

Fakultet za fizičku hemiju  
Univerziteta u Beogradu

JUGOVIĆ DRAGANA

MAGISTARSKI RAD

**"Karakterizacija katodnih materijala  $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$   
(M=Mn, Cr, Zn) sintetisanih ultrazvučnom sprej  
pirolizom"**

Beograd 2004

## *Sadržaj*

<i>Predgovor</i>	<i>Str.</i>
1. PREGLED LITERATURE	1
1.1 Li – jonske ćelije	1
1.2 Sinteza $\text{LiMn}_2\text{O}_4$	3
1.3 Struktura spinela	4
1.4 Elektrohemijske osobine $\text{LiMn}_2\text{O}_4$	7
1.5 Ultrazvučna sprej piroliza	15
2. CILJ RADA	20
3. EKSPERIMENTALNI DEO	22
3.1 Sinteza prahova ultrazvučnom sprej pirolizom	22
3.2 Rendgenska difrakcija	23
3.3 Skenirajuća i transmisiona elektronska mikroskopija	24
3.4 Elektrohemijska merenja	24
3.5 Kvantitativna analiza praha	24
4. REZULTATI I DISKUSIJA	25
4.1 Rendgenostruktorna analiza	25
4.2 Skenirajuća elektronska mikroskopija	33
4.3 Transmisiona elektronska mikroskopija	35
4.4 Elektrohemijska merenja	37
5. ZAKLJUČAK	40
REFERENCE	42

## ***Predgovor***

Litijum jonske i litijum polimerne baterije su najnapredniji sekundarni izvori struje koji se danas mogu naći na tržištu. Njihova prednost nad ostalim sekundarnim baterijama se ogleda u visokom radnom naponu od oko 3,6 V, velikoj gustini energije (gustina energije je oko 1,5 puta veća od vrednosti gustine energije Ni - Cd baterija), maloj težini itd. Za mnoge okside prelaznih metala je ispitivana mogućnost njihove primene kao elektrode u litijumskim baterijama. Među njima se izdvaja  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  po svojim dobrim osobinama kao što su veliki specifični kapacitet, mala toksičnost i zbog velike prirodne rasprostranjenosti mangana niska cena. Iz tih razloga je i predmet ovog magistarskog rada bila sinteza čistog  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  praha i  $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$  prahova u kojima je deo mangana izomorfno zamenjen jonima hroma ili cinka, sa maksimalnom mogućom kontrolom morfoloških i strukturnih svojstava i ispitivanje njihovih elektrohemijskih karakteristika.

Istraživanja izvršena u okviru ovog magistarskog rada ostvarena su kroz niz programa iz oblasti nauke i materijala koji se realizuju 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 ovog magistarskog rada, koji predstavlja kontinuitet mog rada započetog izradom diplomskog rada pod njegovim rukovodstvom. Takođe se zahvaljujem dr Nikoli Cvjetićaninu, docentu Fakulteta za fizičku hemiju, za savete, kontinualnu saradnju, diskusije pogotovo u oblasti elektrohemijskih ispitivanja.

Detaljna rendgenostrukturalna proučavanja koja su obavljena u okviru ovih istraživanja izvršena su zahvaljujući ogromnoj pomoći dr Miodraga Mitrića, višeg naučnog saradnika Instituta za nuklearne nauke "Vinča", na čemu sam mu iskreno zahvalna. Niz razgovora i diskusija sa saradnicima iz Laboratorije za teorijsku fiziku i fiziku kondenzovane materije Instituta "Vinča" pomogao mi je da detaljnije proniknem u strukturu ovih veoma složenih sistema.

Takođe se zahvaljujem mr Miroslavu Miljkoviću koji je izvršio merenja skenirajućom elektronskom mikroskopijom i dr Darku Makovecu za izvođenje merenja transmisionom elektronskom mikroskopijom.

Teza se sastoji iz pet celina. U prvom poglavlju dat je pregled literature koja se odnosi na načine sinteze, ispitivanja elektrohemijskih osobina materijala, kao i napora koji su do sad uloženi u savlađivanje nekih nedostataka ovog materijala. Kratak osvrt je napravljen i na samu strukturu spinela. Drugo poglavlje objašnjava ukratko cilj rada. Treće poglavlje prikazuje način sinteze kao i uslove pod kojima je rađena karakterizacija sintetisanih prahova. Četvrto poglavlje iznosi i tumači rezultate istraživanja. Peto poglavlje daje zaključak svega urađenog.

## 1. PREGLED LITERATURE

### 1.1 Li – jonske ćelije

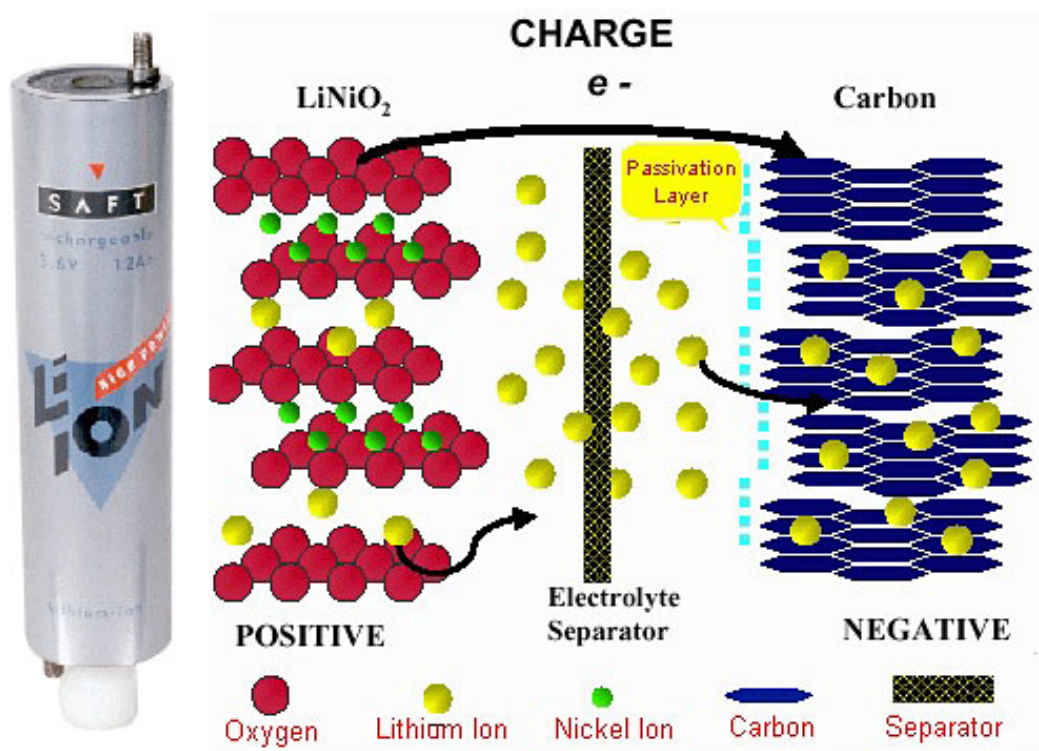
Mangan dioksid ( $\text{MnO}_2$ ) se dugo koristi kao materijal za baterije. Iako kristališe u različitim polimorfnim oblicima, istorijski je najpoznatiji  $\gamma\text{-MnO}_2$  zbog primene u primarnim ćelijama od 1,5 V Zn /  $\text{MnO}_2$  sa elektrolitom  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (Leclanché-ova ćelija), ili  $\text{ZnCl}_2$  i  $\text{KOH}$  (alkalne ćelije).

Pojava video kamera, laptop kompjutera, celularnih telefona, kao i drugih elektronskih potrošačkih proizvoda, kao i potreba za lakim baterijama visoke energije i snage, je dovela do razvoja litijumskih baterija i poznatih Li /  $\text{MnO}_2$  baterija. Radni napon litijumskih ćelija zavisi ne samo od oksidacionog stanja mangana, nego i od strukturnog tipa  $\text{MnO}_2$  i kreće se od 5 V do 1 V. Upotreba metalnog litijuma kao negativne elektrode sekundarnih ćelija nije bezbedna, jer tokom većeg broja punjenja i pražnjenja ćelije litijumska elektroda svojim dendritskim rastom postaje sunderasta i velike površine što dovodi do povećane reaktivnosti sa organskim tečnim elektrolitima. U ovim ćelijama se obično kao anoda bira ugljenična elektroda umesto metalnog litijuma. Na ovaj način aktivni litijum je uvek prisutan u jonskom obliku (otuda i naziv litijum jonske ćelije). Metalni litijum je izuzetno reaktivan sa kiseonikom, azotom i vlagom što ga čini teškim za rukovanje, a za proizvodnju je neophodno korišćenje suve sobe. Korišćenje interkalatnih jedinjenja za anodu i katodu omogućuje sklapanje delova baterije u ambijetalnoj atmosferi što dosta olakšava proizvodnju. Za mnoge okside prelaznih metala je ispitivana mogućnost njihove primene kao elektrode u litijumskim baterijama: najvažniji od njih su oksidi titana, vanadijuma, mangana, gvožđa, kobalta i nikla. Strukturni domaćini mogu biti i halkogenidi prelaznih metala (sulfidi, selenidi ili teluridi) ili soli prelaznih metala koje sadrže kiseonik kao što su fosfati, sulfati ili arsenati. Slika 1 daje šematski prikaz jedne komercijalne litijum jonske baterije firme SAFT koja koristi  $\text{LiNiO}_2$  kao katodni materijal i grafitni ugljenik kao anodni materijal [1].

Veliki je izbor soli i rastvarača koji se mogu koristiti kao tečni elektroliti. Izbor rastvarača je širok; alkil karbonati: propilen karbonat (PC), etilen karbonat (EC), dimetil karbonat (DMC); estri:  $\gamma$ -butirolakton ( $\gamma\text{-BL}$ ), metilacetat (MA); etri: 1,2-

dimetoksietan (DME) tetrahidrofuran (THF). Na sobnoj temperaturi propilen karbonat je tečan, ima dobru jonsku provodljivost, relativno je jeftin. Međutim, ne može se koristiti u litijum jonskim ćelijama koje sadrže ugljenik, jer ima osobinu da se zajedno sa litijumom interkalira. I drugi rastvarači pokazuju slično ponašanje kao BL, DMC i THF. Pokazalo se da smeša EC/DMC ima veoma dobre provodne osobine, a na grafitnim elektrodama stvara zaštitnu prevlaku čime se smanjuje interkalacija.

Izbor elektrolitne soli je takođe jako značajan. Najčešće se koriste:  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  i  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ . Svaki ima neke prednosti i mane. Tako na primer  $\text{LiClO}_4$  u kontaktu sa organskim materijalom postaje eksplozivan precipitat, dok je  $\text{LiAsF}_6$  veoma toksičan, što ih čini neprivlačnim za komercijalnu upotrebu. S druge strane, neki elektroliti pokazuju bolje osobine na katodi ( $\text{LiBF}_4$ ) ili na anodi ( $\text{LiPF}_6$ ), pa je izbor elektrolita uvek kompromisno rešenje.



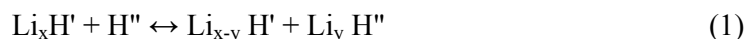
Slika 1. Šematski prikaz jedne komercijalne litijum jonske baterije firme SAFT koja koristi  $\text{LiNiO}_2$  kao katodni materijal i grafitni ugljenik kao anodni materijal [1].

Nekoliko sekundarnih litijumskih baterija sa pozitivnim elektrodama od mangan oksida je doživelo svoju komercijalnu realnost korišćenjem materijala koji mogu da prime litijum unutar svoje strukture (stoga ih zovemo strukturnim

domaćinom) kao što su ugljenik, legure litijuma, metalni oksidi. Evo nekoliko primera ćelija koje su se tokom poslednje decenije javile kao komercijalni proizvodi:  $\text{Li}_x\text{C}/\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  (3,5 V litijum jonska ćelija) [2],  $\text{LiAl}/\text{Li}_x\text{MnO}_2$  (2,6 V tabletna ćelija),  $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}_{1-x}\text{MnO}_2$  (1,5 V tabletna ćelija). Komercijalne litijum-jonske ćelije se razlikuju od drugih sekundarnih izvora struje po sledećim osobinama [3]:

- Visok radni napon srednje vrednosti od oko 3,6 V, što je tri puta veći radni napon u odnosu na Ni-Cd i Ni-MH ćelije.
- Mala težina i visoka gustina energije: gustina energije je oko 1,5 puta veća nego kod Ni-Cd baterija.
- Mogućnost brzog punjenja; za jedan sat se može napuniti do 80-90% punog kapaciteta.
- Velika brzina pražnjenja: moguće je dostići i brzine jednake 3C
- Širok opseg radne temperature od  $-20$  do  $+60$  °C.
- Dug radni vek: moguće je ostvariti i preko 500 ciklusa punjenja i pražnjenja
- Mala vrednost samopražnjenja od 8-12% mesečno.
- Ne sadrže teške metale poput Pb, Cd ili Hg te time ne spadaju u zagađivače životne sredine.

Litijum-jonske ćelije rade pomoću mehanizma u kome se litijumovi joni kreću sa jedne na drugu elektrodu, tokom punjenja i pražnjenja. Sveukupna reakcija koja se javlja u ćeliji se može prikazati pomoću jednačine (1).



Ovde se  $\text{H}'$  i  $\text{H}''$  odnose na negativnu i pozitivnu elektrodu respektivno. Tokom pražnjenja,  $y$  litijumovih jona se oslobađa iz strukture negativne elektrode uz istovremenu oksidaciju domaćina  $\text{H}'$  i umeće se u strukturu pozitivne elektrode  $\text{H}''$ , koja se redukuje. Obrnut proces se dešava tokom punjenja.  $\text{H}'$  i  $\text{H}''$  su jedinjenja koja mogu da prime i otpuste litijumov jon, a da im se pri tome struktura bitno ne menja. Ovo primanje i otpuštanje litijumovog jona se naziva interkalacija i deinterkalacija. Interkalacija je hemijska ili elektrohemijska reakcija u čvrstom stanju, koju pokazuju čvrsti materijali slojaste kristalografske strukture, a sastoji se u ugradnji atoma ili molekula određene vrste između slojeva kristalne rešetke.

U idealnom slučaju litijum-jonske ćelije bi trebalo da imaju sledeće osobine [4]:

- Reakcija (1) bi trebalo da ima veliku Gibsovu energiju  $\Delta G$  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,  $\text{Li}_x\text{H}'$ , bi trebalo da ima visok oksidacioni potencijal, na pr. nizak napon u odnosu na metalni litijum, dok potpuno napunjena pozitivna elektroda,  $\text{H}''$ , bi trebalo da ima mali oksidacioni potencijal, odnosno visok napon u odnosu na metalni litijum.
- Strukturni domaćin bi trebalo da bude što je moguće lakši i da je u mogućnosti da primi značajnu količinu litijuma (na pr. visoka vrednost  $y$ ) da bi obezbedila velik elektroadni kapacitet, obično izražen u mAh/g. (Ćelije sa visokim naponom i elektrodnim kapacitetom će dovesti do sistema sa visokim gustinama energije i snage.)
- Difuzioni koeficijent litijuma,  $D_{\text{Li}}$ , u elektrodi domaćinu bi trebalo da bude što je moguće veći da bi obezbedio ćeliju sa velikom brzinom.
- 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 bi trebalo da trpi minimalne modifikacije u kristalnoj 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.

Mangan oksidne elektrode imaju mnoge od gore navedenih osobina. Manganovi oksidi mogu da daju napon u odnosu na metalni litijum i do 5 V. Napon ćelije ne zavisi samo od valence manganovih jona, već i od relativne energije litijumovog jona u kristalografskom položaju u (posmatranoj) kristalnoj strukturi. Viši napon je povezan sa time koliko teško litijumov jon napušta određeni kristalografski položaj tokom procesa punjenja. Sa druge strane, tokom procesa pražnjenja će prvo biti zasednuti kristalografski položaji sa najdubljom energetsom jamom.



Od svih manganovih oksida posebno je interesantan spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Kako je ovaj materijal zbog svojih osobina izuzetno atraktivan za istraživanje, a zbog svoje niske cene i netoksičnosti je i veoma primenljiv, izuzetan je broj naučnih radova koji su objavljeni samo tokom poslednje decenije, a tiču se ispitivanja novih načina sinteze, fizičkih i hemijskih svojstava materijala i načina poboljšanja istih.

## 1.2 Sinteza $\text{LiMn}_2\text{O}_4$

Konvencionalan način sinteze  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  je sinteza pomoću reakcije u čvrstom stanju, gde se kao polazne komponente koriste oksidi ili karbonati litijuma i mangana. Ova metoda zahteva dugotrajno zagrevanje na višim temperaturama (iznad  $600\text{ }^\circ\text{C}$ ), najčešće ponovljeno nekoliko puta, što predstavlja značajan utrošak energije i vremena [2, 5-7]. Kod ove metode je teško kontrolisati rast zrna i stehiometriju, što je značajno za dobre elektrohemijske osobine. Radi postizanja bolje izmešanosti komponentata i homogenosti često se polazne komponente melju u mlinovima (bilo planetarnim ili vibracionim), da bi se nakon mehaničke aktivacije pristupilo kalcinaciji [8-12]. Tada su moguće i nešto niže temperature kalcinacije, a jednofazni sistemi se dobijaju i jednokratnom kalcinacijom [13, 14]. "Melt-impregnation" metod se takođe bazira na keramičkom metodu sinteze, ali pre izlaganja visokim temperaturama, smeša se postavlja određeno vreme na temperaturu topljenja komponente sa nižom tačkom topljenja, gde dolazi do impregnacije rastopa jedne komponente u čvrstu fazu druge komponente [15, 16].

Najbolja homogenost se dobija svakako u rastvorima, gde se komponente distribuiraju na atomskom nivou pa su na ovim sistemima primenjene i neke alternativne "mokre" metode. Pechini metod se zasniva na sposobnosti slabih kiselina da sa raznim katjonima formiraju polibazne kisele helate koji zagrevanjem u polihidroksil alkoholu formiraju čvrst polimerni ostatak u kome su katjoni uniformno raspoređeni [17, 18]. Različite metode sagorevanja polaze iz nitratnih rastvora i bazirane su na istom principu, to jest, svaka od njih podrazumeva prisustvo komponente koja služi kao gorivo i koju oksiduju nitrati litijuma i mangana, uz razvoj visoke temperature. Dobijeni prahovi se nakon toga kalcinišu najčešće na temperaturi od  $800\text{ }^\circ\text{C}$  dva do šest sati, da bi se dobio homogeni sistem i bolja kristaliničnost.

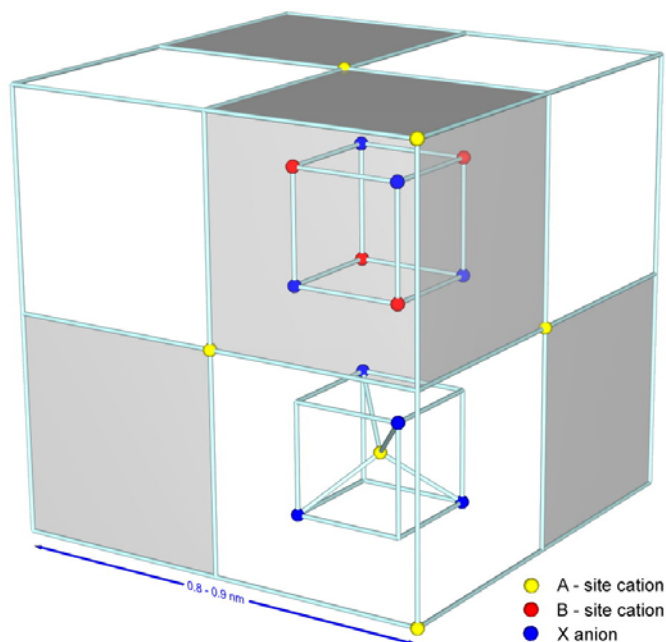
Sagorevanje je trenutno uz oslobađanje tamnih gasova. Razne supstance su korišćene kao gorivo: urea [19, 20], skrob [21], limunska kiselina [22], glicin [23]. Sol-gel metoda koristi litijum hidroksid i mangan acetat kao polazne komponente čiji se vodeni rastvor, dodavanjem amonijaka do postizanja  $\text{pH} = 9$ , pretvara u koloid koji se potom suši, a dobijeni prah se potom kalciniše [24]. Osobine dobijenih prahova zavise od izbora polaznih komponenti, izbora temperature kalcinacije i t.d. [25]. Različitim modifikacijama ove metode može se dobiti nanočestični spinel [26]. Za dobijanje nanočestičnih prahova koristi se i hidrotermalna sinteza [27]. Metod redukcije u vodi je jednostavan i jeftin način sinteze nano praha  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , u kome se litijum ubacuje u elektrolitički mangan dioksid (EMD) u vodenoj sredini sa glukozom kao blagim redukcionim sredstvom [28]. Sprej piroliza se poslednjih godina takođe koristi za sintezu katodnih materijala [29]. Vodeni ili alkoholni rastvor odgovarajućih soli se raspršuju u aerosol, koji se potom strujom nosećeg gasa uvodi u reakcionu peć, a na izlazu iz peći se sakuplja prah pomoću elektrostatskog precipitatora. Dodatnim termičkim tretmanom dobijaju se jako homogeni prahovi, uniformne raspodele veličina čestica [30]. O ovoj metodi će biti više reči kasnije, s obzirom da je to metoda sinteze koja je korišćena u ovom radu.

