

# Usporedba grafita i litijevog titanata kao interkalirajućih anodnih materijala za litij ionske galvanske članke

---

**Bartolec, Jan**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2024**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:026602>

*Rights / Prava:* [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-17**



**FKITMCMXIX**

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Jan Bartolec

USPOREDBA GRAFITA I LITIJEVOG TITANATA KAO  
INTERKALIRAJUĆIH ANODNIH MATERIJALA ZA LITIJ IONSKE  
GALVANSKE ČLANKE

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Zoran Mandić

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Zoran Mandić

prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

izv. prof. dr. sc. Vladimir Dananić

Zagreb, veljača 2024.

## Sažetak

Svrha ovog rada bila je pripremiti elektrode od grafita i litijeva titanata (LTO) te ih testirati za primjenu u litij ionskim galvanskim člancima. Elektrode su dobivene prevlačenjem paste od aktivnih materijala, veziva i aditiva na strujni kolektor od bakrene folije s tankim slojem vodljivog ugljika. Litij ionski galvanski članci priređeni su kao dugmasti članci u kućištu od nehrđajućeg čelika i u komercijalnoj El-Cell ćeliji. Elektrokemijska testiranja provedena su u dvo-elektrodnom i tro-elektrodnom sustavu elektrokemijskim metodama cikličke voltometrije, pražnjenja/punjenja članka i elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Za određivanje veličine čestica korišteno je dinamičko raspršenje svjetlosti. Ciklički voltamogram za LTO pokazuje jasne strujne vrhove bez difuzijskog repa što znači da je brzina interkalacije litijevih iona veća od brzine izmjene elektrona. Za grafit se može vidjeti da je proces interkalacije stupnjevit jer se on mora strukturno reorganizirati što nije slučaj kod LTO-a, a odvija se pri mnogo nižim potencijalima od LTO što pogoduje stvaranju SEI sloja koji uzrokuje značajan pad kapaciteta u prvom ciklusu punjenja/pražnjenja. Kod LTO je pad kapaciteta u prvom ciklusu znatno manje izražen. Naponi punjenja/pražnjenja za LTO su relativno stabilni u cijelom području rada sve dok se materijal u potpunosti ne potroši, dok su kod grafita u stalnom porastu prilikom punjenja i padu prilikom pražnjenja. S brojem ciklusa punjenja i pražnjenja, kulonske učinkovitosti teže jedinici. Spektri elektrokemijske impedancijske spektroskopije opisali su ponašanje elektroda prije i poslije cikličke voltometrije i dokazali povećanje polarizacijskog otpora i smanjenje brzine difuzije litijevih kationa kod LTO elektrode, a kod grafitne elektrode je rastao otpor SEI sloja i polarizacijski otpor. Testiranja u tro-elektrodnim sustavima omogućila su istovremeno praćenje potencijala radne elektrode i protuelektrode (Li) uz pomoć litijeve referentne elektrode. Dobiveni rezultati naponskih profila i specifičnih kapaciteta nisu pokazali značajna odstupanja u odnosu na dvo-elektrodne sustave. Dinamičko raspršenje svjetlosti pokazalo je nešto veću uniformnost i veličinu čestica kod LTO nego grafita.

**Ključne riječi:** litij ionski galvanski članci, grafit, litijev titanat, interkalacija

## **Abstract**

The purpose of this work was to prepare graphite and lithium titanate (LTO) electrodes and test them for their use in Li-ion batteries. Electrodes were obtained by coating a paste consisting of active material, binder and a conductive additive on a current collector made of copper foil with a thin layer of conductive carbon. Li-ion cells were prepared as coin cells in a stainless steel case and in a commercial EI-Cell. Electrochemical tests were performed in a two-electrode and three-electrode systems using cyclic voltammetry, constant current discharge/charge and electrochemical impedance spectroscopy. Dynamic light scattering was used to determine the particle size. The cyclic voltammogram for LTO shows current peaks without a diffusion tail, which means that the rate of intercalation of lithium ions is higher than the rate of charge transfer. For graphite, it can be seen that the intercalation process is gradual due to the structural reorganization of the active material. It also takes place at much lower potentials than that of LTO, which favours the SEI formation. The formations of SEI layer at graphite electrode is highly pronounced in the first charging/discharging cycle, leading to the deterioration of capacity. With LTO, the drop in capacity is much less pronounced. Stable discharge profiles were observed for LTO, while for graphite the voltages were continuously rising (charging) and falling (discharging). Coulombic efficiencies approached a value of 1 with every successive charging/discharging cycle. Electrochemical impedance spectroscopy spectra described the behavior of the electrode before and after cyclic voltammetry and proved an increase in polarization resistance and a decrease of diffusion rate of lithium cations in the case of the LTO electrode, while the resistance of the SEI and polarization resistance increased in the case of the graphite electrode. Three-electrode systems enabled simultaneous monitoring of the working electrode and the counter electrode (Li) with the help of a lithium reference electrode. The obtained results of voltage profiles and specific capacities did not show significant deviations in relation to two-electrode systems. Dynamic light scattering showed slightly higher uniformity and bigger particle size in LTO than graphite.

**Key words:** Li-ion batteries, graphite, lithium titanate, intercalation

## Sadržaj

1. UVOD .....	1
2. TEORIJSKI DIO .....	2
2.1. Galvanski članci .....	3
2.1.1. Osnovni mehanizam rada galvanskog članka .....	3
2.1.2. Primarni i sekundarni galvanski članci .....	4
2.2. Litij ionski galvanski članci.....	5
2.2.1. Interkalirajući katodni materijali .....	6
2.2.2. Interkalirajući anodni materijali .....	7
2.2.3. Elektrolit.....	11
2.2.4. Separator.....	12
2.3. Metode ispitivanja .....	13
2.3.1. Ciklička voltometrija .....	13
2.3.2. Pražnjenje galvanskog članka pri konstantnoj struji .....	15
2.3.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija .....	16
2.3.4. Dinamičko raspršenje svjetlosti.....	20
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	23
3.1. Materijali i otopine .....	23
3.2. Izrada elektroda .....	23
3.3. Izrada galvanskih članaka dugmastog oblika .....	25
3.4. Izrada tro-elektrodnih galvanskih članaka.....	26
3.5. Elektrokemija galvanskih članaka .....	27
3.6. Karakterizacija galvanskih članaka .....	28
4. REZULTATI.....	30
5. RASPRAVA .....	41
6. ZAKLJUČAK .....	50
7. POPIS SIMBOLA I KRATICA .....	51
8. LITERATURA .....	53
9. ŽIVOTOPIS .....	56

## 1. UVOD

Tehnologije za skladištenje i pohranu energije omogućavaju pružanje fleksibilnog odgovora na neuravnoteženosti u elektroenergetskoj mreži uzrokovane povećanim udjelom energije iz promjenjivih obnovljivih izvora kao što su solarna energija i energija vjetra. Postoji niz tehnologija za skladištenje i pohranu energije, a jedna od njih su baterijski sustavi koji se već desetljećima razvijaju i još nisu dosegli svoj vrhunac. Olovno-kiselinske, nikal-kadmijeve, nikal-metal-hidridne, cink-bromne, cink-zrak, natrij-sumporne, natrij-nikal-kloridne te litij ionske samo su neke od baterija koje su se razvile i koje se još uvijek usavršavaju. Upravo ove posljednje navedene, komercijalno dostupne litij ionske baterije, pružaju još mnogo prostora za rad i unaprjeđenje što bi trebalo pomoći kod skladištenja energije koja nam je potrebna u svakodnevnom životu [1].

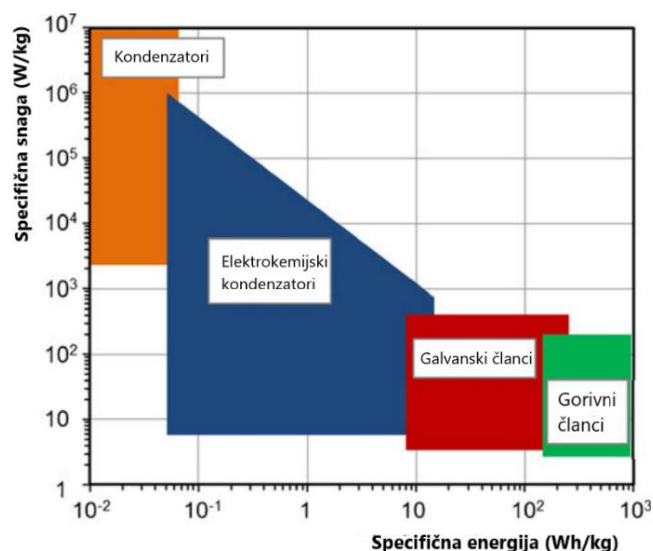
Zahvaljujući visokom potencijalu i velikoj specifičnoj energiji i kapacitetu, litij ionske baterije već dulje vrijeme imaju veliku ulogu u našim životima zbog njihove široke primjene, od igračaka pa do električnih automobila. Međutim, razvoj galvanskih članaka općenito je vrlo izazovan, a možda posebno kada su litijevi članci u pitanju. Počevši s Voltinim elektrokemijskim stupom pa sve do danas, u razvoj baterija uložen je ogroman trud i napor. Bilo da se radi o znanstvenicima i inženjerima u akademskoj zajednici ili pak u industriji, svi oni su pridonijeli razvoju baterija. Taj razvoj, doduše, nije toliko brz kako bi mnogi priželjkivali. Dizajniranje smislene baterije je vrlo zahtjevno jer svaka njena komponenta utječe na njena elektrokemijska svojstva. To je jedan od razloga zašto se mi još uvijek u velikoj mjeri oslanjamo na olovnu bateriju koja je otkrivena još polovicom 19. stoljeća. Ipak, zahvaljujući raznim znanstvenim otkrićima u područjima elektrokemije, organske i anorganske kemije i znanosti o materijalima koja su promijenila način na koji gledamo na ovu problematiku, danas možemo razviti baterije čije radne karakteristike uvelike olakšavaju odgovaranje potrebama za električnom energijom [2].

Cilj ovog rada je izrada elektroda od grafita i litijevog titanata i testiranje njihovih elektrokemijskih i strukturnih svojstava kao anodnih materijala za litij ionske galvanske članke. Ciklička voltometrija, snimanje naponskih profila i elektrokemijska impedancijska spektroskopija bile su korištene kao elektrokemijske tehnike, a dinamičko raspršenje svjetlosti poslužilo je za dodatnu karakterizaciju.

## 2. TEORIJSKI DIO

Galvanski članci, gorivni članci i elektrokemijski kondenzatori su tri vrste elektrokemijskih sustava za pohranu energije. Galvanski članci su zatvoreni sustavi koji pohranjuju i pretvaraju energiju unutar istog uređaja. Sastoje od dvije elektrode, katode i anode. Anoda je elektroda na kojoj se reakcije odvijaju pri nižem potencijalu, dok je katoda elektroda na kojoj se reakcije odvijaju pri višem potencijalu. Gorivni članci su otvoreni sustavi u kojima katoda i anoda služe samo kao medij za prijenos naboja, dok se aktivan materijal potreban za redoks reakcije dovodi iz vanjskog spremnika. Kod elektrokemijskih kondenzatora energija se skladišti uslijed razdvajanja naboja na granici faza elektroda/elektrolit uslijed stvaranja električnog dvosloja [3].

Usporedba radnih karakteristika galvanskih članaka, gorivnih članaka i elektrokemijskih kondenzatora prikazuje se Ragoneovim dijagramom (slika 2.1) koji pokazuje odnos između specifične snage i specifične energije. Ragoneovi dijagrami koriste se u literaturi za usporedbu radnih karakteristika različitih elektrokemijskih tehnologija pohrane energije, ali se mogu koristiti i za usporedbu drugih tehnologija za pohranu energije. Ovim dijagramima ističe se kompromis između energije i snage. Tako za galvanske članke uglavnom možemo reći da su prijelaz između gorivnih članaka i elektrokemijskih kondenzatora [4].



*Slika 2.1.* Ragoneov dijagram [5]

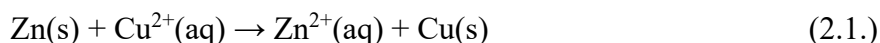
## 2.1. Galvanski članci

U elektrokemiji riječ "članak" koristi se u širem smislu za uređaje višestrukih namjena i oblika u kojima se odvijaju elektrokemijske reakcije. Pod elektrokemijskim člancima podrazumijevamo uređaje s najmanje dvije elektrode povezane elektrolitom. Oni mogu pretvarati kemijsku energiju u električnu odvijanjem spontanijih redoks reakcija ili, obrnuto, mogu koristiti električnu energiju za provođenje nespontane redoks reakcije. Elektrokemijski članci koji imaju sposobnost pretvaranja kemijske u električnu energiju nazivaju se galvanski članci. S druge strane, vanjski izvor električne struje koristi se u drugim elektrokemijskim člancima za pokretanje kemijske reakcije koja se ne događa spontano i takvi se članci nazivaju elektrolizerima [6].

Galvanski članak se sastoji od dvije elektrode koje su povezane preko vodljive otopine (elektrolita) u koju su uronjeni, dok su izvan otopine povezani elektronskim vodičem kako bi se zatvorio električni krug. Proces započinje oksidacijom reaktivnije elektrode i otpuštanjem iona u elektrolit dok se na drugoj elektrodi ioni reduciraju. U isto vrijeme elektroni putuju vanjskim kontaktom od anode do katode. Reakcije oksidacije i redukcije nazivaju se reakcijama polučlanaka odnosno reakcijama anode i katode. Bez prostornog odvajanja ovih dviju polureakcija, ova energija bi se oslobodila kao toplina [6].

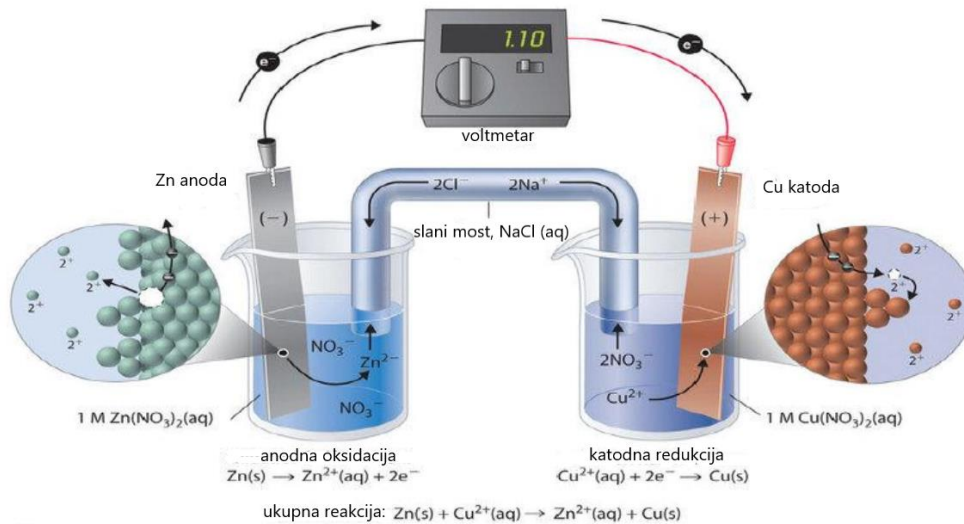
### 2.1.1. Osnovni mehanizam rada galvanskog članka

Kao osnovni primjer galvanskog članka koji sadrži dva metal/metalni ion sustava može se uzeti Daniellov članak:



Daniellov članak prikazan na slici 2.2 koristi se za provođenje reakcije 2.1. Bakrena traka umetnuta je u čašu koja sadrži 1 M otopinu bakrovih iona, a cinkova traka umetnuta je u drugu čašu koja sadrži 1 M otopinu cinkovih iona. Dvije metalne trake, koje funkcioniraju kao elektrode, pričvršćene su žicom, a odjeljci su povezani elektrolitskim mostom (cijev u obliku slova U) koji je umetnut u dvije otopine i sadrži koncentriranu otopinu ili gelirani elektrolit. Most sadrži električni naboj, dovršava strujni krug i čuva električnu neutralnost u obje otopine dopuštajući ionima da prođu kroz njih. Najčešće korišteni kationi i anioni u elektrolitskom mostu su  $\text{Na}^+$  ili  $\text{K}^+$  i  $\text{NO}_3^-$  ili  $\text{SO}_4^{2-}$ . Ovi ioni ne moraju biti isti kao oni u redoks paru u bilo kojem polučlanku [6].





**Slika 2.2.** Daniellov članak [6]

Kada je krug zatvoren dolazi do spontane reakcije: metalni cink se oksidira u  $\text{Zn}^{2+}$  ione na cinkovoj elektrodi (anodi), a bakrovi ioni reduciraju se u metalni bakar na bakrenoj elektrodi (katoda). Kako reakcija napreduje, metalni cink se sve više otapa, a koncentracija cinkovih iona u otopini raste. Istovremeno bakrena traka dobiva na masi, a koncentracija bakrovih iona u otopini opada. Elektroni koji se oslobađaju na anodi teku kroz žicu, stvarajući električnu struju. Galvanski članci stoga pretvaraju kemijsku energiju u električnu energiju koja se zatim može koristiti za koristan rad [6].

### 2.1.2. Primarni i sekundarni galvanski članci

Galvanske članke dijelimo na primarne i sekundarne.

