

Sinteza kompozita $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ sol-gel metodom uz pomoć limunske kiseline

MILOŠ D. MILOVI, Institut tehničkih nauka SANU, Beograd

Originalni naučni rad

DRAGANA M. JUGOVI, Institut tehničkih nauka SANU, Beograd

UDC: 621.352

MIODRAG N. MITRI, Univerzitet u Beogradu,

DOI: 10.5937/tehnika1602181M

Institut za nuklearne nauke Vinča (020), Beograd

IVANA B. STOJKOVIĆ SIMATOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Fakultet za fizičku hemiju, Beograd

SREĆO D. ŠKAPIN, Institut "Jožef Štefan", Ljubljana, Slovenija

DRAGAN P. USKOKOVIĆ, Institut tehničkih nauka SANU, Beograd

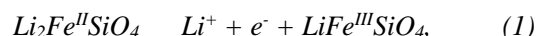
U ovom radu opisan je postupak sinteze kompozita $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ sol-gel metodom koristeći limunsku kiselinu kao helatni agens; dobijeni gel-prekursor termički je tretiran u blago redukcionoj atmosferi azota sa pet posto vodonika, pri čemu dolazi do in situ razlaganja limunske kiseline do ugljenika za vreme nastanka $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$. Dobijeni nanokristalni prah (srednje veličine kristalita 27 nm) kristalisao je u $\text{P}2_1/n$ prostornoj grupi što je potvrđeno rendgenskom difraktometrijom. Morfologija praha ispitana je skenirajućom elektronskom mikroskopijom koja otkriva široku raspodelu veličina po veličini, od 100 - 500 nm. Materijal je ispitan kao katoda u litijum-jonskoj ćeliji i pokazuje visoku efikasnost i praktično teorijski kapacitet.

Cljučne reči: litijum-jonske baterije, polianjonski katodni materijali, $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, sol-gel metod

1. UVOD

Imajući u vidu zahteve tržišta, kao što su tržište hibridnih i električnih vozila, kao i tržište prenosivih računara i telefona, postoji potreba da se postojeći katodni materijali u litijum-jonskim baterijama zamene novim koji bi trebalo da zadovolje kriterijume koji se tiču gustine energije, snage, stabilnosti, isplativosti i ekološke prihvatljivosti [1]. Jasno je da je vrlo teško pronaći materijal koji će zadovoljiti sve kriterijume, pa se najčešće mora praviti kompromis. Tradicionalni katodni materijali na bazi oksida, poput LiCoO_2 i LiNiO_2 , imaju nekoliko nedostataka koji se tiču nestabilnosti, nebezbednosti, toksičnosti i previsoke cene [2]. S druge strane, polianjonski katodni materijali koji koriste redoks par gvožđa (Li_xFeXO_4 , X = P, Si, S, itd.) nametnuli su se kao najozbiljnija alternativa tradicionalnim materijalima, usled visoke zastupljenosti gvožđa u Zemljinoj kori, kao i zbog stabilizacije kristalne rešetke usled prisustva snažne X-O veze u XO_4^{n-} polianjonu [3].

Među polianjonskim katodnim materijalima značajno mesto zauzima litijum gvožđe (II) ortofosfat, $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, zbog potencijalne interkalacije dva litijumova jona, koja praktično duplira specifični kapacitet materijala, time značajno uvećavajući i gustinu energije litijumske baterije; pri naponu od 2.8 V u odnosu na litijum, prilikom (de)interkalacije jednog jona:



teorijski kapacitet iznosi 166 mAh/g, dok, prilikom interkalacije više od jednog jona (kada se aktivira redoks par $\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$) teorijski kapacitet raste na >300 mAh/g [4].

Međutim, glavni nedostatak ovog materijala je niska svojstvena elektronska i jonska provodnost koja bitno ograničava njegovu primenu, a posebno u uređajima velike snage [5].

