

UNIVERZITET U BEOGRADU
FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU

Maja D. Kuzmanović

**Morfološke i elektrohemijske
karakteristike prahova LiFePO_4
sintetisanih u prisustvu različitih
karboksilnih kiselina**

doktorska disertacija

Beograd, 2017

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Maja D. Kuzmanović

**Morphological and electrochemical
properties of LiFePO_4 powders
synthesized in presence of different
carboxylic acids**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2017

Mentori:

dr Ivana Stojković Simatović, docent

Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

dr Dragana Jugović, viši naučni saradnik

Institut tehničkih nauka Srpske akademije nauka i umetnosti

Članovi komisije:

dr Nikola Cvjetičanin, redovni profesor,

Univerzitet u Beogradu , Fakultet za fizičku hemiju

dr Miodrag Mitrić, naučni savetnik

Univerzitet u Beogradu , Institut Vinča

dr Milica Vujković, naučni saradnik

Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

Datum odbrane

_____ , Beograd

Zahvalnica

Istraživanja izvršena u okviru ove doktorske disertacije najvećim delom su ostvarena na Institutu tehničkih nauka SANU u okviru naučno-istraživačkog projekta br. III 45004 pod nazivom "Molekularno dizajniranje nanočestica kontrolisanih morfoloških i fizičko-hemijskih karakteristika i funkcionalnih materijala na njihovoj osnovi" čiji je rukovodilac naučni savetnik prof. dr Dragan Uskoković kome bih želela da se zahvalim.

Veliku zahvalnost dugujem dr Dragani Jugović, višem naučnom saradniku Instituta tehničkih nauka SANU i dr Ivani Stojković Simatović, docentu Fakulteta za fizičku hemiju mentorima ove doktorske disertacije na velikoj pomoći u toku izrade ove doktorske disertacije, saradnji, savetima i prijateljskoj podršci.

Dr Miodragu Mitriću, naučnom savetniku Instituta za nuklearne nauke Vinča, se zahvaljujem na podršci u eksperimentalnom radu kao i tumačenju rezultata dobijenih rendgenostrukturnom analizom. Deo ove doktorske disertacije je urađen na Fakultetu za fizičku hemiju, pa se ovom prilikom posebno zahvaljujem redovnom profesoru Fakulteta za Fizičku hemiju dr Nikoli Cvjetićaninu uz koga sam napravila prve korake u eksperimentalnom radu u oblasti materijala za litijum jonske baterije. Dr Milici Vujković, naučnom saradniku Fakulteta za fizičku hemiju se zahvaljujem na podršci kao i na pomoći u izradi eksperimenata vezanih za cikličnu voltametriju.

Eksperimentalni deo teze je urađen u saradnji sa istraživačima iz drugih laboratorija. Dr Valentinu Ivanovskom i dr Božidaru Cekiću (Laboratorija za nuklearnu i plazma fiziku Instituta za nuklearne nauke Vinča) se zahvaljujem na snimanju Mesbuerove spektroskopije, dr Sreči Škapinu i dr Mariji Vukomanović (Institut Jožef Štefan u Ljubljani) na izvođenju visokorezolucione skenirajuće elektronske mikroskopije, a dr Bojanu Jokiću (Tehnološko-metalurški fakultet u Beogradu) na izvođenju skenirajuće elektronske mikroskopije.

Dr Zoranu Stojanoviću i dr Smilji Marković se zahvaljujem na pomoći u izvođenju eksperimenata vezanih za lasersko određivanje veličine čestica, dr Miodragu Lukiću na pomoći prilikom snimanja TG/DTA/MS i analizi rezultata, a dr Ljiljani Veselinović na pomoći u snimanju rendgenske difrakcije na prahu. Zahvaljujem se svim kolegama sa Instituta tehničkih nauka SANU Ani, Magdaleni, Milošu, Nenadu na saradnji i prijateljskoj podršci.

Naravno, želim da se zahvalim i svojoj porodici na bezgraničnoj podršci i razumevanju.

Naslov disertacije

Morfološke i elektrohemijske karakteristike prahova LiFePO_4 sintetisanih u prisustvu različitih karboksilnih kiselina

Rezime

Predmet istraživanja ove doktorske disertacije je ispitivanje mogućnosti dobijanja prahova litijum gvožđe(II) fosfata (LiFePO_4) novim i modifikovanim načinima sinteze. Zahvaljujući svojoj sposobnosti da reverzibilno interkalira/deinterkalira jone litijuma ovaj materijal se koristi kao katoda u litijum jonskim baterijama. Osnovni cilj ovih istraživanja je bio da se dobije čist materijal bez prisustva nečistoća, koji će imati pogodne fizičko-hemijske karakteristike za elektrohemijску primenu. Parametri kristalne građe mogu značajno uticati na elektrohemijske osobine, tako da je cilj istraživanja bio da se ovaj uticaj razjasni i da se sintetišu materijali koji bi u ovom smislu imali najoptimalniju morfologiju i ostale mikrostrukturne osobine.

Polazeći iz vodenih rastvora, koji su se sastojali od jona litijuma, gvožđa i fosfora pomešanih u odnosu koji zadovoljava stehiometriju LiFePO_4 i odgovarajuće karboksilne kiseline, dobijene su prekursorske smeše mikroemulzionom metodom, koprecipitacijom i liofilizacijom koje su dalje termički tretirane. Prekursorska smeša dobijena mikroemulzionom metodom je solvotermalno tretirana na temperaturi od 180 °C, dok su prekursorske smeše dobijene koprecipitacijom i liofilizacijom termički tretirane na visokim temperaturama (600-800 °C) u cilju dobijanja kristalnog praha LiFePO_4 . Korišćenjem eksperimentalnih tehnika rendgenske difrakcije na prahu, skenirajuće elektronske mikroskopije, Mesbauerove spektroskopije, rasejanja laserske svetlosti, termičke analize i elektrohemijske analize ispitan je uticaj različitih karboksilnih kiselina kao redukcionog sredstva i izvora ugljenika na morfološke i elektrohemijske karakteristike sintetisanih prahova.

Metodom precipitacije u rastopu stearinske kiseline uz dodatni termički tretman na različitim temperaturama sintetisani su kompoziti LiFePO_4 sa

ugljenikom uz prisustvo male količine heterozitne FePO_4 faze. Svi sintetisani prahovi su u formi aglomerata sitnijih, zrnastih čestica i elektrohemijski su aktivni. Najbolja elektrohemijska svojstva je pokazao prah dobijen na $700\text{ }^\circ\text{C}$ koji je ostvario kapacitet od 160 mAhg^{-1} što je blisko teorijskoj vrednosti kapaciteta. Pokazano je i da heterozitna faza takođe učestvuje u elektrodnim reakcijama.

Solvotermalnim tretmanom mikroemulzija su sintetisani monofazni prahovi LiFePO_4 . Pokazano je da promena parametara u toku solvotermalnog tretmana (statički/dinamički režim) dramatično utiče na morfologiju i rast LiFePO_4 čestica. Prah dobijen nakon samo pola sata solvotermalnog tretmana mikroemulzije u dinamičkom režimu, bez dodatnog termičkog tretmana i bez prevlačenja slojem ugljenika, je elektrohemijski aktivan i ostvaruje kapacitet pražnjenja od 115 mAhg^{-1} .

Kompozitni prahovi LiFePO_4 sa različitom količinom ugljenika su sintetisani termičkim tretmanom liofilizovanog prekursora u prisustvu tri dikarboksilne kiseline: oksalne, malonske i adipinske ($\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ za $n = 0, 1$ i 4 , redom). Pokazano je da količina in situ formiranog ugljenika zavisi pre svega od termičkog ponašanja kiselina, a ne od procentualnog sadržaja ugljenika u kiselinama. U toku galvanostatskog cikliranja pri malim brzinama pražnjenja prah sintetisan u prisustvu oksalne kiseline pokazuje najveće kapacitete, dok se pri većim brzinama struje najbolje ponaša prah sintetisan u prisustvu adipinske kiseline. Prah sintetisan u prisustvu malonske kiseline je pokazao najslabija elektrohemijska svojstva. Razlike u elektrohemijском ponašanju su pripisane razlikama u sadržaju ugljenika i morfologiji prahova.

Ključne reči: olivin LiFePO_4/C , hemijske sinteze, nanostrukture, morfologija, elektrohemijske performanse, Li-jonske baterije.

Naučna oblast: Fizička hemija

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

UDK broj:

Title

Morfological and electrochemical properties of LiFePO_4 powders synthesized in presence of different carboxylic acids

Abstract

The subject of this PhD thesis is investigation of possibility to synthesize lithium iron (II) phosphate (LiFePO_4) powders with new and modified synthesis procedures. Due to its ability to reversibly intercalate/deintercalate lithium ions, this material is used as a cathode in lithium ion batteries. The main objective of this research was to synthesize pure material without any phase impurities, which would have appropriate physical chemical properties for electrochemical applications. Crystal lattice parameters can significantly influence electrochemical properties, and this thesis aim is to clarify this relation and to synthesize materials with optimal morphology and other microstructural properties.

Starting from mixed aqueous solution of lithium, phosphorus and iron ions in stoichiometric ratio and different carboxylic acids, precursors mixtures were prepared by microemulsion, coprecipitation and lyophilisation techniques, and afterwards were thermally treated. To prepare crystal LiFePO_4 powders, microemulsion-derived precursor mixture was solvothermally treated at $180\text{ }^\circ\text{C}$, while precursor mixtures obtained by coprecipitation and lyophilisation were thermally treated at high temperatures ($600\text{-}800\text{ }^\circ\text{C}$). X-ray powder diffraction, scanning electron microscopy, Mossbauer spectroscopy, laser light scattering, and thermal and electrochemical analyses were used to investigate the influence of different carboxylic acids as reducing agents and carbon sources on morphological and electrochemical properties of synthesized powders.

Precipitation method in molten stearic acid with additional thermal treatment at different temperatures resulted in composite LiFePO_4 with carbon, coexisting with small amount heterosite FePO_4 phase. All synthesized powders were electrochemically active, with slightly agglomerated, small granular particles. The powder synthesized at $700\text{ }^\circ\text{C}$ showed the best electrochemical performance,

having the capacity of 160 mAhg^{-1} , which is close to the theoretical value. It was also shown that heterosite phase participate in electrode reactions.

Solvothermal treatment of microemulsion-derived precursors yielded phase pure LiFePO_4 . Variation of solvothermal treatment parameters (static/dynamic mode) dramatically influenced morphology and growth of LiFePO_4 particles. The powder synthesized after only half an hour of solvothermal treatment in dynamic mode, with neither additional thermal treatment nor carbon coating, was electrochemically active with discharge capacity of 115 mAhg^{-1} .

LiFePO_4 composite powders with different amount of carbon were synthesized by thermal treatment of lyophilized precursors in the presence of three dicarboxylic acids: oxalic, malonic and adipic ($\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$, for $n = 0, 1,$ and 4 , respectively). It was determined that amount of in situ formed carbon rather depends on carboxylic acids thermal behaviour than on their carbon content. Galvanostatic cycling at low discharge rate showed that powder synthesized with oxalic acid has the highest capacity, while at higher discharge rates, the powder prepared with adipic acid showed the best performance. The powder synthesized with malonic acid exhibited the poorest electrochemical properties. Differences in electrochemical behaviour of LiFePO_4 powders were ascribed to their carbon content and morphology.

Key words: olivine LiFePO_4/C , chemical syntheses, nanostructures, morphology, electrochemical performance, rechargeable Li-ion batteries.

Scientific field: Physical Chemistry

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

UDC number:

Sadržaj

1. UVOD	1
1.1. Istorija i razvoj litijum jonskih baterija	3
1.2. Princip rada litijum jonskih baterija	5
1.3. Materijali u litijum jonskim baterijama	7
1.3.1. Anodni materijali	8
1.3.2. Elektroliti u litijum jonskim baterijama	9
1.3.3. Katodni materijali	11
1.4. Katodni materijal LiFePO_4	14
1.4.1. Struktura LiFePO_4	14
1.4.2. Elektrohemijske i morfološke osobine LiFePO_4	19
1.4.3. Uticaj sinteze na morfološke i elektrohemijske osobine katodnog materijala LiFePO_4	29
1.4.4. Uticaj izvora ugljenika na osobine kompozitnog materijala LiFePO_4/C	45
2. CILJ RADA	52
3. EKSPERIMENTALNI DEO	54
3.1. Sinteza katodnog materijala LiFePO_4	54
3.1.1. Sinteza prahova LiFePO_4 metodom koprecipitacije u rastopu stearinske kiseline uz dodatni termički tretman	54
3.1.2. Sinteza prahova LiFePO_4 solvotermalnim tretmanom mikroemulzija	55
3.1.3. Sinteza prahova LiFePO_4 termičkim tretmanom liofilizovanog prekursora u prisustvu različitih karboksilnih kiselina	57
3.2. Eksperimentalne metode	58
3.2.1. Rendgenska difrakcija	58
3.2.2. Skenirajuća elektronska mikroskopija	59
3.2.3. Metoda rasejanja laserske svetlosti	59
3.2.4. Termijske metode analize i masena spektrometrija	60
3.2.5. Masbauerova spektroskopija	60
3.2.6. Elektrohemijska merenja	63

3.2.6.1. Priprema elektroda	63
3.2.6.2. Galvanostatsko punjenje i pražnjenje	64
3.2.6.3. Ciklična voltometrija	64
4. REZULTATI I DISKUSIJA	65
4.1. Morfološka, strukturna i elektrohemijska svojstva prahova LiFePO_4 dobijenih metodom koprecipitacije u rastopu stearinske kiseline uz dodatni termički tretman	65
4.1.1. Morfologija prahova	65
4.1.2. Rendgenostrukturna analiza	69
4.1.3. Mesbauerova spektroskopija	77
4.1.4. Elektrohemijske osobine	80
4.2. Morfološka, strukturna i elektrohemijska svojstva prahova LiFePO_4 dobijenih solvotermalnim tretmanom mikroemulzije	83
4.2.1. Morfološka svojstva	83
4.2.2. Rendgenska difrakcija	89
4.2.3. Mehanizam rasta kristala	94
4.2.4. Elektrohemijske osobine	96
4.3. Morfološka, strukturna i elektrohemijska svojstva prahova LiFePO_4 dobijenih termičkim tretmanom liofilizovanog prekursora u prisustvu različitih dikarboksilnih kiselina	99
4.3.1. Rendgenska difrakcija	99
4.3.2. Morfologija prahova	100
4.3.3. Termalna analiza i masena spektrometrija	103
4.3.4. Elektrohemijske osobine	108
4.4. Uporedna analiza elektrohemijskih osobina sintetisanih prahova sa podacima iz literature	114
5. ZAKLJUČAK	116
6. LITERATURA	120
PRILOZI	150

1. UVOD

Jedan od najvećih izazova u 21. veku je razvoj čistih, održivih izvora energije kao i razvoj tehnologija za skladištenje električne energije. Današnje društvo većinu svojih energetske potrebe zadovoljava upotrebom fosilnih goriva čije sagorevanje dovodi do emisije CO₂ uzrokujući zagađenje čovekove okoline i globalno zagrevanje. Da bi se rešio problem emisije štetnih gasova posebno u urbanim područjima, potrebno je zameniti automobile koji koriste motore sa unutrašnjim sagorevanjem. Najbolja zamena su električni automobili (eng. electric vehicles EV) koji koriste baterije i hibridni električni automobili (eng. hybrid electric vehicles HEV) koji koriste kombinaciju baterija i motora sa unutrašnjim sagorevanjem. Energija vetra i sunca koja je svuda dostupna predstavlja dobru zamenu za fosilna goriva. Međutim, da bi se ova energija koristila kada izvori nisu neposredno dostupni potrebno je energiju uskladištiti odnosno pretvoriti je u druge oblike energije. Svakodnevni život u modernom društvu zahteva sve više uređaja za skladištenje energije zbog porasta upotrebe prenosivih elektronskih uređaja (telefoni, prenosni računari i dr.). Zbog svega navedenog globalno tržište baterija svakodnevno raste, samo u 2014. godini iznosilo je 52,6 milijardi dolara [1].

Baterije su elektrohemijski uređaji koji mogu da skladište električnu energiju u obliku hemijske energije da bi se mogla koristiti kada je potrebna. Osnovni principi rada baterije se nisu menjali od njenih početaka i voltinog stuba (1800 godine). Termin baterija se u stvari koristi da se opiše skup jedne ili više električno povezanih elektrohemijskih ćelija, svaka od ovih ćelija se sastoji od dve elektrode koje su međusobno odvojene elektrolitom. U toku pražnjenja

elektrohemijske ćelije katjoni se kreću od negativne elektrode (anode) prema pozitivnoj elektrodi (katodi) kroz elektrolit. U toku pražnjenja aktivni materijal anode se oksiduje, dok se aktivni materijal katode redukuje. Elektroni se kreću kroz spoljašnje kolo od anode ka katodi. Razlika elektrodnih potencijala anode i katode daje potencijal elektrohemijske ćelije. Zavisno od prirode elektrodne reakcije baterije se mogu klasifikovati na primarne i sekundarne. U primarnim baterijama oksidacija anode i redukcija katode su ireverzibilne reakcije, tj. ove baterije se ne mogu puniti. Kod sekundarnih baterija reakcije na anodi i katodi su reverzibilne, tako da se nakon pražnjenja baterije mogu napuniti električnom strujom u suprotnom smeru od smera pražnjenja. Sekundarne baterije koje se danas najviše koriste obuhvataju punjive olovne akumulatore, nikel-kadmijumske baterije, nikel-metalhidridne i litijum-jonske baterije. U tabeli 1.1. [2] su prikazane uporedne osobine ovih baterija. U odnosu na druge sekundarne baterije litijum-jonske baterije pokazuju odlične elektrohemijske performanse, što ih dovodi u dominantnu poziciju na današnjem tržištu sekundarnih baterija. Zbog toga se danas poklanja velika pažnja istraživanju materijala koji se koriste u litijum-jonskim baterijama.

Tabela 1.1. Uporedne osobine različitih sekundarnih baterija [2].

Tip baterije	Napon baterije (V)	Specifična energija (Whkg ⁻¹)	Ciklični život
olovni akumulator	2,1	30-40	600-800
NiCd	1,25	40-60	1500
NiMH	1,2	30-80	500-1000
litijum jonske	3,5	100-170	1200

Najvažniji parametri koji karakterišu neku bateriju i na osnovu kojih možemo porediti različite baterije su specifični kapacitet, specifična energija i specifična snaga. Kapacitet baterije se definiše kao količina naelektrisanja izražena

u Ah koju baterija može da isporuči prilikom pražnjenja. Da bi se poredili kapaciteti različitih materijala i baterije u celini obično se koristi specifični kapacitet izražen u Ah/kg. Sa povećanjem temperature specifični kapacitet raste, dok povećanje struje pražnjenja snižava specifični kapacitet. Pošto kapacitet baterije zavisi od struje pražnjenja obično se koristi kapacitet pri konstantnoj struji kao standardna vrednost koja karakteriše bateriju. Jačina struje punjenja/pražnjenja se izražava po jedinici površine elektrode, mA/cm², ili po jedinici mase aktivnog materijala, mAh/g, kada se naziva gustina struje. U eksperimentalne svrhe se često koristi brzina pražnjenja C/t, koja se definiše kao ona jačina struje koja će u potpunosti isprazniti bateriju kapaciteta C u roku od t sati.

Energetski sadržaj baterije izražen u Wh se može dobiti kada se kapacitet baterije pomnoži sa radnim naponom. Specifična energija izražena u Wh/kg predstavlja energiju koju baterija može da isporuči po jedinici mase, dok je energetska gustina izražena u Wh/l predstavlja energiju koju baterija može da isporuči po jedinici zapremine. Proizvod napona i struje daje snagu baterije koja se izražava u W. Specifična snaga izražena u W/kg predstavlja snagu po jedinici mase, dok gustina snage izražena u W/l predstavlja izlaznu snagu po jedinici zapremine.

U litijum jonskim baterijama glavni element koji utiče na cenu i kapacitet celokupne baterije je katodni materijal. Litijum gvožđe fosfat koji je otkriven 1997. godine [3] pokazuje izuzetno dobre osobine u odnosu na ostale katodne materijale koji se koriste u litijum jonskim baterijama. Proučavanje osobina i načina sinteze ovog materijala privlači veliku pažnju poslednje dve decenije, tako je i predmet ove teze upravo ispitivanje osobina prahova LiFePO₄ koji su dobijeni različitim načinima sinteze.

1.1. Istorija i razvoj litijum jonskih baterija

Metalni litijum je najlakši metal u periodnom sistemu elemenata sa atomskom masom od samo 6,94, pa u poređenju sa drugim metalima daje najveći

specifični kapacitet od 3820 mAhg^{-1} . Litijum ima najveći elektrohemijski redukcionni potencijal od $3,04 \text{ V}$ u odnosu na vodoničnu skalu, što omogućava formiranje baterije sa naponom od 3 V u kombinaciji sa odgovarajućim pozitivnim elektrodnom materijalom [4]. Glavni problem u korišćenju litijuma kao elektrodnog materijala jeste njegova visoka reaktivnost u vodi, pa zbog toga ne može da se koristi u vodenom elektrolitu [5]. Pedesetih godina prošlog veka otkriveno je da se litijum ipak može koristiti kao anodni materijal ako se kao elektroliti koriste rastopi soli, tečni SO_2 i organski elektroliti kao što je rastvor litijumove soli LiClO_4 u propilen karbonatu. Ova stabilnost se pripisuje činjenici da se u kontaktu sa elektrolitom na površini litijuma formira pasivni sloj koji sprečava direktnu hemijsku reakciju između metalnog litijuma i elektrolita. Međutim ovaj sloj ne sprečava prolazak Li^+ jona prilikom pražnjenja ćelije. Tokom sedamdesetih godina usledila je komercijalizacija prvih primarnih litijumskih baterija kao što su litijum/polikarbon-monofluoridna baterija $\text{Li}/(\text{CF}_x)_n$ (Panasonic), litijum sumpordioksidna baterija Li/SO_2 , litijum/jod-polivinilpirolidonska baterija $\text{Li}/\text{I}(\text{PVP})$ i litijum/mangan-oksidne baterije Li/MnO_2 (Sanyo Electric Co) [5,6]. Čak i danas se proizvode primarne Li/MnO_2 baterije čiji je veliki uspeh doprineo razvoju tehnologije sekundarnih litijumskih baterija i na kraju litijum jonskih baterija.

Prvu komercijalnu sekundarnu litijumsku bateriju tipa Li/TiS_2 proizveo je Exxon sredinom sedamdesetih godina, sledeći komercijalni sistem je bilo Li/MoS_2 (Moli Energy 1985. godine) [4,6]. Nakon toga počinje ispitivanje velikog broja različitih sistema baziranih na metalnom litijumu ili njegovim jedinjenjima. Međutim glavni problem kod ovih sistema jeste što prilikom cikliranja metalnog litijuma kao anode dolazi do formiranja dendrita i gubitka aktivne mase prilikom višestrukog punjenja i pražnjenja. Litijumska anoda postaje sunderasta, sa velikom površinom što dovodi do povećane reaktivnosti i sa organskim elektrolitima. Stvaranje dendrita može dovesti do probijanja separatora što uzrokuje kratak spoj. Obe ove baterije su povučene iz prodaje zbog pregrevanja prilikom pražnjenja [4,6]. Metalni litijum je težak za rukovanje jer je veoma reaktivan sa kiseonikom, azotom i vlagom, pa se u toku proizvodnje moraju koristiti suve sobe.

Dva važna otkrića su uticala na dalji razvoj litijumskih baterija i pojavu potpuno novog koncepta: litijum jonskih baterija. Prvo je otkriće istraživača sa Oxforda krajem sedamdesetih godina prošlog veka da se Li^+ joni mogu interkalirati u kristalnu rešetku kobalt(III) oksida i nikel(III) oksida, pri čemu se dobijaju LiCoO_2 i LiNiO_2 [7]. Kada se ove oksidne elektrode koriste u odnosu na metalni litijum kao anodu u organskom elektrolitu dobija se ćelija sa potencijalom od 4 V. Sa druge strane pronađeno je da ugljenični materijali poput grafita i koksa mogu da interkaliraju litijum. Grafit može da interkalira jedan jon litijuma na 6 atoma ugljenika, što znači da ima kapacitet od 372 Ahg^{-1} . Takođe hemijski potencijal LiC_6 je blizak metalnom litijumu tako da je smanjenje potencijala u odnosu na ćeliju sa metalnim litijumom malo [4]. Upotrebom ugljeničnog materijala kao anode i pogodnog pozitivnog interkalatnog jedinjenja može se postići napon ćelije od 3V.

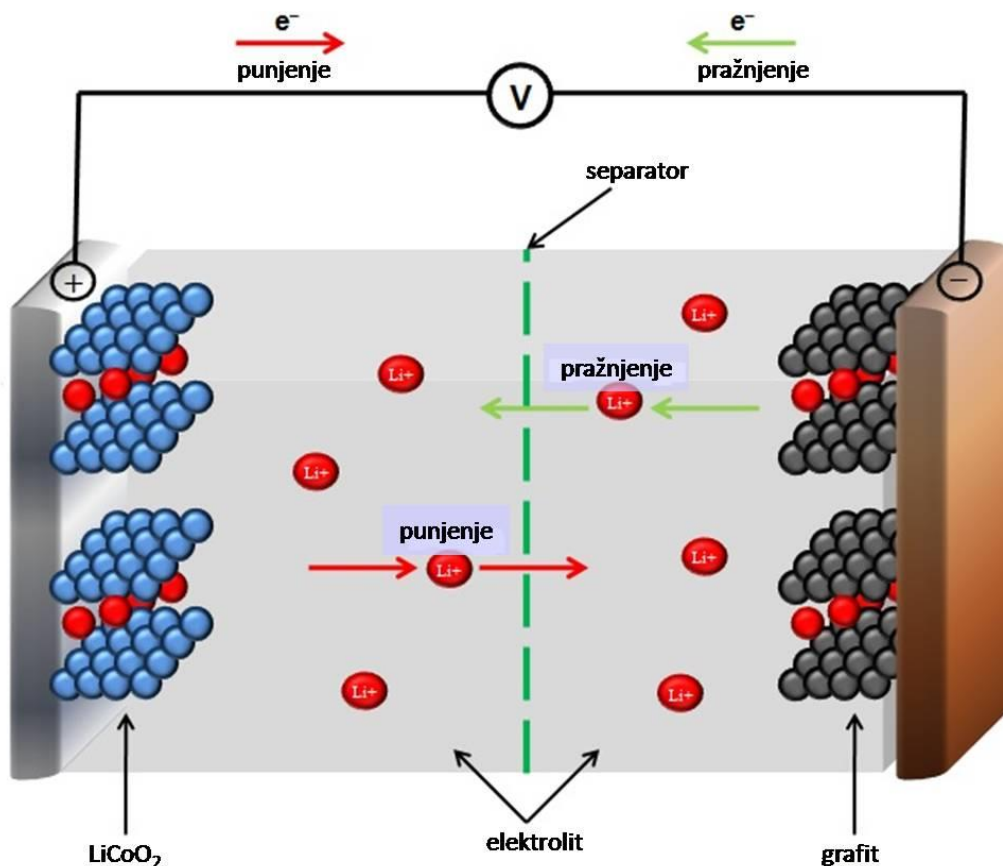
Prvu komercijalnu litijum jonsku bateriju koja u sebi ne sadrži metalni litijum proizvela je kompanija Sony Corporation iz Japana 1991. godine [6]. Ova ćelija koja se sastojala od LiCoO_2 katode i ugljenične anode imala je napon od skoro 4 V i veoma visoku specifičnu snagu od $120\text{-}150 \text{ Whkg}^{-1}$. Ova baterija je i danas jedna od najzastupljenijih u mnogim prenosnim uređajima.

1.2. Princip rada litijum jonskih baterija

Standardna litijum jonska baterija se sastoji od dva interkalatna materijala koji predstavljaju negativnu elektrodu, anodu i pozitivnu elektrodu, katodu između kojih se nalazi porozni separator koji je nakvašen elektrolitom. Anoda (negativna elektroda) se u toku pražnjenja oksiduje i otpušta elektrone, dok katoda (pozitivna elektroda) prima elektrone i pri tome se redukuje. Na slici 1.1 je dat šematski prikaz litijum jonske ćelije u kojoj je katodni materijal LiCoO_2 , anodni materijal ugljenik, dok je elektrolit so litijuma rastvorena u organskom rastvaraču (npr. LiClO_4 u propilenkarbonatu). Kada se baterija puni, joni litijuma se deinterkaliraju iz katodnog materijala, prolaze kroz elektrolit i interkaliraju se u anodni materijal, dok se u toku pražnjenja litijum deinterkalira iz anode i interkalira u katodu. U

toku punjenja i pražnjenja, elektroni se kreću sa jednog na drugi strujni kolektor spoljašnjim električnim kolom obezbeđujući napajanje uređaja.

Proces punjenja na slici 1.1 može se prikazati sledećim jednačinama:



Slika 1.1. Princip rada litijum jonskih baterija [8].

U slučaju litijum jonskih baterija, baterija se proizvodi u ispražnjenom stanju, što znači da su litijumovi joni uskladišteni u katodnom materijalu dok grafitna anoda ne sadrži jone litijuma [9]. Znači, baterija se pre upotrebe prvo mora napuniti. Efikasnost interkalatnog procesa je određena transportnim osobinama elektrodnih materijala, brojem položaja koji su dostupni za jone litijuma kao i gustinom elektronskih stanja u blizini Fermijevog nivoa za oba elektrodna materijala. Stoga, parametri elektrohemijske ćelije kao što su potencijal,

kapacitet, gustina energije i gustina struje zavise od osobina katodnog i anodnog materijala. Sigurnost ćelije zavisi od termalne i hemijske stabilnosti elektrodnih materijala kao i elektrolita. U idealnom slučaju litijum jonska baterija bi trebalo da ispunjava sledeće osobine [10]:

- Ukupna promena Gibsove slobodne energije oksidoredukcione reakcije bi trebalo da je velika kako bi se postigao visok napon ćelije;
- Da bi postignut napon ćelije bio što stabilniji Gibsova slobodna energija bi trebalo da što manje varira u toku pražnjenja;
- U potpuno napunjenom stanju negativna elektroda (anoda) bi trebalo da ima visok oksidacioni potencijal tj. nizak napon u odnosu na metalni litijum, dok pozitivna elektroda (katoda) treba da ima mali oksidacioni potencijal tj. visok napon u odnosu na metalni litijum u potpuno napunjenom stanju;
- Elektrodni materijali treba da imaju malu masu i da budu u stanju da prime veliku količinu litijuma, što obezbeđuje visok elektrodni kapacitet (mAhg^{-1});
- Difuzioni koeficijent litijuma u elektrodnim materijalima treba da bude visok kako bi bilo moguće brzo punjenje i pražnjenje;
- Elektrodni materijali treba da budu dobri elektronski provodnici, da su stabilni u čitavom opsegu napona i da ne reaguju sa elektrolitom;
- Elektrodni materijal treba da trpi minimalne modifikacije u strukturi i minimalne promene parametara rešetke u toku punjenja i pražnjenja baterije;
- Elektrolit treba da je stabilan u celom opsegu radnog napona ćelije;
- Elektrodni materijali treba da budu jeftini i ekološko prihvatljivih osobina.

1.3. Materijali u litijum jonskim baterijama

Osobine litijum jonskih baterija zavise od osobina materijala od kojih se sastoji baterija, pre svega anodnog, katodnog materijala i elektrolita. U ovom

poglavlju će biti izložene osobine materijala koji se koriste u litijum jonskim baterijama.

1.3.1. Anodni materijali

U prvim litijumskim baterijama kao anodni materijal se koristio metalni litijum zato što kao najlakši metal ima visok specifični kapacitet (3820 mAhg^{-1}) i nizak potencijal ($-3,04 \text{ V}$ u odnosu na standardnu vodoničnu elektrodu). Međutim stvaranje dendrita koji uzrokuju kratak spoj ga čini nesigurnim za upotrebu u baterijama [11]. Metalni litijum je zato zamenjen mnogo sigurnijim ugljeničnim materijalima. Pored sigurnosti ugljenik je takođe dostupan i jeftin materijal male mase. Kada se koristi sa oksidom prelaznih metala kao katodnim materijalom daje napon baterije od 4 V u napunjenom stanju koji prilikom pražnjenja opadne do 3 V . Prve komercijalne litijum jonske baterije su koristile koks, amorfni ugljenični materijal visoke specifične površine. Međutim on je ubrzo zamenjen grafitom koji može da interkalira jedan jon Li^+ na šest atoma ugljenika (LiC_6) [12,13], pri čemu ima teorijski kapacitet od 380 mAhg^{-1} , dok koks može da interkalira samo polovinu Li^+ jona na šest atoma ugljenika do sastava $\text{Li}_{0,5}\text{C}_6$. Zbog svih dobrih osobina većina današnjih litijum jonskih baterija koristi grafit kao anodu. Međutim on ima i neka ograničenja kao što su zapreminsko širenje i skupljanje u toku interkalacije/deinterkalacije, što dovodi do nastajanja pukotina i gubitka električnog kontakta između čestica čime se smanjuje kapacitet, kao i formiranje dendrita litijuma prilikom prepunjavanja baterije zbog niskog potencijala interkalacije litijuma u grafitnu elektrodu koji je blizak nuli [14,15].

Pored grafita u poslednje vreme se ispituju legure metala i litijuma, Li_xM ($\text{M} = \text{Si}, \text{Sn}, \text{Sb}, \text{Al}, \text{As}$ i dr.), kao anodni materijali. Ovo su vrlo atraktivni potencijalni anodni materijali pre svega zbog visokog specifičnog kapaciteta. LiAl i $\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$ imaju kapacitete od oko 900 mAhg^{-1} , Li_3Sb ima kapacitet od 665 mAhg^{-1} , dok $\text{Li}_{4,4}\text{Si}$ ima kapacitet od čak 4200 mAhg^{-1} [16]. Glavni problem u primeni ovih materijala je što u toku interkalacije/deinterkalacije dolazi do velike promene zapremine (za leguru sa Si čak 300%), što dovodi do pucanja elektrode i značajnog pada kapaciteta [17–19].

1.3.2. Elektroliti u litijum jonskim baterijama

Uloga elektrolita je da omogući transport jonske vrste između elektroda, dok separatori omogućavaju fizičku odvojenost elektroda kako ne bi došlo do kratkog spoja. Jonska provodljivost elektrolita treba da je visoka kako bi se smanjio unutrašnji otpor ćelije, dok u isto vreme treba da ima nisku elektronsku provodljivost kako bi se smanjila mogućnost samopražnjenja. Elektrolit treba da je hemijski stabilan u opsegu radnog potencijala baterije kako ne bi došlo do razlaganja elektrolita prilikom rada baterije, kao i da je inertan u odnosu na ostale komponente baterije kao što su separatori, elektrodne podloge i materijali za pakovanje baterije. Elektroliti niske tačke topljenja i visoke tačke ključanja mogu da obezbede adekvatnu provodljivost uz istovremeno poboljšanje bezbednosti baterije sprečavanjem pojave očvršćavanja elektrolita na niskim temperaturama i eksplozivne reakcije na visokim temperaturama. Elektrolit bi trebalo da bude otporan na električne, mehaničke i termičke udare, kao i da zadovolji ekološke standarde i nisku cenu [20].

Elektroliti koji se koriste u litijum jonskim baterijama uglavnom predstavljaju rastvore soli u jednom ili više organskih rastvarača. Kao rastvarači u litijum jonskim baterijama se najčešće koriste alkil karbonati (etilen karbonat, propilen karbonat, dimetil karbonat, dietil karbonat, etilmetil karbonat), estri (metil acetat, etil acetat), etri (dimetoksi metan, dimetoksi etan, tetrahidrofuran). Rastvarači treba da imaju visoku dielektričnu konstantu kako bi mogli da rastvore so u dovoljnoj koncentraciji, treba da imaju malu viskoznost kako bi se joni litijuma lako kretali, treba da su netoksični, bezbedni, inertni na sve komponente baterije kao i da su tečni u širokom opsegu temperatura. Ciklični alkil karbonati, kao što su propilen karbonat i etilen karbonat, imaju visoku dielektričnu konstantu, ali i veliku viskoznost u odnosu na dimetil karbonat i dietil karbonat. Zato se uglavnom koriste smese dva ili više rastvarača kako bi se dobio širok spektar osobina koje zadovoljavaju uslove potrebne za upotrebu u litijum jonskim baterijama. Količina vode u organskom rastvaraču mora da bude niža od 20 ppm kako bi se izbegle reakcije sa litijumom. Propilen karbonat koji se često koristi u eksperimentalne

svrhe ima nisku temperaturu topljenja (-49 °C), pa omogućava rad na niskim temperaturama. Međutim on se ne može koristiti u slučaju ugljeničnih elektroda jer dolazi do eksfolijacije grafita (interkalacije solvatisanih jona) i razlaganja elektrolita kao i izdvajanja propilena, koji je potencijalno eksplozivan gas.

Soli koje se koriste u litijum jonskim baterijama treba da budu rastvorne u pogodnom rastvaraču. Anjon soli treba da je stabilan i da ne podleže reakcijama kako sa rastvaračem tako i sa svim drugim delovima baterije. Najčešće korišćene soli u Li-jonskim baterijama su LiClO_4 , LiBF_4 , LiPF_6 , LiAsF_6 [20]. LiClO_4 se dosta često koristi u eksperimentalne svrhe, ali ne i u komercijalne svrhe jer je jako oksidaciono sredstvo u mnogim organskim rastvaračima zbog prisustva hlora u visokom oksidacionom stanju. Trenutno se u najvećem broju komercijalnih baterija kao so koristi litijum heksafluorofosfat, LiPF_6 . Ova so se dobro ponaša u opsegu potencijala od 0-4,5 V zbog svoje visoke elektrohemijske stabilnosti. Međutim LiPF_6 je termički nestabilna so i veoma burno reaguje u kontaktu sa vodom pri čemu se oslobađa visoko toksična fluorovodonična kiselina koja dovodi do degradacije baterije. Poslednjih godina koristi se i litijum bis(oksalat)borat (LiBOB), koji ima pogodne karakteristike što se tiče provodljivosti, cene i stabilnosti u vodi [21–23].

Čvrsti polimerni elektroliti privlače veliku pažnju u poslednje vreme pre svega zbog poboljšanja sigurnosti. Ovi elektroliti ne sadrže rastvarače, a sadrže litijumove soli. Najčešće se koriste polimeri na bazi polietilenoksida (PEO) [24,25]. Polimerni elektroliti omogućuju razmenu jona i istovremeno zamenjuju tradicionalne separatore.

Separatori su obično porozne membrane koje se natapaju elektrolitom, koje omogućavaju prolaz jona litijuma. Kao separatori se koriste celulozni papiri i celofani, jonoizmenjivačke membrane i polimerne mikroporozne membrane [26,27]. Karakteristike ovih membrana su odlična mehanička svojstva, hemijska stabilnost i prihvatljiva cena.

1.3.3. Katodni materijali

Ključni element koji ograničava performanse baterije je aktivni materijal pozitivne elektrode, koji je ujedno i najskuplji deo baterije. Da bi katodni materijal mogao da se koristi u litijum jonskim baterijama potrebno je da ispunjava sledeće uslove [28,29]:

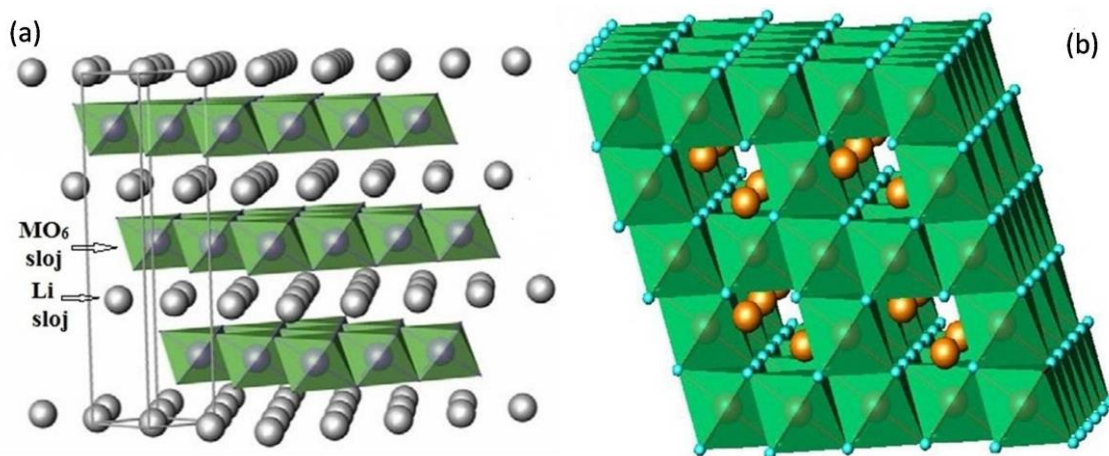
- mora da sadrži jon koji se lako redukuje/oksiduje, npr. jon prelaznog metala;
- mora da interkalira jone litijuma reverzibilno, bez velikih strukturnih promena;
- u reakciji sa litijumom potrebno je da se oslobađa velika slobodna energija kako bi se postigao visok napon i visoka energetska gustina;
- potrebno je da bude dobar jonski i elektronski provodnik;
- potrebno je da ima nisku cenu i da je ekološki prihvatljivih osobina.

Kao katodni materijali obično se koriste oksidi prelaznih metala koji kristališu u strukturama koje omogućavaju veliku mobilnost jona litijuma, pri čemu dolazi do prenosa energije tokom redoks reakcije. Ovi materijali, koji se još nazivaju i interkalatni materijali, razlikuju se po načinu transporta litijumovih jona unutar kristalne rešetke i mogu biti slojevite, spinelne ili olivinske strukture. Kod slojevitih struktura transport litijumovih jona se odvija u okviru jednog kristalnog sloja, pa se smatra da je transport litijuma dvodimenzionalan. Spinelna struktura se odlikuje trodimenzionalnim, kanalnim transportom litijumovih jona. I na kraju, olivinsku strukturu karakteriše jednodimenzionalni kanalni transport litijuma duž određenog kristalografskog pravca. Materijali slojevite strukture se koriste u visokoenergetskim sistemima, dok su spinelni i olivinski materijali uzimaju u obzir kada su potrebne visoke snage zbog niske cene i dugog cikličnog života. U tabeli 1.2. su date elektrohemijske osobine za tri klase interkalatnih materijala.

Tabela 1.2. Uporedni prikaz osobina odabranih interkalatnih katodnih materijala [8].

Materijal	Teorijski i praktični specifični kapacitet (mAhg ⁻¹)	Potencijal u odnosu na Li/Li ⁺ (V)
LiCoO ₂	272 (140)	4,2
LiMn ₂ O ₄	148 (120)	4,1
LiFePO ₄	170 (160)	3,45

Tipičan predstavnik jedinjenja koja imaju slojevitú strukturu je LiCoO₂. Ovaj materijal ima dvodimenzionalnu strukturu sa anjonsko gusto ili skoro gusto pakovanom rešetkom u kojoj su u okviru anjonske mreže naizmenično postavljeni slojevi okupirani prelaznim metalom sa slojevima okupiranim jonima litijuma (slika 1.2a). Litijum može da difunduje kroz oktaedarske položaje u litijumskom sloju. Goodenough je prvi predložio LiCoO₂ slojevite strukture za upotrebu u litijumskim baterijama 1980. godine [7]. Ovaj materijal je prvi put komercijalizovala kompanija Sony 1991. godine [6], i od tad je ovo katodni materijal koji se najčešće koristi u litijum jonskim baterijama.



Slika 1.2. Struktura jedinjenja (a) LiCoO₂ [30] i (b) LiMn₂O₄ [31].

Iako LiCoO₂ ima visok teorijski kapacitet od 274 mAhg⁻¹, praktični kapacitet koji ovaj materijal može da postigne je između 130 i 150 mAhg⁻¹, a radni napon iznosi 3,5-4,2 V. U praktičnoj primeni samo oko 50% jona litijuma može biti

reverzibilno interkalirano/deinterkalirano iz materijala. Ukoliko se više litijuma ekstrahuje iz stukture dolazi do ireverzibilne promene strukture, što dovodi do gubitka kapaciteta [32,33]. Pošto je kobalt skup i toksičan materijal teži se njegovoj zameni.

Materijal LiNiO_2 koji takođe ima slojevitou strukturu dobra je zamena za LiCoO_2 što se tiče praktičnog kapaciteta ($\sim 220 \text{ mAhg}^{-1}$), a nikel je takođe jeftiniji i manje toksičan od kobalta. Međutim, loše strane ovog materijala su pad kapaciteta nakon dugog cikliranja, termalna nestabilnost i bezbednost [34,35]. LiMnO_2 je dobra zamena što se tiče cene i toksičnosti, međutim on podleže strukturnim promenama u toku procesa punjenja i pražnjenja koje rezultuju padom kapaciteta.

Tipičan predstavnik jedinjenja spinelne strukture je LiMn_2O_4 . Spinelna struktura se može posmatrati kao trodimenzionalni analog slojevite strukture gde su katjoni prelaznog metala raspoređeni u svim slojevima. Ova struktura se sastoji od trodimenzionalne mreže MnO_6 oktaedara koji dele zajedničku ivicu, sa jonima litijuma raspoređenim u intersticijalnim tetraedarskim pozicijama. Litijum može da difunduje kroz trodimenzionalnu mrežu kanala.

Katodni materijal LiMn_2O_4 ima teoretski kapacitet od 148 mAhg^{-1} [36,37], i potencijal od 4,1 V koji obezbeđuje visoku gustinu energije i stabilnost. On je posebno atraktivan zbog niske cene mangana i ekološke prihvatljivosti, pogotovo u odnosu na kobalt i nikel [38,39]. Međutim materijal LiMn_2O_4 ima problem sa padom kapaciteta prilikom dužeg cikliranja, pogotovo na višim temperaturama ($55 \text{ }^\circ\text{C}$) zbog rastvaranja mangana u LiFP_6 elektrolitu, što dovodi do dekompozicije elektrolita i formiranja neaktivnog čvrstog sloja na površini između elektrolita i LiMn_2O_4 čestica, rezultujući u degradaciji kapaciteta punjenja [40,41]. Modifikacijom elektrolita i prevlačenjem LiMn_2O_4 oksidom značajno se smanjuje rastvaranje mangana [42].

Treći tip interkalatnih katodnih materijala su jedinjenja olivinske strukture. Tipičan predstavnik je LiFePO_4 koji od otkrića 1997. godine pobuđuje veliku pažnju istraživača kao dobra alternativa do tada korišćenim katodnim

materijalima. U narednom poglavlju će detaljno biti opisane osobine i struktura ovog jedinjenja.

1.4. Katodni materijal LiFePO₄

U potrazi za novim katodnim materijalima Padhi i saradnici su proučavali mešane ortofosfate LiMPO₄ (M = Mn, Fe, Co, Ni) koji imaju olivinsku strukturu [3]. Među ovim materijalima LiFePO₄ se pokazao kao izuzetno zanimljiv i perspektivan zbog relativno visokog teorijskog kapaciteta (170 mAhg⁻¹) i dobre ciklične stabilnosti. Njegova prednost u odnosu na do tada proučavane materijale je i njegova cena, relativno mala toksičnost i bolja stabilnost na visokim temperaturama [43]. Prilikom pražnjenja LiFePO₄ pokazuje ravan plato na naponu od 3,45 V u odnosu na Li⁺/Li koji je vrlo pogodan pošto se nalazi ispod napona razlaganja elektrolita, a ipak je dovoljno visok da ne dolazi do značajnijeg gubitka energijske gustine [44]. LiFePO₄ ima veću gravimetrijsku gustinu energije od LiCoO₂ i veću volumetrijsku gustinu energije od LiMn₂O₄ [45]. Odličnu stabilnost i bezbednost materijala obezbeđuju jake kovalentne veze između kiseonika i fosfora u (PO₄)³⁻ polianjonima zbog čega kiseonik ne može da se oslobodi prilikom prepunjenosti baterije [46]. Osnovni nedostatak ovog materijala koji predstavlja prepreku njegovoj široj primeni je elektronska provodljivost od 10⁻⁹ Scm⁻¹ [47] koja je mnogo niža od elektronske provodljivosti LiCoO₂ (0,1 Scm⁻¹) [48], LiNiO₂ (>1 Scm⁻¹) [49] i LiMn₂O₄ (0,3 Scm⁻¹) [50].

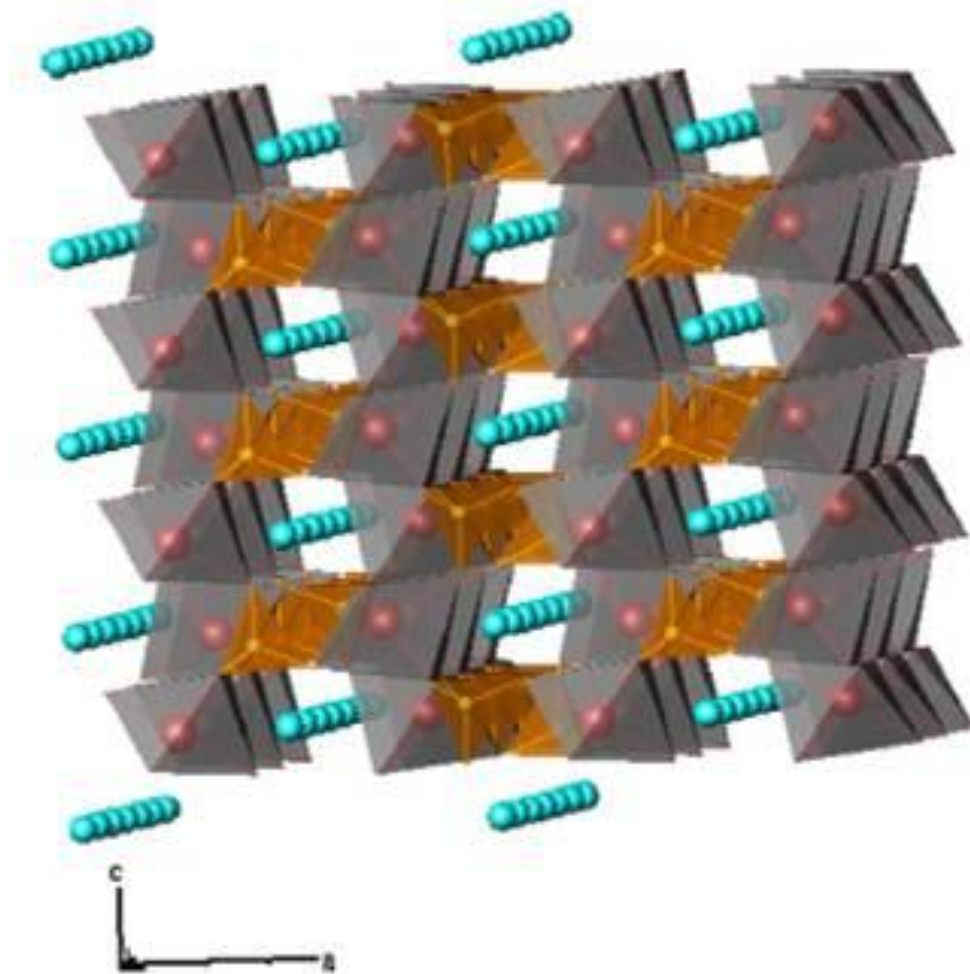
1.4.1. Struktura LiFePO₄

LiFePO₄ se u prirodi nalazi u obliku trifilita, prilično retkog minerala iz grupe ortofosfata koji se nalazi u fosfatnim pegmatitnim stenama. Mineral trifilit ima istu formulu kao mineral liofilit, Li(Mn,Fe)PO₄, jedina razlika je u tome što trifilit sadrži veći procenat gvožđa, dok je liofilit bogatiji manganom. Strukture oba minerala su izomorfne sa olivinom, i formiraju čvrsti rastvor, koji se naziva serija trifilita. Stoga su razlike u fizičkim svojstvima između dva minerala posledica

različitog odnosa gvožđa i mangana. Treba naglasiti da je osnovna razlika između trifilita kao prirodnog minerala i sintetičkog LiFePO_4 različit jonski sastav, koji u slučaju trifilita pored gvožđa i litijuma uvek podrazumeva i prisustvo drugih katjona (Mn, K, Ca), te je znatno slabijih elektrohemijskih karakteristika [51,52].

Olivinska struktura M_2XO_4 ima M atoma u polovini oktaedarskih položaja i X atoma u osmini tetraedarskih položaja neidealne heksagonalne gusto pakovane kiseonične rešetke. Olivin se može posmatrati kao heksagonalni strukturni analog spinela. Za razliku od spinela, u olivinskoj strukturi su moguća dva oktaedarska položaja, koja se razlikuju po veličini, simetriji i energiji veze, što favorizuje uređenje jona različite veličine i naelektrisanja u $\text{MM}'\text{XO}_4$ olivinu [3].

Struktura LiFePO_4 se obično opisuje u ortorombičnoj 62. prostornoj grupi Pnma i sastoji se od polikiseonične mreže LiO_6 oktaedara, FeO_6 oktaedara i PO_4 tetraedara. Parametri jedinične ćelije iznose $a \sim 10,338 \text{ \AA}$; $b \sim 6,011 \text{ \AA}$; $c \sim 4,695 \text{ \AA}$ [44], a svaka jedinična ćelija sadrži četiri formulske jedinice LiFePO_4 . Gvožđe se nalazi u sredini blago deformisanog oktaedra FeO_6 (M(2) mesto, $4c$ Wyckoff-ova pozicija sa lokalnom simetrijom m), sa srednjom dužinom veze Fe–O većom od očekivane za dvovalentno stanje gvožđa u oktaedarskoj koordinaciji, dok litijum zauzima drugi set oktaedarskih položaja (M(1) mesto, $4a$ Wyckoff-ova pozicija sa lokalnom simetrijom -1). M(1) položaj se nalazi na centru inverzije, dok se M(2) položaj nalazi na ogledalskoj ravni simetrije, pri čemu je rastojanje M–O veće kod oktaedra M(2) nego kod oktaedra M(1). Položaji M(1) naizmenično sa položajima M(2) u b - c ravnima duž pravca b -ose formiraju linearne lance oktaedara koji imaju jednu zajedničku ivicu; položaji M(2) preko oktaedara povezanih zajedničkim temenom formiraju cik-cak lance duž b -ose u drugim b - c ravnima [3,44,53]. FeO_6 oktaedri su temenima povezani u b - c ravni, dok LiO_6 oktaedri grade lance sa zajedničkom ivicom paralelno sa b -osom u b - c ravnima. PO_4 tetraedri povezuju susedne slojeve FeO_6 oktaedara tako što dele zajedničku ivicu sa jednim FeO_6 oktaedrom i po zajedničko teme sa dva FeO_6 oktaedra u okviru jednog sloja i zajedničko teme sa FeO_6 oktaedrom iz susednog sloja. U tabeli 1.3. je prikazano kako se poliedri međusobno povezuju.



Slika 1.3. Struktura LiFePO₄: prikazani su FeO₆ oktaedri (sive boje), PO₄ tetraedri (smeđe boje) i jednodimenzionalni tuneli u kojima se nalaze litijumovi joni [54].