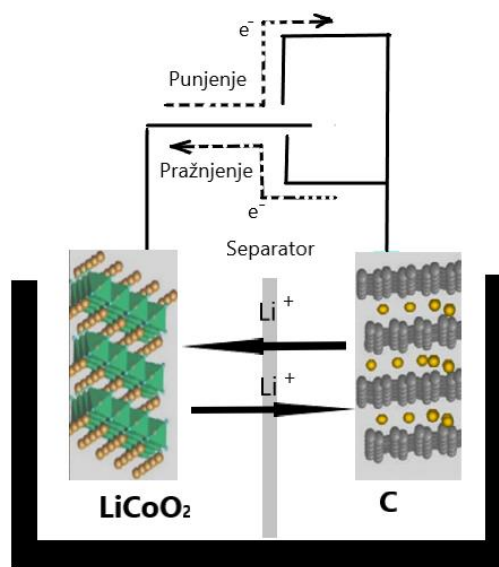
Primarni članci mogu generirati struju odmah nakon sastavljanja. Oni se najčešće koriste u prijenosnim uređajima s niskom potrošnjom struje koji se koriste samo povremeno ili su daleko od drugog izvora napajanja. Kemijski procesi u primarnim člancima nisu reverzibilni te se aktivne komponente ne vraćaju u svoje izvorno stanje procesom punjenja. Stoga su oni jednokratni i ne mogu se ponovno pouzdano puniti. Općenito imaju veću specifičnu energiju od punjivih (sekundarnih) članaka, ali ne rade dobro kada se primjenjuju za veliku potrošnju energije. Primjeri primarnih članaka su: Leclanchéov članak, cink-klor članak, mangan-alkalni članci i metal-zrak članci i drugi [7].

Sekundarni galvanski članci moraju se napuniti prije upotrebe. Električna struja se koristi za ponovno punjenje ovih članaka provođenjem kemijskih reakcija u obrnutom smjeru od onih za vrijeme pražnjenja. Punjači su uređaji koji daju potrebnu struju. Olovni akumulator

najzastupljeniji je punjivi galvanski članak s vrlo raširenom primjenom. Zbog niskih troškova proizvodnje i dobrih radnih karakteristika, najčešća mu je primjena u suvremenim vozilima, dok s druge strane relativno velika masa otežava rukovanje s njim. Osim olovnog akumulatora, drugi primjeri sekundarnih članaka su nikal-kadmij članak, nikal-željezo članak, nikal-cink članak, nikal-vodik članak, srebro-cink članak i visokotemperaturni članci kao što su litij-klor članak, litij-sumpor članak, natrij-sumpor članak i drugi [7].

## 2.2. Litij ionski galvanski članci

Litij ionski galvanski članak se sastoji od katode (pozitivna elektroda) i anode (negativna elektroda) koje su u kontaktu s elektrolitom koji sadrži litijeve ione. Elektrode su razdvojene separatorom koji je pretežito neka vrsta mikroporozne polimerne membrane. Separator omogućuje izmjenu litijevih iona između dviju elektroda, ali ne i elektrona. Uz tekući elektrolit, za primjenu u litij ionskim galvanskim člancima koriste se i polimerni, gel i keramički elektrolit. Slika 2.3 ilustrira osnovni princip rada tipičnog litij ionskog članka. Iako su provedena istraživanja na različitim vrstama elektrolita, separatora i elektrodnim materijalima, osnovni dizajn ovih članaka danas je još uvijek isti kao i kod članka kojeg je Sony komercijalizirao prije tri desetljeća [8].



**Slika 2.3.** Ilustracija koja prikazuje osnovne komponente i princip rada litij ionskog galvanskog članka [8]

Litij ionski galvanski članci za komercijalnu primjenu sastavljaju se u ispražnjenom stanju. Katodni materijali (uglavnom su to spojevi prijelaznih metala koji u svojoj molekularnoj

strukturi sadrže litij kao što su  $\text{LiCoO}_2$  i  $\text{LiFePO}_4$ ) i anodni materijali (uglavnom spojevi na bazi ugljika poput grafita) atmosferski su stabilni i mogu se lako prenijeti u industrijsku proizvodnju. Tijekom procesa punjenja, članak je spojen na vanjski izvor električne energije. Anodni materijal je spojen na negativni pol a katodni materijal na pozitivni pol vanjskog izvora pri čemu elektroni putuju od katode prema anodi kroz vanjski strujni krug. Istovremeno se litijevi ioni kreću u istom smjeru, ali iznutra, od katode do anode kroz elektrolit. Na taj se način električna energija elektrokemijski pohranjuje u članku u obliku kemijske energije u anodnim i katodnim materijalima s različitim kemijskim potencijalima. Suprotan proces se odvija tijekom procesa pražnjenja: elektroni se kreću od anode do katode kroz vanjsko opterećenje kako bi izvršili rad, a litijevi ioni se kreću od anode do katode u elektrolitu. Ovo je također poznato kao mehanizam "ljudjačke" gdje se litijevi ioni kreću između anode i katode tijekom ciklusa punjenja i pražnjenja [8].

Anodni i katodni materijal imaju slojevit kristalnu strukturu pa se tijekom navedenih procesa punjenja i pražnjenja litijevi ioni interkaliraju odnosno deinterkaliraju u elektrodni materijal. Princip rada interkalacije je ugradnja litijevih iona unutar matrice domaćina u intersticijske vakancije matičnog materijala. Pritom ne dolazi do strukturnih promjena unutar elektrodnih materijala što omogućuje relativno lagan ulazak u strukturu, odnosno izlazak iz strukture [9].

### **2.2.1. Interkalirajući katodni materijali**

Trenutačno su  $\text{LiCoO}_2$  i  $\text{LiFePO}_4$  najčešće korišteni interkalirajući katodni materijali u komercijalnim litij ionskim baterijama zbog njihovog dugog vijeka trajanja (>500 ciklusa).  $\text{LiCoO}_2$  se može lako proizvesti u velikim količinama i stabilan je na zraku. Njegov praktični kapacitet je  $\sim 140 \text{ mAh g}^{-1}$ , a teorijski kapacitet je  $274 \text{ mAh g}^{-1}$  nakon potpunog punjenja. Uz to što ima mali praktični kapacitet, drugi uočljivi nedostaci  $\text{LiCoO}_2$  su visoka cijena i toksičnost kobalta. S druge strane, katodnim materijalima na bazi  $\text{LiFePO}_4$  je dana velika pozornost proteklog desetljeća zbog niske cijene i gotovo zanemarivog utjecaja na okoliš. U usporedbi s  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiFePO}_4$  također nudi brojne prednosti, poput stabilnosti, mogućnosti velikog broja ciklusa punjenja i pražnjenja i temperaturne tolerancije (od  $-20 \text{ }^\circ\text{C}$  do  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Međutim,  $\text{LiFePO}_4$  ima problem slabe električne i ionske provodnosti od  $10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$  odnosno  $10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  uz, također, relativno nizak praktični kapacitet od  $\sim 160 \text{ mAh g}^{-1}$  i teorijski kapacitet od  $170 \text{ mAh g}^{-1}$  [10].

## 2.2.2. Interkalirajući anodni materijali

Anodni materijali predmet su opsežnih istraživanja i njihov odabir značajno utječe na elektrokemijska svojstva litij ionskih galvanskih članaka kao što su reverzibilnost, brzina punjenja i specifična energija. Grafit je bio prvi interkalirajući anodni materijal koji je Sony komercijalizirao 1991. godine. S interkalirajućim materijalom kao anodom, rizik od stvaranja dendrita bio je znatno smanjen. Grafit sa svojom slojevitom strukturom olakšava kretanje litijevih iona iz svog rešetkastog prostora i u njega, uz minimalnu ireverzibilnost što rezultira postizanjem velikog broja ciklusa punjenja i pražnjenja uz neznatne gubitke u elektrokemijskim svojstvima. Interkalacija grafita događa se pri 0,125 V u odnosu na  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$  (svi potencijali će se u nastavku odnositi na  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$  osim ako nije drugačije navedeno) što rezultira vrlo malim gubitkom potencijala u usporedbi s čistim litijem [9, 11].

Međutim, grafitne anode su se već približile svom teorijskom maksimalnom kapacitetu od 372 mAh  $\text{g}^{-1}$  tijekom posljednja tri desetljeća razvoja. Potrebne su alternative s velikom specifičnom energijom kako bi se zadovoljili zahtjevi za povećanjem energije i snage i to posebno zahtjevi električnih vozila. Sony Cooperation najavio je 2005. godine novu generaciju litij ionskih baterija pod imenom Nexelion 2005. Anoda Nexeliona temelji se na kompozitu kositar-prijelazni metal-ugljik (na primjer Sn-Co-C). Takvi spojevi su uglavnom amorfne ili mikrokristalne strukture. Ovi su napori ponovno potaknuli val interesa za anodnim materijalima litij ionskih baterija [12, 13].

Litijev titanat ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , LTO) s potencijalom od 1,55 V predložen je kao novi anodni materijal, ali je mu je specifični kapacitet od 175 mAh  $\text{g}^{-1}$  nizak u usporedbi s grafitovih 372 mAh  $\text{g}^{-1}$ , a dostupnost i cijena grafita mnogo su povoljniji nego kod LTO zbog čega grafit ostaje dominantan izbor kao anoda u modernim litij ionskim baterijama [9].

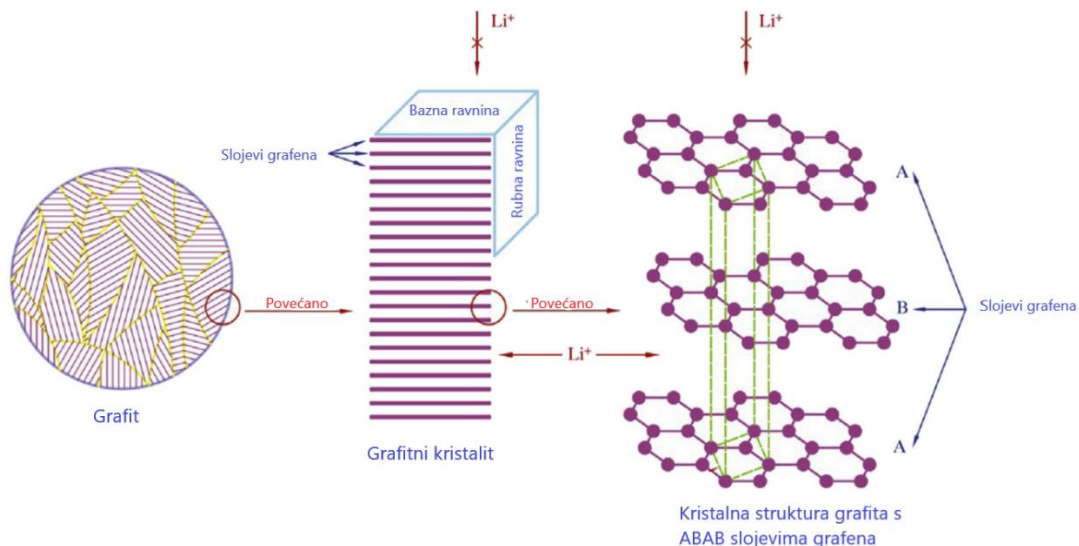
### 2.2.2.1. Grafit

Grafit je kristalit i najstabilniji alotrop ugljika čiji slojevi grafena su savršeno posloženi u AB obliku i u nekim slučajevima ABC obliku. Općenito, nakupine savršeno naslaganih kristalita grafita s različitim orijentacijama se mogu naći na elektrodi. Grafit ima redoks potencijal vrlo blizu  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ , siguran je, najstabilniji je oblik ugljika, bezopasan je po okoliš i nije skup. Atom litija se interkalira između slojeva grafita kako bi se formirao interkalacijski spoj ( $\text{LiC}_6$ ) tijekom rada baterije. Reakcija interkalacije sprječava taloženje litija na površinu grafita i izbjegava rast dendrita što ove vrste litij ionskih baterija čini sigurnima [14].

Ugljici koji se koriste za reverzibilno skladištenje litijevih iona mogu se klasificirati kao grafitni i ne-grafitni (nepravilni) ugljici. Grafitni ugljici imaju slojevitou strukturu. Postoje prirodni grafit, sintetski grafit i pirolitički grafit (sastoji se od kristalnih agregata grafita), a njih sve jednostavnije zovemo samo grafitima. Nepravilni ugljici sastoje se od atoma ugljika raspoređenih u planarnu heksagonalnu mrežu ali ne kroz cijelu strukturu, već postoje amorfne domene koje unakrsno povezuju te pravilne kristalne grafitne ljuskice. Nepravilni ugljik često pokazuje visok specifični kapacitet, ali postoje problemi kao što su veliki ireverzibilni gubitak kapaciteta tijekom prvog ciklusa i slabljenje kapaciteta [15, 16].

Veliki gubitak naboja tijekom prvog ciklusa općenito se pripisuje formiranju pasivnog sloja na granici faza elektrolita i površine ugljika ili SEI (engl. *solid electrolyte interphase*) sloja. SEI nastaje redukcijom molekula elektrolita pri niskim potencijalima na ugljikovoj površini. Tako formirani SEI sloj nastavlja rasti s vremenom što dovodi do povećanja unutarnjeg otpora članka i sprječava potpunu reverzibilnost interkalacije litijeva iona u grafit. U skladu s navedenim, specifična energija članka opada s povećanjem broja ciklusa punjenja i pražnjenja. Važno je spomenuti i da grafit prolazi kroz 10 %-tnu promjenu volumena tijekom cikliranja što uzrokuje mehanička oštećenja na SEI sloju i pospješuje razgradnju elektrolita. Ovo se smatra jednim od mehanizama koji uzrokuju kontinuiranu degradaciju baterija s grafitnim anodama [9, 15].

Na slici 2.4 se može vidjeti prikaz čestice grafita i slojeve grafena unutar nje. U kristalitu grafita postoje dvije vrste karakterističnih površina koje zovemo bazne i rubne ravnine. Površine paralelne sa slojevima grafena nazivaju se bazne ravnine, a površine okomite na slojeve grafena su rubne ravnine. Litij se pretežno interkalira u slojeve grafena kroz rubne ravnine u smjeru paralelnom s baznom ravninom. Proces formiranja SEI sloja, a time i njegova fizikalna i kemijska svojstva, također se razlikuju u ove dvije ravnine. Stoga omjer bazne ravnine i rubne ravnine određuje elektrokemijska svojstva grafitnih elektroda. S druge strane, ove razlike u svojstvima utjecat će na radne karakteristike elektrode na početku životnog vijeka baterije, ali i dugoročno na oblik krivulje pada kapaciteta [14].



**Slika 2.4.** Shema interkalacije litija između slojeva grafena u grafitu [14]

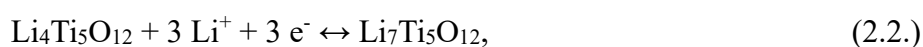
SEI sloj se formira ovisno o sastavu i strukturi površine grafita. Ključni čimbenici za stvaranje SEI sloja su veličina čestica, omjer bazne i rubne ravnine, veličina pora, stupanj kristaliničnosti i kemijski sastav površine (adsorbirane čestice). Specifična površina malih čestica veća je od specifične površine velikih kod istih masa. Manja veličina čestica općenito uzrokuje veću i nepravilniju površinu punu rubova za stvaranje SEI sloja. Razgradnja na baznim i rubnim ravninama se razlikuje jer rubne imaju bolju reaktivnost od baznih. Stoga se razgradnja elektrolita prvo događa na rubnim površinama koje su također pristupne točke za interkalaciju litija u slojeve grafena. Litijevi ioni difundiraju zajedno s molekulama otapala i solima. Pri potencijalu nižem od 0,2 V, počinje interkalacija litija u slojeve grafena preko rubnih ravnina. Ova interkalacija stvara koncentracijski gradijent koji potiče kretanje molekula otapala i soli prema rubnim ravninama gdje se razgrađuju osim ako SEI sloj nije u potpunosti okupirao ta mjesta. Ovaj proces također rezultira debljim SEI slojem na rubnim ravninama nego na baznim [14].

#### 2.2.2.2. Litijev titanat (LTO)

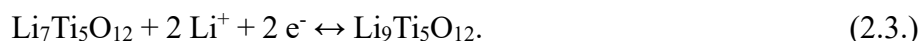
Nizak elektrokemijski potencijal prilikom interkalacije litija u grafit predstavlja rizik u određenim okolnostima. Također, problem s litijevim dendritima nije u potpunosti izbjegnuto te u hladnim uvjetima ili pri visokim gustoćama struje može doći do taloženja litija na materijal i stvaranja dendrita na površini grafita. U tom kontekstu, litijev titanat ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) spinelne strukture je predložen kao zamjena za grafit u primjenama koje zahtijevaju veću snagu članka

budući da njegov radni potencijal od 1,55 V, ako se usporedi s grafitom, smanjuje rizik od stvaranja dendrita [9, 17].

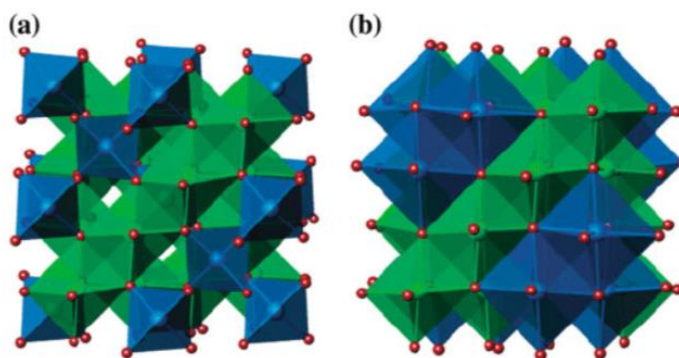
Za razliku od grafita, LTO pokazuje izvrsnu reverzibilnost zbog zanemarive promjene volumena tijekom cikliranja (tzv. materijal „bez naprezanja“). Visok radni potencijal od 1,55 V odgovoran je za povećanu sigurnost LTO-a jer ometa stvaranje SEI sloja na površini elektrode. Premda su neke istraživačke skupine izvijestile o stvaranju SEI sloja kao rezultat spontanijih reakcija s elektrolitom ili migracija SEI komponenata formiranih na protuelektrodama.  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  ima prihvatljiv specifični kapacitet od  $175 \text{ mAh g}^{-1}$  kada se puni/prazni u rasponu potencijala od 1,00 V do 3,00 V. Tada dolazi do sljedeće reakcije:



Veći specifični kapacitet od  $293 \text{ mAh g}^{-1}$  se dobiva uz proširenje raspona potencijala od 0,01 V do 3,00 V. Povećani kapacitet litijevog titanata kada se pusti prazniti do 0,01 V povezan je s potpunom redukcijom titanijevih iona iz +4 u oksidacijsko stanje +3 što podrazumijeva ugradnju dva dodatna  $\text{Li}^+$  iona [17]:



Na slici 2.5 mogu se vidjeti spinelna struktura  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  pod a) i njegova struktura nakon redukcije pod b). Tamno plavi oktaedri predstavljaju litij, a zeleni oktaedri predstavljaju nepravilni litij i titanij.