### 1.3 Struktura spinela

$\text{LiMn}_2\text{O}_4$  je jedinjenje tipa  $\text{AB}_2\text{X}_4$ . Jedinjenja tipa  $\text{AB}_2\text{X}_4$  (A i B su katjoni; X je anjon (O, S, Se, Te)) kristališu sa istom strukturom kao i mineral spinel,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , koji je osnovni predstavnik ove grupe. Kristalnu strukturu spinela su nezavisno jedan od drugog odredili Bragg i Nishikawa [31]. Većina spinela pripada kubnoj prostornoj grupi  $Fd\bar{3}m$  ( $F^4_{1/d}\bar{3}2/m$ ;  $O^7_h$ ; No. 227 u Internacionalnim tablicama [32]). Međutim, jedinjenja tipa  $\text{AB}_2\text{X}_4$  mogu iskristalisati i u nekom drugom strukturnom tipu. Tako postoji tetragonalan  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  dobijen sintezom na visokoj temperaturi, a potom naglo ohlađen, mada se često ova faza dobija u koegzistenciji sa pomenutom kubnom fazom [5, 33].

Površinski centriranu kubnu elementarnu ćeliju spinela možda je najjednostavnije posmatrati kao skup četiri primitivne tetraedarske ćelije koje su raspoređene kao na slici 2. Svaka primitivna tetraedarska jedinična ćelija se sastoji od

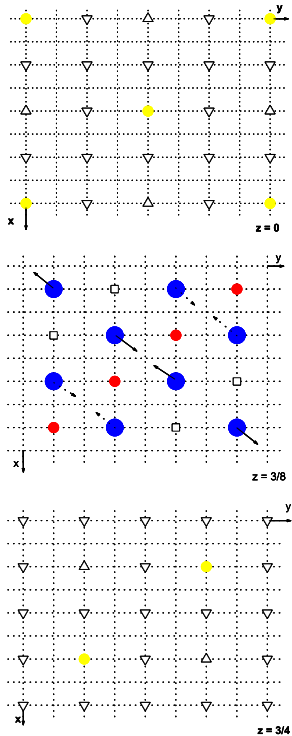
dve molekularne jedinice  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  i predstavljena je na slici 2 sa dva oktanta. Četiri primitivne jedinične ćelije formiraju jediničnu kubnu ćeliju spinela, koja se stoga sastoji od  $Z = 8$  formulskih jedinica: 32 anjona i 24 katjona.



Slika 2. Primitivna tetragonalna i konvencionalna kubna jedinična ćelija. Prikazane su pozicije atoma samo za primitivnu ćeliju [31].

Anjonska podrešetka je pseudo-kubna (pseudo u smislu skoro) gusto pakovana, mada neki spineli poseduju skoro idealno kubnu gusto pakovanu podrešetku. Jedinica ponavljanja konvencionalne jedinične ćelije je dvostruka vrednost anjonske rešetke. Zbog toga su parametri rešetke spinela veliki, na primer kod prirodnog  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$   $a = 8,0898 \text{ \AA}$ . 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 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. Koordinacioni broj A-položaja je 4, a B-položaja je 6. Za tačku koordinatnog početka jedinične ćelije može se izabrati jedna od dve ekvivalentne tačke, sa lokalnim tačkastim simetrijama  $\bar{4}3m$  i  $\bar{3}m$ . Konkretno kod  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , 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. Slika 3 prikazuje raspored u kristalnoj rešetki spinela duž  $[001]$  kristalografske ose, za intervale jednake jednoj osmini parametra rešetke ( $a/8$ ). Za koordinatni početak je uzet A-položaj katjona. Anjoni su prikazani da idealno zaposedaju svoje položaje; strelice označavaju izduženja duž pozitivnog ili negativnog pravca z ose, a koja su definisana anjonskim parametrom  $u$ .



Slika 3. Raspored u kristalnoj rešetki spinela duž  $[001]$  kristalografske ose, za intervale jednake jednoj osmini parametra rešetke ( $a/8$ ). Plavi krugovi su anjoni ( $O^{2-}$ ), crveni i žuti su katjoni na B- i A-položajima. Oktaedarske šupljine na kristalografskom položaju  $16c$  prikazane su simbolom  $\square$ , tetraedarske šupljine na kristalografskom položaju  $8b$  prikazane su simbolom  $\Delta$ , a tetraedarske šupljine na kristalografskom položaju  $48f$  prikazane su simbolom  $\nabla$ . Pune strelice označavaju izduženja duž pozitivnog pravca z ose; isprekidane strelice označavaju izduženja duž negativnog pravca z ose.

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 [31].

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



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.

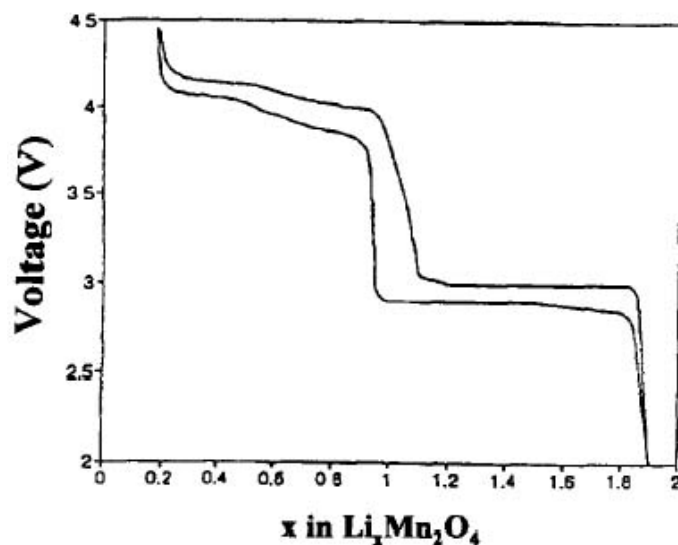
Ako je jedan od konstituenata spinela jon prelaznog metala, i taj jon poseduje relativno veliku energiju stabilizacije kristalnog polja, tada će on težiti da zaposedne oktaedarske B- položaje. Skoro svi joni prelaznih metala u spinelima imaju visoku spinsku konfiguraciju (visoko spinsko stanje VS).  $Sc^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  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  $\text{Cr}^{3+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$ .

Iz prethodnog se može zaključiti detaljan raspored jona u spinelnoj strukturi određuju samo tri strukturna 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.

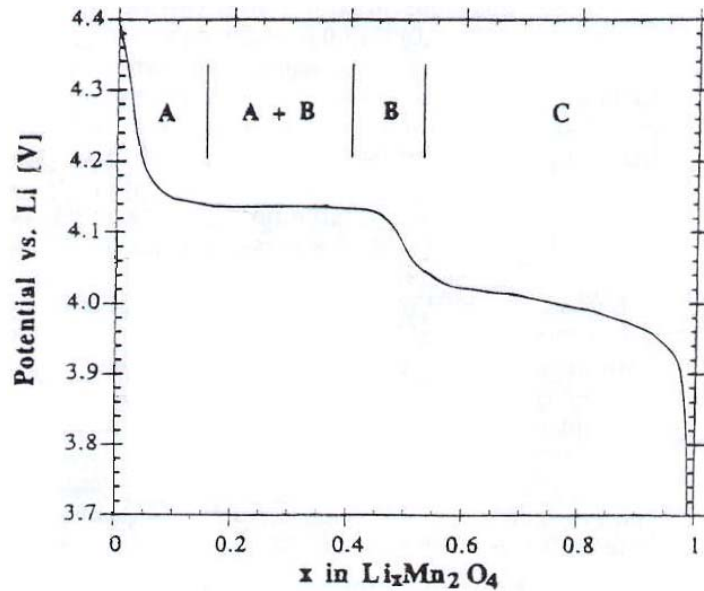
#### 1.4 Elektrohemijske osobine $\text{LiMn}_2\text{O}_4$

Ponašanje ćelija koje koriste  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  kao katodu tokom procesa punjenja i pražnjenja dosta zavisi od uslova sinteze  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  kao što su izbor početnog materijala za sintezu, temperature, brzine hlađenja i inicijalnog odnosa  $\text{Li}/\text{Mn}$ . Elektrodna reakcija tokom punjenja se bazira na otpuštanju litijumovog jona zahvaljujući oksidaciji  $\text{Mn}^{3+}$  jona. Prilikom procesa punjenja i pražnjenja jednosmernom strujom  $\text{Li} / \text{LiMn}_2\text{O}_4$  ćelije u organskom elektrolitu, u opsegu napona od 2,5 V do 4,5 V, javljaju se dva uočljiva naponska platoa na 3 V i 4 V, koja ukazuju na dvostepenu deinterkalaciju i interkalaciju litijuma.



Slika 4. Elektrohemijski profil  $\text{Li} / \text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  ćelije za opseg  $0 \leq x \leq 2$  [4].

Elektrohemijski profil  $\text{Li} / \text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  ćelije za opseg  $0 \leq x \leq 2$  dat je na slici 4 [4]. Pri sastavu  $\text{Li}_{0,5}\text{Mn}_2\text{O}_4$  na 4 V-platou se uočavaju za 150 mV odvojena dva platoa, kao posledica dvostepenog litijumovog napuštanja tetraedarskih  $8a$  položaja. Visok napon koji prati ovo raspoređivanje litijuma na jednu polovinu  $8a$  tetraedarskih položaja se može dovesti u vezu sa visokom energijom aktivacije koja je potrebna da se litijumov jon pomeri sa jednog  $8a$  položaja na drugi [17]. Međutim nakon sprovedene kristalografske studije isti autori pretpostavljaju da se zapravo ne radi o naponskom platou, već o kontinualnom padu napona sa 4,03 na 3,90 V. Prema Liu i saradnicima mehanizam interkalacije litijuma u spinelnu strukturu u opsegu napona od 4,5 – 3,5 V se može podeliti na nekoliko koraka [34]. U potpuno napunjenom stanju, kada je  $x = 0$  do  $x = 0,1$  prazna spinelna struktura prihvata litijumove jone kao jedna faza, A, do napona 4,14V. Nakon toga litijumovi joni nastavljaju interkalaciju koja prouzrokuje postojanje dve faze, faze A siromašne litijumom i faze B bogate litijumom. U ovoj dvofaznoj oblasti hemijski potencijali litijuma su identični što se odražava naponskim platoom na potencijalu od 4,135 V. Daljim primanjem litijuma raste udeo faze B u odnosu na fazu A, a pri koncentraciji litijuma od oko  $x = 0,35$  postoji jedino faza B. Povećanje koncentracije litijumovih jona dovodi do smanjenja hemijskog potencijala litijuma u strukturnom domaćinu, što ima za posledicu oštar pad potencijala katode od 100 – 150 mV, sa 4,13 na 4,03 V. Ova nagla promena potencijala odgovara povećanju parametra kristalne rešetke u oblasti kada je koncentracija litijuma između  $x = 0,4$  i  $x = 0,5$ . Pošto je polovina litijumovih  $8a$  položaja popunjena, pri  $x = 0,5$ , pad potencijala sa porastom koncentracije litijumovih jona postaje slabije izražen, što upućuje da se dalje raspoređivanje litijuma odvija proizvoljno u nekoj novoj fazi C. U ovom trenutku postaje manje izražena i promena parametra kristalne rešetke sa daljom interkalacijom litijuma. To se ogleda u kontinualnom padu kapaciteta sa 4,03 na 3,90 V koji je često pogrešno smatran drugim naponskim platoom. Kada se svi  $8a$  položaji zaposednu dolazi do novog naglog pada potencijala. Dalja interkalacija litijumovog jona dovodi do fazne transformacije prvog reda od spinelnog do tetragonalnog litijum mangan oksida ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ), u kome litijumovi joni počinju da zaposedaju  $16c$  položaje. Nažalost način na koji se litijumovi joni raspoređuju u fazama A i B, još nije razjašnjen. Slika 5 predstavlja naponsku krivu dobijenu tokom interkalacije litijuma u  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  brzinom od  $C / 72$ , u opsegu napona od 3,7 - 4,4V [34].



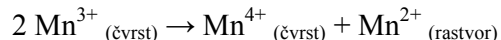
Slika 5. Naponska kriva dobijena tokom interkalacije litijuma u  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  brzinom pražnjenja  $C / 72$ , u opsegu napona od 3,7 - 4,4V [34].

Interkalacija litijuma u  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  se dešava na otprilike 3 V (slika 4). Tokom ovog procesa, litijumovi joni zauzimaju oktaedarske  $16c$  položaje spinelne strukture, a kako  $16c$  oktaedri imaju zajedničku stranu sa  $8a$  tetraedrima, elektrostatička interakcija između litijumovih jona koji zaposedaju ova dva položaja će dovesti do direktnog pomeranja litijumovih jona sa tetraedarskih položaja na slobodne  $16c$  položaje. Ovo dovodi do prelaza prvog reda u  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  koji ima tetragonalnu simetriju [35, 36]. To znači da je elektrohemijaska reakcija na 3 V dvofazna reakcija konstantnog napona. Tokom pražnjenja će se ova reakcija progresivno kretati sa površine elektrode prema unutrašnjosti. Prelaz iz spinelne ( $c/a = 1$ ) u tetragonalnu fazu ( $c/a = 1,16$ ) dovodi do velike i anizotropne promene zapremine koja tokom cikliranja nanosi ozbiljna oštećenja katodnom materijalu smanjujući mu kapacitet. Ovom prelazu iz kubne u tetragonalnu simetriju, prema literaturi [35], doprinosi transfer elektrona litijuma u manganovu antivezivnu  $e_g$  orbitalu kao i kooperativna Jahn-Teller-ova distorzija osnovne kubne strukture. Kubna simetrija  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  elektrode se ne narušava elektrohemijaskom reakcijom na 4V. Pri promeni  $x$  od nule do jedinice, sastav se menja od kubnog  $[\text{Mn}_2]^{B_{VI}}\text{O}_4$  (obično označen kao  $\lambda\text{-MnO}_2$ ) do kubnog  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Ovom promenom strukture takođe dolazi do promene zapremine, ali su sada kontrakcije jedinične ćelije postepene i izotropne, pa je i pad kapaciteta manji.



Teorijski specifični kapacitet prilikom procesa punjenja i pražnjenja Li / Li<sub>x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ćelije u opsegu napona od 3,5 V do 4,25 V (to jest 0 ≤ x ≤ 1) iznosi 148 mAh/g. U praksi se dobijaju niže vrednosti inicijalnog specifičnog kapaciteta (81 % teorijske vrednosti) od oko 120 mAh/g (na primer: 130 mAh/g [18], 110 mAh/g [13]), što odgovara interkalaciji/deinterkalaciji 0,4 Li po jednom Mn. Međutim, iako LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel pokazuje bolje osobine tokom cikliranja na 4 V, još uvek nije prevaziđen problem postepenog opadanja specifičnog kapaciteta tokom cikliranja na sobnoj temperaturi, a koje je prilikom cikliranja na povišenim temperaturama (~ 50°C) još drastičnije [37, 38]. Ova osobina se ujedno smatra i glavnim nedostatkom ovog materijala za primenu u litijumskim baterijama. Mnogi su se bavili ovim problemom, kako ispitivanjima porekla pada kapaciteta, tako i načinima da se poboljša održivost kapaciteta tokom cikliranja. Sve u svemu, kao glavni uzroci pada kapaciteta navode se sledeći mehanizmi [39]:

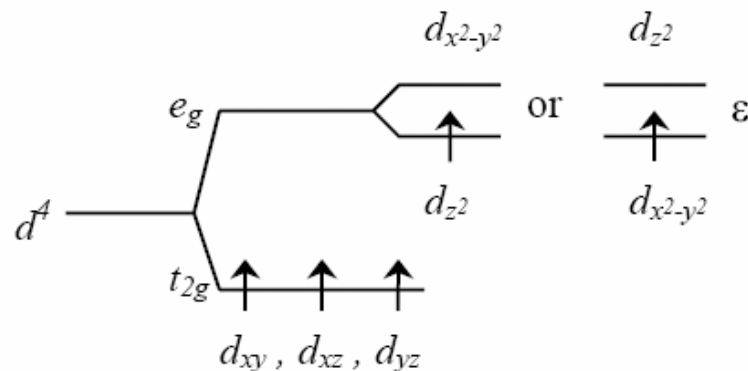
- Rastvaranje mangana iz spinelne elektrode, posebno ako je elektrolit blago kiseo ili u prisustvu vlage. Rastvaranje se može prikazati reakcijom disproporcije trovalentnog mangana:



- Oksidacija elektrolita, pogotovo organskog, na površini elektrode, na kraju punjenja, takođe dovodi do rastvaranja mangana. U kompozitnoj elektrodi ugljenik je uglavnom zaslužan za oksidaciju elektrolita, pa je u njegovom prisustvu ova reakcija intenzivnija. Rastvaranje mangana dovodi do gubitka kapaciteta sa dva uticaja: smanjuje se količina katodnog materijala i povećava se otpor elektrode.
- Jahn-Teller-ova distorzija na kraju pražnjenja, u uslovima termodinamičke neravnoteže, kada je površinska koncentracija litijuma veća nego koncentracija litijuma u unutrašnjosti, što daje srednji oksidacioni broj manganovih jona manji od 3,5, to jest, povećanu koncentraciju Jahn-Teller-ovih Mn<sup>3+</sup> jona.
- Gubitak kiseonika iz spinela.
- Deformacija strukture u oblasti dvofazne reakcije, 0,1 < x < 0,4 u Li<sub>x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [40].

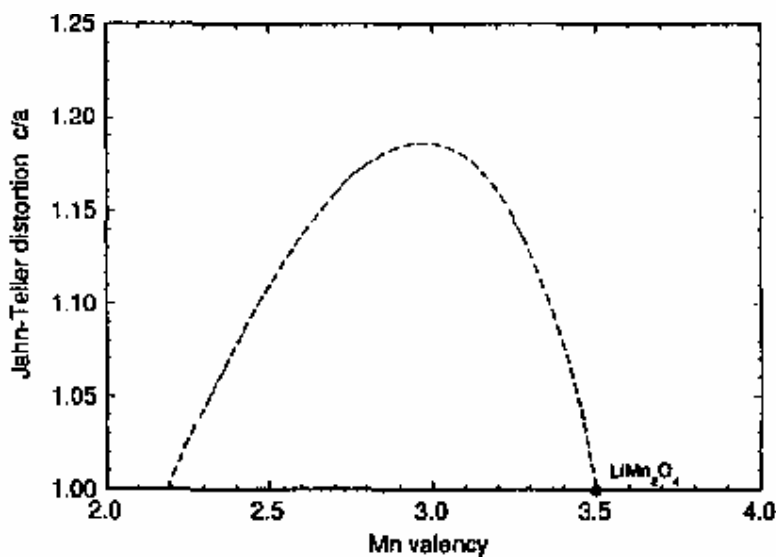
- Mešanje katjona, odnosno izmena položaja u kristalnoj rešetki litijuma i mangana [41].
- Mikronaprezanja koja se javljaju u rešetki tokom punjenja i pražnjenja, a definisana su kao razlika u parametrima rešetke  $\Delta a$  dve kubne faze nastale tokom punjenja i pražnjenja [42, 43].

Rastvaranje mangana, kao reakcija odgovorna za gubitak kapaciteta, je dokazano prilikom cikliranja ćelije koja je za pozitivnu elektrodu koristila spinelnu elektrodu, dok je za negativnu elektrodu koristila litijumsku foliju. Posle izvršenog određenog broja ciklusa urađena je energetska disperzivna spektroskopija litijumske elektrode i na njoj je utvrđeno prisustvo mangana koje je bilo u direktnoj proporciji sa promenom (padom) kapaciteta. Postoje dva moguća načina taloženja mangana na litijumskoj foliji. Jedan način je da su elektroforezom čestice spinelne elektrode stigle do litijumske folije, a drugi da je došlo do rastvaranja spinelne elektrode i da su se manganovi joni iz rastvora redukovali do metalnog mangana na negativnoj elektrodi za koju je ostao vezan. U slučaju pojave elektroforeze količina detektovanog mangana bi trebalo da jako zavisi od veličine čestica, što nije potvrđeno. Količina deponovanog mangana na negativnoj elektrodi je nezavisna od veličine čestica praha spinela, čime je dokazano da je došlo do rastvaranja elektrode [44]. S obzirom da su litijumovi atomi potpuno jonizovani u spinelu litijum manganatu i da litijumov jon disosuje iz rešetke tokom procesa punjenja, jačina Li-O i Li-Mn veza nije odgovorna za rastvaranje mangana. To znači da je jedino kristalna rešetka koja ostaje posle napuštanja litijumovih jona, a koja se sastoji od mangana i kiseonika ( $\lambda$ -MnO<sub>2</sub>), povezana sa rastvaranjem mangana, i to Mn-O veza [45].



Slika 6. Šematski prikaz cepanja manganove d orbitale u Mn<sup>3+</sup> (d<sup>4</sup>) [3].