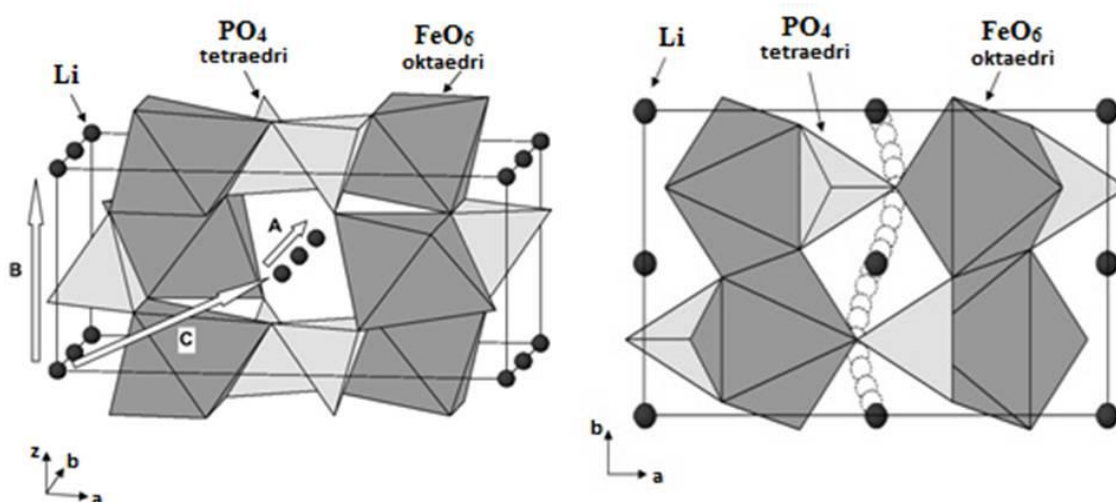
Jake P-O kovalentne veze u (PO₄)³⁻ polianjonima stabilizuju kiseonik pri punjenju materijala i ne dozvoljavaju oslobađanje kiseonika pri prepunjenosti baterije, čineći LiFePO₄ izuzetno stabilnim i bezbednim materijalom. Elektronska provodljivost u LiFePO₄ se dešava preko Fe-O-Fe povezivanja, međutim, kako su FeO₆ oktaedri povezani deleći zajedničko teme, ne postoji kontinualna mreža FeO₆ oktaedara povezanih ivicom koja bi mogla da doprinese boljoj elektronskoj provodljivosti, pa je LiFePO₄ slab elektronski provodnik [3,44,53]. Jonska komponenta električne provodljivosti LiFePO₄ vezana je za migraciju Li⁺ jona. Postoje tri moguće putanje kretanja jona litijuma (slika 1.4) kroz strukturu olivina:

Tabela 1.3. Povezanost poliedara u LiFePO_4 (kako se poliedar 1 povezuje sa poliedrom 2) [55].

Poliedar 1 \ Poliedar 2	FeO_6	LiO_6	PO_4
FeO_6	4 temena deli sa 4 FeO_6	3 temena deli sa 4 LiO_6 , 2 ivice deli sa 2 LiO_6	4 temena deli sa 4 PO_4 , 1 ivicu deli sa 1 PO_4
LiO_6	4 temena deli sa 4 FeO_6 , 2 ivice deli sa 2 FeO_6	2 ivice deli sa 2 LiO_6	2 temena deli sa 2 PO_4 , 2 ivice deli sa 2 PO_4
PO_4	3 temena deli sa 3 FeO_6 , 1 ivicu deli sa 1 FeO_6	1 teme deli sa 2 LiO_6 , 2 ivice deli sa 2 LiO_6	nema povezivanja

kretanje između susednih M(1) mesta duž [010] pravca tj. kretanje duž lanca LiO_6 oktaedara duž b -ose (putanja A), kretanje između lanaca u istoj b - c ravni duž [001] pravca (putanja B) i kretanje između lanaca u susednim b - c ravnima duž [101] pravca (putanja C). Transfer jona litijuma između različitih putanja nije moguć zbog velike energetske barijere (2,2 eV) i velikog rastojanja između putanja (>4,5 Å) [56]. Korišćenjem metode elektronskih gustina (DFT metoda) [57] i atomske simulacione tehnike [58,59] došlo se do zaključka da je energetski najpovoljniji put za migraciju Li^+ jona mehanizam difuzije litijuma duž b -ose (putanja A). Putanja kretanja Li^+ jona duž ovog pravca olivin strukture je nelinearna zakrivljena trajektorija (slika 1.4) koja ima nižu energiju migracije od direktne linearne Li -jonske putanje [57,58]. Iako je difuzija litijumovih jona kroz ove jednodimenzionalne kanale brza problem je u tome što su kanali podložni blokadi defektima i nečistoćama što značajno ometa ili blokira difuziju litijumovih jona i utiče na kinetiku interkalacije litijuma. Tačkasti defekt svojstven za olivinsku strukturu je takozvani Li-Fe *anti site* defekt u kome litijum i gvožđe izmenjuju mesta, to jest Li^+ jon na mestu M(1) izmenjuje se sa Fe^{2+} jonom na mestu M(2).

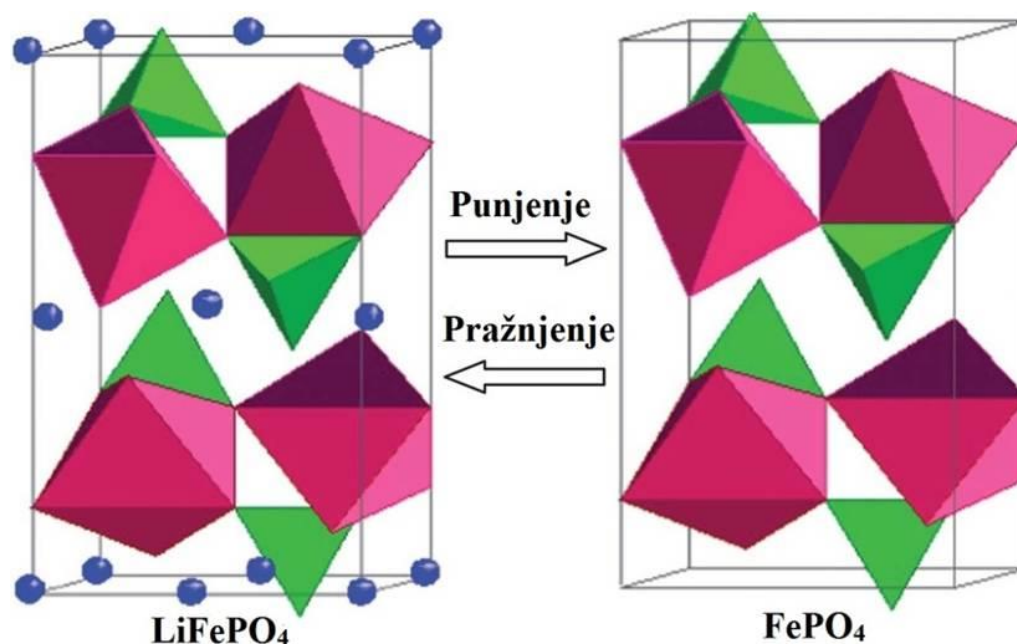
Prema teorijskim proračunima zauzetost mesta Li^+ jona Fe^{2+} jonima u olivinu na sobnoj temperaturi je oko 1-2 at.% [60]. Međutim, u realnim sistemima je taj procenat veći i može dostići vrednost od čak 7-8 at.%, kako je dobijeno u slučaju hidrotermalno sintetisanog litijum gvožđe fosfata [61]. Kako se difuzija litijuma odvija duž kanala i mala količina slučajno raspoređenih defekata će usloviti blokadu difuzionih puteva litijumovih jona i loše elektrohemijско ponašanje materijala. Pokazano je da dopiranje ovoga materijala niobijumom može dovesti do povoljnije preraspodele Fe^{2+} jona po M(1) položajima, kada se umesto slučajne raspodele po M(1) mestima dešava grupisanje Fe^{2+} jona u nekoliko lanaca duž b pravca, što umanjuje negativan efekat *anti site* defekta i omogućava efikasniju pokretljivost Li^+ jona tokom procesa interkalacije i deinterkalacije [62].



Slika 1.4. Difuzioni put Li kroz jediničnu ćeliju LiFePO_4 : (a) tri moguća pravca: A - $[010]$ pravac, B - $[001]$ pravac, C - $[101]$ pravac; (b) Kriva trajektorija duž $[010]$ pravca [58].

Hemijskom ili elektrohemijskom delitijacijom LiFePO_4 dobija se jedinjenje FePO_4 (slika 1.5) izostruktarno sa mineralom heterozitom koji je po sastavu $\text{Fe}_{0.65}\text{Mn}_{0.35}\text{PO}_4$ [46,63,64]. Položaji jona gvožđa i fosfora u FePO_4 ostaju isti kao u LiFePO_4 , ali dolazi do anizotropne promene parametara ćelije tako što se smanjuju parametri a i b a blago se povećava parametar c . Vrednosti parametara ćelije za heterozit FePO_4 su: $a \sim 9,8142(2) \text{ \AA}$; $b \sim 5,7893(2) \text{ \AA}$; $c \sim 4,7820(2) \text{ \AA}$ [64]. Razlike u vrednostima parametara ćelije za heterozit rezultuju smanjenjem zapremine

jedinične ćelije za 6,81 % i povećanjem gustine za 2,59 % u odnosu na jediničnu ćeliju LiFePO_4 faze [44].



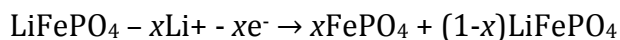
Slika 1.5. Stabilnost strukture olivina za vreme punjenja i pražnjenja [46].

Pored ortorombične forme izostrukturane sa olivinom (slika 1.5) FePO_4 se javlja i u trigonalnoj formi u kojoj je Fe tetraedarski koordinisan (FeO_4). Trigonalna forma FePO_4 sastoji se od mreže FeO_4 i PO_4 tetraedara. Svaki FeO_4 tetraedar deli četiri temena sa četiri PO_4 tetraedra, formirajući strukturu sličnu kvarcu [61,65]. Kristalna forma trigonalnog FePO_4 je elektrohemijski neaktivna pošto Fe(II) nije stabilan u tetraedarskoj koordinaciji [65,66]. Zbog toga je bitno da se izbegne formiranje trigonalnog FePO_4 prilikom sinteze olivina. Na nižim temperaturama se takođe javlja amorfni $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ koji je elektrohemijski aktivan u organskom i vodenom elektrolitu, međutim na višim temperaturama dolazi do dehidracije pri čemu nastaje elektrohemijski neaktivna trigonalna forma [19,45].

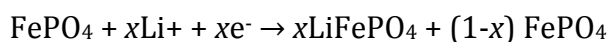
1.4.2. Elektrohemijske i morfološke osobine LiFePO_4

Litijum gvožđe fosfat u toku pražnjenja baterije može da deinterkalira jedan Li^+ jon po formulskoj jedinici, što odgovara oksidaciji Fe^{2+} u Fe^{3+} . Kao što je već rečeno ekstrakcijom litijumovih jona javlja se nova faza FePO_4 koja zadržava

gotovo istu strukturu (slika 1.5). U toku procesa punjenja Li^+ joni se ekstrahuju iz LiFePO_4 prema sledećoj reakciji:

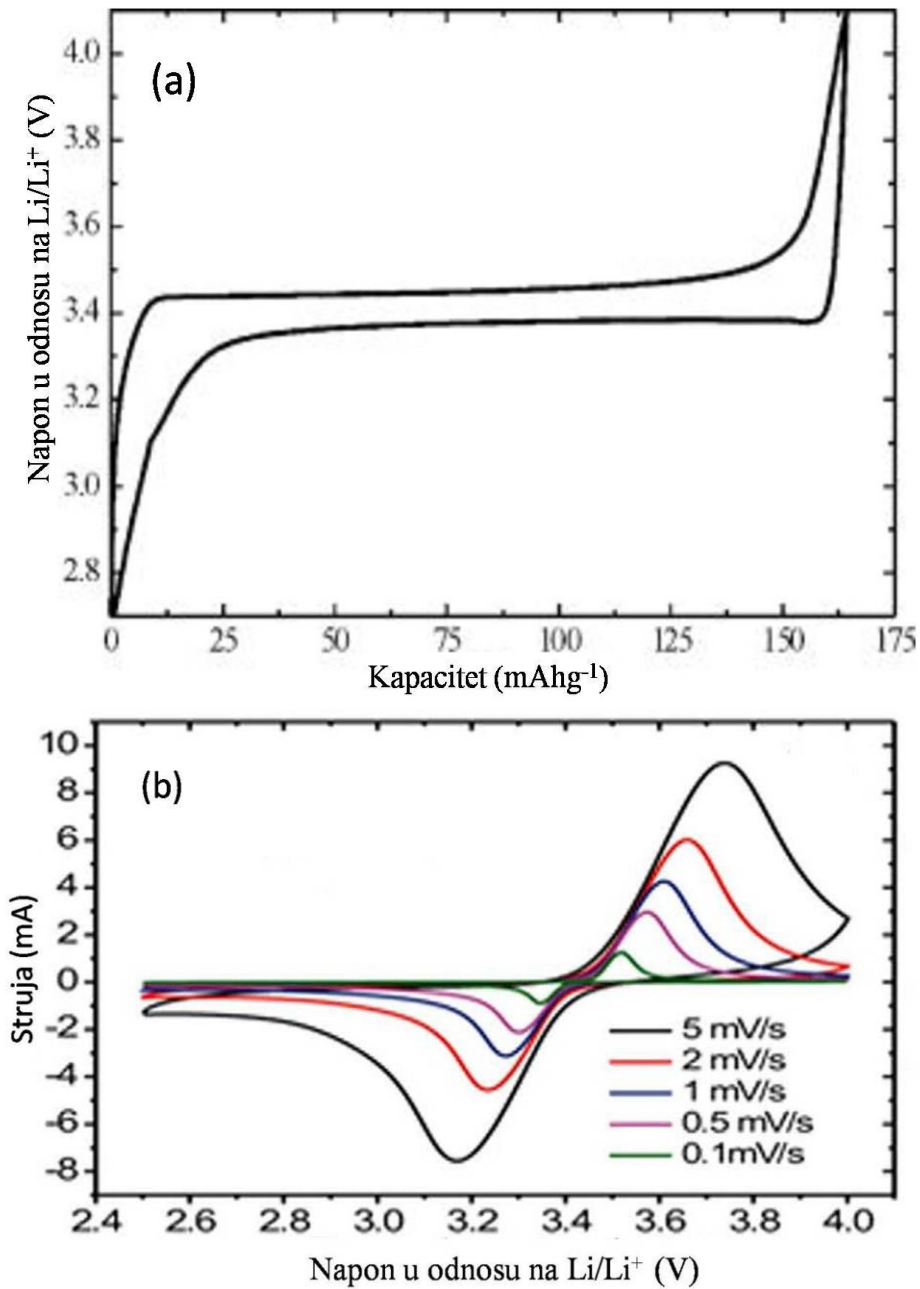


dok se u toku procesa pražnjenja dešava obrnut proces:



Potpuna ekstrakcija jednog jona litijuma po jediničnoj formuli daje kapacitet od 170 mAhg^{-1} . Prvi pokušaj da se deinterkalira Li je bio ograničen do $0,6 e^-$ po jediničnoj formuli usled ograničenog transporta jona i elektrona [3]. Krive punjenja i pražnjenja za kompozit LiFePO_4/C sintetisan sol-gel postupkom pri brzini struje od $0,2 \text{ C}$ su prikazane na slici 1.6 a [67]. Karakteristični ravni platoi punjenja i pražnjenja na potencijalu od $3,4 \text{ V}$ mogu se objasniti postojanjem $\text{LiFePO}_4 \leftrightarrow \text{FePO}_4$ fazne ravnoteže. Pošto su obe faze stabilne moguća je potpuna interkalacija i deinterkalacija Li^+ jona. Naponski plato punjenja se uvek nalazi na višem potencijalu u odnosu na naponski plato pražnjenja, što je uzrokovano različitim brzinama difuzije jona litijuma u LiFePO_4 i FePO_4 fazi [57]. Međutim sa povećanjem brzine punjenja i pražnjenja dužina naponskog platoa, odnosno kapacitet se smanjuje zbog slabe elektronske provodljivosti i spore difuzije litijumovih jona između LiFePO_4 i FePO_4 faza [64]. Na slici 1.6 b su prikazani ciklični voltamogrami pri različitim brzinama polarizacije elektrode za LiFePO_4/C sintetisan solvotermalnim postupkom [68]. Tipični voltamogram LiFePO_4 se sastoji od oksidacionog pika (oko $3,4 \text{ V}$) i redukcionog pika (oko $3,6 \text{ V}$) redoks para $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ koji odgovaraju reakcijama deinterkalacije i interkalacije jona litijuma u kristalnu strukturu LiFePO_4 . Sa povećanjem brzine polarizacije povećava se strujni odgovor i dolazi povećanja rastojanja između pikova.

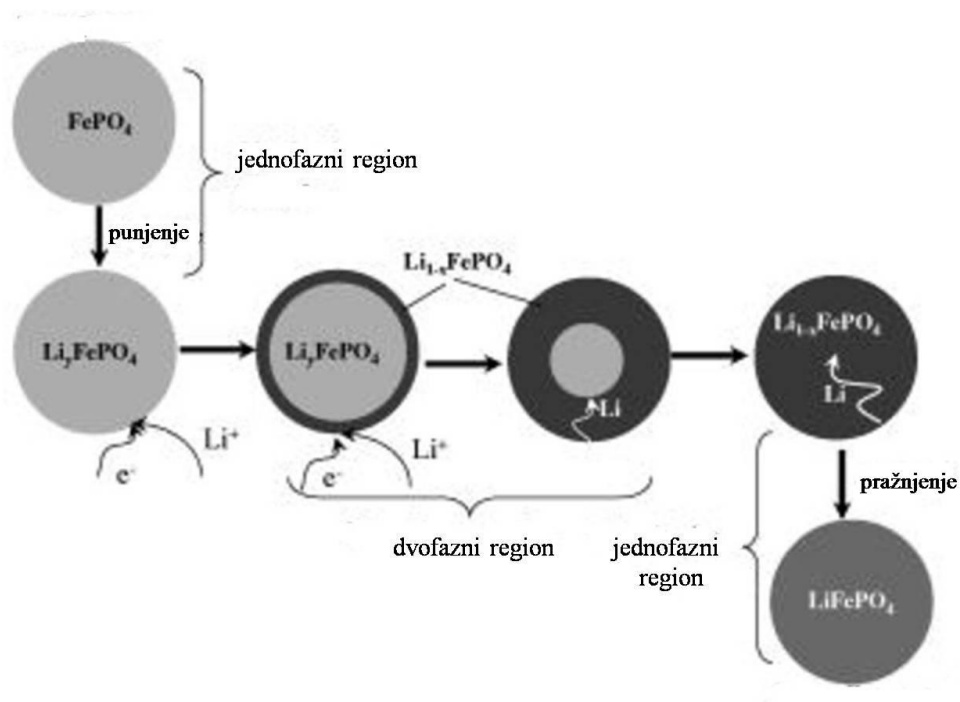
Da bi se objasnio mehanizam procesa interkalacije/deinterkalacije litijuma u toku punjenja i pražnjenja predloženi su različiti modeli mehanizma reakcije između LiFePO_4 i FePO_4 faza. U prvim elektrohemijskim istraživanjima Padhi i saradnici [3] su predložili model skupljanja jezgra (eng. shrinking core model).



Slika 1.6. (a) Krive punjenja i pražnjenja za kompozitni materijal LiFePO_4/C sintetisan sol-gel postupkom pri gustini struje od $0,2 \text{ C}$ [67], (b) Ciklični voltamogram LiFePO_4/C sintetisanog solvotermalnim postupkom pri različitim brzinama polarizacije [68].

Prema ovom modelu jezgro koje se sastoji od jedne faze obavijeno je ljuskom koja se sastoji od druge faze (slika 1.7). Ovaj model pretpostavlja da su čestice sferne i da je kompletna površina čestice aktivna tokom procesa interkalacije/deinterkalacije. Prilikom pražnjenja jon litijuma se kreće od površine čestice ka jezgru pri čemu se istovremeno pomera međufazna granica. Kako

reakcija napreduje površina reakcije se smanjuje tako da proces postaje difuziono ograničen. Pad kapaciteta se prema ovom modelu objašnjava time da nakon punjenja u centru velikih čestica deo LiFePO_4 ostaje „zarobljen“ pa je nedostupan za dalju ekstrakciju litijuma jer je okružen ljuskom koja se sastoji od FePO_4 faze. Međutim ovaj model ne uzima u obzir anizotropnu prirodu procesa difuzije litijuma. Iako su Srinivasan i saradnici [69] potvrdili model skupljanja jezgra merenjem kontinualne devijacije napona otvorenog kola od 3,45 V na početku i na kraju pražnjenja, kasniji eksperimenti izvedeni tehnikom visokorezolucione transmisionne elektronske mikroskopije (HRTEM) i visokorezolucione elektronske apsorpcione spektroskopije (HREELS) su osporili validnost ovog modela [70].

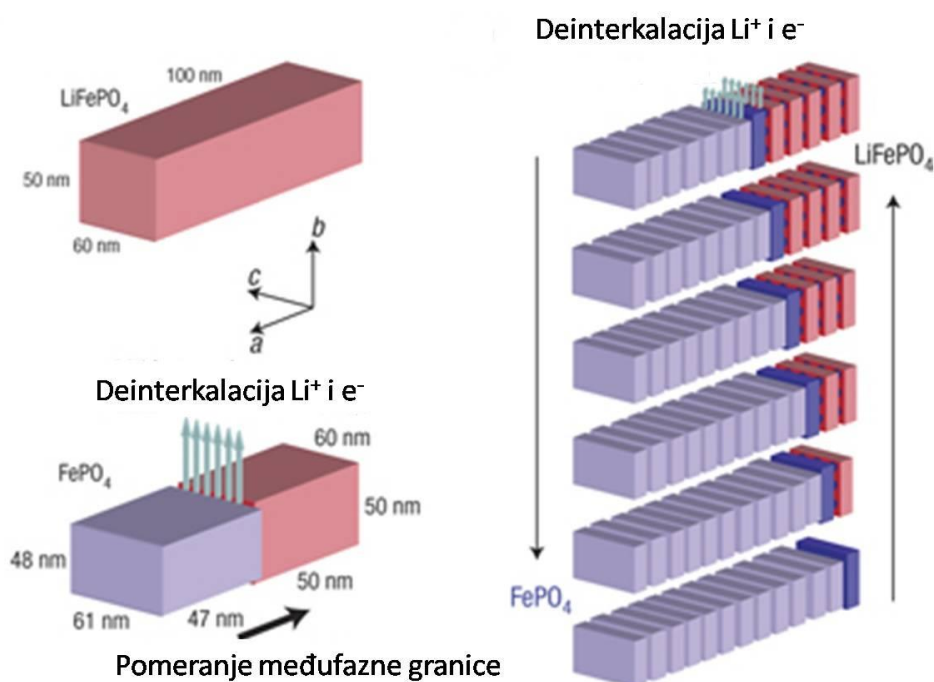


Slika 1. 7. Šematski prikaz modela skupljanja jezgra [69].

Laffont i saradnici [70] su predložili novi model skupljanja jezgra uzimajući u obzir jednodimenzionalni transport litijuma u pravcu b -ose. U toku procesa punjenja, prema ovom modelu, joni litijuma se kreću od centra čestice ka površini, dok se u toku pražnjenja joni litijuma kreću od površine ka centru čestice. Kao rezultat u centru čestice se uvek nalazi FePO_4 faza koja je obavijena ljuskom koja se sastoji od LiFePO_4 faze. Ograničenje modela skupljanja jezgra kao i njegove

unapređene verzije je u tome što daju suviše uprošćenu sliku procesa interkalacije/deinterkalacije i ne uzimaju u obzir anizotropnu prirodu procesa migracije jona i elektrona u LiFePO_4 koja proizilazi iz ograničenja vezanih za samu strukturu olivina.

Domino kaskadni model koji su razvili Delmas i saradnici [71] uzima u obzir strukturalna ograničenja kao i uticaj reakcione međupovršine. Proces interkalacije i deinterkalacije litijuma prema ovom modelu predstavlja se kao transferzalni talas koji je posledica smanjenja elastične energije uzrokovane strukturnim naprezanjem na međupovršini između faza. Talas se kreće kroz ceo kristal u pravcu a -ose dok se joni litijuma kreću u pravcu b -ose (slika 1.8.[71]). Međufazna granica obezbeđuje dobru provodljivost jona litijuma i elektrona. Prema ovom modelu brzina kretanja međufazne granice je velika tako da nanometarska međupovršina između jednofaznih oblasti ne sadrži čvrsti rastvor Li_xFePO_4 već samo krajnje članove LiFePO_4 i FePO_4 .



Slika 1.8. Šematski prikaz domino kaskadnog modela deinterkalacije litijuma iz LiFePO_4 kristalita [71].

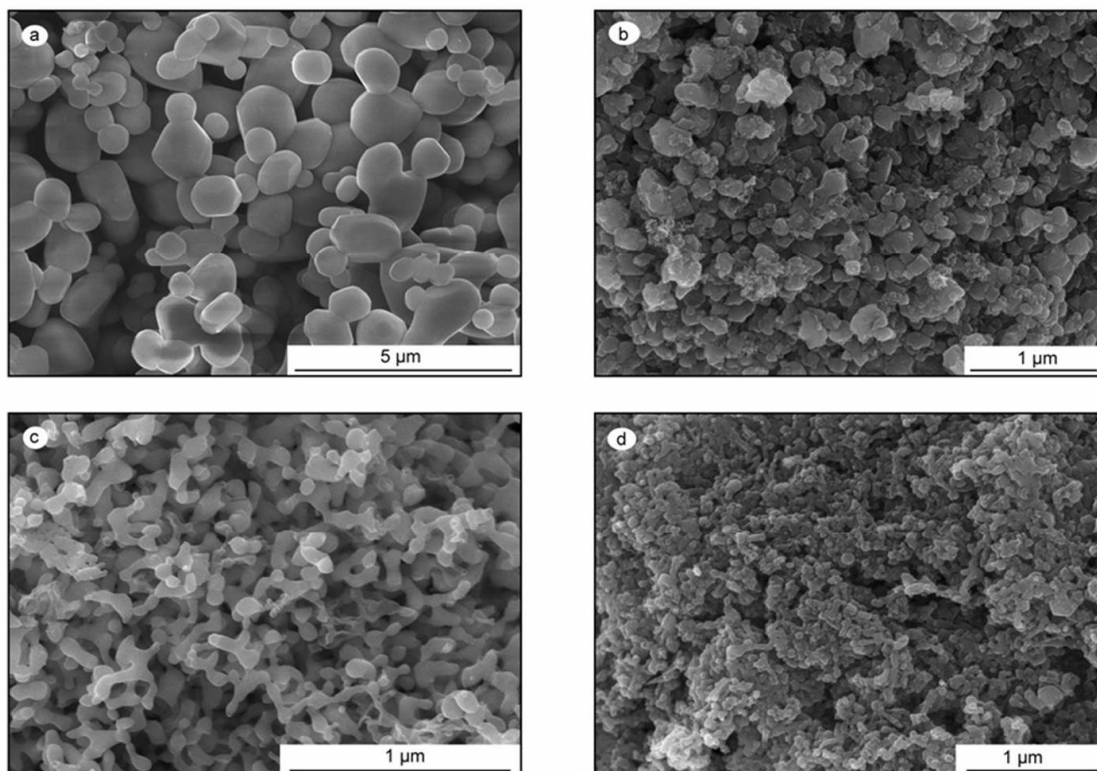
Iako svi prikazani modeli mehanizma procesa interkalacije/deinterkalacije imaju nedostatke, postoji saglasnost da se joni Li^+ kreću duž kanala u pravcu b -ose na međufaznoj granici između LiFePO_4 i FePO_4 . Teoretski izračunati difuzioni koeficijenti litijuma su visoki i iznose 10^{-8} (za LiFePO_4) i 10^{-7} (za FePO_4) cm^2s^{-1} , međutim jednodimenzionalni kanali kojima se kreću joni litijuma su podložni blokadi pa su jonski koeficijenti u LiFePO_4 niži od teorijske vrednosti. Zbog toga je izuzetno važno da se izbegne formiranje nečistoća prilikom sinteze materijala. Xie i saradnici [72] su impedansnom spektroskopijom izmerili vrednosti difuzionog koeficijenta litijuma u opsegu 10^{-14} do 10^{-12} cm^2s^{-1} .

Pored niske vrednosti difuzionog koeficijenta glavni problem za postizanje teorijskog kapaciteta olivina LiFePO_4 je njegova niska elektronska provodljivost (10^{-9} Scm^{-1} [47]) što dovodi do gubitka kapaciteta i nemogućnosti podnošenja visokih struja tokom procesa punjenja i pražnjenja. Za prevazilaženje ovih ograničenja i poboljšanje elektrodnih performansi LiFePO_4 katodnog materijala u literaturi su predložena tri glavna pristupa: dopiranje viševalentnim katjonima, prevlačenje LiFePO_4 čestica ugljenikom ili nekim drugim provodnim materijalom i smanjenje veličina čestica i regulacija njihove morfologije.

Jedan od načina za poboljšanje provodljivosti LiFePO_4 je dopiranje viševalentnim jonima. Povećanje provodljivosti za osam redova veličine pokazali su Chung i saradnici [47] kada su dopirali LiFePO_4 malim količinama nekih viševalentnih katjona (Mg^{2+} , Al^{3+} , Zr^{4+} , Nb^{5+}). Ovako dobijeni materijali imaju kapacitet blizak teorijskom pri niskim brzinama cikliranja, i zadržavaju oko 50% kapaciteta pri brzini cikliranja od 10 C. Veliki broj katjona kao što su V^{5+} [73,74], Ti^{4+} [75], Mn^{2+} [76], Ni^{2+} [77], Cr^{3+} [78], Al^{3+} [79], Nb^{5+} [80], Zn^{2+} [81], Mg^{2+} [82], Cu^+ [83], Pt^{2+} [84] su korišćeni u cilju povećanja provodljivosti i kinetike interkalacije litijuma. Međutim uticaj dopiranja na povećanje elektronske provodljivosti je doveden u pitanje kad je utvrđeno postojanje provodnog filma na površini čestica koji potiče od ugljenika ili Fe_2P [85]. Nakon toga Islam i saradnici [58] su teorijskim proračunima utvrdili da je ugradnja dvovalentnih (Mg, Mn, Co), trovalentnih (Al, Ga, Y), četvorovalentnih (Zr, Ti) i petovalentnih (Nb, Ta) katjona u kristalnu rešetku LiFePO_4 na pozicije Li i Fe energetski nepovoljna. Dakle

katjonsko dopiranje nije tako efikasno za povećanje provodljivosti kao prevlačenje ugljenikom posebno ako se uzme u obzir visoka cena dopanata.

Prevlačenje ugljenikom je jedan od najefikasnijih načina za poboljšanje elektronske provodljivosti, a samim tim i specifičnog kapaciteta i ciklične stabilnosti LiFePO_4 katodnog materijala. Prevlačenje čestica LiFePO_4 ugljenikom može se postići mešanjem aktivnog materijala sa nekim izvorom ugljenika kao što je ugljениčno crno, međutim bolji rezultati se postižu dodatkom neke organske komponente (glukoza [86,87], saharoza [88], malonska kiselina [89], adipinska kiselina [90], oksalna kiselina [91] i dr.) smeši prekursora u toku sinteze kada se ona termolizom razgrađuje do ugljenika. Elektrohemijske osobine *in situ* dobijenog kompozitnog materijala veoma zavise od kvaliteta ugljениčnog sloja, koji treba da je male debljine (reda veličine nekoliko nanometara [92]) i uniformno raspoređen po površini čestice kako bi Li^+ joni i elektroni mogli da prođu kroz sloj [93]. Optimalna količina ugljenika u kompozitnom materijalu je 5-10 tž.% [94]. Međutim ukoliko je količina ugljenika suviše velika može doći do stvaranja nečistoća u obliku Fe_2P [95], kao i do smanjenja volumetrijske gustine energije [96]. Poželjno je da ugljenik bude u formi grafita jer se tada postižu bolji rezultati nego sa amorfnim ugljenikom [97,98]. Pored povećanja provodljivosti ugljenik dobijen u toku sinteze može da se ponaša kao redukciono sredstvo sprečavajući oksidaciju Fe^{2+} u Fe^{3+} prilikom odgrevanja materijala na visokim temperaturama [99]. Primećeno je da prevlačenje ugljenikom utiče i na veličinu čestica efektivno smanjujući njihov rast na visokim temperaturama prilikom sinteze materijala. Na slici 1.9. su prikazane čestice LiFePO_4 i LiFePO_4/C kompozita dobijene sol-gel metodom, u prisustvu limunske kiseline kao izvora ugljenika [100]. Veličina čestica za prah LiFePO_4 bez ugljenika je 1 μm , dok se sa povećanjem količine ugljenika od 2,3; 4,5 i 15 tž.%, veličina čestica smanjuje na 92, 71 i 44 nm. Kapacitet pražnjenja za LiFePO_4 bez ugljenika iznosi samo 18 mAhg^{-1} pri brzini od 0,1 C, dok prah $\text{LiFePO}_4/4,5\%\text{C}$ ima visok kapacitet od 162 mAhg^{-1} koji se održava i nakon sto ciklusa.



Slika 1.9. SEM fotografije LiFePO_4 prahova sa (a) 0 %, (b) 2,3 %, (c) 4,5 % i (d) 15 % ugljenika sintetisane sol-gel metodom [100].

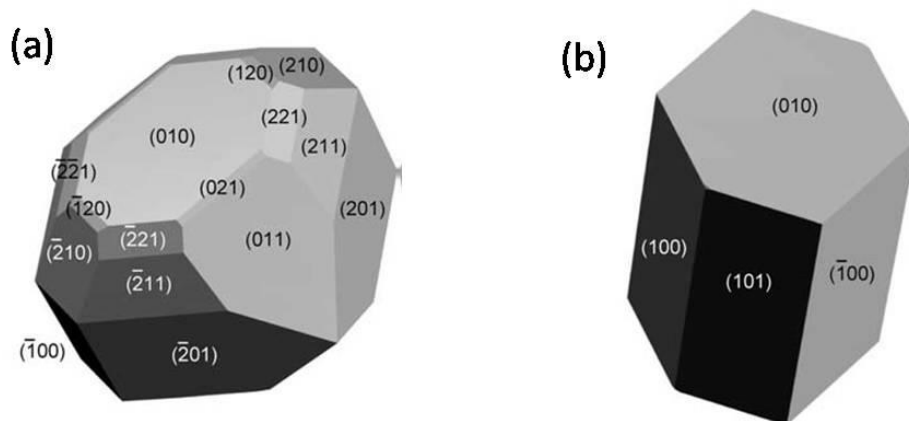
Smanjenje veličine čestica do nanometarskih dimenzija prvi je predložio Goodenough [3] kao jedan od efektivnih metoda za rešenje kinetičkog problema LiFePO_4 . Materijali nanometarskih dimenzija mogu da obezbede kratak put za migraciju Li^+ jona kao i elektrona u poređenju sa mikronskim česticama i na taj način da utiču na poboljšanje elektrohemijskih osobina. Pored toga nanočestice obezbeđuju veću kontaktnu površinu između materijala i elektrolita i mogu bolje da podnesu veće promene zapremine koje su povezane sa širenjem i skupljanjem koje se dešava u toku interkalacije i deinterkalacije litijumovih jona što značajno produžava vek trajanja baterije. Gaberšček i saradnici [101] su na osnovu upoređivanja literaturnih podataka došli do zaključka da smanjenje veličine čestica do nanometarskih dimenzija efektivno utiče na poboljšanje elektrohemijskih osobina LiFePO_4 materijala.

Međutim, porast specifičnog kapaciteta do kojeg dolazi prilikom smanjenja veličine čestica do nanometarskih dimenzija možda nije dovoljan da se prevaziđu nedostaci nanometarskih materijala. Glavni nedostatak nanočestica u poređenju sa česticama mikrometarskih dimenzija je skup proces sinteze nanomaterijala. Pored toga velika specifična površina nanočestica može dovesti do neželjenih reakcija između elektrode i elektrolita dovodeći do samopražnjenja, lošeg cikliranja i kratkog života baterije. Na osnovu svega navedenog je zaključeno da je optimalna veličina čestica za LiFePO_4 katodu u opsegu od 150 do 300 nm [102,103].

U slučaju LiFePO_4 pored smanjenja veličine čestica na poboljšanje elektrohemijskih osobina utiče i oblik čestica zbog mogućnosti skraćanja difuzionog puta litijuma koji se odvija kroz jednodimenzionalne kanale. Morfologija kristala se posredno može predvideti na osnovu površinskih energija i energija vezivanja. Fisher i Islam [59] su koristili atomističke modele kako bi ispitali površinsku strukturu i morfologiju kristala. Postoje dve metode za predviđanje morfologije kristala na osnovu njegove kristalne strukture i površinske energije.

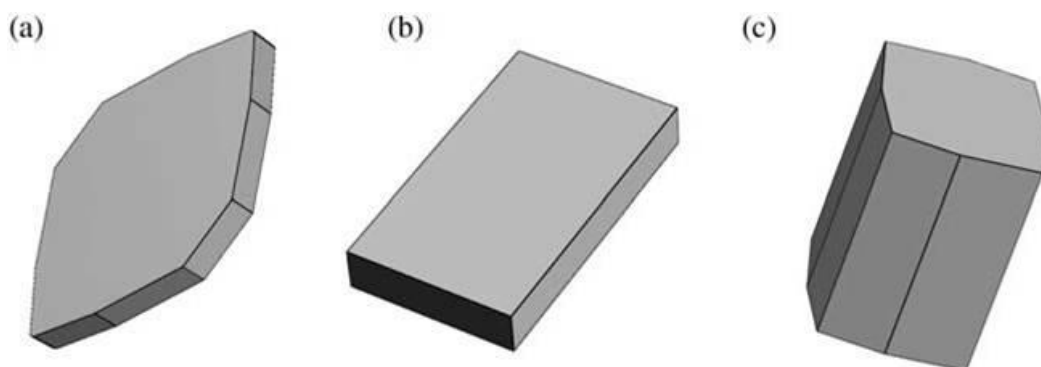
Prema prvom metodu kad je kristal u ravnoteži sa svojom okolinom, njegova ukupna površinska energija mora biti minimalna. Morfologija kristala dobijena na ovaj način naziva se ravnotežna morfologija (slika 1.10 a). Drugi metod uzima u obzir kinetičke faktore koji utiču na rast kristala. Ako se pretpostavi da kristal raste po mehanizmu sloj po sloj onda je njegova energija vezivanja (definisana kao energija po formulskoj jedinici koja se oslobađa kada se novi sloj dubine d_{hkl} poveže na kristalnu ravan) proporcionalna brzini rasta kristala. Morfologija kristala dobijena na ovaj način naziva se morfologija rasta (slika 1.10 b). Na slici 1.10 su prikazane ravnotežna morfologija i morfologija rasta. Ravnotežni oblik kristala je zaobljen sa najviše eksponiranim ravnima $\{010\}$, $\{201\}$, $\{011\}$ i $\{100\}$. Za nanočestične kristale, gde je preuređivanje kristala moguće u svim fazama rasta kristala može se očekivati morfologija slična ravnotežnoj. Na slici 1.10 b je prikazana morfologija rasta koja je ograničena $\{010\}$, $\{100\}$ i $\{101\}$ kristalnim ravnima. Oblik kristala je anizotropan u obliku izdužene heksagonalne

prizme. Očekivano je da ove eksponirane ravni značajno utiču na elektrohemijske i površinske osobine materijala.



Slika 1.10. Teorijske morfologije kristala LiFePO_4 (a) ravnotežna morfologija (b) morfologija rasta [59].

U literaturi je pokazano da različite tehnike i uslovi sinteze mogu uticati na dobijanje čestica LiFePO_4 praha različitog oblika i veličine. Neke od ovih morfologija su šematski prikazane na slici 1.11 [59]. Kristali u obliku heksagonalnih pločica su dobijeni postupkom hidrotermalne sinteze [104]. Na osnovu transmisionne elektronske mikroskopije primećeno je da je najviše eksponirana ravan ovih čestica normalna na kristalografsku b -osu, dok je najduža ravan paralelna kristalografskoj c -osi. Ellis i saradnici [105] su hidrotermalnim procesiranjem sintetisali uniformne pločaste čestice sa dominantnim (010)



Slika 1.11. Šematski prikaz različitih morfologija kristala LiFePO_4 dobijenih različitim načinima sinteze (a) heksagonalna pločica, (b) pravougaona prizma, (c) blok oblik [59].

ravnima. Primetili su da je promenom temperature i koncentracije rastvora moguće podešavati veličinu čestica od nanometarskih do mikrometarskih dimenzija. Veća izloženost (010) ravni poboljšava elektrohemijsku aktivnost materijala s obzirom da je normalna na pravac kretanja litijumovih jona. Smanjenjem debljine pločastih čestica duž [010] pravca smanjuje se put litijumovih jona i na taj način se poboljšavaju elektrohemijske osobine materijala.

U praksi rast kristala može biti kontrolisan različitim spoljašnjim faktorima kao što su temperatura, efekat rastvarača i molekuli adsorbovani na površini. U narednom poglavlju će biti prikazane različite metode sinteze LiFePO_4 materijala, kao i morfologije koje se dobijaju različitim eksperimentalnim tehnikama.

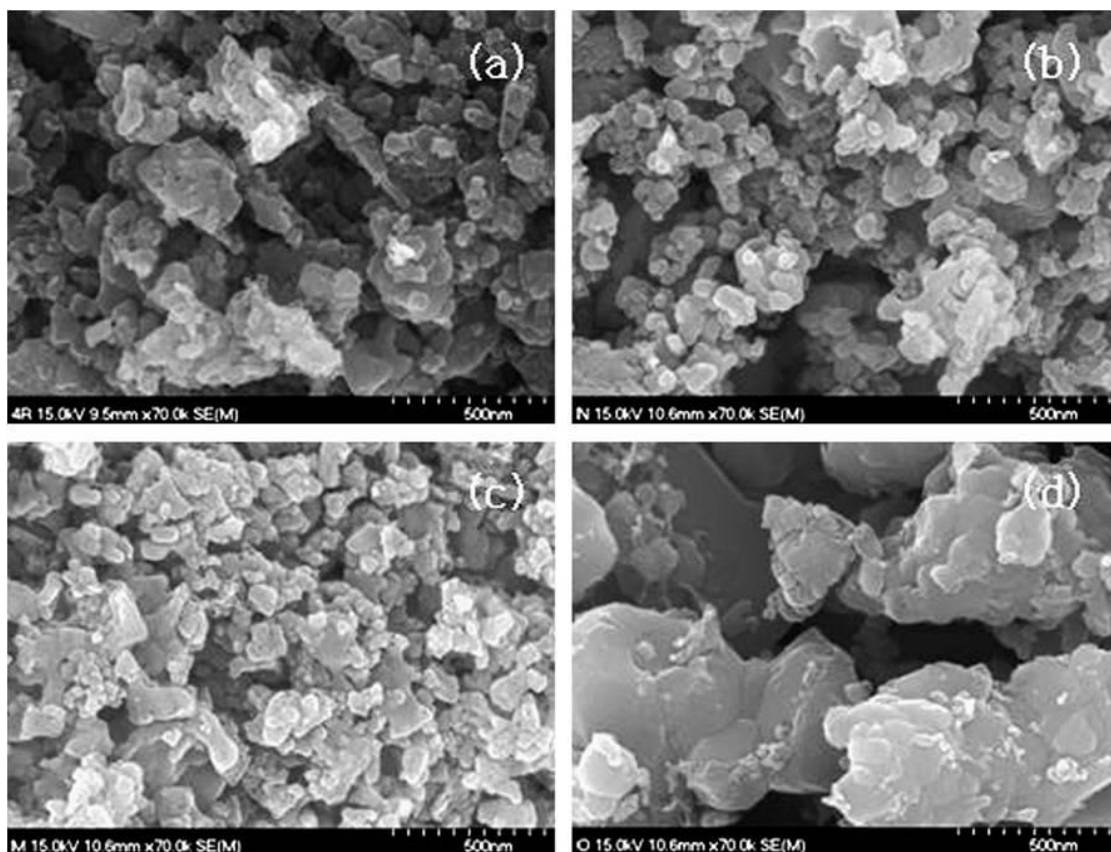
1.4.3. Uticaj sinteze na morfološke i elektrohemijske osobine katodnog materijala LiFePO_4

Način sinteze katodnog materijala utiče na njegovu faznu čistoću, kristaliničnost, morfologiju i veličinu čestica kao i elektrohemijske osobine. Glavna prepreka za dobijanje materijala LiFePO_4 koji ima dobre elektrohemijske osobine jeste njegova veoma niska elektronska provodljivost. Da bi se prevazišlo ovo ograničenje potrebno je povećati provodljivost materijala dodavanjem nekog provodnog aditiva npr. ugljenika ili kontrolisati morfologiju i veličinu čestica. Oba ova pristupa moguće je primeniti optimizacijom postupka sinteze. Uspešan način sinteze i optimizacija samog procesa sinteze je zbog toga od ključnog značaja za dobijanje materijala visokih performansi. Još otkako je Padhi [3] pokazao da se LiFePO_4 može koristiti kao katodni materijal ispitani su različiti načini sinteze kako bi se dobio materijal što boljih karakteristika. Ovde će biti opisani neki od najčešće korišćenih načina sinteze LiFePO_4 , kao i načini sinteze koji su korišćeni u okviru ove doktorske teze.

Sinteza pomoću reakcije u čvrstom stanju

Tradicionalan način pripremanja LiFePO_4 je reakcija u čvrstoj fazi. To je tehnika koja se zasniva na upotrebi ekstremnih uslova visoke temperature i

pritisaka i najčešće se koristi za proizvodnju keramičkih materijala. Metoda je jednostavna i lako se može primeniti za proizvodnju velikih količina materijala koji su potrebni za industrijsku primenu. Glavni nedostatak ovog načina sinteze su teškoće pri kontrolisanju rasta zrna, čistoće i stehiometrije faza. Kao izvori jona litijuma u ovoj sintezi se koriste LiF, Li₂CO₃, LiOH•H₂O, CH₃COOLi, kao izvori jona gvožđa koriste se dvovalentni prekursori FeC₂O₄•2H₂O, Fe(CH₃COO₂)₂, a kao izvori jona fosfora NH₄H₂PO₄ i (NH₄)₂HPO₄ [44,45,106–109]. Termički tretman se izvodi u nekoliko koraka i zahteva utrošak velike količine energije i vremena, kao i upotrebu inertne ili blago redukcionne atmosfere jer se dvovalentni jon gvožđa lako oksiduje. Sinteza LiFePO₄ reakcijom u čvrstoj fazi obično počinje mešanjem prekursora mlevenjem ili drugim tehnikama. Pomešani prekursori se presuju u tablete, a zatim odgrevaju na visokim temperaturama. Iako je jednostepeni korak termičkog tretmana uobičajen, mnogo češće se pripremljena čvrsta smeša termički tretira u dva koraka: u prvom koraku termički tretman se vrši na temperaturama od 250-350 °C, pri čemu dolazi do dekompozicije prekursora i izdvajanja gasova; u drugom koraku se tretman odigrava na znatno višim temperaturama od 600-800 °C [54]. Temperatura i dužina trajanja termičkog tretmana imaju veliki uticaj na strukturu, veličinu i rast čestica kao i na elektrohemijske osobine dobijenog LiFePO₄ praha [45,108–111]. Kang i saradnici [112] su sintetisali LiFePO₄ koristeći kao polazne reaktante Li₂CO₃, FeC₂O₄•2H₂O i NH₄H₂PO₄. Stehiometrijska smeša reaktanata je mlevena nekoliko sati a zatim termički tretirana tri sata na temperaturama od 550, 600, 650 i 700 °C u inertnoj atmosferi azota. Na slici 1.12 su prikazane morfologije prahova LiFePO₄ sintetisanih pomoću reakcije u čvrstoj fazi na različitim temperaturama. Prahovi sintetisani na 550, 600 i 650 °C sastoje se od neuniformnih čestica veličine 100-400 nm (slika 10.12 a-c), dok su čestice praha sintetisanog na 700 °C sinterovane i značajno većih dimenzija (slika 10.12 d). Galvanostatskim cikliranjem pri gustini struje od 0,1 mAcm⁻² pokazano je da prah sintetisan na 600 °C ima kapacitet pražnjenja od 140 mAhg⁻¹, dok ostali prahovi pokazuju nešto niže kapacitete.

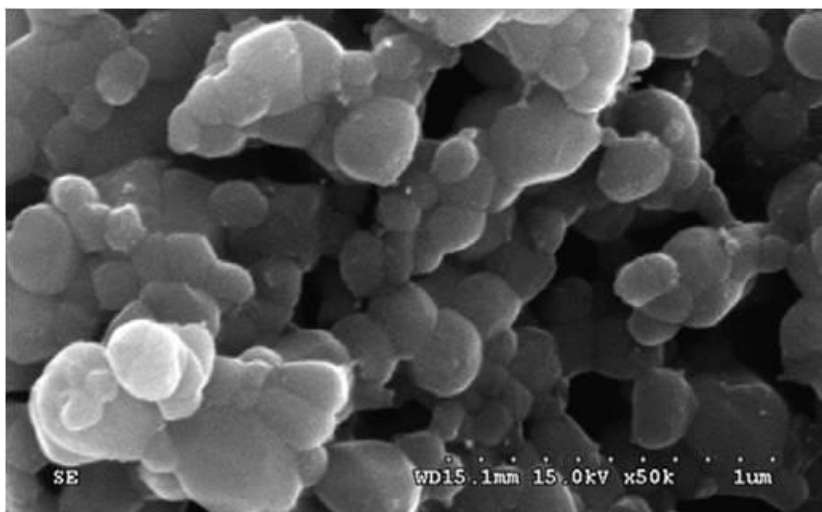


1.12. SEM fotografije prahova LiFePO_4 sintetisanih pomoću reakcije u čvrstom stanju i termički tretiranih na 550 (a) 600 (b), 650 (c) i 700 °C (d) [112].

Mehanohemijaska sinteza

Mehanohemijaska sinteza je bazirana je na povećanju hemijske reaktivnosti smeše prekursorskih materijala pod uticajem energije mlevenja. Glavni razlog za povećanje reaktivnosti je povećanje specifične površine odigravanja reakcije [113]. Mehanohemijaskom sintezom dobijaju se prahovi sa relativno malom veličinom čestica i velikom specifičnom površinom. Glavni nedostaci ovog načina sinteze su formiranje nečistoća koje potiču od kuglica i posuda u kojima se vrši mlevenje, kao i povećanje temperature u toku procesa mlevenja koje dovodi do pojave nečistoća. Prilikom sinteze praha LiFePO_4 ovo povećanje temperature utiče na dekompoziciju prekursora, ali nije dovoljno za dobijanje kristalnog olivina, pa je potreban i dodatni tretman na visokim temperaturama [106]. Zbog toga se mehanohemijaska aktivacija uglavnom koristi kao korak koji prethodi klasičnoj sintezi u čvrstom stanju. Primenom mehanohemijaska aktivacije vreme termičkog tretmana se može

značajno smanjiti, ali kraće vreme tretmana obično znači dužu mehanohemijску aktivaciju [106,112,114]. Tipična procedura počinje aktivacijom smeše prekursora mlevenjem u planetarnim ili vibracionim mlinovima u vremenskom intervalu od 3-15 sati, zavisno od željene veličine čestica. Mlevenje se vrši u vazduhu ili u inertnoj atmosferi [114–116]. Mehanohemijски aktivirana smeša se zatim presuje i tretira na temperaturama od 600-900 °C u inertnoj, blago redukcionoj atmosferi ili u vakuumu [115–118]. Na slici 1.13. je prikazana morfologija praha LiFePO_4 dobijenog mlevenjem u planetarnom mlinu 3 sata, a zatim termički tretiranog 10 sati na 700 °C u atmosferi Ar +5 tž.% H_2 [115]. Prah se sastoji od neuniformnih, aglomerisanih čestica veličine 100-500 nm i pokazuje kapacitet pražnjenja od 110 mAhg^{-1} pri brzini struje od 0,2 C.

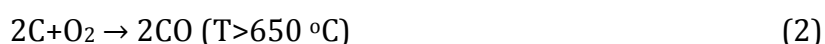


Slika 1.13. SEM fotografija praha LiFePO_4 sintetisanog mehanohemijskom sintezom [115].

Karbotermijska redukcija

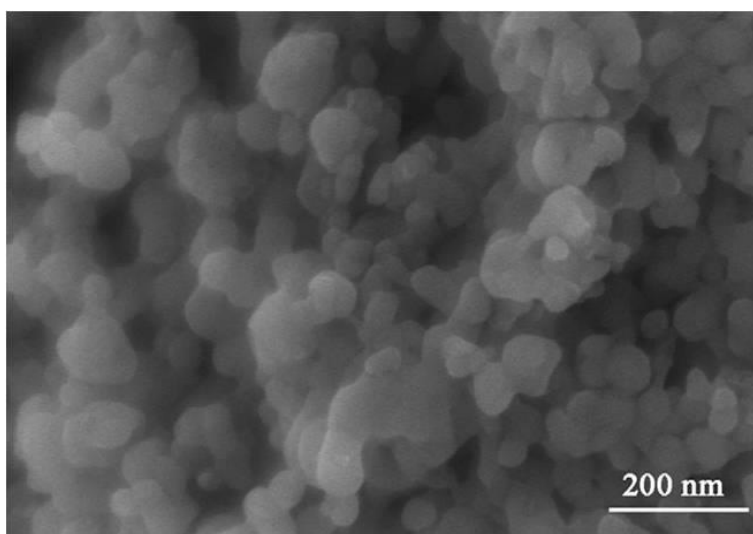
U obe prethodno opisane sinteze neophodno je korišćenje dvovalentnih prekursora gvožđa prilikom sinteze LiFePO_4 . Ukoliko se čvrstoj smeši doda neki izvor ugljenika (ugljenično crno, grafit ili neka organska jedinjenja), moguće je koristiti i trovalentna jedinjenja gvožđa koja su obično jeftinija i stabilnija, bez bojazni od pojave nečistoća u na taj način sintetisanom materijalu. Moguće je i sniziti temperaturu termičkog tretmana ukoliko se koriste polimeri kao izvori ugljenika, samo što u tom slučaju dolazi do pirolitičke degradacije, a ne

karbotermijske redukcije. Karbotermijska redukcija je metoda u kojoj dolazi do reakcije redukcije na visokim temperaturama, pri čemu se kao redukciono sredstvo koriste različiti izvori ugljenika. Grafit, ugljenično crno i pirolizovane organske supstance se najčešće koriste kao redukciona sredstva. Karbotermijska redukcija je visoko endotermna reakcija te stoga količina energije koja se isporučuje sistemu mora biti dovoljno visoka kako bi se reakcija odigrala [119]. Osim toga, budući da je ugljenik koji se dodaje sistemu u čvrstom stanju, važno je da su svi prekursori/reaktanti u kontaktu u toku reakcije. Mehanizam i brzina reakcije su usko povezani sa veličinom čestica reaktanata, vrstom upotrebljenog redukcionog sredstva, uslovima mešanja reaktanata, brzinama difuzije reaktanata, koncentracijom gasova i nečistoćama u okolini [120]. Svojstva dobijenih prahova zavise od uslova procesiranja, kao što su temperatura, pritisak, vrsta prekursora i redukcionih sredstava. Prednost ovog načina sinteze je mogućnost korišćenja trovalentnih jedinjenja gvožđa, kao i mogućnost kontrole morfologije čestica i prevlačenje LiFePO_4 ugljenikom. Istraživanja pokazuju da je u odnosu na druge sinteze koje polaze iz čvrstih reaktanata, karbotermijska redukcija energetski efikasan pristup koji daje prahove ujednačene morfologije i visokog kapaciteta [120–122]. Tipičan postupak uključuje dva glavna koraka: mešanje stehiometrijske količine prekursora i redukcionog sredstva mlevenjem 2-4 sata, a zatim odgrevanje smeše na temperaturama između 550 i 850 °C u toku 8-10 sati, u inertnoj atmosferi argona ili azota. Generalno nije potrebno koristiti odgrevanje u dva koraka kao u klasičnoj sintezi pomoću reakcije u čvrstom stanju. U toku termičkog tretmana dešavaju se sledeće reakcije oksidacije ugljenika, koje mogu da redukuju Fe(III) u Fe(II):



Promena zapremine i entropije u toku reakcije 1 su zanemarljive i reakcija proizvodi manje redukcionu atmosferu. Međutim reakcija 2 se odvija na temperaturama višim od 650 °C, što rezultira jačim redukcionim uslovima nego u toku reakcije 1, sa značajnim povećanjem zapremine i entropije. Na slici 1.14. je

prikazana morfologija praha dobijenog karbotermijskom redukcijom polazeći od reaktanata $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, Li_2CO_3 i skroba [123]. Prekursor je termički tretiran na temperaturi od 600 °C, 10 sati u inertnoj atmosferi. Čestice praha su zaobljene sa glatkim površinama veličine 60 do 120 nm. Ovaj materijal pokazuje izuzetno dobro elektrohemijsko ponašanje sa kapacitetom pražnjenja od 160 mAhg^{-1} pri brzini struje od 0,2 C, zadržavajući čak 60 % kapaciteta pri veoma velikim brzinama struje od 20 C.