**Slika 2.5.** a)  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  spinelne strukture, b)  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , reducirana vrsta [18]

Veća sigurnost koja proizlazi iz većeg interkalacijskog potencijala LTO-a dolazi s gubitkom potencijala članka od otprilike 1,4 V u usporedbi s grafitom što je razlog i gubitka specifične energije. Jedan od načina ublažavanja ove posljedice bila bi implementacija visokonaponskih katoda kako bi se vratio barem dio izgubljenog potencijala članka. Naravno,

pod uvjetom da se može pronaći odgovarajući elektrolit. Litijev manganat ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) i njegovi derivati kao što su litij mangan nikal oksid ( $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ ) ili litij nikal mangan kobalt oksid ( $\text{Li}(\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$ ) neki su od predloženih materijala pomoću kojih bi se ovo moglo ostvariti. Mangan je lako dostupan i nije prevelik zagađivač što čini materijale od manganskog spinela dobrim kandidatima za šire primjene. Međutim, dobro poznati problem s ovim materijalima je otapanje prijelaznog metala i prelazak u elektrolit. Smatra se da se otapanje ubrzava prisutnošću zajedničke litijeve soli,  $\text{LiPF}_6$  kroz proces od tri koraka koji uključuje stvaranje fluorovodične kiseline i naknadni napad na katodni materijal [9].

### 2.2.3. Elektrolit

Elektrolit mora biti pažljivo odabran kako bi izdržao redoks okolinu katode i anode i raspon napona bez razgradnje ili degradacije. Također, elektrolit treba biti inertan i stabilan u prihvatljivom temperaturnom rasponu. U komercijalnim litij ionskim baterijama, tekući elektrolit je otopina litijevih soli u organskim otapalima. Međutim, postojeći organski tekući elektroliti mogu se potencijalno zapaliti u uvjetima termičkog bijega ili kratkog spoja zbog hlapljive i zapaljive prirode otapala koja su vrlo toksična. U idealnim scenarijima u budućnosti, elektrolit ne bi smio biti opasan po okoliš i trebao bi se proizvoditi po niskoj cijeni. Polarna aprotionska organska otapala, kao što su karbonatna otapala s visokom dielektričnom konstantom, odabiru se za otapanje litijevih soli visokih koncentracija (uglavnom 1 M). S druge strane, potrebna su otapala male viskoznosti i niske točke taljenja kako bi se ispunio zahtjev za velikom ionskom pokretljivošću u rasponu radnih temperatura. Različita organska otapala kao što su dimetil karbonat, dietil karbonat, etil metil karbonat, propilen karbonat, etilen karbonat, dietoksietan, dioksolan,  $\gamma$ -butirolakton i tetrahidrofuran su istražena. Također su istražena i organska otapala koja u svom sastavu sadrže heteroatome kao i razne litijeve soli, uključujući  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$  i  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ . Treba naglasiti da se anioni kod ovih soli odabiru kako bi se izbjegla oksidacija na nabijenoj površini katode, što isključuje jednostavne anione kao što su  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  i  $\text{I}^-$  [19].

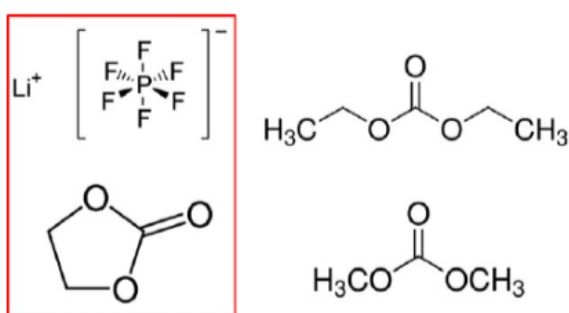
#### 2.2.3.1. Litijev heksafluorofosfat ( $\text{LiPF}_6$ )

$\text{LiPF}_6$  je posebno prikladna litijeva sol iz perspektive sigurnosti, provodnosti i ravnoteže između ionske pokretljivosti i konstante disocijacije. Međutim,  $\text{LiPF}_6$  može reagirati s vodom dajući vrlo korozivni HF. Stoga se vlaga mora svesti na najmanju moguću količinu pri rukovanju s  $\text{LiPF}_6$  kao elektrolitom. Uspjeh prvih komercijalnih litij ionskih baterija mogao bi



se pripisati dostupnosti  $\text{LiPF}_6$  visoke čistoće s minimalnom količinom vode u industrijskim razmjerima [19].

Viskozna otapala s visokom dielektričnom konstantnom se miješaju i uravnotežuju s otapalima s niskom viskoznošću kako bi se dobio elektrolit u tekućem stanju unutar traženog temperaturnog okvira.  $\text{LiPF}_6$  se koristi u koncentraciji od 1 M u 1:1 mješavini etilen karbonata (EC, talište  $34\text{ }^\circ\text{C}$  i vrelište  $260,7\text{ }^\circ\text{C}$ ) i dietil karbonata (DEC, talište  $2\text{--}4\text{ }^\circ\text{C}$  i vrelište  $90\text{ }^\circ\text{C}$ ) ili dimetil karbonata (DMC, talište  $2\text{ }^\circ\text{C}$  i vrelište  $90\text{ }^\circ\text{C}$ ) (slika 2.6). Općenito, EC može jače vezati  $\text{Li}^+$  ione nego DEC ili DMC koji služe za smanjenje viskoznosti i kako bi pospješili prijenos iona [19].



**Slika 2.6.** Kemijske strukture komponenti u komercijalnom elektrolitu:  $\text{LiPF}_6$  kao litijeva sol (gore lijevo) i etilen karbonat kao otapalo (dolje lijevo) te dietil karbonat (gore desno) ili dimetil karbonat (dolje desno) [19]

Ovakav elektrolit nudi relativno dobru stabilnost u širokom rasponu potencijala. U mnogim slučajevima se dodaju i aditivi za dodatno povećanje stabilnosti elektrolita i poboljšanje uvjeta za stvaranje SEI sloja. Općenito, nastanak SEI sloja u prvom ciklusu bitan je za izolaciju elektrode i elektrolita kako bi se izbjegla daljnja razgradnja elektrolita tijekom cikliranja [20].

#### 2.2.4. Separator

Separator u litij ionskom galvanskom članku ima ključnu ulogu u izbjegavanju izravnog fizičkog kontakta katode i anode i sprječava nastanak kratkog spoja. U isto vrijeme, separator omogućuje prolaz litijevih iona u elektrolitu. Separatori moraju biti kemijski stabilni i inertni u kontaktu s elektrolitom i elektrodama, ali i mehanički robusni da izdrže napetost i probijanje elektrodnih materijala. Veličina pora mora biti manja od  $1\text{ }\mu\text{m}$ .

Iako su istražene različite vrste separatora kao što su mikroporozne polimerne membrane, prostirke od netkanog materijala i anorganske membrane, polimerne membrane na bazi mikroporoznih poliolefinskih materijala dominantno se koriste u komercijalnim litij ionskim baterijama s tekućim elektrolitom. Mikroporozne polimerne membrane mogu biti vrlo tanke (oko 25  $\mu\text{m}$ ) i vrlo porozne (oko 40%) kako bi se smanjio otpor i povećala ionska vodljivost, a u isto vrijeme mogu biti i mehanički robusne. Drugi parametri koji se moraju uzeti u obzir pri odabiru mikroporoznih polimernih membrana su mogućnost iskorištenja, permeabilnost, sposobnost navlaženja i cijena.

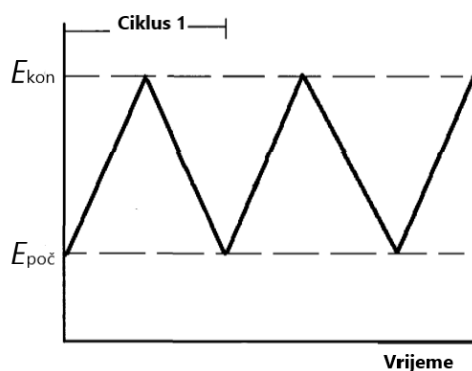
Još jedna zanimljiva prednost korištenja mikroporozne polimerne membrane kao separatora je ta da, ako su višeslojni kompoziti pravilno dizajnirani, separator može zatvoriti bateriju u slučaju kratkog spoja ili termičkog bijega i tako ima funkciju sličnu toplinskom osiguraču. Za to je potrebno imati najmanje dva funkcionalna dijela u separatoru. Jedan dio koji će se rastaliti kako bi zatvorio pore, a drugi dio koji osigurava mehaničku čvrstoću kako bi se nastavila izolacija anode i katode. Jedan tipičan primjer je Celgard<sup>®</sup> (Sjeverna Karolina, SAD) mikroporozni separator napravljen od polietilena (PE) i polipropilena (PP), u obliku trosloja PP-PE-PP. Talište PE-a i PP-a je 135 °C, odnosno 165 °C. U slučaju previsoke temperature koja se približava talištu PE-a, PE može prekinuti poroznost membrane taljenjem čime se sprječavaju daljnje reakcije. Dakle, za komercijalne litij ionske baterije, temperatura gašenja je oko 130 °C [21].

### **2.3. Metode ispitivanja**

Kao elektrokemijske metode ispitivanja, u ovom radu koristile su se ciklička voltometrija, snimanje naponskih profila uz konstantnu struju i elektrokemijska impedancijska spektroskopija, dok je dinamičko raspršenje svjetlosti poslužilo za karakterizaciju materijala.

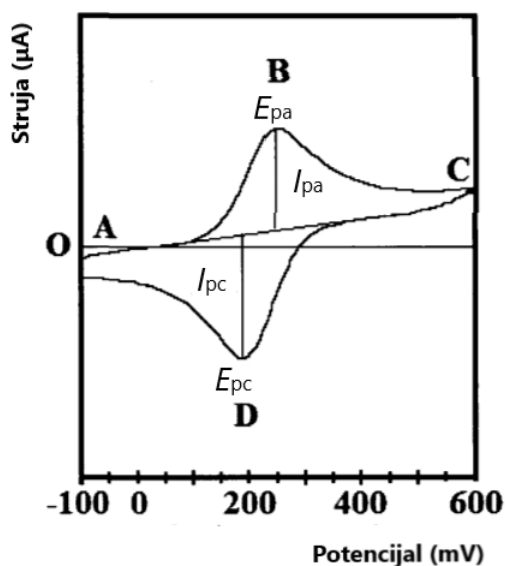
#### **2.3.1. Ciklička voltometrija**

Ciklička voltometrija (CV) jedna je od najčešće korištenih eksperimentalnih tehnika kod elektrokemijskih istraživanja novih sustava. CV je reverzibilna tehnika kojom se stacionarnoj radnoj elektrodi linearno, od  $E_{\text{poč}}$  do  $E_{\text{kon}}$ , mijenja potencijal u vremenu (slika 2.7). Brzina promjene potencijala je stalna i unaprijed određena, a kao rezultat snimanja se dobije strujni odziv kao funkcija primijenjenog potencijala. Strujni odziv ovisi o mehanizmu i kinetici elektrodnog procesa. Dobiveni graf ovisnosti jakosti struje o potencijalu radne elektrode naziva se ciklički voltamogram (slika 2.8) [22].



**Slika 2.7.** Linearna promjena potencijala u naprednom i povratnom smjeru kroz vrijeme (signal pobude) [23]

Osjetljivost strujnog odziva na stupnjeve u elektrodnim reakcijama kao što su izmjena naboja, transportne mase, adsorpcija i stvaranje nove faze na površini elektrode, otvara veliki potencijal cikličke voltametrije za dijagnostiku elektrodnog procesa i za određivanje njegovog mehanizma.



**Slika 2.8.** Ciklički voltamogram (signal odziva) [23]

Važni parametri cikličkog voltamograma su jakosti strujnih vrhova pri oksidaciji ( $I_{pa}$ ) i redukciji ( $I_{pc}$ ) te vrijednosti potencijala pri tim strujnim vrhovima,  $E_{pa}$  i  $E_{pc}$ . Na početku mjerenja postoji samo reducirana jedinka redoks para (R) te pri tom potencijalu nema konverzije u oksidiranu jedinku ili O (točka A). Približavanjem redoks potencijalu, anodna struja eksponencijalno raste i dolazi do difuzije jedinki prema elektrodi. Pri anodnom vrhu

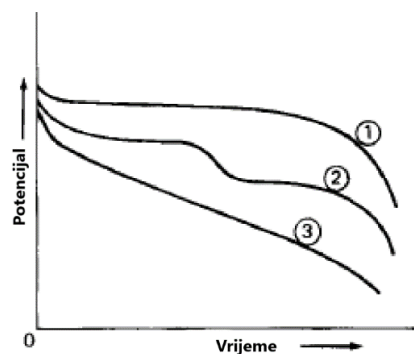
(točka B) potencijal je takav da sve R jedinice koje dođu do elektrode budu odmah oksidirane u O jedinice. Struja tada ovisi o transportu mase do elektrode. U točki C počinje vraćanje potencijala i struja pada. Tu prevladava redukcija iz O ponovo u R što proizvodi katodnu struju koja je na vrhuncu u točki D. Ako redoks sustav ostane u ravnoteži cijelo vrijeme tijekom promjene potencijala, kaže se da je elektrokemijska reakcija reverzibilna [23].

Oprema potrebna za izvođenje cikličke voltametrije sastoji se od konvencionalnog potenciostata spojenog na tro-elektrodni sustav (radna elektroda, referentna elektroda i protuelektroda) uronjen u ispitnu otopinu. Potenciostat primjenjuje i održava potencijal između radne i referentne elektrode dok u isto vrijeme mjeri struju na radnoj elektrodi. Sav naboj protječe između radne elektrode i protuelektrode koja zatvara sustav. Računalo se koristi za snimanje cikličkog voltamograma kao grafa ovisnosti struje o potencijalu [23].

### 2.3.2. Pražnjenje galvanskog članka pri konstantnoj struji

Kada se galvanski članak prazni, njegov napon je niži od teorijskog napona. Razlika je uzrokovana gubicima zbog otpora članka i polarizacije aktivnih materijala tijekom pražnjenja. Napon također opada tijekom pražnjenja jer se otpor članka povećava zbog nakupljanja produkata, promjene koncentracije, polarizacije i drugih povezanih čimbenika.

Oblik krivulje pražnjenja može varirati ovisno o elektrokemijskom sustavu, konstrukcijskim značajkama i drugim uvjetima pražnjenja. Tipične krivulje pražnjenja prikazane su na slici 2.9. Naponski profil bez nagiba (krivulja 1) predstavlja pražnjenje gdje su gubici zbog promjena na reaktantima i produktima reakcije minimalni sve dok se aktivni materijali gotovo ne potroše. Krivulja 2 predstavlja dvostupanjsko pražnjenje koje ukazuje na promjenu mehanizma reakcije i potencijala aktivnih materijala. Naponski profil s nagibom (krivulja 3) javlja se kada se sastav aktivnih materijala, reaktanti, unutarnji otpor i ostalo mijenjaju tijekom pražnjenja i tako utječu na oblik krivulje pražnjenja [24].



**Slika 2.9.** Različiti naponski profili galvanskih članaka [24]

### 2.3.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) je moćna i nedestruktivna, *in situ* tehnika, koja se primjenjuje za karakterizaciju različitih elektrokemijskih sustava. Ispitivanja korozije i pasivizacije metala i legura, ionskih i elektronskih vodljivosti materijala, zatim karakterizacija materijala uključivši kemijski modificirane materijale za elektrode u različitim elektrokemijskim uređajima (kao što su galvanski i gorivni članci, elektrokemijski kondenzatori, kemijski senzori, biosenzori) kao i kontrola njihova rada, samo su neka područja u kojima se primjenjuje EIS [25].

Impedancija je pojam koji opisuje električni otpor ( $R$ ), koji se koristi u krugovima izmjenične struje (ac). U krugu istosmjerne struje (dc), odnos između struje ( $I$ ) i potencijala ( $E$ ) dan je jednadžbom Ohmovog zakona:

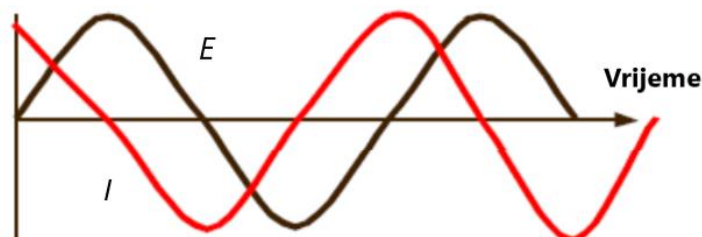
$$I(\text{A}) = \frac{E(\text{V})}{R(\Omega)} \quad (2.4.)$$

Kod izmjenične struje, ekvivalentna jednadžba je:

$$I(\text{A}) = \frac{E(\text{V})}{Z(\Omega)} \quad (2.5.)$$

Impedancija ( $Z$ ) je preciznija i općenitija mjera sposobnosti ometanja protoka električne struje. To je zato što, osim otpora materijala, impedancija uzima u obzir i doprinose mehanizama, poput kapacitivnosti i indukcije, a tipičan je prikaz podataka u kompleksnoj ravnini.

Ako je primijenjeni izmjenični signal sinusoidalan, a odziv linearan, proizvedena struja također će biti sinusoidalna, ali pomaknuta u fazi (slika 2.10).

