357 (1999) 335-353.
- [166] S. L. Peshkovsky, A. S. Peshkovsky, Shock-wave model of acoustic cavitation, *Ultrason. Sonochem.*, 15 (2007) 618-628.
- [167] H. Karami, M. Ali Karimi, S. Haghdar, A. Sadeghi, R. Mir-Ghasemi, S. Mahdikhani, Synthesis of lead oxide nanoparticles by sonochemical method and its application as cathode and anode of lead-acid batteries, *Mater. Chem. Phys.*, 108 (2008) 337-344.

- [168] N.-G. Park, K. M. Kim, S. H. Chang, Sonochemical synthesis of the high energy density cathode material $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *Electrochem. Commun.*, 3 (2001) 553-556.
- [169] J. S. Gnanaraj, V. G. Pol, A. Gedanken, D. Aurbach, Improving the high-temperature performance of LiMn_2O_4 spinel electrodes by coating the active mass with MgO via a sonochemical method, *Electrochem. Commun.*, 5 (2003) 940-945.
- [170] H. Okawa, J. Yabuki, Y. Kawamura, I. Arise, M. Sato, Synthesis of FePO_4 cathode material for lithium ion batteries by a sonochemical method, *Mater. Res. Bull.*, 43 (2008) 1203-1208.
- [171] H.M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J. Appl. Cryst.*, 2 (1969) 65-71.
- [172] R.W. Cheary, A. Coelho, A fundamental parameters approach of x-ray line profile fitting, *J. Appl. Cryst.*, 25 (1992) 109-121.
- [173] J. Moskon, R. Dominko, R. Cerc-Korosec, M. Gaberscek and J. Jamnik, Morphology and electrical properties of conductive carbon coatings for cathode materials, *J. Power Sources*, 174 (2007) 683-688.
- [174] M. Gaberscek, R. Dominko, M. Bele, M. Remskar, J. Jamnik, Mass and charge transport in hierarchically organized storage materials. Example: Porous active materials with nanocoated walls of pores, *Solid State Ionics*, 177 (2006) 3015–3022.
- [175] M. Gaberscek, R. Dominko, M. Bele, M. Remskar, D. Hanzel, J. Jamnik, Porous, carbon-decorated LiFePO_4 prepared by sol-gel method based on citric acid, *Solid State Ionics*, 176 (2005) 1801-1805.
- [176] M. Takahashi, Sh. Tobishima, K. Takei, Y. Sakurai, Characterization of LiFePO_4 as the cathode material for rechargeable lithium batteries, *J. Power Sources*, 97-98 (2001) 508-511.
- [177] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, Effective ionic radii in oxides and fluorides, *Acta Crystallogr. B*, 25 (1969) 925-946.
- [178] H. Berg, H. Rundlov, J.O. Thomas, The LiMn_2O_4 to $\lambda\text{-MnO}_2$ phase transition studied by in situ neutron diffraction, *Solid State Ionics*, 144 (2001) 65–69.
- [179] Y.-P. Fu, Y.-H. Su, C.-H. Lin, Comparison of microwave-induced combustion and solid-state reaction for synthesis of $\text{LiMn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ powders and their electrochemical properties, *Solid State Ionics*, 166 (2004) 137–146.

- [180] K.H. Fisher, J. Hertz, Spin Glasses, Cambridge University Press, Cambridge, 1993, Chapter 2.
- [181] M.A. Arillo, G. Cuello, M.L. López, P. Martin, C. Pico, M.L. Veiga, Structural characterisation and physical properties of LiMMnO_4 (M=Cr, Ti) spinels, *Solid State Sci.*, 7 (2005) 25–32.
- [182] J.E. Greedan, Geometrically frustrated magnetic materials, *J. Mater. Chem.*, 11 (2001) 37–53.
- [183] A. Caballero, M. Cruz-Yusta, J. Morales, J. Santos-Pena, E. Rodriguez-Castellon, A new and fast synthesis of nanosized LiFePO_4 electrode materials, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2006) 1758-1764.
- [184] P. P. Prosini, M. Carewska, S. Scaccia, P. Wisniewski, S. Passerini, M. Pasquali, A new synthetic route for preparing LiFePO_4 with enhanced electrochemical performance, *J. Electrochem. Soc.*, 149 (2002) A886-A890.