Radi otklanjanja ovih nedostataka u literaturi se koriste brojni pristupi [6] koje možemo svrstati u tri široke kategorije: (1) pravljenje kompozita sa provodnim aditivom, najčešće ugljenikom, (2) regulacija morfologije i veličine zrna i (3) dopiranje jonima.

Pored toga, ostaje, međutim, i stalna potreba i izazov za istraživače da primenjeni metodi sinteze bu-

Adresa autora: Miloš Milović, Institut tehničkih nauka SANU, Beograd, Knez Mihailova 35

Rad primljen: 21.03.2016.

Rad prihvaćen: 25.03.2016.

du što jeftiniji, a da daju što veće iskorišćenje materijala, pogotovo pri velikim brzinama punjenja, odnosno pražnjenja [7]. U tom smislu, cilj ovog rada je biosinteza $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ kompozita jednostavnim i efikasnom metodom uz pomoć limunske kiseline kao izvora ugljenika i ispitivanje njegovih osnovnih elektrohemijskih i mikrostrukturnih karakteristika.

2. EKSPERIMENTALNA PROCEDURA

$\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ kompozit sintetisan je sol-gel metodom koji je praćen visoko-temperaturnim tretmanom. Početni reagensi, LiNO_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (ili tetraetil ortosilikat, skr. TEOS) i $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (limunska kiselina) rastvoreni su u etanolu u molskom odnosu 2:1:1:1, pri čemu limunska kiselina služi kao helatno sredstvo i izvor ugljenika. Rastvor je ostavljen da stoji na sobnoj temperaturi 1 dan do formiranja gela usled reakcije polikondenzacije [8], koji je zatim osušen na 80°C , samleven u avanu i kalcinisan 2h na 800°C u blago redukcionoj atmosferi ($\text{Ar} + 5\% \text{H}_2$).

Difrakcija rendgenskog zračenja na prahu (XRPD, eng. x-ray powder diffraction) korišćena je za faznu i mikrostrukturnu analizu dobijenog praha. Merenja su vršena na difraktometru Philips PW 1050 korišćenjem $\text{Cu-K}_{1,2}$ (sa Ni filtrom za prigušivanje Cu-K_{β}) zračenja u opsegu 2θ od 10 – 80° , korakom od 0.02° i ekspozicijom od 3 s. Srednja veličina kristalita izračunata je korišćenjem programa XFIT iz paketa Koalarije, koristeći pristup generisanja profila linije na osnovu

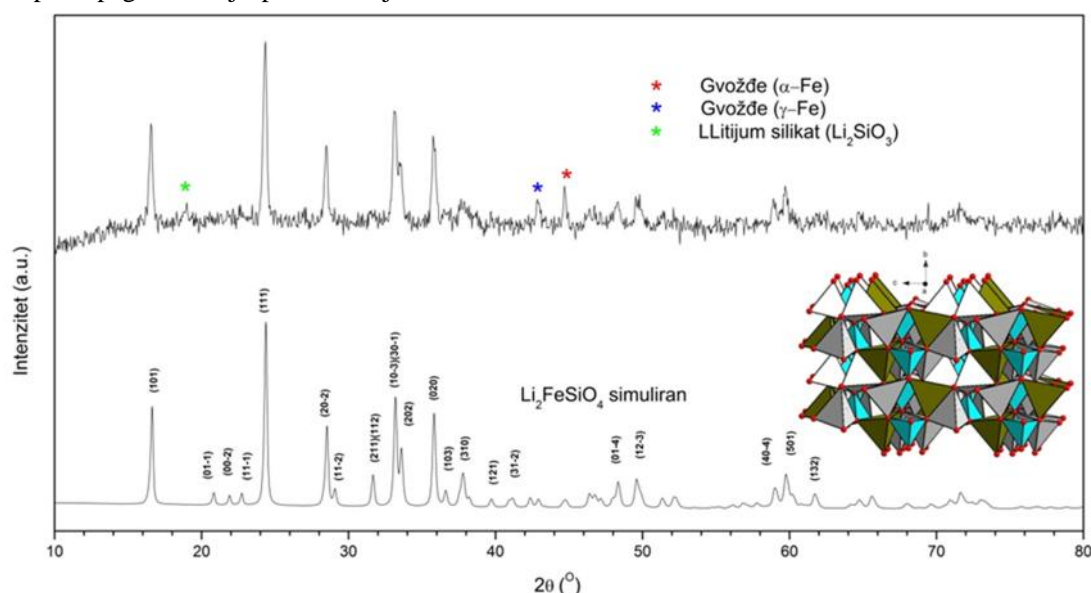
konvolucije fundamentalnih parametara [9]. Sadržaj ugljenika u kompozitu određen je termogravimetrijski.