U manganovim oksidima tipa spinela dolazi do prelaza prvog reda iz kubne  $Fd3m$  u tetragonalnu  $I4_1/amd$  simetriju usled Jahn-Teller-ove distorzije. Jahn-Teller-ova distorzija je uzrokovana kooperativnim interakcijama lokalnih distorzija oko Jahn-Teller-ovog jona  $Mn^{3+} (t_{2g}^3 - e_g^1)$  u oktaedarskim mestima (slika 6). Distorziju umanjuje veći udeo  $Mn^{4+} (t_{2g}^3 - e_g^0)$  i  $Mn^{2+} (t_{2g}^3 - e_g^2)$  jona koji nisu Jahn-Teller-ovi joni. Zapravo, tetragonalna distorzija ima svoj maksimum na  $x = 3,0$  u  $Mn^{x+}$  jonu i, kao što se može videti na slici 7 [46] gde je prikazana zavisnost veličine Jahn-Teller-ove distorzije od valence mangana, postoji kritična srednja valenca mangana pri kojoj dolazi do kooperativne Jahn-Teller-ove distorzije. Srednja valenca mangana u  $LiMn_2O_4$  je 3,5 i nalazi se upravo na kritičnoj tački (slika 7). Zbog toga će čak i mali spoljašnji poremećaj  $LiMn_2O_4$ , kao što je umetanje male količine  $Li^+$  jona ili gubitak  $O^{2-}$  jona, indukovati Jahn-Teller-ovu distorziju kao rezultat promene valence mangana nastale usled kompenzacije naelektrisanja.



Slika 7. Zavisnost veličine Jahn-Teller-ove distorzije od valence mangana [46].

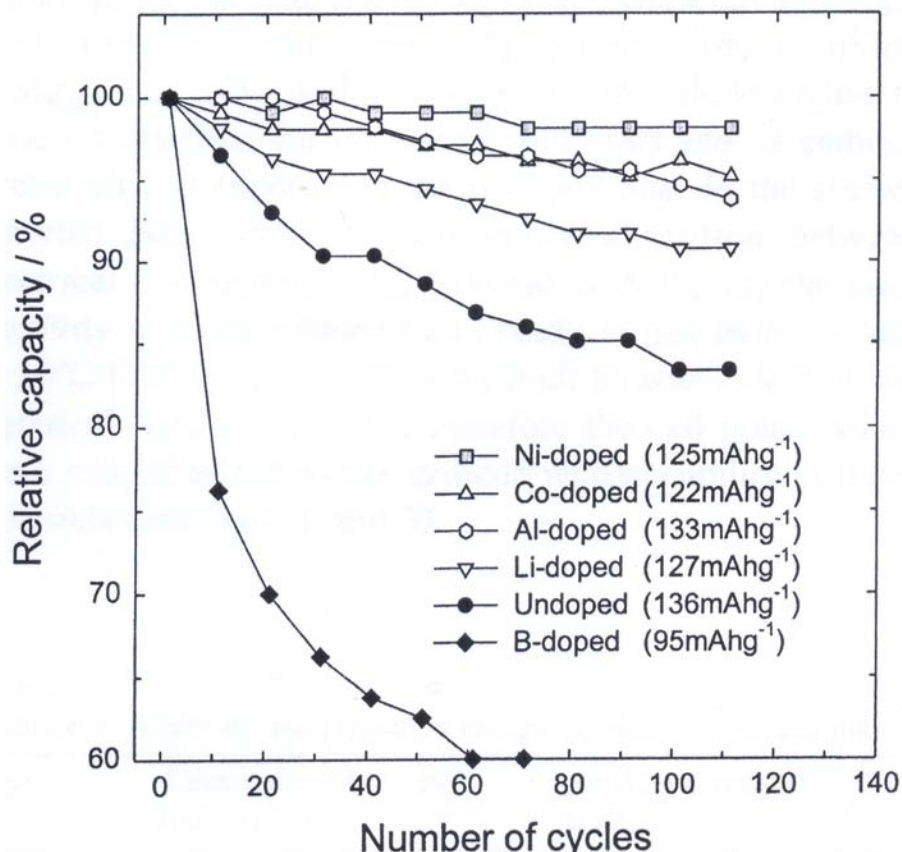
I promena temperature se može shvatiti kao spoljašnja perturbacija, jer na temperaturama ispod  $T_t = 280K$  dolazi do strukturne fazne transformacije  $LiMn_2O_4$  iz kubne  $Fd3m$  faze u tetragonalnu  $I4_1/amd$  fazu niže simetrije [46]. Međutim, kubna faza koegzistira sa tetragonalnom i na nižim temperaturama, to jest niskotemperaturska faza predstavlja smešu kubne i tetragonalne faze (tetragonalna faza se ne javlja sama sve do 8 K) [47]. Veličina tetragonalne distorzije je mala i

iznosi svega  $c/a = 1,011$  u poređenju sa distorzijom  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  na sobnoj temperaturi, koja iznosi  $c/a = 1,16$  [36]. Veoma mala distorzija rešetke ispod  $T_t$  koja je prouzrokovana samo promenom temperature, bez promene stehiometrije, ne utiče značajno na elektrohemijske osobine, to jest ponašanje ćelije tokom cikliranja [46]. Daleko veći uticaj na pad kapaciteta tokom cikliranja na 4 V ima Jahn-Teller-ova distorzija prouzrokovana promenom valence mangana. Porast zapremine tokom procesa pražnjenja na 4V bi trebalo da je proporcionalan sa količinom primljenih litijumovih jona, a nagli porast zapremine se primećuje tokom procesa pražnjenja na 3V. Tokom pražnjenja, pri većim brzinama ulaska litijumovih jona u materijal, primljeni litijumovi joni nemaju dovoljno vremena da difunduju unutar zapremine  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . U ovom slučaju, kada je brzina ulaska litijumovih jona veća od njihovog difuzionog fluksa kroz spinelnu rešetku, doći će do akumulacije litijumovih jona na površini  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  čestice. To znači da će u 4V regionu srednja valenca mangana biti ispod 3,5 samo na površinskim delovima, dok će u dubini srednja valenca mangana ostati 3,5. Zbog toga će se Jahn-Tellerova distorzija javiti samo na površini i samo će površina  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  čestice trpeti značajnu tetragonalnu distorziju. Ovo je upravo i glavna razlika između Jahn-Teller-ove distorzije koja se dešava na 4V u odnosu na onu koja se dešava na 3 V, kada se distorzija dešava po čitavoj spinelnoj elektrodi, i na površini i u zapremini. Što je veća brzina primanja litijumovih jona, to će se i Jahn-Teller-ova distorzija javiti ranije, odnosno početak distorzije će se pomeriti ka pozitivnijem potencijalu. Iz ovoga se može zaključiti da Jahn-Teller-ova distorzija prilikom interkalacije i deinterkalacije litijuma predstavlja neravnotežni fenomen. Prilikom punjenja, kada litijumovi joni napuštaju spinelnu rešetku, prvo će migrirati litijumovi joni sa površine. To znači da će višak litijuma koji se akumulirao na površini  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  čestice tokom procesa pražnjenja, prvi otići, a tetragonalna faza, ranije formirana na površini  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  čestice, će se ponovo transformisati u kubnu fazu. Zbog ovih relaksacionih procesa iz tetragonalne u kubnu fazu dolazi do naglog smanjenja zapremine, a uzastopno ponavljanje nastanka i relaksacije Jahn-Teller-ove distorzije konačno će dovesti do defekta strukture. Ovo će na kraju uzrokovati odvajanje tetragonalne faze formirane na površini od volumena što znači gubitak elektroaktivnog materijala i gubitak elektronskog kontakta. Na taj način ceo taj deo postaje elektrohemijski neaktivan i dolazi do pada kapaciteta. Potencijal na kome počinje Jahn-Teller-ova distorzija se kreće u opsegu od 3,97 V do 4,02 V [48].

Na elektrohemijske osobine mogu uticati i veličina čestica, kristaliničnost i parametar rešetke. Pokazano je da katode sastavljene od praha  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sa manjom veličinom čestice daju veći kapacitet [49]. Manje čestice povećavaju odnos površine i volumena što omogućuje difuziju više litijuma, a to rezultuje u velikoj jonskoj struji i specifičnom kapacitetu. Vrednost specifičnog kapaciteta zavisi od količine  $\text{Mn}^{3+}$  jona, što je veći sadržaj  $\text{Mn}^{3+}$  jona to je veći kapacitet i obrnuto. S druge strane, parametar rešetke je veoma osetljiv na odnos  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ , pa je samim tim parametar rešetke indirektno povezan sa količinom  $\text{Mn}^{3+}$ . Upoređivanjem parametra rešetke može se izvesti zaključak o elektrohemijskim osobinama materijala [50]. Prahovi bolje kristaliničnosti su pokazali veći početni kapacitet [51].

Mnoge metode su korišćene da bi se smanjio pad kapaciteta i da bi se poboljšala cikličnost: podešavanje fizičkih parametara (kao što je specifična površina praha), odabirom pogodnog načina sinteze, izbor kompatibilnih elektrolita, prevlačenje čestica spinela nekom hemijski stabilnom vrstom [37], zamena nešto manganovih jona nekim drugim metalnim katjonima. Najveća poboljšanja su ostvarena upravo ovim poslednjim načinom, a mnogo truda se ulaže u pronalaženje najboljeg supstituenta. Supstitucija litijumovim i mnogim dvovalentnim i trovalentnim katjonima je dala spinele koji su mnogo rigidnije strukture nego što je struktura  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Supstitucija  $\text{Mn}^{3,5+}$  jona jonom manjeg oksidacionog stanja od +3,5 povećava srednje oksidaciono stanje preostalog mangana, što dovodi do smanjenja broja litijumovih jona koji mogu napustiti strukturu pre nego što se sav trovalentni mangan oksiduje. To znači da je smanjena i teorijska vrednost kapaciteta. Dakle, optimizacija performansi metodom supstitucije mangana vodi neminovno ka smanjenju inicijalnog kapaciteta na račun retencije kapaciteta. Međutim većina istraživanja su bila zapravo empirijska, do skorijih fundametalnih istraživanja koja su pokazala da supstitucija mangana povećava kovalentnost veze metal-kiseonik, i odlaže početak Jahn-Teller-ove distorzije tokom pražnjenja [41, 52, 53]. Prilikom izbora metala koji će se koristiti u supstituciji mangana pokazalo se da su neki manje a neki više pogodni i da veličina kapaciteta i njegova održivost zavisi ne samo od valence datog katjona, već i od njegovog jonskog radijusa i jačine Mn-O veze [45]. Katjoni Li, B, Mg, Al, Ti, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga i Y su ispitivani kao mogući supstituenti [54]. Jonski radijus trovalentnog bora iznosi 0,27 Å, što je mnogo manje od  $\text{Mn}^{3+}$  (0,65 Å). Njegovim uvođenjem u  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  narušava se spinelna struktura, jer bor zbog malog jonskog radijusa preferira trigonalne ili tetraedarske koordinacione

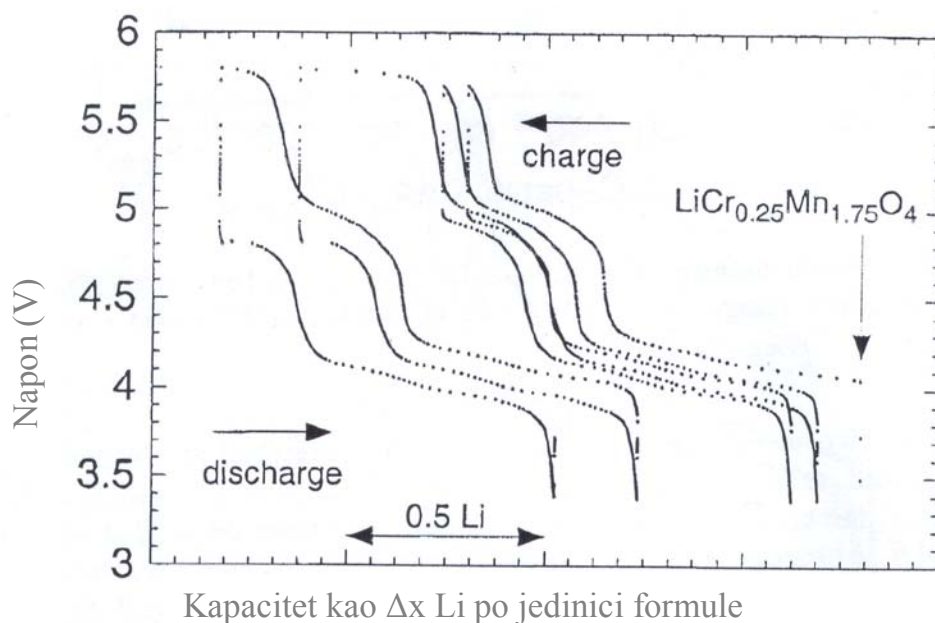
položaje, a posledica toga je smanjen početni kapacitet (< 50 mAh/g) i njegov rapidni pad.



Slika 8. Relativan kapacitet nekih dopiranih litijum manganata tokom cikliranja [40].

Dodatak magnezijuma stvara isti efekat kao i višak litijuma, povećava se srednje oksidaciono stanje mangana i smanjuje se Jahn-Teller-ova distorzija. Radijus trovalentnog  $\text{Al}^{3+}$  je 0,535 Å. U spinelu Al se može smestiti u tetraedarske  $8a$  položaje i zameniti deo litijuma koji se smešta u oktaedarske  $16c$  položaje. Na 4 V litijum ne može da deinterkalira sa ovih položaja, tako da to dovodi do smanjenog inicijalnog kapaciteta, ali s druge strane ne dolazi do značajnog pada kapaciteta [55]. Radijus  $\text{Ti}^{3+}$  je 0,67 Å pa se lako ugrađuje u strukturu  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Međutim on se lako oksiduje do  $\text{Ti}^{4+}$  što dovodi do smanjene valence mangana ispod 3,5 a to, kao što je već rečeno ranije, dovodi do neželjene Jahn-Teller-ove distorzije i slabljenja kapaciteta. Trovalentni hrom ima radijus 0,615 Å što je vrlo blisko radijusu  $\text{Mn}^{3+}$  i ima stabilnu  $d^3$  konfiguraciju i preferira oktaedarsku koordinaciju.  $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  je jednofazan spinel, čak i za veće udele hroma kad je  $x=1$ , koji zadovoljava Vegardovo pravilo (to jest parametar rešetke opada linearno sa  $x$ ). Pošto  $\text{Cr}^{3+}$  jon nije Jahn-Tellerov jon

tokom procesa punjenja ne narušava se kubna simetrija spinela, a znatno je poboljšano ponašanje tokom cikliranja. Ovo poboljšanje je u vezi sa povećanjem stabilnosti spinelne strukture. Supstitucija  $Mn^{3+}$  jona  $Cr^{3+}$  jonima dovodi do pada kapaciteta pri cikliranju u opsegu napona od 3,8-4,5 V. Međutim, ovaj gubitak kapaciteta se može nadomestiti ako se punjenje nastavi do napona od 5,4 V, pri čemu je ovaj proces deinterkalacije reverzibilan i ciklabilan. Slika 9 prikazuje krive punjenja i pražnjenja za uzorak kod koga  $x = 0,25$  [56]. Krive pražnjenja pokazuju dva naponska platoa, što znači da se interkalacija litijuma dešava u dva koraka pri naponu od 4,9 V i 4 V [57, 56]. Sa povećanjem sadržaja hroma, kapacitet na 4 V se smanjuje dok se kapacitet na 4,9 V povećava. Pokazano je da deinterkalacija u oblasti napona od 3,5-4,3 V odgovara oksidaciji  $Mn^{III}$  u  $Mn^{IV}$ . Dalja deinterkalacija od 4,3-5,1 V uglavnom je u vezi sa oksidacijom hroma  $Cr^{III}$ - $Cr^{VI}$  [58].



Slika 9. Krive punjenja i pražnjenja  $LiCr_{0,25}Mn_{1,75}O_4$  dobijenog keramičkim načinom sinteze [56].

Iako je radijus  $Fe^{3+}$  0,645 Å, blizak radijusu  $Mn^{3+}$ , on će zauzeti visoko spinsku  $d^5$  konfiguraciju, tako da gradi inverzni spinel, što dovodi do manjeg kapaciteta i njegovog brzog opadanja.  $Fe^{3+}$  jon može da katalizuje razlaganje elektrolita. Ako se iskoristi oksidacija  $Fe^{3+}$  na  $Fe^{4+}$ ,  $LiFe_xMn_{2-x}O_4$  spinel se može koristiti kao 5V katodni materijal za litijumske baterije. Kobalt u spinelnoj strukturi  $LiCo_yMn_{2-y}O_4$  postoji kao trovalentni katjon. Njegovim dopiranjem stabilise se spinelna struktura. Tokom procesa punjenja i pražnjenja, promena zapremine je mala (<5%), pa se ne narušava spinelna struktura. Provodljivost je znatno veća nego kod nedopiranog spinela.

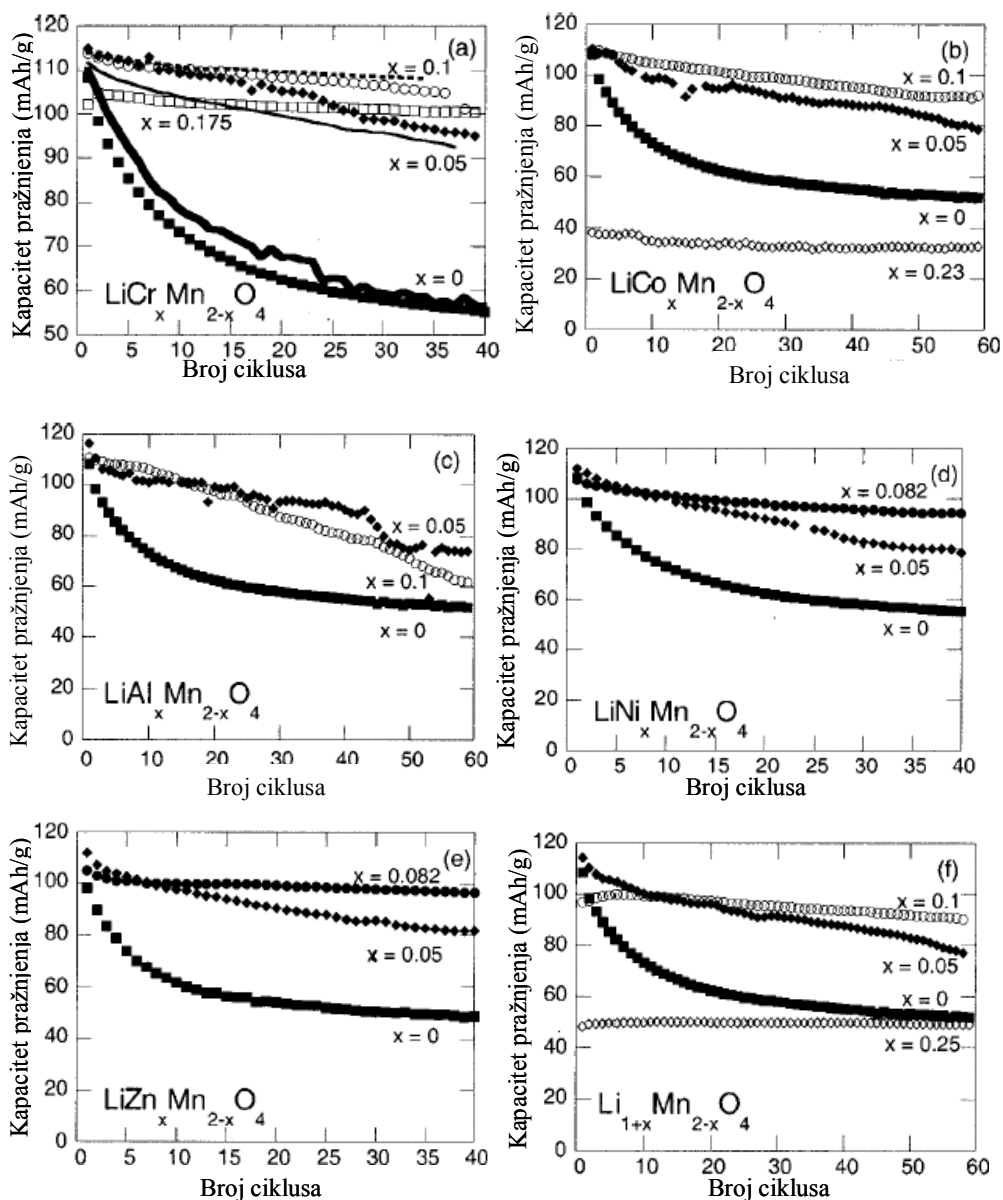
Dopiranjem kobalta povećava se veličina čestica a specifična površina opada, tako da dodirna površina aktivnog materijala i elektrolita postaje manja, a brzina razlaganje elektrolita kao i brzina samopražnjenja opadaju. Prisustvo kobalta inhibira pasivizacione procese koji se javljaju na površini katode, povećavajući gustinu struje izmene olakšavajući reakcije prenosa naelektrisanja aktivnog materijala. Svi ovi faktori favorizuju interkalaciju i deinterkalaciju litijuma dajući bolje ponašanje tokom cikliranja. U  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  nikal se nalazi kao dvovalentni katjon. Njegovo prisustvo u spinelu stvara sličnu situaciju kao i kobalt, stabilizuje oktaedarske položaje u spinelu i time poboljšava ponašanje tokom cikliranja. Prilikom punjenja od 4,3 do 4,9 V javlja se novi naponski plato, koji odgovara oksidaciji  $\text{Ni}^{3+}$  u  $\text{Ni}^{4+}$ , te se stoga može koristiti kao katodni materijal za 5 V litijumske baterije. Kada se bakar ugrađuje u spinel, tada se može nalaziti u dva oksidaciona stanja: kao dvovalentni i kao trovalentni katjon. Na oko 4,9 V javlja se novi naponski plato koji odgovara oksido-redukciji  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}$  para. I ovaj materijal se može koristiti za 5 V baterije. Radijus  $\text{Ga}^{3+}$  iznosi 0,62 Å i blizak je radijusu  $\text{Mn}^{3+}$ .  $\text{Ga}^{3+}$  joni selektivno zaposedaju oktaedarske 16d položaje u rešetki, ne postoje galijumovi joni na tetraedarskim 8a položajima ili dodatni 16c položaji, a kao rezultat se javljaju bolje osobine cikliranja. Dopiranjem itrijuma u  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  javlja se dvofazna struktura, što ima za posledicu nezadovoljavajuće elektrohemijske performanse.