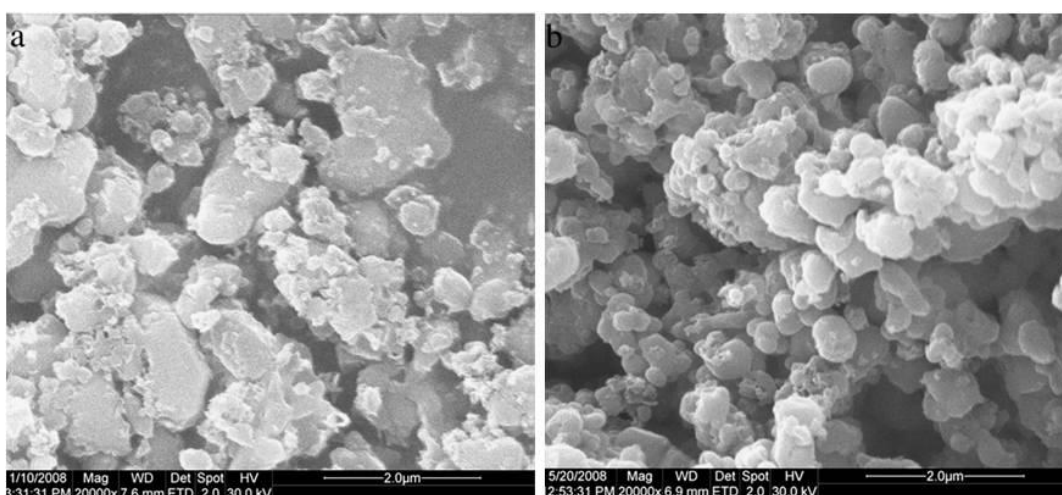


Slika 1.14. SEM fotografija praha LiFePO_4/C sintetisanog karbotermijskom redukcijom [123].

Sinteza u mikrotalasnom polju

Mikrotalasno procesiranje je još jedan jednostavan i koristan postupak za proizvodnju LiFePO_4 prahova [124–129]. Za razliku od drugih metoda sinteze u čvrstoj fazi, zagrevanje mikrotalasnim poljem je proces koji se dešava na molekularnom nivou, koji omogućava volumetrijsko zagrevanje materijala apsorpcijom mikrotalasne energije. Zbog toga je neophodno da bar jedna od komponenti polazne smeše bude apsorber mikrotalasnog zračenja. Prilikom sinteze u mikrotalasnom polju, toplota se generiše neposredno unutar materijala. Uzrok je u promeni polarizacije koju aktivira kretanje naelektrisanja u mikrotalasnom polju. Brzina grejanja je kontrolisana snagom primenjenih mikrotalasa i prenos toplote se dešava kroz površinu materijala. Sinteza u mikrotalasnom polju je niskotemperaturni proces koji omogućava ujednačeno

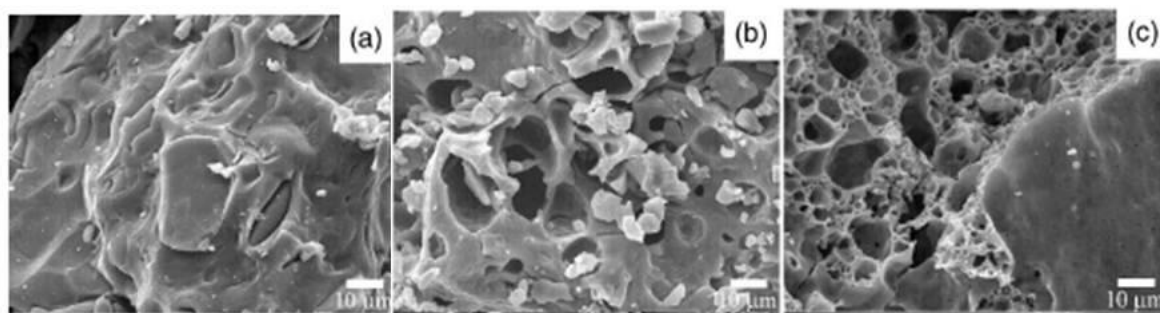
selektivno zagrevanje, kratko vreme trajanja (2-20 min), smanjenu potrošnju energije i nisku cenu [102,125–132]. Da bi se osiguralo efikasno generisanje toplotne energije u toku sinteze u mikrotalasnom polju obično se u polaznu smešu dodaje ugljenik koji je efikasan apsorber mikrotalasnog zračenja. Pored ugljenika mogu se koristiti i drugi materijali kao što su gvožđe, glukoza i ćelije kvasca [133,134]. Kada se koristi ugljenični materijal kao mikrotalasni apsorber, sinteza LiFePO_4 prahova se može izvoditi u vazduhu zbog sposobnosti ugljenika da obezbedi redukcionu atmosferu pri čemu se sprečava oksidacija Fe(II) i mogućnost nastajanja Fe(III) nečistoća. Na taj način se znatno smanjuju troškovi sinteze [135]. Vreme trajanja mikrotalasnog grejanja je važno za kontrolisanje veličine čestica i elektrohemijskih osobina prahova. Tipično, duže vreme grejanja uzrokuje nastanak većih čestica, što za posledicu daje niži difuzioni koeficijent litijuma, a time i veći gubitak kapaciteta. Pored povećanja veličine čestica mogu se javiti i nečistoće kao što su Fe_2P prilikom produženja trajanja mikrotalasnog tretmana. Kada je vreme grejanja prekratko, može se dobiti LiFePO_4 koji nije dobro iskristalisao što dovodi do smanjenja kapaciteta pražnjenja. Direktnim upoređivanjem morfologije prahova LiFePO_4 sintetisanih mikrotalasnim procesiranjem i reakcijom u čvrstoj fazi (slika 1.15) može se videti da prah dobijen mikrotalasnim procesiranjem ima manju prosečnu veličinu čestica i uniformniju raspodelu veličina čestica [134].



Slika 1.15. SEM fotografije prahova LiFePO_4 sintetisanih na dva različita načina: (a) reakcijom u čvrstoj fazi i (b) mikrotalasnim procesiranjem [134].

Sol-gel sinteza

Sol gel sinteza se odigrava na niskim temperaturama, to je mokrohemijski pristup koji se često koristi za dobijanje metalnih oksida ili drugih specifičnih jedinjenja [54,119]. Standardna sol-gel sinteza obuhvata formiranje sola (rastvor koloidnih čestica u pogodnom rastvaraču) koji se zatim razvija u gel (čvrsta međupovezana mreža sa porama submikronskih dimenzija i polimernim lancima u tečnoj fazi). Sušenjem gela na niskim temperaturama (do 100 °C) i atmosferskom pritisku dobija se kserogel (porozna čvrsta matrica). Da bi se dobio konačni proizvod u obliku praha, tečna faza se uklanja sa površine pora termičkim tretmanom gelova na temperaturama od 500 do 700 °C u inertnoj ili blago redukcionoj atmosferi [67,136–138]. Na osobine sintetisanih prahova utiču parametri reakcije kao što su temperatura, vreme, pH rastvora, vrsta prekursora, koncentracija i viskoznost rastvarača [67,137–139]. Voda je najčešće korišćeni rastvarač u sol-gel sintezi, a organski rastvarači takođe mogu biti upotrebljeni [140,141]. Uopšteno gledano, sporim grejanjem tokom termičkog tretmana dobijaju se grublje i manje porozne strukture, dok se pri većim brzinama grejanja tokom termičkog tretmana dobijaju poroznije strukture, što takođe utiče na elektrohemijiska svojstva LiFePO_4 prahova. Sol-gel sintezom je moguće precizno kontrolisati stehiometriju dobijenih prahova pa je ova sinteza postala važan način pripreme LiFePO_4 prahova visoke čistoće sa malom veličinom čestica. Dominko i saradnici [67] su ispitivali uticaj brzine zagrevanja kserogela na morfološke i elektrohemijske karakteristike dobijenih LiFePO_4/C kompozita (slika 1.16.). U



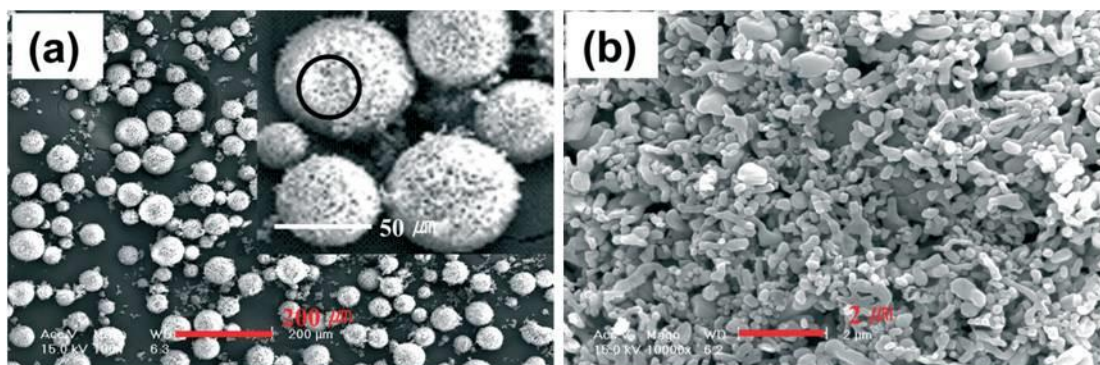
Slika 1.16. SEM fotografije prahova LiFePO_4/C sintetisanih sol-gel metodom pri brzini zagrevanja od 1 (a), 5 (b) i 100 Kmin^{-1} (c) [67].

zavisnosti od brzine grejanja dobijaju se prahovi različite poroznosti. Najviše kapacitete pokazuje prah zagrevan brzinom od 5 Kmin^{-1} , koji postiže stabilan kapacitet pražnjenja od 120 mAhg^{-1} čak i pri gustini struje od 5 C.

Sprej piroliza

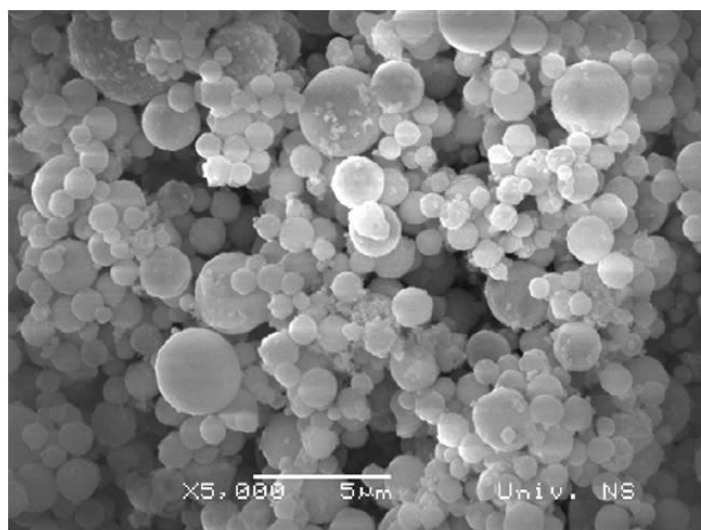
Ultrazvučna sprej piroliza je veoma efikasna metoda za dobijanje finih čestica keramike sa čistim i dobro iskristalisanim fazama u kratkom vremenu. U odnosu na čestice dobijene standardnom reakcijom u čvrstoj fazi, raspodela veličine čestica u ovom slučaju je uža i može se kontrolisati u rasponu od mikrometarskih do submikrometarskih dimenzija. Sprej piroliza je važan postupak za dobijanje ultrafinih prahova visoke čistoće koji je lak za kontrolu [142], a temelji se na stvaranju kapljica na kontinualan način iz rastvora koji sadrži prekursorske koloidne čestice. Kapljice se mogu proizvesti upotrebom različitih tehnika kao što su ultrazvučni raspršivač [143] i peristaltička pumpa [144]. U sprej pirolizi, generisanje kapljica je ključni korak sinteze, zato što se kapljice ponašaju kao nukleacioni centri pri čemu se dobijaju dobro iskristalisane čestice koje su gusto pakovane. Prahovi dobijeni na ovaj način imaju malu veličinu čestica ($<1\mu\text{m}$), sa uskom raspodelom veličine čestica ($1\text{-}2\mu\text{m}$), veliku specifičnu površinu i visoku čistoću [143–151]. Sve ove osobine su poželjne za postizanje visokih elektrohemijskih performansi LiFePO_4 prahova [144–146]. Sprej piroliza prahova LiFePO_4 obično počinje raspršivanjem rastvora prekursora u obliku kapljica u peći za pirolizu na temperaturi od 400 do 600 °C, uz pomoć nosećeg gasa. Ovako dobijeni prahovi se zatim termički tretiraju na temperaturama od 700-800 °C. Sprej piroliza je pogodna za dobijanje kompozita LiFePO_4 sa ugljenikom koji se uniformno raspoređuje po površini čestica. Kim [147] je sintetisao trodimenzionalne porozne mikrosfere LiFePO_4 obložene ugljenikom (slika 1.17 a), koristeći kombinaciju superkritičnih uslova i sprej pirolize pri čemu je drastično skraćeno vreme sinteze na samo 10 minuta. Veličina mikrosfera je u opsegu 25 do 60 μm . Na slici 1.17 b je prikazana površina mikrosfere koja se sastoji od malih slepljenih čestica veličine oko 80 nm. Kapacitet pražnjenja pri gustini struje 0,1 C

iznosi 160mAhg⁻¹, dok pri brzini struje od 1C kapacitet pražnjenja iznosi 133 mAhg⁻¹.



Slika 1.17. SEM fotografije poroznih mikrosfera LiFePO₄ sintetisanih sprej pirolizom u superkritičnim uslovima [147].

U našoj grupi Jugović i saradnici [152] su sintetisali prah LiFePO₄ ultrazvučnom sprej pirolizom polazeći od vodenih rastvora LiNO₃, FeSO₄, H₃PO₄ i saharoze. Dodatkom saharoze obezbeđuje se redukciona atmosfera tokom termičkog tretmana i istovremeno se čestice LiFePO₄ oblažu slojem ugljenika. Na SEM fotografiji praha LiFePO₄ dobijenog ultrazvučnom sprej pirolizom mogu se videti sferne čestice mikronskih dimenzija (slika 1.18).

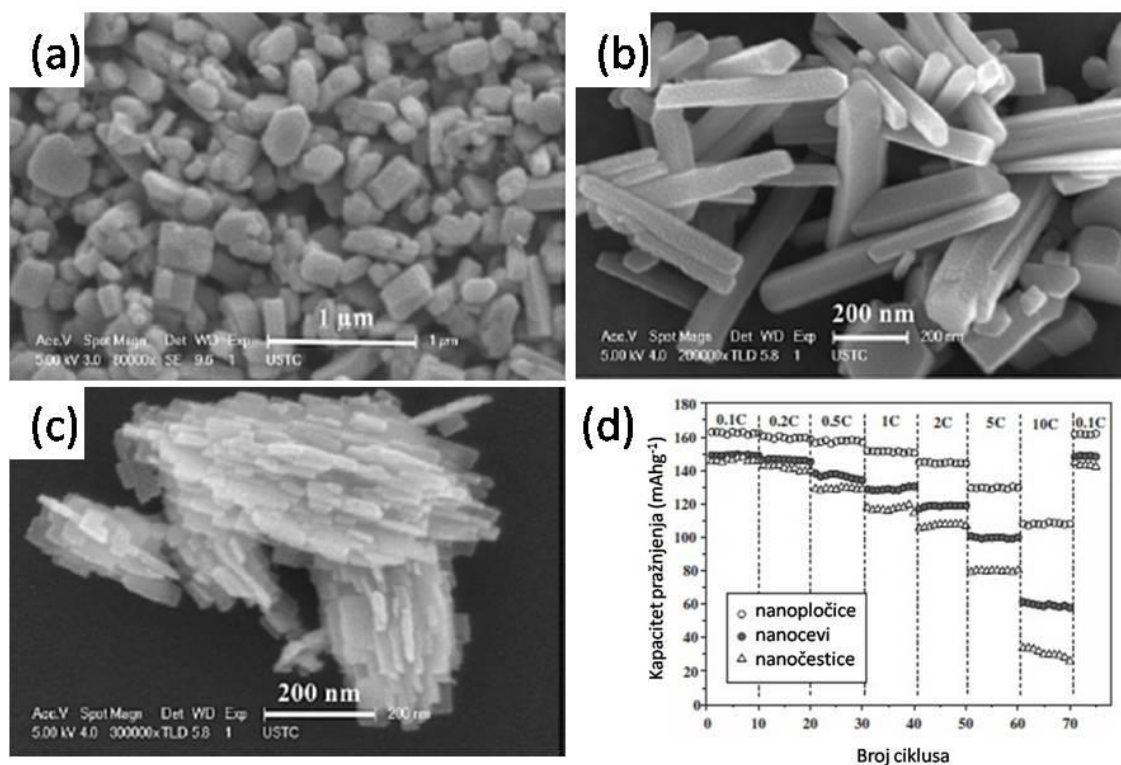


Slika 1.18. SEM fotografija LiFePO₄ praha sintetisanog ultrazvučnom sprej pirolizom [152].

Hidrotermalna sinteza

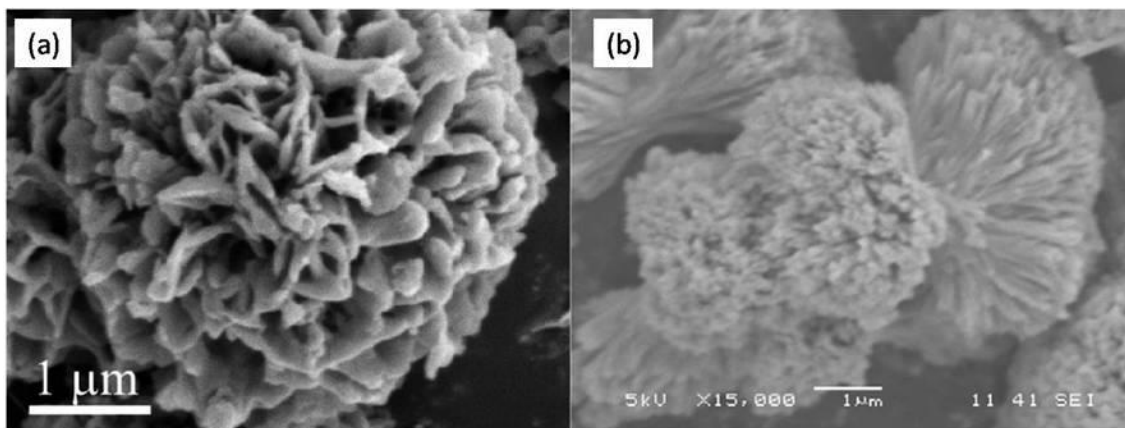
Hidrotermalna sinteza je hemijski proces koji se dešava u vodenom rastvoru smeše prekursora iznad temperature ključanja vode. Tokom hidrotermalne sinteze, zagrejana voda ubrzava difuziju čestica i rast kristala je relativno brz. Hidrotermalna sinteza se obično izvodi u zatvorenom sistemu, autoklavu, pa je mnogo manje štetna za okolinu u odnosu na druge tehnologije za proizvodnju prahova. Dakle, hidrotermalna sinteza je jednostavna, čista, relativno niske cene i može se koristiti za proizvodnju prahova visoke uniformnosti i čistoće [61,153,154]. Prvi korak u hidrotermalnoj sintezi je mešanje vodenih rastvora prekursora u stehiometrijskom odnosu. Nakon homogenog mešanja prekursora, rastvor se tretira u autoklavu na temperaturi od 120-220 °C neko vreme. Prahovi LiFePO_4 se mogu dobiti sušenjem proizvoda nakon sinteze [61,153–161]. Međutim, za dobijanje LiFePO_4/C kompozita potreban je termički tretman na temperaturama od 400-700 °C u periodu od 0,5-12 sati u inertnoj atmosferi azota ili argona, ili u blago redukcionoj atmosferi, kako bi se karbonizovao ugljenik i dobili prahovi visoke kristaliničnosti. Izvori ugljenika koji se koriste uključuju šećer, askorbinsku kiselinu, MWCNT, CTAB, koji deluju i kao redukciona sredstva za sprečavanje oksidacije Fe(II) u toku termičkog tretmana. Na veličinu čestica i kristalnu strukturu hidrotermalno sintetisnog LiFePO_4 praha utiču temperatura i dužina trajanja tretmana, koncentracije reaktanata i pH polaznog rastvora. Variranjem parametara hidrotermalne sinteze moguće je dobiti različite morfologije finalnih LiFePO_4 prahova. Pei i saradnici [162] su variranjem koncentracije dodatog SDBS (natrijum dodecil benzen sulfonat) dobili različite morfologije (slika 1.19). Nanočestični prah LiFePO_4/C dobijen bez prisustva SDBS-a ima veličinu od 200 nm (slika 1.19. a). Nano cevi dijametra 90 nm i dužine od 200 nm do 1 μm su dobijene pri malim koncentracijama SDBS (slika 1.19 b). Povećanjem koncentracije SDBS-a dobijaju se nanopločice veoma male debljine (20 nm), dužine 50-200 nm i širine oko 50 nm (slika 1.19 c). Kapaciteti pražnjenja za nanočestice, nanocevi i nanopločice pri brzini od 0,1 C iznose 145, 149 i 162 mAhg^{-1} (slika 1.19 d). Nanopločice pokazuju dobro ciklično ponašanje sa kapacitetom od 107 mAhg^{-1} pri

brzini struje od čak 10 C. Dobre elektrohemijske karakteristike prahova LiFePO_4/C u obliku nanopločica posledica su skraćivanja difuzionog puta jona litijuma.



Slika 1.19. SEM fotografije prahova LiFePO_4/C dobijene hidrotermalnim postupkom variranjem količine SDBS-a; (a) nanočestice, (b) nanocevi, (c) nanopločice; (d) kapaciteti pražnjenja za nanopločice, nanocevi i nanočestice [162].

Ukoliko se deo vode zameni nekim drugim rastvaračem govorimo o solvotermalnoj sintezi. Kao rastvarači uglavnom se koriste alkoholi. Na slici 1.20 prikazani su različiti mikrostrukturni oblici LiFePO_4 prahova sintetisani solvotermalnim postupkom gde je deo vode zamenjen etilen glikolom. Sun i saradnici [163] su sintetisali porozne mikrosfere u obliku cveta (slika 1.20 a) zamenom dela vode etilen glikolom i korišćenjem etilendiamina kao korastvarača koji je, kako se pokazalo, ključan za formiranje mikrosfera. Teng i saradnici [164] takođe su koristili etilen glikol ali uz dodatak askorbinske kiseline i SDBS-a pri čemu je dobijena mikrostruktura koja podseća na mašnu (slika 1.20 b).

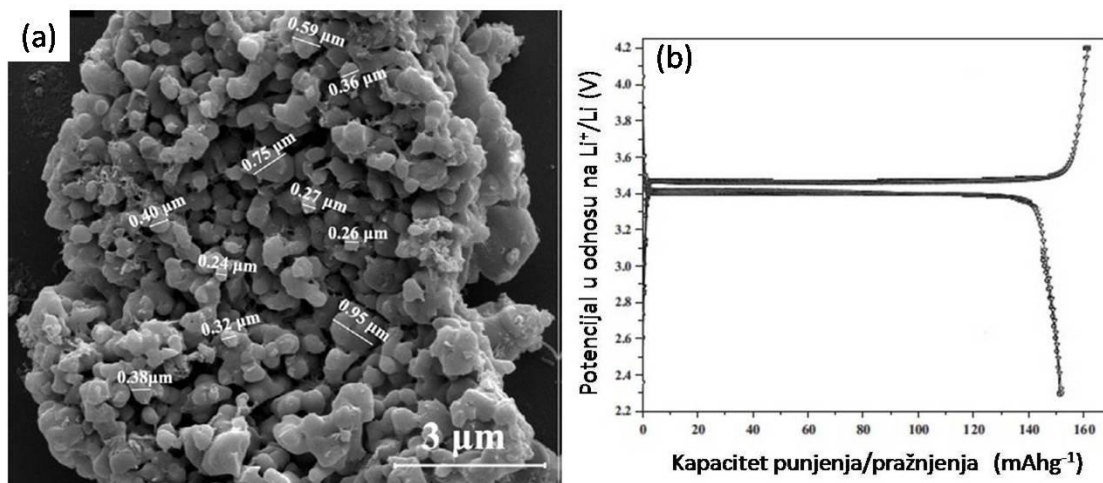


Slika 1.20. SEM fotografije različitih mikrostruktura sintetisanih solvotermalnim postupkom (a) iz reference [163] i (b) iz reference [164].

Koprecipitacija

Koprecipitacija (istovremeno taloženje) je još jedan način sinteze iz rastvora koji je lak za kontrolu i daje prahove visoke čistoće i kontrolisane morfologije. Precipitat se dobija mešanjem vodenih rastvora koji sadrže jone litijuma, gvožđa i fosfatne jone, u uslovima kontrolisane temperature i pH. Precipitat se zatim filtrira, ispira i suši u inertnoj atmosferi. Tokom procesa koprecipitacije može se formirati amorfni LiFePO_4 . Kristalni LiFePO_4 prahovi se dobijaju odgrevanjem na temperaturama od 500 do 800 °C, 12 sati u atmosferi argona ili azota [165,166]. U zavisnosti od vrste prekursora i drugih parametara procesa, veličina čestica sintetisanog praha LiFePO_4 kreće se od 100 nm do nekoliko mikrona [166–168]. LiFePO_4 nanopločice sa prosečnom debljinom od 50 nm su sintetisane metodom koprecipitacije u rastvoru etilen glikola na 180 °C [169]. Struktura i performanse LiFePO_4 prahova se mogu poboljšati uvođenjem ugljenika ili dopiranjem metalom u procesu koprecipitacije. Zhao i saradnici [170] su sintetisali LiFePO_4/C kompozit metodom koprecipitacije koristeći glukozu kao izvor ugljenika. Dobijeni prah sa česticama veličine od 200 do 900 nm daje kapacitete pražnjenja od 152 mAhg^{-1} pri brzini struje od 0,2 C (slika 1.21). Koprecipitacija se takođe može kombinovati s drugim metodama sinteze, pri čemu se dobijaju LiFePO_4 prahovi sa kontrolisanom stukturom i dobrim elektrohemijским osobinama [43]. Suvi precipitat sadrži amorfizovan prah

prekursora pa su znatno smanjeni vreme i temperatura termičkog tretmana, a korišćenjem različitih organskih supstanci moguće je dobiti LiFePO_4/C kompozit sa ravnomernom distribucijom ugljenika. U ovoj tezi LiFePO_4 je sintetisan postupkom koprecipitacije u rastopu stearinske kiseline.

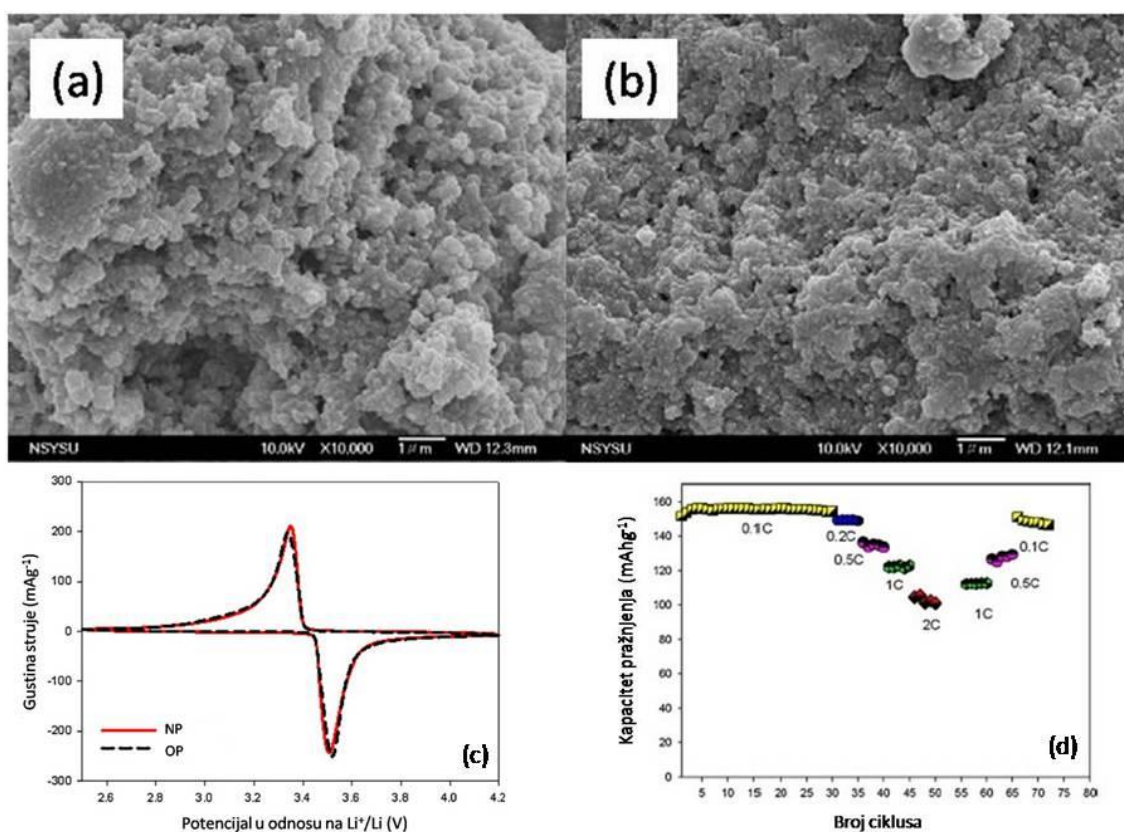


Slika 1.21. SEM fotografija (a) i krive punjenja i pražnjenja (b) za prah LiFePO_4/C sintetisan metodom koprecipitacije [170].

Mikroemulziona sinteza

Prahovi LiFePO_4 mogu se takođe sintetisati sušenjem rastvora mikroemulzija. Mikroemulzije su termodinamički stabilne smeše koje se sastoje od vode, ulja i emulzionog agensa koji stabilise mikroemulziju [171,172]. Tokom sinteze mikroemulzije se ponašaju kao mikroreaktori za sintezu LiFePO_4 prahova. Vrsta i osobine mikroemulzija zavise od odnosa količina vode i ulja, kao i od vrste emulzionog agensa i temperature procesa emulgiranja [173]. Ovaj način sinteze počinje mešanjem vodenih rastvora reaktanata u stehiometrijskom odnosu. Vodena faza se intenzivno meša sa uljanom fazom koja se sastoji od ugljovodonika kao što je kerozin [171,172]. Dobijena mikroemulzija se suši na temperaturama između 300 i 400 $^{\circ}\text{C}$ pri čemu dolazi do značajnog gubitka težine zbog isparavanja vode i pirolize ugljovodonika. Male količine kristalnog olivina počinju da se formiraju već u toku sušenja. Međutim u većini slučajeva potrebno je osušenu mikroemulziju termički tretirati na temperaturama od 650-850 $^{\circ}\text{C}$ u struji argona,

12 sati. Lin i saradnici [174] su sintetisali LiFePO_4 polazeći od vodenih rastvora reaktanata pomešanih sa uljanom fazom koja se sastojala od cikloheksana, NP-x (nonil fenol etoksilat) ili OP (Triton-X) surfaktanta i n-butanola kako bi se dobila homogena emulzija voda u ulju. Prekursorski prahovi su dobijeni spuštanjem mikroemulzije u kerozin na temperaturi od $180\text{ }^\circ\text{C}$ kako bi isparila voda i organski rastvarači. Nakon toga prekursorski prahovi su termički tretirani na $600\text{ }^\circ\text{C}$, 12 sati u atmosferi argona kako bi se dobili LiFePO_4/C kompoziti. Morfološke i elektrohemijske karakteristike prahova su ispitivane u odnosu na vrstu korišćenog surfaktanta (slika 1.22 (a) surfaktant NP, (b) surfaktant OP). Na slici 1.22 c su prikazani ciklični voltamogrami sintetisanih prahova pri brzini polarizacije od $0,1\text{ mVs}^{-1}$. Vidi se dobro razdvajanje anodnih ($3,5\text{ V}$) i katodnih ($3,3\text{ V}$) pikova, što je dokaz postojanja dvofazne reakcije interkalacije/deinterkalacije. Prahovi dobijeni



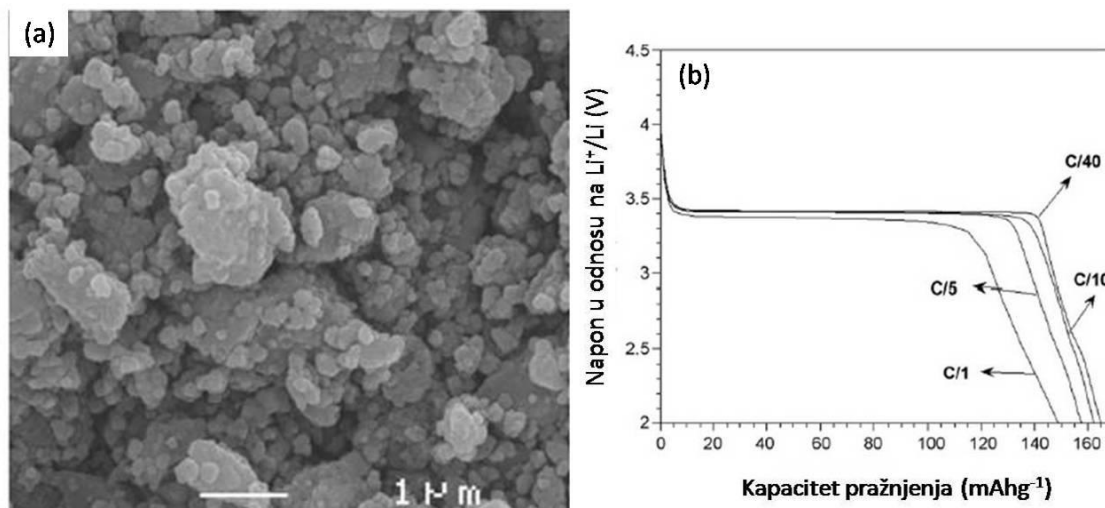
Slika 1.22. SEM fotografije LiFePO_4 prahova sintetisanih mikroemulzionom metodom upotrebom surfaktanata (a) NP i (b) OP, ciklični voltamogrami (c) i kapaciteti pražnjenja pri različitim brzinama struje [174].

na ovaj način imaju visoke kapacitete od 150 mAhg^{-1} pri gustini struje od $0,1 \text{ C}$ (slika 1.22 d). Glavna prednost ovog načina sinteze je mešanje reaktanata na atomskom nivou kao i ograničenje rasta čestica veličinom kapljica u emulzijama [54]. Kao posledica toga, morfologija i veličina čestica zavise od mnogo faktora kao što su koncentracija rastvora, veličina kapi, mešanje rastvora i vrsta surfaktanta. Da bi se izbegao korak kalcinacije moguće je mikroemulziju termički tretirati na neki drugi način, npr. u autoklavu. U ovoj tezi biće ispitan uticaj parametara solvotermalnog tretmana mikroemulzije na osobine dobijenih LiFePO_4 prahova.

Sinteza postupkom liofilizacije

Postupak liofilizacije se često koristi za sintezu keramike, superprovodnih materijala, biomedicinskih materijala i dr. Rojo i saradnici su prvi put uspešno primenili ovu metodu za sintezu katodnog materijala LiFePO_4 [175,176]. Dobijen je nanočestični LiFePO_4 materijal prevučen ugljenikom koji daje kapacitete pražnjenja od 164, 162, 157 i 146 mAhg^{-1} pri brzinama struje od C/40, C/10, C/5 i 1C (slika 1.23 b) [176].

U postupku liofilizacije (eng. freeze drying) prekursorski rastvor se zamrzava i suši pod vakuumom, čime se zaobilazi trojna tačka leda i dolazi do sublimacije rastvarača. Liofilizacija se dešava u tri stupnja: zamrzavanje rastvora, primarno sušenje (sublimacija leda) i sekundarno sušenje (desorpcija nezaleđene vode). U toku zamrzavanja rastvor ili suspenzija se hlade i formiraju se kristali čiste vode. Kako proces odmiče sve više vode se ledi uzrokujući povećanje koncentracije reaktanata u preostaloj količini rastvora. Kako tečna suspenzija postaje koncentrovanija, povećava se viskoznost koja usporava dalju kristalizaciju vode. Ova visoko koncentrovana i viskozna tečnost očvršćava pri čemu nastaje amorfna, kristalna ili kombinacija amorfne i kristalne faze. Mala količina vode koja ostaje u tečnom stanju se naziva vezana voda. U toku primarnog sušenja zamrznuta voda sublimira ostavljajući pore na mestima gde su bili kristali leda. Prilikom sekundarnog sušenja dolazi do desorpcije adsorbovane vode koja nije zamrznuta tako da nije mogla biti otklonjena sublimacijom.



Slika 1.23. SEM fotografija (a) i krive pražnjenja (b) za prah LiFePO_4 sintetisan termičkim tretmanom liofilizovanog prekursora [176].

Glavna prednost ovog načina sinteze je u tome što se stehiometrija i homogenost početnog višekomponentnog rastvora održava i nakon sušenja. Takođe ovaj način sinteze omogućava korišćenje ugljeničnih materijala u toku sinteze i dobijanje kompozita, kao i snižavanje temperature i skraćivanje vremena kalcinacije. Kao izvori ugljenika prilikom ove sinteze do sad su korišćeni limunska [176], mravlja [177,178], oksalna kiselina [179,180] i želatin [181,182] pri čemu su dobijeni kompoziti LiFePO_4 sa ugljenikom. U ovom radu biće ispitan uticaj različitih dikarboksilnih kiselina na strukturne, morfološke i elektrohemijske osobine LiFePO_4 prahova sintetisanih termičkim tretmanom liofilizovanog prekursora.

1.4.4. Uticaj izvora ugljenika na osobine kompozitnog materijala LiFePO_4/C

Glavni nedostatak LiFePO_4 katodnog materijala i uzrok lošeg elektrohemijskog ponašanja je njegova niska elektronska provodljivost i nizak difuzioni koeficijent litijumovih jona [43,57]. Prevlačenje ugljenikom je jedan od najefikasnijih načina poboljšanja elektronske provodljivosti katodnog materijala LiFePO_4 . Kao što je već rečeno, prevlačenje ugljenikom osim stvaranja provodnog

sloja može uticati i na veličinu i oblik čestica sintetisanog LiFePO_4 , kao i na stvaranje redukcionne atmosfere u toku termičkog tretmana koja sprečava oksidaciju Fe^{2+} u Fe^{3+} . Dobijanje kompozita sa ugljenikom je moguće postići na dva načina. Jedan je direktno mešanje gotovog litijum gvožđe fosfata sa nekim ugljениčnim materijalom kao što je ugljениčno crno. Međutim na ovaj način nije moguće postići uniformno prevlačenje čestica LiFePO_4 ugljenikom jer ugljениčni materijali nisu rastvorljivi niti topljivi. Drugi način je dodavanje prekursora ugljenika u vidu nekog organskog jedinjenja prekursorskoj smeši prilikom sinteze LiFePO_4 materijala. U toku visokotemperaturnog tretmana organske supstance se razgrađuju do ugljenika u inertnoj ili blago redukcionnoj atmosferi [46]. Pokazalo se da je ovaj drugi način daleko efikasniji za dobijanje LiFePO_4 čestica uniformno prevučениh ugljениčnim slojem.

Chen i saradnici [110] su primetili da izbor izvora ugljenika ima veoma značajnu ulogu u poboljšanju kristaliničnosti i elektrohemijskih osobina LiFePO_4/C kompozita. Da bi se poboljšala elektronska provodljivost, glavni uslov je da se pronađe najoptimalniji izvor ugljenika ili kombinacija izvora ugljenika i da se pronađe jednostavna i efikasna metoda sinteze [119]. U literaturi su prikazani primeri upotrebe mnogih organskih prekursora ugljenika kao što su šećeri glukoza [86,87] i saharoza [183,184], zatim mnoge organske kiseline kao što su oksalna [91,185], limunska [186,187], vinska, taninska, [188] stearinska kiselina [189], malonska [74,89], adipinska [90] kiselina i različiti polimeri [190–194].

Među mnogim organskim jedinjenjima najčešće korišćeni izvori ugljenika su saharoza i glukoza. Brojne studije pokazuju da se upotrebom saharoze i glukoze dobijaju LiFePO_4/C kompoziti sa veoma dobrim elektrohemijskim karakteristikama [86,87,110,183,184]. Dodatkom različitih količina saharoze u prekursorsku smešu sol gel postupkom su sintetisani kompoziti LiFePO_4/C sa različitim količinama ugljenika [183]. Najbolje elektrohemijske osobine sa kapacitetom pražnjenja od 158 mAhg^{-1} pokazuje kompozit sa količinom ugljenika od 3,5 tž.%. Ovaj prah ima sferne čestice sa debljinom ugljениčnog sloja od 3 nm, koji omogućava nesmetan prolaz jona litijuma. Prilikom sinteze bez upotrebe saharoze dobijaju se prahovi mikronskih dimenzija koji pokazuju kapacitete od 90

mAhg⁻¹ pri brzini struje od 0,1 C. Metodom koprecipitacije praćene termičkim tretmanom na 650°C u prisustvu glukoze sintetisan je kompozitni materijal LiFePO₄/C [86]. Variranjem kolićine glukoze dodate prekursorskoj smeši dobijeni su kompoziti sa različitom kolićinom ugljenika (od 1 do 5 tž.%). Pokazano je da najbolje elektrohemijske osobine pokazuje prah sa oko 2 tž.% ugljenika (kapacitet 160 mAhg⁻¹ pri 0,1 C i 99 mAhg⁻¹ pri 10 C). Prahovi sa većom kolićinom ugljenika pokazuju loše elektrohemijsko ponašanje pri većim brzinama struje zato što ugljenićni sloj blokira difuziju jona litijuma. Chen i saradnici [110] su upoređivali osobine kompozita LiFePO₄/C sintetisanih u prisustvu saharoze i glukoze i došli do zaključka da se upotrebom glukoze kao izvora ugljenika dobijaju kompoziti LiFePO₄/C sa višim kapacitetima pražnjenja. Pri brzini struje od 0,1 C, početni kapaciteti pražnjenja su iznosili 133,3 i 155 mAhg⁻¹ za LiFePO₄/C sintetisan u prisustvu saharoze i glukoze redom. Prilikom korišćenja saharoze kao izvora ugljenika veoma je bitna temperatura visokotemperaturnog tretmana, kao i dužina trajanja tretmana. Ukoliko je vreme odgrevanja kratko ili temperatura odgrevanja niska moguće je da se saharoza ne razloži u potpunosti do ugljenika već da su prisutni ostaci u vidu CH_x na površini LiFePO₄ ćestica koji dovode do pogoršanja elektrohemijskih karakteristika. U poređenju sa saharozom glukoza se nameće kao bolji kandidat za izbor prekursora ugljenika.

Što se tiće karboksilnih kiselina limunska kiselina je najćešće korišćena zbog niske temperature pirolize (450 °C) što omogućava upotrebu nižih temperatura sinteze LiFePO₄/C kompozita sa velikom specifićnom površinom i malom velićinom ćestica [195]. Limunska kiselina kao izvor ugljenika je korišćena prilikom sinteze LiFePO₄ klasićnom reakcijom u ćvrstoj fazi polazeći od FePO₄ kao izvora jona gvožđa [187]. Dobijeni prah ima ćestice velićine 100-200 nm, i kolićinu ugljenika od 2,89 tž.%. Kapaciteti pražnjenja pri brzinama struje od 0,1, 1, 5 i 10 C iznose 160, 140, 130 i 107 mAhg⁻¹, redom. Odlićnu ciklićnu stabilnost pokazuje i LiFePO₄/C kompozit sa 3,8 tž.% ugljenika dobijen mehanohemijskom aktivacijom uz korišćenje limunske kiseline kao izvora ugljenika [195]. Početni kapaciteti pražnjenja iznose 132, 115 i 95 mAhg⁻¹ pri brzinama struje od 4, 10 i 16 C i nakon 1000 ciklusa zadržavaju 92, 90 i 85 % početnog kapaciteta.

Fey i saradnici [196] su koristili različite karboksilne kiseline kao izvore ugljenika prilikom sinteze LiFePO_4 pomoću reakcije u čvrstom stanju. Monokarboksilne kiseline koje sadrže strukturu prstena: askorbinska i salicilna, dikarboksilne kiseline malonska i adipinska i trikarboksilna limunska kiselina su korišćene kao izvori ugljenika. Najviši kapacitet pražnjenja od 170 mAhg^{-1} pokazuje prah LiFePO_4/C koji sadrži 1,9 tž.% ugljenika dobijen sa malonskom kiselinom.

Ornek i saradnici [188] su sintetisali LiFePO_4 sol gel postupkom koristeći limunsku kiselinu kao helatni agens, dok su kao izvori ugljenika korišćene vinska, taninska i stearinska kiselina. Sferne čestice nanometarskih dimenzija dobijene su upotrebom stearinske kiseline. Pokazano je da dužina ugljeničnog lanca kiseline, odnosno procentualni sadržaj ugljenika u kiselini utiče na količinu ugljenika u dobijenom kompozitu kao i na veličinu čestica. Količina ugljenika u kompozitima dobijenim sa vinskom, taninskom i stearinskom kiselinom iznosi 3,4 i 4,4 tž.%, dok se pri brzini struje pražnjenja od 0,2 C postižu kapaciteti od 133, 151 i 138 mAhg^{-1} , redom. Muruganantham i saradnici [91] su koristili oksalnu kiselinu kao izvor ugljenika za dobijanje kompozita LiFePO_4/C reakcijom u čvrstom stanju, hidrotermalnom sintezom i poliol procesom (dietilen glikol korišćen kao rastvarač). Zavisno od primenjenog načina sinteze razlikuju se veličina i oblik čestica. Poliol metodom dobijaju se čestice koje su ravnomerno prevučene ugljeničnim slojem debljine 3 nm. Neravnomerno oblaganje ugljenikom za prahove koji su dobijeni naknadnim termičkim tretmanom (reakcija u čvrstom stanju i hidrotermalna sinteza) je posledica niske konstante stabilnosti oksalne kiseline koja se na visokim temperaturama razgrađuje. Najbolje elektrohemijske osobine pokazuje prah sa uniformnom ugljeničnom prevlakom dobijen poliol procesom sa kapacitetima pražnjenja od 150, 144 i 142 mAhg^{-1} pri brzinama struje od 0,1, 0,5 i 1 C. Prilikom sinteze LiFePO_4/C glicin nitratnim postupkom kao izvor ugljenika korišćena je malonska kiselina u količini od 60 % u odnosu na očekivanu masu LiFePO_4 [89]. Morfologiju ovako dobijenog kompozita čine mikrometarski aglomerati porozne strukture koji se sastoje od sfernih čestica veličine oko 100 nm. Procenjena količina ugljenika za ovaj prah iznosi 13,4 tž.%. Pri malim

brzinama struje (0,1 C) kapacitet pražnjenja iznosi 170 mAhg⁻¹. Međutim sa povećanjem brzine struje na C/3 i 1 C kapacitet opada na 127 i 109 mAhg⁻¹ zbog velike količine ugljenika koja usporava difuziju litijuma. Različite količine adipinske kiseline su korišćene kao izvori ugljenika prilikom sinteze LiFePO₄ reakcijom u čvrstoj fazi [90]. Čestice prahova prevučeni ugljenikom su manje (200 do 400 nm) u odnosu na čestice praha koji nije prevučen ugljenikom i pokazuju bolje elektrohemijske osobine. Prah koji sadrži 1 tž.% ugljenika ima ugljениčnu prevlaku debljine 5 nm i kapacitet od 144 mAhg⁻¹ pri brzini struje od 0,1 C. Ovako dobijeni prah zadržava stabilan kapacitet čak i nakon 150 ciklusa.

Uopšteno gledano porast sadržaja ugljenika u LiFePO₄/C kompozitu dovodi do poboljšanja elektronske provodljivosti a samim tim i do poboljšanja elektrohemijskih karakteristika. Ali sa druge strane ukoliko je sadržaj ugljenika suviše visok doći će do povećanja debljine ugljениčnog sloja što otežava difuziju jona litijuma i dovodi do neželjenog smanjenja energetske gustine aktivnog materijala [96]. Zbog toga je neophodno da se optimizuje količina ugljenika u LiFePO₄/C kompozitu [119]. Međutim optimalna količina ugljenika prema literaturnim podacima se znatno razlikuje, zbog toga što na elektrohemijsko ponašanje kompozita pored količine ugljenika utiču i način sinteze, vrsta prekursora i eksperimentalni uslovi. Na primer 90 % teorijskog kapaciteta pri brzini struje od 0,5 C ostvaruju LiFePO₄/C kompoziti sa 15 tž.% [197] i sa 3 tž.% ugljenika [198] koji su dobijeni upotrebom različitih načina sinteze i ugljениčnih izvora. Uzimajući u obzir da dodatak ugljenika utiče na smanjenje energetske gustine, za realnu primenu poželjno je postići dobro elektrohemijsko ponašanje sa što je moguće nižom količinom ugljenika u LiFePO₄/C kompozitu [46,119]. Pored količine ugljenika debljina ugljениčnog sloja takođe utiče na elektrohemijske osobine dobijenog LiFePO₄/C kompozita. Iako ne postoje podaci o direktnoj povezanosti između debljine ugljениčnog sloja i vrste prekursora ugljenika, nije teško uočiti vezu pošto različiti prekursori ugljenika imaju različite optimalne temperature dekompozicije te daju kompozite sa različitom količinom ugljenika, što generalno dovodi do stvaranja ugljениčnih slojeva različitih debljina [46].

Pored sadržaja ugljenika i debljine ugljeničnog sloja, struktura ugljenika koji se nalazi na površini LiFePO_4 čestica značajno utiče na elektrohemijsko ponašanje LiFePO_4/C kompozita [46]. Značajno poboljšanje elektrohemijskih osobina LiFePO_4/C kompozita se postiže povećanjem stepena grafitizacije ugljenika to jest povećanjem udela grafitne u amorfnoj fazi ugljenika. Stepem grafitizacije se karakteriše odnosom intenziteta D-trake i G-trake (I_D/I_G gde D označava neuređenost eng. disorder, a G označava uređenost tj. grafit) u Ramanskim spektrima. [97]. Niži odnos intenziteta upućuje na veći udeo grafitizovanog ugljenika u LiFePO_4/C kompozitu. Izbor odgovarajućeg izvora ugljenika može direktno da utiče na strukturu ugljenika u kompozitnom materijalu. Bazzi i saradnici [199] su sintetisali LiFePO_4/C kompozit sol gel postupkom upotrebom laurinske i oleinske kiseline. Pri brzini struje od 0,3 C kompozit sintetisan sa laurinskom kiselinom daje veći kapacitet u odnosu na kompozit sintetisan sa oleinskom kiselinom zbog većeg udela grafita u ugljeničnoj prevlaci. Kada se na primer polistiren [191] koristi kao izvor ugljenika dobijaju se kompoziti koji pokazuju dobre elektrohemijske osobine. Temperatura dekompozicije polistirena je bliska temperaturi fazne transformacije LiFePO_4 što rezultuje u dobijanju finih čestica sa uniformnom ugljeničnom prevlakom na površini kompozita. Uopšteno posmatrano polimeri koji se sastoje od aromatičnih ugljovodonika daju ugljenične prevlake sa većom količinom grafitizovanog ugljenika koji značajno povećava provodljivost LiFePO_4/C i utiče na poboljšanje elektrohemijskih osobina materijala [100,194].

Iako se optimizovanje strukture ugljenika može postići izborom odgovarajućeg prekursora ugljenika, ipak je teško dobiti kompozit LiFePO_4/C koji sadrži visoko grafitizovanu ugljeničnu prevlaku pre svega zbog niskih temperatura odgrevanja prilikom sinteze. Naime temperature od 600-800 °C koje se obično koriste prilikom sinteze LiFePO_4 su suviše niske da bi došlo do grafitizacije ugljenika. Poznato je da neka jedinjenja gvožđa mogu da katalizuju formiranje grafita na relativno niskim temperaturama. Podaci dobijeni iz Ramanskih spektara pokazuju da se efekat katalize postiže već na 700°C što je znatno niže od temperature potrebne za grafitizaciju ugljenika bez upotrebe katalizatora [99].

Iako nije sigurno da li je za poboljšanje elektrohemijskih osobina LiFePO_4 bitnije smanjenje veličine čestica ili prevlačenje ugljenikom, nesumnjivo je da kompoziti sa ugljenikom uvek postižu bolje kapacitete u odnosu na LiFePO_4 bez ugljenika ako su sintetisani na isti način. Kao što je pokazano izbor ugljeničnog prekursora značajno utiče na osobine ugljenične prevlake. U ovom radu biće ispitan uticaj različitih karboksilnih kiselina kao izvora ugljenika na osobine sintetisanog litijum gvožđe fosfata.

2. CILJ RADA

U ovoj doktorskoj disertaciji proučavana je mogućnost dobijanja prahova litijum gvožđe fosfata novim i modifikovanim načinima sinteze. Osnovni cilj ovih istraživanja je da se dobije čist materijal bez prisustva nečistoća, koji će imati pogodne fizičko-hemijske karakteristike za elektrohemijску primenu. Parametri kristalne građe mogu značajno uticati na elektrohemijске osobine, tako da je cilj istraživanja da se ovaj uticaj razjasni i da se sintetišu materijali koji bi u ovom smislu imali najoptimalniju morfologiju i ostale mikrostrukturne osobine. Radi poboljšanja osobina ovog materijala i dobijanja kompozita sa ugljenikom, planirano je da se ispita uticaj različitih karboksilnih kiselina kao izvora ugljenika na morfološke i elektrohemijске osobine sintetisanih prahova.

Polazeći iz vodenih rastvora, koji bi se sastojali od jona litijuma, gvožđa i fosfora pomešanih u odnosu koji zadovoljava stehiometriju LiFePO_4 i odgovarajuće karboksilne kiseline, planirane su mikroemulziona metoda, koprecipitacija i liofilizacija kao načini dobijanja prekursorskih smeša. U cilju dobijanja kristalnog praha LiFePO_4 prekursorska smeša bi dalje bila termički tretirana na različite načine. Svojstva karboksilnih kiselina da se na povišenim temperaturama raspadaju obezbeđujući redukciju atmosfere će biti iskorišćena za prevenciju oksidacije Fe^{2+} u toku sinteza. Pored toga kiseline će služiti kao izvori ugljenika koji u toku termičkog tretmana oblažu materijal dajući kompozit LiFePO_4/C .

Prema literaturnim podacima sinteza LiFePO_4 mikroemulzionom metodom je uvek praćena visoko temperaturnim tretmanom. U ovom radu cilj je da se ispita mogućnost dobijanja LiFePO_4 solvotermalnim tretmanom mikroemulzija na 180 °C. Planirano je da se ispita uticaj parametara solvotermalnog tretmana (uticaj

mešanja i dužine tretmana) na morfološke, strukturne i elektrohemijske osobine sintetisanih prahova.

Zbog slabe rastvorljivosti stearinske kiseline u vodi u toku koprecipitacije će biti korišćen rastop stearinske kiseline kao disperzant i surfaktant. Cilj je da se ispita uticaj stearinske kiseline na morfološke osobine sintetisanih prahova kao i mogućnost dobijanja kompozitnog materijala LiFePO_4/C termičkim tretmanom prekursora dobijenog koprecipitacijom.