Morfologija sintetisanog praha analizirana je korišćenjem skenirajućeg elektronskog mikroskopa (TESCAN, MIRA3 XMU) pri naponu od 3 kV. Materijal je testiran kao katoda u litijum-jonskoj ćeliji galvanostatskim testiranjem; ćelija je zatvorena, argonom ispunjena, dvo-elektrodna ćelija sa metalnim litijumom kao kontra-elektrodom; 1M rastvor LiClO_4 u propilen karbonatu kao rastvarača u korišćenju je kao elektrolit; radna elektroda sastoji se od platinske folije na koju je nanešen prah aktivnog materijala, ugljeni nog crnog i poliviniliden fluorida (PVDF, rastvorenog u N-metil-2-pirolidonu) u masenom odnosu 75:15:10.

Galvanostatski testovi punjenja/pražnjenja obavljani su u naponskom opsegu 1.5 do 4.5 V na sobnoj temperaturi pri gustini struje od C/20.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

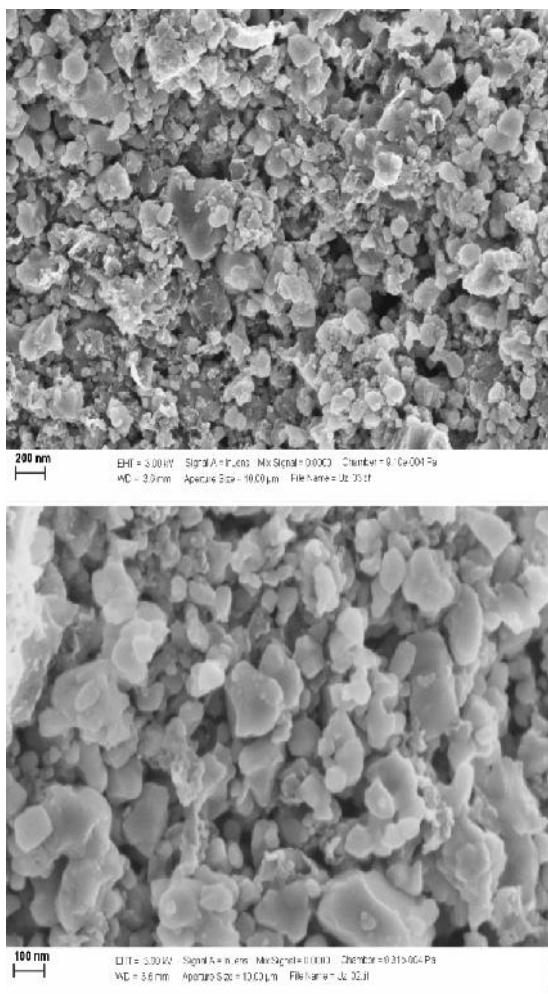
Na slici 1 prikazan je difraktogram dobijenog praha koji je kristalisao u monoklinoj $P2_1/n$ prostornoj grupi (#14); struktura se sastoji od neidealne heksagonalne gusto pakovane rešetke kiseonika u kojoj su katjoni smešteni u okviru 1/2 tetraedarskih šupljina, pri čemu polovina tetraedara ima suprotnu orijentaciju formirajući i na taj način parove tetraedara $\text{LiO}_4/\text{FeO}_4$ i $\text{LiO}_4/\text{LiO}_4$ zajedničkih ivica (umetak u slici 1).