Sve u svemu, dopiranje katjonima može da prouzrokuje i željene i neželjene efekte (slika 8). Efekti koji se favorizuju su: povećanje valence mangana smanjuje Jahn-Teller-ovu distorziju; poboljšanja u stabilnosti spinelne strukture smanjuju strukturne promene tokom punjenja i pražnjenja i zaustavljaju reakciju rastvaranja mangana; povećanje provodljivosti. Neželjeni efekti su: smanjenje valence mangana koje pojačava Jahn-Teller-ovu distorziju; formiranje heterogene faze kao nečistoće; smanjenje zapremine jedinice kristalita spinela što otežava kretanje litijumovog jona. Ako dopiranje nekim elementom stvara pozitivne efekte, to ne znači da će se većom količinom dopanta postići bolje elektrohemijske osobine. Kada je velika količina koja se dopire stvoriće se heterogena faza i doći će do pogoršanja elektrohemijskog ponašanja. Kod dopiranja elementom sa pozitivnim efektima nameće se jedna vrsta kompromisa u izboru dužine cikliranja i veličine kapaciteta.

Tucker i dr. su ispitivali razloge zbog kojih dolazi do pada kapaciteta metodom nuklearne magnetne rezonance i elektrohemijskim tehnikama. Takođe su ispitivali zavisnost veličine kapaciteta i pada kapaciteta od vrste i količine metalnog jona koji



supstituiše mangan u metal-supstituisanim formama litijum manganata [41], što je prikazano krivama pražnjenja na slici 10. Takođe su ispitivali vezu između kovalentnosti veze i pada kapaciteta kod  $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  ( $M = \text{Li}, \text{Zn}, \text{Al}, \text{Cr}$ ) za različite vrednosti  $x$  [59]. Dobijeno je da supstitucija metalom dovodi do povećane kovalentnosti Li-O-Mn veze, a time i do poboljšanja ponašanja tokom cikliranja.



Slika 10. Krive pražnjenja za metal-supstituisane spinele  $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ : a)  $M = \text{Cr}$ , b)  $M = \text{Co}$ , c)  $M = \text{Al}$ , d)  $M = \text{Ni}$ , e)  $M = \text{Zn}$ , f)  $M = \text{Li}$ , sa različitim udelom  $x$  [41].

## 1.5 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. Javio se veliki broj pojmova koji su imali za cilj da odvoje aerosolne procese bilo po mehanizmu nastajanja aerosola ili vrste prekursorske termolitičke reakcije: termoliza aerosola, razlaganje isparavanjem rastvora, sprej piroliza, ultrazvučna sprej piroliza, dekompozicija magle, hemijske reakcije sa aerosolovima, reakciono raspršivanje i tako dalje [60]. Termin sprej piroliza se najviše koristi za opisivanje ovih procesa. 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. Sprej piroliza omogućuje kompletno održanje stehiometrije na nivou kapi, te je stoga izuzetno pogodna za sintezu mešovitih metalnih oksida [61 - 64]. Osim toga, kontrolom tipa termolitičke reakcije, moguća je sinteza neoksidne keramike [65], metalnih [66] i kompozitnih čestica [67, 68]. 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<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> razmenjuju kroz granicu faza, stehiometrija svake čestice ostaje nepromenjena za vreme reakcije. Na taj način se mogu sintetizovati 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 [69]. 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.

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 presičenja utiču na to da li će puna (čvrsta) ili šuplja čestica biti formirana za vreme procesa isparavanja [70]. 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, 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  $\mu\text{m}$ , ali je brzina atomizacije limitirana na manje od 2  $\text{cm}^3/\text{min}$  [60]. 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 raspadanja. Konačna veličina oksidne čestice se može aproksimirati [60] (uz pretpostavku da je koncentracija rastvorene supstance konstantna  $C_s$ ):

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

gde su  $D_o$  – početna veličina kapi,  $C_o$  – početna koncentracija rastvora,  $\rho_{\text{prekursor}}$  – teorijska gustina prekursora,  $\rho_{\text{oksid}}$  – 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 [71]:

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

gde je  $\rho$  gustina rastvora,  $f$  – frekvencija raspršivača,  $\gamma$  - 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

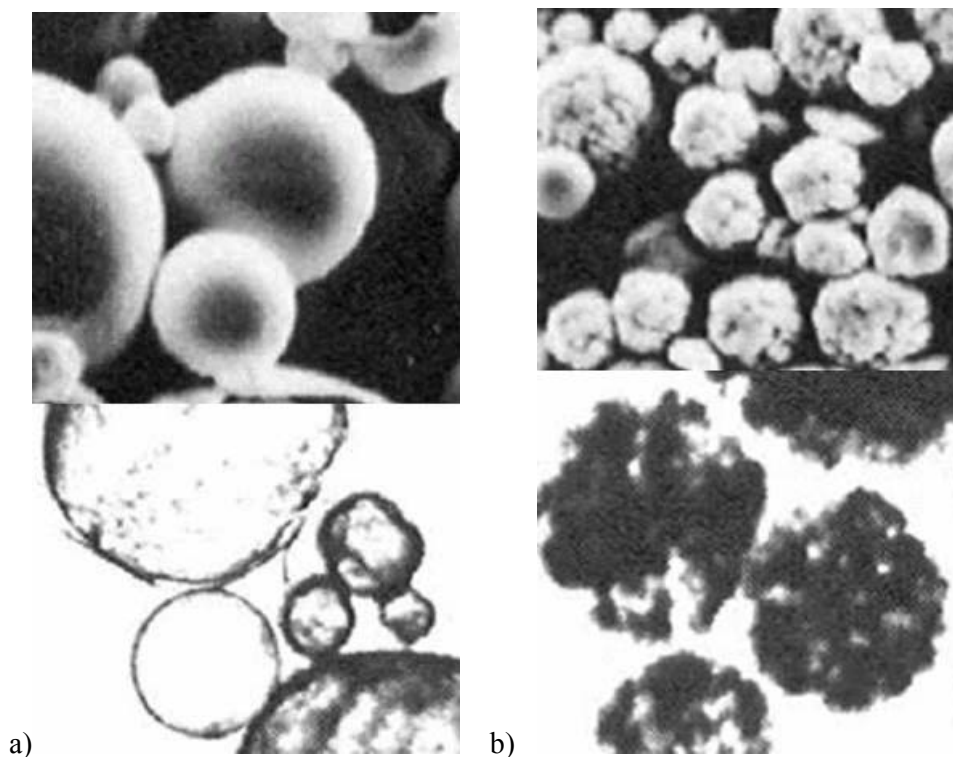
saturacije, pa to predstavlja površinsku precipitaciju. Zapreminska precipitacija u osnovi vodi ka formiranju punih sfera, dok površinska precipitacija vodi ka formiranju šupljih sfera. Za dobijanje punih čestica iz rastvora soli, pretpostavljaju se sledeće osobine rastvorenih supstanci i uslovi pod kojima treba voditi proces sprej pirolize [60, 72]:

- 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 temperaturski 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 [60].

Već je ranije spomenuto da se ultrazvučnom sprej pirolizom može sintetisati i  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Međutim, broj istraživačkih grupa u svetu koje su ga sintetisale nekom od metoda reakcionog raspršivanja nije velik, pogotovo ne u Evropi. Hattori [30] i Taniguchi sa saradnicima su nezavisno sintetisali čist litijum manganat [73, 74] kao i neke njegove supstituisane forme u kojima je deo mangana menjan kobaltom, aluminijumom i niklom [75]; Park i dr. su istom metodom sintetisali metal-supstituisane forme litijum manganata  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  kao 5 V katodni materijal

[76, 77]. Ogihara i dr. [29] su ispitivali uticaj polaznih supstanci (konkretno nitratnih ili acetatnih rastvora) na morfologiju dobijenih prahova. Zanimljivo je da je dobijeno da nitrati daju pune čestice hrapave površine, dok sinteza iz rastvora acetata daje glatke, šuplje sfere, što se može videti iz SEM i TEM mikrografija (slika 11).



Slika 11. Fotografije dobijene skenirajućom elektronskom mikroskopijom (gornje) i transmisionom elektronskom mikroskopijom (donje)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sintetisanog ultrazvučnom sprej pirolizom iz 0,1M rastvora acetata (a) i 0,1M rastvora nitrata (b) [29].

## 2. CILJ RADA

U prethodnom poglavlju je pokazano da je  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  atraktivan materijal za primenu kao katoda u litijum jonskim baterijama. Ovaj materijal je, u našim uslovima, do sada sintetisan konvencionalnim keramičkim metodom pomoću reakcije u čvrstoj fazi [78] i glicin-nitratnom metodom sagorevanja [79]. S obzirom na dugogodišnje iskustvo u sintezi niza različitih materijala ovom metodom [66, 67, 61 - 64] kao i njenu atraktivnost cilj ovog rada je bio da se prouči sinteza  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ultrazvučnom sprej pirolizom. Kao što je već rečeno u prethodnom poglavlju, Taniguchi je sa saradnicima sintetisao  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  [73, 74] i  $\text{LiM}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$  ( $M = \text{Mn, Co, Al i Ni}$ ) [75] ultrazvučnom sprej pirolizom koristeći različite prekursore, koncentracija od 0,1 do 0,54 mol/dm<sup>3</sup>. Svoja istraživanja su pre svega usmerili na ispitivanje uticaja temperaturskog profila peći, uticaja promene prekursorskih rastvora koristeći različite soli metala i protoka aerosola na morfologiju i elektrohemijske osobine sintetisanih prahova, kao i na njihovu uzajamnu zavisnost [74]. S druge strane Park je sa svojom grupom [76] sintetisao  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  kao 5 V katodni materijal takođe ultrazvučnom sprej pirolizom na 500 °C, ali sa naknadnim zagrevanjem na višim temperaturama. Ova istraživanja su za sobom ostavljala otvorena mnoga pitanja. Nas je interesovalo kakvi bi se prahovi dobijali radom sa koncentrovanijim rastvorima (od oko 1 mol/dm<sup>3</sup>) i bez naknadnog zagrevanja, i da li bi se različit režim hlađenja praha odrazio na njegove osobine. Pored sinteze čistog  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinela, želja je bila i da se ostvari sinteza litijum manganata  $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$  u kome bi deo mangana bio zamenjen nekim drugim prelaznim metalom (M). Pregled literature ukazuje da su elektrohemijske osobine ovog materijala pre svega posledica strukture [34], a ne samo morfologije čestica prahova [74], tako da je koncept ovog rada bio baziran na detaljnijem ispitivanju faznog sastava, strukture i mikrostrukture sintetisanih prahova, kao i veze struktura-elektrohemijska svojstva.

Što se tiče dopiranja jonom prelaznog metala odlučeno je da se izvede dopiranje cinkom i hromom, katjonima sa kojima do sada nije probana supstitucija u sintezi sprej pirolizom, a koji su u nekim drugim sintezama pokazali dobre elektrohemijske osobine [57, 52, 41]. S obzirom na rezultate publikovane od strane Tucker-a i dr. odlučeno je da udeo hroma koji zamenjuje mangan bude  $x = 0,175$ , a udeo cinka da bude  $x = 0,082$ , jer su dopirani spineli sa ovim sadržajem hroma,

odnosno cinka pokazali najbolje ponašanje tokom višekratnih procesa punjenja i pražnjenja [41]. S druge strane s obzirom da je jedan dvovalentan, a drugi trovalentan, interesantno je bilo da se ispita na koji način će oni supstituisati mangan, to jest da li će supstitucija biti izomorfna ili ne. Jedan od ciljeva je bio i ispitivanje elektrohemijskih osobina galvanostatskim punjenjem i pražnjenjem sintetisanih uzoraka.

Interesantno je bilo ispitati morfologiju sintetisanih prahova i naći odgovor na pitanje da li će se prahovi sintetisani praktično iz istih polaznih supstanci (osnov sva tri rastvora je zapravo rastvor litijum nitrata i mangan nitrata) i pod istim uslovima sinteze razlikovati u morfologiji čestica. U te svrhe planirana su merenja skenirajućom elektronskom mikroskopijom.

Merenja transmissionom elektronskom mikroskopijom trebalo je da pokažu da li će pri datoj koncentraciji prekursorskog rastvora doći do površinske ili zapreminske precipitacije, to jest da li će formirane čestice biti šuplje ili pune.



### 3. EKSPERIMENTALNI DEO

#### 3.1 Sinteza prahova ultrazvučnom sprej pirolizom

Metodom ultrazvučne sprej pirolize su sintetisani prahovi  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  ( $x \approx 0,175$ ) i  $\text{LiZn}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  ( $x \approx 0,082$ ) iz vodenih rastvora  $\text{LiNO}_3$  (Laphoma),  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  (Merck),  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  (Merck) i  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  (Merck) sa odnosom katjona koji je odgovarao zadatoj stehiometriji, pod istim uslovima frekvencije, temperature i protoka. Sve hemikalije korišćene za sintezu su bile p.a. čistoće. Shematski prikaz aparature za sintezu dat je na slici 12. Početni rastvor se raspršava pomoću ultrazvučnog raspršivača ("Profi Sonic", Prizma, Kragujevac) frekvencije 1,7 MHz. Pri ovoj frekvenciji ultrazvuka veličina kapi iznosi oko 2,13  $\mu\text{m}$ . Stvoreni aerosol se potom strujom nosećeg gasa uvodi u reakcionu peć. Reakciona peć je sklopljena tako što je u horizontalnu električnu peć ("Heraeus") postavljena cev od kvarcnog stakla. Noseći gas je bio vazduh, sa protokom od 0,5  $\text{dm}^3/\text{min}$ . Količina aerosola koja je svakog minuta ulazila u reakcionu peć je iznosila 0,03 ml. Efektivna dužina zagrevanja u reakcionoj cevi je iznosila 0,6 m sa maksimumom temperature od 1073 K u centru peći. Ako se pretpostavi da su brzina nosećeg gasa i brzina kapi/čestice iste tada je vreme zadržavanja kapi/čestice u peći 65 s, a u zoni maksimalne temperature oko 6 s. Brzina zagrevanja kapi/čestice je iznosila 15  $^\circ\text{C}/\text{s}$ . Nakon prolaska kroz reakcionu zonu rezultujući prah je sakupljan na dva načina sa različitim režimima hlađenja: sa zidova dela cevi koji se nalazio van peći, a blago je zagrevan na temperaturi od oko 423 K, na kojima su čestice praha sporo ohlađene do sobne temperature ili u vodenoj ispiralici postavljenoj na kraju kvarcne cevi gde je došlo do naglog hlađenja praha. Ovo bi bili osnovni parametri sinteze koji su držani konstantnim tokom sinteze svih prahova [80].

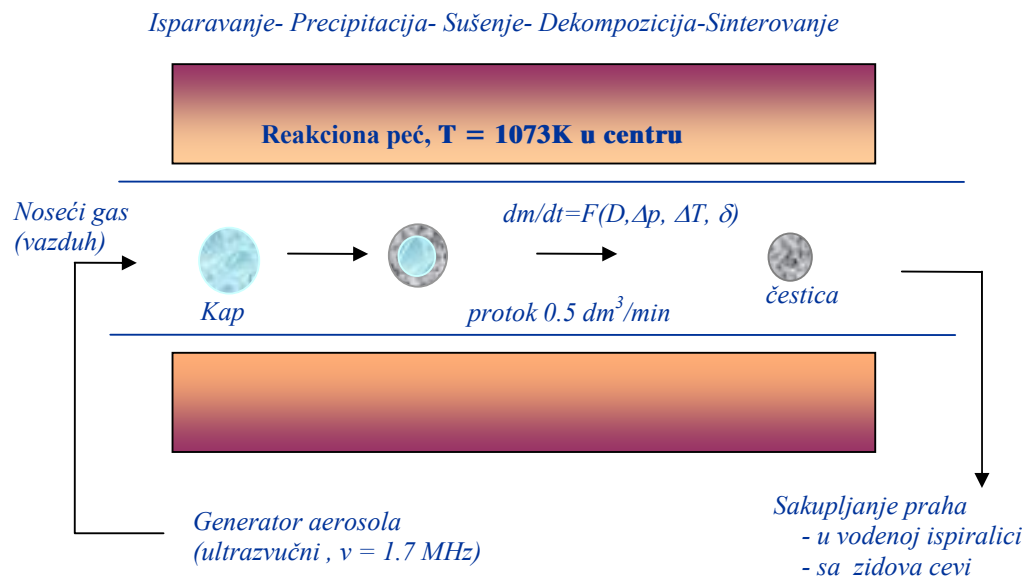
Za sintezu  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  korišćen je vodeni rastvor nitrata sa odnosom katjona  $\text{Li} : \text{Mn} = 1 : 2$ , ukupne koncentracije metalnih nitrata 0,8  $\text{mol}/\text{dm}^3$ . Uzimajući u obzir fluks aerosola od 0,03  $\text{ml}/\text{min}$  i koncentraciju rastvora može se aproksimirati fluks materijala na izlazu iz reakcione zone od 0,0015  $\text{g}/\text{min}$ . Prah je sakupljan na izlazu iz reakcione zone na dva načina. Jedan deo praha je spontano ohlađen do sobne temperature (uzorak SH), a sakupljan je sa zidova cevi, dok je drugi deo naglo hlađen

u vodi u vodenoj ispiralici (uzorak BH). Rezultujući prahovi su isprani destilovanom vodom radi uklanjanja zaostalih nitrata.

Prah  $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  je sintetisan pri istim uslovima frekvencije, temperature i protoka, takođe iz vodenog rastvora nitrata, u kojem je odnos katjona  $\text{Li} : \text{Cr} : \text{Mn} = 1:0,175:1,825$ , koncentracije  $0,94 \text{ mol/dm}^3$ . Količina proizvedenog praha u jedinici vremena je iznosila  $0,0017 \text{ g/min}$ .

Kod sinteze  $\text{LiZn}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  korišćen je prekursorski rastvor nitrata koncentracije  $0,98 \text{ mol/dm}^3$  u kome je odnos katjona bio  $\text{Li} : \text{Zn} : \text{Mn} = 1:0,082:1,918$ . Imajući u vidu koncentraciju prekursorskog rastvora, molarnu masu  $\text{LiZn}_{0,082}\text{Mn}_{1,918}\text{O}_4$  i fluks aerosola procenjen je fluks praha na  $0,0018 \text{ g/min}$ . Prahovi  $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  i  $\text{LiZn}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ , koji su dalje karakterisani, su sakupljeni na izlazu iz reakcione zone sa zidova cevi gde su sporo, spontano hlađeni do sobne temperature.

Atomskom apsorpcionom spektroskopijom, koristeći "SpectrAA Varian" spektrometar, je potvrđeno da se odnos katjona u prekursorskim rastvorima održao i u sintetisanim prahovima.



Slika 12. Shematski prikaz aparature za sintezu ultrazvučnom sprej pirolizom.

### 3.2 Rendgenska difrakcija

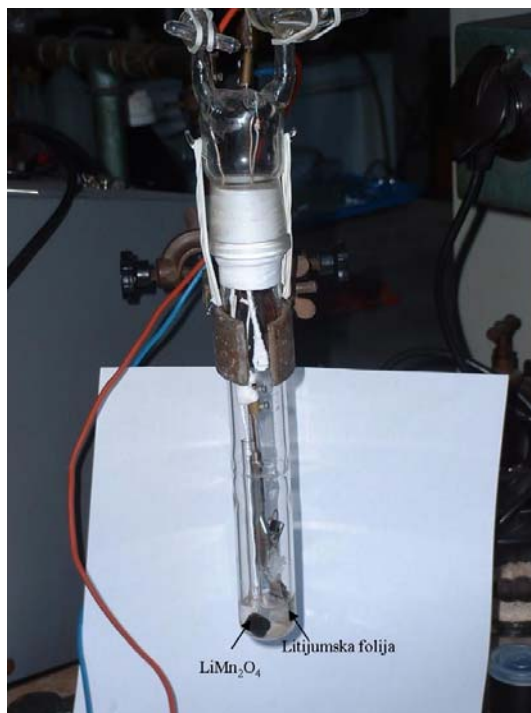
Na dobijenim uzorcima je, na sobnoj temperaturi, izvršeno rendgenodifrakciono merenje na prahu pomoću difraktometra "Philips PW 1050". Korišćeno je Cu-K $\alpha_{1,2}$  zračenje (Cu-K $\alpha_{\beta}$  je eliminisano Ni filterom). Merenja su rađena u  $2\theta$  opsegu 15-100°, sa korakom od 0,02° i ekspozicijom 10 s. Dobijeni difraktogrami su korišćeni za praćenje sinteze i utačnjavanje strukture. Utačnjavanje strukture je bazirano na Rietveld-ovoj punoprofilnoj metodi [81], a pomoću programa Koalarije 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) [82].