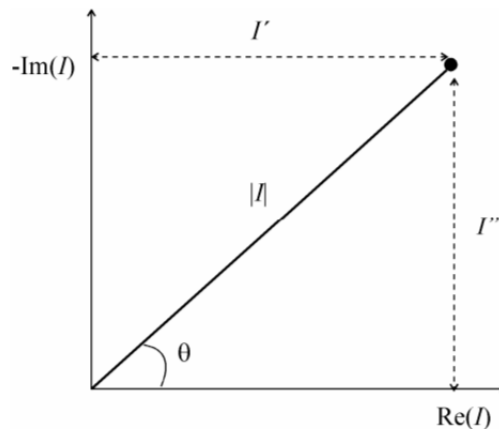


**Slika 2.10.** Izmjenični val za narinuti potencijal i rezultirajuću struju [26]

Vektorskom analizom se može opisati krivulja pobudnog i odzivnog signala koristeći kompleksne brojeve. Komponenta na x-osi okarakterizirana je realnim brojem, dok se komponenta na y-osi množi imaginarnim brojem,  $i$ . Strujni vektor ( $I$ ) se može prikazati kao suma realne ( $I'$ ) i imaginarne komponente ( $I''$ ):

$$I = I' + iI'', \quad i = \sqrt{-1} \quad (2.6.)$$

Što se grafički može vidjeti na slici 2.11.



**Slika 2.11.** Vektor,  $I$  opisan realnom,  $I'$  i imaginarnom,  $I''$  koordinatom [26]

Kako bi u obzir bio uzet pomak frekvencije i faze napona i struje, mogu se definirati jednadžbe impedancije za komponente kruga koristeći Eulerove relacije i kompleksne brojeve. Ukupna impedancija se sastoji od realne komponente,  $Z'$  i imaginarne komponente,  $Z''$  koje se mogu prikazati u kompleksnoj ravnini.

$$Z_{\text{uk}} = Z' + iZ'' \quad (2.7.)$$

Gdje je fazni kut pomaka definiran kao:

$$\tan \theta = \frac{Z''}{Z'} \quad (2.8.)$$


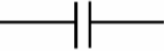

Analogno slici 2.11 apsolutna vrijednost impedancije odnosno duljina vektora jednaka je:

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (2.9.)$$

### 2.3.3.1. Elementi električnog kruga

Koristeći taj princip, moguće je definirati jednačbe za impedanciju različitih električnih elemenata kao dijelova ekvivalentnih električnih krugova kojima se prikazuje i modelira međufazna granica elektroda/elektrolit.

**Tablica 2.1.** Osnovni električni elementi i njihova impedancijska jednačba

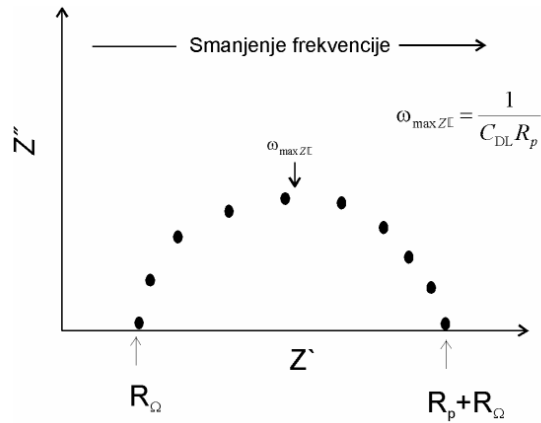
Element kruga	Simbol elementa	Impedancijska jednačba
Otpornik (R)		$Z = R + 0i$
Kondenzator (C)		$Z = 0 - i\omega C$
Zavojnica (L)		$Z = \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} - \frac{i\omega C R^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2}$

U impedancijskim jednačbama u tablici 2.1,  $\omega$  predstavlja kutnu frekvenciju izmjenične struje ( $\omega = 2\pi f$ ),  $C$  kapacitet, a  $i$  je imaginarna jedinica.

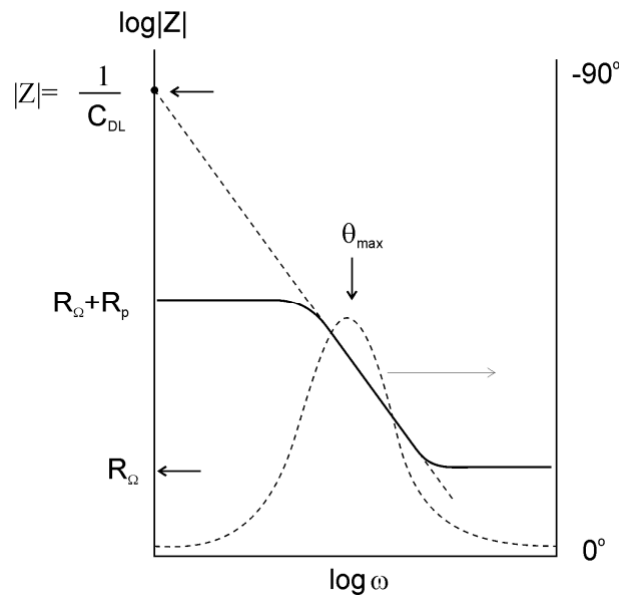
Iz navedenih izraza vidljivo je kako impedancija ne ovisi o frekvenciji za otpornike, obrnuto je proporcionalna s frekvencijom za kondenzatore i proporcionalna je s frekvencijom za induktivne zavojnice. Impedancija otpornika sadrži samo realnu komponentu impedancije, a struja je u fazi sa potencijalom. Impedancija kondenzatora sadrži samo imaginarnu komponentu, struja mu je  $90^\circ$  van faze i prethodi potencijalu. Impedancija zavojnice također sadrži samo imaginarnu komponentu te je struja također  $90^\circ$  van faze, ali kasni za potencijalom. [27, 28].

### 2.3.3.2. Impedancijski prikazi

Postoje različiti načini prikazivanja impedancijskih podataka. Najčešći prikazi su Nyquistov dijagram ( $Z''$  prema  $Z'$ ) i Bodeov dijagram ( $\log |Z|$  prema  $\log f$  i  $\theta$  prema  $\log f$ ).



**Slika 2.12.** Nyquistov dijagram za reakciju pod kontrolom prijenosa naboja



**Slika 2.13.** Bodeov dijagram za reakciju pod kontrolom prijenosa naboja

Na slikama 2.12 i 2.13 prikazani su Nyquistov i Bodeov dijagram impedancijskih odziva za Faradaysku reakciju pod kontrolom prijenosa naboja (spori stupanj u reakciji je izmjena naboja) na međufaznoj granici elektroda/elektrolit.

Kod najviših vrijednosti frekvencija, polukrug siječe x-os (slika 2.12), impedancija je neovisna o frekvenciji (slika 2.13) i određena je omskim otporom,  $R_{\Omega}$ . Vrijednost faznog kuta je nula (slika 2.13). Kod najnižih vrijednosti frekvencija polukrug siječe x-os (slika 2.12), impedancija je također neovisna o frekvenciji (slika 2.13) te se može aproksimirati otporom, koji ima vrijednost  $R_{\Omega} + R_p$ . Vrijednost faznog kuta je nula (slika 2.13). Na srednjim vrijednostima frekvencija, impedancija postaje ovisna o frekvenciji (slika 2.13) te je određena kapacitetom. Imaginarna komponenta je značajna i fazni kut se približava maksimalnoj



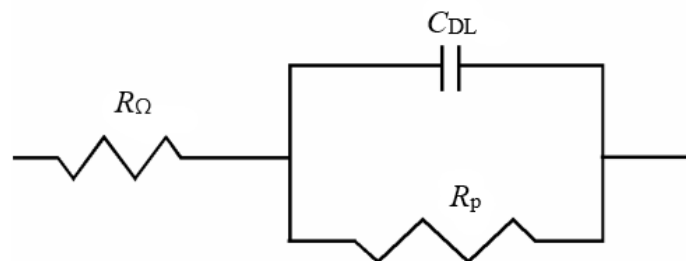
vrijednosti od  $90^\circ$  (slika 2. 13). Kapacitet se može izračunati pomoću frekvencije koja odgovara vrhu kruga,  $\omega_{(\theta = \max)}$ , ako je poznat  $R_p$  (slika 2.12) prema relaciji:

$$\omega_{\max} z'' = \frac{1}{C_{DL}R_p} \quad (2.10.)$$

ili ekstrapolacijom linearnog dijela ovisnosti  $\log|Z|$  prema  $\log f$  na os  $\log|Z|$  (slika 2. 13) prema relaciji:

$$C_{DL} = \frac{1}{|Z|} \quad (2.11.)$$

Električki ekvivalentni krug, kojim se mogu aproksimirati impedancijski odzivi sa slika 2.12 i 2.13, prikazan je na slici 2.14.



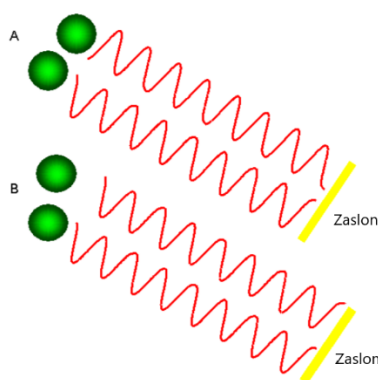
**Slika 2.14.** Ekvivalentni krug za jednostavan elektrokemijski sustav [26]

Gdje je  $R_\Omega$  omski otpor odnosno otpor elektrolita između radne i referentne elektrode.  $R_p$  je polarizacijski otpor ili otpor prijenosu naboja na međufaznoj granici elektroda/elektrolit.  $C_{DL}$  je kapacitet dvosloja međufazne granice elektroda/elektrolit [26].

### 2.3.4. Dinamičko raspršenje svjetlosti

Dinamičko raspršenje svjetlosti (DLS) je tehnika mjerenja veličine čestica u područjima manjim od mikrona. DLS mjeri Brownovo gibanje i povezuje ga s veličinom čestica. Brownovo gibanje je nasumično kretanje čestica do kojeg dolazi zbog sudara s molekulama otapala koje ih okružuju. Uglavnom je to mjerenje suspendiranih čestica unutar tekućine. Što je čestica veća, to će Brownovo gibanje biti sporije. Sudarom molekula otapala s manjim molekulama, one se dalje pomiču i brže se kreću. Za DLS je neophodna točno poznata temperatura jer je bitno poznavanje viskoznosti (viskoznost tekućine je povezana s njezinom temperaturom). Temperatura također mora biti stabilna, inače konvekcijske struje u uzorku mogu uzrokovati nenasumične pokrete koji kvare točnu interpretaciju veličine. Brzina Brownovog gibanja definirana je svojstvom poznatim kao koeficijent difuzije,  $D$ .

Metodom DLS-a mjeri se brzina kojom čestice difundiraju zbog Brownovog gibanja. To se postiže mjerenjem brzine promjene intenziteta raspršene svjetlosti kada se detektira pomoću odgovarajućeg optičkog rasporeda. Ako zamislimo situaciju u kojoj kiveta sadrži čestice koje miruju i osvjetlimo ju laserom, na zaslonu od mutnog stakla koji se koristi za gledanje uzorka, vidjela bi se klasična točkasta šara. Pjegavi uzorak bio bi stacionaran i u veličini i položaju pjega jer je cijeli sustav stacionaran. Tamni međuprostori su mjesta gdje se amplitude raspršene svjetlosti međusobno poništavaju (slika 2.15 a). Svijetle mrlje svjetlosti u uzorku su mjesta gdje raspršena svjetlost od čestica dolazi u istoj fazi i konstruktivno interferira čime nastaje svijetla mrlja (slika 2.15 b) [29].



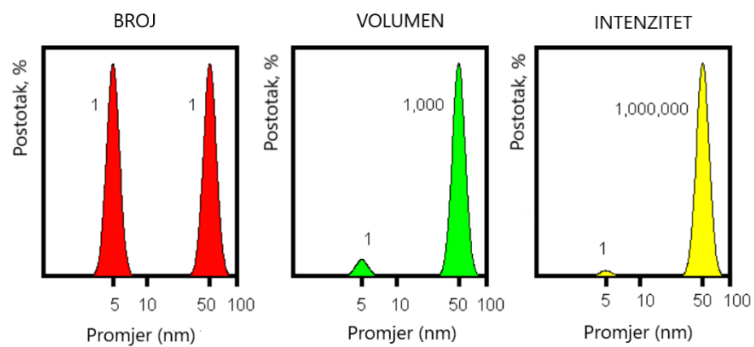
**Slika 2.15. a)** destruktivna interferencija svjetlosti, **b)** konstruktivna interferencija svjetlosti [31]

Za sustav čestica koje su podvrgnute Brownovom gibanju, uzorak mrlja se opaža gdje se vidi da je položaj svake mrlje u stalnom kretanju. To je zato što se zbroj faza čestica u pokretu neprestano razvija i stvara nove uzorke. Brzina kojom se pojavljuju ove promjene intenziteta ovisi o veličini čestica. Manje čestice uzrokuju brže promjene intenziteta od velikih.

Veličina čestica se dobiva iz korelacijske funkcije korištenjem različitih algoritama. Dobivena raspodjela veličine je dijagram relativnog intenziteta svjetlosti raspršene na česticama različitih razreda veličina te je stoga poznata kao distribucija intenziteta veličina.

Kao rezultat dobiju se tri dijagrama distribucije veličina: broj, volumen i intenzitet. Razlike između distribucija intenziteta, volumena i broja mogu se vidjeti uzmemo li na razmatranje dvije populacije sfernih čestica promjera 5 nm i 50 nm koje su prisutne u jednakom broju (slika 2.16). Kada se dobije distribucija broja ove dvije populacije, dijagram se sastoji od 2 pika (na 5 i 50 nm) u omjeru 1:1. Kad bi se ova distribucija broja pretvorila u distribuciju volumena, tada bi se dobila dva pika u omjeru 1:1000 (jer je volumen kugle jednak  $\frac{4}{3}r^3\pi$ ). Kad

bi se to dalje pretvorilo u distribuciju intenziteta, dobio bi se omjer  $1:10^6$  između 2 pika jer, prema Rayleighsovoj aproksimaciji, intenzitet raspršenja je proporcionalan  $d^6$  [29].



**Slika 2.16.** Distribucija broja, volumena i intenziteta smjese s česticama promjera 5 i 50 nm prisutnih u jednakom broju [29]

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Materijali i otopine

*Tablica 3.1.* Popis korištenih materijala i otopina za pojedine dijelove galvanskog članka

Dio galvanskog članka	Materijali i otopine
Radne elektrode	Grafit (C)
	LTO ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ )
	poli(viniliden-fluorid) (vezivo)
	Acetilensko crnilo (aditiv)
	<i>N</i> -metil-2-pirolidon (otapalo)
	Bakrena folija prevučena vodljivim ugljikom
Referentne elektrode	Litijske folije
Elektrolit	1M otopina $\text{LiPF}_6$ u 1:1 etilen karbonatu (EC) : dietil karbonatu (DEC)

#### 3.2. Izrada elektroda

Elektrode za galvanske članke su se pripravljalje prevlačenjem prethodno pripravljenih pasta od aktivnog materijala na strujni kolektor od bakrene folije s tankim slojem vodljivog ugljika. Paste su se sastojale od smjese aktivnog materijala (LTO ili grafit), poli(viniliden-fluorida) (PVDF) kao veziva i acetilenskog crnila kao aditiva za povećanje vodljivosti materijala. Komponente su se miješale u omjeru 8:1:1. Za obje paste izvagano je 2,4 g aktivnog materijala (LTO ili grafit) te 0,3 g veziva i 0,3 g vodljivog aditiva. Sveukupno je bilo potrebno 3 g krutog materijala za svaku pastu. U obje smjese dodano je po 8 mL otapala *N*-metil-2-pirolidona (NMP) te su dobivene guste, viskozne paste koje su se miješale u Erlenmeyerovim tikvicama 5 sati.

Dobivene paste su se izlile na bakrene folije prevučene vodljivim ugljikom. Uz pomoć „*Doctor blade*“ uređaja za nanošenje tankih slojeva (slika 3.1) dobiven je sloj paste na bakrenoj foliji debljine 100  $\mu\text{m}$ .



**Slika 3.1.** Uređaj za nanošenje tankih filmova – „*Doctor Blade*“ (Gelon Lib, Kina)

Ovako pripremljen mokri sloj je stavljen na sušenje preko noći u vakuumskom sušioniku (slika 3.2 a) pri temperaturi od 60 °C. Iz osušene paste na foliji (slika 3.2 b) izrezane su elektrode kružnog oblika promjera 18 mm.



**Slika 3.2. a)** Vakuumski sušionik – EV-50 (Raypa, Španjolska), **b)** sloj osušene paste na bakrenoj foliji za dobivanje elektroda

Osušene elektrode su prebačene u komoru s atmosferom argona (*Glove Box*) gdje su se izvagale na analitičkoj vagi (slika 3.3) za kasnije potrebe računanja specifičnog kapaciteta. Masa LTO elektrode iznosila je 31,3 mg (masa bakrene folije je 23,0 mg), a grafitne elektrode 32,0 mg (masa bakrene folije je 22,2 mg). Oduzimanjem masa cijelih elektroda i masa bakrenih folija dobivena je masa aktivno elektrodne smjese. Za LTO, masa je bila 8,3 mg, a za grafit 9,8

mg. Nakon vaganja, u komori s atmosferom od argona se sklopio galvanski članak. Radni prostor u uređaju se održava na sobnoj temperaturi.