Slika 1 – XRD profil sintetisanog praha i simulirani profil $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ $P2_1/n$ strukture (umetak); FeO_4 (zeleno), LiO_4 (sivo), SiO_4 (plavo)

Dobijeni prah je nanokristalan sa srednjom veličinom kristalita od 27 nm. Limunska kiselina se pirolytički razlaže do ugljenika dodatno redukuje i jone gvožđa u susjedstvu usled čega je nastalo elementarno gvožđe (alfa i gama) i sledstveno tome Li_2SiO_3 kao

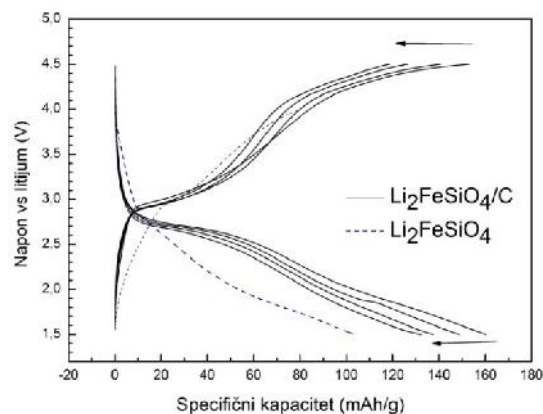
ne isto. Nema dokaza o formiranju kristalnog ugljenika, pa se može smatrati da je ugljenik na fazi amorfna i utiče jedino na oblik pozadine. Sadržaj ugljenika u kompozitu je određen termogravimetrijski i iznosi 12 tž%.



Slika 2 – FESEM mikrografi sintetisanog praha

Morfologija praha prikazana je na slici 2. Estice su nepravilnog oblika, različitih veličina, od vrlo sitnih pločastih zrna (<100 nm) do krupnijih nepravilnih aglomerata. Kada uporedimo veličinu estica sa srednjom veličinom kristalita može se izvesti zaključak da su estice polikristalne i da se sastoje od više nanokristalita. Na SEM mikrografijama amorfnu ugljeničnu fazu se teško može diferencirati u odnosu na kristalnu $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ fazu.

Uzorak je elektrohemijski testiran galvanostatskim cikliranjem jačinom struje C/20 (to je ona jačina struje koja prazni katodu za 20 h), a krive punjenja i pražnjenja prvih nekoliko ciklusa predstavljene su na slici 3. Prah je elektrohemijski aktivan i ostvaruje praktično teorijske kapacitete (96% iskorišćenosti) pri ovoj jačini struje. Poređenjem sa krivama za isto $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, može se uočiti da kompozit $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ poseduje izraženiji naponski plato koji ukazuje na „dublju“ interkalaciju litijuma, zatim slabiju polarizaciju i naponski histerezis između krive punjenja i pražnjenja koji ukazuju na manji otpor prenosa naelektrisanja usled prisustva provodnog ugljenika u kompozitu $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$.



Slika 3 – Elektrohemijski profil kompozita $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$, kao i $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ [10]