### 3.3 Skenirajuća i transmisiona elektronska mikroskopija

Morfologija čestica sintetisanih prahova je ispitana skenirajućom elektronskom mikroskopijom. Merenja su rađena na uređaju "JEOL JSM-5300" elektronima energije 20 kV. Prethodno su uzorci ultrazvučno tretirani u etanolu u trajanju od 10 minuta, potom naparavani zlatom u "JEOL - SS Vacuum Evaporator" neparivaču. Detaljnija analiza morfologije čestica praha je urađena korišćenjem transmisiona elektronske mikroskopije, korišćenjem uređaja "JEOL JEM 2000 FX" sa naponom ubrzanja od 200 keV. Čestice su ultrazvučno dispergovane u acetonu, a potom nanosene na transparentnu ugljenu foliju sa bakrenom ojačavajućom mrežom.

### 3.4 Elektrohemijska merenja

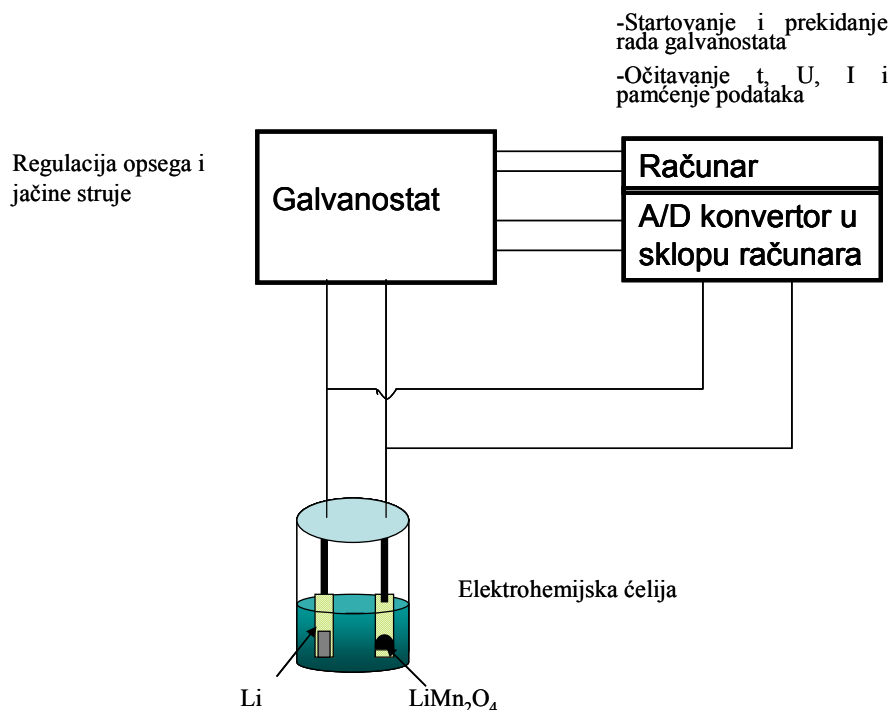
U cilju ispitivanja elektrohemijske interkalacije i deinterkalacije litijuma u spinel, urađeno je galvanostatsko punjenje i pražnjenje. Galvanostatsko cikliranje je rađeno u dvoelektrodnoj ćeliji ispunjenoj argonom prikazanoj na slici 13.



Slika 13. Izgled dvoelektrodne elektrohemijske ćelije. Radna elektroda platinska folija sa aktivnim materijalom, ugljenično crnim i PVDF. Pomoćna elektroda je litijumska folija.

Radna elektroda se dobija nanošenjem materijala koji se ispituje na platinsku foliju. Sam aktivan materijal ne provodi dobro struju, pa je potrebno mešati ga sa ugljenično crnim ili acetilen crnim (ugljenični materijali sa fino usitnjenim česticama) koji pomažu u provođenju, a da bi se materijal vezao za metalnu pločicu koristi se vezivo ( najčešće poliviniliden fluorid - PVDF). Smeša koja se sastojala od sintetisanog materijala, ugljenično crnog i rastvora poliviniliden fluorida (PVDF) u N-metil-2-pirolidonu pomešanih u odgovarajućem odnosu je pretvorena u pastu. Ova pasta se nanosi na platinsku foliju, a potom greje pod vakuumom. Da bi rastvarač ispario pločica je sušena na 70°C u sušnici, a nakon toga je dva sata sušena na 180°C pod sniženim pritiskom od 3 tora, radi odvođenja vode. Pomoćna elektroda je bila

litijumska folija, a elektrolit je bio 1M rastvor  $\text{LiClO}_4$  u smeši propilen karbonata i etilen karbonata (molski odnos 1:1).  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  elektrode su napravljene sa masenim odnosom aktivnog materijala, ugljeničnog crnog i PVDF-a 90:5:5, dok je za  $\text{LiCr}_{0.175}\text{Mn}_{1.825}\text{O}_4$  taj odnos iznosio 85:10:5. Punjenje i pražnjenje je rađeno u opsegu napona 3.4– 4.35 V, konstantnom strujom gustine 18.7 mA/g i 10.4 mA/g za sporo hlađen  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  i brzo hlađen  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , respektivno, odnosno 25.16 mA/g za  $\text{LiCr}_{0.175}\text{Mn}_{1.825}\text{O}_4$ . Uređaj kojim je automatski vođeno cikliranje je ručne izrade. Sastojao se od galvanostata, računara i u sklopu njega A/D konvertora. Regulacija opsega i jačine struje je vršena pomoću galvanostata koji je preko paralelnog porta vezan za računar, a vezan je i sa A/D konvertorom.



Slika 14. Shematski prikaz kola u kome je vezana elektrohemijaska ćelija.

Korišćena struja se pretvara u naponski signal da bi se preko A/D konvertora mogla očitavati i pamtiti u računaru. Računar je omogućavao startovanje i prekidanje rada galvanostata, sa jedne strane, i očitavanje i pamćenje podataka, sa druge strane. Kao izlazni parametri dobijane su vrednosti napona, vreme i jačina struje. Ovo je omogućilo da se dobiju krive punjenja i pražnjenja izražene kao napon u funkciji vremena. Pošto je kapacitet jednak proizvodu struje i vremena, podeljen masom aktivnog materijala daće specifični kapacitet, pa se tako dolazi do vrednosti

specifičnih kapaciteta punjenja i pražnjenja. Slika 14 daje shematski prikaz kola u kome je vezana elektrohemijaska ćelija.

### 3.5 Kvantitativna analiza praha

U cilju određivanja raspodele veličine čestica rađena je kvantitativna stereološka analiza praha  $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ . Merenje je izvedeno na poluautomatskom analizatoru slike "MOP Videoplan", firma Kontron, opcertavanjem pomoću kursora odnosno primenom planimetrijske metode [83, 84]. Određivani su sledeći parametri: površina ekvatorijalnog preseka čestica  $A$ , projekcija prečnika na x-osu  $D_x$ , projekcija prečnika na y-osu  $D_y$ , faktor oblika obima  $F_L$ , faktor oblika površine  $F_A$  i ekvivalentni prečnik kruga  $d$ .

## 4. REZULTATI I DISKUSIJA

### 4.1 Rendgenostrukturalna analiza

Dobijeni difraktogrami na prahu (slike 15, 16, 17 i 18) poslužili su da se izvrši rendgenostrukturalna analiza sintetisanih uzoraka.

Za uzorak SH-LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> je dobijeno da je iskristalisao u prostornoj grupi Fd3m (O<sub>h</sub><sup>7</sup>) u dobro poznatom strukturalnom tipu spinela sa sledećim kristalografskim položajima: Li<sup>1+</sup> se nalazi u specijalnom kristalografskom položaju 8a [0, 0, 0] sa lokalnom simetrijom  $\bar{4}3m$ ; Mn<sup>3+</sup> i Mn<sup>4+</sup> u specijalnim kristalografskim položajima 16d [5/8, 5/8, 5/8] sa lokalnom simetrijom 3m i O<sup>2-</sup> u specijalnim kristalografskim položajima 32e [u, u, u] sa lokalnom simetrijom 3m. U ovom strukturalnom tipu izvršeno je utičnjavanje strukture. Najvažniji rezultati utičnjavanja (direktni i indirektni) su: parametar rešetke *a* (zapremina primitivne ćelije), srednja oblast koherentnog rasejanja (veličina kristalita), anjonski parametar *u* (slobodna koordinata O<sup>2-</sup>), stepen zaposedanja A-položaja litijumovim jonima, mikronapreznja i napreznja, a prikazani su u tabeli 2. Mikronapreznje je definisano kao odnos  $\Delta a'/a$  gde  $\Delta a'$  predstavlja najveće odstupanje od srednje vrednosti parametra *a*. Ovaj parametar je najvećim delom povezan sa postojanjem dve kubne faze različitog parametra rešetke. Kada je ova razlika velika dolazi do razdvajanja difrakcionih maksimuma, međutim kada je mala dolazi do njihovog širenja. Na širenje difrakcionih maksimuma utiče i veličina kristalita, kao i različite deformacije simetrije elementarne ćelije. Meru ove deformacije označavamo sa  $\Delta a''/a$  i nazivamo je napreznje elementarne ćelije, gde  $\Delta a''$  (u slučaju kubne strukture sa tetragonalnom distorzijom) predstavlja izduženje jedne ose elementarne ćelije. Važno je razlikovati  $\Delta a'$  od  $\Delta a''$ ; dok  $\Delta a'$  predstavlja izduženje elementarne ćelije po svim osama  $\Delta a''$  predstavlja izduženje po jednoj osi. Drugim rečima  $\Delta a'$  ne izaziva promenu simetrije elementarne ćelije dok  $\Delta a''$  malo deformiše simetriju elementarne ćelije na način koji zavisi od pravca izduženja/skraćenja  $\Delta a''$ . U slučaju kubnih spinelnih sistema mikronapreznje se može slikovito predstaviti kao postojanje razlike u veličini kocki, a napreznje kao tetragonalna distorzija po jednoj osi. Sva tri pomenuta mikrostrukturalna parametra

utiču na širenje difrakcionih maksimuma u celini, ali to širenje ima različite doprinose na pojedinačne difrakcione maksimume te se ovi parametri mogu razlučiti u procesu utaćnjavanja strukture. Razmatranjem ovih parametara može se steći dodatni uvid o stabilnosti date strukture.

Iz utaćnjavanja se uočava da je prah u potpunosti dobro iskristalisao u spinelnoj fazi. S obzirom na slične jonske radijuse mangana i litijuma (tabela 1 [85]) u utaćnjavanju je ostavljena mogućnost da manganovi joni mogu zaposesti oba katjonska kristalografska položaja (tetraedarski (8a) i oktaedarski (16d)). Dobijeni rezultati, prikazani u tabeli 2, pokazuju da se oktaedarski kristalografski položaj naseljava pored manganovim jonima i sa nešto litijumovih jona ( $N_{Li(16d)} = 0,0006(2)$ ) što naravno znači i da manganovi joni u istom tom procentu naseljavaju tetraedarski kristalografski položaj (8a). Što se tiče parametara kristalne građe, kao što se može videti iz tabele 2, dobijene su relativno male vrednosti veličine kristalita i relativno visoke vrednosti mikronaprezanja i naprezanja. Poređenje difraktograma računatih i izmerenih vrednosti dato je na slici 15.

Tabela 1. Vrednosti jonskih radijusa u zavisnosti od valence i koordinacionog broja jona [85].

Vrsta jona	Koordinacioni broj	Jonski radijus (Å)
$Mn^{3+}$ (HS*)	6	0,65
$Mn^{4+}$	6	0,54
$Cr^{3+}$	6	0,615
$Zn^{2+}$	4	0,60
$Zn^{2+}$	6	0,745
$Li^{1+}$	4	0,59
$Li^{1+}$	6	0,74

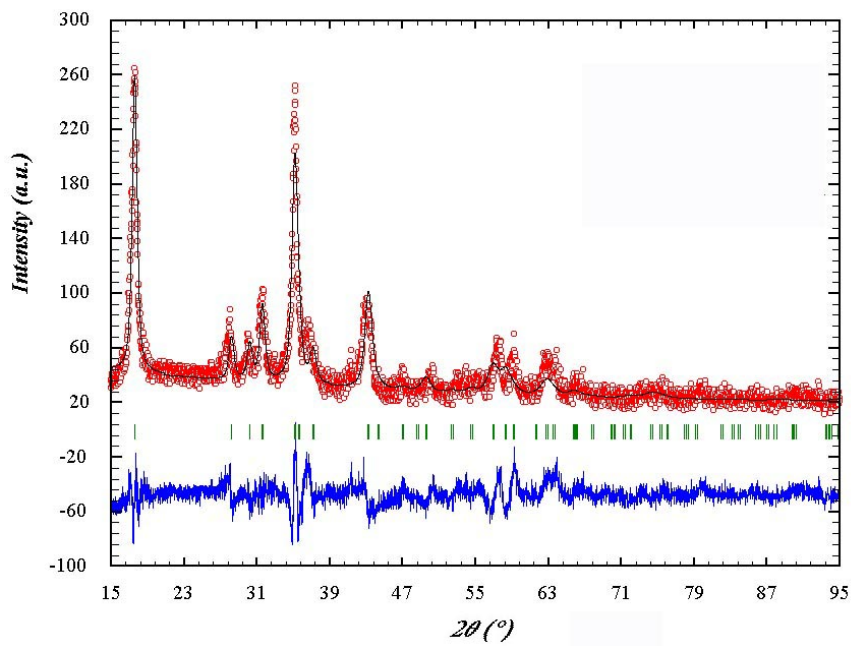
\*HS je oznaka za visoko spinsko stanje

Za razliku od uzorka koji je sporo hlađen, uzorak dobijen brzim hlađenjem  $BH-LiMn_2O_4$  nije iskristalisao u spinelnoj strukturi, već u znatno nestabilnijoj strukturi. Dobijeno je da je ovaj uzorak iskristalisao u tetragonalnoj prostornoj grupi  $I4_1/amd$  ( $D_{4h}^{19}$ ). U ovoj prostornoj grupi, koristeći dobijene rendgenografske podatke, izvršeno je utaćnjavanje strukture (pomoću pomenutog metoda i programa) u strukturnom tipu u kome se katjoni nalaze u specijalnim kristalografskim položajima



$4a [0,1/4,1/8]$  sa lokalnom simetrijom  $\bar{4}2m$  i  $8d [0,1/2,1/2]$  sa lokalnom simetrijom  $2/m$ , dok se joni  $O^{2-}$  nalaze u specijalnim kristalografskim položajima  $16h [0,x,z]$  sa lokalnom simetrijom  $m$ .

Slika 15. Dobijene (crveno) i izračunate vrednosti (plavo) difrakcionih intenziteta sporo hlađenog  $LiMn_2O_4$ , i njihova razlika (sivo). Vertikalne crte ispod rendgenograma predstavljaju pozicije dozvoljenih Bragovih refleksija.



Slika 16. Dobijene (crveno) i izračunate (crno) vrednosti difrakcionih intenziteta brzo hlađenog  $LiMn_2O_4$ , i njihova razlika (plavo). Vertikalne crte ispod rendgenograma predstavljaju pozicije dozvoljenih Bragovih refleksija.

Utačnjavanjem su određeni svi relevantni strukturni parametri. Najvažniji rezultati utičnjavanja dati su u tabeli 2, a poređenje difraktograma računatih i izmerenih vrednosti dato je na slici 16.

Pokazalo se da litijumov jon uglavnom zaposeda kristalografske položaje  $4a$  ( $N_{Li}(4a) = 0,72(5)$ ) ali postoji njegovo značajno prisustvo i u kristalografskom položaju  $8d$  ( $N_{Li}(8d) = 0,28$ ). Može se reći da uzorak nije stigao da se relaksira u spinelnoj fazi, u kojoj litijumovi i manganovi joni zaposedaju različite kristalografske položaje, već u tetragonalno iskrivljenoj fazi, gde se litijumovi i manganovi joni statistički raspedeljuju po oktaedarskim i tetraedarskim kristalografskim položajima. Drugim rečima,  $I4_1/amd$  faza niže simetrije predstavlja distorziju uređene faze  $Fd3m$ . Veličina ove tetragonalne distorzije iznosi  $c/a = 1.16$  (parametri kubične rešetke su pretvoreni u parametre tetragonalne rešetke pomoću jednačine  $a_T = a_C / \sqrt{2}$  and  $c_T = a_C$ ). Ova tetragonalna distorzija je zabeležena u literaturi i kod drugih naglo hlađenih uzoraka litijum manganata [5].

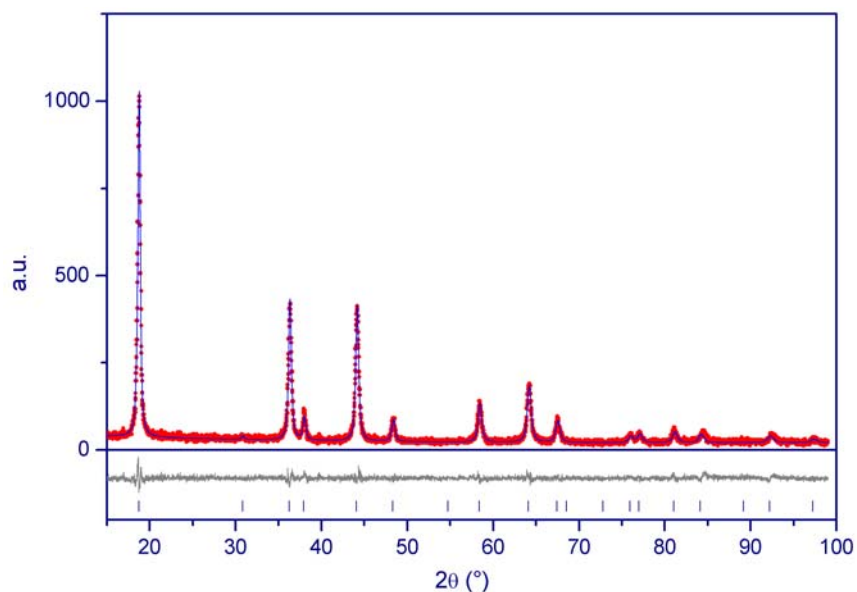
Tabela 2. Najvažniji rezultati utičnjavanja strukture sporo hlađenog (SH) i brzo hlađenog uzorka (BH)  $LiMn_2O_4$ .

	SH- $LiMn_2O_4$ ( $Fd3m$ )	BH- $LiMn_2O_4$ ( $I4_1/amd$ )
Parametri rešetke [ $\text{\AA}$ ]	$a_C = 8,2410(1)$	$a_T = 5,9050(6)$ , $c_T = 9,6348(7)$
Zapremina primitivne ćelije [ $\text{\AA}^3$ ]	$V = 139,920$	$V = 167.980$
Srednja veličina kristalita [ $\text{\AA}$ ]	404(5)	360(8)
Mikronaprezanje [%]	0,54(3)	1,28(5)
Naprezanje [%]	0,42(2)	-
Slobodne koordinate $O^{2-}$	$x = y = z = 0,3874(5)$	$x = 0,4554(9)$ , $z = 0,2732(8)$
Naseljenost kristalografskih položaja $Li^+$ jona	$N_{Li}(8a) = 1 - 0,0006(2)$	$N_{Li}(4a) = 0,72(5)$
R faktori utičnjavanja [%]	$R_B = 6,2$	$R_B = 10,4$

Iz utičnjenih parametara kristalne rešetke određena je zapremina primitivne ćelije i ona, kao što se vidi u tabeli 2, iznosi  $167,98 \text{\AA}^3$ . Iz tabele 2 se, takođe, može

uočiti da je zapremina primitivne ćelije uzorka iskristalisalo u tetragonalnoj prostornoj grupi značajno veća od zapremine spinelne primitivne ćelije, kao i da je tetragonalna faza mnogo većeg mikronapreznja. Ovo pokazuje da je spinelna struktura ostvarena sa znatno većom gustinom pakovanja. Rendgenostruktorna analiza je pokazala da promena režima hlađenja prahova, dovodi do promene u strukturi. Pretpostavka je da će se ove strukturne promene odraziti i na elektrohemijisku interkalaciju i deinterkalaciju litijuma.

Za uzorak  $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  je dobijeno da je iskristalisao u prostornoj grupi  $\text{Fd}3\text{m}$  ( $\text{O}_h^7$ ) u gore opisanom strukturnom tipu spinela sa sledećim kristalografskim položajima:  $\text{Li}^{1+}$  se nalazi u specijalnom kristalografskom položaju  $8a$   $[0, 0, 0]$  sa lokalnom simetrijom  $\bar{4}3\text{m}$ ;  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$  i  $\text{Cr}^{3+}$  u specijalnim kristalografskim položajima  $16d$   $[\frac{5}{8}, \frac{5}{8}, \frac{5}{8}]$  sa lokalnom simetrijom  $3\text{m}$  i  $\text{O}^{2-}$  u specijalnim kristalografskim položajima  $32e$   $[u, u, u]$  sa lokalnom simetrijom  $3\text{m}$ . U ovom strukturnom tipu je utačnjena struktura, a najvažniji rezultati utačnjavanja dati su u tabeli 3. Slika 17 predstavlja dobijene i izračunate intenzitete rendgenske difrakcije, kao i njihovu razliku.