U procesu dobijanja liofilizovanog prekursora biće korišćene tri dikarboksilne kiseline (oksalna, malonska i adipinska) koje su rastvorne u vodi. Metoda liofilizacije omogućava održavanje stehiometrijskog odnosa i homogenu izmešanost višekomponentnog sistema na atomskom nivou. Cilj je da se ispita uticaj različitih dikarboksilnih kiselina na osobine LiFePO_4 materijala sintetisanih termičkim tretmanom liofilizovanog prekursora.

Za potrebe ispitivanja strukturnih, morfoloških i elektrohemijskih osobina sintetisanih LiFePO_4 prahova biće korišćene sledeće eksperimentalne tehnike: rendgenska difrakcija na prahu, skenirajuća elektronska mikroskopija, metoda rasejanja laserske svetlosti, Mesbauerova spektroskopija, termijska analiza, galvanostatska merenja i ciklovoltometrija.

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1. Sinteza katodnog materijala LiFePO_4

U okviru ove doktorske disertacije sintetisan je materijal LiFePO_4 kao i njegov kompozit sa ugljenikom na tri različita načina sinteze: metodom koprecipitacije u rastopu stearinske kiseline uz termički tretman na tri različite temperature [200], solvotermalnim tretmanom mikroemulzije [201] i metodom liofilizacije uz dodatni termički tretman [202]. Kao izvori ugljenika u toku sinteza korišćene su različite karboksilne kiseline. Metoda koprecipitacije je rađena u rastopu stearinske kiseline, mikroemulziona metoda je rađena u prisustvu limunske kiseline, dok su u postupku liofilizacije korišćene oksalna, malonska i adipinska kiselina. Sve hemikalije korišćene za sintezu bile su p.a. čistoće. Termički tretmani su rađeni u horizontalnoj cevnoj električnoj peći (Heraeus), u uslovima kontrolisane atmosfere gasova čistoće 99,999 % (Messer). U ovom poglavlju detaljno će biti izloženi postupci sinteze.

3.1.1. Sinteza prahova LiFePO_4 metodom koprecipitacije u rastopu stearinske kiseline uz dodatni termički tretman

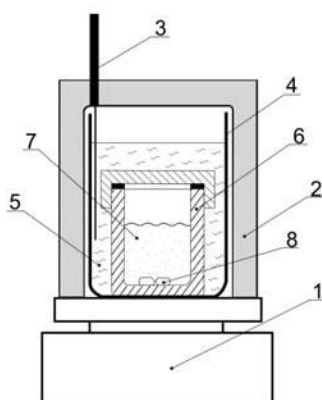
Polazne hemikalije za sintezu LiFePO_4 metodom koprecipitacije u rastopu stearinske kiseline su bile LiNO_3 (Fluka), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Fluka), $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (Merck) i stearinska kiselina (Centrohem). Molski odnosi stearinske kiseline i jona litijuma, gvožđa i fosfata iznosili su 1: 1: 1: 1. Stearinska kiselina je rastopljena u čaši uz mešanje na magnetnoj mešlici na temperaturi od 100 °C. Potom joj je dodat vodeni rastvor di-amonijum-hidrogen fosfata uz neprekidno mešanje. Gvožđe sulfat heptahidrat i litijum nitrat su rastvoreni u destilovanoj vodi, i ovaj rastvor je

dodavan veoma polako, kap po kap, prethodno dobijenom rastvoru stearinske kiseline i diamonijumhidrogenfosfata uz neprekidno mešanje i zagrevanje na temperaturi 120-160 °C, pri čemu je došlo do precipitacije i nastajanja prekursora kompozita litijum gvožđe fosfata. Zagrevanje traje oko pola sata, dok ne ispari voda, a zatim se prekursor kompozita suši u vakuum sušnici na sobnoj temperaturi preko noći. Nakon toga, prekursor je odgrevan 3 sata u inertnoj atmosferi argona na različitim temperaturama: 600, 700 i 800 °C. Dobijeni prahovi su ohlađeni do sobne temperature i nakon toga isprani nekoliko puta destilovanom vodom i osušeni u vakuum sušnici na 80 °C, 6 sati. Ovako dobijeni prahovi su karakterisani fizičko-hemijskim metodama. Dalje u tekstu, dobijeni prahovi su obeleženi u zavisnosti od temperature na kojoj su odgrevani sa LFP_600, LFP_700 i LFP_800 za korišćene temperature odgrevanja od 600, 700 i 800 °C, redom.

3.1.2. Sinteza prahova LiFePO_4 solvotermalnim tretmanom mikroemulzija

Polazne hemikalije za sintezu prahova LiFePO_4 solvotermalnim tretmanom mikroemulzija su bile $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Centrohem), $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Fluka), $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (Merck) i limunska kiselina (Alkaloid). Molski odnosi jona litijuma, gvožđa, fosfata i limunske kiseline iznosili su 3: 1: 1: 1. Limunska kiselina je korišćena kao redukciono sredstvo da bi sprečila oksidaciju Fe^{2+} jona. Prahovi LiFePO_4 su dobijeni solvotermalnim tretmanom četvorodelne mikroemulzije koja se sastoji od surfaktanta, kosurfaktanta, uljane i vodene faze. Triton X-100 je korišćen kao surfaktant, cikloheksan kao uljana faza, n-heksanol kao kosurfaktant a vodeni rastvori rektanata kao vodena faza. Osnovni rastvor dobijen mešanjem 3 ml Triton X-100 (Merck), 20 ml cikloheksana (Fisher Chemical) i 2,5 ml n-heksanola (Merck) je podeljen na dva dela u koje je dodata vodena faza da bi se dobile dve mikroemulzije. Mikroemulzija A je dobijena kada je u osnovni rastvor dodato 7 ml 2,5 M vodenog rastvora litijum hidroksida. Ekvimolarne količine (0,006 mol) $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ i limunske kiseline su rastvorene u 8 ml destilovane vode i dodate drugom delu osnovnog rastvora kako bi se dobila mikroemulzija B. Uz neprekidno mešanje mikroemulzija A je polako dodata mikroemulziji B. Odmah

nakon mešanja dve mikroemulzije dolazi do precipitacije. Pre solvotermalnog tretmana, emulzija je prođuvana argonom kako bi se eliminisao kiseonik, a zatim je prebačena u teflonski sud (zapremine 60 ml) autoklava od nerđajućeg čelika. Autoklav je zatvoren i prebačen u kupatilo sa silikonskim uljem. Na slici 3.1. prikazana je šema uređaja koji je napravljen za potrebe ovih eksperimenata.



Slika 3.1. Šema uređaja za solvotermalno procesiranje: 1-magnetna mešalica sa grejanjem, 2-termoizolacioni sloj, 3-termometar, 4-staklena čaša, 5-silikonsko ulje, 6-autoklav od nerđajućeg čelika sa teflonskim sudom, 7- mikroemulzija, 8-magnet.

Silikonsko ulje, koje se nalazi u staklenoj čaši, je zagrevano na magnetnoj mešalici sa grejanjem do određene temperature na kojoj se vrši solvotermalni tretman. Magnetna mešalica je takođe služila za mešanje mikroemulzije koja se nalazi unutar autoklava. Temperatura silikonskog ulja je praćena pomoću termometra koji je uronjen u čašu. Mikroemulzije su tretirane solvotermalno na temperaturi od 180 °C u različitim vremenskim intervalima od 0,5; 1; 3; 15 i 100 sati. U zavisnosti od toga da li je u toku solvotermalnog tretmana bilo uključeno mešanje ili ne razlikujemo dinamički (sa mešanjem) i statički (bez mešanja) režim eksperimenta. Nakon završenog solvotermalnog tretmana, autoklav je ohlađen spontano do sobne temperature. Prahovi koji su centrifugiranjem odvojeni od rastvora su

isprani nekoliko puta destilovanom vodom i etanolom, a zatim osušeni u vakuum sušnici na 100 °C, 12 sati. Ovako dobijeni prahovi su obeleženi na način prikazan u tabeli 3.1.

Tabela 3.1. Obeležavanje prahova LiFePO₄ dobijenih mikroemulzionom metodom uz dodatni solvotermalni tretman.

Naziv uzorka	Vreme trajanja solvotermalnog tretmana	Statički režim	Dinamički režim
STAT_0.5	0,5 h	✓	
STAT_15	15 h	✓	
STAT_100	100 h	✓	
DIN_0.5	0,5 h		✓
DIN_1	1 h		✓
DIN_3	3 h		✓
DIN_15	15 h		✓

3.1.3. Sinteza prahova LiFePO₄ termičkim tretmanom liofilizovanog prekursora u prisustvu različitih karboksilnih kiselina

Polazne hemikalije u sintezi metodom liofilizacije su bile LiOH•H₂O (Centrohem), FeSO₄•7H₂O (Fluka) i (NH₄)₂HPO₄ (Merck). Molski odnosi jona litijuma, gvožđa i fosfata iznose 1: 1: 1. Tri dikarboksilne kiseline sa različitom dužinom ugljeničnog lanca, oksalna (Zorka Šabac), malonska (Merck) i adipinska (Zorka Šabac) su korišćene kao izvori ugljenika. Ove kiseline takođe sprečavaju oksidaciju fero jona obezbeđujući kiselu sredinu. FeSO₄ je prvo rastvoren u destilovanoj vodi, a zatim mu je dodata jedna od tri kiseline u molarnom odnosu 1:1. Odvojeno su pripremljeni vodeni rastvori LiOH i (NH₄)₂HPO₄, i dodati u prethodni rastvor uz intenzivno mešanje. Dobijena suspenzija je zamrznuta na -15 °C u zamrzivaču, a zatim je podvrgnuta postupku liofilizacije. Sušenje suspenzije, odnosno sublimacija vode iz uzorka je rađena na temperaturi od -50 °C, 20 sati koristeći uređaj Christ Alpha 1-2 LDplus freeze dryer. Nakon sušenja čvrsti prekursori su odgrevani na temperaturi od 650 °C, 3 sata u blago redukcionoj

atmosferi Ar/H₂ (5 %). Uzorci pripremljeni sa oksalnom, malonskom i adipinskom kiselinom su označeni kao LFP-OA, LFP-MA i LFP-AA, redom.

3.2. Eksperimentalne metode

Za karakterizaciju i elektrohemijsko ispitivanje sintetisanih prahova korišćene su sledeće metode: difrakcija rendgenskog zračenja na prahu, skenirajuća elektronska mikroskopija, metoda rasejanja laserske svetlosti za određivanje veličine čestica, termogravimetrijska/diferencijalna termijska analiza i masena spektrometrija, Mesbauerova spektroskopija, ciklična voltometrija i galvanostatsko punjenje i pražnjenje.

3.2.1. Rendgenska difrakcija

Kvalitativna analiza faznog sastava sintetisanih prahova je urađena metodom difrakcije rendgenskih zraka (XRD) na Philips PW 1050 difraktometru, korišćenjem zračenja sa CuK_{α1,2} linije ($\lambda_{1,2} = 1,5418 \text{ \AA}$) sa Ni filterom. Merenja su rađena u opsegu 2θ uglova od 10 do 70 ° sa korakom od 0,05 ° i ekspozicijom od 3 s po koraku, na sobnoj temperaturi. Prosečna veličina kristalita i mikronaprezanje sintetisanih prahova su određeni pomoću programa X-ray Line Profile Fitting Program (XFIT) koji direktno utičnjava mikrostrukturne parametre i računa instrumentalno širenje difrakcionih maksimuma, te je pogodan za precizno određivanje mikrostrukturnih parametara.

Difraktogrami korišćeni za utičnjavanje strukture su snimani u opsegu 2θ uglova od 10 do 120 ° sa korakom od 0,02 ° i ekspozicijom od 14 s po koraku, na sobnoj temperaturi. Utačnjavanje strukture je bazirano na Ritveldovoj punoprofilnoj metodi [203] pomoću programa Koalariet [204]. Ovaj program zasnovan je na tzv. fundamentalnom parametarskom pristupu, što ga čini izuzetno pogodnim za analizu strukture uzoraka kod kojih je izražen uticaj mikrostrukturnih parametara. U okviru ove metode fitujući teorijski profil difrakcionog maksimuma je komponovan pomoću Cu-K_α emisionog profila,

geometrijskih karakteristika difraktometra i mikrostrukturnih varijabilnih parametara (defekti, mikronaprezanje, veličina kristalita). Ovo je ostvareno putem modernog algoritma zasnovanog na metodu numeričke integracije korišćenjem Voigt-ove konvolucione funkcije za spajanje različitih distribucionih funkcija (Lorencijana i Gausijana).

3.2.2. Skenirajuća elektronska mikroskopija

Morfologija prahova sintetisanih metodom precipitacije i solvotermalnim tretmanom mikroemulzija je ispitana metodom visokorezolucione skenirajuće mikroskopije koristeći uređaj Supra 35 VP, Carl Zeiss. Mikrografije prahova sintetisanih metodom liofilizacije snimljene su pomoću skenirajuće elektronske mikroskopije koristeći uređaj Tescan, Mira3 XMU na 20 kV. Praškasti uzorci su pre snimanja napareni tankim slojem zlata.

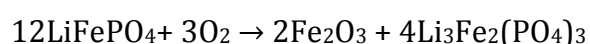
3.2.3. Metoda rasejanja laserske svetlosti

Određivanje raspodele veličina čestica je urađeno metodom rasejanja laserske svetlosti na disperziji sintetisanih prahova u vodenoj sredini pretpostavljajući sferni oblik čestica. Uzorci su pripremljeni za merenje dispergovanjem u vodi i tretmanom u ultrazvučnom kupatilu (radna frekvencija 40 kHz, snaga 50 W). Merenja su vršena na uređaju za određivanje raspodele veličina čestica Mastersizer 2000 (Malvern Instruments Ltd., UK). Raspodela veličine čestica nekog materijala određena ovom metodom se karakteriše parametrima d_{10} , d_{50} i d_{90} i širinom raspodele. Broj u indeksu označava koji procenat čestica ima veličinu manju od odgovarajuće vrednosti parametra d . Tako da d_{50} predstavlja prosečnu veličinu čestica, d_{10} označava da 10 procenata čestica ima veličinu manju od vrednosti ovog parametra, dok d_{90} označava da 90 procenata čestica ima veličinu manju od vrednosti ovog parametra. Širina raspodele se definiše kao $(d_{90} - d_{10})/d_{50}$ [205].

3.2.4. Termijske metode analize i masena spektrometrija

Simultana termijska analiza, termogravimetrijska analiza sa diferencijalnom termalnom analizom (TGA/DTA), je urađena na uređaju Setsys (SETARAM Instrumentation, Caluire, France). Uzorci su zagrevani u posudama od alumine, u opsegu temperatura od 25 do 800 °C, pri brzini zagrevanja i hlađenja od 10 °C/min. Eksperimenti su rađeni u atmosferi vazduha ili argona, pri protoku nosećeg gasa od 20 ml/min. Pre eksperimentalnih merenja u atmosferi argona, uređaj je vakuumiran do pritiska 10^{-2} mbar, potom tretiran 15 min sa argonom kao nosećim gasom pri protoku od 200 ml/min da bi se uklonili svi eventualno zaostali tragovi oksidacione atmosfere. Atmosfera je nakon toga stabilisana eksperimentalnim protokom nosećeg gasa od 20 ml/min u trajanju od 15 min pre početka merenja. Maseni spektri gasova oslobođenih prilikom termičkog tretmana snimani su na masenom spektrometru Pfiffer, koji je kuplovan na uređaj za simultanu termijsku analizu. Vreme akvizicije po svakoj jedinici mase je bilo 200 ms, u opsegu masa/naelektrisanje (m/z) od 1 do 100.

Sadržaj ugljenika u dobijenim kompozitnim prahovima određen je odgrevanjem na temperaturi od 800 °C u atmosferi vazduha i merenjem mase praha pre i posle odgrevanja. U toku zagrevanja dolazi do oksidacije ugljenika, a uporedo se dešava i oksidacija gvožđa Fe^{2+} do Fe^{3+} u $LiFePO_4$ prema sledećoj reakciji



što odgovara povećanju mase od oko 5,07 % [206]. Na osnovu toga sadržaj ugljenika u kompozitnom materijalu se može odrediti sabiranjem 5,07 % sa procentom promene mase nakon odgrevanja.

3.2.5. Mesbauerova spektroskopija

Mesbauerovi apsorpcioni spektri su snimani u standardnoj transmisionoj geometriji sa konstantnim ubrzanjem koristeći izvor ^{57}Co u Rh (1,85 GBq) na sobnoj temperaturi. $LiFePO_4$ prah je pripremljen kao Mesbauerov apsorber sa

dijametrom od 15 mm i postavljen između dve aluminijumske folije. Podaci su snimljeni na 1024 multikanalnom analizatoru. Spektar uzorka koji je sintetisan koprecipitacijom u rastopu stearinske kiseline na temperaturi od 800 °C ispitan je fitovanjem podataka u programu WinNormos-Site korišćenjem metode najmanjih kvadrata, dok su druga dva uzorka dobijena koprecipitacijom u rastopu stearinske kiseline i odgrejana na 600 i 700 °C ispitana u programu WinNormos-Dist koji je baziran na metodi histograma [207]. Kalibracija vrednosti izomernog pomaka δ izvršena je korišćenjem spektra α -Fe kao standarda.

Nuklearna gama rezonanca ili Mesbauerova spektroskopija je spektroskopska tehnika bazirana na Mesbauerovom efektu koji se zasniva na rezonantnoj apsorpciji i emisiji γ -zraka u čvrstim telima, bez uzmarka jezgra. Fine promene u energetske nivoima atomskih jezgara nastale pod uticajem okruženja u kojem se nalazi jezgro se prate Mesbauerovom spektroskopijom. Parametri koji se mere su izomerni pomak (hemijski pomak), kvadrupolno cepanje i magnetno ili hiperfino cepanje [208].

Nuklearna rezonanca emitovanog i apsorbovanog zračenja nije moguća kod slobodnih atoma zbog uzmarka jezgra, jer je u tom slučaju pomak energije tako veliki da ne dolazi do energetskog preklapanja emitovanog i apsorbovanog gama zraka. Jezgra atoma koji se nalaze u kristalnoj rešetki nisu slobodna za uzmark jer su vezana u čvorove u kristalnoj rešetki. Kada jezgro u čvrstom telu emituje ili apsorbuje gama zrak deo njegove energije se gubi zbog uzmarka, pri čemu se energija gubi uvek u diskretnim paketima zvanim fononi. Ako je emisija fonona celobrojna uključujući i nulu neće doći do uzmarka jezgra, jer se uzmark prenosi na kristal kao celinu prema zakonu o održanju momenta količine kretanja, usled čega ne dolazi do odgovarajućih energetskih gubitaka. Mesbauer je utvrdio da se značajan udeo emisije ili apsorpcije energije odvija bez uzmarka jezgra, koji se kvantifikuje Lamb-Mesbauerovim faktorom. Ova činjenica čini Mesbauerovu spektroskopiju mogućom, jer zahvaljujući tome gama zraci emitovani od strane jezgra mogu biti rezonantno apsorbovani uzorkom, koji sadrži jezgro nekog izotopa, pri čemu se meri takva apsorpcija.

Najčešće se u eksperimentu čvrsti uzorak izlaže snopu γ -zraka dok detektor meri intenzitet snopa propuštenog kroz uzorak. Atomi u izvoru koji emituju γ -zrake kao i atomi uzorka koji ih apsorbuje moraju pripadati istom izotopu. Ako je hemijsko okruženje emitujućeg i apsorbujućeg jezgra identično, energija nuklearnih prelaza je potpuno ista i uočava se rezonantna apsorpcija kod oba materijala. Razlika u hemijskom okruženju će usloviti pomeranje nuklearnih energetske nivoa. Iako su ovi pomaci fini izuzetno uska širina linije spektra γ -zraka za neke radionuklide daje male energetske pomake jezgra koji odgovaraju velikim promenama u apsorpciji. Da bi doveli dva jezgra nazad u rezonanciju potrebno je blago promeniti energiju γ -zraka, što se u praksi postiže pomeranjem uzorka usklađenim sa vrednošću Doplerovog efekta, koji odgovara brzini uzorka jezgra. Tokom Mesbauerove apsorpcione spektroskopije, izvor se ubrzava (unutar definisanog opsega brzina) koristeći linearni motor da bi se proizveo Doplerov efekat, a potom se skenira energija γ -zraka unutar datog opsega brzina. U rezultujućem spektru intenzitet γ -zraka prikazuje se kao funkcija brzine izvora emitujućeg zračenja. Pri brzinama koje odgovaraju rezonantnoj energiji uzorka, jedan deo γ -zraka se apsorbuje, usled čega dolazi do pada izmerenog intenziteta zračenja. Broj, položaj i intenzitet ovih pikova u propuštenom snopu obezbeđuju informacije o hemijskoj okolini apsorbujućih jezgara i koriste se za karakterizaciju uzorka.

Mesbauerova spektroskopija je ograničena potrebom za pogodnim izvorima γ -zračenja. Takvi izvori najčešće podrazumevaju radioaktivni raspad roditelja do željenog izotopa. Npr. ^{57}Co služi kao izvor za istraživanje ^{57}Fe . ^{57}Co se raspada elektronskim zahvatom dovodeći do nastajanja ^{57}Fe u pobuđenom stanju, koje potom trpi novi raspad uz emisiju γ -zraka.

Izomerni pomak δ je relativna mera koja opisuje pomak rezonantne energije jezgra usled električne monopolne interakcije između jezgra i njegove okoline. Izomerni pomak nastaje zbog uticaja različite gustine elektrona na nuklearna energetska stanja emitujućeg i apsorbujućeg jezgra. Osnovna i pobuđena stanja se pomeraju što dovodi do promene rezonantne energije prelaza i pomeranja Mesbauerovog spektra. Izomerni pomak daje informacije o valentnom

stanju i hemijskoj okolini atoma. Nuklearni kvadrupolni moment se javlja u jezgrima koja imaju asimetričnu raspodelu naelektrisanja tj. imaju ugaoni kvantni broj (I) veći od $1/2$. Zbog pojave gradijenta električnog polja dolazi do cepanja nuklearnih energetske nivoa. U slučaju izotopa ^{57}Fe pobuđeno stanje koje ima ugaoni kvantni broj $I = 3/2$ cepa se na dva podstanja kojima odgovaraju kvantni brojevi $m_I = 1/2$ i $m_I = 3/2$. Zbog dva moguća prelaza dolazi do pojave dubleta u Mesbauerovom spektru. Kvadrupolno cepanje meri se stepenom razdvajanja linija dubleta i daje informaciju o elektronskoj konfiguraciji gvožđa u materijalu. Kada se jezgro koje poseduje magnetni moment smesti u magnetno polje dolazi do dipolarne interakcije tj. Zemanovog cepanja. Nuklearni nivoi jezgra ^{57}Fe koje ima spinski kvantni broj $I = 3/2$ se cepaju na $(2I+1)$ podnivoa. Energetski prelaz između pobuđenih i osnovnih stanja po pravilu isključenja se dešava kada je $\Delta m_I = 0, \pm 1$. Znači da je između stanja $I = 3/2$ i $I = 1/2$ moguće šest prelaza. U Mesbauerovim spektrima se javlja šest linija kao posledica hiperfinog cepanja nuklearnih energetske nivoa [208].

3.2.6. Elektrohemijska merenja

3.2.6.1. Priprema elektroda

U slučaju elektrohemijskih merenja radna elektroda je noseća platinska elektroda na koju je nanosena pasta koja se sastoji od ispitivanog materijala, nanostrukturnog ugljenika (ugljenično crno ili vulkan) i poliviniliden fluorida (PVDF) rastvorenog u pirolidonu. U svim eksperimentima PVDF je korišćen kao vezivo u obliku 2 % rastvora u N-metil-2-pirolidonu a vulkan kao provodna faza. Masa sintetisanog praha, masa vulkana i odgovarajuća zapremina 2 % PVDF-a u N-metil-2-pirolidonu su izmešani u željenom odnosu i pomešani u epruveti. Odnos masa sintetisani materijal: Vulkan: PVDF je bio 75: 20: 5 za uzorke sintetisane metodama koprecipitacije i emulzionom metodom, dok je materijal sintetisan postupkom liofilizacije pomešan u odnosu 75: 10: 15. Pasta je radi bolje homogenizacije, izložena ultrazvuku u ultrazvučnom kupatilu oko 60 minuta. Par kapi pirolidona je dodato u cilju dobijanja željene viskoznosti i bolje homogenosti

paste. Ova pasta je naneta na platinsku elektrodu i sušena na 80 °C u vazduhu, a zatim na 130 °C dvanaest sati u vakuum sušnici.

3.2.6.2. Galvanostatsko punjenje i pražnjenje

Galvanostatska merenja su rađena na višekanalnom ciklatoru Arbin BT-2042 u dvoelektrodnoj ćeliji. Elektrohemijske ćelije su sklapane u zatvorenom boksu sa kontrolisanom atmosferom argona visoke čistoće. Kao radna elektroda korišćena je platinska elektroda na koju je nanesen ispitivani materijal, dok je pomoćna elektroda bila litijumska folija. Elektrolit je 1M rastvor LiClO_4 u propilen karbonatu. Pre rastvaranja LiClO_4 je sušen u vakuumu na 140 °C, preko noći.

Struje koje su korišćene u eksperimentima su računate u odnosu na masu ispitivanog aktivnog materijala u elektrodama i izražene su u odnosu na teorijski kapacitet (C) materijala koji se testira. Vrednost teorijskog kapaciteta za LiFePO_4 je 170 mAhg^{-1} . Brzina 1 C odgovara struji gustine $170 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$, a to je ona gustina struje koja je dovoljna da se u idealnom slučaju pražnjenje završi za jedan sat. Punjenje i pražnjenje LiFePO_4 materijala je rađeno u opsegu napona 2,3 - 4,2 V, konstantnom strujom.

3.2.6.3. Ciklična voltametrija

Ciklična voltametrija (CV) je rađena u troelektrodnoj ćeliji gde je kao elektrolit korišćen zasićeni rastvor LiNO_3 u vodi. Radna elektroda je ispitivani materijal koji je nanet na platinsku elektrodu u vidu paste, pomoćna elektroda je platinska, a referentna elektroda je zasićena kalomelska elektroda (ZKE). Ćelije su sklapane u vazduhu. Ispitivanje je vršeno na uređaju Gamry PCI4/300Potenciostat/ Galvanostat/ ZRA. Korišćene su brzine polarizacije od 1 do 50 mVs^{-1} . Opseg potencijala u odnosu na ZKE je od -0,4 do 1 V. Potencijal zasićene kalomelske elektrode (ZKE) iznosi 0,244 V u odnosu na vodoničnu elektrodu.

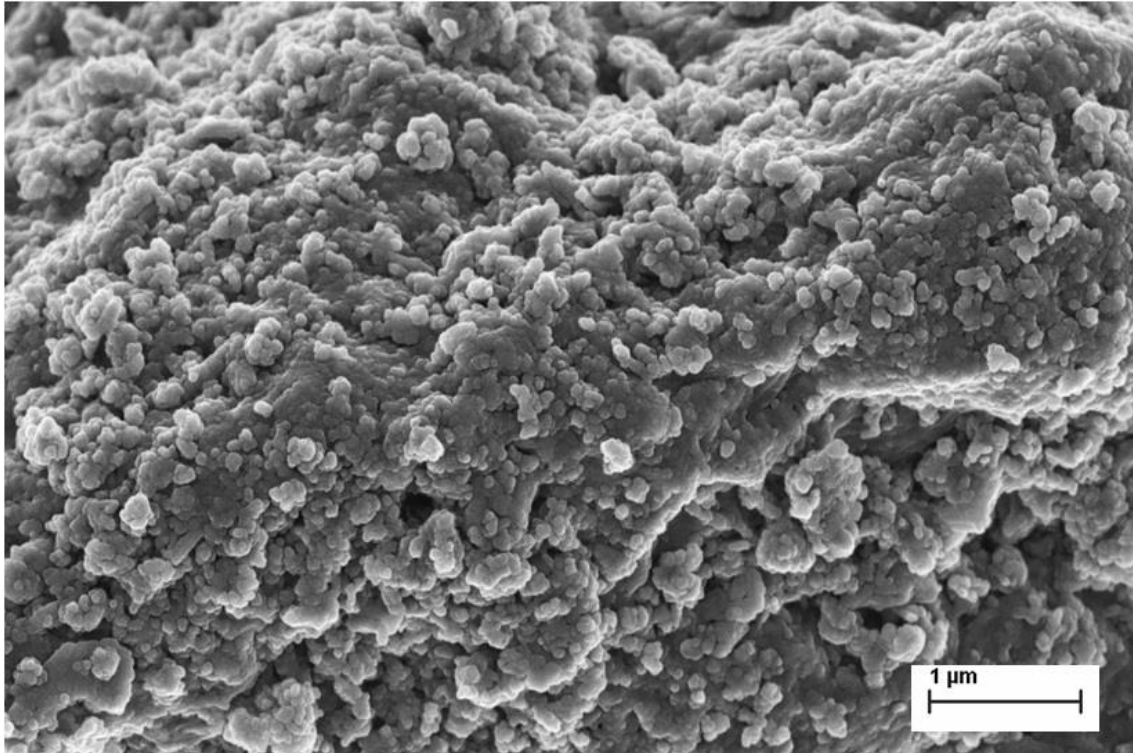
4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. Morfološka, strukturna i elektrohemijska svojstva prahova LiFePO_4 dobijenih metodom koprecipitacije u rastopu stearinske kiseline uz dodatni termički tretman

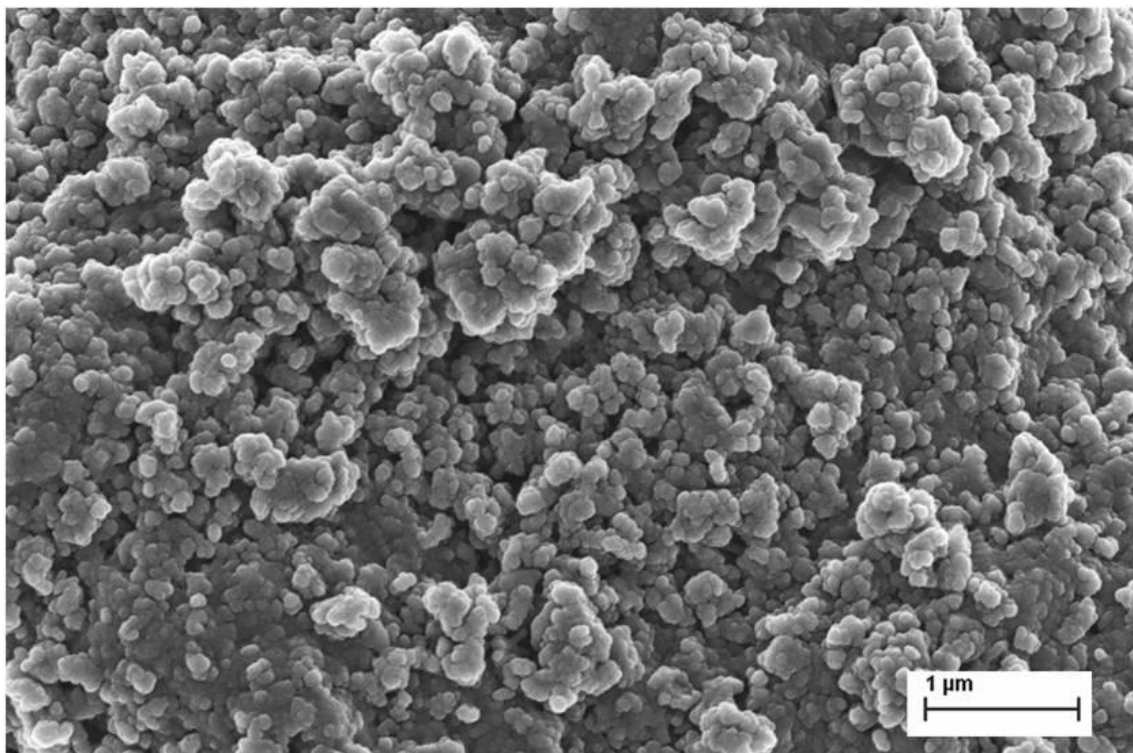
U ovom delu biće prikazana karakterizacija prahova LiFePO_4/C dobijenih metodom koprecipitacije u rastopu stearinske kiseline, a zatim termički tretirane na različitim temperaturama. Takođe biće ispitan uticaj temperature odgreivanja na strukturne, morfološke i elektrohemijske karakteristike dobijenih materijala.

4.1.1. Morfologija prahova

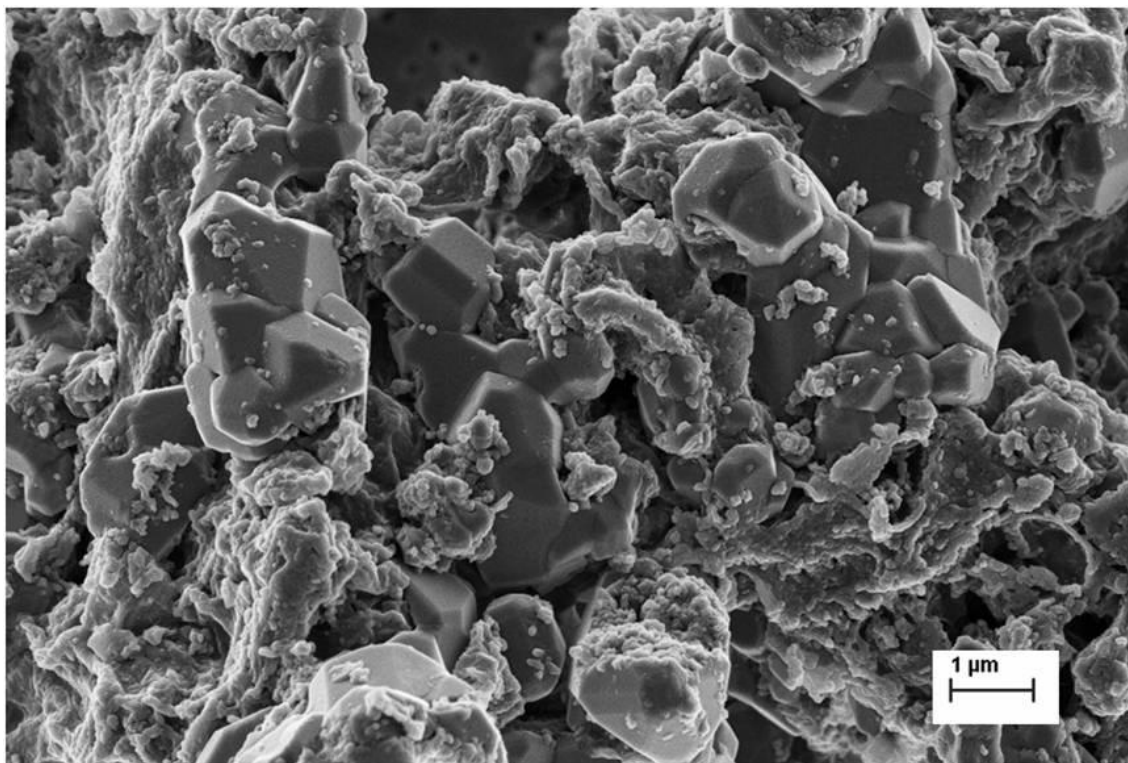
Na slikama 4.1-4.3 [200] su prikazane morfologije prahova dobijenih koprecipitacijom iz rastopa stearinske kiseline nakon odgreivanja na različitim temperaturama snimljene visokorezolucionom skenirajućom mikroskopijom. Morfologija praha dobijenog odgreivanjem na temperaturi od 600 °C je zrnasta sa veličinom primarnih zrna oko 50 nm (slika 4.1). Čestice su veoma aglomerisane, povezane preko vratova što ukazuje da je došlo do sinterovanja. Između gusto pakovanih čestica vidljive su pore različitog oblika i širine. Kada se temperatura odgreivanja poveća na 700 °C morfologija dobijenog praha se ne menja mnogo (slika 4.2), veličina primarnih zrna je takođe oko 50 nm, s tim što su čestice manje splepljene. Prah dobijen na 800 °C sastoji se od dva tipa čestica (slika 4.3). Prvi tip su čestice zrnaste morfologije, slične česticama prahova dobijenih na nižim temperaturama. Veličina ovih čestica je u opsegu od 80 do 100 nm. Drugi tip čestica su aglomerisani poliedri veličine od 500 nm do 1 μm , koji su najverovatnije



Slika 4.1. FESEM slika praha LiFePO₄/C dobijenog odgrevanjem na 600 °C.

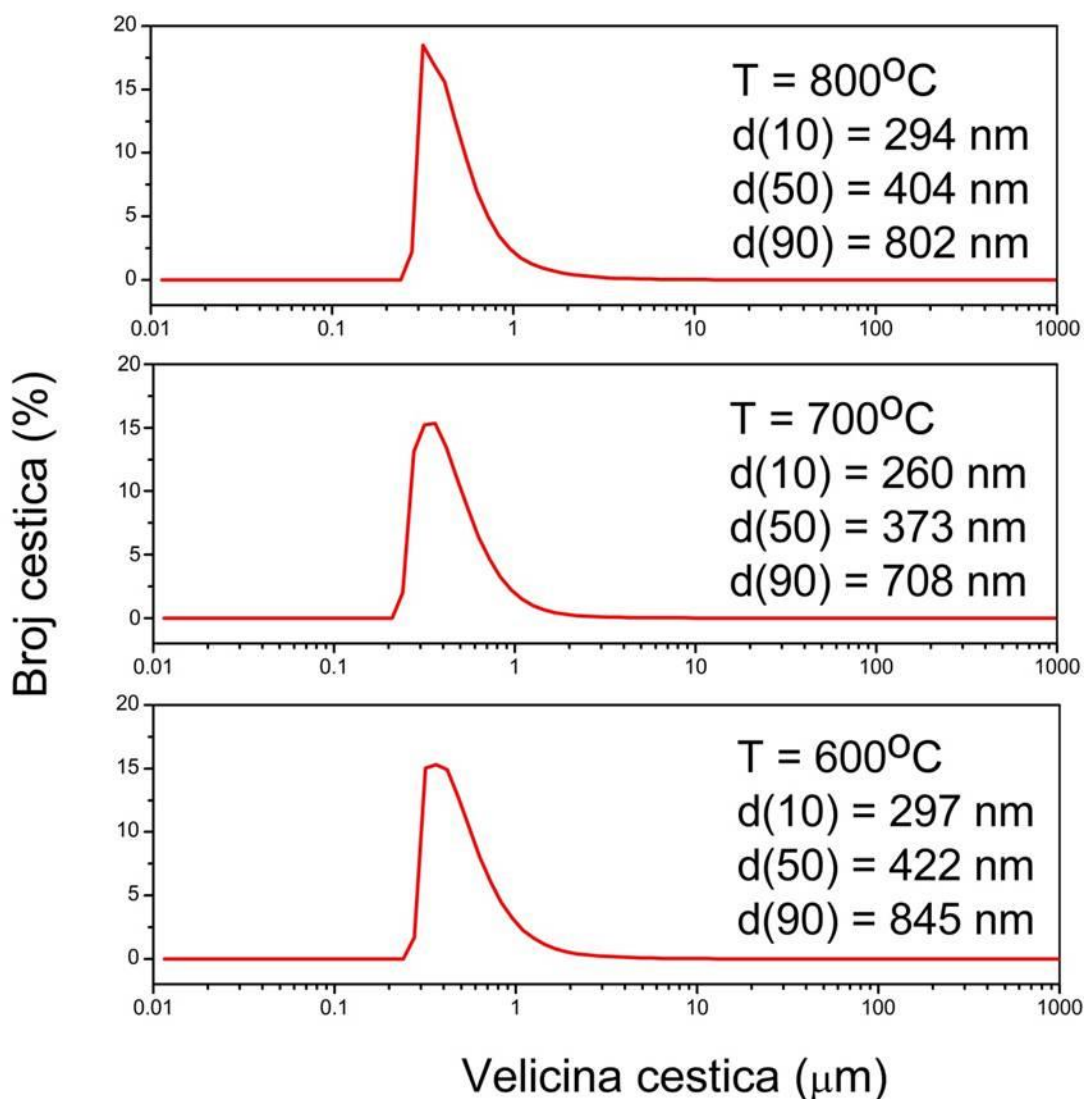


Slika 4.2. FESEM slika praha LiFePO₄/C dobijenog odgrevanjem na 700 °C.



Slika 4.3. FESEM slika praha LiFePO_4/C dobijenog odgrevanjem na $800\text{ }^\circ\text{C}$.

izrasli na račun manjih čestica. Ovakav poliedarski oblik kristala veoma je sličan obliku LiFePO_4 kristala predviđenom teorijskim proračunom koji polazi od kristalne strukture LiFePO_4 i površinskih energija, uz pretpostavku da kristal kada je u ravnoteži sa svojom okolinom ima minimalnu površinsku energiju za datu zapreminu [59]. Stearinska kiselina koja je korišćena u ovoj sintezi se u toku termalnog tretmana razlaže u nekoliko koraka raspadajući se do ugljenika uz stvaranje redukcionne atmosfere koja se uglavnom sastoji od tečnih i gasovitih ugljovodonika. Ovako in situ formiran ugljenik sprečava rast čestica pa su primarna zrna kod prahova sintetisanih na 600 i $700\text{ }^\circ\text{C}$ mala (50 nm). Međutim kada se temperatura odgrevanja poveća na $800\text{ }^\circ\text{C}$, in situ formiran ugljenik nije dovoljna barijera da spreči dalji rast krupnijih čestica na račun manjih.



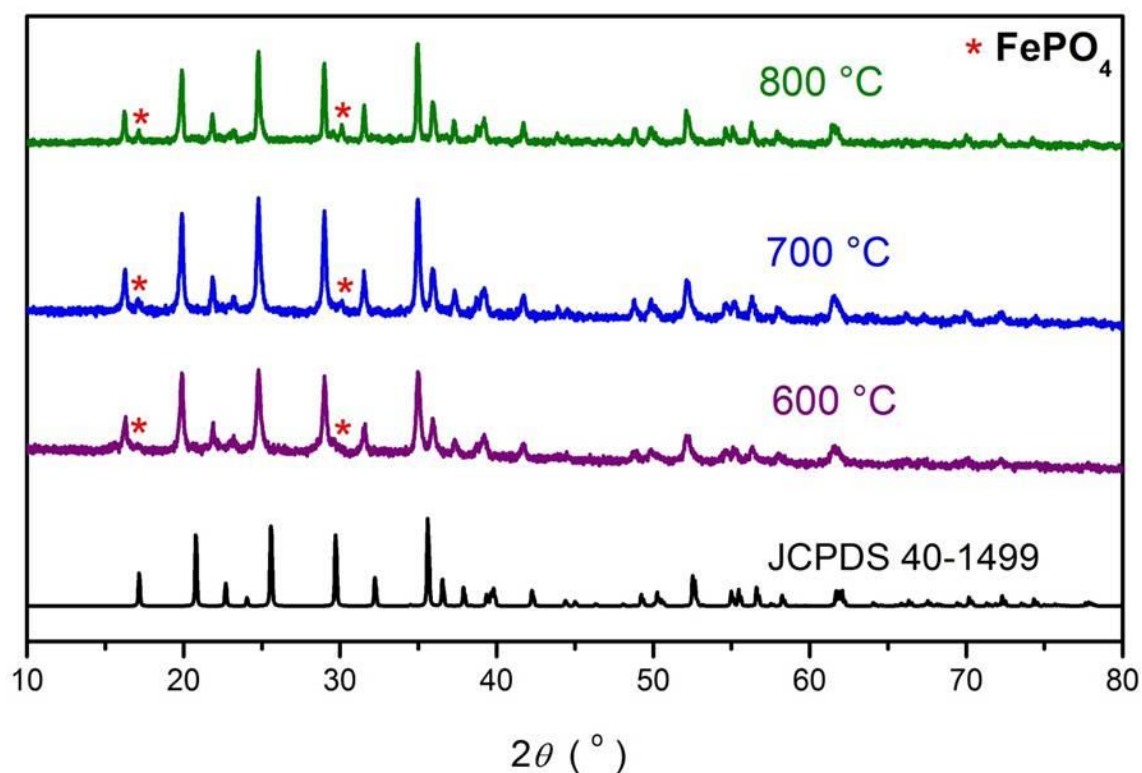
Slika 4.4. Raspodele veličine čestica prahova LiFePO_4/C dobijenih odgrevanjem na 600, 700 i 800 °C.

Raspodele čestica po veličini za prahove LiFePO_4/C merene metodom rasejanja laserske svetlosti (slika 4.4) su uniformne sa uskim širinama raspodele. Srednja veličina čestica za prahove LiFePO_4/C dobijene metodom koprecipitacije u rastopu stearniske kiseline, a zatim odgrevane na temperaturama od 600, 700 i 800 °C iznosi 404, 373 i 422 nm, redom. Ovako određene vrednosti srednje veličine čestica su veće u odnosu na veličine čestica procenjene sa FESEM mikrografija. Naime, pošto su čestice aglomerisane, metodom rasejanja laserske svetlosti se praktično meri veličina aglomerata. Ultrazvučni tretman, koji se koristi

za dispergovanje praha u vodi prilikom pripreme materijala za merenje raspodele ovom metodom, nije dovoljno snažan da bi omogućio razbijanje aglomerata, pa se može zaključiti da su čestice čvrsto aglomerisane. Prah koji je sintetisan na 700 °C je najmanje aglomerisan i najuže raspodele od 1,2.

4.1.2. Rendgenostrukturna analiza

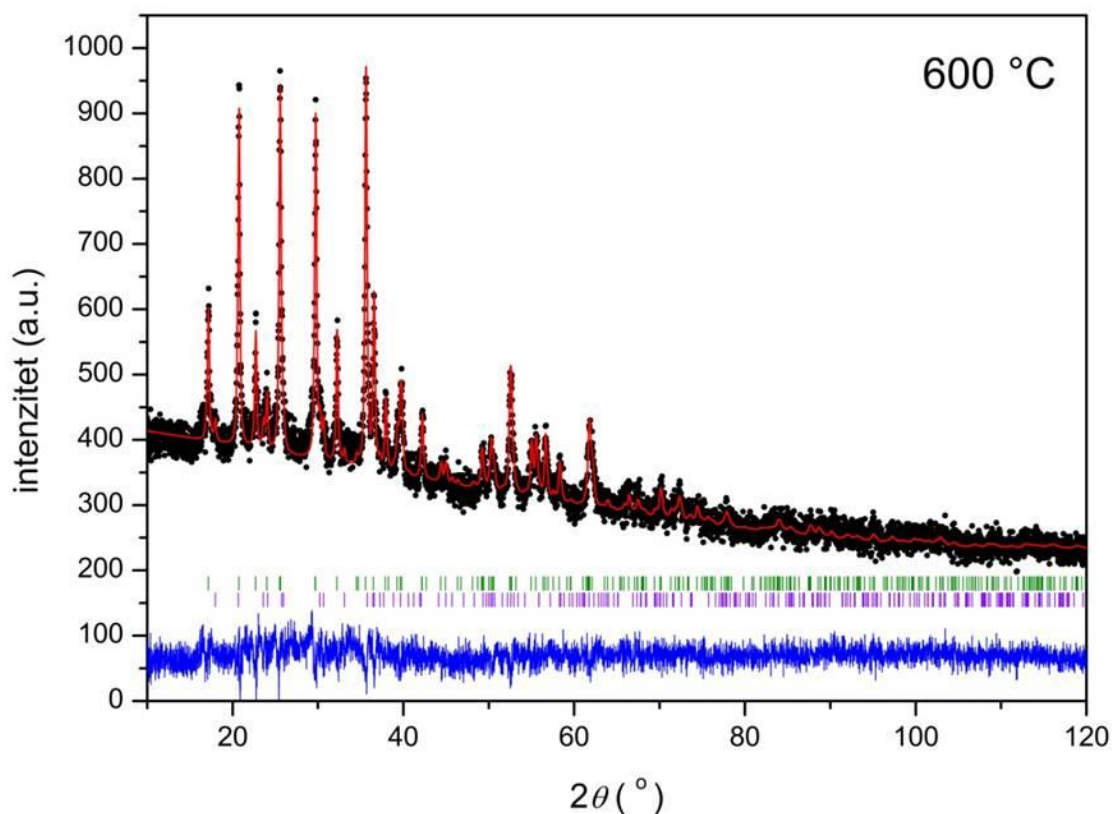
Dalja analiza ispitivanih prahova urađena je primenom rendgenske difrakcije na polikristalnim uzorcima. Difraktogrami prahova LiFePO_4/C dobijenih odgrevanjem na temperaturama od 600, 700 i 800 °C prikazani su na slici 4.5. Pored difrakcionih maksimuma koji odgovaraju fazi olivina, primećeni su i pikovi slabijeg intenziteta koji se mogu pripisati fazi heterozita FePO_4 čiji se intenziteti



Slika 4.5. Rendgenski difraktogrami prahova LiFePO_4/C dobijenih odgrevanjem na temperaturama od 600 °C (ljubičasta), 700 °C (plava), 800 °C (zelena) i simulirani difraktogram iz baze podataka JCPDS (crna). Crvenom zvezdicom su obeleženi difrakcioni maksimumi koji pripadaju heterozitnoj FePO_4 fazi.

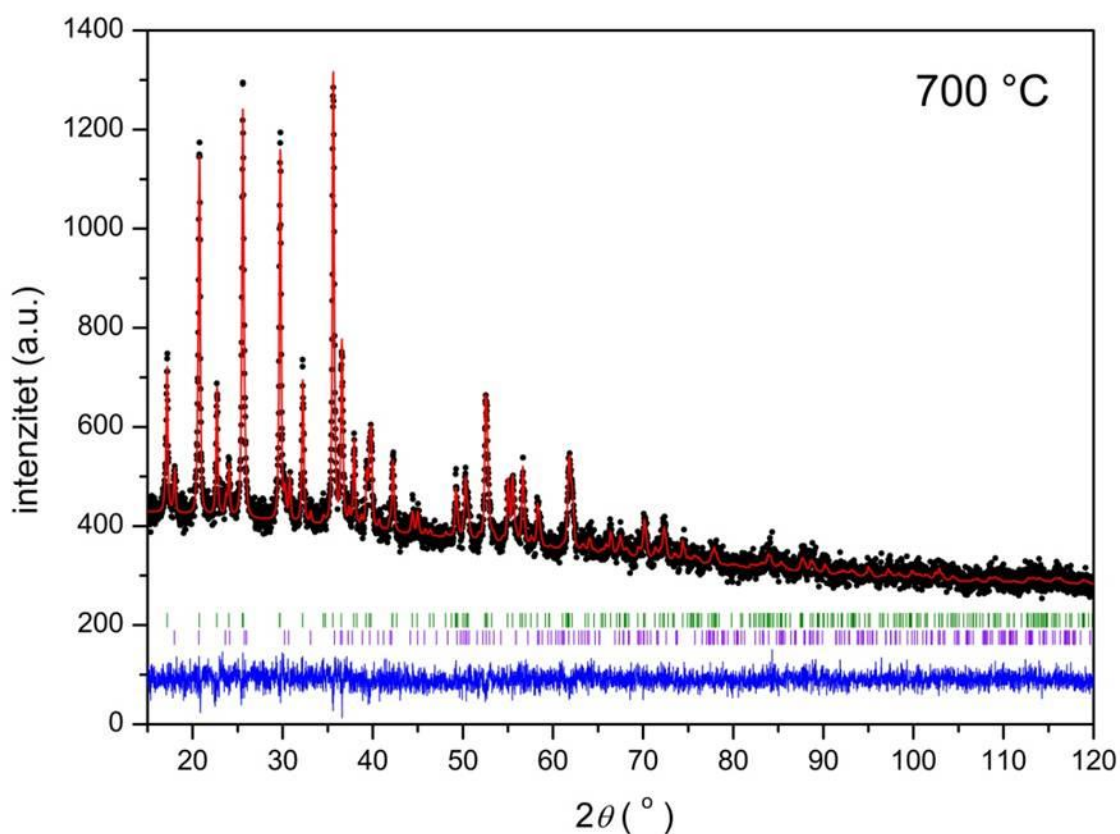
povećavaju sa temperaturom sinteze. Ovo zapažanje je prilično iznenađujuće s obzirom da se prema literaturi heterozit FePO_4 može dobiti samo hemijskom ili elektrohemijskom delitijacijom olivinske faze LiFePO_4 [209]. Prema podacima dostupnim u literaturi FePO_4 heterozit nikad nije sintetisan, niti bio prisutan kao nečistoća prilikom sinteze olivina. Osim toga, prilikom odgrevanja heterozit FePO_4 ireverzibilno prelazi u elektrohemijski neaktivnu trigonalnu verlinit fazu FePO_4 [61]. Na temperaturama višim od $200\text{ }^\circ\text{C}$ LiFePO_4 i FePO_4 prave čvrsti rastvor litijum deficitarne olivinske faze Li_xFePO_4 ($x < 1$) koji se nakon hlađenja do sobne temperature razdvaja u smesu $\text{LiFePO}_4 + \text{FePO}_4$ [210,211]. Daljim zagrevanjem na temperaturama preko $500\text{ }^\circ\text{C}$, čvrsti rastvor Li_xFePO_4 počinje da se razlaže i prelazi u smešu neolivinskih komponenti [210]. Stoga se može pretpostaviti da se tokom naše sinteze izdvajanjem litijuma u jednom trenutku formira litijum deficitaran Li_xFePO_4 , koji se nakon hlađenja razdvaja u smešu olivina LiFePO_4 i heterozita FePO_4 . Očigledno, atmosferski uslovi su bili takvi da omogućavaju očuvanje olivinske strukture, iako se koriste visoke temperature (više od $500\text{ }^\circ\text{C}$). Izdvajanje litijuma iz strukture, formiranje heterozitne faze i oksidacija litijuma su očigledno temperaturno zavisni procesi, ali njihov uzrok nije jasan. Rendgenskom difrakcijom na prahu sintetisanom na $800\text{ }^\circ\text{C}$, pre koraka ispiranja, identifikovan je oksid litijuma kao treća faza. Može se pretpostaviti da je višak litijuma oksidovao u prisustvu kiseonika, koji je neminovno prisutan u argonu iako u veoma malim količinama. Zbog toga su sintetisani prahovi ispirani vodom kako bi se Li_2O uklonio rastvaranjem i stoga nije prisutan u prahovima ispitivanim u okviru ove doktorske teze. Ni jedan difrakcioni maksimum na difraktogramima ne odgovara kristalnom ugljeniku tako da se može smatrati da je ugljenik koji se nalazi u uzorcima amorfizovan i da daje doprinos u intenzitetu pozadine. Količina *in situ* formiranog ugljenika određena je odgrevanjem praha u vazduhu, uzimajući u račun količine Fe^{2+} jona proračunate iz Mesbauerove spektroskopije. Procenjena količina ugljenika u uzorcima varira od 5 do 4 tž.% sa porastom temperature termičkog tretmana prahova. Dodatno je urađena i EDS analiza (energetska disperzivna spektroskopija) sintetisanih prahova koja pokazuje prisustvo samo Fe, P, C i O pošto je Li suviše lak element za detekciju EDS analizom.