*Slika 3.3.* Komora s atmosferom argona – „*Glove Box*“ SG1200/750TS (Vigor Technologies, Kina)

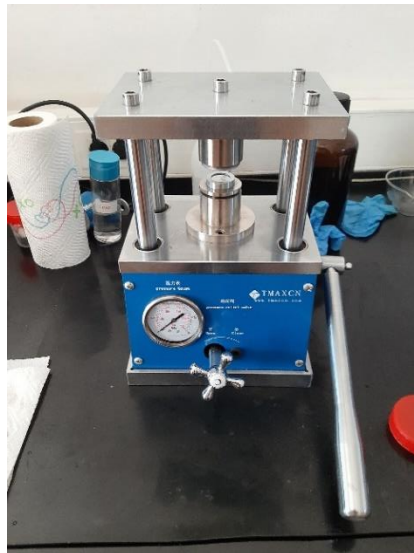
### 3.3. Izrada galvanskih članaka dugmastog oblika

Za potrebe testiranja i usporedbe elektrokemijskog ponašanja navedenih elektroda, izrađeni su galvanski članci dugmastog oblika koji se sastoje od pripravljene aktivne elektrode kao pozitivne elektrode te litijske folije kao negativne elektrode. Izrađivani su galvanski članci sendvič strukture što znači da se elementi članka slažu jedan na drugi. Na donju bazu galvanskog članka koja predstavlja pozitivan pol članka stavljena je izrađena elektroda koja se u ovom slučaju ponaša kao katoda. Kod jednog galvanskog članka ta elektroda je bila LTO, a kod drugog grafit. Na nju dolazi separator koji se namoči 1 M otopinom litijevog heksafluorofosfata u etilen karbonatu (EC) i dietil karbonatu (DEC) omjera EC:DEC = 1:1, koji predstavlja elektrolit u galvanskom članku. Dodani volumen elektrolita iznosi 400  $\mu\text{L}$ . Separator mora biti dovoljno natopljen da se uspostavi kontakt, ali opet ne previše kako ne bi došlo do curenja elektrolita u ostale dijelove članka. Na separator dolazi litijeva pločica koja je anoda, a na nju dolazi razmaknica od nehrđajućeg čelika i opruga. Na kraju, pažljivo se sve zatvori gornjom kapicom odnosno negativnim polom galvanskog članka (slika 3.4).



**Slika 3.4.** Dobiveni dugmasti galvanski članci s gornje (lijevo) i donje (desno) strane

Zatim se provjeravaju naponi pripremljenih galvanskih članaka. Ako potencijali ne odgovaraju teorijskim vrijednostima, to znači da je prilikom sastavljanja došlo do pogreške i u tom slučaju se galvanski članak treba ponovo sastaviti. Ako potencijal odgovara pretpostavljenom potencijalu, članak je spreman za pneumatski hidraulični stroj za prešanje (slika 3.5) pomoću kojeg se pričvrste krajevi članka.



**Slika 3.5.** Ručni hidraulični stroj za prešanje TMAX-YP180 (TMAX, Kina)

### 3.4. Izrada tro-elektrodnih galvanskih članaka

Za eksperimente u kojima su se istovremeno karakterizirali elektrokemijski procesi na anodi i katodi galvanskog članka, galvanski članak se složio u El-Cell ćeliji koja omogućava ispitivanja u tro-elektrodnom sustavu uz dodatak litija kao referentne elektrode (slika 3.6).

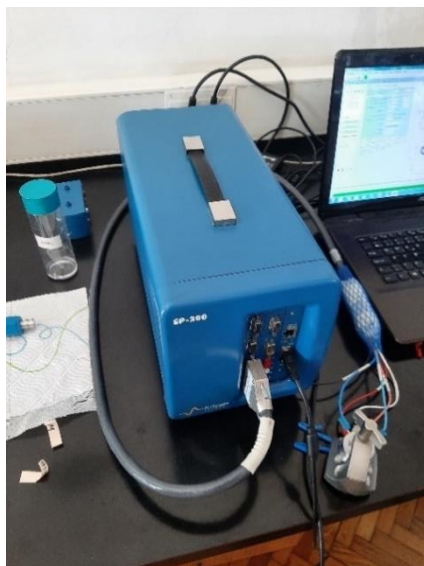
Izrađene LTO/grafit elektrode u ovom sustavu su bile promjera 20 mm i predstavljale su katodu. Masa paste na LTO elektrodi je bila 9,2 mg, a za grafitnu elektrodu je iznosila 10,8 mg. Anoda je bila od litija, kao i referentna elektroda.



*Slika 3.6.* El-Cell ćelija za testiranje galvanskih ćlanaka u tro-elektroodnom sustavu s umetnutom referentnom elektrodom

### **3.5. Elektrokemija galvanskih ćlanaka**

Elektrokemijske tehnike korištene u ovom radu bile su ciklička voltometrija (CV), elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS), i punjenje/praznjenje konstantnom strujom. Sva elektrokemijska mjerenja provodila su se na potencijostatu SP-200 (BioLogic SAS) (slika 3.7) uz pripadajuću EC-Lab programsku podršku.



*Slika 3.7.* BioLogic SP-200 potencijostat (BioLogic Science Instruments, Francuska)



### Ciklička voltametrijia (CV)

CV je provedena u granicama potencijala otvorenog kruga, OCV = 2,85 V do 1 V za LTO, odnosno od OCV = 3 V do 0,1 V za grafit. Brzina promjene potencijala iznosila je  $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$  i proveden je jedan ciklus promjene potencijala.

### Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)

EIS je provedena pri potencijalu otvorenog kruga (OCV) i u rasponu frekvencija od 200 kHz do 100 mHz uz 6 točaka po dekadi logaritamskog prikaza.

### Punjenje i pražnjenje konstantnom strujom

Na dvo-elektrodnim i tro-elektrodnim sustavima su provedena četiri ciklusa pražnjenja i punjenja konstantnom strujom. Svakim ciklusom jakost struje se povećavala i iznosila je redom:  $I = 100 \mu\text{A}$ ,  $I = 500 \mu\text{A}$ ,  $I = 1 \text{ mA}$  i  $I = 2 \text{ mA}$ .

### Specifični kapacitet

Paralelno s procesima pražnjenja i punjenja mjerio se i kapacitet članka. Za dobivanje specifičnog kapaciteta dobiven kapacitet bilo je potrebno podijeliti s masom aktivnog materijala (LTO/grafit) koja je iznosila 80 % mase paste na svakoj elektrodi.

## **3.6. Karakterizacija galvanskih članaka**

Za karakterizaciju aktivnih materijala u galvanskom članku u smislu njihove strukture i veličine čestica, provedena su mjerenja na uređaju za dinamičko raspršenje svjetlosti (DLS).

### Dinamičko raspršenje svjetlosti (DLS)

Postupak karakterizacije DLS-om započet je otapanjem LTO i grafitnog praha u vodi. Za što ravnomjerniju raspodjelu čestica u otopini korišten je XO-650D Ultrasonic cell crusher (slika 3.8 a). Otopina se zatim ulijevala u plastične kivete i stavljena je u Zetasizer Ultra (slika 3.8 b). Ovaj uređaj korišten je za dobivanje grafičkog prikaza dinamičkog raspršenja svjetlosti prema intenzitetu, volumenu i broju za čestice LTO i grafita.



*Slika 3.8. a)* XO-650D Ultrasonic cell crusher (Xianou, Kina), *b)* Zetasizer Ultra (Malvern Panalytical, Ujedinjeno Kraljevstvo)

## 4. REZULTATI

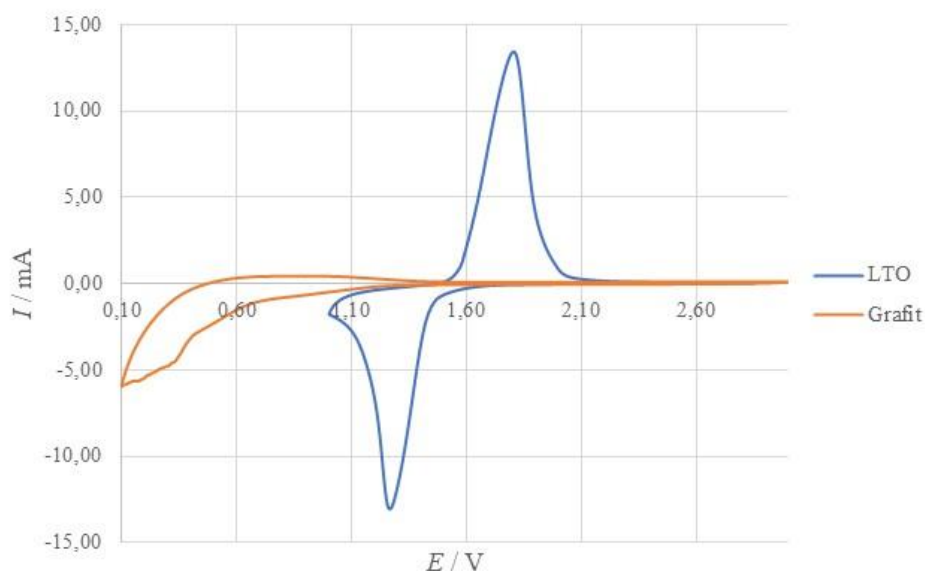
U ovom poglavlju prikazani su svi dobiveni rezultati eksperimentalnih mjerenja, a njihova detaljnija analiza u slijedi u poglavlju 5.

### Ciklička voltametrija (CV)

Na slici 4.1 prikazana je usporedba cikličkih voltamograma za LTO i grafit kod dugmastih galvanskih članaka uz brzinu promjene potencijala  $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$ . Za članak s LTO elektrodom, početni napon je bio potencijal otvorenog kruga (OCV) koji je iznosio  $E_{\text{poč}} = 2,85 \text{ V}$ , dok je konačni bio  $E_{\text{kon}} = 1 \text{ V}$ . CV za grafitni članak se provodila od  $E_{\text{poč}} = 3 \text{ V}$  (OCV) do  $E_{\text{kon}} = 0,10 \text{ V}$ .

Za LTO su dobivene sljedeće jakosti strujnih vrhova: pri oksidaciji  $I_{\text{pa}} = 13 \text{ mA}$  uz vrijednost potencijala  $E_{\text{pa}} = 1,82 \text{ V}$ , dok je pri redukciji vrijednost  $I_{\text{pc}} = -13 \text{ mA}$  uz vrijednost potencijala  $E_{\text{pc}} = 1,27 \text{ V}$ .

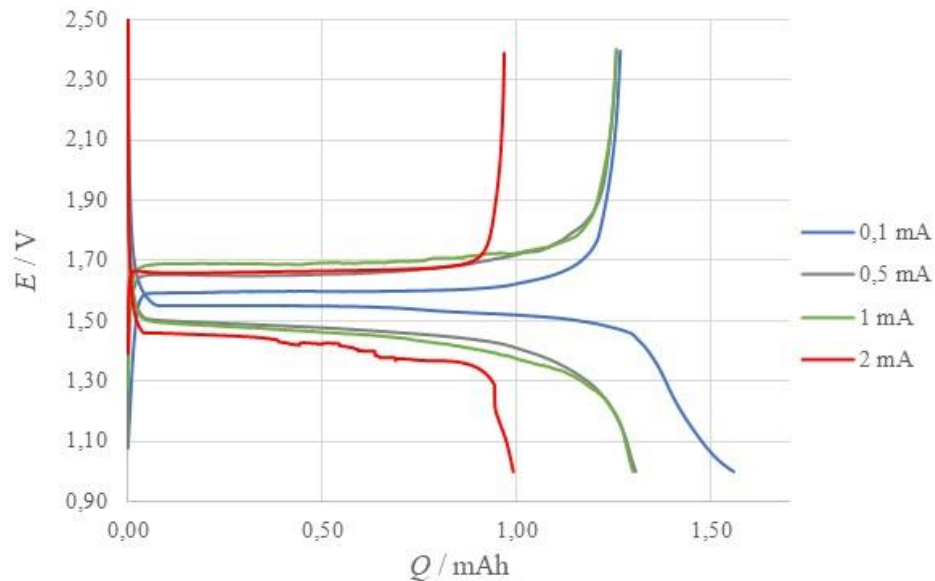
Ciklički voltamogram kod grafitu nema tako jasne strujne vrhove. Prilikom redukcije najveća jakost struje od  $I_{\text{pc}} = -6 \text{ mA}$  izmjerena je pri  $E_{\text{pc}} = 0,10 \text{ V}$ , dok pri oksidaciji ta vrijednost iznosi  $I_{\text{pa}} = 0,5 \text{ mA}$  pri potencijalu od  $E_{\text{pa}} = 0,90 \text{ V}$ .



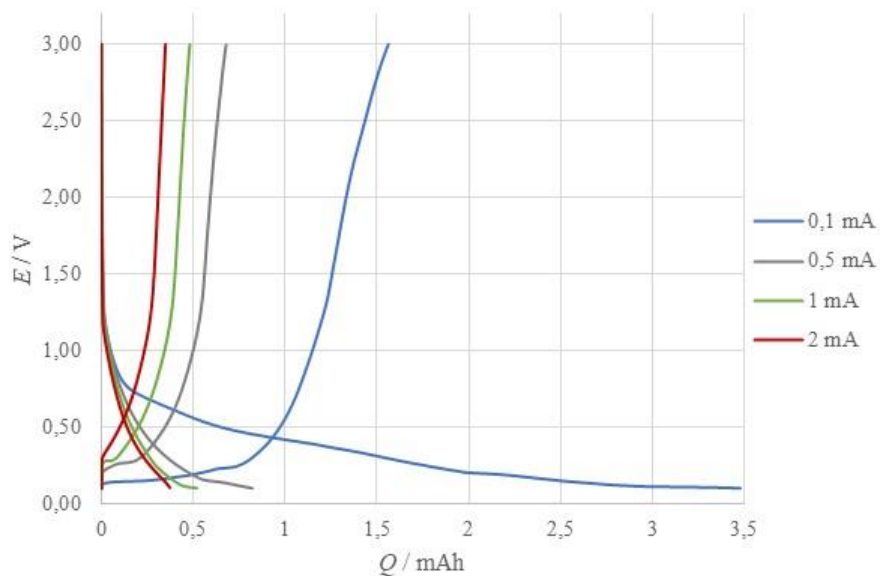
**Slika 4.1.** Ciklički voltamogrami za LTO i grafit snimljeni za dugmasti galvanski članak kod brzine promjene potencijala  $1 \text{ mV s}^{-1}$

### Naponski profili i specifični kapaciteti

Provedeno je punjenje i pražnjenje konstruiranih dugmastih galvanskih članaka konstantnom strujom. Dobiveni rezultati su prikazani kao naponski profili za galvanski članak konstruiran s LTO kao katodom uz litijsku anodu na slici 4.2, a za galvanski članak s grafitom kao katodom i litijском anodom na slici 4.3. U oba slučaja, rađena su četiri ciklusa pražnjenja i punjenja pri konstantnim strujama (100  $\mu\text{m}$ , 500  $\mu\text{m}$ , 1 mA i 2 mA).

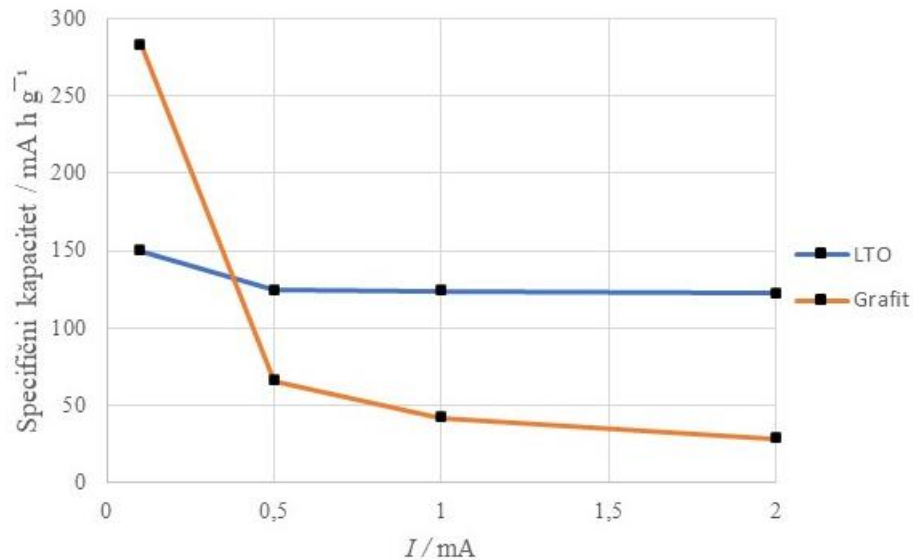


**Slika 4.2.** Naponski profili četiri ciklusa punjenja i pražnjenja dugmastog galvanskog članka (LTO) pri konstantnim strujama od  $I = 100 \mu\text{A}$ ,  $I = 500 \mu\text{A}$ ,  $I = 1 \text{ mA}$  i  $I = 2 \text{ mA}$

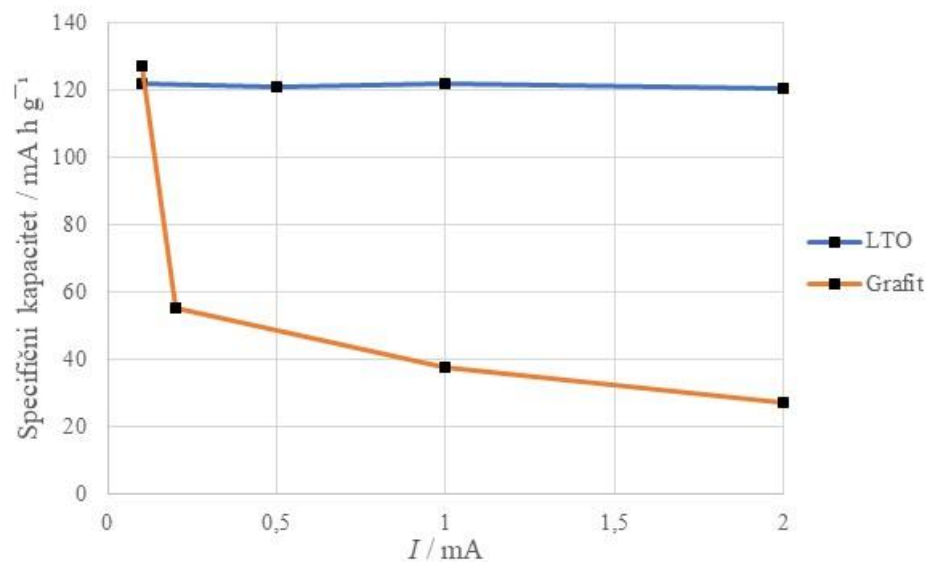


**Slika 4.3.** Naponski profili četiri ciklusa punjenja i pražnjenja dugmastog galvanskog članka (grafit) pri konstantnim strujama od  $I = 100 \mu\text{A}$ ,  $I = 500 \mu\text{A}$ ,  $I = 1 \text{ mA}$  i  $I = 2 \text{ mA}$

Iz slika 4.2 i 4.3 moguće je odrediti kapacitete testiranih galvanskih članaka te, uzimajući u obzir da testirani materijali (LTO i grafit) ograničavaju ukupni kapacitet članka, izračunati i specifične kapacitete prema masi korištenog aktivnog materijala. U tu svrhu su dobiveni kapaciteti podijeljeni s 80 %-tnom (udio LTO i grafita) masom aktivnog materijala radnih elektroda da bi dobili specifične kapacitete. Specifični kapaciteti određeni su i prilikom pražnjenja članaka i prilikom njihovog punjenja kod različitih struja punjenja/pražnjenja te su dobiveni rezultati prilikom pražnjenja prikazani na slici 4.4, a prilikom punjenja na slici 4.5.