4. ZAKLJUČAK

Kompozit $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ sintetisan je sol-gel metodom uz pomoć limunske kiseline, praćenom termičkim tretmanom u blago redukcionoj atmosferi. Limunska kiselina služi kao helatno sredstvo koje se zatim pirolitizira i degradira do ugljenika. Nastanak ugljenika in situ za vreme sinteze aktivnog materijala ograničava rast zrna aktivnog materijala i sprečava nastanak Fe^{3+} neistotnosti; dodatno, provodni sloj ugljenika koji nastaje na granici zrna povećava provodljivost i doprinosi povećanju efikasnosti elektrode. Dobijeni prah $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ je nanokristalan sa srednjom veličinom kristalita od 27 nm i kristalisao je u prostornoj grupi $\text{P2}_1/\text{n}$. Dijametar estica ima široku distribuciju od 100-500 nm, i može se zaključiti da su estice polikristalne i izgrađene od više kristalita. Prah je elektrohemijski aktivan i pokazuje visoku iskorišćenost pri brzini od C/20. Poređenjem sa istim $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ može se zaključiti da ugljenik značajno doprinosi smanjenju otpora elektrode, a samim time i povećanju kapaciteta: 160 prema 100 mAh/g za $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ i $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, redom.

5. ZAHVALNICA

Ova istraživanja su urađena u okviru projekta III45004 Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

LITERATURA

- [1] Scrosati B, Garche J. Lithium batteries: Status, prospects and future, *Journal of Power Sources*, Vol. 195, No. 9, pp. 2419-2430, 2010.
- [2] Gong Z, Yang Y. Recent advances in the research of polyanion-type cathode materials for Li-ion batteries, *Energy & Environmental Science*, Vol. 4, No. 9, pp. 3223-3242, 2011.
- [3] Nyttén A, Abouimrane A, Armand M, Gustafsson T, Thomas J. O, Electrochemical performance of

- $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ as a new Li-battery cathode material, *Electrochemistry Communications*, Vol. 7, No. 2, pp. 156-160, 2005.
- [4] Kokalj A, Dominko R, Mali G, Meden A, Gaberscek M, Jamnik J. Beyond One-Electron Reaction in Li Cathode Materials: Designing $\text{Li}_2\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{SiO}_4$, *Chemistry of Materials*, Vol. 19, No. 15, pp. 3633-3640, 2007.
- [5] Dominko R. Li_2MSiO_4 (M=Fe and/or Mn) cathode materials, *Journal of Power Sources*, Vol. 184, No. 2, pp. 462-468, 2008.
- [6] Islam M. S, Dominko R, Masquelier C, Sirisopanaporn C, Armstrong AR, Bruce PG. Silicate cathodes for lithium batteries: alternatives to phosphates?, *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 21, No. 27, pp. 9811-9819, 2011.
- [7] Dominko R, Conte DE, Hanzel D, Gaberscek M, Jamnik J. Impact of synthesis conditions on the structure and performance of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, *Journal of Power Sources*, Vol. 178, No. 2, pp. 842-847, 2008.
- [8] Hench LL, West JK. The sol-gel process, *Chemical Reviews*, Vol. 90, No. 1, pp. 33-72, 1990.
- [9] Cheary RW, Coelho A. A fundamental parameters approach to X-ray line-profile, *Journal of Applied Crystallography*, Vol. 25, No. 2, pp. 109-121, 1992.
- [10] Jugovi D, Milovi M, Ivanovski VN, Avdeev M, Dominko R, Joki B, Uskokovi D. Structural study of monoclinic $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ by X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy, *Journal of Power Sources*, Vol. 265, pp. 75-80, 2014.

SUMMARY

SYNTHESIS OF $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ COMPOSITE BY SOL-GEL CITRIC ACID ASSISTED METHOD

This paper describes a procedure for the synthesis of the composite $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ by sol-gel method using citric acid as a chelating agent; the resulting gel precursor was thermally treated in a slightly reductive atmosphere of nitrogen with five percent of hydrogen, whereupon the in situ decomposition of citric acid to carbon occurs during formation of the $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$. The obtained nanocrystalline powder (with mean crystallite size of 27 nm) crystallized in the $P2_1/n$ space group as confirmed by X-ray diffractometry. The morphology of the powder was examined by scanning electron microscopy which revealed a wide distribution of particles by size, from 100 to 500 nm. The material has been tested as cathode in lithium-ion cell and exhibits high efficiency and almost theoretical capacity.

Key words: lithium-ion batteries, polianionic cathode materials, $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, sol-gel method