Utačnjavanje strukture je izvedeno Ritveldovom punoprofilnom metodom [203] pomoću programa Koalariet koji je baziran na fundamentalnom parametarskom pristupu generisanja difrakcionih maksimuma iz instrumentalnih i mikrostrukturnih parametara [204]. Eksperimentalni i izračunati rendgenski difrakcioni profili prahova sintetisanih na različitim temperaturama (600, 700 i 800 °C) su dati na slikama 4.6-4.8 [200]. Utačnjavanje struktura dvofaznog sistema urađeno je u prostornoj grupi $Pnma$ (D_{2h}^{16}) u strukturnom tipu olivina, sa sledećim kristalografskim pozicijama: Li^+ jon se nalazi u specijalnom kristalografskom položaju $4a$ [0, 0, 0] sa lokalnom simetrijom $\bar{1}$; Fe^{2+} i P^{5+} joni zauzimaju dva različita kristalografska $4c$ položaja $[x, 0.25, z]$ sa lokalnom simetrijom m ; O^{2-} joni zauzimaju tri različita kristalografska položaja: dodatna dva



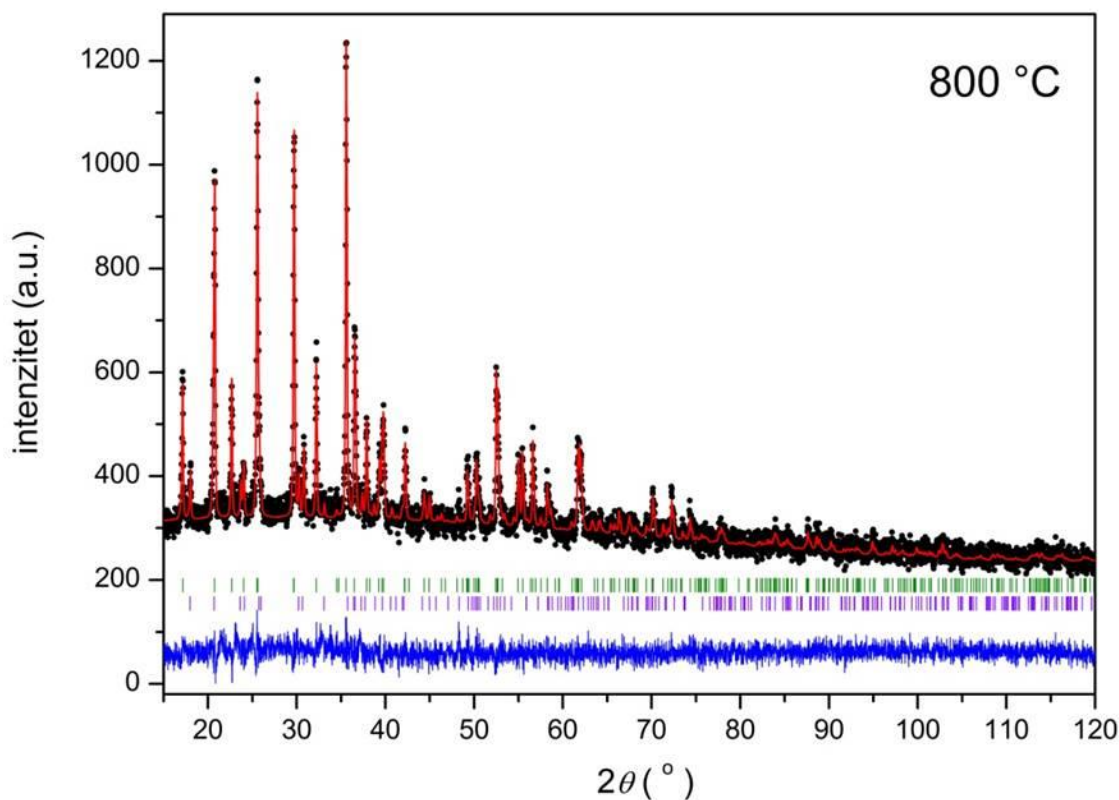
Slika 4.6. Eksperimentalne (\bullet) i izračunate ($-$) vrednosti intenziteta difrakcionih maksimuma praha $LiFePO_4$ dobijenog odgrevanjem na 600 °C i njihova razlika (plavo). Vertikalne crte ispod rendgenograma predstavljaju pozicije dozvoljenih Bragovih refleksija za olivin $LiFePO_4$ (zeleno) i heterozit $FePO_4$ (ljubičasto).

4c položaja i jedan opšti 8d položaj $[x, y, z]$ sa lokalnom simetrijom 1. Najvažniji rezultati utačnjavanja: parametri rešetke a , b i c , zapremina jedinične ćelije, srednja vrednost veličine kristalita, frakcione koordinate atoma, okupacija M(1) položaja jonima gvožđa i mikronaprezanje, prikazani su tabelama 4.1 i 4.2. Rezultati pokazuju da su vrednosti parametara rešetke i zapremine jediničnih ćelija olivinske faze slične za sva tri uzorka i u skladu sa literaturnim podacima [64]. Zapremina jedinične ćelije za olivinisku fazu LiFePO_4 je približno $291,7 \text{ \AA}^3$, nezavisno od temperature termičkog tretmana, što je veoma slično zapremini jedinične ćelije za monokristal dobijen hidrotermalnim postupkom [161]. Najvažnije razlike su u mikrostrukturnim parametrima. Sa povećanjem temperature odgrevanja uočava se trend smanjenja mikronaprezanja i povećanja



Slika 4.7. Eksperimentalne (\bullet) i izračunate ($-$) vrednosti intenziteta difrakcionih maksimuma praha LiFePO_4 dobijenog odgrevanjem na $700 \text{ }^\circ\text{C}$ i njihova razlika (plavo). Vertikalne crte ispod rendgenograma predstavljaju pozicije dozvoljenih Bragovih refleksija za olivin LiFePO_4 (zeleno) i heterozit FePO_4 (ljubičasto).

naprežanja, međutim vrednosti ovih parametara su bliske nuli i u okviru greške, pa se zbog toga ne mogu kvantifikovati brojem. Najmanju prosečnu veličinu kristalita (57 nm) ima uzorak sintetisan na 600 °C. Primećuje se da sa porastom temperature odgrevanja od 600 do 800 °C raste srednja vrednost veličine kristalita. Materijal sintetisan na najvišoj temperaturi pokazuje najveću srednju vrednost veličine kristalita (140 nm) bez mikronaprežanja, i sa приметnim naprežanjem. Rezultati dobijeni Ritveldovim utičnjavanjem otkrivaju dodatnu elektronsku gustinu na pozicijama litijuma ukazujući na pojavu *anti site* defekta u kom Li⁺ joni (na M(1) pozicijama) i Fe²⁺ joni (na M(2) pozicijama) izmenjuju mesta. Pretpostavlja se da je ova *anti site* neuređenost (oko 1-2 mol%) svojstvena osobina olivina koja može da blokira difuziju litijuma kroz jednodimenzionalni kanal duž



Slika 4.8. Eksperimentalne (•) i izračunate (-) vrednosti intenziteta difrakcionih maksimuma praha LiFePO₄ dobijenog odgrevanjem na 800 °C i njihova razlika (plavo). Vertikalne crte ispod rendgenograma predstavljaju pozicije dozvoljenih Bragovih refleksija za olivin LiFePO₄ (zeleno) i heterozit FePO₄ (ljubičasto).

[010] pravca [58]. U tabeli 4.1 se vidi da je zaposednutost M(1) položaja jonima gvožđa oko 2 atomska procenta za prahove sintetisane na 700 i 800 °C, dok je za prah sintetisan na 600 °C ova vrednost najveća i iznosi 3 atomska procenta. Iz rezultata utaćnjavanja nije moguće napraviti razliku između litijum deficitarne faze ($\text{Li}_{1-2y}\text{Fe}_y\text{FePO}_4$) i faze u kojoj joni litijuma i gvožđa izmenjuju mesta ($\text{Li}_{1-y}\text{Fe}_y[\text{Li}_y\text{Fe}_{1-y}]\text{PO}_4$). Takođe nije moguće isključiti postojanje faze u kojoj postoje katjonske vakancije litijuma ($\square_x\text{Li}_{1-x-y}\text{Fe}_y$)($\square_z\text{Fe}_{1-z}$) PO_4 i značajna količina gvožđa u +3 oksidacionom stanju, ali se sa sigurnošću može tvrditi da je određena količina gvožđa zauzela mesta litijuma, to jest da se nalazi u litijumovom kanalu.

Na osnovu strukturnog utaćnjavanja određena je i količina prisutnih LiFePO_4 i FePO_4 faza u prahovima. Rezultati pokazuju je da se količina faze heterozita povećava sa povećanjem temperature sinteze, počevši od 9 masenih procenata na najnižoj temperaturi i dostižući 15 masenih procenata na najvišoj temperaturi (Tabela 4.1).

Upoređivanjem srednje vrednosti veličine kristalita sa veličinom čestica procenjenom sa FESEM mikrografija može se zaključiti da je na najnižoj temperaturi od 600 °C deo čestica monokristalan, dok su na višim temperaturama čestice polikristalne, sastavljene od većeg broja kristalita. Rezultati utaćnjavanja ukazuju da je termalni tretman na 700 °C optimalan za dobijanje prahova malih čestica, koje imaju dobru kristaliničnost i uređenost atoma gvožđa (tabela 4.1). Sve ovo je neophodno da bi materijal pokazao dobre elektrohemijske osobine.

Tabela 4.1. Rezultati Ritveldovog utajnjavanja struktura za prahove LiFePO_4/C dobijene metodom koprecipitacije u rastopu stearinske kiseline a zatim odgrethane na 600, 700 i 800 °C.

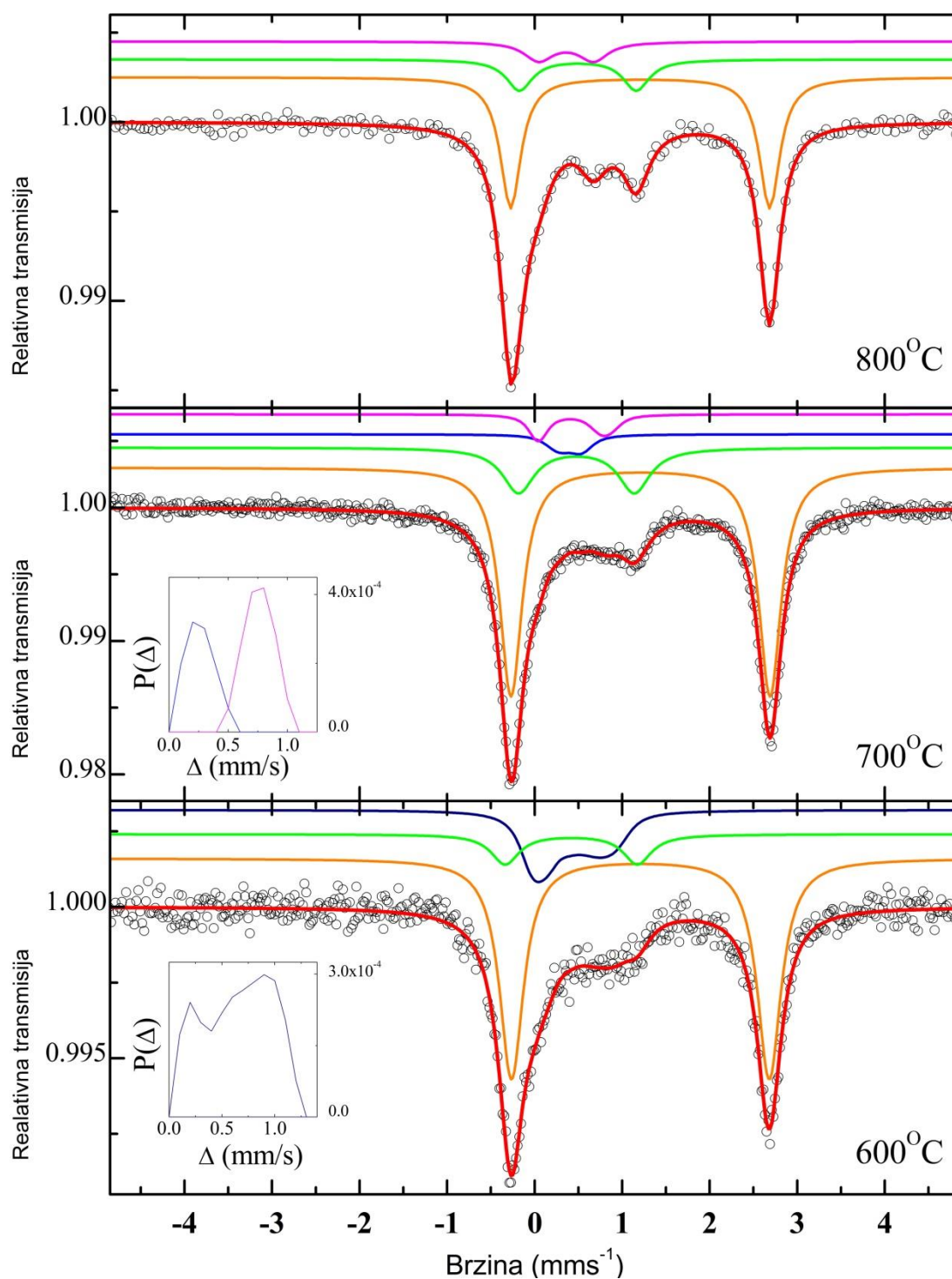
Temperatura odgrevanja [°C]	600		700		800	
	LiFePO_4	FePO_4	LiFePO_4	FePO_4	LiFePO_4	FePO_4
Parametri rešetke [Å]	a = 10.3241(3) b = 6.0096(2) c = 4.7023(2)	a = 9.8635(7) b = 5.8339(4) c = 4.7645(4)	a = 10.3279(3) b = 6.0096(2) c = 4.6994(1)	a = 9.8439(4) b = 5.8089(2) c = 4.7809(2)	a = 10.3345(6) b = 6.0101(3) c = 4.6957(3)	a = 9.8304(2) b = 5.7995(1) c = 4.7828(1)
Zapremina primitivne ćelije [Å ³]	V = 291.75(2)	V = 274.16(3)	V = 291.68(9)	V = 273.38(9)	V = 291.66(6)	V = 272.67(9)
Količina [%]	90.6(1)	9.4(1)	88.7(1)	11.3(1)	85.1(1)	14.9(1)
Srednja veličina kristalita [nm]	57(3)		75(4)		140(10)	
Li pozicije okupirane Fe	0.027(7)		0.019(5)		0.020(5)	
R factor [%]	Rwp = 4.43		Rwp = 3.76		Rwp = 4.49	

Tabela 4.2. Fiksne i utučnjene frakcije koordinate olivinske LiFePO_4 i heterozitne FePO_4 faze.

Frakcije koordinate	LiFePO_4			FePO_4			B [\AA^2]
	x	y	z	x	y	z	
Temperatura sinteze				600 °C			
Li (4a)	0	0	0	-	-	-	1.8(1)
Fe (4c)	0.2824(4)	0.25	0.9766(1)	0.2822(4)	0.25	0.9568(1)	1.8(1)
P (4c)	0.0925(9)	0.25	0.4107(2)	0.1090(8)	0.25	0.4251(2)	1.8(1)
O(1) (4c)	0.1081(2)	0.25	0.7289(3)	0.1821(7)	0.25	0.7226(3)	1.8(1)
O(2) (4c)	0.4518(3)	0.25	0.2107(3)	0.4821(7)	0.25	0.2156(3)	1.8(1)
O(3) (8d)	0.1639(1)	0.0432(2)	0.28214(2)	0.1260(8)	0.0652(1)	0.2694(1)	1.8(1)
Temperatura sinteze				700 °C			
Li (4a)	0	0	0	-	-	-	1.2(1)
Fe (4c)	0.2820(3)	0.25	0.9749(4)	0.2774(2)	0.25	0.9505(2)	1.2(1)
P (4c)	0.0924(4)	0.25	0.4140(6)	0.1052(4)	0.25	0.4048(5)	1.2(1)
O(1) (4c)	0.1039(6)	0.25	0.7343(7)	0.1519(7)	0.25	0.7457(5)	1.2(1)
O(2) (4c)	0.4563(6)	0.25	0.2100(7)	0.4299(7)	0.25	0.1714(6)	1.2(1)
O(3) (8d)	0.1682(1)	0.0426(7)	0.2828(6)	0.1442(5)	0.0436(7)	0.2578(2)	1.2(1)
Temperatura sinteze				800 °C			
Li (4a)	0	0	0	-	-	-	1.1(1)
Fe (4c)	0.2822(3)	0.25	0.9762(4)	0.2712(2)	0.25	0.9418(3)	1.1(1)
P (4c)	0.0942(7)	0.25	0.4153(5)	0.0926(3)	0.25	0.3858(5)	1.1(1)
O(1) (4c)	0.1009(9)	0.25	0.7412(7)	0.1350(6)	0.25	0.6836(6)	1.1(1)
O(2) (4c)	0.4602(9)	0.25	0.2158(7)	0.4241(6)	0.25	0.1615(6)	1.1(1)
O(3) (8d)	0.1670(9)	0.0406(9)	0.2808(6)	0.1479(4)	0.0053(5)	0.2698(5)	1.1(1)

4.1.3. Mesbauerova spektroskopija

Za prahove sintetisane na tri različite temperature apsorpcioni Mesbauerovi spektri imaju asimetričan oblik (slika 4.9 [200]), što znači da postoje atomi gvožđa(III) u takvom okruženju koje daje nižu vrednost kvadrupolnog cepanja nego dominantna komponenta Fe(II) [212]. Prvo što se primećuje na datim spektrima jeste odsustvo linija koje bi se mogle pripisati sekstetu koji potiče od Zemanovog cepanja nuklearnih nivoa. Ovo cepanje se dešava u interakciji jezgra koje ima nuklearni magnetni moment i lokalnog magnetnog polja. Može se zaključiti da u uzorku nema nečistoća koje potiču od magnetnog Fe₂O₃. U tabeli 4.3 su prikazani karakteristični parametri dobijeni utičnjavanjem Mesbauerovih spektara. Narandžasta podspektralna linija, za sva tri uzorka, ima vrednost izomernog pomaka od ~1,2 mms⁻¹ i kvadrupolnog cepanja od ~2,9 mm⁻¹, što upućuje na oktaedarsku koordinaciju jona Fe²⁺ koja se može pripisati olivinu LiFePO₄ [65,213–215]. Zeleni podspektar za sva tri uzorka ima vrednost izomernog pomaka oko 0,4 mms⁻¹ i kvadrupolnog cepanja oko 1,32 mms⁻¹. Ovaj dublet je karakterističan za trovalentno gvožđe u oktaedarskoj koordinaciji i potiče od trovalentnog gvožđa heterozitne FePO₄ faze [216,217]. Ljubičasti podspektar uzorka sintetisanog na 800 °C ima vrednost izomernog pomaka 0,36 mms⁻¹ i vrednost kvadrupolnog cepanja oko 0,63 mms⁻¹ što ukazuje na tetraedarsku koordinaciju Fe³⁺ jona, karakterističnu za trigonalni FePO₄ (49). Poređenjem udela dve kristalne faze u sintetisanim prahovima, dobijenim kao rezultat Ritveldovog utičnjavanja strukture (tabela 4.1), sa udelom oktaedarskii koordinisanih Fe²⁺ i Fe³⁺ jona, dobijenim utičnjavanjem Mesbauerovih spektara (tabela 4.3) može se zaključiti da su oktaedarski koordinisani Fe³⁺ joni prisutni ne samo u heterozit FePO₄ fazi već i u olivinskoj LiFePO₄ fazi. Feri joni u olivinskoj fazi mogu nastati napuštanjem litijuma i stvaranjem vakancije na istom kristalografskom mestu [64], pa se može zaključiti da je olivinska faza litijum deficitarna faza, Li_xFePO₄. Za prahove sintetisane na 600 i 700 °C dolazi do velikog širenja Fe³⁺ apsorpcione linije što ukazuje na postojanje distribucije kvadrupolnih efekata [216], tako da je dodatna kvadrupolna distribucija bila uključena u proceduru utičnjavanja. Za prah



Slika 4.9. Spektri merenja Mesbaueroovog efekta na ^{57}Fe na sobnoj temperaturi u prahovima dobijenim na 800, 700 i 600 °C. Eksperimentalne izmerene vrednosti su prikazane kružićima, dok su teorijske krive prikazane punom linijom crvene boje. Kvadrupolno cepanje linija spektra je prikazano na umetnutoj slici.

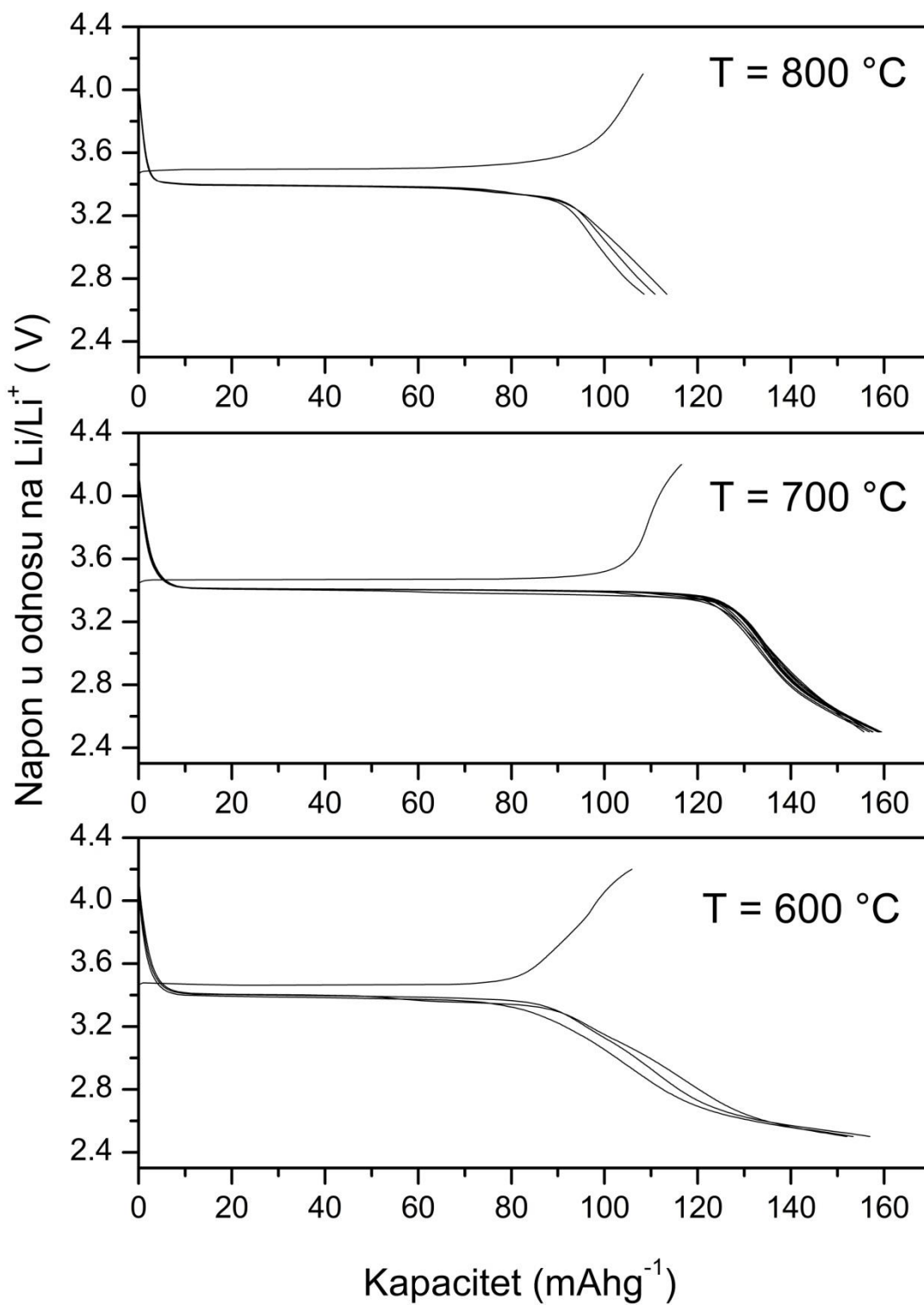
sintetisan na 700 °C dobijaju se dve unimodalne distribucije, dok je bimodalna raspodela prisutna za uzorak sintetisan na 600 °C. Srednje vrednosti izomernih pomaka za tri distribucije su približno iste i vezane su za prisustvo feri jona u trigonalnoj FePO₄ fazi. Prvi pik bimodalne distribucije je pozicioniran na približno $\Delta \sim 0,20 \text{ mms}^{-1}$, a drugi na $\Delta \sim 0,90 \text{ mms}^{-1}$. Distribucija je povezana sa strukturnom distorzijom u okruženju jona koji apsorbuje, što može biti uzrokovano amorfnom ili nanočestičnom prirodnom Fe³⁺ faza, koje imaju nisku kristaliničnost pa ne mogu da se detektuju difrakcijom rendgenskog zračenja. Treba imati na umu da su ovi prahovi sintetisani u kratkom vremenskom periodu što može da podstakne nastajanje zaostalih amorfizovanih nečistoća. Sa porastom temperature sinteze povećava se i kristaliničnost ove faze, što se ogleda u smanjenju širine spektralne linije kod praha sintetisanog na 800 °C (tabela 4.3). Trovalentno gvožđe može da se formira tokom visokotemperaturnog tretmana zahvaljujući maloj količini kiseonika koja je uvek prisutna u argonu, tako da je verovatno bolje koristiti mešavinu argona sa malom količinom vodonika kao atmosferu u toku visokotemperaturnog tretmana kako bi se sprečila oksidacija fero jona.

Tabela 4.3. Dobijeni Mesbauerovi parametri hiperfinskih interakcija na sobnoj temperaturi za prahove sintetisane na 600, 700 i 800 °C. δ , Δ , Γ i A su izomerni pomak, kvadrupolno cepanje, širina na poluvisini i relativna površina podspektra, redom.

Temperatura sinteze [°C]	Položaj	A [%]	δ [mms ⁻¹]	Δ [mms ⁻¹]	Γ [mms ⁻¹]
800	Fe ²⁺ (O _h)	60(1)	1.205(2)	2.958(5)	0.286(6)
	Fe ³⁺ (O _h)	23(2)	0.494(9)	1.33(2)	0.36(3)
	Fe ³⁺ (T _h)	17(2)	0.36(1)	0.63(3)	0.40(4)
700	Fe ²⁺ (O _h)	70(1)	1.210(1)	2.959(3)	0.311(4)
	Fe ³⁺ (O _h)	19(2)	0.48(1)	1.32(3)	0.44(3)
	Distribucije:		< δ >	< Δ >	SD
	Fe ³⁺	4.5	0.40(7)	0.264	0.116
	Fe ³⁺	6.5	0.42(7)	0.759	0.126
600	Fe ²⁺ (O _h)	66(1)	1.208(7)	2.94(1)	0.332(9)
	Fe ³⁺ (O _h)	10(6)	0.42(7)	1.5(2)	0.4(1)
	Distribucije:		< δ >	< Δ >	SD
	Fe ³⁺	23.3	0.37(4)	0.65	0.316

4.1.4. Elektrohemijske osobine

Kompoziti LiFePO_4/C dobijeni koprecipitacijom u rastopu stearinske kiseline, a zatim odgrevani na 600, 700 i 800 °C su ispitani galvanostatskim punjenjem i pražnjenjem pri gustini struje od C/10. Krive punjenja i pražnjenja prikazane su na slici 4.10 [200]. Za sve uzorke vidljivi su ravni platoi punjenja i pražnjenja koji odgovaraju ravnoteži između LiFePO_4 i FePO_4 faza. Specifični kapacitet pražnjenja za prahove dobijene odgrevanjem na 600 i 700 °C iznosi 157 i 160 mAhg^{-1} redom, što je veoma blizu teorijskoj vrednosti specifičnog kapaciteta od 170 mAhg^{-1} . Kako je u ovim uzorcima prisutna heterozit faza FePO_4 , to znači da je i ona elektrohemijski aktivna. Na slici 4.10. se uočava da je kapacitet punjenja nakon prvog ciklusa za uzorke sintetisane na 600 i 700 °C niži od kapaciteta pražnjenja prvog ciklusa. U toku punjenja joni litijuma se deinterkaliraju iz LiFePO_4 faze, a pošto sintetisani materijali sadrže i određenu količinu heterozit FePO_4 faze, znači da je ukupan sadržaj litijumovih jona u aktivnom materijalu manji, pa je samim tim i kapacitet punjenja manji. Količina LiFePO_4 faze proračunata na osnovu Mesbauerove spektroskopije iznosi 66 i 70 % (za uzorke sintetisane na 600 i 700 °C respektivno), dok su kapaciteti punjenja prvog ciklusa za ova dva uzorka 114 i 118 mAhg^{-1} , što je približno 63 i 68 % teorijskog kapaciteta. Znači da je kapacitet punjenja prvog ciklusa proporcionalan količini LiFePO_4 faze u sintetisnim materijalima. Osim toga, krive pražnjenja za prahove sintetisane odgrevanjem na 600 i 700 °C imaju platoe različite dužine, što ukazuje na različit mehanizam interkalacije litijuma. Naime, za uzorak dobijen odgrevanjem na 600 °C, pri naponu nižem od 3,2 V, krive pražnjenja menjaju profil od ravnog platoa do opadajuće krive ukazujući na promenu mehanizma reakcije interkalacije iz dvofaznog procesa u jednofazni proces. Postoji nekoliko objašnjenja za ovakvo ponašanje koji su dokumentovani u literaturi. Treća faza koja je uočena primenom Mesbauerove spektroskopije (koja je pokazala postojanje distribucije kvadrupolnih efekata) može biti amorfná trigonalna FePO_4 faza. Trigonalna faza se sastoji od jona gvožđa i fosfora koji su tetraedarski vezani za četiri atoma kiseonika [61]. Ova faza je elektrohemijski aktivna sa krivama punjenja i pražnjenja koje nemaju platoe, već su rastuće odnosno opadajuće [65,218], što odgovara promeni naponskog profila.



Slika 4.10. Kapaciteti punjenja i pražnjenja pri brzini struje od C/10 za prahove LiFePO₄/C dobijene odgrevanjem na 600, 700 i 800 °C.

Pošto je udeo Fe^{3+} faze najveći kod praha sintetisanog na $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, pad platoa može biti i površinski efekat. Naime, ukoliko na površini čestica postoji amorfni deo koji sadrži Fe^{3+} ($S = \frac{1}{2}$) jone, on može uticati na homogeniju raspodelu jona litijuma i vakancija na mestu litijumovog jona koje nastaju nakon delitijacije u odnosu na kristal gde je gvožđe u Fe^{2+} ($S = 2$) stanju [219]. Gibot i saradnici [220] su utvrdili da ukoliko se smanje čestice koje imaju veliki *anti site* efekat, može doći do formiranja čvrstog rastvora Li_xFePO_4 . Postojanje čvrstog rastvora dovodi do promene dvofazne reakcije interkalacije u jednofaznu reakciju koja prilikom galvanostatskog pražnjenja pokazuje karakterističnu opadajuću naponsku krivu.

Prah sintetisan na $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ima kapacitet pražnjenja od 110 mAhg^{-1} . Tako veliki pad kapaciteta pražnjenja u odnosu na druga dva uzorka posledica je povećanja veličine kristalita i veličine čestica. Velike čestice s obzirom da imaju malu specifičnu površinu sprečavaju potpunu iskorišćenost materijala i onemogućuju jonima litijuma da difunduju kroz $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ međufaznu granicu. Osim toga razlika između platoa krivih punjenja i pražnjenja je najveća za uzorak dobijen odgrevanjem na $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, što takođe ukazuje na porast otpora zbog porasta veličine čestica [101].

Prah dobijen na $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ima male čestice, dobru kristaliničnost i uređenost atoma gvožđa. Pored toga prema rezultatima Mesbauerove spektroskopije ovaj prah ima najmanju količinu gvožđa u Fe^{3+} stanju. Na osnovu svega navedenog bilo je logično očekivati da ovaj prah pokaže najbolje elektrohemijske osobine sa kapacitetom od 170 mAhg^{-1} i veoma ravnim naponskim platoima.

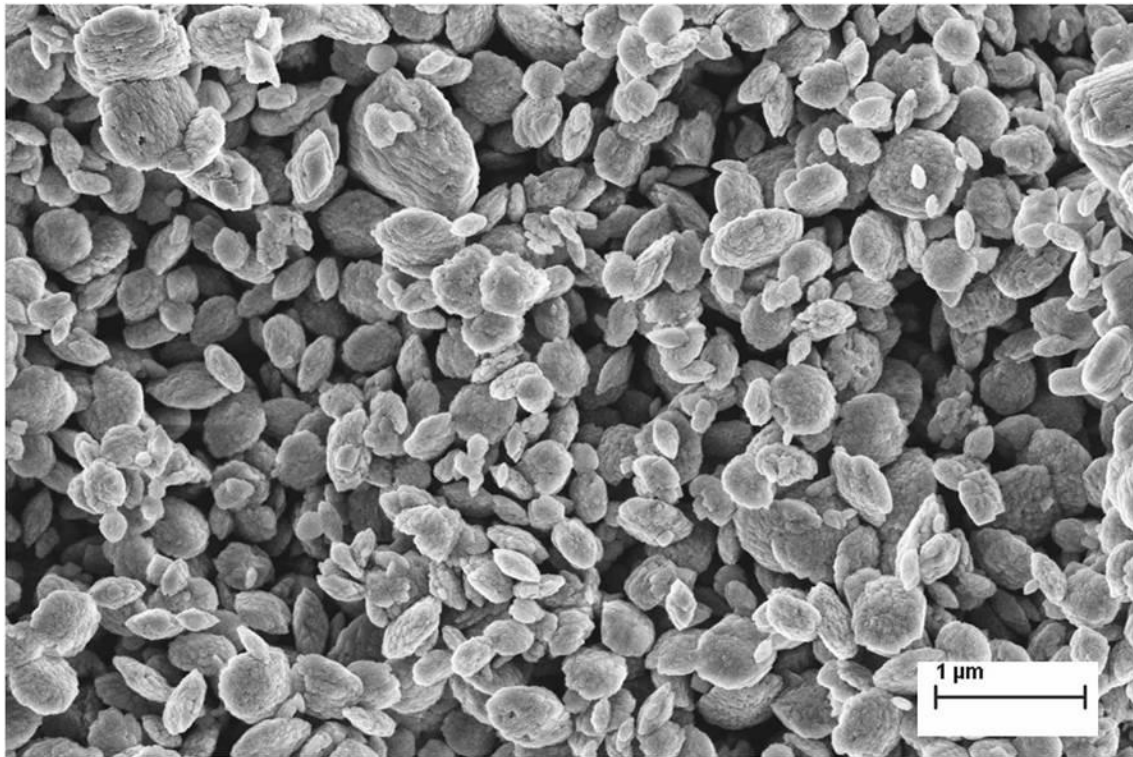
4.2. Morfološka, strukturna i elektrohemijska svojstva prahova LiFePO₄ dobijenih solvotermalnim tretmanom mikroemulzije

U ovom delu biće prikazana karakterizacija prahova LiFePO₄ dobijenih statičkim i dinamičkim solvotermalnim tretmanom mikroemulzija, bez dodatnog visokotemperaturnog tretmana. Takođe biće ispitan uticaj mešanja tokom solvotermalnog tretmana kao i dužina trajanja solvotermalnog tretmana na strukturne, morfološke i elektrohemijske osobine dobijenih prahova.

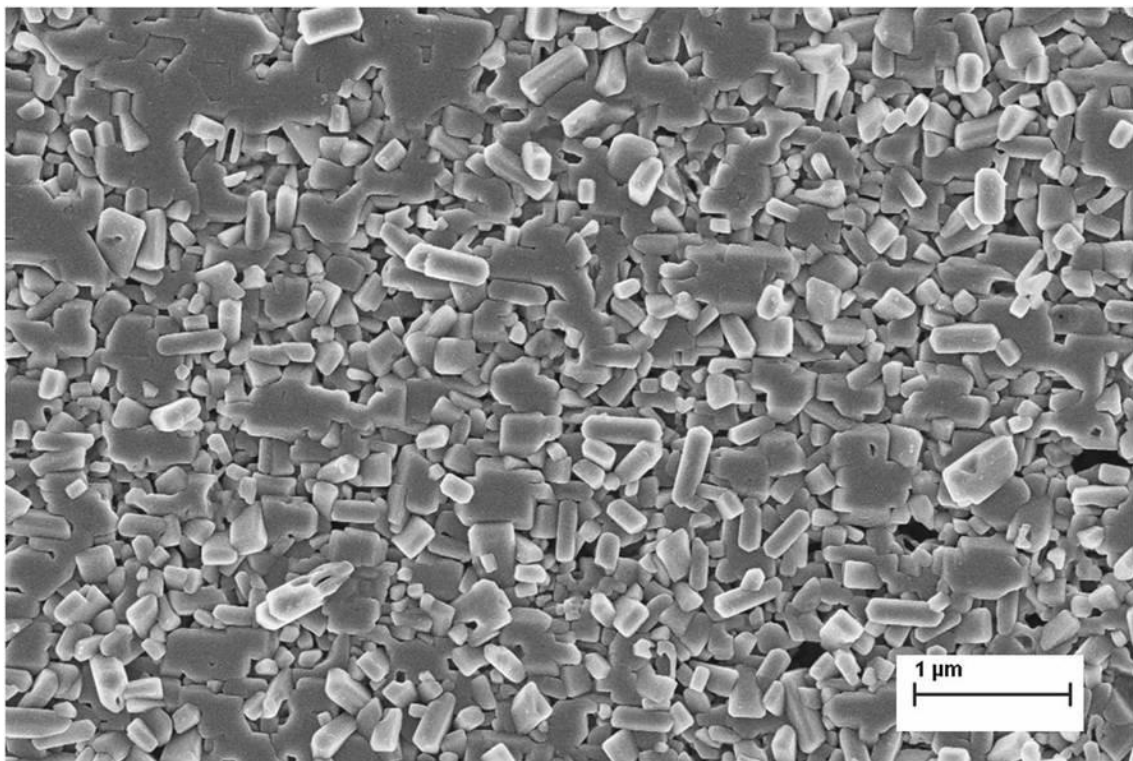
4.2.1. Morfološka svojstva

Morfologija dobijenih prahova je posmatrana visokorezolucionom skenirajućim elektronskim mikroskopom. Mikrografije prahova dobijenih solvotermalnim tretmanom mikroemulzija na temperaturi od 180 °C za različite periode vremena u statičkom i dinamičkom režimu date su na slikama 4.11-4.16 [201].

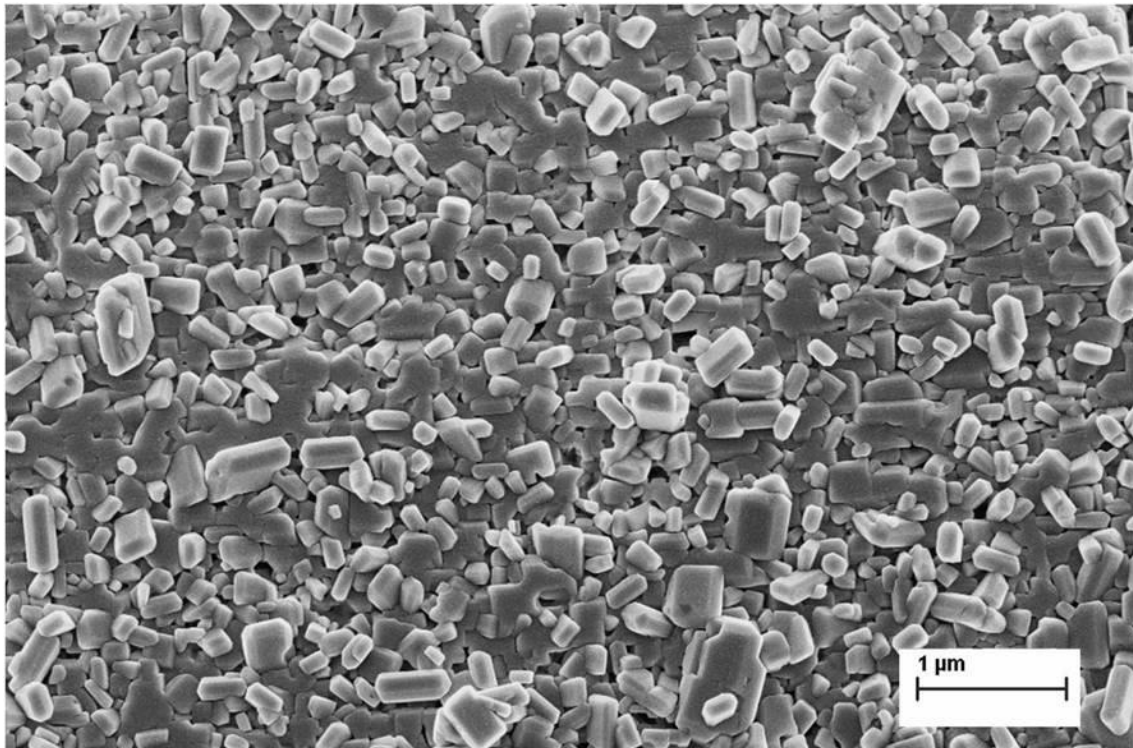
Već nakon pola sata solvotermalnog tretmana moguće je primetiti različite morfologije prahova u zavisnosti od toga da li je solvotermalni tretman rađen u statičkom ili dinamičkom režimu. Na mikrografiji praha dobijenog u statičkom režimu, bez mešanja, nakon pola sata solvotermalnog tretmana (slika 4.11), vide se male čestice nepravilnog oblika koje su čvrsto aglomerisane. Ovi aglomerati imaju hrapavu površinu i njihova veličina se kreće od 0,15 do 1,15 μm. Kada se primeni dinamički režim, dobijaju se čestice glatke površine veličine od 130 do 450 nm (slika 4.12). Konstantno mešanje dovodi do formiranja kristala prizmatičnog oblika koji imaju istaknute ivice i dobro definisane kristalne ravni. Pored ovih prizmatičnih kristala prisutni su takođe i krupni sinterovani komadi. Na ovim sinterovanim komadima mogu se primetiti pukotine, što dovodi do zaključka da oni imaju težnju da se dele i formiraju pojedinačne kristale.



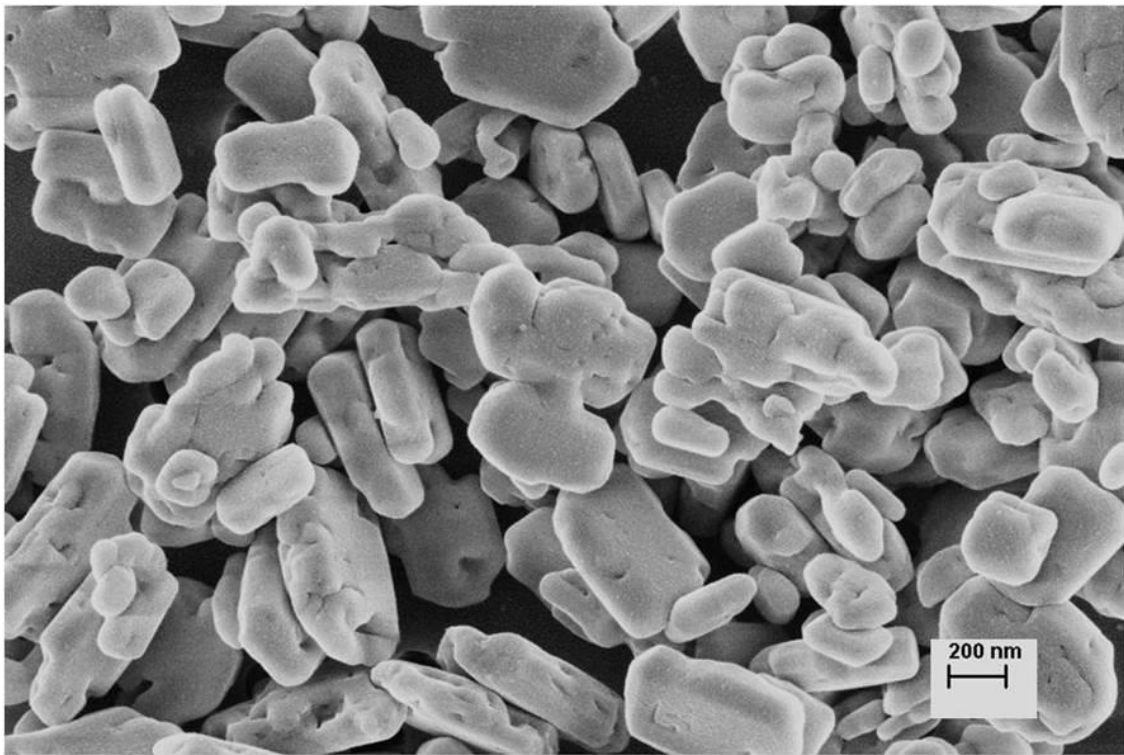
Slika 4.11. FESEM slika praha LiFePO_4 dobijenog nakon pola sata solvotermalnog tretmana u statičkom režimu.



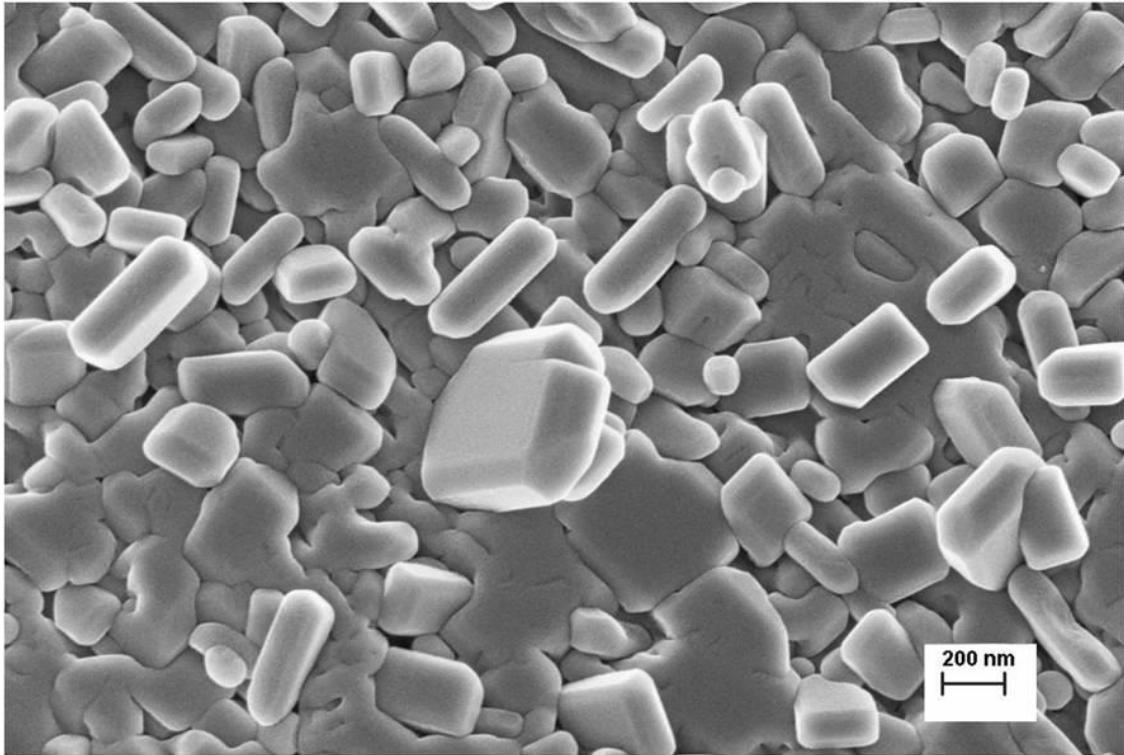
Slika 4.12. FESEM slika praha LiFePO_4 dobijenog nakon pola sata solvotermalnog tretmana u dinamičkom režimu.



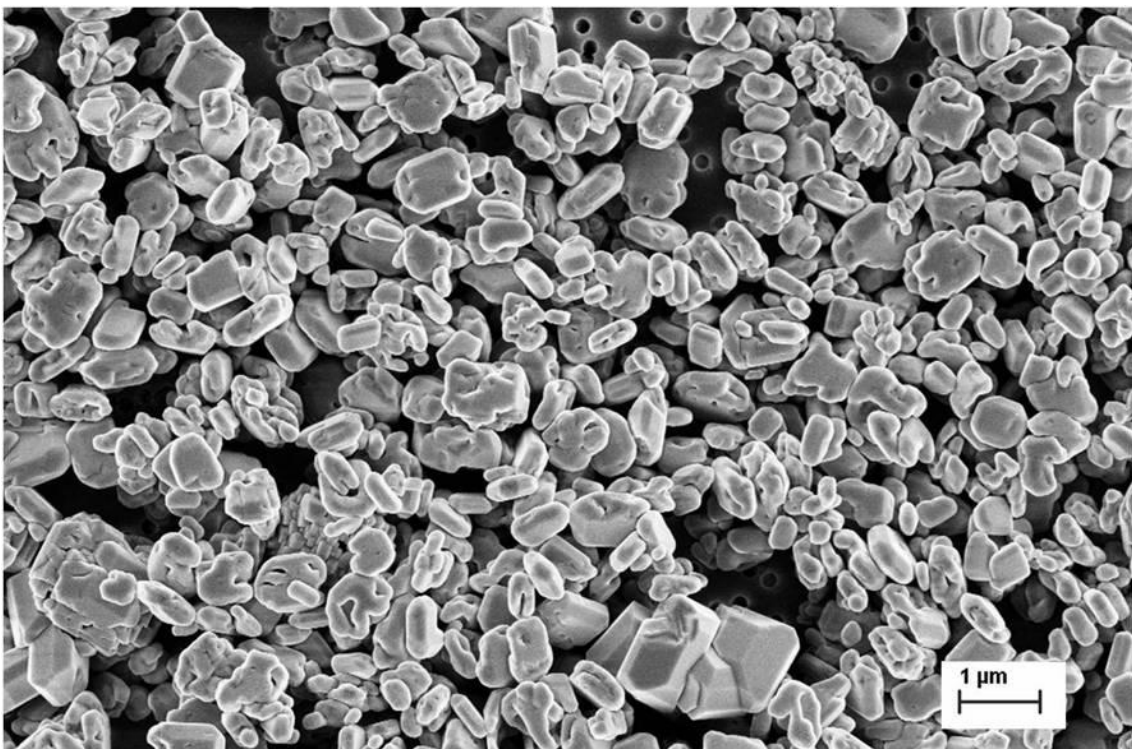
Slika 4.13. FESEM slika praha LiFePO_4 dobijenog nakon jednog sata solvotermalnog tretmana u dinamičkom režimu



Slika 4.14. FESEM slika praha LiFePO_4 dobijenog nakon tri sata solvotermalnog tretmana u dinamičkom režimu.



Slika 4.15. FESEM slika praha LiFePO_4 dobijenog nakon petnaest sati solvotermalnog tretmana u dinamičkom režimu

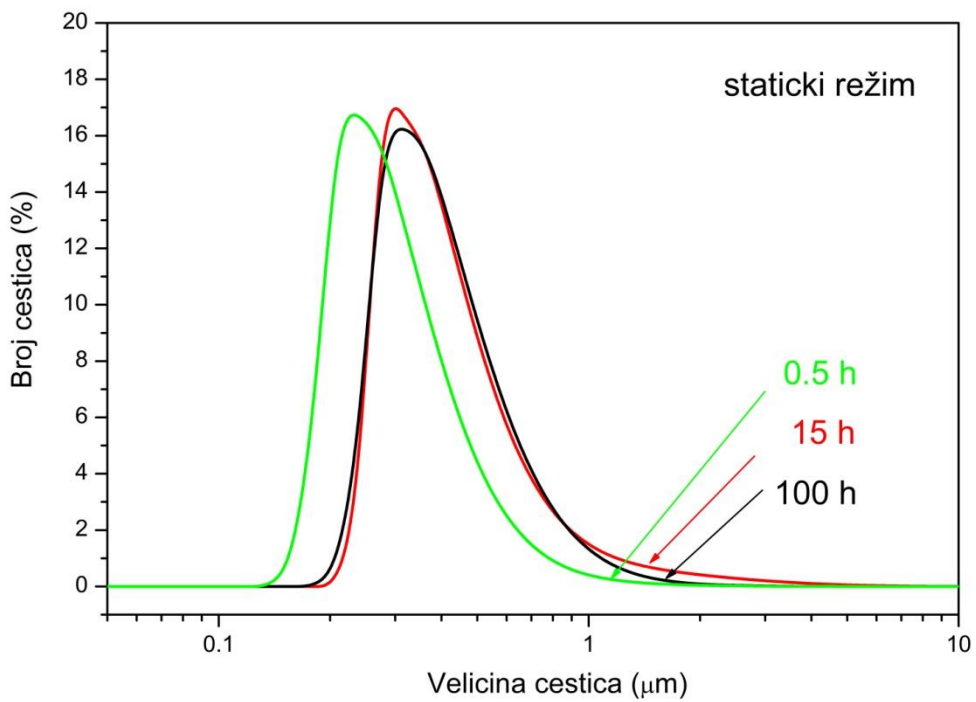


Slika 4.16. FESEM slika praha LiFePO_4 dobijenog nakon sto sati solvotermalnog tretmana u statičkom režimu.

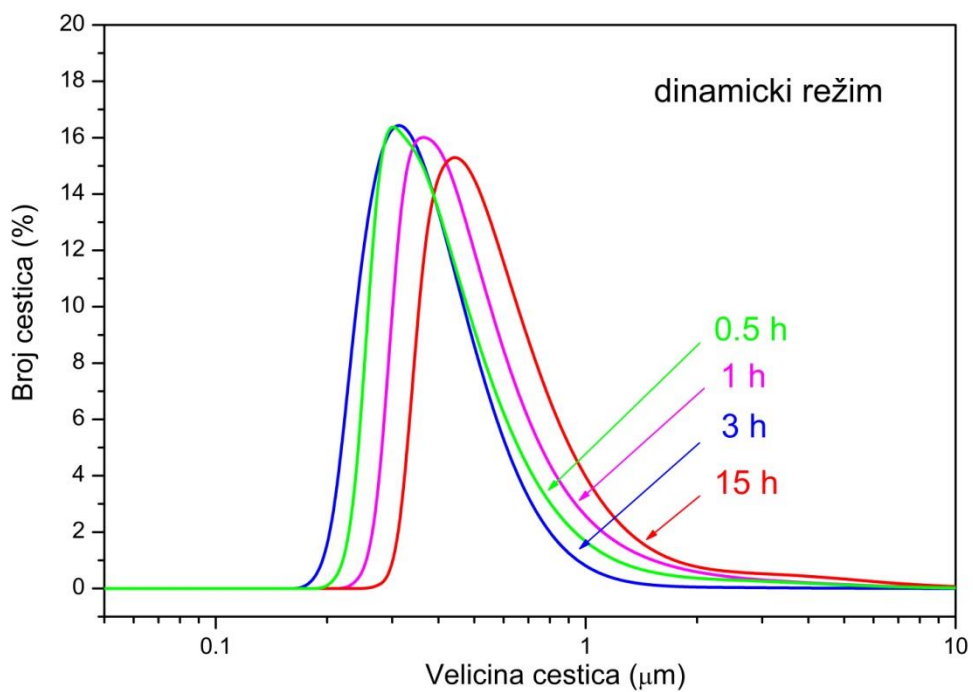
Kada se solvotermalni tretman produži na jedan sat, uz konstantno mešanje, morfologija se ne menja značajno osim što se primećuje veći broj pojedinačnih prizmatičnih kristala što ukazuje na bolju kristalizaciju, dok se znatno smanjuje prisustvo krupnih sinterovanih komada (slika 4.13). Međutim kada se dinamički solvotermalni tretman produži na tri sata (slika 4.14), čestice postaju zaobljene, bez jasno definisanih oblika i ivica, dok se nakon 15 sati dinamičkog tretmana ponovo javljaju kristali sa istaknutim ivicama i dobro definisanim kristalnim površinama (slika 4.15). Ukoliko se uporede morfologije prahova dobijenih nakon 1 sata i 15 sati dinamičkog tretmana mogu se videti sličnosti. U oba slučaja dobijaju se čestice glatkih površina i dobro definisanih ivica, sa manjim udelom sinterovanih čestica. Za razliku od toga čestice praha dobijenog nakon 3 sata dinamičkog tretmana gube oštre ivice i čestice postaju zaobljene. Takođe nisu više prisutni sinterovani delovi i čestice nemaju potpuno glatke površine kao u prethodna dva slučaja. Iz ovoga se može zaključiti da se u toku solvotermalnog tretmana naizmenično dešavaju procesi rastvaranja i rekristalizacije i da morfologija čestica osim od režima zavisi i od dužine trajanja solvotermalnog tretmana.