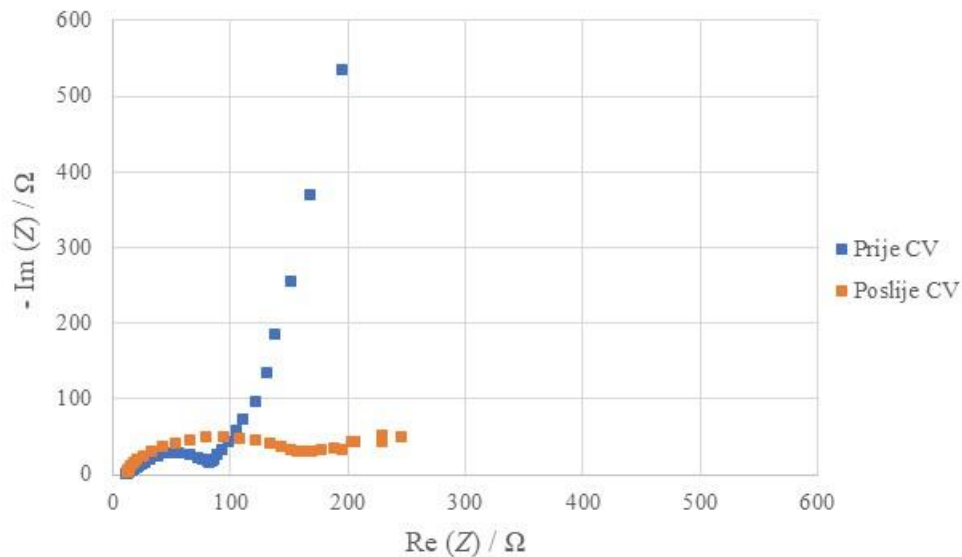
**Slika 4.4.** Ovisnost specifičnog kapaciteta dugmastih galvanskih članaka o struji pražnjenja



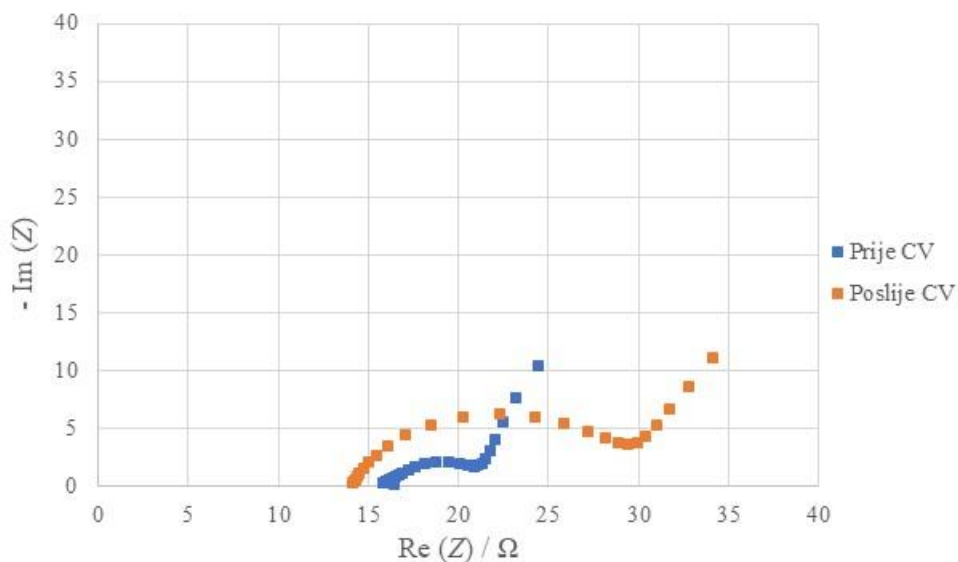
**Slika 4.5.** Ovisnost specifičnog kapaciteta dugmastih galvanskih članaka o struji punjenja

## Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)

EIS se provodila prije i poslije eksperimenta cikličke voltametrije u rasponu frekvencija 200 kHz do 100 mHz. Za oba mjerenja impedancija članka snimljena je pri potencijalu otvorenog kruga (OCV). Slika 4.6 prikazuje dobivene rezultate za LTO, a slika 4.7 rezultate za grafit.



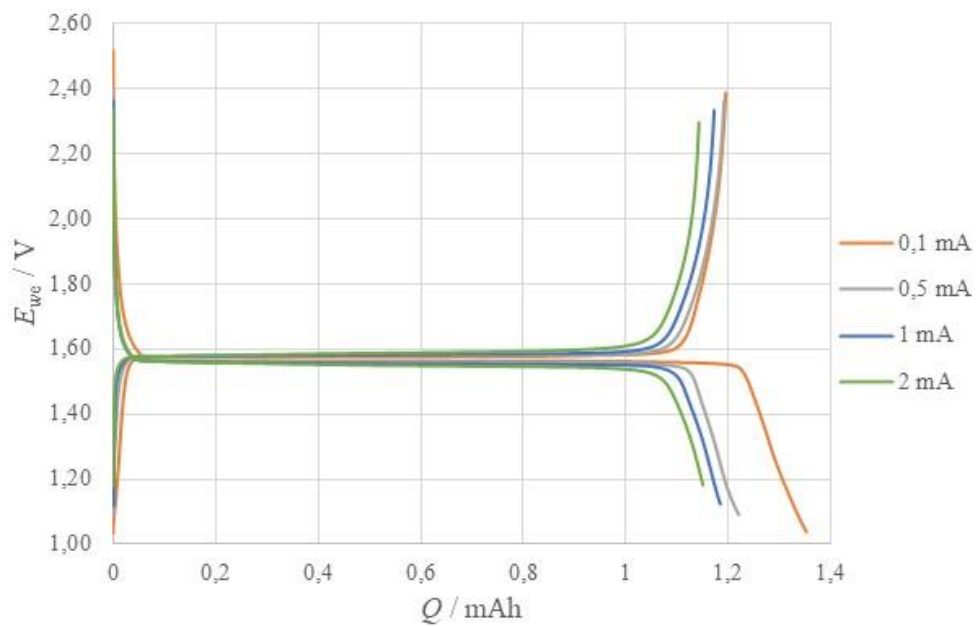
**Slika 4.6.** Nyquistov prikaz elektrokemijske impedancijske spektroskopije za LTO pri OCV = 2,85 V te rasponu frekvencija od 200 kHz do 100 mHz



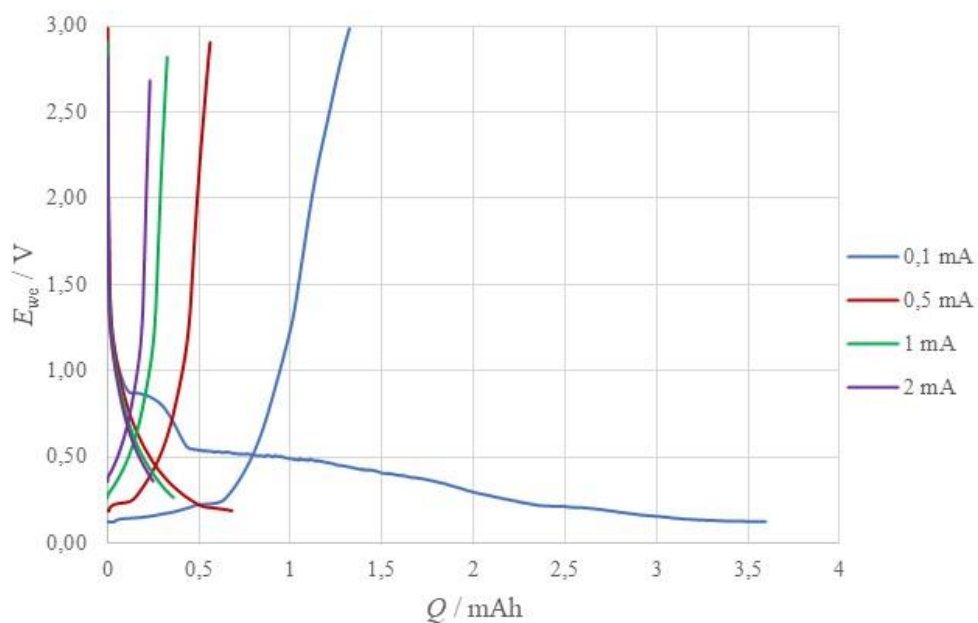
**Slika 4.7.** Nyquistov prikaz elektrokemijske impedancijske spektroskopije za grafit pri OCV = 3 V te rasponu frekvencija od 200 kHz do 100 mHz

### Istovremeno testiranje pozitivne i negativne elektrode

Kako je opisano u eksperimentalnom dijelu ovog rada, istovremeno testiranje elektrokemijskih procesa na katodama i anodama konstruiranih galvanskih članaka provođeno je u El-Cell ćeliji u tro-elektrodnom sustavu uz litijevu referentnu elektrodu. Provedena su testiranja punjenja i pražnjenja konstantnom strujom, a potencijali individualnih elektroda (radne elektrode od aktivnog materijala i protuelektrode od litija) su registrirani odvojeno. Slika 4.8 prikazuje promjenu potencijala LTO elektrode na četiri različite struje punjenja i pražnjenja dok slika 4.9 prikazuje promjene potencijala grafitne elektrode.

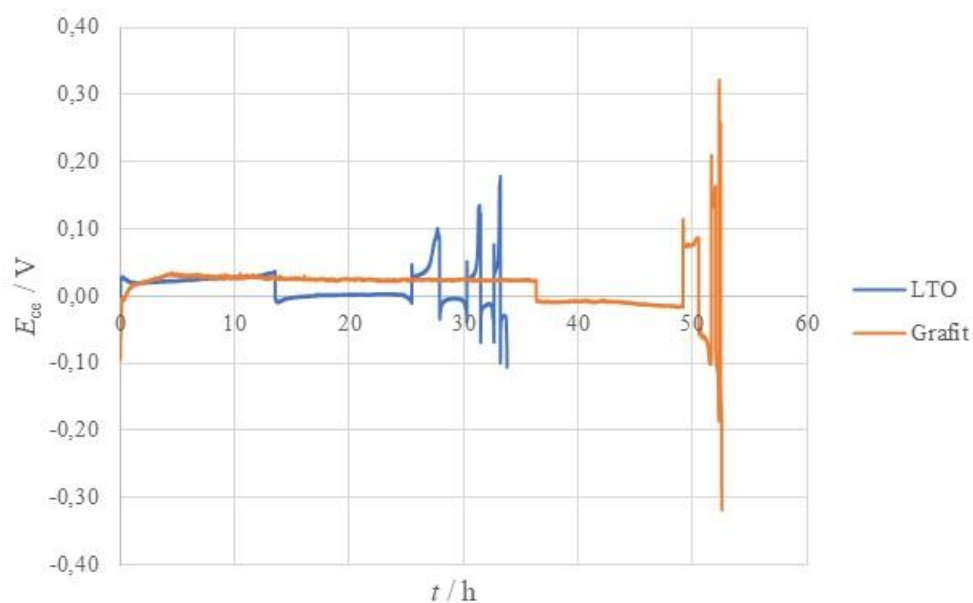


**Slika 4.8.** Naponski profili LTO radne elektrode u tro-elektrodnom sustavu kroz četiri ciklusa punjenja i pražnjenja s konstantnim strujama od  $I = 100 \mu\text{A}$ ,  $I = 500 \mu\text{A}$ ,  $I = 1 \text{ mA}$  i  $I = 2 \text{ mA}$



**Slika 4.9.** Naponski profili grafitne radne elektrode u tro-elektrodnom sustavu kroz četiri ciklusa punjenja i pražnjenja s konstantnim strujama od  $I = 100 \mu\text{A}$ ,  $I = 500 \mu\text{A}$ ,  $I = 1 \text{ mA}$  i  $I = 2 \text{ mA}$

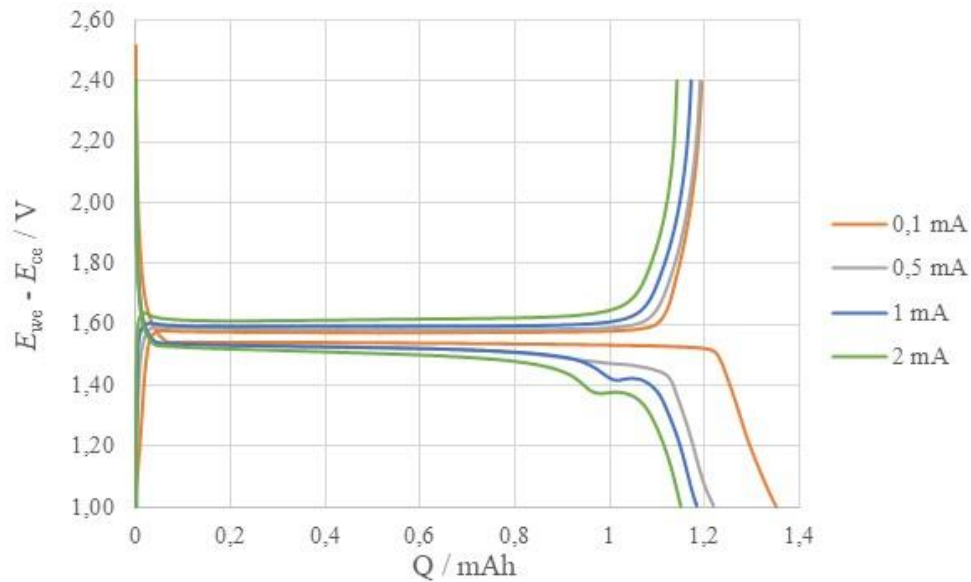
Uz radnu elektrodu, dobivene su i promjene potencijala litijevih protuelektroda dvaju tro-elektrodnih sustava kroz četiri ciklusa pražnjenja i punjenja (slika 4.10).



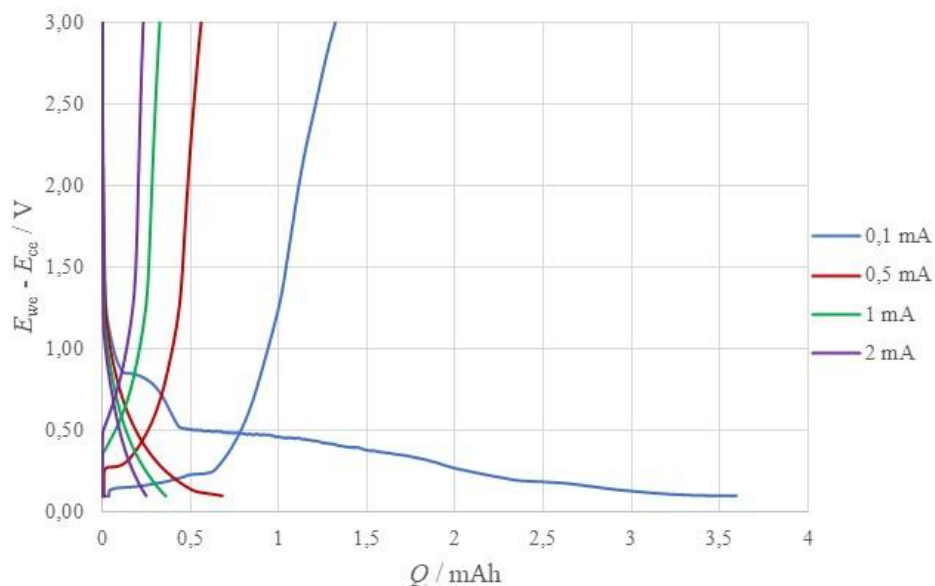
**Slika 4.10.** Promjena potencijala protuelektroda (Li) u tro-elektrodnim sustavima kroz četiri ciklusa punjenja i pražnjenja



Iz razlike naponskih profila pojedinačnih elektroda za pojedine galvanske članke moguće je konstruirati ukupni naponski profil članka. Tako dobiveni ukupni naponski profili prikazani su na slikama 4.11 za litij/LTO galvanski članak te i 4.12 litij/grafit galvanski članak za četiri različite struje pražnjenja i punjenja.