Slika 17. Dobijene (crveno) i izračunate (plavo) vrednosti difrakcionih intenziteta  $\text{LiCr}_{0.175}\text{Mn}_{1.825}\text{O}_4$ , i njihova razlika (sivo). Vertikalne crte ispod rendgenograma predstavljaju pozicije dozvoljenih Bragovih refleksija.

U procesu utačnjavanja ostavljena je mogućnost da joni prelaznih metala (mangan i hrom) pored oktaedarskih položaja mogu da naseljavaju i tetraedarske

položaje, imajući u vidu njihove slične jonske radijuse (Tabela 1). Dobijeno je da se tetraedarski kristalografski položaj  $8a$  naseljava i sa nešto mangana i hroma ( $N_{Li}(8a) = 1-0.047$ ), 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.

Tabela 3. Najvažniji rezultati utičnjavanja strukture  $LiCr_{0.175}Mn_{1.825}O_4$ .

	$LiCr_{0.175}Mn_{1.825}O_4$
Parametar rešetke [Å]	$a = 8,2154(4)$
Zapremina primitivne ćelije [Å <sup>3</sup> ]	$V = 138,62(2)$
Srednja veličina kristalita [Å]	446(8)
Mikronaprezanje [%]	0,21(2)
Naprezanje [%]	0,32(2)
Slobodne koordinate $O^{2-}$	$x = y = z = 0,3879(3)$
Naseljenost kristalografskih položaja $Li^+$ jonima	$N_{Li}(8a) = 1-0.047(8)$
R faktori utičnjavanja [%]	$R_B = 7.8$

Do odgovora se može doći na posredan način. Upoređivanjem rezultata utičnjavanja koji se odnose na naseljenost tetraedarskih kristalografskih položaja iz tabele 2 sa rezultatima iz tabele 3, može se primetiti da je u slučaju čistog, nedopiranog litijum manganata okupacija tetraedarskih položaja jonima mangana za dva reda veličine manja nego što je kod uzorka dopiranog hromom. Stoga se može izvesti zaključak da joni hroma radije naseljavaju tetraedarske položaje nego što to čine manganovi joni. Ovde je potrebno da se naglasi da je ova veličina okupacije mala i da hromovi joni preferiraju oktaedarske položaje, a da se samo 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.

Rezultati utičnjavanja pokazuju da je anjonski parametar veći kod uzorka dopiranog hromom u odnosu na čist spinel, što znači da je dopiranje hromom dovelo do povećanja Li - O veze i istovremeno do smanjenja M-O veze (M = Mn, Cr) što dodatno stabilise spinelnu strukturu. Dobljene su male veličine kristalita  $i$ , u odnosu na čist spinel, manja mikronapreznja i napreznja.

Uzorak dopiran cinkom  $\text{LiZn}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  ( $x = 0,082$ ) je takođe dobro iskristalisao u prostornoj grupi  $\text{Fd}3\text{m}$  ( $\text{O}_h^7$ ) u strukturnom tipu spinela. U ovom strukturnom tipu je rađeno utičnjavanje strukture. Uporedni difraktogrami računatih i izmerenih vrednosti dati su na slici 18. U procesu utičnjavanja korišćena su dva modela: u prvom modelu se pretpostavilo da se  $\text{Mn}^{3,5+}$  joni i  $\text{Zn}^{2+}$  joni nalaze u oktaedarskim ( $16d$ ) položajima, dok litijumovi joni zaposedaju tetraedarske ( $8a$ ) položaje, dakle model kao kod uzorka dopiranog hromom; drugi je pretpostavio da se u oktaedarskim ( $16d$ ) pozicijama nalaze samo manganovi joni, dok se cinkovi i litijumovi joni nalaze u tetraedarskim ( $8a$ ) kristalografskim položajima. Model u kome je cink u tetraedarskim ( $8a$ ) položajima je dao bolje slaganje sa izmerenim vrednostima, a najvažniji rezultati utičnjavanja su dati u tabeli 4.

Slika 18. Dobljene (crveno) i izračunate vrednosti (plavo) difrakcionih intenziteta  $\text{LiZn}_{0,082}\text{Mn}_{1,918}\text{O}_4$ , i njihova razlika (sivo). Vertikalne crte ispod rendgenograma predstavljaju pozicije dozvoljenih Bragovih refleksija.

Da se struktura uzorka  $\text{LiZn}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  razlikuje od nedopiranog spinela i spinela dopiranog hromom ukazuje i anjonski parametar  $u$  to jest parametar koji se

odnosi na slobodnu frakcionu koordinatu kiseonika. Kod čistog spinela i spinela dopiranog hromom ove veličine slobodnih koordinata su slične (0,3874 i 0,3879, respektivno), a znatno različite od veličine koordinata uzorka dopiranog cinkom (0,3849), koja je bliža idealnom gustom kubičnom anjonskom pakovanju (0,375), što je takođe jak dokaz da su cinkovi joni locirani na tetraedarskim položajima. Do sličnih rezultata se došlo utačnjavanjem strukture pomoću podataka dobijenih neutronsom difrakcijom na prahu [52], gde je Bellito sa saradnicima pomoću reakcije u čvrstoj fazi sintetisao čiste i dopirane uzorke. Dakle, ovo  $Zn^{2+}$  zaposedanje tetraedarskih položaja je uobičajeno za mnoge spinelne sisteme, a rezultat je tendencije cinka da bude u okruženju sa koordinacionim brojem četiri, a ne posledica načina sinteze uzorka, što je bio slučaj kod uzorka dopiranog hromom.

Tabela 4. Najvažniji rezultati utačnjavanja strukture  $LiZn_{0,082}Mn_{1,918}O_4$ .

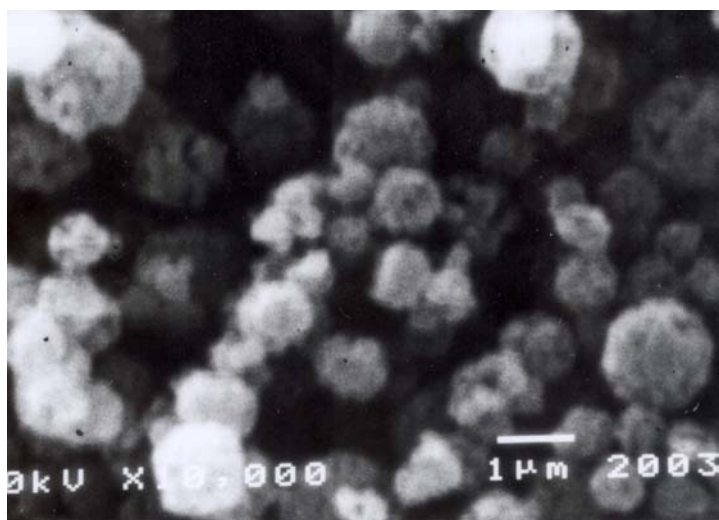
	$LiZn_{0,082}Mn_{1,918}O_4$
Parametar rešetke [Å]	$a_c = 8,2324(3)$
Zapremina primitivne ćelije [Å <sup>3</sup> ]	$V = 139,48(4)$
Srednja veličina kristalita [Å]	660(20)
Mikronaprezanje [%]	0,51(1)
Naprezanje [%]	0,13(1)
Slobodne koordinate $O^{2-}$	$x = y = z = 0,3849(4)$
Naseljenost kristalografskih položaja $Li^+$ jonima	$N_{Li} (8a) = 1-0,09(1)$
R faktori utačnjavanja [%]	$R_B = 4,5$

Poredeći rezultate iz tabele 2 sa rezultatima iz tabele 4 vidi se da dopiranje  $Zn^{2+}$  smanjuje parametar rešetke  $a$  i daje manja mikronaprezanja i naprezanje elementarne ćelije. S obzirom da tetraedarske A položaje naseljavaju  $Li^+$  i  $Zn^{2+}$  joni, u odnosu na čist spinel srednje naelektrisanje A-položaja je povećano, a istovremeno srednje naelektrisanje B-položaja je smanjeno. Kako je svaki kiseonični jon

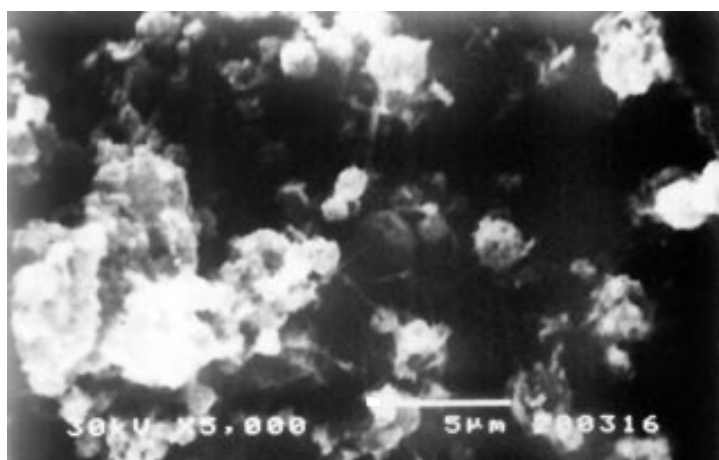
koordinisan sa jednim A-katjonom i tri B-katjona, formirajući nepravilan tetraedar [31], ova promena srednje valence A i B položaja smanjuje anjonsku polarizaciju i distorziju kiseoničnog tetraedra što dodatno relaksira rešetku. U odnosu na čist spinel veličina mikronaprezanja je manja, ali je veća od mikronaprezanja kod  $\text{LiCr}_{0.175}\text{Mn}_{1.825}\text{O}_4$ . S druge strane, veličina naprezanja elementarne ćelije je takođe manja u poređenju sa čistim spinelom, ali je manja i u poređenju sa  $\text{LiCr}_{0.175}\text{Mn}_{1.825}\text{O}_4$ . Naprezanje elementarne ćelije se može povezati sa Jahn-Teller-ovom distorzijom. Kako je Jahn-Teller-ova distorzija zavisna od količine  $\text{Mn}^{3+}$  jona, to se i razlike u naprezanju elementarne ćelije u čistom i dopiranim spinelima može dovesti u vezu sa srednjom valencom mangana u njima. U čistom spinelu SH- $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  valenca mangana je 3,5, dok je kod  $\text{LiCr}_{0.175}\text{Mn}_{1.825}\text{O}_4$  3,548, a kod  $\text{LiZn}_{0.082}\text{Mn}_{1.918}\text{O}_4$  još veća i iznosi 3,564. Znači da je količina  $\text{Mn}^{3+}$  jona najveća u SH- $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , a najmanja u  $\text{LiZn}_{0.082}\text{Mn}_{1.918}\text{O}_4$ , pa je za očekivati da i veličina naprezanja ima isti trend opadanja. Poredeći vrednosti veličine naprezanja elementarne ćelije u tabelama 2, 3 i 4 čist spinel ima najveće (0,42(2)) a uzorak dopiran cinkom najmanje naprezanje elementarne ćelije (0,13(1)), što je u potpunoj saglasnosti.

## 4.2 Skenirajuća elektronska mikroskopija

Fotografije dobijene skenirajućom elektronskom mikroskopijom prikazane su na slikama 19, 20, 21, 22. Posmatrano po površini celog uzorka praha  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  dobijenog sporim hlađenjem (slika 19), SH- $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , uočavaju se individualne čestice, hrapave površine, nalik pomorandžinoj kori. Čestice su pune, sfernog oblika, veličine 0,5-1,2  $\mu\text{m}$ . SEM fotografija uzorka brzo hlađenog u vodi, BH- $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , slika 20, pokazuje da su se osnovne čestice, dobijene očvršćavanjem u cevnom reaktoru, raspale, pokazujući unutrašnju strukturu. Ovo se na slici manifestuje u formi aglomerata. Mogu se uočiti i individualne čestice veličina od 0,5 $\mu\text{m}$  do 2,4  $\mu\text{m}$ , od oblika sfera pa do krajnje nepravilnih oblika.



Slika 19. SEM fotografija sporo hlađenog  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ .

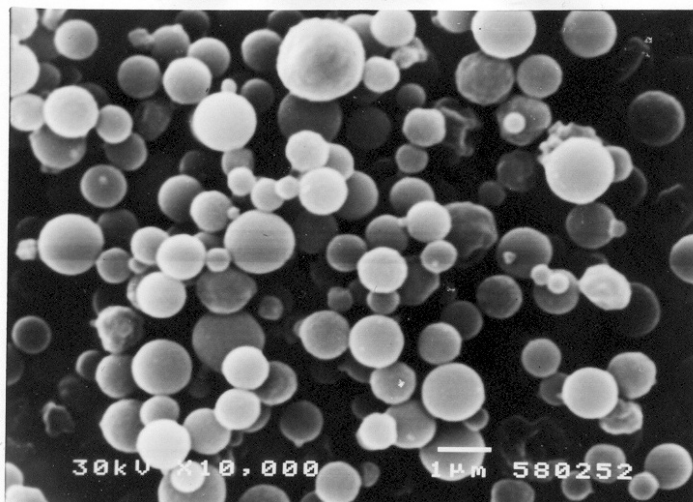


Slika 20. SEM fotografija brzo hlađenog  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ .

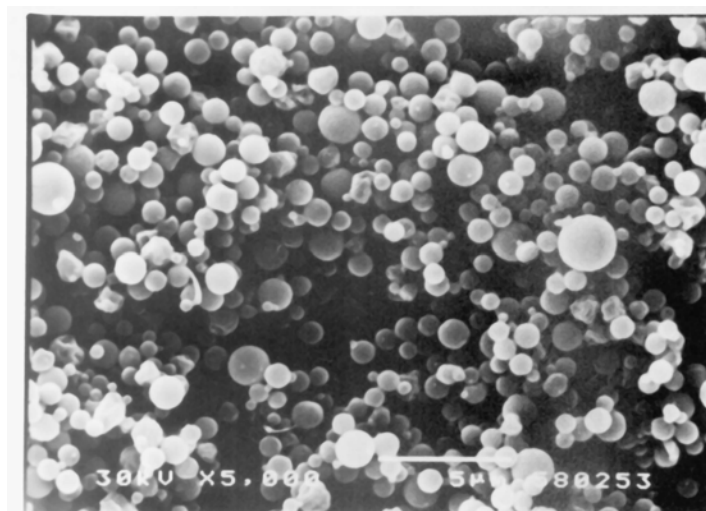
U slučaju spinela koji je dopiran hromom,  $\text{LiCr}_{0.175}\text{Mn}_{1.825}\text{O}_4$ , može se primetiti drugačija morfologija čestica (slike 21 i 22). Čestice imaju izuzetno glatku površinu, neaglomerisane su i sferne. Na ovom prahu je urađena raspodela veličina čestica planimetrijskom metodom. Za merenje je korišćena SEM fotografija sa slike 21, na kojoj je odabrano 50 čestica. Stereološka analiza je dala srednje vrednosti sledećih parametara: površina ekvatorijalnog preseka čestica  $A = 0.509 \mu\text{m}^2$ , perimetar preseka  $L = 2.480 \mu\text{m}$ , projekcija prečnika na x-osu  $D_x = 0.799 \mu\text{m}$ , projekcija prečnika na y-osu  $D_y = 0.778 \mu\text{m}$ , faktor oblika obima (form pe. =  $4\pi \cdot A/L$ )  $F_L = 0.970$  (ima vrednost 1 za sferne čestice), faktor oblika površine (form ar. =  $\text{area}/(\pi/4 \cdot \text{maximalni diameter} \cdot \text{minimalni diameter})$ )  $F_A = 0.997$  (ima vrednost 1 za



sferne i elipsoidne čestice), ekvivalentni prečnik kruga  $d = 0.778 \mu\text{m}$ . Veličine čestica leže u opsegu od  $0.37 \mu\text{m}$  do  $1.45 \mu\text{m}$ , a najveći broj njih je veličine  $0.78 \mu\text{m}$  (slika 25).

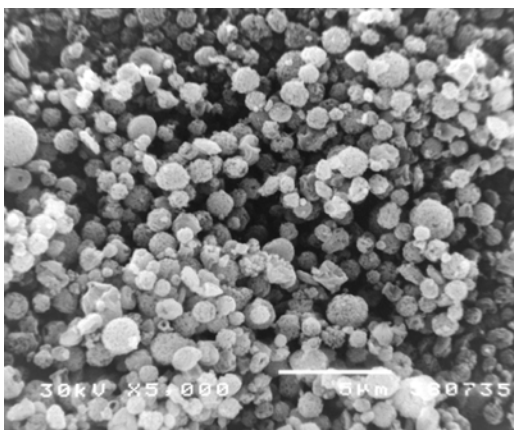


Slika 21. SEM fotografija LiCr<sub>0.175</sub>Mn<sub>1.825</sub>O<sub>4</sub>. Na ovoj fotografiji je izvršeno merenje 50 čestica za potrebe kvantitativne analize praha.

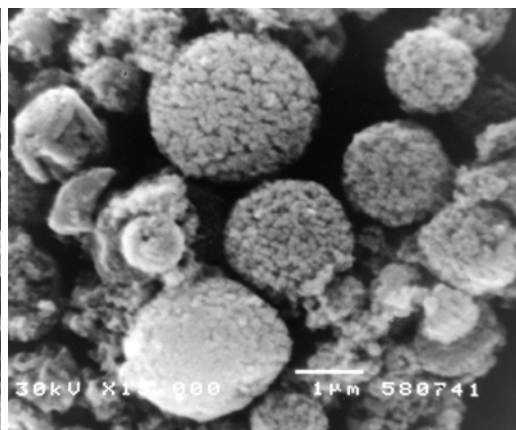


Slika 22. SEM fotografija LiCr<sub>0.175</sub>Mn<sub>1.825</sub>O<sub>4</sub>.

SEM fotografije praha LiZn<sub>0.082</sub>Mn<sub>1.918</sub>O<sub>4</sub> (slika 23 i 24) pokazuju veliku razliku u morfologiji čestica u odnosu na uzorak LiCr<sub>0.175</sub>Mn<sub>1.825</sub>O<sub>4</sub>. Ta razlika se ogleda u izgledu same površine čestica, koja je sada mikroporozne strukture, sa porama izraženijim nego kod LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

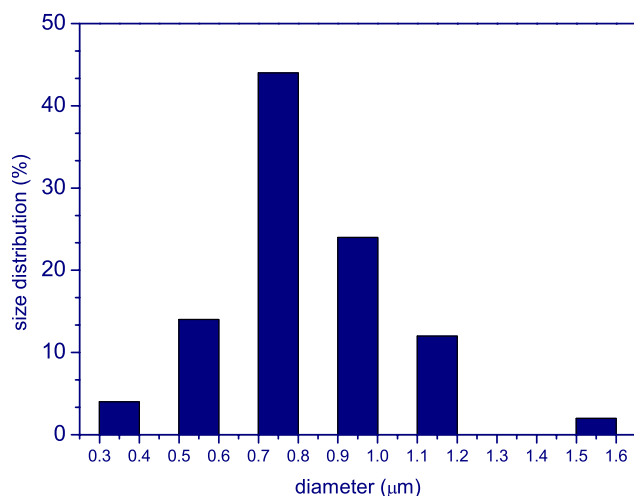


Slika 23. SEM fotografija  $\text{LiZn}_{0,082}\text{Mn}_{1,918}\text{O}_4$ .



Slika 24. SEM fotografija  $\text{LiZn}_{0,082}\text{Mn}_{1,918}\text{O}_4$  sa jasnije vidljivom mikroporoznom površinom.