Na slici 4.16 prikazana je morfologija čestica praha dobijenog nakon 100 sati statičkog solvotermalnog tretmana. Većina čestica je zaobljena bez oštrih ivica, sa veličinama koje se kreću u opsegu od 0,3 do 1,25 μm . Takođe se vidi i mali broj kristala sa jasno definisanim oštrim ivicama i glatkim površinama.

Raspodele veličine čestica određene rasejanjem laserske svetlosti prikazane su na slikama 4.17 i 4.18 [201], dok su u tabeli 4.4 dati karakteristični parametri koji se dobijaju iz ove raspodele d_{10} , d_{50} , d_{90} i širina raspodele $((d_{90}-d_{10})/d_{50})$. Za sve sintetisane prahove raspodele su lognormalnog oblika sa širinom u opsegu od 1 do 1,4. Rezultati merenja raspodele veličina čestica metodom rasejanja laserskog zračenja u potpunosti podržavaju zapažanja sa SEM mikrografija. Uopšteno gledano, kada mešanje nije uključeno dobijaju se manje čestice. Nakon pola sata solvotermalnog tretmana srednja veličina čestica iznosi 415 i 298 nm sa i bez mešanja, dok nakon 15 sati solvotermalnog tretmana srednja veličina čestica iznosi 505 i 353 nm sa i bez mešanja (tabela 4.4).



Slika 4.17. Raspodele veličina čestica za LiFePO_4 prahove sintetisane u statičkom režimu solvotermalnog tretmana.



4.18. Raspodele veličina čestica za LiFePO_4 prahove sintetisane u dinamičkom režimu solvotermalnog tretmana.

Može se zaključiti da u početnim fazama solvotermalnog tretmana mešanje potpomaže kristalizaciju, i da nastavkom dinamičkog solvotermalnog tretmana dolazi do naizmeničnih procesa rastvaranja i rekristalizacije već formiranih LiFePO_4 kristala. Sa produženjem trajanja solvotermalnog tretmana raste i srednja veličina čestica. Međutim ako se uporedi veličina čestica nakon 15 i 100 sati statičkog solvotermalnog tretmana (353 i 351 nm) čestice imaju približno iste veličine. Znači da produženje trajanja solvotermalnog tretmana iznad 15 sati ne utiče značajno na veličinu čestica.

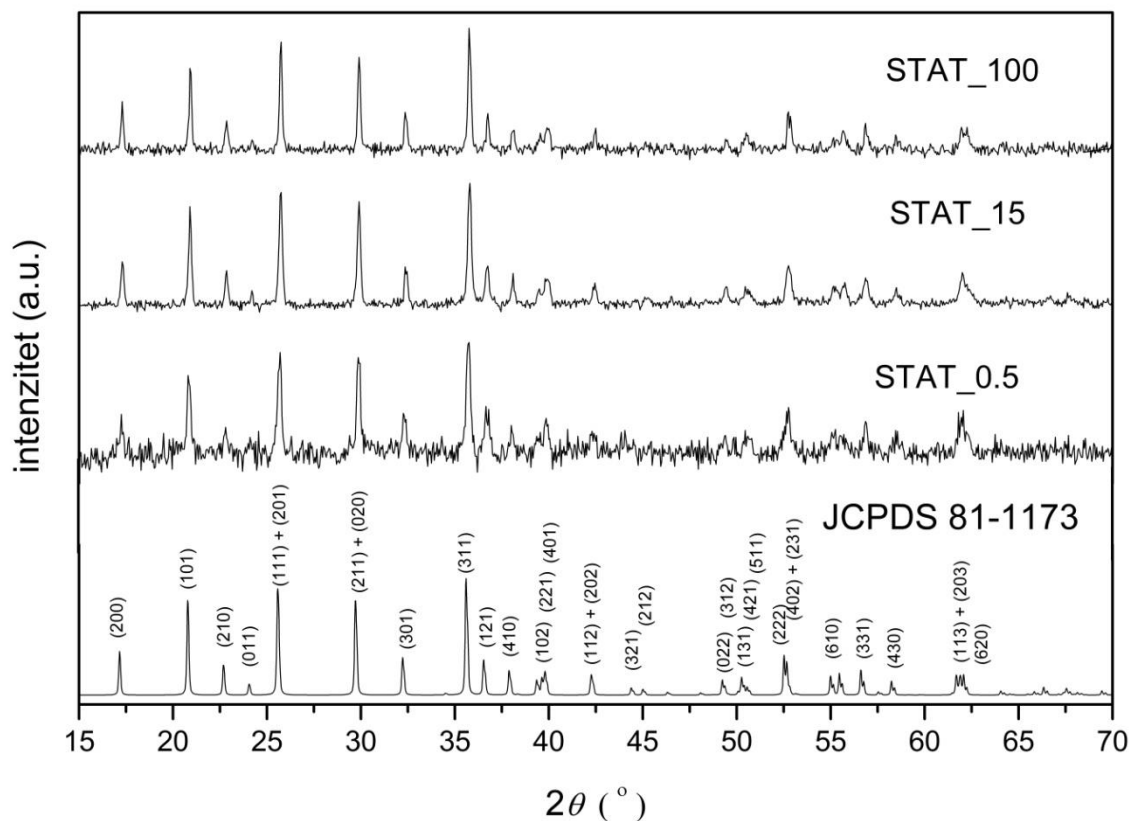
Tabela 4.4. Rezultati merenja srednje veličine čestica za prahove LiFePO_4 sintetisane solvotermalnim tretmanom mikroemulzija u dinamičkom i statičkom režimu.

Uzorak		d_{10} (nm)	d_{50} (nm)	d_{90} (nm)	Širina raspodele
Dinamički režim	0,5 h	296	415	833	1,33
	1 h	299	421	879	1,38
	3 h	234	330	565	1,00
	15 h	351	505	1000	1,46
Statički režim	0,5 h	215	298	525	1,04
	15 h	254	353	695	1,25
	100 h	250	351	627	1,07

4.2.2. Rendgenska difrakcija

Difraktogrami prahova sintetisanih u različitim vremenskim intervalima solvotermalnog tretmana mikroemulzije u statičkom režimu prikazani su na slici 4.19 [201]. Svi difrakcioni maksimumi odgovaraju LiFePO_4 fazi sa olivinskim tipom strukture (JCPDS#81-1173), bez prisutnih drugih kristalnih faza. Na difraktogramu uzorka sintetisanog nakon pola sata mogu se uočiti velike varijacije intenziteta pozadine difraktovanog zračenja koje ukazuju na značajno prisustvo defekata u kristalnoj strukturi, odnosno pokazuju visok stepen amorfizovanosti uzorka. Produžetak trajanja solvotermalnog tretmana dovodi do bolje kristalizacije

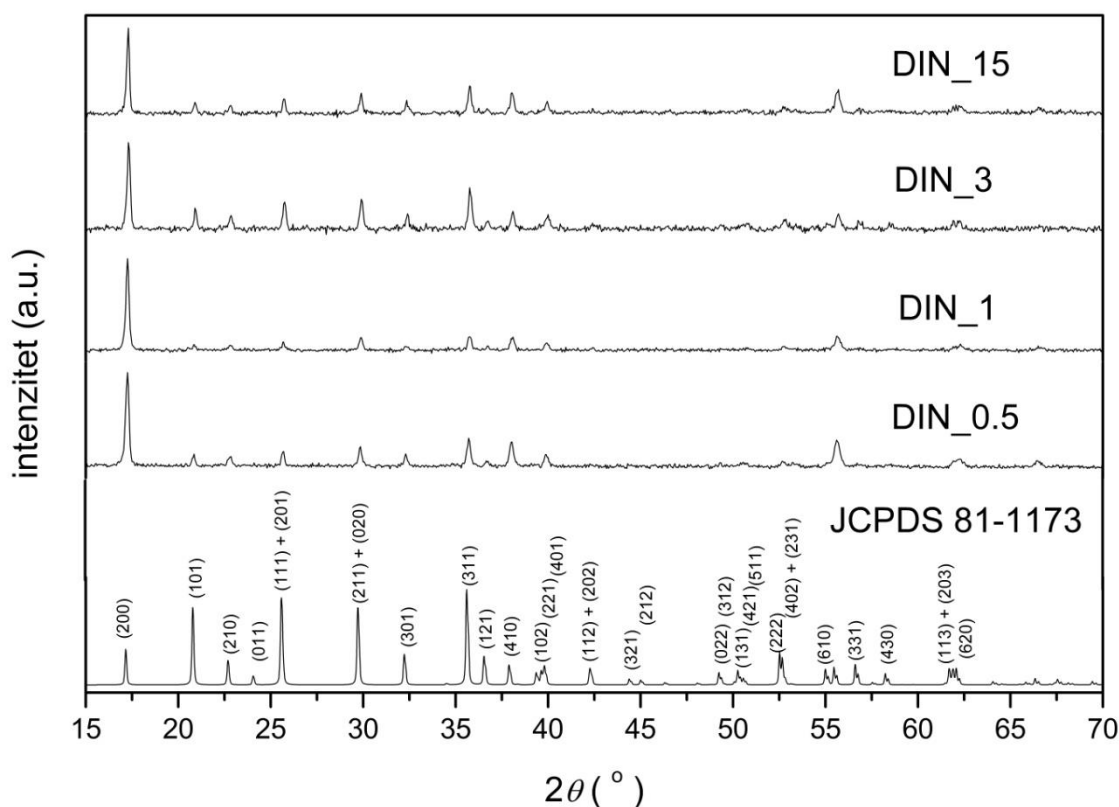
prahova i smanjenja udela amorfizovane faze na šta ukazuju manje širine difrakcionih maksimuma i manje variranje u intenzitetu pozadine, kao i povećanje maksimuma difrakcionih linija.



Slika 4.19. Difraktogrami prahova LiFePO_4 dobijenih za različita vremena trajanja solvotermalne sinteze u statičkom režimu.

Na slici 4.20 [201] su prikazani difraktogrami prahova sintetisanih u različitim vremenskim intervalima solvotermalnog tretmana mikroemulzije u dinamičkom režimu. Takođe je prikazan i simulirani difraktogram praha generisan na osnovu literaturnih podataka (JCPDS#81-1173) koji odgovara prahu LiFePO_4 sa izotropnim rastom kristala i slučajnom orijentacijom kristalita. Na ovom dijagramu najintenzivniji difrakcioni maksimum je na $35,6^\circ$ 2θ uglu koji odgovara refleksiji (311). Najintenzivnija refleksija na difraktogramima prahova dobijenih u dinamičkom režimu je (200) na 2θ uglu $17,2^\circ$, dok refleksija (311) ima značajno

manji intenzitet. Ovakav odnos intenziteta refleksija (200) i (311) jasno ukazuje na postojanje preferentne orijentacije kristalita duž kristalografskog pravca [200]. Pored povećanja intenziteta za (200) refleksiju javlja se i povećanje intenziteta za sve (hk0) refleksije, što je prikazano u tabeli 4.5. Kristalne ravni koje su normalne na pravac najsporijeg rasta kristala najviše su eksponirane na spoljašnjoj formi kristalita, odnosno preferentno određuju njegovu morfologiju. Suprotno, kristalne ravni normalne na pravac brzog rasta kristala u mnogo manjoj meri se eksponiraju na formi kristalita i značajno manje određuju njegovu morfologiju [221]. Na osnovu ovoga može se zaključiti da kristaliti rastu u pravcu *c*-ose, eksponirajući *b*-*c* ravan u spoljašnjem obliku kristalita.



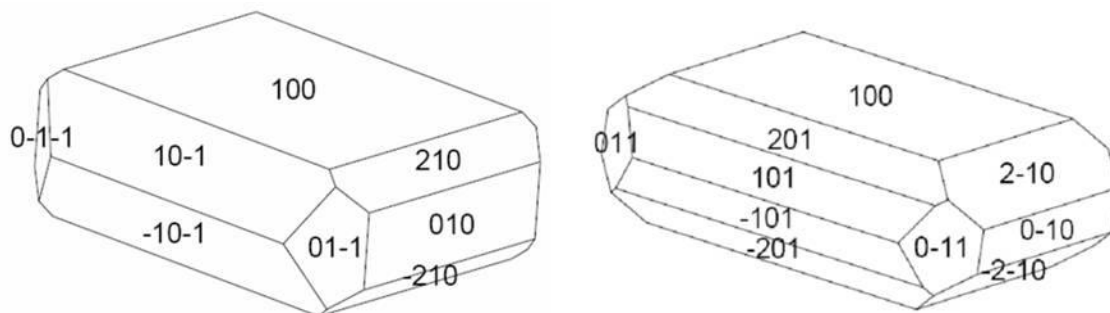
Slika 4.20. Difraktogrami prahova LiFePO_4 dobijenih za različita vremena trajanja solvotermalne sinteze u dinamičkom režimu.

Tabela 4.5. Odnos intenziteta pikova $I(hkl)/I(311)$ za prahove LiFePO_4 sintetisane u dinamičkom režimu solvotermalnog tretmana.

$I(hkl)/I(311)$ Uzorak	(200)	(210)	(410)	(610)
0,5 h	2,6	0,5	0,9	1,1
1 h	4,2	0,6	1,0	1,0
3 h	1,8	0,5	0,6	0,6
15 h	2,3	0,6	0,8	0,9
JCPDS 81-1173	0,4	0,3	0,2	0,2

Spoljašnja forma kristala je odraz kristalne simetrije, te je u cilju simulacije oblika kristala korišćen softver FACES. Variranjem brzine rasta kristalne ravni i uzimajući u obzir površine sa najmanjom energijom izračunate za LiFePO_4 [59] dobijeni su simulirani oblici kristala koji su prikazani na slici 4.21. Ovi oblici se dobro poklapaju sa stvarnim oblikom kristala koji se vide na FESEM mikrofografijama. Kao što se vidi na slici 4.21 [201], eksponirane ravni anizotropnog kristalnog oblika su {100}, {101}, {210}, {201} i {011}, a najviše eksponirana je ravan {100}. Nasuprot ovome, kad je mešanje isključeno prilikom solvotermalnog tretmana, orijentacija kristalita je slučajna, sa najjačom refleksijom (311) i difraktogrami za ove uzorke prate tipičan odnos intenziteta za LiFePO_4 (slika 4.19). Anizotropni rast kristalita, međutim ima značajan uticaj na preferentnu orijentaciju kristalita, kao što je primećeno tokom XRD eksperimenata. Različiti uslovi solvotermalnog tretmana su uticali na brzinu rasta pojedinih ravni, uzrokujući različitu kristaliničnost i morfologiju. U tabeli 4.6 su date srednje vrednosti veličine kristalita za sve sintetisane prahove koje su izračunate korišćenjem programa XFIT [204]. Nakon pola sata solvotermalnog tretmana srednje veličine kristalita iznose 118 i 83 nm za prahove LiFePO_4 dobijene sa i bez mešanja, dok nakon 15 sati solvotermalnog tretmana srednje veličine kristalita iznose 208 i 196 nm sa i bez mešanja (tabela 4.6). U početnim fazama solvotermalnog tretmana mešanje potpomaže kristalizaciju, dok u kasnijim fazama

dolazi do rastvaranja i rekristalizacije već formiranih LiFePO_4 kristala. Prahovi dobijeni u dinamičkom režimu imaju veće vrednosti srednje veličine kristalita u odnosu na prahove dobijene u statičkom režimu, pa se može zaključiti da mešanje poboljšava kristalizaciju. Sa produženjem trajanja solvotermalnog tretmana uočava se porast vrednosti srednje veličine kristalita. Varijacije u veličini kristalita prate isti trend kao varijacije u prosečnoj veličini čestica (tabele 4.4 i 4.6).



Slika 4.21. Simulirane morfologije kristala dobijene upotrebom softvera *FACES*.

Tabela 4.6. Srednja veličina kristalita za prahove LiFePO_4 sintetisane u dinamičkom i statičkom režimu solvotermalnog tretmana.

Uzorak		Srednja veličina kristalita (nm)
Dinamički režim	0,5 h	118
	1 h	192
	3 h	185
	15 h	208
Statički režim	0,5 h	83
	15 h	196
	100 h	346

Rezultati EDS elementarne analize su pokazali prisustvo samo Fe, P i O jer je litijum suviše lak da bi bio detektovan na ovaj način (tabela 4.7). Prosečan molarni odnos gvožđa i fosfora je blizak jedinici. Najveće odstupanje od vrednosti 1 primećeno je za prah sintetisan nakon pola sata u statičkom režimu verovatno zbog značajnog udela amorfne faze u ovom uzorku.

Tabela 4.7. Rezultati EDS elementarne analize za prahove LiFePO_4 sintetisane u dinamičkom i statičkom režimu solvotermalnog tretmana

Uzorak		Fe (at.%)	P (at.%)	O (at.%)
Dinamički režim	0,5 h	12,65	12,42	74,93
	1 h	11,18	11,96	76,86
	3 h	12,64	12,87	74,48
	15 h	10,51	11,76	77,73
Statički režim	0,5 h	14,02	12,93	73,05
	15 h	12,80	12,44	74,76
	100 h	15,80	13,32	70,88

4.2.3. Mehanizam rasta kristala

Na morfologiju prahova sintetisanih solvotermalnim postupkom utiču različiti parametri kao što su temperatura reakcije, vreme trajanja reakcije, vrsta surfaktanta, koncentracija i priroda reaktanata i dr. Dokko i saradnici [222] su pokazali da na morfologiju čestica, orijentaciju kristalita i elektrohemijske osobine hidrotermalno dobijenog LiFePO_4 utiču priroda prekursora jona litijuma i pH polaznog rastvora. Tako se na primer, pri niskim pH vrednostima prekursorskog rastvora (pH 3,5) dobijaju čestice u obliku iglica sa velikom pljosni u b - c ravni, dok se povećanjem pH prekursorskog rastvora dobijaju čestice pločastog oblika sa velikom pljosni u a - c ravni.

U opisanim sintezama koje su bile predmet ispitivanja primenjeni su isti eksperimentalni uslovi solvotermalnog tretmana za sve sintetisane prahove što se

tiče hemijskog sastava, temperature i pH. Jedina razlika među eksperimentima je solvotermalno procesiranje mikroemulzija sa ili bez uključenog mešanja (dinamički ili statički režim eksperimenta), pa je potrebno objasniti kakvu posledicu može da uzrokuje mešanje. Triton X je nejonski surfaktant koji ima hidrofilnu polietilen oksidnu grupu i hidrofobnu ugljovodoničnu grupu. Emulzija voda u ulju se dobija dispergovanjem vode u kontinualnoj ugljovodoničnoj fazi. U toku snažnog mešanja, voda se nalazi u formi kapljica koje su okružene monoslojem molekula surfaktanta i kosurfaktanta. Ako se mešanje prekine, ove kapljice se vremenom sjedinjuju i emulzija se razdvaja na dva sloja, vodenu i uljanu fazu, a takozvane „suve“ reverzne micelle Triton X gube sferičnost i zaostaju u cikloheksanu to jest uljanoj fazi [223].

Qin i saradnici [224] su objasnili mehanizam rasta kristala prilikom hidrotermalne sinteze LiFePO_4 pri čemu se dobijaju čestice u obliku pločica ispitivanjem proizvoda reakcije koji su nastali na različitim temperaturama hidrotermalnog tretmana. Krupni aglomerati LiFePO_4 nastali u početnoj fazi se sa povećanjem temperature rastvaraju. Nakon toga sledi nukleacija, pri čemu su nukleacioni centri zaostale nerastvorene čestice prekursora LiFePO_4 , i rast nukleusa mehanizmom rastvaranje-taloženje. Sličan mehanizam su predložili Yang i saradnici [225] posmatranjem proizvoda solvotermalnog tretmana u vremenski zavisnim eksperimentima.

U našem slučaju početna faza solvotermalnog tretmana je ista i za statički i za dinamički režim eksperimenta. Odmah nakon mešanja dve emulzije na sobnoj temperaturi dolazi do precipitacije i dobijanja nekristalnog prekursora. U kasnijim fazama solvotermalnog tretmana, dostižu se temperature koje su dovoljne da ubrzaju precipitaciju i rast željene kristalne faze preko mehanizma Ostvaldovog sazrevanja, koji podrazumeva rastvaranje malih čestica na račun rasta većih čestica. Morfologija čestica koja se dobija u toku naizmeničnih procesa rastvaranja i taloženja uslovljena je kinetikom depozicije i prenosa mase do površine čestice. Prilikom mešanja, u dinamičkom režimu, dolazi do stvaranja finih kapljica vodenog rastvora unutar kontinualne ugljovodonične faze. Nukleacija i rast čestice se dešavaju u ograničenom prostoru unutar kapljice. Molekuli surfaktanta okružuju

kapljicu pri čemu se svojim polarnim delom adsorbujaju za neke ravni kristala, formirajući neorgansko-organski gradivni hibridni blok [226]. Budući da organski molekuli sprečavaju kontakt između ravni na kojima su adsorbovani, tokom procesa sazrevanja dolazi do uređivanja i orijentacije ovih hibridnih blokova i stvaranja primarnih čestica. Na način povezivanja primarnih čestica utiču sterne, van der Valsove i hidrofilne-hidrofobne interakcije (lanci surfaktanta su adsorbovani na površinu) [226]. Nakon povezivanja primarnih čestica organski molekuli surfaktanta se izdvajaju sa površine. Može se zaključiti da se rast čestica, u slučaju dinamičkog režima, dešava prema modifikovanom mehanizmu Ostvaldovog sazrevanja. Na zadržavanje i rastvaranje pojedinih zrna polikristalnog materijala pored veličine zrna utiče i njegova orijentacija. Čestice koje imaju istu ili sličnu orijentaciju se sjedinjuju i opstaju, dok se čestice koje u blizini nemaju slično orijentisane čestice rastvaraju i troše [221]. Na taj način dolazi do preferentnog rasta kristala.

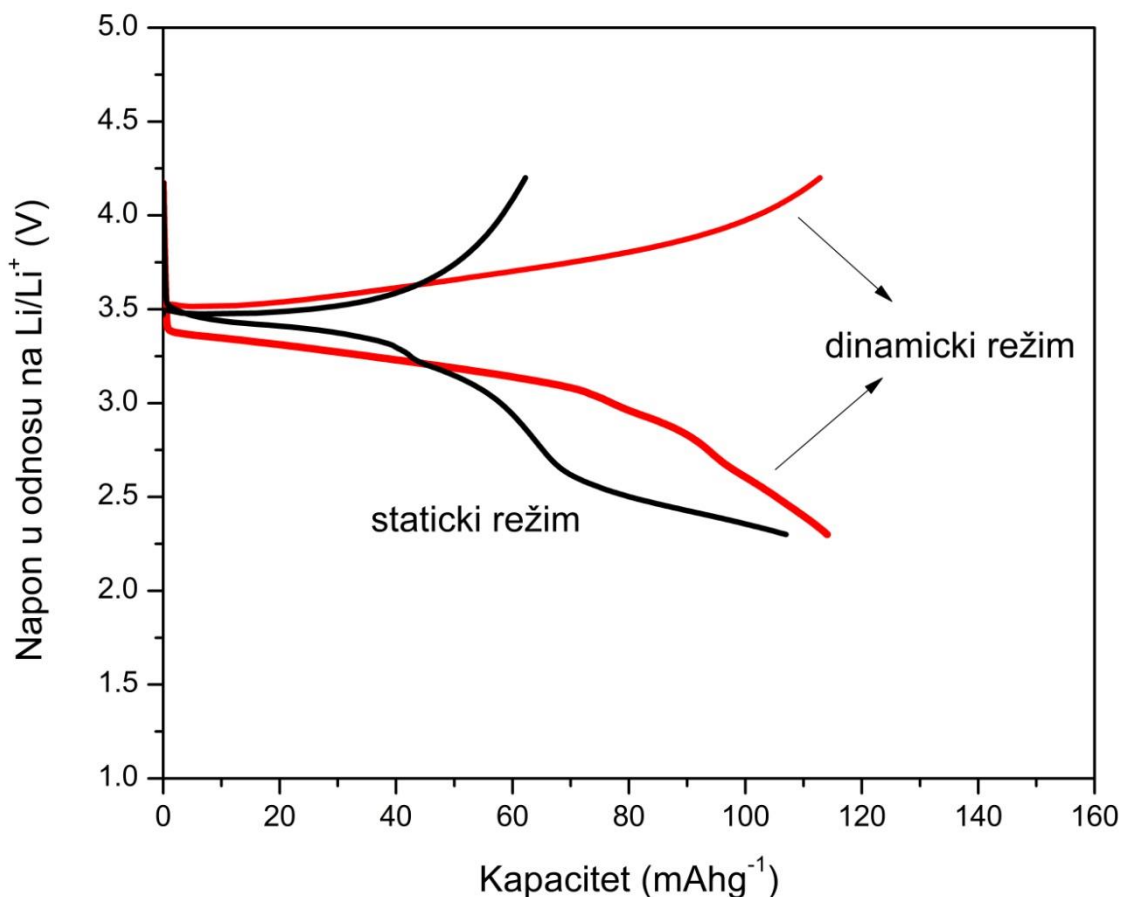
Preferentna orijentacija slična onoj u našoj studiji takođe je dobijena kada su korišćene jonske tečnosti kao rastvarači i morfološka matrica za rast LiFePO_4 kristala [227]. Pokazano je da se molekuli surfaktanta adsorbujaju na površini čestica pri čemu dolazi do formiranja nanocevi i favorizovanja rasta u [200] kristalografskom pravcu.

Kada se isključi proces mešanja u toku solvotermalnog tretmana (statički režim) dolazi do razdvajanja vodene i uljane faze, pri čemu se molekuli surfaktanta kontinualno raspoređuju u ugljovodoničnoj fazi. Zbog povećanja temperature i pritiska prilikom solvotermalnog tretmana, doći će do mešanja vodene i uljane faze, ali neće doći do stvaranja kapljica i adsorpcije molekula surfaktanta na određenim kristalnim ravnima. U ovom slučaju klasično Ostvaldovo sazrevanje predstavlja najdominantniji mehanizam kristalnog rasta.

4.2.4. Elektrohemijske osobine

Elektrohemijske performanse prahova LiFePO_4 dobijenih nakon pola sata solvotermalnog tretmana mikroemulzija u statičkom i dinamičkom režimu su

ispitane galvanostatskim punjenjem i pražnjenjem, pri brzini struje od C/10. Na slici 4.22 [201] su prikazane krive za prvi ciklus punjenja i pražnjenja gde se vidi da su oba praha elektrohemijski aktivna, sa kapacitetima pražnjenja od 115 i 107 mAhg⁻¹, za dinamički i statički režim, redom. Iako su ove vrednosti znatno manje od teorijskog specifičnog kapaciteta (170 mAhg⁻¹), važno je napomenuti da su prahovi ciklirani odmah nakon solvotermalnog tretmana, bez dodatnog visokotemperaturnog tretmana. Kao što je već pokazano, različiti načini pripreme uzorka daju prahove različitih morfologija i stepena kristaliničnosti što se odražava i na oblik krivih punjenja i pražnjenja.



Slika 4.22. Krive punjenja i pražnjenja za prvi ciklus pražnjenja pri brzini struje od C/10, za prahove LiFePO₄ dobijene nakon pola sata solvotermalnog tretmana u statičkom i dinamičkom režimu.

Prah dobijen u dinamičkom režimu ima bolju kristaliničnost (tabela 4.6), sa dobro definisanim kristalima preferentno orijentisanim u *b-c* ravni. Krive punjenja

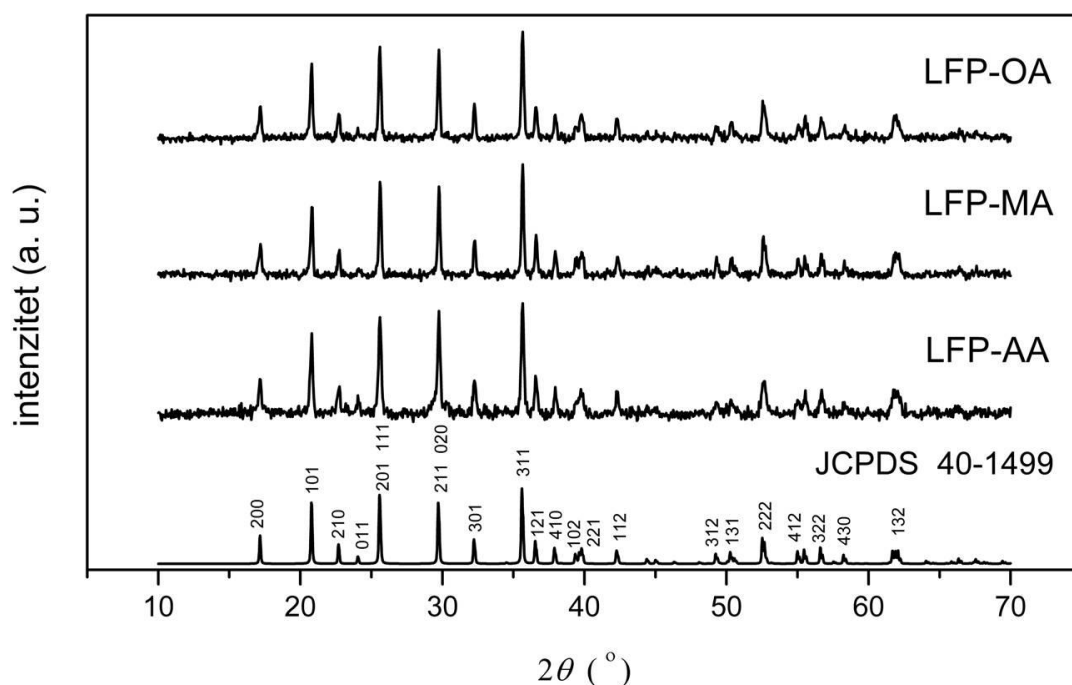
i pražnjenja za ovaj uzorak pokazuju skoro ravne platoe koji su tipični za dvofaznu reakciju deinterkalacije/interkalacije. Velika razlika u visini platoa krivih punjenja i pražnjenja ukazuje na porast elektrodnog otpora. Uzrok porasta elektrodnog otpora leži u činjenici da se joni litijuma kreću sporo zbog oblika kristala. Morfologija kristala nije odgovarajuća za interkalaciju i deinterkalaciju litijumovih jona, zato što se prenos naelektrisanja ne dešava u *b-c* kristalografskoj ravni, već u *a-c* ravni [57]. Zbog toga iskorišćenost materijala nije potpuna. U statičkom režimu vidljiv je kratak plato sa malim razmakom između krivih punjenja i pražnjenja što ukazuje na homogeniju distribuciju jona litijuma. Nakon toga dolazi do pada vrednosti napona pražnjenja što je mnogo sličnije cikličnom ponašanju amornog FePO₄ [65]. Imajući na umu da je rendgenska difrakcija na prahu za ovaj uzorak pokazala prisustvo amorfne faze, i s obzirom da je punjenje značajno kraće od pražnjenja, što ukazuje na nedostatak litijuma, može se zaključiti da je amorfna faza najverovatnije FePO₄.

4.3. Morfološka, strukturna i elektrohemijska svojstva prahova LiFePO_4 dobijenih termičkim tretmanom liofilizovanog prekursora u prisustvu različitih dikarboksilnih kiselina

U ovom delu biće prikazana karakterizacija prahova LiFePO_4 sintetisanih termičkim tretmanom liofilizovanog prekursora u prisustvu tri različite dikarboksilne kiseline: oksalne, malonske i adipinske. Kiseline su korišćene kao izvori ugljenika, kao i za sprečavanje oksidacije fero jona u toku sinteze.

4.3.1. Rendgenska difrakcija

Kristalna struktura sintetisanih uzoraka je određena metodom rendgenske difrakcije na prahu. Difraktogrami prahova sintetisanih termičkim tretmanom liofilizovanog prekursora u prisustvu različitih karboksilnih kiselina su dati na slici 4.23 [202]. Svi difrakcioni maksimumi se poklapaju u potpunosti sa difraktogramom olivin faze LiFePO_4 iz baze podataka JCPDS#40-1499, bez

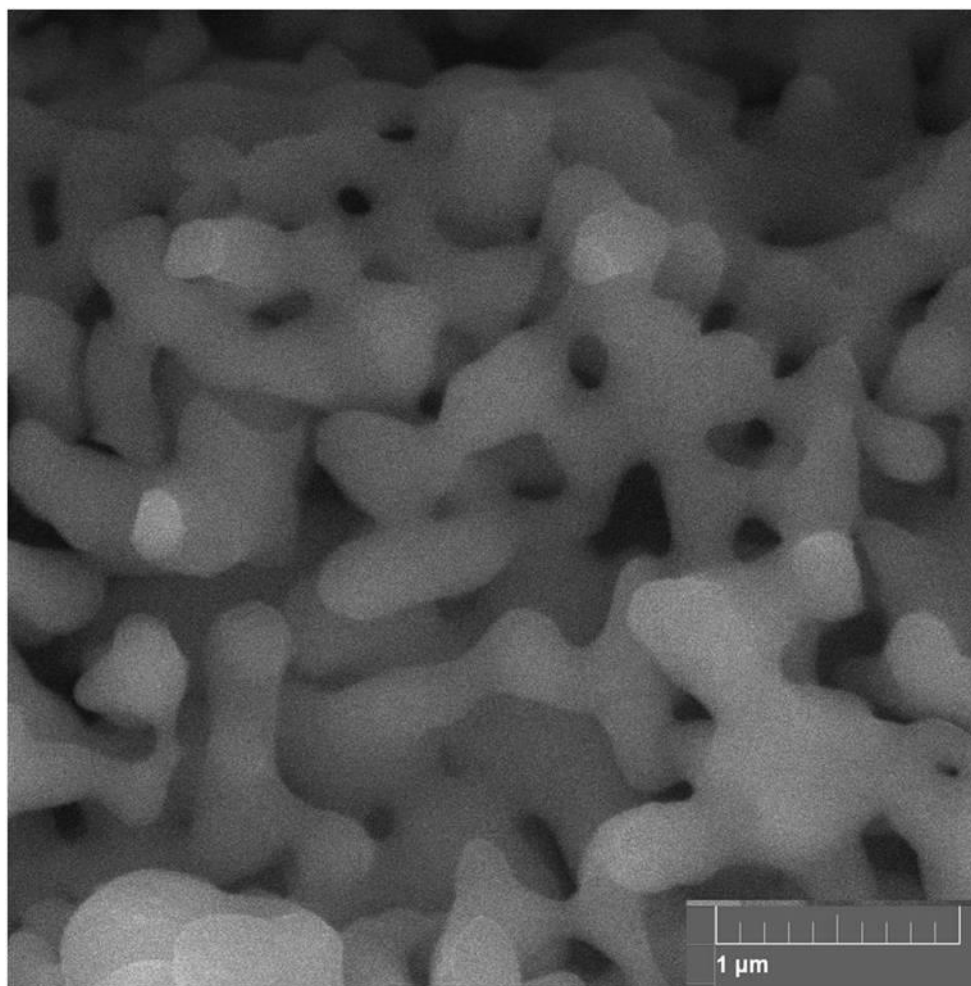


Slika 4.23. Rendgenski difraktogrami prahova LiFePO_4 sintetisanih postupkom liofilizacije u prisustvu oksalne, malonske i adipinske kiseline.

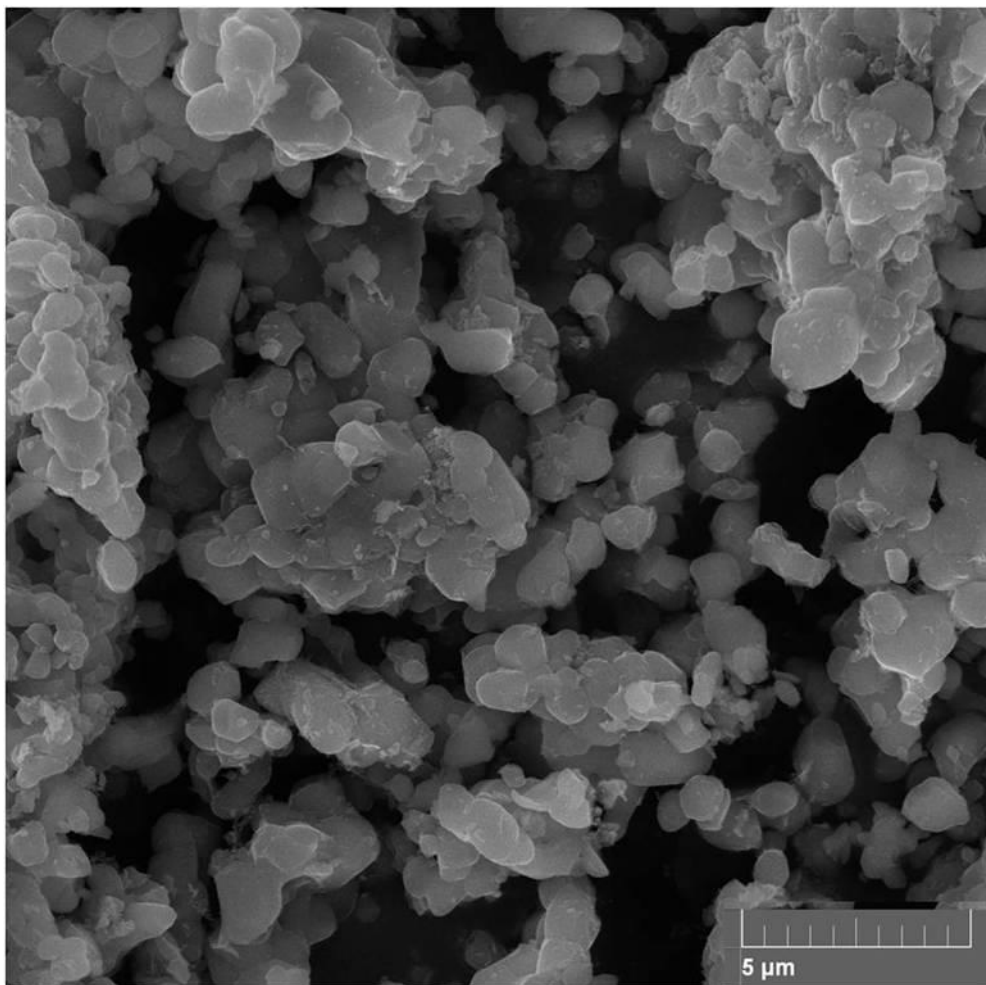
prisutnih drugih kristalnih faza. Ni jedan difrakcioni maksimum na difraktogramima ne odgovara kristalnom ugljeniku tako da se može smatrati da je ugljenik, ukoliko je prisutan u uzorcima, amorfizovan te da daje doprinos obliku pozadine. U tabeli 4.8 su date srednje vrednosti veličine kristalita i mikronaprezanje za sve sintetisane prahove izračunate korišćenjem programa XFIT [204]. Veličina kristalita za uzorke LFP-OA, LFP-MA i LFP-AA iznosi 41, 38 i 35 nm, što dovodi do zaključka da je ovaj način sinteze pogodan za dobijanje prahova male veličine kristalita.

4.3.2. Morfologija prahova

Morfologija prahova dobijenih postupkom liofilizacije u prisustvu različitih

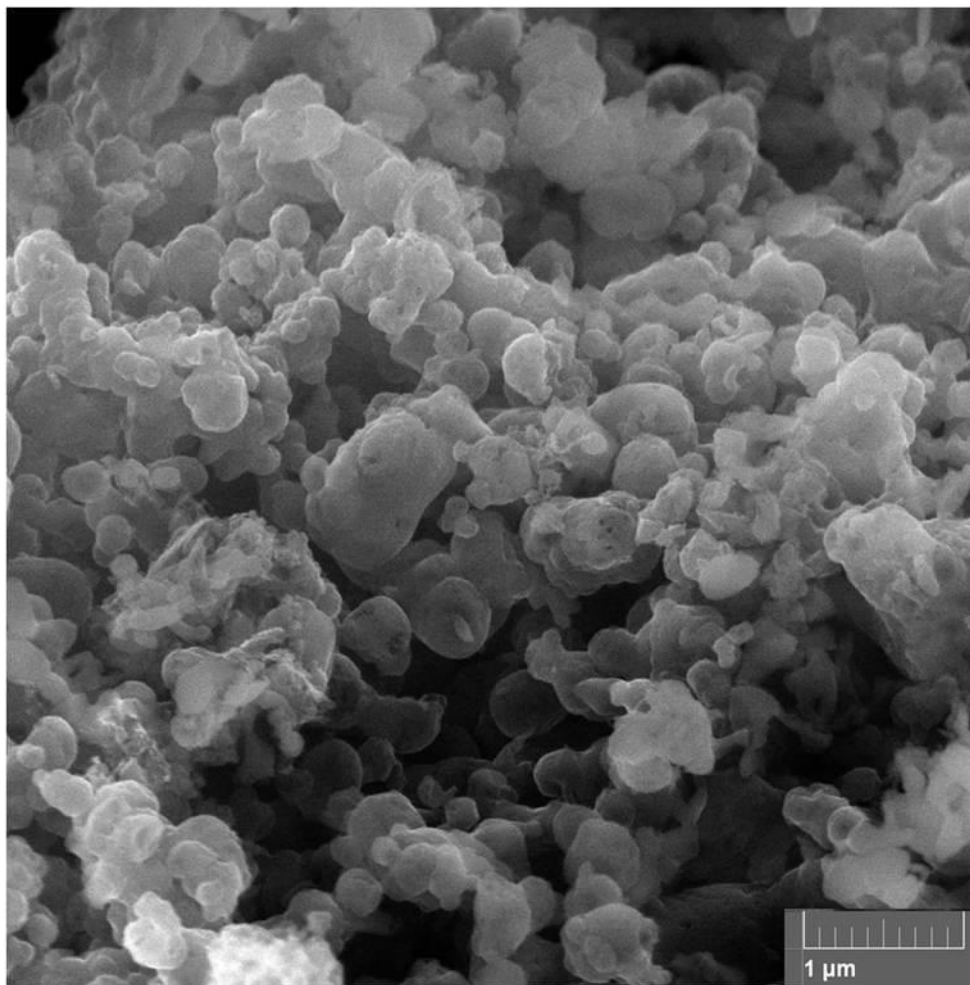


Slika 4.24. SEM fotografija LiFePO₄ praha sintetisanog termičkim tretmanom liofilizovanog prekursora sa malonskom kiselinom.



Slika 4.25. SEM fotografija LiFePO₄ praha sintetisanog termičkim tretmanom liofilizovanog prekursora sa oksalnom kiselinom.

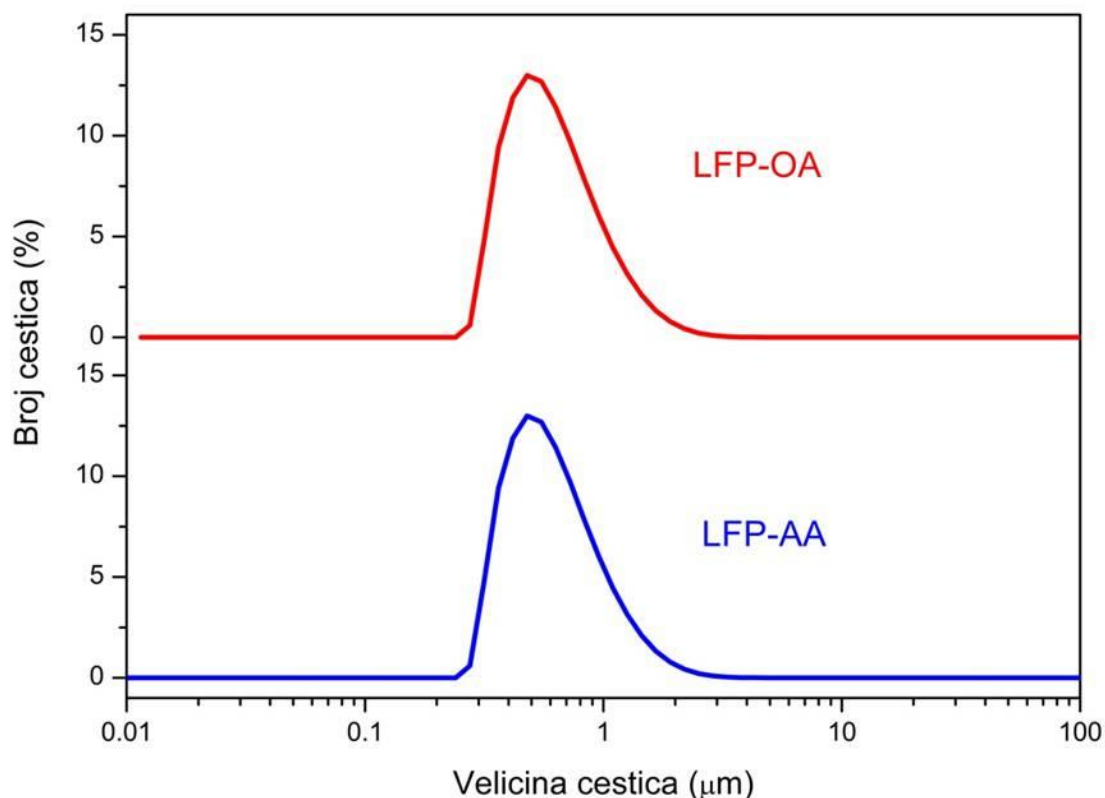
kiselina prikazana je na slikama dobijenim skenirajućom elektronskom mikroskopijom (slike 4.24-4.26 [202]). Kod praha dobijenog sa malonskom kiselinom (slika 4.24) čestice su nepravilnog oblika, sinterovane i ne postoji jasna granica između čestica. Ovakva morfologija je slična onoj koja se obično sreće kod prahova koji su sintetisani reakcijom u čvrstoj fazi [152]. Sa druge strane čestice prahova dobijenih sa oksalnom i adipinskom kiselinom imaju sličnu morfologiju (slike 4.25 i 4.26). U oba slučaja čestice su zaobljene, nepravilnog oblika i aglomerisane. Veličina čestica za prah LiFePO₄ dobijen sa oksalnom kiselinom procenjena sa SEM mikrografije iznosi 300-600 nm, dok prah LiFePO₄ dobijen sa adipinskom kiselinom ima veličinu čestica u rasponu 200-500 nm.



Slika 4.26. SEM fotografija LiFePO_4 praha sintetisanog termičkim tretmanom liofilizovanog prekursora sa adipinskom kiselinom.

Raspodela veličina čestica izmerena metodom difrakcije laserske svetlosti za prahove LFP-OA i LFP-AA (slika 4.27 [202]) imaju lognormalan oblik sa visokim stepenom uniformnosti i pokazuju uske raspodele, dok prosečna veličina čestica iznosi 535 i 412 nm, redom. Očigledno, aglomerati koji se vide na mikrografijama nisu čvrsto vezani i mogu se lako deaglomerisati u ultrazvučnom polju, koje je inače uključeno u eksperimentima određivanja raspodele veličine čestica. Važno je napomenuti da prah dobijen sa malonskom kiselinom pokazuje bimodalnu raspodelu veličina čestica po zapremini. Ovo znači ili da su čestice takvog oblika da su dve dimenzije značajno različite, ili da postoje dve vrste čestica različitih dimenzija. Zbog toga rezultati dobijeni merenjem raspodele veličina čestica metodom rasejanja laserske svetlosti za ovaj uzorak nisu pouzdani. Veličina čestica

za uzorak sintetisan sa malonskom kiselinom, procenjena sa SEM mikrografije je 1 μm . Upoređivanjem prosečne veličine čestica dobijene metodom rasejanja laserske svetlosti i srednje vrednosti veličine kristalita određene iz rendgenskog difraktograma, uočava se polikristalna priroda čestica (tabela 4.8).



Slika 4.27. Raspodela veličina čestica određena metodom laserske difrakcije svetlosti za prahove sintetisane termičkim tretmanom liofilizovanog prekursora u prisustvu oksalne i adipinske kiseline.

4.3.3. Termalna analiza i masena spektrometrija

Količina *in situ* formiranog ugljenika je određena odgrevanjem sintetisanih prahova LiFePO_4 na temperaturi od 800 $^{\circ}\text{C}$ u atmosferi vazduha i merenjem mase praha pre i posle odgrevanja. Na ovaj način određen sadržaj ugljenika iznosi 2 i 3 masena procenta za uzorke sintetisane sa oksalnom (LFP-OA) i adipinskom kiselinom (LFP-AA), dok uzorak sintetisan sa malonskom kiselinom (LFP-MA) ne sadrži ugljenik. Uzrok nedostatka ugljenika u uzorku LFP-MA može se objasniti na

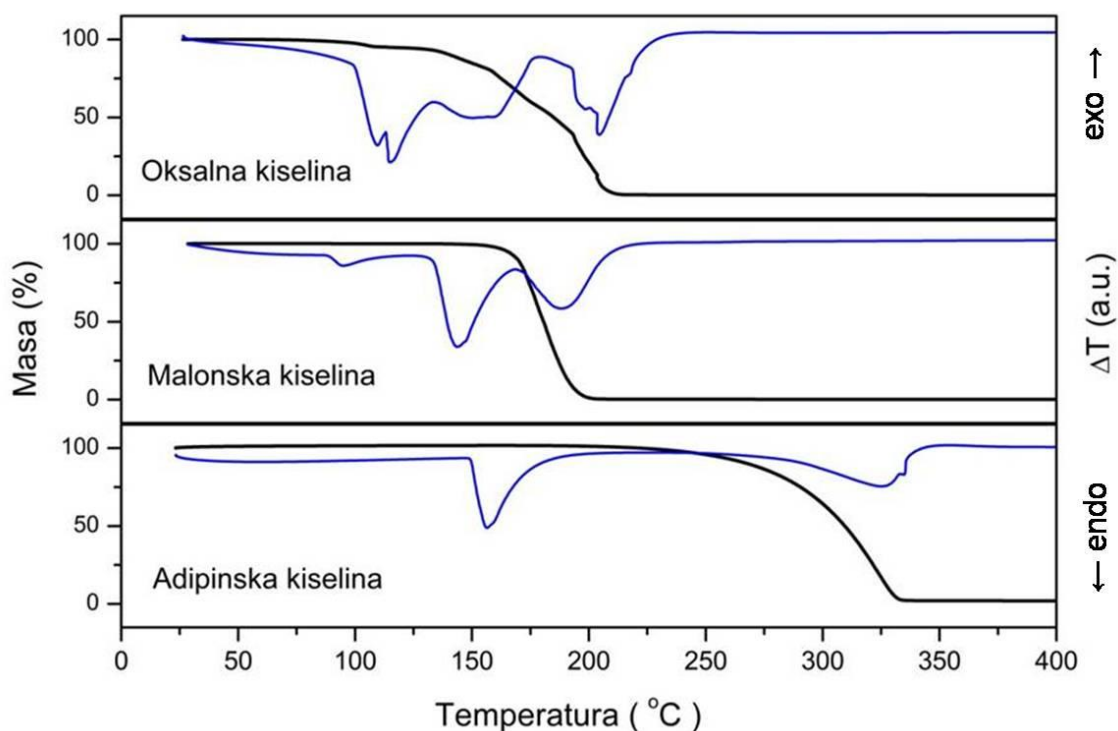
osnovu TG krive čiste kiseline (slika 4.28.).

Tabela 4.8. Srednja veličina kristalita, mikronaprezanje, srednja veličina čestica, širina raspodele veličine čestica, količina ugljenika za LiFePO₄ prahove sintetisane termičkim tretmanom liofilizovanog prekursora sa oksalnom, malonskom i adipinskom kiselinom.

	Srednja veličina kristalita (nm)	Mikronaprezanje (%)	Srednja veličina čestica (nm)	Širina raspodele	Sadržaj ugljenika (maseni %)
LFP-OA	41	0,17	535	1,3	2
LFP-MA	38	0,14	n/a	n/a	0
LFP-AA	35	0,15	412	1,4	3

Tri dikarboksilne kiseline korišćene u eksperimentima imaju zajedničku formulu HOOC(CH₂)_nCOOH (n=0, 1 i 4, za oksalnu, malonsku i adipinsku kiselinu, redom), međusobno se razlikuju u dužini lanca, što rezultuje u njihovom različitom termalnom ponašanju [228]. Na slici 4.28 [202] su prikazane TG/DTA krive kiseline koje su korišćene u ovim eksperimentima. Kod oksalne kiseline pad mase počinje na oko 100 °C što odgovara temperaturi topljenja i dehidracije i praćen je DTA pikovima na 108,5 i 115 °C. U intervalu temperature od 133-178 °C javlja se značajan pad mase koji je praćen DTA pikom i najverovatnije potiče od sublimacije kiseline. Prema literaturi oksalna kiselina se raspada na temperaturi od oko 200 °C [229]. Kao što se vidi masa je na ovoj temperaturi pala na nulu, a vidljiv je i oštar pik na DTA krivi koji odgovara procesu dekompozicije. TG kriva malonske kiseline u atmosferi argona pokazuje da se pad mase dešava u jednom koraku u intervalu temperatura od 157-200 °C pri čemu dolazi do potpunog gubitka mase, dok su na DTA krivi uočljiva tri endotermna pika. Prvi endotermni pik na 95 °C potiče od fazne transformacije (koja je već primećena i u atmosferi vazduha kao i u atmosferi N₂ i CO₂ [230]). Drugi i treći endotermni pik na 145 i 185 °C potiču od topljenja i termalne dekompozicije malonske kiseline [228,230]. TG kriva adipinske kiseline pokazuje da gubitak mase počinje na 220 °C, te da do potpunog gubitka mase

dolazi na temperaturi od 335 °C. Na DTA krivi su vidljiva dva endotermna pika. Prvi na temperaturi od 156 °C odgovara topljenju, a drugi na 325 °C odgovara isparavanju adipinske kiseline [231]. Ovakvo termalno ponašanje kiselina dovodi do različitih mehanizama rasta čestica i pojave različitih sadržaja ugljenika u uzorcima. Pokazano je da količina in situ formiranog ugljenika pre svega zavisi od termalnog ponašanja kiselina u inertnoj atmosferi, a ne od dužine lanca i procentualnog sadržaja ugljenika u kiselini. Malonska kiselina se potpuno razlaže već na 185 °C, tako da ona ne može da se zadrži u uzorku na temperaturama od 650 °C na kojima su tretirani uzorci. Može se zaključiti da malonska kiselina nije dobar izvor ugljenika za dobijanje LiFePO_4/C postupkom liofilizacije. Adipinska kiselina ima najvišu temperaturu dekompozicije, tako da uzorak sintetisan sa ovom kiselinom ima najveći sadržaj ugljenika. Očekivano je da ovaj uzorak pokaže najbolje elektrohemijske osobine.



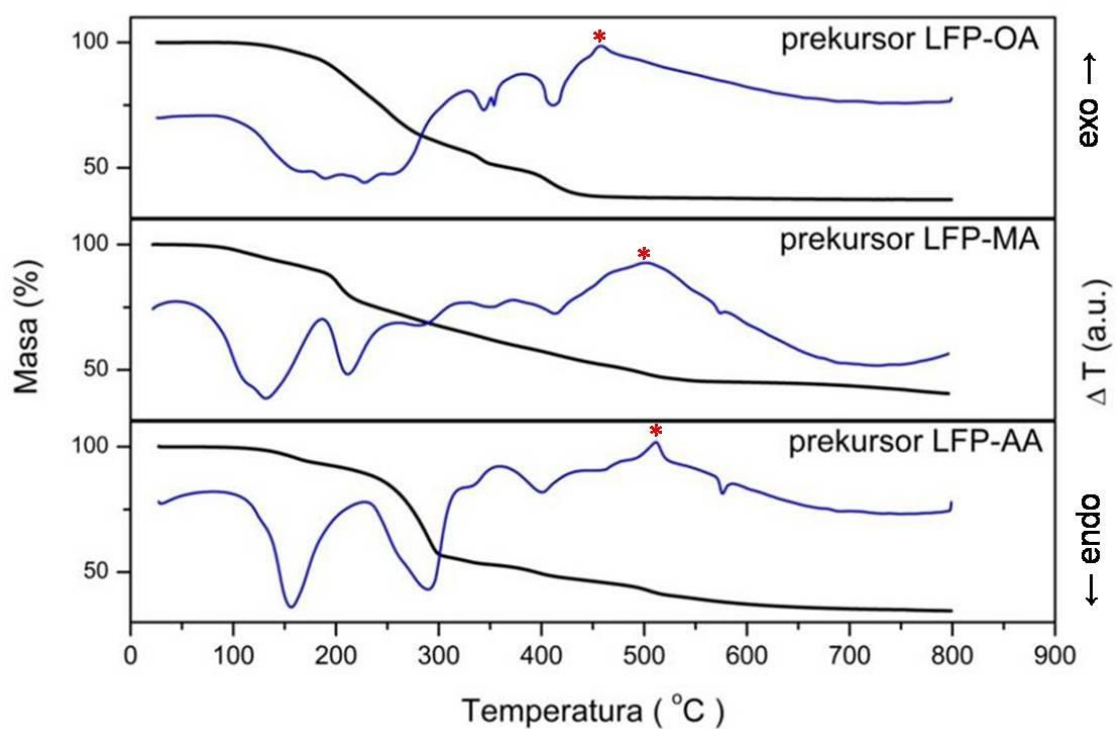
Slika 4.28. TG-DTA krive za dikarboksilne kiseline snimljene u struji argona.