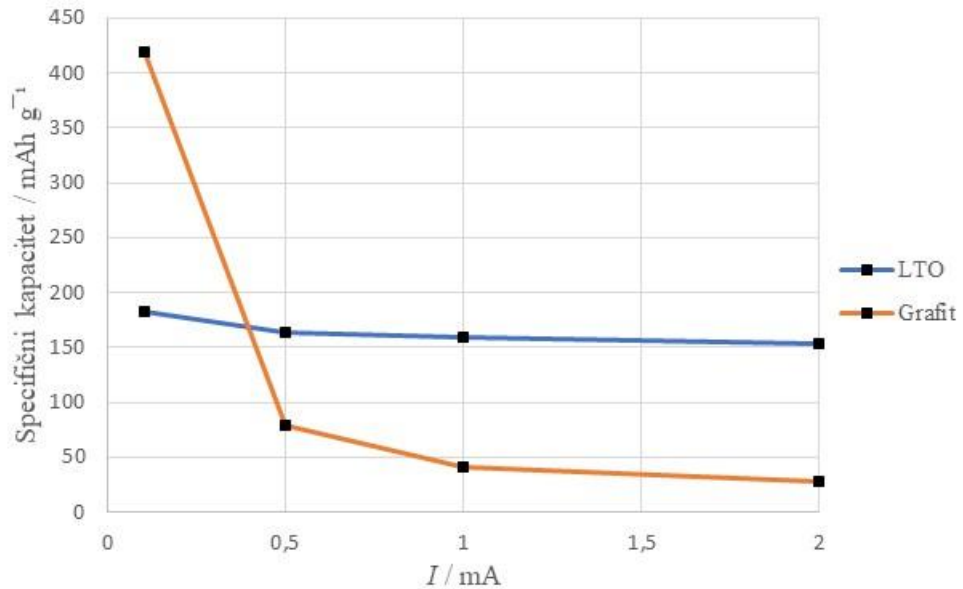


**Slika 4.11.** Promjena razlike potencijala LTO radne elektrode i protuelektrode (Li) u troelektrodnim sustavima kroz četiri ciklusa punjenja i pražnjenja s konstantnim strujama od  $I = 100 \mu\text{A}$ ,  $I = 500 \mu\text{A}$ ,  $I = 1 \text{ mA}$  i  $I = 2 \text{ mA}$

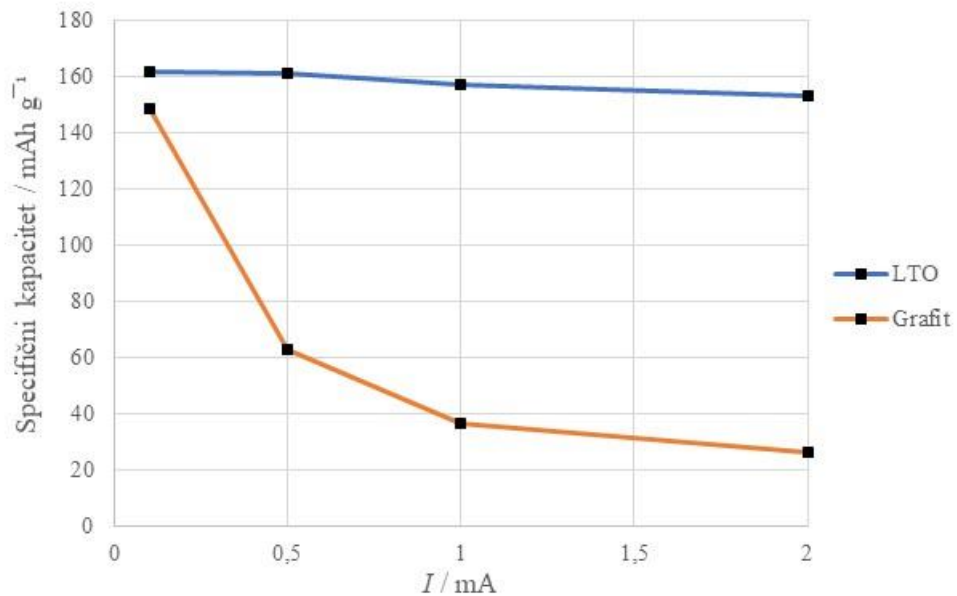


**Slika 4.12.** Promjena razlike potencijala grafitne radne elektrode i protuelektrode (Li) u troelektrodnim sustavima kroz četiri ciklusa punjenja i pražnjenja s konstantnim strujama od  $I = 100 \mu\text{A}$ ,  $I = 500 \mu\text{A}$ ,  $I = 1 \text{ mA}$  i  $I = 2 \text{ mA}$

Kao i u slučaju testiranja konstruiranih dugmastih ćelija, i kod tro-elektrodnih sustava dobiveni su kapaciteti koji su podijeljeni s 80 %-tnom (udio LTO i grafit) masom aktivnog materijala radnih elektroda da bi dobili specifične kapacitete čija se promjena pratila povećanjem jakosti struje prilikom pražnjenja (slika 4.13) i punjenja (slika 4.14).



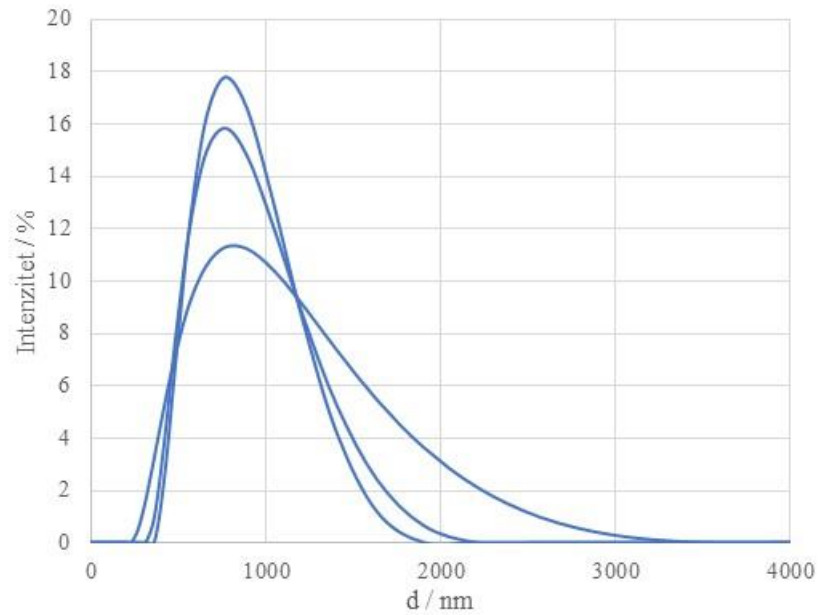
**Slika 4.13.** Promjena specifičnog kapaciteta tro-elektrodnih sustava povećanjem struje pražnjenja



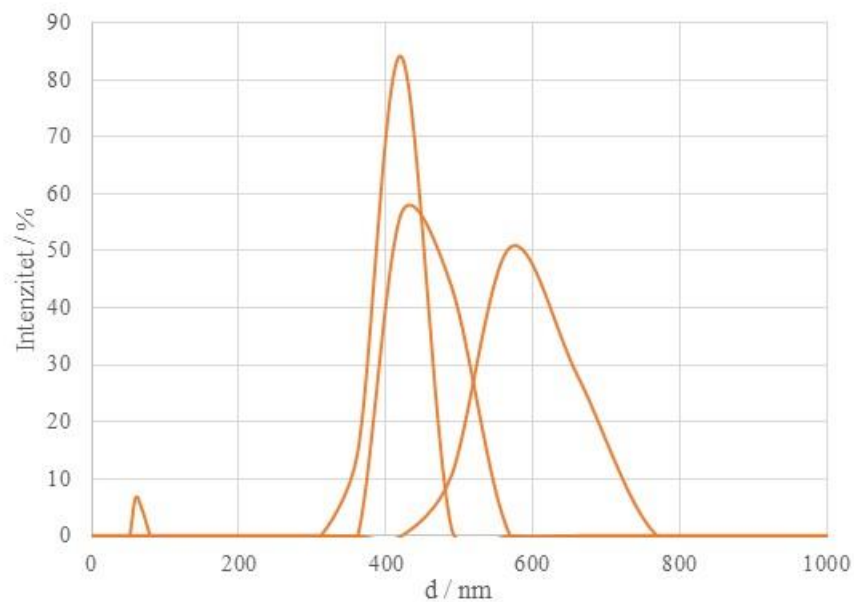
**Slika 4.14.** Promjena specifičnog kapaciteta tro-elektrodnih sustava povećanjem struje punjenja

## Dinamičko raspršenje svjetlosti (DLS)

Slike 4.15 i 4.16 prikazuju distribuciju intenziteta kod dinamičkog raspršenja svjetlosti za LTO i grafitne čestice.

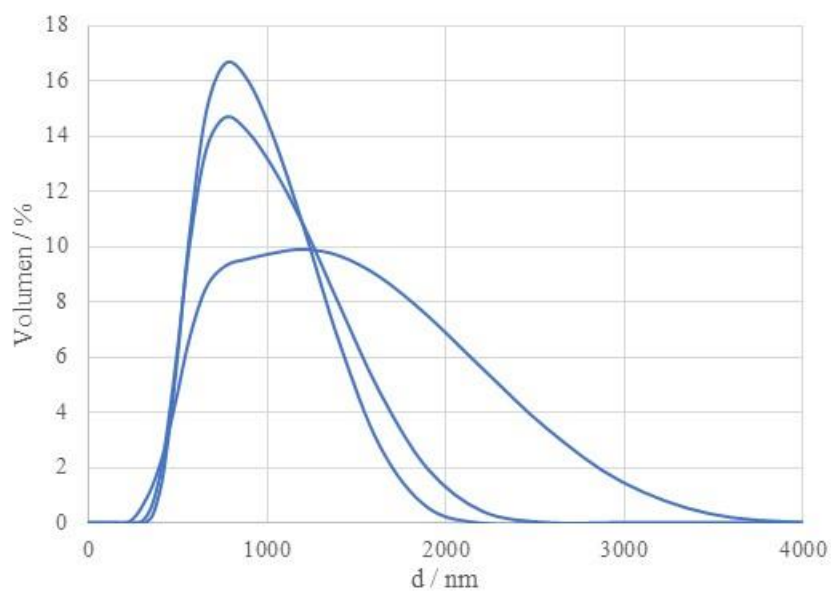


**Slika 4.15.** Rezultat dinamičkog raspršenja svjetlosti (intenzitet) za LTO

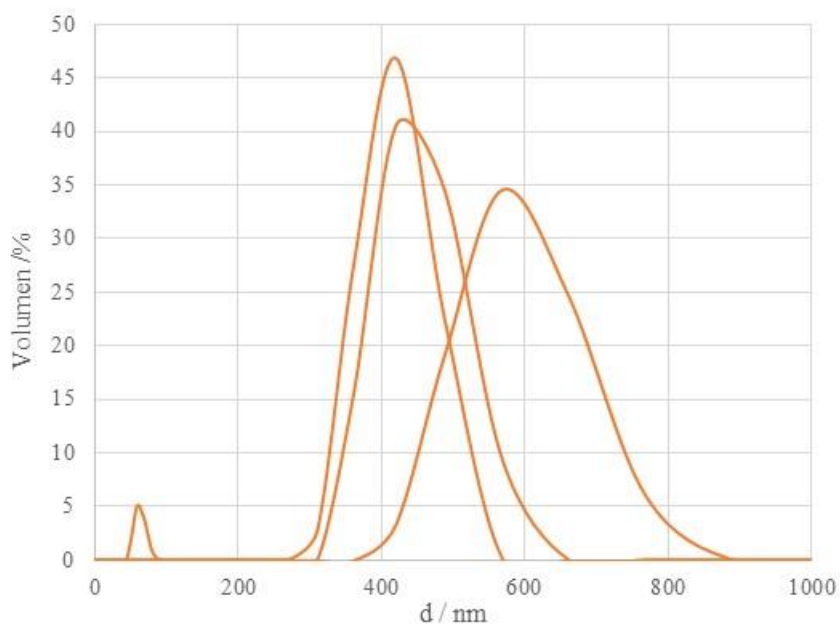


**Slika 4.16.** Rezultat dinamičkog raspršenja svjetlosti (intenzitet) za grafit

Na slikama 4.17 i 4.18 prikazane su distribucije volumena čestica kod dinamičkog raspršenja svjetlosti za LTO i grafitne čestice.

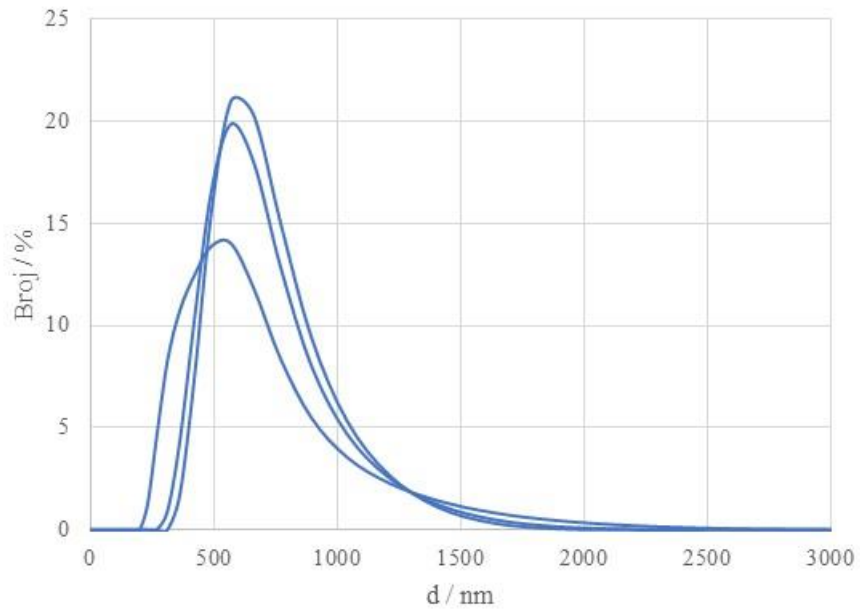


**Slika 4.17.** Rezultat dinamičkog raspršenja svjetlosti (volumen) za LTO

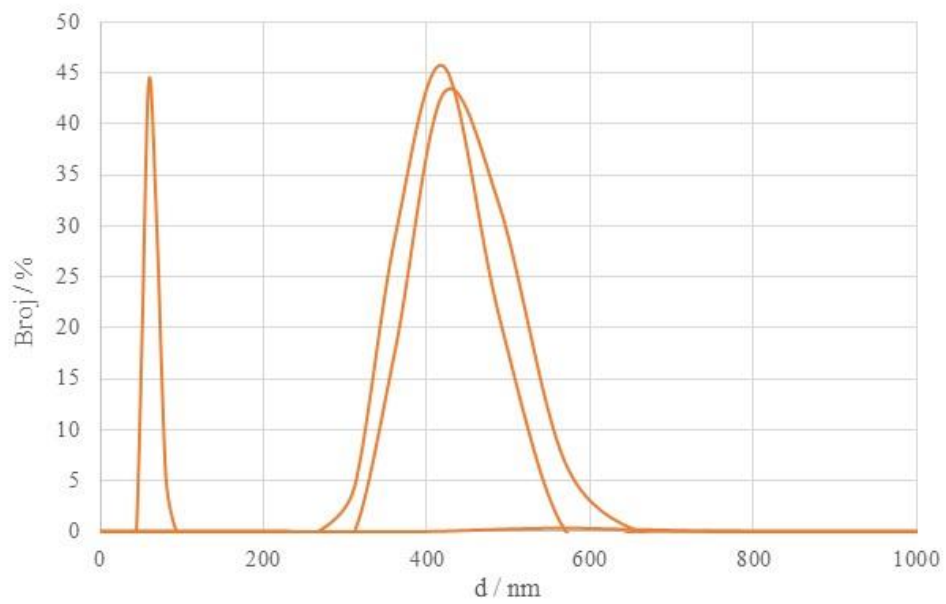


**Slika 4.18.** Rezultat dinamičkog raspršenja svjetlosti (volumen) za grafit

Na slikama 4.19 i 4.20 prikazane su distribucije broja čestica kod dinamičkog raspršenja svjetlosti za LTO i grafitne čestice.



**Slika 4.19.** Rezultat dinamičkog raspršenja svjetlosti (broj) za LTO



**Slika 4.20.** Rezultat dinamičkog raspršenja svjetlosti (broj) za grafit

## 5. RASPRAVA

Nakon pripreme elektroda od litijeva titanata i grafita koja je opisana u eksperimentalnom dijelu ovog rada (poglavlje 3.2), sastavljali su se galvanski članci s litijском anodom te su se testirala i uspoređivala elektrokemijska ponašanja dugmastih ćelija i individualnih elektroda. Grafit i LTO su u ovom eksperimentu predstavljali pozitivnu (radnu) elektrodu, a s druge strane litijeva folija je služila kao negativna elektroda. Stoga, iako ovi materijali u komercijalnim litij ionskim baterijama služe kao anodni interkalirajući materijali, u ovom eksperimentu oni su se ponašali kao katode nasuprot litijevim anodama poznatog potencijala. Kada se galvanski članci prazne, onda  $\text{Li}^+$  ioni putuju prema katodi odnosno, u ovom slučaju, grafitnoj i LTO elektrodi i dolazi do njihove interkalacije kao posljedice procesa prijelaza naboja na elektrodama.

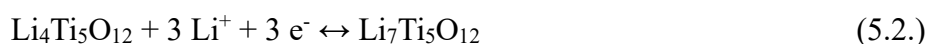
Elektrokemijski procesi prilikom punjenja i pražnjenja na grafitnoj elektrodi prikazani su jednadžbom 5.1 pri čemu odvijanje reakcije s lijeva na desno predstavlja proces punjenja, a proces pražnjenja se odvija u suprotnom smjeru.



Iako proces interkalacije prikazan jednadžbom 5.1 izgleda prilično jednostavno, u praksi postoji više različitih stupnjeva i faza interkaliranog litija u grafitu. U završnoj fazi interkalacije postiže se maksimalna napunjenost grafita prikazana ukupnom stehiometrijom,  $\text{LiC}_6$  koja predstavlja najveći mogući sadržaj litija u grafitnoj elektrodi dajući teorijski specifični kapacitet od  $372 \text{ mAh g}^{-1}$ .

Prilično slabe van der Waalsove sile između grafenskih slojeva omogućuju interkalaciju litijevih iona preko karakterističnih površina (rubne i bazne ravnine) jer dopuštaju povećanje međuslojne udaljenosti, a onda na kraju i ponovno preslagivanje slojeva grafena. Tako pojedinačni slojevi grafena lagano klize jedan u odnosu na drugi, što rezultira promjenom simetrije slaganja iz ABABA u neinterkaliranom grafitu do AIAIA u potpuno „litiranom“ stanju (gdje I predstavlja interkalirani sloj) [30].