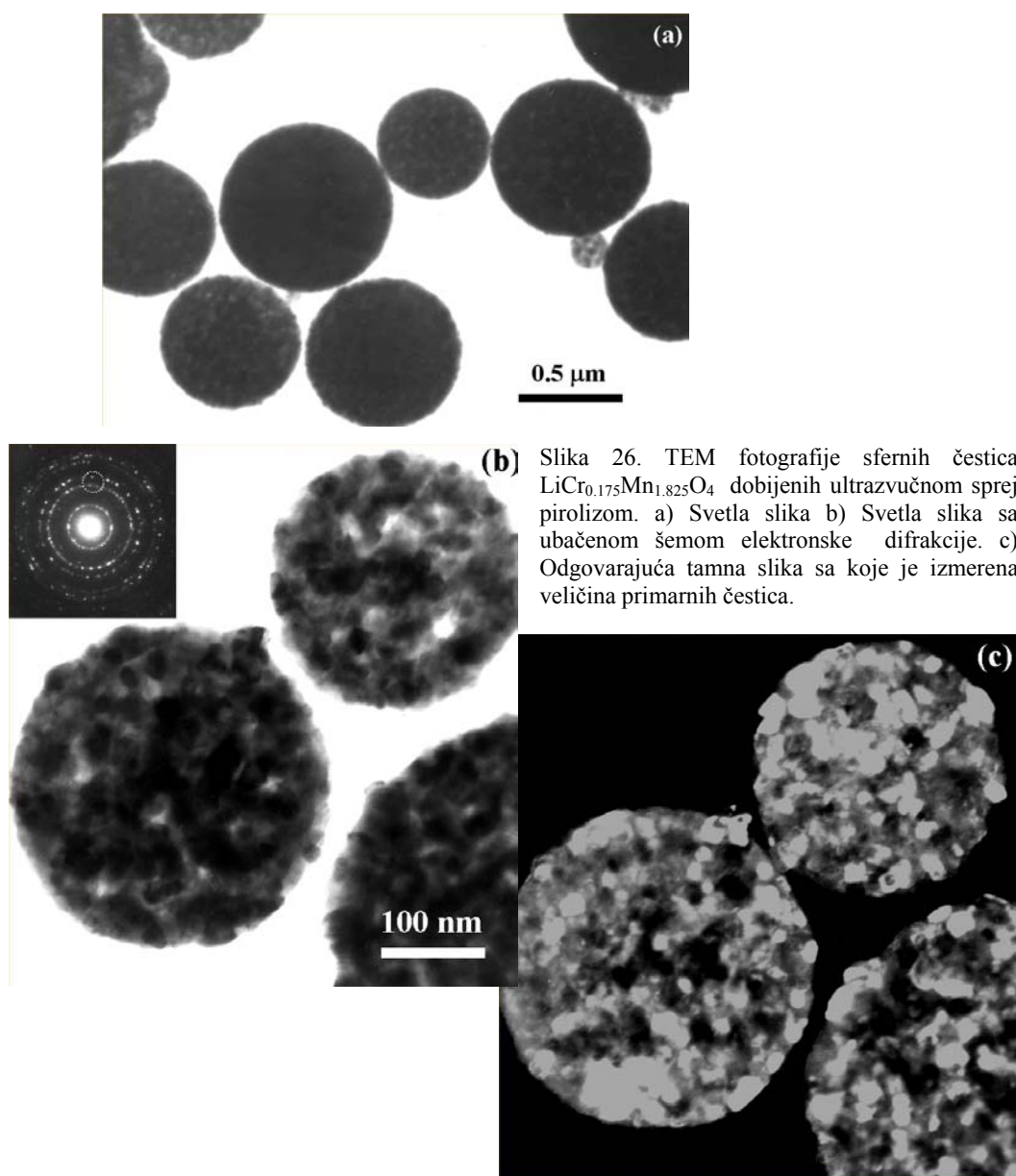
Prikazane mikrografije su dobri reprezentivi sintetisanih prahova, koji posmatrano po površini celog uzorka pokazuju ujednačenost po veličini i obliku čestica. Čestice svih prahova  $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$  ( $M = \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Zn}$ ) pokazuju sfernu morfologiju i neaglomerisane su. Međutim, iako su svi prahovi dobijeni na isti način, pod istim uslovima sinteze, variranjem metala  $M$  javlja se razlika u morfologiji čestica. U slučaju  $M = \text{Cr}$  površina čestice je glatka, dok je u slučaju kada je  $M = \text{Zn}$  izrazito porozna. Kao što je već spomenuto u uvodnom delu, struktura površine prahova zavisi od prekursorskih komponenti. Kada se metalni nitrati tope na niskim temperaturama, pre dekompozicije, pa nastali rastopi zadržavaju rastvarač, nastaju porozne čestice. Kako je za sintezu  $\text{LiZn}_{0,082}\text{Mn}_{1,918}\text{O}_4$  korišćen rastvor  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  koji se topi na  $45^\circ\text{C}$  to je bio dovoljan uslov za stvaranje izražene mikroporozne strukture.



Slika 25. Raspodela veličina čestica  $\text{LiCr}_{0,175}\text{Mn}_{1,825}\text{O}_4$  dobijena kvantitativnom stereološkom analizom.

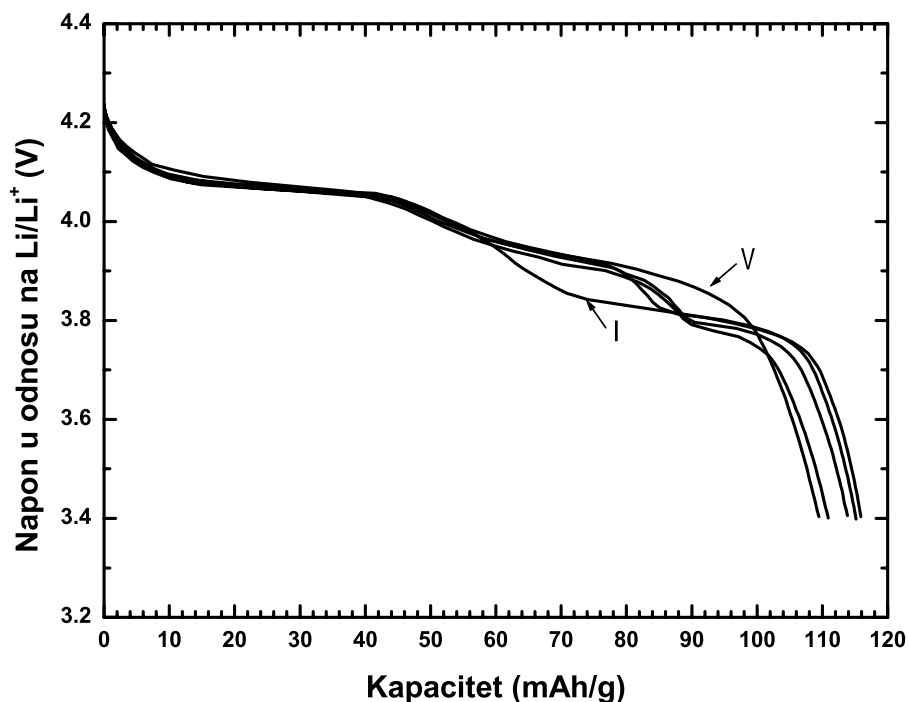
### 4.3 Transmisiona elektronska mikroskopija

Slika 26a je TEM fotografija uzorka  $\text{LiCr}_{0.175}\text{Mn}_{1.825}\text{O}_4$ . Transmisiona spektroskopija je potvrdila da se radi o punim česticama. Pri većim uvećanjem se može videti unutrašnja struktura ovih sfernih čestica (slika 26b). Čestice su zapravo polikristalne, sačinjene od manjih primarnih čestica. Na jednoj od od ovih sfernih čestica je urađena elektronska difrakcija, koja je potvrdila spinelnu strukturu (Slika 26b ). Veličina individualnih primarnih čestica je izmerena na tamnoj slici (slika 26c) i iznosi  $21.6 \pm 8.1$  nm.



#### 4.4 Elektrohemijaska merenja

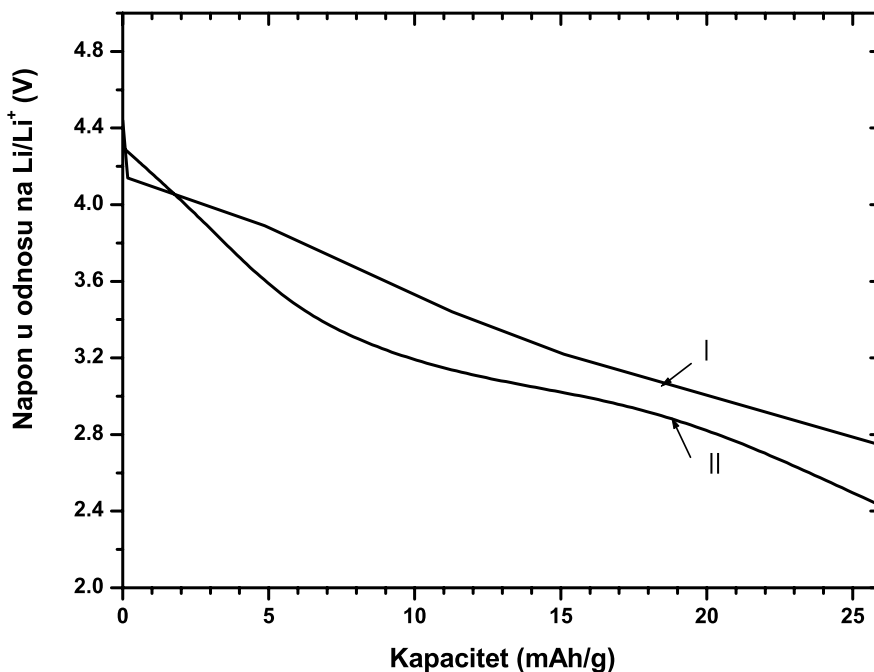
Kao rezultat galvanostatskog cikliranja dobijene su krive pražnjenja, izražene kao krive napon u odnosu na  $\text{Li}/\text{Li}^+$  - specifični kapacitet. Slika 27 predstavlja krive pražnjenja za prvih pet ciklusa sporo hlađenog  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . SH -  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  materijal je pokazao početni kapacitet od 115 mAh/g, koji tokom narednih ciklusa opada, da bi u petom pražnjenju dao kapacitet od oko 110 mAh/g. Krive pražnjenja za prvi i peti ciklus pokazuju dva naponska platoa, a za drugi, treći i četvrti pokazuju tri naponska platoa. Niži naponski plato petog pražnjenja u poređenju sa istim kod prvog pražnjenja je pomeren ka višem naponu. Ovaj plato se zapravo razvio tokom drugog, trećeg i četvrtog pražnjenja i verovatno je posledica strukturnih promena u samom spinelu nastalih kao posledica interkalacije i deinterkalacije litijuma. Slično ponašanje (dva naponska platoa i pad kapaciteta) su dali i spinelni  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sintetisani drugim načinima sinteze (videti na pr. [2, 17]).



Slika 27. Krive pražnjenja sporo hlađenog  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  za prvih pet ciklusa strujom od 18.7 mA/g. Litijumska elektroda korišćena kao pomoćna, a elektrolit 1M rastvor  $\text{LiClO}_4$  u PC/EC smeši.

Nasuprot SH- $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  elektrodi, BH- $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  elektroda je pokazala mnogo manji početni kapacitet kao i odsustvo oba naponska platoa (slika 28). Kapacitet od samo 26 mAh/g je dobijen pri mnogo manjoj struji punjenja odnosno pražnjenja (10,4

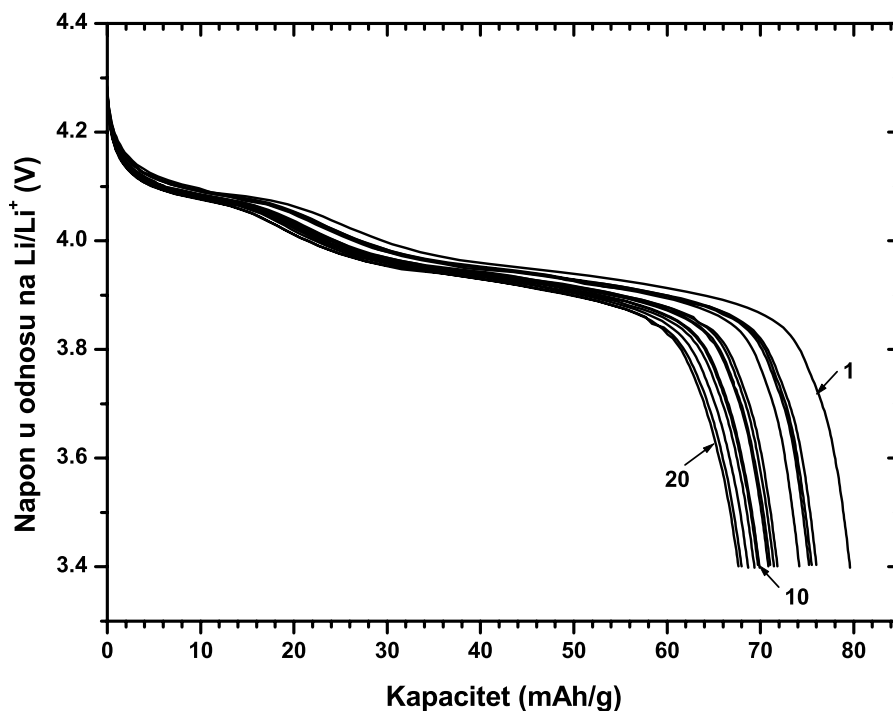
mA/g) i u širem opsegu napona (2,8 - 4,35 V). Ovo ukazuje da tetragonalni  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  nije pogodan za primenu kao katodni materijal. Bez obzira na veću jediničnu ćeliju, očigledno je da je statistička raspodela litijumovih i manganovih jona po (4a) i (8a) kristalografskim položajima nepogodna za primanje i otpuštanje litijumovog jona.



Slika 28. Krive pražnjenja brzo hlađenog  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  za prva dva ciklusa strujom od 10.4 mA/g. Litijumska elektroda korišćena kao pomoćna, a elektrolit 1M rastvor  $\text{LiClO}_4$  u PC/EC smeši.

Što se tiče materijala u kojima je deo mangana supstituisan drugim prelaznim metalom, galvanostatsko punjenje i pražnjenje je rađeno na uzorku  $\text{LiCr}_{0.175}\text{Mn}_{1.825}\text{O}_4$ . Krive pražnjenja za prvih dvadeset ciklusa prikazane su na slici 29. Krive pražnjenja pokazuju dva naponska platoa, karakteristična za ovaj materijal. Početni kapacitet od 80 mAh/g je nešto niži u odnosu na vrednosti koje se mogu naći u literaturi za ovaj materijal sintetisan drugim metodama [86]. Tokom cikliranja vrednost kapaciteta opada, da bi se posle desetog ciklusa stabilisao na vrednosti nešto nižoj od 70 mAh/g. Dobijena vrednost kapaciteta je niža od vrednosti kapaciteta uzorka SH- $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  što se i očekuje jer, kako je već rečeno u uvodnom delu,  $\text{LiCr}_{0.175}\text{Mn}_{1.825}\text{O}_4$  za dati opseg napona ima niži kapacitet jer je smanjena količina  $\text{Mn}^{3+}$  jona koja može da se oksiduje, a oksidacija  $\text{Cr}^{3+}$  jona koji su zamenili mangan se dešava pri višim naponima. Neki grubi proračun o veličini kapaciteta kompozitne elektrode se može

napraviti imajući u vidu procenat smanjenja  $Mn^{3+}$  jona u dopiranom spinelu u odnosu na čist spinel. Ta vrednost iznosi 94,8 mAh/g. Zanimljivo je da se ova vrednost kapaciteta dobija nakon prvog punjenja, što znači da prilikom pražnjenja manja količina litijumovih jona uspeva da se interkalira u rešetku. Ovo postojanje ireverzibilnog kapaciteta moglo bi možda da se dovede u vezu sa tetraedarski koordiniranim hromom: s obzirom da pri velikim vrednostima anjonskog parametra  $u$  difuzija jona sa jednog A-položaja na najbližu susednu tetraedarsku vakantnu poziciju (48f) se dešava migracijom preko najbliže slobodne vakantne oktaedarske pozicije (16c) [31], prilikom punjenja kada litijumovi joni napuštaju spinel doći će do preraspodele hromovih jona, i može se desiti da se nađu na pozicijama koje su značajne za difuziju litijumovih jona. Za sada su ovo samo puka nagađanja, a za pravi uvid u ono što se dešava bila bi potrebna in situ rendgenska snimanja. Međutim sigurno se može zaključiti da je dopiranje hromom rezultovalo u manjem početnom kapacitetu, ali je pri tome došlo do stabilizacije kapaciteta kao posledica rigidnije strukture dopiranog spinela, to jest jače M - O veze (M = Mn, Cr).



Slika 29. Krive pražnjenja  $LiCr_{0.175}Mn_{1.825}O_4$  za prvih dvadeset ciklusa strujom od 25.16 mA/g. Litijumska elektroda korišćena kao pomoćna, a elektrolit 1M rastvor  $LiClO_4$  u PC/EC smeši.

## 5. ZAKLJUČAK

1. Metodom ultrazvučne sprej pirolize sintetisani su prahovi  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiCr}_{0.175}\text{Mn}_{1.825}\text{O}_4$  i  $\text{LiZn}_{0.082}\text{Mn}_{1.918}\text{O}_4$ . Prahovi su dobijeni raspršivanjem vodenog rastvora nitrata odgovarajućih metala, ultrazvučnim raspršivačem frekvencije 1,7 MHz, u horizontalnu električnu peć sa maksimumom temperature od 1073 K u centru peći. Noseći gas je bio vazduh protoka  $0,5 \text{ dm}^3/\text{min}$ . Prahovi  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , fluksa  $0,0015 \text{ g}/\text{min}$ , su sakupljani na izlazu iz reakcione cevi na dva načina sa različitim režimom hlađenja: u vodenoj ispiralici gde je došlo do naglog hlađenja praha ili sa zidova kvarcne cevi na kojima su čestice praha sporo hlađene do sobne temperature. Prahovi  $\text{LiCr}_{0.175}\text{Mn}_{1.825}\text{O}_4$  i  $\text{LiZn}_{0.082}\text{Mn}_{1.918}\text{O}_4$  su sakupljani sa zidova kvarcne cevi, na kojoj su se deponovali brzinom od  $0,0017 \text{ g}/\text{min}$  i  $0,0018 \text{ g}/\text{min}$ , respektivno.
2. Na sintetisanim uzorcima su, na sobnoj temperaturi, urađena rendgenodifrakciona merenja na prahu. Dobijeni difraktogrami su poslužili da se uradi rendgenostrukturalna analiza prahova. Dobijeno je da promena režima hlađenja prahova dovodi do promene u strukturi. Za sporo hlađen  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  je dobijeno da je iskristalisao u prostornoj grupi  $\text{Fd}3\text{m} (\text{O}_h^7)$  u dobro poznatom strukturnom tipu spinela, dok je uzorak dobijen brzim hlađenjem,  $\text{BH-LiMn}_2\text{O}_4$ , iskristalisao u tetragonalnoj prostornoj grupi  $\text{I}4_1/\text{amd} (\text{D}_{4h}^{19})$ . Kod  $\text{BH-LiMn}_2\text{O}_4$  je došlo do tetragonalne distorzije spinelne faze, a veličina ove tetragonalne distorzije iznosi  $c/a = 1.16$ . Dopiranje hromom i cinkom je dalo monofazne prahove koji su takođe dobro iskristalisali u prostornoj grupi  $\text{Fd}3\text{m} (\text{O}_h^7)$  u strukturnom tipu spinela. Pokazano je da kod  $\text{LiCr}_{0.175}\text{Mn}_{1.825}\text{O}_4$  i  $\text{LiZn}_{0.082}\text{Mn}_{1.918}\text{O}_4$  hrom i cink izomorfno zamenjuju mangan. Utačnjavanje struktura je pokazalo da hromovi joni preferiraju oktaedarske pozicije ( $16d$ ), kao i mangan u čistom spinelu, ali da se izvesna količina hroma može naći i na tetraedarskim pozicijama ( $0.047(8)$ ). Nasuprot njima, cinkovi joni zaposedaju tetraedarske pozicije ( $8a$ ), koje su inače zaposednute litijumovim jonima. Kao posledica toga izvesna količina litijumovih jona se mora naći na oktaedarskim kristalografskim položajima. Poređenjem parametra kristalne rešetke može se zaključiti da dopiranje  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  hromom i cinkom dovodi do smanjenja jedinične ćelije:  $a(\text{LiMn}_2\text{O}_4) = 8,2410(1) \text{ \AA}$ ,  $a(\text{LiCr}_{0.175}\text{Mn}_{1.825}\text{O}_4) = 8,2154(4) \text{ \AA}$ ,  $a(\text{LiZn}_{0.082}\text{Mn}_{1.918}\text{O}_4) = 8,2324(3) \text{ \AA}$ .

Supstitucija manganovog jona jonom prelaznog metala je dovela i do smanjenja mikronaprezanja, koje je u slučaju hroma izraženije. Takođe je smanjena i veličina tetragonalne distorzije i uzima najmanju vrednost kod  $\text{LiZn}_{0,082}\text{Mn}_{1,918}\text{O}_4$ , a najveću kod  $\text{LiCr}_{0,175}\text{Mn}_{1,825}\text{O}_4$ . Sve navedeno upućuje da izomorfna zamena  $\text{Mn}^{3+}$  jona  $\text{Cr}^{3+}$  ili  $\text{Zn}^{2+}$  jonima dovodi do stabilisanja spinelne strukture.