TG/DTA/MS analiza liofilizovanih prekursorskih materijala je urađena u atmosferi argona brzinom grejanja od 10 °C/min. Na slici 4.29 su date TG i DTA krive, dok su na slici 4.30 prikazani odgovarajući maseni spektri liofilizovanih prekursorskih materijala snimljeni simultano sa TG/DTA krivama. Masenom spektrometrijom su praćene mase 18 i 28 koje odgovaraju masama vode i ugljendioksida, kako bi se ispratilo razlaganje kiselina. Pad mase i endotermni pikovi na temperaturama manjim od 200 °C potiču od isparavanja slabo vezane vode, dok u intervalu do 300 °C dolazi i do dekompozicije rektanata [90,232]. Na masenim spektrima može se videti izdvajanje vode u ovom intervalu temperatura i izdvajanje ugljendioksida koji potiče od dekompozicije kiselina [233].

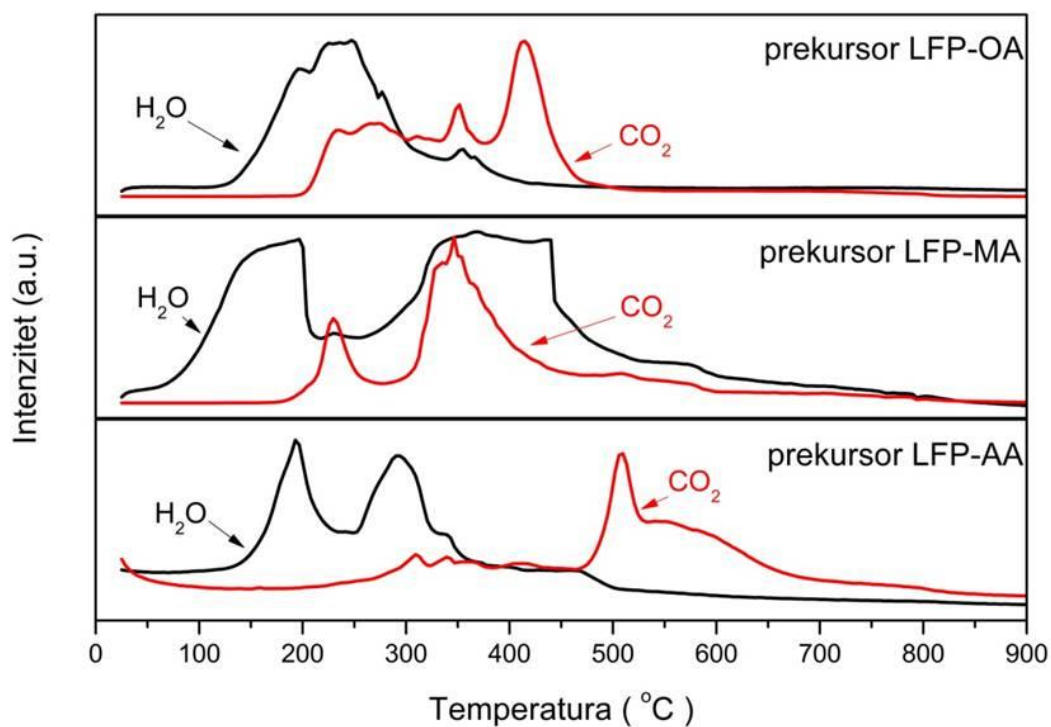
Za prekursor sa oksalnom kiselinom može se videti endotermni pik na 354 °C. Na toj temperaturi dolazi do pojačanog izdvajanja CO₂. Na temperaturi od oko 500 °C javlja se egzotermni pik na DTA krivi. U ovom momentu masa se slabo menja pa je ovo verovatno temperatura kristalizacije LiFePO₄ [232,234]. Nešto pre završetka kristalizacije završava se izdvajanje vode i CO₂.

Kod prekursora sa malonskom kiselinom endotermni pik na oko 350 °C koji je slabo izražen poklapa se sa kontinualnim padom mase i značajnim izdvajanjem CO₂. Ovaj proces verovatno odgovara dekompoziciji malonske kiseline. Izdvajanje vode se nastavlja sve do 500 °C, kada se masa ustaljuje i javlja se endotermni pik. Ovaj proces odgovara kristalizaciji LiFePO₄. Znači da je dekompozicija kiseline završena na temperaturi dosta nižoj od temperature kristalizacije, pa je to razlog zašto nema ugljenika u ovom uzorku.

Kod prekursora sa adipinskom kiselinom najznačajniji pad mase javlja se u intervalu temperatura od 25 do 300 °C i praćen je značajnim izdvajanjem vode. Izdvajanje CO₂ počinje kasnije u odnosu na druga dva uzorka (oko 300 °C se javljaju mali intenziteti). Najintenzivnije izdvajanje CO₂ dešava se na temperaturi od 500 °C, što se poklapa sa egzotermnim DTA pikom. Masa u ovom momentu je skoro konstantna, što znači da je došlo do kristalizacije LiFePO₄. Vidi se da se izdvajanje CO₂ kod ovog uzorka dešava na višim temperaturama, čak na temperaturi kristalizacije i traje sve do 650 °C. To znači da je u trenutku



4.29. TG/DTA krive prekursorskih materijala snimljene u atmosferi argona brzinom grejanja $10^\circ/\text{min}$. Crvena zvezdica označava pikove koji potiču od kristalizacije.

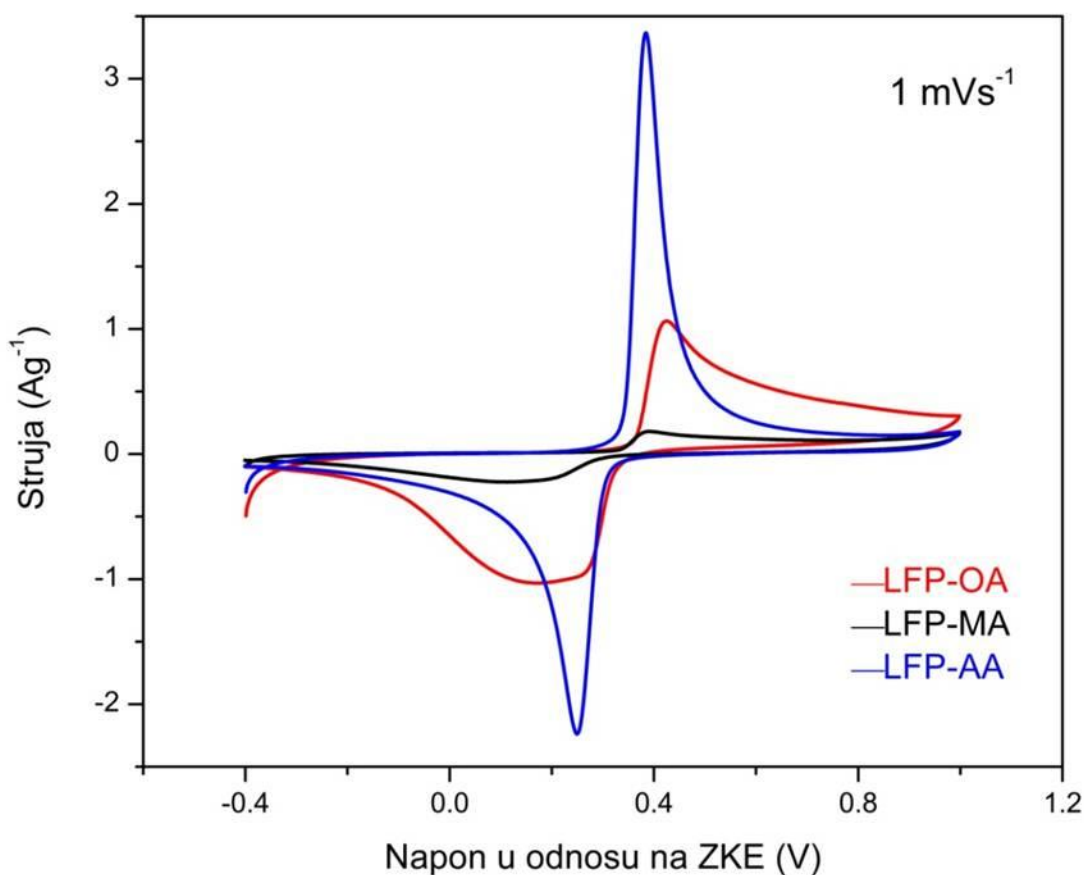


4.30. Maseni spektri prekursorskih materijala snimani simultano sa TG/DTA.

kristalizacije i kiseline prisutna u uzorku i može da se nagradi kompozitni materijal. Ovo zapažanje se poklapa i sa TG krivom čiste adipinske kiseline koja se raspada na najvišim temperaturama. Očekivano je i da ovaj uzorak pokaže najbolje elektrohemijsko ponašanje u odnosu na druga dva uzorka.

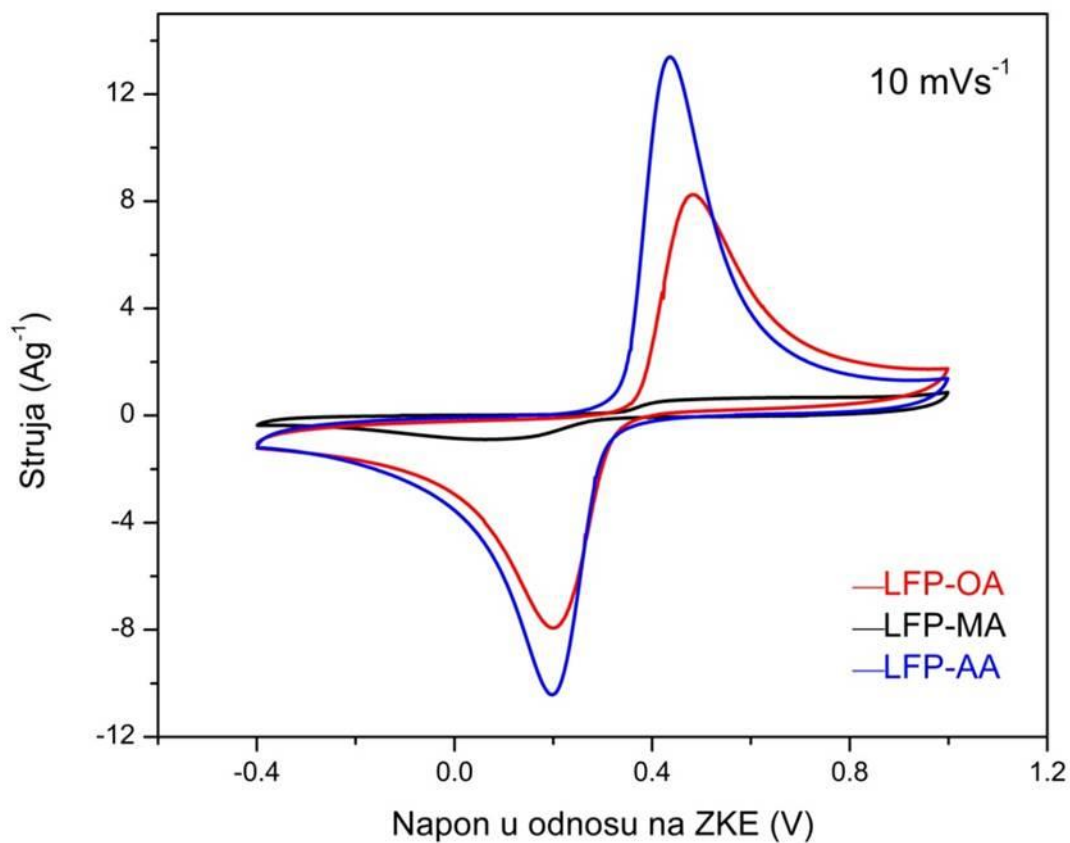
4.3.4. Elektrohemijske osobine

Cikličnom voltametrijom se može vrlo brzo i jednostavno proceniti elektrohemijska aktivnost materijala i na osnovu toga predvideti njegovo ponašanje tokom cikliranja. U tom smislu ispitana je inerkalacija/deinterkalacija litijumovih jona sintetisanih materijala u zasićenom vodenom rastvoru LiNO_3 pri različitim brzinama polarizacije. Karakteristično za sve ciklovoltametrijske krive



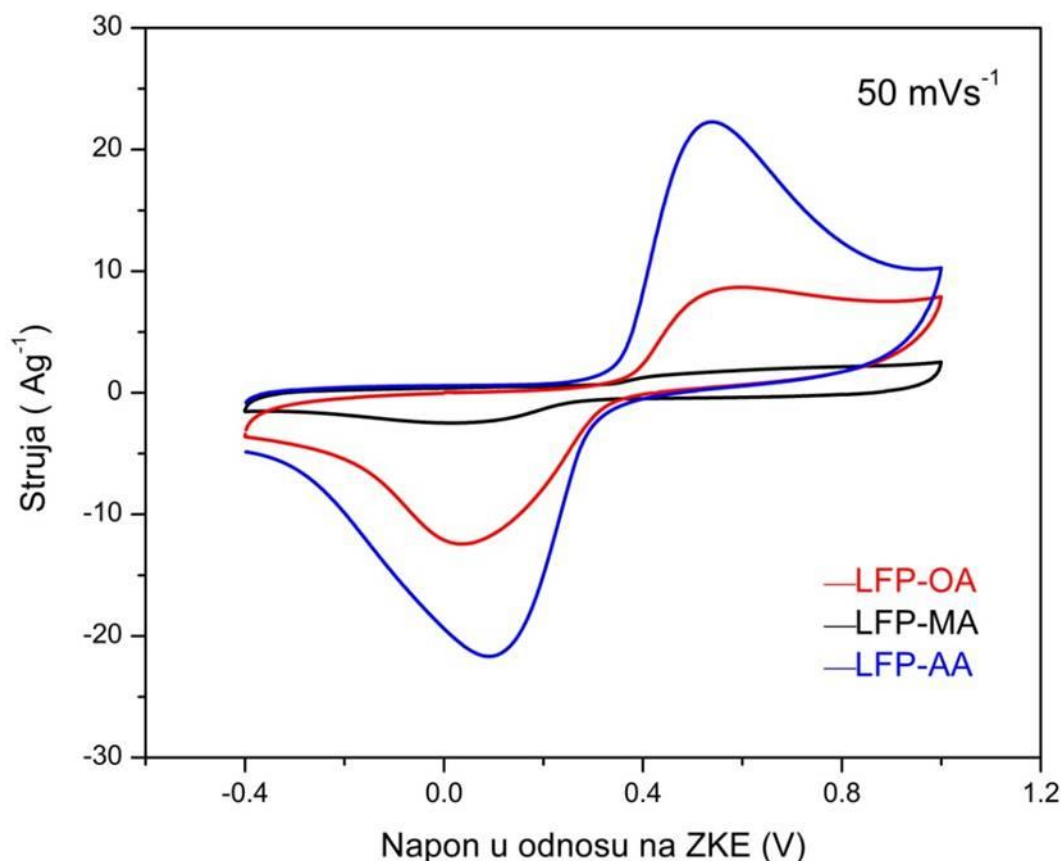
Slika 4.31. Ciklični voltamogrami prahova LiFePO_4 dobijenih termičkim tretmanom liofilizovanog prekursora u prisustvu oksalne, malonske i adipinske kiseline pri brzini snimanja od 1 mVs^{-1} .

(slike 4.31-4.33 [202]) je prisustvo samo jednog para redoks pikova koji se mogu pripisati dvofaznoj reakciji između LiFePO_4 i FePO_4 faze. Prema tome, prisustvo bilo koje druge elektroaktivne vrste je isključeno. Značajno manje razdvajanje pikova i povećan strujni odgovor, kod uzorka sintetisanog sa adipinskom kiselinom, ukazuje na značajno bržu kinetiku [109]. Nizak strujni odgovor za uzorak pripremljen sa malonskom kiselinom znači da je kod ovog praha difuzija litijuma suviše spora. Uzrok ovakvom ponašanju može biti nedostatak ugljenika kao i sinterovane i krupne čestice koje usporavaju difuziju litijuma kroz materijal odnosno sav litijum ne može biti ekstrahovan iz materijala pa se zbog toga javlja nizak strujni odgovor. Sa rastom brzine polarizacije dolazi do porasta katodne i



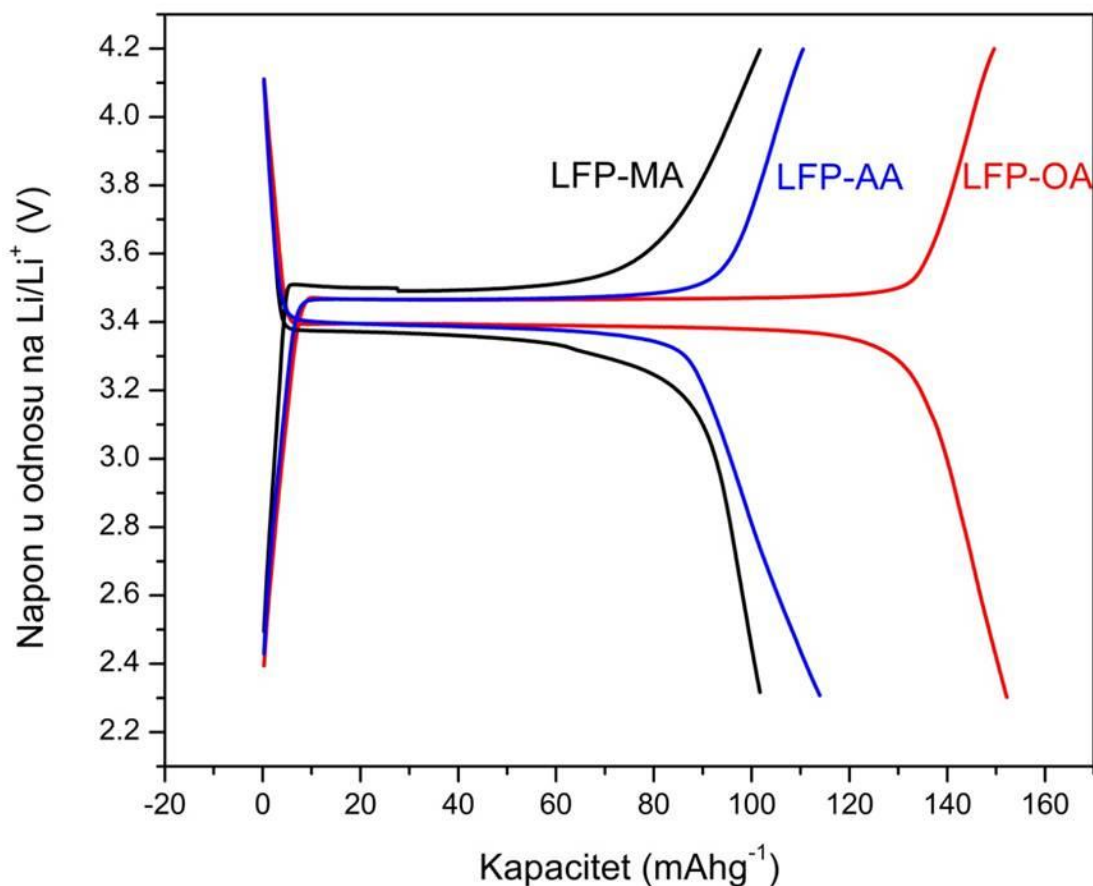
Slika 4.32. Ciklični voltamogrami prahova LiFePO_4 dobijenih termičkim tretmanom liofilizovanog prekursora u prisustvu oksalne, malonske i adipinske kiseline pri brzini snimanja od 10 mVs^{-1} .

anodne struje i pomeranja položaja katodnog pika prema nižim potencijalima, odnosno anodnog pika prema višim potencijalima, što je posledica povećanja kinetičke polarizacije i unutrašnje otpornosti elektrode. Sa porastom brzine polarizacije prilikom elektrohemijske reakcije joni litijuma nemaju dovoljno vremena da se potpuno ekstrahuju iz materijala, odnosno ugrade u materijal što uzrokuje ireverzibilno ponašanje i smanjenje kapaciteta. Međutim i pored očiglednog ireverzibilnog ponašanja na visokim brzinama polarizacije redoks pikovi (LFP-OA i LFP-AA) zadržavaju oblik ukazujući na mogućnost materijala da može da toleriše visoke struje.



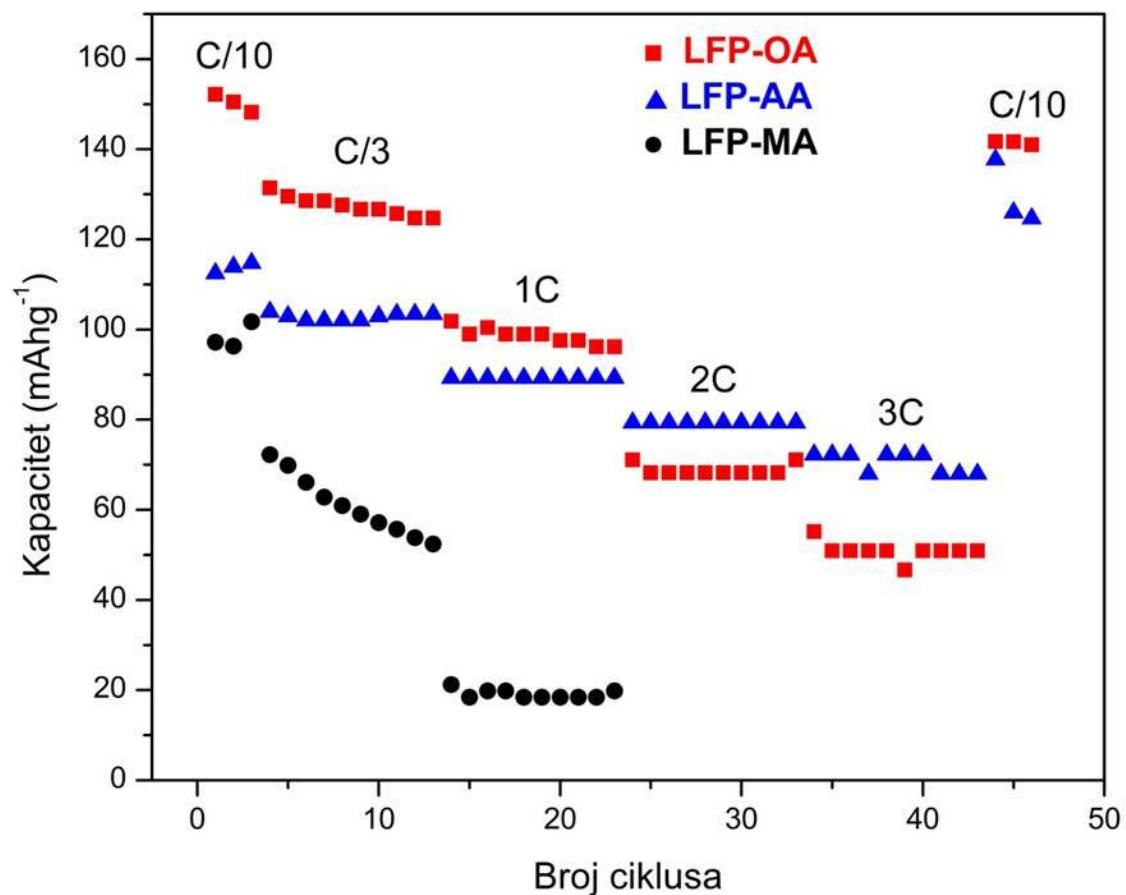
Slika 4.33. Ciklični voltamogrami prahova LiFePO_4 dobijenih termičkim tretmanom liofilizovanog prekursora u prisustvu oksalne, malonske i adipinske kiseline pri brzini snimanja od 50 mVs^{-1} .

Elektrohemijske osobine dobijenih prahova ispitane su i galvanostatskim cikliranjem različitim brzinama punjenja i pražnjenja na sobnoj temperaturi. Krive punjenja i pražnjenja za prvi ciklus pri gustini struje od C/10 su date na slici 4.34 [202]. Karakteristični ravni platoi punjenja (na potencijalima $\sim 3,46$ V) i pražnjenja (na potencijalima $\sim 3,4$ V) odgovaraju tipičnoj dvofaznoj reakciji između LiFePO_4 i FePO_4 faza. Kao što se vidi dužina platoa se znatno razlikuje ukazujući na najefikasniju interkalaciju litijuma za uzorak sintetisan sa oksalnom kiselinom. Vrednosti specifičnih kapaciteta za prvi ciklus pražnjenja pri brzini od C/10 iznose 152, 97 i 112 mAhg^{-1} za LFP-OA, LFP-MA i LFP-AA, respektivno. Promena kapaciteta pražnjenja u zavisnosti od brzine pražnjenja za ispitivane prahove u



Slika 4.34. Prvi ciklus punjenja i pražnjenja pri brzini struje od C/10 za prahove LiFePO_4 dobijene termičkim tretmanom liofilizovanog prekursora u prisustvu oksalne, malonske i adipinske kiseline.

intervalu napona 2,4 - 4,1 V je data na slici 4.35 [202]. Sa porastom brzine pražnjenja, kao što je i uobičajeno, kapaciteti pražnjenja se smanjuju usled ograničenih difuzionih procesa jona litijuma pri većim strujama.



Slika 4.35. Kapacitet pražnjenja za praškove LiFePO_4 dobijene termičkim tretmanom liofilizovanog prekursora u prisustvu oskalne, malonske i adipinske kiseline pri brzinama struje od C/10 do 3C.

Elektrode koje su napravljene od materijala koji je in situ prevučen ugljenikom (LFP-OA i LFP-AA praškovi) pokazuju dobru cikličnu stabilnost u odnosu na elektrodu pripremljenu od materijala kod koga je izostalo in situ formiranje ugljenika (LFP-MA). Kao što se vidi na slici 4.24, čestice praška dobijenog sa malonskom kiselinom su sinterovane, pa se rapidan pad kapaciteta pri većim brzinama može objasniti formiranjem pukotina u LiFePO_4 koji je uzrokovan promenom zapremine prilikom procesa punjenja i pražnjenja [235].

Ovakvo ponašanje LFP-MA je očekivano prema rezultatima ciklične voltametrije gde se vidi da pri povećanju brzine polarizacije dolazi do smanjenja strujnog odgovora i nestajanja pikova. Kada se primene veće brzine punjenja i pražnjenja (2C i veće), prah LFP-AA sa manjim mikrostrukturnim parametrima (veličina kristalita i mikronaprezanje) i većom količinom ugljenika (3 tž.%) pokazuje više kapacitete u odnosu na prah LFP-OA. U slučaju ovog opsega veličine čestica, prevlačenje čestica ugljenikom je efikasan način da se prevaziđu ograničenja vezana za transportne osobine LiFePO_4 .

Ovakvo ponašanje pri većim brzinama cikliranja je analogno ponašanju koje je primećeno na ciklovoltamogramima pri različitim brzinama polarizacije. Prah LFP-AA ima najbolje razdvajanje pikova i najviše strujne odgovore pri svim brzinama polarizacije, analogno zapažanjima prilikom galvanostatskog cikliranja različitim brzinama. Uzrok je u tome što su čestice ovog praha najmanje i sadrže najveću količinu ugljenika. Osim toga verovatno su čestice poroznije i oblaganje ugljenikom efikasnije u odnosu na LFP-OA.

4.4. Uporedna analiza elektrohemijskih osobina sintetisanih prahova sa podacima iz literature

U prethodnim poglavljima su prikazani rezultati ispitivanja mogućnosti dobijanja LiFePO_4 novim i modifikovanim postupcima sinteze. Mnogobrojna istraživanja su pokazala da se dobre elektrohemijske osobine LiFePO_4 teško mogu postići bez dodatka ugljenika, te da osobine dobijenog LiFePO_4 veoma zavise od vrste ugljeničnog prekursora kao i od načina sinteze materijala. Imajući to u vidu u ovom radu su ispitane mogućnosti dobijanja LiFePO_4 u prisustvu različitih karboksilnih kiselina kao izvora ugljenika.

Metodom koprecipitacije u rastopu stearinske kiseline i naknadnim termičkim tretmanom je dobijen kompozit LiFePO_4/C čija je morfologija veoma slična morfologiji čestica dobijenih postupkom mehanohemijske aktivacije kada se stearinska kiselina koristi kao izvor ugljenika a PEG kao disperzant [189]. Prah LiFePO_4/C dobijen metodom koprecipitacije u rastopu stearinske kiseline [200] daje kapacitet pražnjenja od 160 mAhg^{-1} pri brzini struje od 0,1 C, dok u literaturi prahovi dobijeni u prisustvu stearinske kiseline kao izvora ugljenika daju kapacitete pražnjenja od 155 mAhg^{-1} [189] i 138 mAhg^{-1} [188] pri brzini pražnjenja od 0,2 C.

U slučaju sinteze LiFePO_4 solvotermalnim tretmanom mikroemulzija korišćena je limunska kiselina kao izvor ugljenika, međutim u ovom slučaju nije došlo do stvaranja kompozita LiFePO_4/C zbog nemogućnosti da se limunska kiselina razloži do ugljenika na ovako niskim temperaturama [201]. Kapaciteti pražnjenja prahova LiFePO_4 dobijenih u statičkom i dinamičkom režimu solvotermalnog tretmana iznose 107 i 115 mAhg^{-1} pri brzini struje od 0,1 C, što je veoma nizak kapacitet u poređenju sa prahovima dobijenim mikroemulzionom metodom koji daju kapacitete od 150 mAhg^{-1} , pri brzini struje od 0,1 C [174]. Ovako visok kapacitet je posledica prevlačenja ugljenikom koji je dobijen prilikom termičkog tretmana na $600 \text{ }^\circ\text{C}$ što nije slučaj sa prahovima predstavljenim u ovom radu. Prema literaturi prah sintetisan hidrotermalnim postupkom bez dodatnog termičkog tretmana daje kapacitet od 110 mAhg^{-1} [156] pri brzini struje od 0,1 C

što je blisko vrednostima dobijenim za prahove sintetisane solvotermalnim tretmanom mikroemulzija. Takođe hidrotermalno sintetisani prahovi LiFePO_4 u obliku pločica imaju kapacitet pražnjenja od 110 mAhg^{-1} [236].

Termičkim tretmanom liofilizovanog prekursora u prisustvu karboksilnih kiselina (malonska, oksalna i adipinska) dobijeni su prahovi LiFePO_4 sa različitom količinom ugljenika [202]. Prah sintetisan sa malonskom kiselinom ne sadrži ugljenik, dok prahovi sintetisani sa oksalnom i adipinskom kiselinom sadrže 2 i 3 tž.% ugljenika. Kapaciteti pražnjenja za ovako sintetisane prahove iznose 97, 152 i 112 mAhg^{-1} , redom. Prema literaturnim podacima, prah LiFePO_4 sintetisan istim načinom sinteze u prisustvu mravlje kiseline sa količinom ugljenika od 2,3 tž.% daje kapacitet pražnjenja od 120 mAhg^{-1} pri brzini struje od 0,1 C, dok se sa smanjenjem količine ugljenika na 1,1 tž.% smanjuje i kapacitet pražnjenja na 85 mAhg^{-1} [178].

Literaturni podaci ukazuju da je teško naći identične optimalne vrednosti sadržaja ugljenika koje bi dale materijal sa odličnim elektrohemijskim karakteristikama [46,237]. Razlog tome je jak uticaj uslova sinteze uključujući prekursore, eksperimentalne uslove i metode sinteze na fizičke karakteristike formiranog ugljenika koje vode do različitog elektrohemijskog ponašanja materijala.

5. ZAKLJUČAK

U ovoj tezi su ispitani prahovi litijum gvožđe fosfata (LiFePO_4) dobijeni korišćenjem novih i modifikovanih načina sinteze. Polazeći iz vodenih rastvora, koji su se sastojali od jona litijuma, gvožđa i fosfora pomešanih u odnosu koji zadovoljava stehiometriju LiFePO_4 i odgovarajuće karboksilne kiseline, dobijene su prekursorske smeše mikroemulzionom metodom, koprecipitacijom i liofilizacijom. Kao izvori jona gvožđa i fosfora u svim sintezama korišćeni su $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ i $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Kao izvor jona litijuma u sintezama korišćen je $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, osim u slučaju sinteze metodom koprecipitacije gde je korišćen LiNO_3 . Kristalni prahovi LiFePO_4 su dobijeni različitim termičkim tretmanima prekursorskih smeša. Fazni sastav, morfologija i elektrohemijske osobine sintetisanih LiFePO_4 prahova su ispitani različitim fizičko-hemijskim metodama.

Metodom koprecipitacije u rastopu stearinske kiseline sa dodatnim termičkim tretmanom na 600, 700 i 800 °C sintetisani su prahovi LiFePO_4 . Ova metoda predstavlja potpuno nov način sinteze katodnog materijala LiFePO_4 . Stearinska kiselina korišćena u ovoj sintezi ima ulogu disperzanta i surfaktanta. Dekompozicijom stearinske kiseline u toku termičkog tretmana formiran je ugljenik (procenjena količina ugljenika varira od 5 do 4 tž.% sa porastom temperature odgrevanja) koji *in situ* oblaže čestice LiFePO_4 . Prahovi sintetisani na 600 i 700 °C imaju sličnu morfologiju kao i veličinu čestica (oko 50 nm), što znači da je ugljenik formiran tokom sinteze efektivno sprečio rast čestica. Međutim kod praha dobijenog na 800 °C pojavljuje se veliki broj aglomerisanih poliedara mikronskih dimenzija koji najverovatnije nastaju na račun malih čestica, što znači da na temperaturi sinteze od 800 °C prevlačenje ugljenikom nije dovoljna barijera

da spreči rast čestica. Ritveldovom analizom utvrđeno je da pored olivinske faze prahovi sadrže i primesu heterozit FePO_4 faze, čiji sadržaj raste sa porastom temperature termičkog tretmana. Mesbauerovom spektroskopijom, koja je vrlo osetljiva tehnika za određivanje oksidacionog stanja kao i hemijske okoline atoma, utvrđeno je i prisustvo trovalentnog gvožđa u tetraedarskoj koordinaciji koje potiče od FePO_4 verlinit faze, koja nije detektovana rendgenskom difrakcijom. Prema literaturnim podacima ovo je prvi put da je utvrđeno prisustvo heterozit faze kao pratećeg proizvoda sinteze jer se heterozit FePO_4 na visokim temperaturama transformiše u verlinit, koji je elektrohemijski neaktivan. Optimalna temperatura žarenja za ovaj postupak sinteze je $700\text{ }^\circ\text{C}$. Na ovoj temperaturi sintetisani su prahovi sa malim česticama, malim *anti site* defektom, veličinom kristalita od 75 nm koji postižu visoke kapacitete pražnjenja od 160 mAhg^{-1} , što iznosi 94% teorijskog kapaciteta. Potvrđeno je da je heterozit FePO_4 faza elektrohemijski aktivna, s obzirom da je njen udeo u ovom uzorku 19% (prema rezultatima Mesbauerove spektroskopije).

Solvothermalnim tretmanom četvorodelne emulzije Triton X-100/cikloheksan/n-heksanol/voda na temperaturi od $180\text{ }^\circ\text{C}$, sa i bez mešanja dobijeni su jednofazni LiFePO_4 prahovi strukture olivina. Utvrđeno je da prahovi LiFePO_4 dobijeni solvothermalnim tretmanom mikroemulzija ne sadrže ugljenik. Parametri solvothermalnog tretmana nisu obezbedili uslove koji bi omogućili razlaganje limunske kiseline ili drugih organskih komponenti mikroemulzije do ugljenika i time omogućili efektivno oblaganje čestica ugljenikom. Pokazano je da proces mešanja drastično menja morfologiju LiFePO_4 čestica, uzrokujući preferentni rast kristala. Surfaktant Triton X-100 se selektivno adsorbuje na određenim kristalnim ravnima LiFePO_4 , smanjujući površinsku energiju i menjajući brzinu rasta ovih ravni, što uzrokuje anizotropan rast kristalita sa najizloženijom familijom ravni $\{100\}$. Uopšteno gledano, kad mešanje nije uključeno dobijaju se manje čestice dok produženje trajanja solvothermalnog tretmana iznad 15 sati ne utiče značajno na povećanje veličine čestica. Veće vrednosti srednje veličine kristalita za LiFePO_4 prahove dobijene u dinamičkom režimu potvrđuju da mešanje poboljšava kristalizaciju. Pokazano je da je prah

dobijen nakon samo pola sata dinamičkog solvotermalnog tretmana mikroemulzija, bez dodatnog žarenja i prevlačenja ugljenikom, elektrohemijski aktivan sa kapacitetom pražnjenja od 115 mAhg⁻¹ pri brzini struje od C/10.

Termičkim tretmanom liofilizovanog prekursora u prisustvu tri dikarboksilne kiseline: oksalne, malonske i adipinske (HOOC(CH₂)_nCOOH za n = 0, 1 i 4, redom) sintetisani su monofazni LiFePO₄ prahovi. Dekompozicijom oksalne i adipinske kiseline u toku termičkog tretmana formiran je ugljenik (procenjena količina ugljenika iznosi 2 i 3 tž.% za LFP-OA i LFP-AA) koji *in situ* prevlači čestice LiFePO₄, dok prah sintetisan sa malonskom kiselinom ne sadrži ugljenik. Pokazano je da količina *in situ* formiranog ugljenika zavisi pre svega od termičkog ponašanja kiselina u inertnoj atmosferi, a ne od procentualnog sadržaja ugljenika u kiselinama. Pored toga količina *in situ* formiranog ugljenika utiče na veličinu i stepen aglomeracije čestica. Čestice bez ugljenika (LFP-MA) su mikronskih dimenzija i sinterovane, dok su čestice dobijene u prisustvu oksalne i adipinske kiseline zaobljene i aglomerisane u opsegu veličina od 200 do 600 nm. Pokazano je da elektrohemijske osobine sintetisanih prahova zavise od količine ugljenika i mikrostukturnih parametara. U toku galvanostatskog cikliranja prahovi su se ponašali različito: pri manjim brzinama pražnjenja, prah sintetisan sa oksalnom kiselinom je isporučio viši kapacitet (153 mAhg⁻¹) u odnosu na prah sintetisan sa adipinskom kiselinom (112 mAhg⁻¹). Ispostavilo se da je malonska kiselina slab izvor ugljenika, što je uzrokovalo loše elektrohemijsko ponašanje. Kada se primene veće brzine punjenja i pražnjenja (2C i veće), prah sintetisan sa adipinskom kiselinom sa manjim mikrostrukturnim parametrima (veličina kristalita i mikronaprezanje) i većom količinom ugljenika (3 tž.%) pokazuje više kapacitete u odnosu na prah sintetisan sa oksalnom kiselinom. U slučaju ovog opsega veličine čestica, prevlačenje čestica ugljenikom je efikasan način da se prevaziđu ograničenja vezana za transportne osobine LiFePO₄.

Rastvorljivost korišćenih kiselina u vodi uslovljava različite mehanizme formiranja prekursora, što se može videti upoređivanjem prahova dobijenih metodom liofilizacije i koprecipitacije. Zbog slabe rastvorljivosti stearinske kiseline u vodi koprecipitacija se dešava u ograničenom prostoru unutar kapljica

rastvora koje su okružene rastopom stearinske kiseline, dok se formiranje prekursora metodom liofilizacije dešava u celom reakcionom sudu. Nakon termičkog tretmana ovih prekursora dobijaju se čestice različite morfologije, zavisno od upotrebljene kiseline. Formiranje kapljica u okviru kojih dolazi do kristalizacije LiFePO_4 je prisutno i kod solvotermalnog tretmana mikroemulzija u dinamičkom režimu. Međutim za razliku od metode koprecipitacije u rastopu stearinske kiseline u ovom slučaju dolazi i do adsorpcije molekula surfaktanta na površini pojedinih ravni što je glavni razlog dobijanja čestica koje imaju preferentni rast kristala. Kada se mešanje tokom solvotermalnog tretmana isključi izostaje formiranje kapljica i precipitacija se dešava u celom reakcionom sudu.

Pokazano je da oblaganje čestica ugljenikom utiče na smanjenje veličine čestica kao i na poboljšanje elektrohemijskih osobina sintetisanih prahova. Kompoziti LiFePO_4/C koji su dobijeni termičkim tretmanom liofilizovanog prekursora u prisustvu oksalne i adipinske kiseline i metodom koprecipitacije u rastopu stearinske kiseline sa naknadnim termičkim tretmanom generalno pokazuju više kapacitete u odnosu na prahove kod kojih je izostalo formiranje ugljeničnog sloja. Stearinska kiselina koja ima najduži ugljovodonični lanac daje prahove sa najvećom količinom ugljenika. Međutim kod prahova dobijenih termičkim tretmanom liofilizovanog prekursora pokazano je da dužina lanca nema presudan uticaj na količinu ugljenika već termalno ponašanje kiselina u inertoj atmosferi. Od svih ispitanih prahova, kompozit LiFePO_4/C dobijen koprecipitacijom sa termičkim tretmanom na $700\text{ }^\circ\text{C}$ pokazuje najbolje elektrohemijske osobine sa kapacitetom pražnjenja od 160 mAhg^{-1} i ravnim naponskim platoom.

LITERATURA

- [1] A. Gören, C.M. Costa, M.M. Silva, S. Lanceros-Méndez, *State of the art and open questions on cathode preparation based on carbon coated lithium iron phosphate*, Compos. Part B Eng. 83 (2015) 333–345. doi:10.1016/j.compositesb.2015.08.064.
- [2] Xiangcheng Sun, *Development and characterization of nano-structured LiFePO₄ cathode and Li₄Ti₅O₁₂ anode materials for high-performance Li-ion battery*, University of Waterloo, Ontario, Canada, 2015.
- [3] A.K. Padhi, *Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries*, J. Electrochem. Soc. 144 (1997) 1188. doi:10.1149/1.1837571.
- [4] D.A.Rand, D.M.Dell, *Understanding Batteries*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2001. DOI=10.1039/9781847552228.
- [5] K. Brandt, *Historical development of secondary lithium batteries*, Solid State Ion. 69 (1994) 173–183. doi:10.1016/0167-2738(94)90408-1.
- [6] T. Ohzuku, R.J. Brodd, *An overview of positive-electrode materials for advanced lithium-ion batteries*, J. Power Sources. 174 (2007) 449–456. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.06.154.
- [7] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, J.B. Goodenough, *Li_xCoO₂ (0<x<1): A new cathode material for batteries of high energy density*, Mater. Res. Bull. 15 (1980) 783–789. doi:10.1016/0025-5408(80)90012-4.

- [8] Majid Talebi-Esfandarani, *Synthesis, characterization and modification of LiFePO_4 by doping with platinum and palladium for lithium-ion batteries*, Universite de Montreal, Montreal, Canada (2013).
- [9] E. Antolini, *LiCoO_2 : formation, structure, lithium and oxygen nonstoichiometry, electrochemical behaviour and transport properties*, *Solid State Ion.* 170 (2004) 159–171. doi:10.1016/j.ssi.2004.04.003.
- [10] M.M. Thackeray, *Manganese oxides for lithium batteries*, *Prog. Solid State Chem.* 25 (1997) 1–71. doi:10.1016/S0079-6786(97)81003-5.
- [11] P.G. Balakrishnan, R. Ramesh, T. Prem Kumar, *Safety mechanisms in lithium-ion batteries*, *J. Power Sources.* 155 (2006) 401–414. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.12.002.
- [12] R. Yazami, P. Touzain, *A reversible graphite-lithium negative electrode for electrochemical generators*, *J. Power Sources.* 9 (1983) 365–371. doi:10.1016/0378-7753(83)87040-2.
- [13] N.A. Kaskhedikar, J. Maier, *Lithium Storage in Carbon Nanostructures*, *Adv. Mater.* 21 (2009) 2664–2680. doi:10.1002/adma.200901079.
- [14] M. Yoshio, H. Wang, K. Fukuda, *Spherical Carbon-Coated Natural Graphite as a Lithium-Ion Battery-Anode Material*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 (2003) 4203–4206. doi:10.1002/anie.200351203.
- [15] M. Yoshio, H. Wang, K. Fukuda, T. Umeno, T. Abe, Z. Ogumi, *Improvement of natural graphite as a lithium-ion battery anode material, from raw flake to carbon-coated sphere*, *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 1754. doi:10.1039/b316702j.
- [16] H. Li, Z. Wang, L. Chen, X. Huang, *Research on Advanced Materials for Li-ion Batteries*, *Adv. Mater.* 21 (2009) 4593–4607. doi:10.1002/adma.200901710.

- [17] M. Broussely, G. Archdale, *Li-ion batteries and portable power source prospects for the next 5–10 years*, J. Power Sources. 136 (2004) 386–394. doi:10.1016/j.jpowsour.2004.03.031.
- [18] L.-J. Xue, Y.-F. Xu, L. Huang, F.-S. Ke, Y. He, Y.-X. Wang, G.-Z. Wei, J.-T. Li, S.-G. Sun, *Lithium storage performance and interfacial processes of three dimensional porous Sn–Co alloy electrodes for lithium-ion batteries*, Electrochimica Acta. 56 (2011) 5979–5987. doi:10.1016/j.electacta.2011.04.103.
- [19] N. Nitta, F. Wu, J.T. Lee, G. Yushin, *Li-ion battery materials: present and future*, Mater. Today. 18 (2015) 252–264. doi:10.1016/j.mattod.2014.10.040.
- [20] K. Xu, *Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries*, Chem. Rev. 104 (2004) 4303–4418. doi:10.1021/cr030203g.
- [21] W. Xu, C.A. Angell, *Weakly Coordinating Anions, and the Exceptional Conductivity of Their Nonaqueous Solutions*, Electrochem. Solid-State Lett. 4 (2001) E1. doi:10.1149/1.1344281.
- [22] L. Larush-Asraf, M. Biton, H. Teller, E. Zinigrad, D. Aurbach, *On the electrochemical and thermal behavior of lithium bis(oxalato)borate (LiBOB) solutions*, J. Power Sources. 174 (2007) 400–407. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.06.171.
- [23] W. Xu, *A Fusible Orthoborate Lithium Salt with High Conductivity in Solutions*, Electrochem. Solid-State Lett. 3 (1999) 366. doi:10.1149/1.1391150.
- [24] L. Yue, J. Ma, J. Zhang, J. Zhao, S. Dong, Z. Liu, G. Cui, L. Chen, *All solid-state polymer electrolytes for high-performance lithium ion batteries*, Energy Storage Mater. 5 (2016) 139–164. doi:10.1016/j.ensm.2016.07.003.
- [25] B. Liang, Q. Jiang, S. Tang, S. Li, X. Chen, *Porous polymer electrolytes with high ionic conductivity and good mechanical property for rechargeable batteries*, J. Power Sources. 307 (2016) 320–328. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.12.127.

- [26] C. Martinez-Cisneros, C. Antonelli, B. Levenfeld, A. Varez, J.-Y. Sanchez, *Evaluation of polyolefin-based macroporous separators for high temperature Li-ion batteries*, *Electrochimica Acta*. 216 (2016) 68–78.
doi:10.1016/j.electacta.2016.08.105.
- [27] M. Plaimer, C. Breitfuß, W. Sinz, S.F. Heindl, C. Ellersdorfer, H. Steffan, M. Wilkening, V. Hennige, R. Tatschl, A. Geier, C. Schramm, S.A. Freunberger, *Evaluating the trade-off between mechanical and electrochemical performance of separators for lithium-ion batteries: Methodology and application*, *J. Power Sources*. 306 (2016) 702–710.
doi:10.1016/j.jpowsour.2015.12.047.
- [28] M.S. Whittingham, *Lithium Batteries and Cathode Materials*, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4271–4302. doi:10.1021/cr020731c.
- [29] J.-M. Tarascon, M. Armand, *Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries*, *Nature*. 414 (2001) 359–367. doi:10.1038/35104644.
- [30] Yonggao Xia, *Development of Low Cost Cathode Materials for Lithium-ion Batteries*, Saga University, 2008.
- [31] N.N. Sinha, N. Munichandraiah, *The effect of particle size on performance of cathode materials of Li-ion batteries*, *J. Indian Inst. Sci.* 89 (2012) 381–392.
- [32] Z. Chen, Z. Lu, J.R. Dahn, *Staging Phase Transitions in Li_xCoO_2* , *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) A1604. doi:10.1149/1.1519850.
- [33] G.G. Amatucci, *CoO₂, The End Member of the Li_xCoO_2 Solid Solution*, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 1114. doi:10.1149/1.1836594.
- [34] J.R. Dahn, *Rechargeable LiNiO₂/Carbon Cells*, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 2207. doi:10.1149/1.2085950.
- [35] R. Kanno, H. Kubo, Y. Kawamoto, T. Kamiyama, F. Izumi, Y. Takeda, M. Takano, *Phase Relationship and Lithium Deintercalation in Lithium Nickel*

- Oxides*, J. Solid State Chem. 110 (1994) 216–225.
doi:10.1006/jssc.1994.1162.
- [36] M.M. Thackeray, W.I.F. David, P.G. Bruce, J.B. Goodenough, *Lithium insertion into manganese spinels*, Mater. Res. Bull. 18 (1983) 461–472.
doi:10.1016/0025-5408(83)90138-1.
- [37] M.M. Thackeray, P.J. Johnson, L.A. de Picciotto, P.G. Bruce, J.B. Goodenough, *Electrochemical extraction of lithium from LiMn_2O_4* , Mater. Res. Bull. 19 (1984) 179–187. doi:10.1016/0025-5408(84)90088-6.
- [38] M.M. Thackeray, L.A. de Picciotto, W.I.F. David, P.G. Bruce, J.B. Goodenough, *Structural refinement of delithiated LiVO_2 by neutron diffraction*, J. Solid State Chem. 67 (1987) 285–290. doi:10.1016/0022-4596(87)90365-3.
- [39] R.J. Gummow, A. de Kock, M.M. Thackeray, *Improved capacity retention in rechargeable 4 V lithium/lithium-manganese oxide (spinel) cells*, Solid State Ion. 69 (1994) 59–67. doi:10.1016/0167-2738(94)90450-2.
- [40] Y. Xia, *Capacity Fading on Cycling of 4 V $\text{Li}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ Cells*, J. Electrochem. Soc. 144 (1997) 2593. doi:10.1149/1.1837870.
- [41] D.H. Jang, *Dissolution of Spinel Oxides and Capacity Losses in 4 V $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ Cells*, J. Electrochem. Soc. 143 (1996) 2204. doi:10.1149/1.1836981.
- [42] K. Amine, J. Liu, S. Kang, I. Belharouak, Y. Hyung, D. Vissers, G. Henriksen, *Improved lithium manganese oxide spinel/graphite Li-ion cells for high-power applications*, J. Power Sources. 129 (2004) 14–19.
doi:10.1016/j.jpowsour.2003.11.007.
- [43] Z.-R. Chang, H.-J. Lv, H.-W. Tang, H.-J. Li, X.-Z. Yuan, H. Wang, *Synthesis and characterization of high-density LiFePO_4/C composites as cathode materials for lithium-ion batteries*, Electrochimica Acta. 54 (2009) 4595–4599.
doi:10.1016/j.electacta.2009.03.063.

- [44] A.K. Padhi, *Effect of Structure on the Fe³⁺/Fe²⁺ Redox Couple in Iron Phosphates*, J. Electrochem. Soc. 144 (1997) 1609. doi:10.1149/1.1837649.
- [45] A. Yamada, S.C. Chung, K. Hinokuma, *Optimized LiFePO₄ for Lithium Battery Cathodes*, J. Electrochem. Soc. 148 (2001) A224. doi:10.1149/1.1348257.
- [46] J. Wang, X. Sun, *Understanding and recent development of carbon coating on LiFePO₄ cathode materials for lithium-ion batteries*, Energy Env. Sci. 5 (2012) 5163–5185. doi:10.1039/C1EE01263K.
- [47] S.-Y. Chung, J.T. Bloking, Y.-M. Chiang, *Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes*, Nat. Mater. 1 (2002) 123–128. doi:10.1038/nmat732.
- [48] S. Levasseur, *Evidence for structural defects in non-stoichiometric HT-LiCoO₂: electrochemical, electronic properties and ⁷Li NMR studies*, Solid State Ion. 128 (2000) 11–24. doi:10.1016/S0167-2738(99)00335-5.
- [49] J. Molenda, *Structural, electrical and electrochemical properties of LiNiO₂*, Solid State Ion. 146 (2002) 73–79. doi:10.1016/S0167-2738(01)00992-4.
- [50] K. Swierczek, *Crystallographic and electronic properties of Li_{1+δ}Mn_{2-δ}O₄ spinels prepared by HT synthesis*, Solid State Ion. 157 (2003) 89–93. doi:10.1016/S0167-2738(02)00193-5.
- [51] Z. Zhang, S.S. Zhang, eds., *Rechargeable Batteries*, Springer International Publishing, Cham, 2015. <http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-15458-9> (accessed November 22, 2016).
- [52] N. Ravet, Y. Chouinard, J.F. Magnan, S. Besner, M. Gauthier, M. Armand, *Electroactivity of natural and synthetic triphylite*, J. Power Sources. 97–98 (2001) 503–507. doi:10.1016/S0378-7753(01)00727-3.
- [53] Dragana Jugović, *Sinteza i karakterizacija oksidnih katodnih materijala za litijumske izvore struje*, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 2008.

- [54] D. Jugović, D. Uskoković, *A review of recent developments in the synthesis procedures of lithium iron phosphate powders*, J. Power Sources. 190 (2009) 538–544. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.01.074.
- [55] Jason T. Bloking, *Doped LiFePO₄ cathodes for high power density lithium ion batteries*, Massachusetts Institute of Technology, 2003.
- [56] M.S. Islam, C.A.J. Fisher, *Lithium and sodium battery cathode materials: computational insights into voltage, diffusion and nanostructural properties*, Chem Soc Rev. 43 (2014) 185–204. doi:10.1039/C3CS60199D.
- [57] D. Morgan, A. Van der Ven, G. Ceder, *Li Conductivity in Li_xMPO₄ (M = Mn, Fe, Co, Ni) Olivine Materials*, Electrochem. Solid-State Lett. 7 (2004) A30. doi:10.1149/1.1633511.
- [58] M.S. Islam, D.J. Driscoll, C.A.J. Fisher, P.R. Slater, *Atomic-Scale Investigation of Defects, Dopants, and Lithium Transport in the LiFePO₄ Olivine-Type Battery Material*, Chem. Mater. 17 (2005) 5085–5092. doi:10.1021/cm050999v.
- [59] C.A.J. Fisher, M.S. Islam, *Surface structures and crystal morphologies of LiFePO₄: relevance to electrochemical behaviour*, J. Mater. Chem. 18 (2008) 1209. doi:10.1039/b715935h.
- [60] R. Amin, P. Balaya, J. Maier, *Anisotropy of Electronic and Ionic Transport in LiFePO₄ Single Crystals*, Electrochem. Solid-State Lett. 10 (2007) A13. doi:10.1149/1.2388240.
- [61] S. Yang, Y. Song, P.Y. Zavalij, M. Stanley Whittingham, *Reactivity, stability and electrochemical behavior of lithium iron phosphates*, Electrochem. Commun. 4 (2002) 239–244. doi:10.1016/S1388-2481(01)00298-3.
- [62] S.-Y. Chung, S.-Y. Choi, T. Yamamoto, Y. Ikuhara, *Orientation-Dependent Arrangement of Antisite Defects in Lithium Iron(II) Phosphate Crystals*, Angew. Chem. Int. Ed. 48 (2009) 543–546. doi:10.1002/anie.200803520.