3. Rezultati skenirajuće elektronske mikroskopije su pokazali razliku u morfologiji čestica sintetisanih prahova. Čestice svih prahova  $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Zn}$ ) pokazuju sfernu morfologiju i neaglomerisane su. Međutim, iako su ovi prahovi dobijeni na isti način, pod istim uslovima sinteze, variranjem metala M javlja se razlika u morfologiji čestica. U slučaju  $\text{M} = \text{Cr}$  površina čestice je izuzetno glatka, dok je u slučaju kada je  $\text{M} = \text{Zn}$  izrazito porozne strukture. Kod  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  uočavaju se individualne čestice, hrapave površine, nalik pomorandžinoj kori, veličine 0,5-1,2  $\mu\text{m}$ . Na jednoj od SEM fotografija  $\text{LiCr}_{0,175}\text{Mn}_{1,825}\text{O}_4$  je urađena stereološka analiza. Veličine čestica leže u opsegu od 0.37  $\mu\text{m}$  do 1.45  $\mu\text{m}$ , a najveći broj njih je veličine 0.78  $\mu\text{m}$ . Ove vrednosti su dobijene za prah sintetisan iz rastvora koncentracije 0,94  $\text{mol/dm}^3$  i deponovan fluksom 0,0017g/min. Na istom uzorku je urađena i transmisiona elektronska mikroskopija koja je pokazala da se radi o punim sferama, pri čemu se jedna čestica sastoji od velikog broja primarnih čestica, veličine  $21.6 \pm 8.1 \text{ nm}$ .
4. Jedna od premisa da struktura određuje elektrohemijske osobine je potvrđena galvanostatskim cikliranjem u dvoelektrodnoj ćeliji pod argonom sa elektrolitom 1M rastvor  $\text{LiClO}_4$  u PC/EC smeši. Brzo hlađen  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  koji je iskristalisao u tetragonalnoj fazi, koja predstavlja tetragonalno izduženu spinelnu fazu, je pokazao izuzetno slabe elektrohemijske osobine, sa početnim kapacitetom pražnjenja od samo 26 mAh/g dobijen cikliranjem strujom od 10.4 mA/g. Nasuprot njemu, pri cikliranju strujom od 18.7 mA/g sporo hlađeni  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  je dao početni kapacitet od 115 mAh/g. Dopiranje hromom dalo je materijal manjeg početnog kapaciteta od 80 mAh/g, pri konstantnoj struji od 25.16 mA/g, što je i očekivano s obzirom na smanjenu količinu  $\text{Mn}^{3+}$  jona. S druge strane, posle desetog ciklusa dolazi do stabilizacije kapaciteta na vrednost od oko 70 mAh/g. Ove vrednosti kapaciteta su nešto niže od vrednosti kapaciteta koje se pominju u literaturi za ovaj materijal. Stabilizacija kapaciteta se dešava kao posledica smanjenja M - O veze ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Cr}$ ).



## 6. LITERATURA

- [1] [http://www.electricitystorage.org/tech/technologies\\_technologies\\_liion.htm](http://www.electricitystorage.org/tech/technologies_technologies_liion.htm)
- [2] D. Guyomard and J. M. Tarascon, "The Carbon/  $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  System", *Solid State Ionics*, **69**, (1994), 222-237.
- [3] T. Eriksson, "LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as a Li-Ion Battery Cathode. From Bulk to Electrolyte Interface", Acta Universitatis Upsaliensis, *Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology* 651. Uppsala, 2001, p. 53.
- [4] M.M. Thackeray, "Manganese oxides for lithium batteries", *Prog. Solid St. Chem.*, **25**, (1997), 1-71.
- [5] M. Tabuchi, Ch. Masquelier, H. Kobayashi, R. Kanno, Y. Kobayashi, T. Akai, Y. Maki, H. Kageyama and 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.
- [6] J. Cho and M. M. Thackeray, "Structural Changes of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel Electrodes during Electrochemical Cycling ", *J. Electrochem. Soc.*, **146**, (1999), 3577-81.
- [7] V. Berbenni and A. Marini, "Solid State Synthesis of Lithiated Manganese Oxides From Mechanically Activated  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Mn}_3\text{O}_4$  Mixtures", *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **70**, (2003), 437-456.
- [8] N. V. Kosova, I. P. Asanov, E. T. Devyatkina and E. G. Avvakumov, "State of Manganese Atoms during the Mechanochemical Synthesis of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>", *J. Solid State Chem.*, **146**, (1999), 184-188.
- [9] N. V. Kosova, N. F. Uvarov, E. T. Devyatkina and E. G. Avvakumov, "Mechanochemical Synthesis of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Cathode Material for Lithium Batteries ", *Solid State Ionics*, **135**, (2000), 107-114.
- [10] S. Soiron, A. Rougier, L. Aymard and J. M. Tarascon, "Mechanochemical Synthesis of Li-Mn-O Spinel: Positive Electrode for Lithium Batteries", *J. Power Sources*, **97-98**, (2001), 402-405.
- [11] H.-J. Choi, K.-M. Lee, G.-H. Kim and J.-G. Lee, "Mechanochemical Synthesis and Electrochemical Properties of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>", *J. Amer. Ceram. Soc.*, **84**, (2001), 242-44.

- [12] W. T. Jeong, J. H. Joo and K. S. Lee, "Synthesis of Spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Powders for Lithium Ion Battery by Mechanical Alloying of  $\text{Li}_2\text{O}_2$  and  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ", *J. Alloys Comp.*, **358**, (2003), 294-301.
- [13] S. H. Ye, J. Y. Lv, X. P. Gao, F. Wu and D. Y. Song, "Synthesis and Electrochemical Properties of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Spinel Phase with Nanostructure", *Electrochim. Acta*, **49**, (2004), 1623-1628.
- [14] G. Pistoia and R. Rosati, "Synthesis of an Efficient  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  for Lithium-Ion Cells", *J. Power Sources*, **58**, (1996), 135-138.
- [15] Y. Xia and M. Yoshio, "An Investigation of Lithium Ion Insertion into Spinel Structure Li-Mn-O Compounds", *J. Electrochem. Soc.*, **143**, (1996), 825-833.
- [16] Y. S. Lee, Y. Hideshima, Y. K. Sun and M. Yoshio, "The Effects of Lithium and Oxygen Contents Inducing Capacity Loss of the  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Obtained at High Synthetic Temperature", *J. Electroceramics*, **9**, (2002), 209-214.
- [17] W. Liu, G. C. Farrington, F. Chaput and B. Dunn, "Synthesis and Electrochemical Studies of Spinel Phase  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Cathode Materials Prepared by Pechini Process ", *J. Electrochem. Soc.*, **143**, (1996), 879-884.
- [18] J. T. Son, K. S. Park, H. G. Kim and H. T. Chung, "Capacity Fading of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Electrode: Influence of Calcination Temperature", *J. Mat. Sci.*, **39**, (2004), 3635-39.
- [19] W. Yang, G. Zhang, J. Xie, L. Yang and Q. Liu, "A Combustion Method to Prepare Spinel Phase  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries", *J. Power Sources*, **81-82**, (1999), 412-415.
- [20] M. Jayalakshmi, M. Mohan Rao and F. Scholz, "Electrochemical Behavior of Solid Lithium Manganate ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) in Aqueous Neutral Electrolyte Solutions", *Langmuir*, **19**, (2003), 8403-8408.
- [21] P. Kalyani, N. Kalaiselvi and N. Muniyandi, "A New Solution Combustion Route to Synthesize  $\text{LiCoO}_2$  and  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ", *J. Power Sources*, **111**, (2002), 232-238.
- [22] K. Du and H. Zhang, "Preparation and Performance of Spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  by a Citrate Route with Combustion", *J. Alloys Comp.*, **352**, (2003), 250-254.
- [23] Y. Zhang, H.-C. Shin, J. Dong and M. Liu, "Nanostructured  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Prepared by a Glycine-Nitrate Process for Lithium-Ion Batteries", *Solid State Ionics*, **171**, (2004), 25-31.

- [24] R. Dziembaj, M. Molenda, D. Majda and S. Walas, "Synthesis, thermal and electrical properties of  $\text{Li}_{1+\delta}\text{Mn}_{2-\delta}\text{O}_4$  prepared by a sol-gel method", *Solid State Ionics*, **157**, (2003), 81-87.
- [25] P. Barboux, J.M. Tarascon and F.K. Shokoohi, "The use of acetates as precursors for the low-temperature synthesis of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  and  $\text{LiCoO}_2$  intercalation compounds", *J. Solid State Chem.*, **94**, (1991) 185-196.
- [26] C. J. Curtis, J. Wang and D. L. Schulz, "Preparation and Characterization of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Spinel Nanoparticles as Cathode Materials in Secondary Li Batteries", *J. Electrochem. Soc.*, **151**, (2004), A590-A598.
- [27] Z. Liu, W. Wang, X. Liu, M. Wu, D. Li and Z. Zeng, "Hydrothermal Synthesis of Nanostructured Spinel Lithium Manganese Oxide", *J. Solid State Chem.*, **177**, (2004), 1585-1591.
- [28] V. Ganesh Kumar, J. S. Gnanaraj, S. Ben-David, D. M. Pickup, E. R. H. van-Eck, A. Gedanken and D. Aurbach, "An Aqueous Reduction Method To Synthesize Spinel-  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Nanoparticles as a Cathode Material for Rechargeable Lithium-Ion Batteries", *Chem. Mater.*, **15**, (2003), 4211-16.
- [29] T. Ogiwara, H. Aikiyo, N. Ogata, K. Katayama, Y. Azuma, H. Okabe and T. Okawa, "Particle Morphology And Battery Properties Of Lithium Manganate Synthesized By Ultrasonic Spray Pyrolysis", *Advanced Powder Technol.*, **13**, (2002), 437-445.
- [30] K. Hattori, and Y. Yamashita, "Synthesis of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  by Spray Pyrolysis", *Ceramics Transactions* **112**, (2001), Ceramic Processing Sci. VI, 95-100.
- [31] K. E. Sickafus, J. M. Wills and N. W. Grimes, "Structure of Spinel", *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, (1999), 3279-92.
- [32] N. F. M. Henry and K. Lonsdale (eds.), *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. 1, Kynoch Press, Birmingham, England, 1952.
- [33] R. Kanno, A. Kondo, M. Yonemura, R. Gover, Y. Kawamoto, M. Tabuchi, T. Kamiyama, F. Izumi, Ch. Masquelier and G. Rouse, "The Relationships Between Phases and Structures of Lithium Manganese Spinels", *J. Power Sources*, **81-82**, (1999), 542-546.
- [34] W. Liu, K. Kowal and G. C. Farrington, "Mechanism of the Electrochemical Insertion of Lithium into  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Spinels", *J. Electrochem. Soc.*, **145**, (1998), 459-465.

- [35] A. Van der Ven, C. Marianetti, D. Morgan and G. Ceder, "Phase Transformations and Volume Changes in Spinel  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ", *Solid State Ionics*, **135**, (2000), 21-32.
- [36] W. I. F. David, M. M. Thackeray, L. A. de Picciotto and J. B. Goodenough, "Structure Refinement of the Spinel-Related Phases  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  and  $\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ", *J. Solid State Chem.*, **67**, (1987), 316-323.
- [37] G. G. Amatucci, A. Blyr, C. Sigala, P. Alfonse and J. M. Tarascon, "Surface Treatments of  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  Spinel for Improved Elevated Temperature Performance", *Solid State Ionics*, **104**, (1997), 13-25.
- [38] A.-K. Hjelm, T. Eriksson and G. Lindbergh, "Electrochemical Investigation of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Cathodes in Gel Electrolyte at Various Temperatures", *Electrochim. Acta*, **48**, (2002), 171-179.
- [39] R. J. Gummow, A. de Kock and M. M. Thackeray, "Improved capacity retention in rechargeable 4 V lithium/lithium-manganese oxide (spinel) cells", *Solid State Ionics*, **69**, (1994), 59-67.
- [40] J. H. Lee, J. K. Hong, D. H. Jang, Y. K. Sun and S. M. Oh, "Degradation Mechanisms in Doped Spinel of  $\text{LiM}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$  (M = Li, B, Al, Co, and Ni) for Li Secondary Batteries", *J. Power Sources*, **89**, (2000), 7-14.
- [41] M. C. Tucker, J. A. Reimer and E. J. Cairns, "A  $^7\text{Li}$  NMR Study of Capacity Fade in Metal-Substituted Lithium Manganese Oxide Spinel", *J. Electrochem. Soc.*, **149**, (2002), A574-A585.
- [42] Y. Shin and A. Manthiram, "Microstrain and Capacity Fade in Spinel Manganese Oxides", *Electrochem. Solid-State Lett.*, **5**, (2002), A55-A58.
- [43] Y. Shin and A. Manthiram, "Factors Influencing the Capacity Fade of Spinel Lithium Manganese Oxides", *J. Electrochem. Soc.*, **151**, (2004), A204-A208.
- [44] J. M. Tarascon, F. Coowar, G. Amatuci, F. K. Shokoohi and D. G. Guyomard, "The  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{C}$  System. Materials and Electrochemical Aspects", *J. Power Sources*, **54**, (1995), 103-108.
- [45] A. Hasegawa, K. Yoshizawa and T. Yamabe, "Total Overlap Population Analysis for Cyclic Capacity of Metal-Substituted-Spinel Lithium Manganate  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  for Positive Electrode Material of Rechargeable Lithium-Ion Battery", *J. Electrochem. Soc.*, **148**, (2001), A701-A705.

- [46] A. Yamada and M. Tanaka, "Jahn-Teller Structural Phase Transition around 280K in  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ", *Mat. Res. Bull.*, **30**, (1995), 715-721.
- [47] A. Yamada, M. Tanaka, K. Tanaka and K. Sekai, "Jahn-Teller Instability in Spinel Li-Mn-O", *J. Power Sources*, **81-82**, (1999), 73-78.
- [48] K. Y. Chung and K.-B. Kim, "Investigations into Capacity Fading as a Result of a Jahn-Teller Distortion in 4V  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Thin Film Electrodes", *Electrochimica Acta*, **49**, (2004), 3327-3337.
- [49] Ch.-H. Lu and Sh.-W. Lin, "Influence of the Particle Size on the Electrochemical Properties of Lithium Manganese Oxide", *J. Power Sources*, **97-98**, (2001), 458-460.
- [50] H.-T. Chung, S.-T. Myung, T.-H. Cho and J.-T. Son, "Lattice Parameter as a Measure of Electrochemical Properties of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ", *J. Power Sources*, **97-98**, (2001), 454-457.
- [51] T. Tsumura, A. Shimizu and M. Inagaki, "Lithium Extraction/Insertion from  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  – Effect of Crystallinity", *Solid State Ionics*, **90**, (1996), 197-200.
- [52] C. Bellitto, E. M. Bauer, G. Righini, M. A. Green, W. R. Branford, A. Antonini and M. Pasquali, "The effect of doping  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel on its use as a cathode in Li-ion batteries: neutron diffraction and electrochemical studies", *J. Phys. Chem. Solids*, **65**, (2004), 29-37.
- [53] H. Ikuta, K. Takanaka and M. Wakihara, "The Effect of Chromium Substitution on the Phase Transition of Lithium Manganese Spinel Oxides", *Thermochim. Acta*, **414**, (2004), 227-232.
- [54] 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.
- [55] G.-M. Song, Y.-J. Wang and Y. Zhou, "Synthesis of Al-Doped  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Spinels by Mechanical Alloying and Rotary Heating", *J. Mat. Sci.*, **39**, (2004), 357-360.
- [56] C. Sigala, A. Le Gal La Salle, Y. Piffard and D. Guyomard, "Influence of the Cr Content on the Electrochemical Behavior of the  $\text{LiCr}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  ( $0 \leq y \leq 1$ ) Compounds. III. Galvanostatic Study of Bulk and Superficial Processes", *J. Electrochem. Soc.*, **148**, (2001), A826-A832.
- [57] C. Sigala, A. Le Gal La Salle, Y. Piffard and D. Guyomard, "Influence of the Cr Content on the Li Deinsertion Behavior of the  $\text{LiCr}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  ( $0 \leq y \leq 1$ )

- Compounds. I. Separation of Bulk and Superficial Processes at High Voltage", *J. Electrochem. Soc.*, **148**, (2001), A812-A818.
- [58] C. Sigala, A. Verbaere, J. L. Mansot, D. Guzmard, Z. Piffard and M. Tournoux, "The Cr-Substituted Spinel Mn Oxides  $\text{LiCr}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  ( $0 \leq y \leq 1$ ): Rietveld Analysis of the Structure Modifications Induced by the Electrochemical Lithium Deintercalation", *J. Solid State Chem.*, **132**, (1997), 372-381.
- [59] M. C. Tucker, L. Kroeck, J. A. Reimer and E. J. Cairns, "The Influence of Covalence on Capacity Retention in Metal-Substituted Spinel.  $^7\text{Li}$  NMR, SQUID, and Electrochemical Studies.", *J. Electrochem. Soc.*, **149**, (2002), A1409-A1413.
- [60] G. L. Messing, Sh.-Ch. Zhang and G. V. Jayanthi, "Ceramic Powder Synthesis by Spray Pyrolysis", *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, (1993), 2707-2726.
- [61] Đ. Janačković, V. Jokanović, Lj. Kostić-Gvozdenović and D. Uskoković, "Synthesis of Mullite Nanostructured Spherical Powder by Ultrasonic Spray Pyrolysis", *NanoStruct. Mater.*, **10**, (1998), 341-348.
- [62] V. Jokanović, Đ. Janačković and D. Uskoković, "Influence of Aerosol Formation Mechanism by an Ultrasonic Field on Particle Size Distribution of Ceramic Powders", *Ultrasonics Sonochemistry*, **6**, (1999), 157-169.
- [63] S. Stopić, I. Ilić and 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.
- [64] O. Milošević, B. Jordović and D. Uskoković, "Preparation of Fine Spherical ZnO Powders by an Ultrasonic Spray Pyrolysis Method", *Mat. Lett.*, **19**, (1994), 165-170.
- [65] Sh.-Y. Wang, W. Wang and Z.-H. Lu, "Asynchronous-pulse ultrasonic spray pyrolysis deposition of  $\text{Cu}_x\text{S}$  ( $x=1, 2$ ) thin films", *Mater. Sci. and Engin. B*, **103**, (2003), 184-188.
- [66] S. Stopić, J. Nedeljković, Z. Rakočević and D. Uskoković, "Influence of additives on the Properties of Spherical Nickel Particles Prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis", *J. Mater. Res.*, **14**, (1999), 3059-3065.
- [67] J. M. Nedeljković, N. M. Dimitrijević, M. Čomor, Z. V. Šaponjić and D. P. Uskoković, "Nanocomposite Materials Prepared by Using Quantum Dots as Building Blocks", *Materials Science Forum*, **282-283**, (1998), 19-26.

- [68] S. Jain, P. Atanasova, T. T. Kodas and M. Hampden-Smith, "In Situ Formation of Coated and Composite Palladium Particles via Spray Pyrolysis", *J. Electrochem. Soc.*, **143**, (1996), 3762-3770.
- [69] T. T. Kodas, "Generation of Complex Metal Oxides by Aerosol Processes: Superconducting Ceramic Particles and Films", *Angew. Chem. Adv. Mater.*, **101**, (1989), 814-826.
- [70] Đ. Janačković, Lj. Kostić-Gvozdrenović, V. Jokanović, D. Uskoković, "Sinteza keramičkih prahova za vatrostatne materijale metodom reakcionog raspršivanja, Deo I, Osnovi reakcionog raspršivanja", *Vatrostatni materijali*, **25**, (1995), 19-26.
- [71] R. J. Lang, "Ultrasonic Atomization of Liquids", *J. Acoust. Soc. Am.*, **34**, (1962), 6-8.
- [72] G. V. Jayanthi, S. C. Zhang and G. L. Messing, "Modeling of Solid Particle Formation During Solution Aerosol Thermolysis", *J. Aerosol Sci. Technol.*, **19**, (1993), 478-490.
- [73] I. Taniguchi, C. K. Lim, D. Song and M. Wakihara, "Particle morphology and electrochemical performances of spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  powders synthesized using ultrasonic spray pyrolysis method", *Solid State Ionics*, **146**, (2002), 239-247.
- [74] K. Matsuda and I. Taniguchi, "Relationship between the electrochemical and particle properties of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  prepared by ultrasonic spray pyrolysis", *J. Power Sources*, **132**, (2004), 156-160.
- [75] I. Taniguchi, D. Song and M. Wakihara, "Electrochemical properties of  $\text{LiM}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$  (M = 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.
- [76] S.-H. Park and Y.-K. Sun, "Synthesis and electrochemical properties of 5V 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.
- [77] S.-H. Park, S.-W. Oh, S.-T. Myung, Z. C. Kang and 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*, (2004), In Press, available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com).
- [78] D. Jugović, O. Milošević, N. Cvjetičanin, M. Mitrić, M. Miljković, V. Jokanović, S. Mentus i D. Uskoković, "Elektrohemijske osobine praha

- LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dobijenog različitim postupcima sinteze", *Tehnika*, **6**, (2002), *Novi materijali* 11, 12-16.
- [79] D. Jugović, N. Cvjetičanin, V. Kusigerski and S. Mentus, "Synthesis of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> by glycine-nitrate method", *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, **5**, (2003), 343-347.
- [80] D. Jugović, M. Mitrić, N. Cvjetičanin, M. Miljković, V. Jokanović and D. Uskoković, "Properties of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Powders Obtained By Ultrasonic Spray Pyrolysis", *Materials Science Forum*, **453-454**, (2004), 387-392.
- [81] H.M. Rietveld, "A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures", *J. Appl. Cryst.*, **2**, (1969), 65-71.
- [82] R.W. Cheary and A. Coelho, "A Fundamental Parameters Approach of X-ray Line Profile Fitting", *J. Appl. Cryst.*, **25**, (1992), 109-121.
- [83] E. E. Underwood, *Quantitative Stereology*, Addison Wesley, Reading, MA, 1968, p. 330.
- [84] K. Sarkadi, I. Vincze, *Mathematical Methods of Statistical Quality Control*, Budapest: Akademiai Kiado, 1974.
- [85] R. D. Shannon and C. T. Prewitt, "Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides", *Acta Crystallogr. B*, **25**, (1969), 925-946.
- [86] Ch.-H. Lu, Y. Lin and H.-Ch. Wang, "Chromium-Ion Doped Spinel Lithium Manganate Nanoparticles Derived from the Sol-Gel Process", *J. Mat. Sci. Lett.*, **22**, (2003), 615-618.