- [63] L.-X. Yuan, Z.-H. Wang, W.-X. Zhang, X.-L. Hu, J.-T. Chen, Y.-H. Huang, J.B. Goodenough, *Development and challenges of LiFePO₄ cathode material for lithium-ion batteries*, Energy Env. Sci. 4 (2011) 269–284. doi:10.1039/C0EE00029A.
- [64] A. Andersson, *Lithium extraction/insertion in LiFePO₄: an X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy study*, Solid State Ion. 130 (2000) 41–52. doi:10.1016/S0167-2738(00)00311-8.
- [65] S. Okada, T. Yamamoto, Y. Okazaki, J. Yamaki, M. Tokunaga, T. Nishida, *Cathode properties of amorphous and crystalline FePO₄*, J. Power Sources. 146 (2005) 570–574. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.03.200.
- [66] M. Minakshi, *Lithium intercalation into amorphous FePO₄ cathode in aqueous solutions*, Electrochimica Acta. 55 (2010) 9174–9178. doi:10.1016/j.electacta.2010.09.011.
- [67] R. Dominko, J.M. Goupil, M. Bele, M. Gaberscek, M. Remskar, D. Hanzel, J. Jamnik, *Impact of LiFePO₄/C Composites Porosity on Their Electrochemical Performance*, J. Electrochem. Soc. 152 (2005) A858. doi:10.1149/1.1872674.
- [68] Z. Cabán-Huertas, O. Ayyad, D.P. Dubal, P. Gómez-Romero, *Aqueous synthesis of LiFePO₄ with Fractal Granularity*, Sci. Rep. 6 (2016) 27024. doi:10.1038/srep27024.
- [69] V. Srinivasan, J. Newman, *Discharge Model for the Lithium Iron-Phosphate Electrode*, J. Electrochem. Soc. 151 (2004) A1517. doi:10.1149/1.1785012.
- [70] L. Laffont, C. Delacourt, P. Gibot, M.Y. Wu, P. Kooyman, C. Masquelier, J.M. Tarascon, *Study of the LiFePO₄/FePO₄ Two-Phase System by High-Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy*, Chem. Mater. 18 (2006) 5520–5529. doi:10.1021/cm0617182.

- [71] C. Delmas, M. Maccario, L. Croguennec, F. Le Cras, F. Weill, *Lithium deintercalation in LiFePO_4 nanoparticles via a domino-cascade model*, Nat. Mater. 7 (2008) 665–671. doi:10.1038/nmat2230.
- [72] J. Xie, N. Imanishi, T. Zhang, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto, *Li-ion diffusion kinetics in LiFePO_4 thin film prepared by radio frequency magnetron sputtering*, Electrochimica Acta. 54 (2009) 4631–4637. doi:10.1016/j.electacta.2009.03.007.
- [73] I.D. Johnson, M. Lübke, O.Y. Wu, N.M. Makwana, G.J. Smales, H.U. Islam, R.Y. Dedigama, R.I. Gruar, C.J. Tighe, D.O. Scanlon, F. Corà, D.J.L. Brett, P.R. Shearing, J.A. Darr, *Pilot-scale continuous synthesis of a vanadium-doped LiFePO_4/C nanocomposite high-rate cathodes for lithium-ion batteries*, J. Power Sources. 302 (2016) 410–418. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.10.068.
- [74] M. Vujković, D. Jugović, M. Mitrić, I. Stojkovic, N. Cvjetičanin, S. Mentus, *The $\text{LiFe}_{(1-x)}\text{V}_x\text{PO}_4/\text{C}$ composite synthesized by gel-combustion method, with improved rate capability and cycle life in aerated aqueous solutions*, Electrochimica Acta. 109 (2013) 835–842. doi:10.1016/j.electacta.2013.07.219.
- [75] Z.-H. Wang, Q.-Q. Pang, K.-J. Deng, L.-X. Yuan, F. Huang, Y.-L. Peng, Y.-H. Huang, *Effects of titanium incorporation on phase and electrochemical performance in LiFePO_4 cathode material*, Electrochimica Acta. 78 (2012) 576–584. doi:10.1016/j.electacta.2012.06.067.
- [76] Z. Yang, H. Yu, C. Wu, G. Cao, J. Xie, X. Zhao, *Preparation of Nano-structured $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$ ($x=0, 0.2, 0.4$) by Reflux Method and Research on the Influences of Fe(II) Substitution*, J. Mater. Sci. Technol. 28 (2012) 823–827. doi:10.1016/S1005-0302(12)60137-6.
- [77] H. Shu, X. Wang, Q. Wu, B. Hu, X. Yang, Q. Wei, Q. Liang, Y. Bai, M. Zhou, C. Wu, M. Chen, A. Wang, L. Jiang, *Improved electrochemical performance of*

- LiFePO₄/C cathode via Ni and Mn co-doping for lithium-ion batteries*, J. Power Sources. 237 (2013) 149–155. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.03.035.
- [78] H.C. Shin, S.B. Park, H. Jang, K.Y. Chung, W.I. Cho, C.S. Kim, B.W. Cho, *Rate performance and structural change of Cr-doped LiFePO₄/C during cycling*, Electrochimica Acta. 53 (2008) 7946–7951.
doi:10.1016/j.electacta.2008.06.005.
- [79] A. Kulka, A. Braun, T.-W. Huang, A. Wolska, M.T. Klepka, A. Szewczyk, D. Baster, W. Zając, K. Świerczek, J. Molenda, *Evidence for Al doping in lithium sublattice of LiFePO₄*, Solid State Ion. 270 (2015) 33–38.
doi:10.1016/j.ssi.2014.12.004.
- [80] Z. Ma, G. Shao, G. Wang, Y. Zhang, J. Du, *Effects of Nb-doped on the structure and electrochemical performance of LiFePO₄/C composites*, J. Solid State Chem. 210 (2014) 232–237. doi:10.1016/j.jssc.2013.11.032.
- [81] W. Yiming, G. Giuli, A. Moretti, F. Nobili, K.T. Fehr, E. Paris, R. Marassi, *Synthesis and characterization of Zn-doped LiFePO₄ cathode materials for Li-ion battery*, Mater. Chem. Phys. 155 (2015) 191–204.
doi:10.1016/j.matchemphys.2015.02.023.
- [82] A. Örnek, O. Efe, *Doping Qualifications of LiFe_{1-x}Mg_xPO₄-C Nano-scale Composite Cathode Materials*, Electrochimica Acta. 166 (2015) 338–349.
doi:10.1016/j.electacta.2015.03.010.
- [83] H.-C. Liu, Y.-M. Wang, C.-C. Hsieh, *Optimized synthesis of Cu-doped LiFePO₄/C cathode material by an ethylene glycol assisted co-precipitation method*, Ceram. Int. (2016). doi:10.1016/j.ceramint.2016.11.144.
- [84] M. Talebi-Esfandarani, O. Savadogo, *Enhancement of electrochemical properties of platinum doped LiFePO₄/C cathode material synthesized using hydrothermal method*, Solid State Ion. 261 (2014) 81–86.
doi:10.1016/j.ssi.2014.03.028.

- [85] P.S. Herle, B. Ellis, N. Coombs, L.F. Nazar, *Nano-network electronic conduction in iron and nickel olivine phosphates*, *Nat. Mater.* 3 (2004) 147–152.
doi:10.1038/nmat1063.
- [86] C.-T. Hsieh, C.-T. Pai, Y.-F. Chen, I.-L. Chen, W.-Y. Chen, *Preparation of lithium iron phosphate cathode materials with different carbon contents using glucose additive for Li-ion batteries*, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 45 (2014) 1501–1508.
doi:10.1016/j.jtice.2013.12.017.
- [87] C.-T. Hsieh, I.-L. Chen, W.-Y. Chen, J.-P. Wang, *Synthesis of iron phosphate powders by chemical precipitation route for high-power lithium iron phosphate cathodes*, *Electrochimica Acta.* 83 (2012) 202–208.
doi:10.1016/j.electacta.2012.07.108.
- [88] X. Guo, Y. Zhang, H. Zhan, Y. Zhou, *Investigation on the microwave-derived LiFePO₄/C cathode material*, *Solid State Ion.* 181 (2010) 1757–1763.
doi:10.1016/j.ssi.2010.10.008.
- [89] M. Vujković, I. Stojković, N. Cvjetičanin, S. Mentus, *Gel-combustion synthesis of LiFePO₄/C composite with improved capacity retention in aerated aqueous electrolyte solution*, *Electrochimica Acta.* 92 (2013) 248–256.
doi:10.1016/j.electacta.2013.01.030.
- [90] C.G. Son, H.M. Yang, G.W. Lee, A.R. Cho, V. Aravindan, H.S. Kim, W.S. Kim, Y.S. Lee, *Manipulation of adipic acid application on the electrochemical properties of LiFePO₄ at high rate performance*, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 1279–1284.
doi:10.1016/j.jallcom.2010.10.009.
- [91] R. Muruganatham, M. Sivakumar, R. Subadevi, N.-L. Wu, *A facile synthesis and characterization of LiFePO₄/C using simple binary reactants with oxalic acid by polyol technique and other high temperature methods*, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 26 (2015) 2095–2106. doi:10.1007/s10854-014-2653-0.
- [92] R. Dominko, M. Bele, M. Gaberscek, M. Remskar, D. Hanzel, S. Pejovnik, J. Jamnik, *Impact of the Carbon Coating Thickness on the Electrochemical*

- Performance of LiFePO₄/C Composites*, J. Electrochem. Soc. 152 (2005) A607.
doi:10.1149/1.1860492.
- [93] J.-K. Kim, J.-W. Choi, G.S. Chauhan, J.-H. Ahn, G.-C. Hwang, J.-B. Choi, H.-J. Ahn, *Enhancement of electrochemical performance of lithium iron phosphate by controlled sol-gel synthesis*, Electrochimica Acta. 53 (2008) 8258–8264.
doi:10.1016/j.electacta.2008.06.049.
- [94] A. Awarke, S. Lauer, S. Pischinger, M. Wittler, *Percolation-tunneling modeling for the study of the electric conductivity in LiFePO₄ based Li-ion battery cathodes*, J. Power Sources. 196 (2011) 405–411.
doi:10.1016/j.jpowsour.2010.07.048.
- [95] Y.-H. Rho, L.F. Nazar, L. Perry, D. Ryan, *Surface Chemistry of LiFePO₄ Studied by Mössbauer and X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Its Effect on Electrochemical Properties*, J. Electrochem. Soc. 154 (2007) A283.
doi:10.1149/1.2433539.
- [96] B.L. Ellis, K.T. Lee, L.F. Nazar, *Positive Electrode Materials for Li-Ion and Li-Batteries*, Chem. Mater. 22 (2010) 691–714. doi:10.1021/cm902696j.
- [97] M.M. Doeff, Y. Hu, F. McLarnon, R. Kostecki, *Effect of Surface Carbon Structure on the Electrochemical Performance of LiFePO₄*, Electrochem. Solid-State Lett. 6 (2003) A207. doi:10.1149/1.1601372.
- [98] P. Swain, M. Viji, P.S.V. Mocherla, C. Sudakar, *Carbon coating on the current collector and LiFePO₄ nanoparticles – Influence of sp² and sp³-like disordered carbon on the electrochemical properties*, J. Power Sources. 293 (2015) 613–625. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.05.110.
- [99] N. Ravet, M. Gauthier, K. Zaghib, Goodenough, A. Mauger, F. Gendron, Julien, *Mechanism of the Fe³⁺ Reduction at Low Temperature for LiFePO₄ Synthesis from a Polymeric Additive*, Chem. Mater. 19 (2007) 2595–2602.
doi:10.1021/cm070485r.

- [100] F. Kang, J. Ma, B. Li, *Effects of carbonaceous materials on the physical and electrochemical performance of a LiFePO₄ cathode for lithium-ion batteries*, *New Carbon Mater.* 26 (2011) 161–170. doi:10.1016/S1872-5805(11)60073-5.
- [101] M. Gaberscek, R. Dominko, J. Jamnik, *Is small particle size more important than carbon coating? An example study on LiFePO₄ cathodes*, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 2778–2783. doi:10.1016/j.elecom.2007.09.020.
- [102] W.-J. Zhang, *Structure and performance of LiFePO₄ cathode materials: A review*, *J. Power Sources.* 196 (2011) 2962–2970. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.11.113.
- [103] W.-J. Zhang, *Comparison of the Rate Capacities of LiFePO₄ Cathode Materials*, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) A1040. doi:10.1149/1.3460840.
- [104] G. Chen, X. Song, T.J. Richardson, *Electron Microscopy Study of the LiFePO₄ to FePO₄ Phase Transition*, *Electrochem. Solid-State Lett.* 9 (2006) A295. doi:10.1149/1.2192695.
- [105] B. Ellis, W.H. Kan, W.R.M. Makahnouk, L.F. Nazar, *Synthesis of nanocrystals and morphology control of hydrothermally prepared LiFePO₄*, *J. Mater. Chem.* 17 (2007) 3248. doi:10.1039/b705443m.
- [106] S. Franger, F. Le Cras, C. Bourbon, H. Rouault, *Comparison between different LiFePO₄ synthesis routes and their influence on its physico-chemical properties*, *J. Power Sources.* 119–121 (2003) 252–257. doi:10.1016/S0378-7753(03)00242-8.
- [107] G.T.-K. Fey, T.-L. Lu, *Morphological characterization of LiFePO₄/C composite cathode materials synthesized via a carboxylic acid route*, *J. Power Sources.* 178 (2008) 807–814. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.09.039.
- [108] Y.Z. Dong, Y.M. Zhao, Y.H. Chen, Z.F. He, Q. Kuang, *Optimized carbon-coated LiFePO₄ cathode material for lithium-ion batteries*, *Mater. Chem. Phys.* 115 (2009) 245–250. doi:10.1016/j.matchemphys.2008.11.063.

- [109] S.S. Zhang, J.L. Allen, K. Xu, T.R. Jow, *Optimization of reaction condition for solid-state synthesis of LiFePO₄-C composite cathodes*, J. Power Sources. 147 (2005) 234–240. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.01.004.
- [110] Z. Chen, H. Zhu, S. Ji, R. Fakir, V. Linkov, *Influence of carbon sources on electrochemical performances of LiFePO₄/C composites*, Solid State Ion. 179 (2008) 1810–1815. doi:10.1016/j.ssi.2008.04.018.
- [111] Z. Xiao, Y. Zhang, G. Hu, *Influence of synthesis parameters on the properties of LiFePO₄/C cathode material*, Chin. J. Chem. Eng. 24 (2016) 427–432. doi:10.1016/j.cjche.2015.03.013.
- [112] H.-C. Kang, D.-K. Jun, B. Jin, E.M. Jin, K.-H. Park, H.-B. Gu, K.-W. Kim, *Optimized solid-state synthesis of LiFePO₄ cathode materials using ball-milling*, J. Power Sources. 179 (2008) 340–346. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.12.093.
- [113] O. Toprakci, H.A.K. Toprakci, L. Ji, X. Zhang, *Fabrication and Electrochemical Characteristics of LiFePO₄ Powders for Lithium-Ion Batteries*, KONA Powder Part. J. 28 (2010) 50–73. doi:10.14356/kona.2010008.
- [114] Y. Wang, D. Zhang, X. Yu, R. Cai, Z. Shao, X.-Z. Liao, Z.-F. Ma, *Mechanoactivation-assisted synthesis and electrochemical characterization of manganese lightly doped LiFePO₄*, J. Alloys Compd. 492 (2010) 675–680. doi:10.1016/j.jallcom.2009.12.014.
- [115] H.C. Shin, W.I. Cho, H. Jang, *Electrochemical properties of carbon-coated LiFePO₄ cathode using graphite, carbon black, and acetylene black*, Electrochimica Acta. 52 (2006) 1472–1476. doi:10.1016/j.electacta.2006.01.078.
- [116] J.-K. Kim, G. Cheruvally, J.-H. Ahn, G.-C. Hwang, J.-B. Choi, *Electrochemical properties of carbon-coated LiFePO₄ synthesized by a modified mechanical activation process*, J. Phys. Chem. Solids. 69 (2008) 2371–2377. doi:10.1016/j.jpcs.2008.03.018.

- [117] C.W. Kim, J.S. Park, K.S. Lee, *Effect of Fe₂P on the electron conductivity and electrochemical performance of LiFePO₄ synthesized by mechanical alloying using Fe³⁺ raw material*, J. Power Sources. 163 (2006) 144–150. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.02.071.
- [118] K.S. Smirnov, V.A. Zhorin, S.E. Smirnov, *Study of properties of cathode materials based on lithium-iron phosphate*, Inorg. Mater. Appl. Res. 5 (2014) 467–470. doi:10.1134/S2075113314050207.
- [119] T.V.S.L. Satyavani, A. Srinivas Kumar, P.S.V. Subba Rao, *Methods of synthesis and performance improvement of lithium iron phosphate for high rate Li-ion batteries: A review*, Eng. Sci. Technol. Int. J. 19 (2016) 178–188. doi:10.1016/j.jestch.2015.06.002.
- [120] J. Barker, M.Y. Saidi, J.L. Swoyer, *Lithium Iron(II) Phospho-olivines Prepared by a Novel Carbothermal Reduction Method*, Electrochem. Solid-State Lett. 6 (2003) A53. doi:10.1149/1.1544211.
- [121] B.Q. Zhu, X.H. Li, Z.X. Wang, H.J. Guo, *Novel synthesis of LiFePO₄ by aqueous precipitation and carbothermal reduction*, Mater. Chem. Phys. 98 (2006) 373–376. doi:10.1016/j.matchemphys.2005.09.046.
- [122] C.H. Mi, G.S. Cao, X.B. Zhao, *Low-cost, one-step process for synthesis of carbon-coated LiFePO₄ cathode*, Mater. Lett. 59 (2005) 127–130. doi:10.1016/j.matlet.2004.07.051.
- [123] L.-B. Kong, P. Zhang, M.-C. Liu, H. Liu, Y.-C. Luo, L. Kang, *Fabrication of promising LiFePO₄/C composite with a core-shell structure by a moderate in situ carbothermal reduction method*, Electrochimica Acta. 70 (2012) 19–24. doi:10.1016/j.electacta.2012.02.102.
- [124] M. Higuchi, K. Katayama, Y. Azuma, M. Yukawa, M. Suhara, *Synthesis of LiFePO₄ cathode material by microwave processing*, J. Power Sources. 119–121 (2003) 258–261. doi:10.1016/S0378-7753(03)00243-X.

- [125] K.S. Park, J.T. Son, H.T. Chung, S.J. Kim, C.H. Lee, H.G. Kim, *Synthesis of LiFePO₄ by co-precipitation and microwave heating*, *Electrochem. Commun.* 5 (2003) 839–842. doi:10.1016/j.elecom.2003.08.005
- [126] L. Wang, Y. Huang, R. Jiang, D. Jia, *Preparation and characterization of nano-sized LiFePO₄ by low heating solid-state coordination method and microwave heating*, *Electrochimica Acta.* 52 (2007) 6778–6783. doi:10.1016/j.electacta.2007.04.104.
- [127] S. Beninati, L. Damen, M. Mastragostino, *MW-assisted synthesis of LiFePO₄ for high power applications*, *J. Power Sources.* 180 (2008) 875–879. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.02.066.
- [128] A. Vadivel Murugan, T. Muraliganth, A. Manthiram, *Rapid microwave-solvothermal synthesis of phospho-olivine nanorods and their coating with a mixed conducting polymer for lithium ion batteries*, *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 903–906. doi:10.1016/j.elecom.2008.04.004.
- [129] Y.V. Bykov, K.I. Rybakov, V.E. Semenov, *High-temperature microwave processing of materials*, *J. Phys. Appl. Phys.* 34 (2001) R55–R75. doi:10.1088/0022-3727/34/13/201.
- [130] W. Li, J. Ying, C. Wan, C. Jiang, J. Gao, C. Tang, *Preparation and characterization of LiFePO₄ from NH₄FePO₄·H₂O under different microwave heating conditions*, *J. Solid State Electrochem.* 11 (2007) 799–803. doi:10.1007/s10008-006-0224-x.
- [131] Y. Zhang, H. Feng, X. Wu, L. Wang, A. Zhang, T. Xia, H. Dong, M. Liu, *One-step microwave synthesis and characterization of carbon-modified nanocrystalline LiFePO₄*, *Electrochimica Acta.* 54 (2009) 3206–3210. doi:10.1016/j.electacta.2008.11.033.
- [132] M.-S. Song, Y.-M. Kang, J.-H. Kim, H.-S. Kim, D.-Y. Kim, H.-S. Kwon, J.-Y. Lee, *Simple and fast synthesis of LiFePO₄-C composite for lithium rechargeable*

- batteries by ball-milling and microwave heating, *J. Power Sources*. 166 (2007) 260–265. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.12.092.
- [133] M.-S. Song, Y.-M. Kang, Y.-I. Kim, K.-S. Park, H.-S. Kwon, *Nature of Insulating-Phase Transition and Degradation of Structure and Electrochemical Reactivity in an Olivine-Structured Material, LiFePO₄*, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 8271–8275. doi:10.1021/ic9009114.
- [134] X.-F. Guo, H. Zhan, Y.-H. Zhou, *Rapid synthesis of LiFePO₄/C composite by microwave method*, *Solid State Ion.* 180 (2009) 386–391. doi:10.1016/j.ssi.2008.11.021.
- [135] H. Zou, G. Zhang, P.K. Shen, *Intermittent microwave heating synthesized high performance spherical LiFePO₄/C for Li-ion batteries*, *Mater. Res. Bull.* 45 (2010) 149–152. doi:10.1016/j.materresbull.2009.09.031
- [136] L.L. Hench, J.K. West, *The sol-gel process*, *Chem. Rev.* 90 (1990) 33–72. doi:10.1021/cr00099a003.
- [137] K. Rana, A. Sil, S. Ray, *Synthesis of ribbon type carbon nanostructure using LiFePO₄ catalyst and their electrochemical performance*, *Mater. Res. Bull.* 44 (2009) 2155–2159. doi:10.1016/j.materresbull.2009.08.019.
- [138] D. Arumugam, G. Paruthimal Kalaigan, P. Manisankar, *Synthesis and electrochemical characterizations of nano-crystalline LiFePO₄ and Mg-doped LiFePO₄ cathode materials for rechargeable lithium-ion batteries*, *J. Solid State Electrochem.* 13 (2009) 301–307. doi:10.1007/s10008-008-0533-3.
- [139] K.-F. Hsu, S.-Y. Tsay, B.-J. Hwang, *Physical and electrochemical properties of LiFePO₄/carbon composite synthesized at various pyrolysis periods*, *J. Power Sources*. 146 (2005) 529–533. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.03.094.
- [140] J. Yang, J.J. Xu, *Nonaqueous Sol-Gel Synthesis of High-Performance LiFePO₄*, *Electrochem. Solid-State Lett.* 7 (2004) A515. doi:10.1149/1.1819893.

- [141] Y. Lin, M.X. Gao, D. Zhu, Y.F. Liu, H.G. Pan, *Effects of carbon coating and iron phosphides on the electrochemical properties of LiFePO₄/C*, J. Power Sources. 184 (2008) 444–448. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.03.026.
- [142] J.H. Lee, K.Y. Jung, S.B. Park, *Modification of titania particles by ultrasonic spray pyrolysis of colloid*, J. Mater. Sci. 34 (1999) 4089–4093. doi:10.1023/A:1004684520087.
- [143] T.-H. Teng, M.-R. Yang, S. Wu, Y.-P. Chiang, *Electrochemical properties of LiFe_{0.9}Mg_{0.1}PO₄/carbon cathode materials prepared by ultrasonic spray pyrolysis*, Solid State Commun. 142 (2007) 389–392. doi:10.1016/j.ssc.2007.03.010.
- [144] G.X. Wang, S.L. Bewlay, K. Konstantinov, H.K. Liu, S.X. Dou, J.-H. Ahn, *Physical and electrochemical properties of doped lithium iron phosphate electrodes*, Electrochimica Acta. 50 (2004) 443–447. doi:10.1016/j.electacta.2004.04.047.
- [145] S.H. Ju, Y.C. Kang, *LiFePO₄/C cathode powders prepared by spray pyrolysis from the colloidal spray solution containing nano-sized carbon black*, Mater. Chem. Phys. 107 (2008) 328–333. doi:10.1016/j.matchemphys.2007.07.025
- [146] M.-R. Yang, T.-H. Teng, S.-H. Wu, *LiFePO₄/carbon cathode materials prepared by ultrasonic spray pyrolysis*, J. Power Sources. 159 (2006) 307–311. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.04.113.
- [147] J.-K. Kim, *Supercritical synthesis in combination with a spray process for 3D porous microsphere lithium iron phosphate*, CrystEngComm. 16 (2014) 2818. doi:10.1039/c3ce42264j.
- [148] S.L. Bewlay, K. Konstantinov, G.X. Wang, S.X. Dou, H.K. Liu, *Conductivity improvements to spray-produced LiFePO₄ by addition of a carbon source*, Mater. Lett. 58 (2004) 1788–1791. doi:10.1016/j.matlet.2003.11.008.

- [149] M. Konarova, I. Taniguchi, *Physical and electrochemical properties of LiFePO₄ nanoparticles synthesized by a combination of spray pyrolysis with wet ball-milling*, J. Power Sources. 194 (2009) 1029–1035. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.06.046.
- [150] M. Konarova, I. Taniguchi, *Preparation of LiFePO₄/C composite powders by ultrasonic spray pyrolysis followed by heat treatment and their electrochemical properties*, Mater. Res. Bull. 43 (2008) 3305–3317. doi:10.1016/j.materresbull.2008.02.014.
- [151] M. Konarova, I. Taniguchi, *Preparation of carbon coated LiFePO₄ by a combination of spray pyrolysis with planetary ball-milling followed by heat treatment and their electrochemical properties*, Powder Technol. 191 (2009) 111–116. doi:10.1016/j.powtec.2008.09.013.
- [152] D. Jugović, N. Cvjetičanin, M. Mitrić, S. Mentus, *Comparison between Different LiFePO₄/C Synthesis Routes*, Mater. Sci. Forum. 555 (2007) 225–230. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.555.225.
- [153] S. Yang, P.Y. Zavalij, M. Stanley Whittingham, *Hydrothermal synthesis of lithium iron phosphate cathodes*, Electrochem. Commun. 3 (2001) 505–508. doi:10.1016/S1388-2481(01)00200-4.
- [154] J. Chen, M. Whittingham, *Hydrothermal synthesis of lithium iron phosphate*, Electrochem. Commun. 8 (2006) 855–858. doi:10.1016/j.elecom.2006.03.021.
- [155] J. Chen, S. Wang, M.S. Whittingham, *Hydrothermal synthesis of cathode materials*, J. Power Sources. 174 (2007) 442–448. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.06.189.
- [156] B. Jin, H. Gu, *Preparation and characterization of LiFePO₄ cathode materials by hydrothermal method*, Solid State Ion. 178 (2008) 1907–1914. doi:10.1016/j.ssi.2007.12.057.

- [157] G. Meligrana, C. Gerbaldi, A. Tuel, S. Bodoardo, N. Penazzi, *Hydrothermal synthesis of high surface LiFePO₄ powders as cathode for Li-ion cells*, J. Power Sources. 160 (2006) 516–522. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.12.067.
- [158] S. Bodoardo, C. Gerbaldi, G. Meligrana, A. Tuel, S. Enzo, N. Penazzi, *Optimisation of some parameters for the preparation of nanostructured LiFePO₄/C cathode*, Ionics. 15 (2009) 19–26. doi:10.1007/s11581-008-0259-3.
- [159] X. Ou, G. Liang, L. Wang, S. Xu, X. Zhao, *Effects of magnesium doping on electronic conductivity and electrochemical properties of LiFePO₄ prepared via hydrothermal route*, J. Power Sources. 184 (2008) 543–547. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.02.077.
- [160] E.M. Jin, B. Jin, D.-K. Jun, K.-H. Park, H.-B. Gu, K.-W. Kim, *A study on the electrochemical characteristics of LiFePO₄ cathode for lithium polymer batteries by hydrothermal method*, J. Power Sources. 178 (2008) 801–806. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.09.073.
- [161] J. Chen, M.J. Vacchio, S. Wang, N. Chernova, P.Y. Zavalij, M.S. Whittingham, *The hydrothermal synthesis and characterization of olivines and related compounds for electrochemical applications*, Solid State Ion. 178 (2008) 1676–1693. doi:10.1016/j.ssi.2007.10.015.
- [162] B. Pei, H. Yao, W. Zhang, Z. Yang, *Hydrothermal synthesis of morphology-controlled LiFePO₄ cathode material for lithium-ion batteries*, J. Power Sources. 220 (2012) 317–323. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.07.128.
- [163] C. Sun, S. Rajasekhara, J.B. Goodenough, F. Zhou, *Monodisperse Porous LiFePO₄ Microspheres for a High Power Li-Ion Battery Cathode*, J. Am. Chem. Soc. 133 (2011) 2132–2135. doi:10.1021/ja1110464.
- [164] F. Teng, S. Santhanagopalan, A. Asthana, X. Geng, S. Mho, R. Shahbazian-Yassar, D.D. Meng, *Self-assembly of LiFePO₄ nanodendrites in a novel system of*

- ethylene glycol-water*, J. Cryst. Growth. 312 (2010) 3493–3502. doi:10.1016/j.jcrysgro.2010.09.005.
- [165] J. Zheng, X. Li, Z. Wang, H. Guo, S. Zhou, *LiFePO₄ with enhanced performance synthesized by a novel synthetic route*, J. Power Sources. 184 (2008) 574–577. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.01.016.
- [166] G. Arnold, J. Garche, R. Hemmer, S. Ströbele, C. Vogler, M. Wohlfahrt-Mehrens, *Fine-particle lithium iron phosphate LiFePO₄ synthesized by a new low-cost aqueous precipitation technique*, J. Power Sources. 119–121 (2003) 247–251. doi:10.1016/S0378-7753(03)00241-6.
- [167] Y. Ding, Y. Jiang, F. Xu, J. Yin, H. Ren, Q. Zhuo, Z. Long, P. Zhang, *Preparation of nano-structured LiFePO₄/graphene composites by co-precipitation method*, Electrochem. Commun. 12 (2010) 10–13. doi:10.1016/j.elecom.2009.10.023.
- [168] L. Li, X. Li, Z. Wang, L. Wu, J. Zheng, H. Guo, *Stable cycle-life properties of Ti-doped LiFePO₄ compounds synthesized by co-precipitation and normal temperature reduction method*, J. Phys. Chem. Solids. 70 (2009) 238–242. doi:10.1016/j.jpcs.2008.10.012.
- [169] C. Huang, D. Ai, L. Wang, X. He, *Rapid Synthesis of LiFePO₄ by Coprecipitation*, Chem. Lett. 42 (2013) 1191–1193. doi:10.1246/cl.130436.
- [170] N. Zhao, X. Zhi, L. Wang, Y. Liu, G. Liang, *Effect of microstructure on low temperature electrochemical properties of LiFePO₄/C cathode material*, J. Alloys Compd. 645 (2015) 301–308. doi:10.1016/j.jallcom.2015.05.097.
- [171] T.-H. Cho, H.-T. Chung, *Synthesis of olivine-type LiFePO₄ by emulsion-drying method*, J. Power Sources. 133 (2004) 272–276. doi:10.1016/j.jpowsour.2004.02.015.
- [172] S.-T. Myung, S. Komaba, N. Hirosaki, H. Yashiro, N. Kumagai, *Emulsion drying synthesis of olivine LiFePO₄/C composite and its electrochemical properties as*

- lithium intercalation material*, *Electrochimica Acta*. 49 (2004) 4213–4222. doi:10.1016/j.electacta.2004.04.016.
- [173] S.-T. Myung, N. Kumagai, S. Komaba, H.-T. Chung, *Preparation and electrochemical characterization of LiCoO₂ by the emulsion drying method*, *J. Appl. Electrochem.* 30 (2000) 1081–1085. doi:10.1023/A:1004042604318.
- [174] J.-H. Lin, J.-S. Chen, *Synthesis and electrochemical characterization of LiFePO₄/C composites prepared by the microemulsion method*, *Electrochimica Acta*. 62 (2012) 461–467. doi:10.1016/j.electacta.2011.12.072.
- [175] V. Palomares, A. Goñi, I.G. de Muro, I. de Meatza, M. Bengoechea, O. Miguel, T. Rojo, *New freeze-drying method for LiFePO₄ synthesis*, *J. Power Sources*. 171 (2007) 879–885. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.06.161.
- [176] V. Palomares, A. Goñi, I. Gil de Muro, I. de Meatza, M. Bengoechea, I. Cantero, T. Rojo, *Influence of Carbon Content on LiFePO₄/C Samples Synthesized by Freeze-Drying Process*, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) A817. doi:10.1149/1.3205480.
- [177] V. Koleva, E. Zhecheva, R. Stoyanova, *A new phosphate-formate precursor method for the preparation of carbon coated nano-crystalline LiFePO₄*, *J. Alloys Compd.* 476 (2009) 950–957. doi:10.1016/j.jallcom.2008.09.144.
- [178] E. Zhecheva, M. Mladenov, P. Zlatilova, V. Koleva, R. Stoyanova, *Particle size distribution and electrochemical properties of LiFePO₄ prepared by a freeze-drying method*, *J. Phys. Chem. Solids*. 71 (2010) 848–853. doi:10.1016/j.jpcs.2010.02.012.
- [179] Y. Cui, X. Zhao, R. Guo, *High rate electrochemical performances of nanosized ZnO and carbon co-coated LiFePO₄ cathode*, *Mater. Res. Bull.* 45 (2010) 844–849. doi:10.1016/j.materresbull.2010.03.008.
- [180] Y. Cui, X. Zhao, R. Guo, *Improved electrochemical performance of La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ and carbon co-coated LiFePO₄ synthesized by freeze-drying*

- process*, *Electrochimica Acta*. 55 (2010) 922–926.
doi:10.1016/j.electacta.2009.08.020.
- [181] M. Gao, N. Liu, Z. Li, W. Wang, C. Li, H. Zhang, Y. Chen, Z. Yu, Y. Huang, *A gelatin-based sol–gel procedure to synthesize the LiFePO₄/C nanocomposite for lithium ion batteries*, *Solid State Ion.* 258 (2014) 8–12.
doi:10.1016/j.ssi.2014.01.041.
- [182] N. Liu, M. Gao, Z. Li, C. Li, W. Wang, H. Zhang, Z. Yu, Y. Huang, *Effect of gelatin concentration on the synthesize of the LiFePO₄/C composite for lithium ion batteries*, *J. Alloys Compd.* 599 (2014) 127–130.
doi:10.1016/j.jallcom.2014.02.020.
- [183] M. Chen, L.-L. Shao, H.-B. Yang, Q.-Y. Zhao, Z.-Y. Yuan, *Organophosphonic acid as precursor to prepare LiFePO₄/carbon nanocomposites for high-power lithium ion batteries*, *Electrochimica Acta*. 168 (2015) 59–68.
doi:10.1016/j.electacta.2015.04.004.
- [184] Q. Fan, Y. Tang, Y. Chen, *A novel method to fabricate nonstoichiometric LiFePO₄/C core–shell composites*, *J. Power Sources*. 205 (2012) 463–466.
doi:10.1016/j.jpowsour.2011.12.035.
- [185] L. Ni, J. Zheng, C. Qin, Y. Lu, P. Liu, T. Wu, Y. Tang, Y. Chen, *Fabrication and characteristics of spherical hierarchical LiFePO₄/C cathode material by a facile method*, *Electrochimica Acta*. 147 (2014) 330–336.
doi:10.1016/j.electacta.2014.09.028.
- [186] S. Li, X. Liu, R. Mi, H. Liu, Y. Li, W. Lau, J. Mei, *A Facile Route To Modify Ferrous Phosphate and Its Use as an Iron-Containing Resource for LiFePO₄ via a Polyol Process*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 6 (2014) 9449–9457.
doi:10.1021/am501762x.
- [187] M. Li, L. Sun, K. Sun, R. Wang, H. Xie, *An optimum route to prepare FePO₄·2H₂O and its use as an iron source to synthesize LiFePO₄*, *Sci. China Chem.* 56 (2013) 576–582. doi:10.1007/s11426-012-4818-0.

- [188] A. Örnek, E. Bulut, M. Özacar, *The chemical, physical and electrochemical effects of carbon sources on the nano-scale LiFePO₄ cathode surface*, *Ceram. Int.* 40 (2014) 15727–15736. doi:10.1016/j.ceramint.2014.07.096.
- [189] J. Li, J. Wu, Y. Wang, G. Liu, C. Chen, H. Liu, *Synthesis of LiFePO₄/C composite with high rate capability using spheniscidite as a facile precursor*, *Mater. Lett.* 136 (2014) 282–285. doi:10.1016/j.matlet.2014.08.099.
- [190] Y.-H. Nien, J.R. Carey, J.-S. Chen, *Physical and electrochemical properties of LiFePO₄/C composite cathode prepared from various polymer-containing precursors*, *J. Power Sources.* 193 (2009) 822–827. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.04.013.
- [191] A. Fedorková, R. Oriňáková, A. Oriňák, M. Kupková, H.-D. Wiemhöfer, J.N. Audinot, J. Guillot, *Electrochemical and XPS study of LiFePO₄ cathode nanocomposite with PPy/PEG conductive network*, *Solid State Sci.* 14 (2012) 1238–1243. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2012.06.010.
- [192] C.-C. Yang, Y.-X. Wang, *Preparation of High Performance LiFePO₄/C Cathode Materials by Using Polymer Templates*, *Energy Procedia.* 61 (2014) 1417–1423. doi:10.1016/j.egypro.2014.12.138.
- [193] C.-H. Yim, E.A. Baranova, Y. Abu-Lebdeh, I. Davidson, *Highly ordered LiFePO₄ cathode material for Li-ion batteries templated by surfactant-modified polystyrene colloidal crystals*, *J. Power Sources.* 205 (2012) 414–419. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.01.042.
- [194] C. Gong, Z. Xue, S. Wen, Y. Ye, X. Xie, *Advanced carbon materials/olivine LiFePO₄ composites cathode for lithium ion batteries*, *J. Power Sources.* 318 (2016) 93–112. doi:10.1016/j.jpowsour.2016.04.008.
- [195] X. Yan, G. Yang, J. Liu, Y. Ge, H. Xie, X. Pan, R. Wang, *An effective and simple way to synthesize LiFePO₄/C composite*, *Electrochimica Acta.* 54 (2009) 5770–5774. doi:10.1016/j.electacta.2009.05.048.

- [196] G. Ting-Kuo Fey, T.-L. Lu, F.-Y. Wu, W.-H. Li, *Carboxylic acid-assisted solid-state synthesis of LiFePO₄/C composites and their electrochemical properties as cathode materials for lithium-ion batteries*, J. Solid State Electrochem. 12 (2008) 825–833. doi:10.1007/s10008-008-0516-4.
- [197] H. Huang, S.-C. Yin, L.F. Nazar, *Approaching Theoretical Capacity of LiFePO₄ at Room Temperature at High Rates*, Electrochem. Solid-State Lett. 4 (2001) A170. doi:10.1149/1.1396695.
- [198] Z. Chen, J.R. Dahn, *Reducing Carbon in LiFePO₄/C Composite Electrodes to Maximize Specific Energy, Volumetric Energy, and Tap Density*, J. Electrochem. Soc. 149 (2002) A1184. doi:10.1149/1.1498255.
- [199] K. Bazzi, B.P. Mandal, M. Nazri, V.M. Naik, V.K. Garg, A.C. Oliveira, P.P. Vaishnava, G.A. Nazri, R. Naik, *Effect of surfactants on the electrochemical behavior of LiFePO₄ cathode material for lithium ion batteries*, J. Power Sources. 265 (2014) 67–74. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.04.069.
- [200] D. Jugović, M. Mitrić, M. Kuzmanović, N. Cvjetičanin, S. Škapin, B. Cekić, V. Ivanovski, D. Uskoković, *Preparation of LiFePO₄/C composites by coprecipitation in molten stearic acid*, J. Power Sources. 196 (2011) 4613–4618. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.01.072.
- [201] D. Jugović, M. Mitrić, M. Kuzmanović, N. Cvjetičanin, S. Marković, S. Škapin, D. Uskoković, *Rapid crystallization of LiFePO₄ particles by facile emulsion-mediated solvothermal synthesis*, Powder Technol. 219 (2012) 128–134. doi:10.1016/j.powtec.2011.12.028.
- [202] M. Kuzmanović, D. Jugović, M. Mitrić, B. Jokić, N. Cvjetičanin, D. Uskoković, *The use of various dicarboxylic acids as a carbon source for the preparation of LiFePO₄/C composite*, Ceram. Int. 41 (2015) 6753–6758. doi:10.1016/j.ceramint.2015.01.121.

- [203] H.M. Rietveld, *A profile refinement method for nuclear and magnetic structures*, J. Appl. Crystallogr. 2 (1969) 65–71. doi:10.1107/S0021889869006558.
- [204] R.W. Cheary, A. Coelho, *A fundamental parameters approach to X-ray line-profile fitting*, J. Appl. Crystallogr. 25 (1992) 109–121. doi:10.1107/S0021889891010804.
- [205] Z. Stojanović, S. Marković, D. Uskoković, *Determination of Particle Size Distributions by Laser Diffraction*, , Novi materijali 19 (2005) 5.
- [206] I. Belharouak, C. Johnson, K. Amine, *Synthesis and electrochemical analysis of vapor-deposited carbon-coated LiFePO₄*, Electrochem. Commun. 7 (2005) 983–988. doi:10.1016/j.elecom.2005.06.019.
- [207] R.A. Brand, *WinNormos Mössbauer fitting program*, (2008).
- [208] F. Helmet, *Mössbauer spectroscopy*, 1. ed, Sarup, New Delhi, 2007.
- [209] G. Rouse, J. Rodriguez-Carvajal, S. Patoux, C. Masquelier, *Magnetic Structures of the Triphylite LiFePO₄ and of Its Delithiated Form FePO₄*, Chem. Mater. 15 (2003) 4082–4090. doi:10.1021/cm0300462.
- [210] C. Delacourt, P. Poizot, J.-M. Tarascon, C. Masquelier, *The existence of a temperature-driven solid solution in Li_xFePO₄ for 0 < x < 1*, Nat. Mater. 4 (2005) 254–260. doi:10.1038/nmat1335.
- [211] C. Delacourt, J. Rodríguez-Carvajal, B. Schmitt, J.-M. Tarascon, C. Masquelier, *Crystal chemistry of the olivine-type Li_xFePO₄ system (0 < x < 1) between 25 and 370 °C*, Solid State Sci. 7 (2005) 1506–1516. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2005.08.019.
- [212] K.M. Ø. Jensen, H.P. Gunnlaugsson, M. Christensen, B.B. Iversen, *Mössbauer spectroscopy study of defects in hydrothermally synthesized LiFePO₄ cathode material*, Hyperfine Interact. 226 (2014) 73–78. doi:10.1007/s10751-013-0992-5.

- [213] Z. Li, I. Shinno, *Next nearest neighbor effects in triphylite and related phosphate minerals.*, Mineral. J. 19 (1997) 99–107. doi:10.2465/minerj.19.99.
- [214] X. Xia, Z. Wang, L. Chen, *Regeneration and characterization of air-oxidized LiFePO_4 ,* Electrochem. Commun. 10 (2008) 1442–1444. doi:10.1016/j.elecom.2008.07.036.
- [215] Y. Sundarayya, K.C. Kumara Swamy, C.S. Sunandana, *Oxalate based non-aqueous sol-gel synthesis of phase pure sub-micron LiFePO_4 ,* Mater. Res. Bull. 42 (2007) 1942–1948. doi:10.1016/j.materresbull.2006.12.006.
- [216] M. Maccario, L. Croguennec, A. Wattiaux, E. Suard, F. Leccras, C. Delmas, *C-containing LiFePO_4 materials — Part I: Mechano-chemical synthesis and structural characterization,* Solid State Ion. 179 (2008) 2020–2026. doi:10.1016/j.ssi.2008.07.004.
- [217] L. Aldon, A. Perea, M. Womes, C.M. Ionica-Bousquet, J.-C. Jumas, *Determination of the Lamb-Mössbauer factors of LiFePO_4 and FePO_4 for electrochemical in situ and operando measurements in Li-ion batteries,* J. Solid State Chem. 183 (2010) 218–222. doi:10.1016/j.jssc.2009.10.022.
- [218] Y. Song, S. Yang, P.Y. Zavalij, M.S. Whittingham, *Temperature-dependent properties of FePO_4 cathode materials,* Mater. Res. Bull. 37 (2002) 1249–1257. doi:10.1016/S0025-5408(02)00771-7.
- [219] K. Zaghib, A. Mauger, F. Gendron, C.M. Julien, *Surface Effects on the Physical and Electrochemical Properties of Thin LiFePO_4 Particles,* Chem. Mater. 20 (2008) 462–469. doi:10.1021/cm7027993.
- [220] P. Gibot, M. Casas-Cabanas, L. Laffont, S. Levasseur, P. Carlach, S. Hamelet, J.-M. Tarascon, C. Masquelier, *Room-temperature single-phase Li insertion/extraction in nanoscale Li_xFePO_4 ,* Nat. Mater. 7 (2008) 741–747. doi:10.1038/nmat2245.

- [221] R.L. Penn, J.F. Banfield, *Morphology development and crystal growth in nanocrystalline aggregates under hydrothermal conditions: insights from titania*, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 63 (1999) 1549–1557. doi:10.1016/S0016-7037(99)00037-X.
- [222] K. Dokko, S. Koizumi, H. Nakano, K. Kanamura, *Particle morphology, crystal orientation, and electrochemical reactivity of LiFePO₄ synthesized by the hydrothermal method at 443 K*, *J. Mater. Chem.* 17 (2007) 4803. doi:10.1039/b711521k.
- [223] D.M. Zhu, K.I. Feng, Z.A. Schelly, *Reverse micelles of Triton X-100 in cyclohexane: effects of temperature, water content, and salinity on the aggregation behavior*, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 2382–2385. doi:10.1021/j100184a068.
- [224] X. Qin, X. Wang, H. Xiang, J. Xie, J. Li, Y. Zhou, *Mechanism for Hydrothermal Synthesis of LiFePO₄ Platelets as Cathode Material for Lithium-Ion Batteries*, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 16806–16812. doi:10.1021/jp104466e.
- [225] H. Yang, X.-L. Wu, M.-H. Cao, Y.-G. Guo, *Solvothermal Synthesis of LiFePO₄ Hierarchically Dumbbell-Like Microstructures by Nanoplate Self-Assembly and Their Application as a Cathode Material in Lithium-Ion Batteries*, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 3345–3351. doi:10.1021/jp808080t.
- [226] H. Cölfen, S. Mann, *Higher-Order Organization by Mesoscale Self-Assembly and Transformation of Hybrid Nanostructures*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 (2003) 2350–2365. doi:10.1002/anie.200200562.
- [227] D. Rangappa, K. Sone, T. Kudo, I. Honma, *Directed growth of nanoarchitected LiFePO₄ electrode by solvothermal synthesis and their cathode properties*, *J. Power Sources.* 195 (2010) 6167–6171. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.11.095.

- [228] K. Muraishi, Y. Suzuki, *The thermal behaviour of dicarboxylic acids in various atmospheres*, *Thermochim. Acta.* 232 (1994) 195–203. doi:10.1016/0040-6031(94)80059-6.
- [229] Q. Ma, H. He, C. Liu, *Hygroscopic properties of oxalic acid and atmospherically relevant oxalates*, *Atmos. Environ.* 69 (2013) 281–288. doi:10.1016/j.atmosenv.2012.12.011.
- [230] F.J. Caires, L.S. Lima, C.T. Carvalho, R.J. Giagio, M. Ionashiro, *Thermal behaviour of malonic acid, sodium malonate and its compounds with some bivalent transition metal ions*, *Thermochim. Acta.* 497 (2010) 35–40. doi:10.1016/j.tca.2009.08.013.
- [231] S.F. Wright, D. Dollimore, J.G. Dunn, K. Alexander, *Determination of the vapor pressure curves of adipic acid and triethanolamine using thermogravimetric analysis*, *Thermochim. Acta.* 421 (2004) 25–30. doi:10.1016/j.tca.2004.02.021.
- [232] P. Zhang, X. Li, Z. Luo, X. Huang, J. Liu, Q. Xu, X. Ren, X. Liang, *Kinetics of synthesis olivine LiFePO_4 by using a precipitated-sintering method*, *J. Alloys Compd.* 467 (2009) 390–396. doi:10.1016/j.jallcom.2007.12.005.
- [233] J.M. Amarilla, R.M. Rojas, J.M. Rojo, *Understanding the sucrose-assisted combustion method: Effects of the atmosphere and fuel amount on the synthesis and electrochemical performances of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel*, *J. Power Sources.* 196 (2011) 5951–5959. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.02.084.
- [234] M.S. Bhuvaneshwari, N.N. Bramnik, D. Enslin, H. Ehrenberg, W. Jaegermann, *Synthesis and characterization of Carbon Nano Fiber/ LiFePO_4 composites for Li-ion batteries*, *J. Power Sources.* 180 (2008) 553–560. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.01.090.
- [235] X.-Z. Liao, Z.-F. Ma, Y.-S. He, X.-M. Zhang, L. Wang, Y. Jiang, *Electrochemical Behavior of LiFePO_4/C Cathode Material for Rechargeable Lithium Batteries*, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A1969. doi:10.1149/1.2008988.

- [236] K. Saravanan, P. Balaya, M.V. Reddy, B.V.R. Chowdari, J.J. Vittal, *Morphology controlled synthesis of LiFePO₄/C nanoplates for Li-ion batteries*, Energy Environ. Sci. 3 (2010) 457–463. doi:10.1039/B923576K.
- [237] W.L. Liu, J.P. Tu, Y.Q. Qiao, J.P. Zhou, S.J. Shi, X.L. Wang, C.D. Gu, *Optimized performances of core-shell structured LiFePO₄/C nanocomposite*, J. Power Sources. (2011). doi:10.1016/j.jpowsour.2011.05.046.

Objavljeni naučni radovi, saopštenja i patenti iz doktorske disertacije

Radovi objavljeni u vrhunskim međunarodnim časopisima – M21

1. M. Kuzmanović, D. Jugović, M. Mitrić, B. Jokić, N. Cvjetičanin, D. Uskoković, *The use of various dicarboxylic acids as carbon source for the preparation of LiFePO₄/C composite*, *Ceramics International*, 41 (2015) 6753-6758.
2. D. Jugović, M. Mitrić, M. Kuzmanović, N. Cvjetičanin, S. Marković, S. Škapin, D. Uskoković, *Rapid crystallization of LiFePO₄ particles by facile emulsion-mediated solvothermal synthesis*, *Powder Technology* 219 (2012) 128-134.
3. D. Jugović, M. Mitrić, M. Kuzmanović, N. Cvjetičanin, S. Škapin, B. Cekić, V. Ivanovski, D. Uskoković, *Preparation of LiFePO₄/C composites by co-precipitation in molten stearic acid*, *Journal of Power Sources*, 196 (2011) 4613-4618.

Saopštenja sa skupa međunarodnog značaja štampana u izvodu – M34

1. M. Kuzmanović, D. Jugović, M. Mitrić, B. Jokić, N. Cvjetičanin, D. Uskoković, *Carbon coated LiFePO₄ cathode material obtained by freeze-drying method*, *The Fifteenth Annual Conference YUCOMAT 2013*, September 2-6, Herceg Novi, Montenegro, The Book of Abstracts, p.76.
2. M. Kuzmanović, D. Jugović, M. Mitrić, B. Jokić, N. Cvjetičanin, D. Uskoković, *Freeze-drying method for LiFePO₄/C composite processing*, *Twelfth Young Researchers Conference 2013*, Belgrade, December 11-13, The Book of Abstracts, p. 33, ISBN 978-86-80321-28-8.
3. D. Jugović, M. Kuzmanović, M. Mitrić, N. Cvjetičanin, D. Uskoković, *Syntheses and characterizations of LiFePO₄ powders*, *Thirteenth Annual Conference YUCOMAT 2011*, September 5.-9, Herceg Novi, The Book of Abstracts, p. 6.
4. Maja Kuzmanović, Dragana Jugović, Miodrag Mitrić, Nikola Cvjetičanin, Srečo Škapin, Dragan Uskoković, *Crystal growth of solvothermally obtained LiFePO₄ in*

dependence of synthesis conditions, Ninth Young Researchers Conference **2010**, Belgrade, December 20-22, The Book of Abstracts, p.8, ISBN 978-86-80321-26-4.

5. M. Jović, D. Jugović, M. Mitrić, N. Cvjetićanin, D. Uskoković, *Microemulsion-mediated hydrothermal synthesis of LiFePO_4 cathode material*, The Twelfth Annual Conference YUCOMAT **2010**, September 6-10, Herceg Novi, Montenegro, The Book of Abstracts, p.71, ISBN 978-86-80321-25-7.

6. D. Jugović, M. Jović, M. Mitrić, N. Cvjetićanin, D. Uskoković, *Preparation of LiFePO_4/C composites by co-precipitation in the presence of stearic acid*, The Twelfth Annual Conference YUCOMAT **2010**, September 6.-10, Herceg-Novi, The Book of Abstracts, p. 10, ISBN 978-86-80321-25-7.

Patent

D. Uskoković, D. Jugović, M. Kuzmanović, *Postupak dobijanja kompozita litijum gvožđe fosfata (LiFePO_4) i ugljenika metodom precipitacije u rastopu stearinske kiseline*, broj patenta 54805, Glasnik intelektualne svojine broj 5/2016.

Biografija autora

Maja Kuzmanović (rođ. Jović) rođena je 29.9.1977. u Jajcu u Bosni i Hercegovini, gde je završila osnovnu školu. Gimnaziju je završila u Velikom Gradištu 1996. godine. Osnovne studije na Fakultetu za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu upisala je školske 1996/97. Diplomski rad pod naslovom „*Sinteza katodnog materijala za litijumske baterije $LiZn_xMn_{2-x}O_4$ ($x \sim 0.8$) glicin nitratom postupkom*“ odbranila je u maju 2004, godine. Završila je master studije na istom fakultetu 2007. godine. Tema master rada je bila „*Sinteza intermetalnog jedinjenja $CoSb_2$ citratnim postupkom*“. Doktorske studije upisala je školske 2008/09.

U periodu od decembra 2005 do juna 2006 boravila je na Institutu za hemiju i tehnologiju materijala u Gracu, Austrija. Od avgusta 2006 do marta 2008 godine radila je na Fakultetu za fizičku hemiju na projektu „*Materials for Lithium Polymer Batteries*“ koji je finansiran i nadgledan od strane kompanije *VARTA Microbattery GmbH*. U institutu tehničkih nauka SANU je zaposlena od oktobra 2008. godine. Trenutno je angažovana na projektu integralnih i interdisciplinarnih istraživanja III 45004 „*Molekularno dizajniranje nanočestica kontrolisanih morfoloških i fizičko-hemijskih karakteristika i funkcionalnih materijala na njihovoj osnovi*“.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а _____

број индекса _____

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

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

Потпис докторанда

У Београду, _____

Прилог 2.

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

Име и презиме аутора _____

Број индекса _____

Студијски програм _____

Наслов рада _____

Ментор _____

Потписани/а _____

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

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

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

Потпис докторанда

У Београду, _____

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

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

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

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

Потпис докторанда

У Београду, _____

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

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

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

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

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

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