Općenito je prihvaćeno da za razliku od grafita,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  ima teorijski specifični kapacitet od  $175 \text{ mAh g}^{-1}$  kada se puni/prazni u rasponu potencijala od 1,00 V do 3,00 V, a reakcija punjenja i pražnjenja se može prikazati sljedećom jednadžbom:



U prikazanoj reakciji oksidacijsko stanje LTO se mijenja od stanja +4 do miješanog valentnog stanja Ti(III)/Ti(IV). Prema stehiometriji jednadžbe 5.2 prosječno oksidacijsko stanje je +3,4. Za razliku od grafita, kristalna struktura LTO se ne mijenja u značajnoj mjeri te je dimenzijski stabilna prilikom punjenja i pražnjenja što za primjenu ovog materijala u litij ionskim baterijama ima veliku praktičnu važnost jer ne dolazi do mehaničkog naprezanja elektrode što produljuje životni vijek takvih članaka.

### Ciklička voltametrij (CV)

Dobiveni ciklički voltamogrami (slika 4.1) vizualno pokazuju velike razlike između ova dva materijala.

LTO pokazuje jasno izražen jedan par strujnih vrhova na potencijalima  $E_{pa} = 1,82$  V i  $E_{pc} = 1,27$  V uz pripadajuće visine od  $I_{pa} = 13$  mA i  $I_{pc} = -13$  mA. Oblik cikličkog voltamograma za LTO jasno pokazuje da se radi o oksidaciji/redukciji čvrsto-fazne strukture i ne primjećuje se difuzijski rep što bi moglo ukazivati na to da je brzina izmjene elektrona sporiji proces od interkalacije litijevih iona. Vrijednost potencijala točno na sredini između ova dva strujna vrha iznosi  $E = 1,55$  V i taj potencijal odgovara upravo standardnom redukcijском potencijalu LTO. Potencijal od 1,55 V je značajno viši od potencijala  $Li^+/Li^0$  elektrode ( $\sim 0$  V) što znači da će i ukupni napon baterija koje u sebi sadrže LTO kao anodu, biti upravo za tu vrijednost manji u odnosu na baterije s anodom od grafita i posljedično tome sadržaj energije će biti značajno manji. S druge strane, pozitivniji potencijal LTO elektrode u odnosu na litij smanjuje udio sporednih reakcija koje uzrokuju nastanak SEI slojeva pa će to rezultirati dužim životnim vijekom i povoljnijim sigurnosnim aspektima pri radu.

Grafitov ciklički voltamogram nema jasno definirane strujne vrhove. Prilikom redukcije (jednadžba 5.1) najveća jakost struje od  $I_{pc} = -6$  mA izmjerena je pri najnižem potencijalu,  $E_{pc} = 0,10$  V. To je i potencijal do kojeg se članak praznio. Zatim pri oksidaciji ta vrijednost iznosi  $I_{pa} = 0,5$  mA pri potencijalu od  $E_{pa} = 0,90$  V. Budući da je interkalacija litija u grafit kod niskog potencijala koji je blizak samom potencijalu litija, potrebno je ići jako negativno da bi se litij reducirao i interkalirao u grafit. To je jaka reduktivna moć što onda i razgrađuje elektrolit čime nastaje SEI sloj. On je koristan jer štiti elektrodu od daljnje razgradnje, ali, budući da se jedan dio elektrode i interkaliranih iona ugrađuje u SEI sloj dolazi do pada specifičnog kapaciteta prilikom punjenja i pražnjenja što se najviše uočava nakon prvog ciklusa. Sam proces redukcije grafita nije brz kao kod LTO jer se litijacija odvija u stupnjevima (više slijednih procesa). U cikličkom voltamogramu grafita danom na slici 4.1 može se razaznati nekoliko strujnih vrhova

kod različitih potencijala koji se preklapaju. Ti strujni vrhovi predstavljaju nastajanje različitih interkalacijskih struktura pri čemu se grafit, za razliku od LTO, mora strukturno reorganizirati, odnosno njegovi grafenski slojevi moraju se razmaknuti jedan od drugog da bi litijev ion mogao ući u njegovu strukturu. Sve ovo (nastanak SEI sloja i spore reakcije) objašnjava izgled CV krivulje za grafit.

S druge strane, pozitivniji redoks potencijal interkalacije  $\text{Li}^+$  iona u LTO (od potencijala interkalacije  $\text{Li}^+$  u grafit) omogućuje brzo punjenje (veću struju punjenja) i veću sigurnost zbog manje vjerojatnosti da će se litijevi dendriti formirati kada dođe do prekomjernog punjenja/praznjenja [31].

Zatim smo htjeli provjeriti kulonsku učinkovitost našeg sustava s LTO radnom elektrodom uspoređujući ga s teorijskom jednadžbom 5.2. Za izračun kulonske učinkovitosti bilo je potrebno integrirati CV redukcijsku i oksidacijsku krivulju litijeva titanata odnosno izračunati površinu ispod njih. Integracijom krivulje redukcije dobiven je iznos od  $2,91 \text{ mA}\cdot\text{V}$ , a za oksidacijsku krivulju je dobiven iznos od  $3,01 \text{ mA}\cdot\text{V}$ . Daljnjim pretvorbama mjernih jedinica te na kraju dijeljenjem s brzinom promjene potencijala,  $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$  dolazimo do naboja  $Q_d = 3,01 \text{ A}\cdot\text{s}$  za redukciju i  $Q_c = 2,91 \text{ A}\cdot\text{s}$  za oksidaciju. Kulonska učinkovitost (CE) članka definirana je jednadžbom 5.3:

$$CE = \frac{Q_c}{Q_d}, \quad (5.3.)$$

gdje je  $Q_d$  naboj tijekom pražnjenja, a  $Q_c$  naboj tijekom punjenja.

$$CE = \frac{2,91}{3,01} = 0,9668$$

Kulonska učinkovitost,  $CE = 0,9668$  ukazuje na određeni gubitak naboja na LTO elektrodi u prvom ciklusu što se može vidjeti i na naponskim profilima (slika 4.2). Moguće je da se naboj troši na sporedne reakcije kao što je razgradnja elektrolita i nastanak SEI sloja.

Dobiveni naboj tijekom pražnjenja,  $Q_d = 3,01 \text{ A}\cdot\text{s}$  se uvrštava u jednadžbu za izračun broja elektrona po jednoj molekuli LTO:

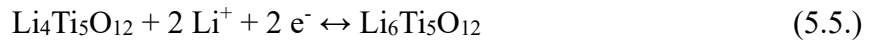
$$z = \frac{Q_d M}{m F}, \quad (5.4.)$$

gdje je  $z$  broj elektrona,  $Q_d$  naboj tijekom pražnjenja,  $M$  molarna masa,  $m$  masa materijala i  $F$  je Faradayeva konstanta.



$$z = \frac{3,01 \text{ As} \cdot 459,09 \text{ g mol}^{-1}}{(8,3 \cdot 10^{-3} \cdot 0,8) \text{ g} \cdot 96485 \text{ As mol}^{-1}} = 2,16$$

Ovaj rezultat razlikuje se od teorijskog (jednadžba 5.2) gdje je  $z = 3$ . Prema tome, dobiveni broj elektrona možemo zaokružiti na  $z = 2$  i napisati pravu jednadžbu:



U ovoj jednadžbi je redukcija još nepotpunija nego kod teorijske jednadžbe i ide od +4 do +3,6. Moguća objašnjenja za to su da do razlike dolazi djelomično zbog raspona potencijala pražnjenja od  $E_{\text{poč}} = 2,85 \text{ V}$  do  $E_{\text{kon}} = 1 \text{ V}$  koji je nešto manji nego teorijski od  $E_{\text{poč}} = 3 \text{ V}$  do  $E_{\text{kon}} = 1 \text{ V}$ . Također, elektrolit vjerojatno nije stigao penetrirati u dublje slojeve elektrode i moguće da se nije mogao iskoristiti sav materijal.

### Naponski profili i specifični kapaciteti

Na slikama 4.2 i 4.3 prikazani su naponski profili kao ovisnosti napona o vremenu prilikom pražnjenja/punjenja članka konstruiranog s LTO katodom (slika 4.2) i grafitnom katodom (slika 4.3). Naponski profili su snimani kod četiri različite struje, a naponi su prikazani u odnosu na propušteni naboj za vrijeme punjenja/pražnjenja. Ovakav prikaz naponskih profila je informativan jer se na x-osi odmah može pročitati i odgovarajući kapacitet. Oba članka pokazuju slični slijed naponskih profila, pad napona prilikom pražnjenja članka i rast napona prilikom punjenja. Granice napona određene su materijalom i odgovaraju onim granicama kao kod cikličke voltametrije. Kad se doseg reakcije približi jedinici, napon počinje naglo rasti u slučaju punjenja ili padati u slučaju pražnjenja. Dobiveni naponski profili su u skladu s cikličkim voltamogramima. Naponi pražnjenja i punjenja LTO članka su relativno stabilni u cijelom području rada sve dok se materijal u potpunosti ne potroši. Plato naponskog profila kod LTO se nalazi na vrijednosti bliskoj 1,55 V što je njegov standardni redukcijski potencijal. Porastom struje naponi su viši u slučaju punjenja i niži u slučaju pražnjenja zbog polarizacija uzrokovanih omskim otporima i kinetikom izmjene elektrona.

Naponski profil grafita, međutim, pokazuje kontinuirani porast (punjenje) i pad (pražnjenje). I u ovom slučaju su naponi punjenja viši i naponi pražnjenja niži s porastom struje zbog polarizacije članka.

U oba slučaja struja pražnjenja/punjenja utječe i na kapacitet članka. Što je viša struja pražnjenja, dobiveni kapacitet je manji, tj. manje aktivnog materijala je dostupno za provedbu reakcije. Primjećuje se da kulonske učinkovitosti teže jedinici kod viših struja i da odstupaju

od jedinice samo kod struje od 0,1 mA kod koje je naboj utrošen za početno pražnjenje članka značajno veći od naboja za njegovo punjenje. Takvo odstupanje nije posljedica iznosa struje već efekta prvog ciklusa jer u prvom ciklusu dolazi do nastanka SEI sloja i dosta naboja se utroši upravo na njega. U sljedećim ciklusima punjenja i pražnjenja nastaje ga sve manje pa i kulonska učinkovitost teži jedinici. To je puno više izraženo u grafitnom članku budući da se reakcija na grafitu odvija na potencijalima bliskim nuli što je dovoljno nisko da inicira ubrzani raspad elektrolita.

Usporedba promjene specifičnog kapaciteta za LTO i grafit za četiri različite struje pražnjenja (slika 4.4) pokazuje da izmjereni specifični kapacitet nakon prvog pražnjenja članka iznosi 283 mAh g<sup>-1</sup> za grafit te 150 mAh g<sup>-1</sup> za LTO. Ovako relativno visok specifični kapacitet rezultat je mogućnosti pomicanja grafenskih slojeva čime se oslobađa više mjesta za smještanje litijevih iona. LTO nema ovu mogućnost i ne mijenja svoju strukturu te je stoga njegov specifični kapacitet manji. Ako bi ove vrijednosti uspoređivali s teorijskima, može se primijetiti da su ovi kapaciteti niži u odnosu na njih (372 mAh g<sup>-1</sup> za grafit i 175 mAh g<sup>-1</sup> za LTO). Također, već nakon prvog ciklusa pražnjenja vidljiv je ireverzibilan gubitak specifičnog kapaciteta i to posebno kod grafita dok je kod LTO taj gubitak mnogo manji (možemo ga pripisati polarizaciji). Kapacitet grafitove elektrode je pao na 66 mAh g<sup>-1</sup>, a LTO elektrode na 124 mAh g<sup>-1</sup>. Isto vrijedi i za četiri ciklusa punjenja (slika 4.5) gdje je velika promjena specifičnog kapaciteta između prva dva ciklusa, a pad se nastavlja i u preostala dva, dok LTO i ovdje pokazuje stabilnost.

Ovo je, barem za grafit, očekivano jer je dokazano da već nakon prvog cikliranja dolazi do stvaranja SEI sloja između grafitne elektrode i elektrolita. To je zbog toga što se interkalacija litijevih kationa u grafit, kao što se moglo vidjeti na CV (slika 4.1), događa između  $E = 0,25$  V i  $E = 0,01$  V što je znatno ispod elektrokemijske stabilnosti organskih otapala (EC i DEC) koja se koriste u elektrolitu. Oni se razgrađuju pri oko  $E = 0,8$  V. Posljedica tako niskog radnog potencijala je kontinuirano razgrađivanje elektrolita na površini „litiranog“ grafita. S druge strane, dolazi do kointerkalacije Li<sup>+</sup> kationa i njegove solvacijske ljuske i sve to rezultira kontinuiranim ljuškanjem slojeva grafena. Ovo sve traje i po nekoliko ciklusa i rezultira stvaranjem čvrstofaznog sloja čestica (SEI) odgovarajućih organskih i anorganskih produkata raspadanja na grafitnoj površini, praćeno ireverzibilnim gubitkom kapaciteta. Ovaj sloj sprječava izravan kontakt čestica grafita i elektrolita te tako kinetički potiskuje kontinuiranu razgradnju elektrolita i inhibira kointerkalaciju otapala, dok omogućuje prolaz litijevih kationa [30].

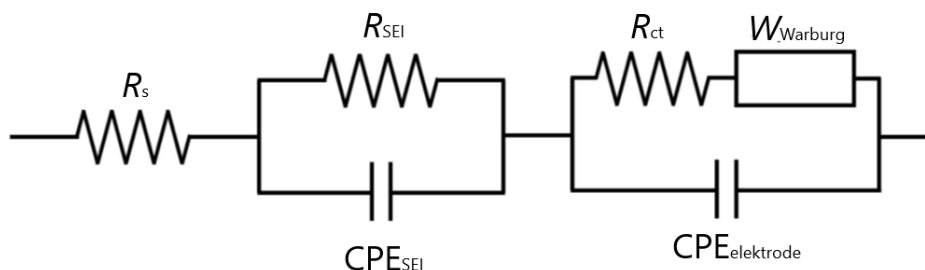
### Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija se provodila kako bi dobili detaljan uvid u elektrokemijske procese galvanskog članka i odredili stanje elektroda i međufaznih površina. Cilj je bio vidjeti do kakvih promjena dolazi nakon jednog ciklusa CV. Snimanje spektara se odvijalo u rasponu frekvencija od 200 kHz do 100 mHz pri potencijalu otvorenog kruga za LTO (OCV = 2,85 V) i grafit (OCV = 3 V).

Da bi se uspješno očitani EIS spektri potrebno je odrediti elemente električnog kruga koji doprinose impedanciji. Ako gledamo cijeli članak, onda postoji mnogo varijabli koje doprinose impedanciji. Zato je potrebno njihov broj što je više moguće smanjiti kako bi analiza bila jednostavnija. EIS spektar galvanskih članaka obuhvaća impedancije obje elektrode i elektrolita. U slučaju kad je jedna elektroda metalni litij čija reakcija je mehanistički jednostavna i ima vrlo veliku kinetiku izmjene naboja, kao što je to bilo u našem slučaju, najveći udio impedancije se odnosi na impedanciju koja se javlja na interkalacijskoj elektrodi što je u našem slučaju bila radna elektroda. Stoga litijska elektroda kao protuelektroda ima neznatan utjecaj na spektar i time se cijela jedna polovica članka može zanemariti. Također, kapacitivni efekt separatora je minimalan u odnosu na ostale komponente te se  $C_{sep}$  uklanja iz modela električnog kruga. Otpori elektrode ( $R_{elektrode}$ ), elektrolita ( $R_{elektrolit}$ ) i separatora ( $R_{sep}$ ) mogu se zajedno gledati kao unutarnji otpor ( $R_s$ ) [32].

U slučaju litij ionskog galvanskog članka, koriste se dodatni elementi poput elementa konstantne faze (CPE) i Warburgove impedancije ( $W$ ) koji opisuju karakteristike neidealnog kondenzatora odnosno difuzije litijevih iona. Naime, između elektrode i elektrolita postoji električni dvosloj koji ima kapacitivna svojstva. Međutim, njegove karakteristike su daleko od karakteristika idealnog kondenzatora. Neka objašnjenja pripisuju takvo neidealno ponašanje hrapavosti površine i nejednolikoj distribuciji naboja. Warburgova impedancija se koristi za opisivanje impedancije nastale zbog procesa difuzije litija. Ona se očituje nastankom linearnog dijela nakon polukruga pod kutom od  $45^\circ$  ( $90^\circ$  za kondenzator) u području niskih frekvencija. Impedanciji još doprinose prijenos naboja ( $R_{ct}$ ) i SEI kao sloj između elektrode i elektrolita ( $R_{SEI}$ ) te njihovi kapacitivni dijelovi ( $CPE_{elektrode}$  i  $CPE_{SEI}$ ).

Kada se to sve uzme u obzir dobije se model ekvivalentnog električnog kruga za polučlanak s radnom elektrodom u litij ionskim galvanskim člancima (slika 5.1).



**Slika 5.1.** Model ekvivalentnog električnog kruga za polučlanak s radnom elektrodom u litij ionskim galvanskim člancima

Unutarnji otpor se određuje na realnoj osi, kod visokih frekvencija, gledajući od početka osi do početka polukruga. EIS spektar za LTO (slika 4.6) pokazuje da je taj otpor  $R_s = 12 \Omega$  i prije i poslije CV što znači da struktura granice faza ostaje ista. Grafit (slika 4.7) ima nešto veći početni otpor  $R_s = 16 \Omega$  koji se nakon CV smanjuje na  $R_s = 14 \Omega$  što upućuje na smanjenje otpora elektrolita.

Kod srednjih frekvencija, dijаметar polukruga na realnoj osi predstavlja polarizacijski otpor koji kod LTO iznosi  $R_{ct} = 72 \Omega$ , a za grafit je on puno manji i iznosi  $R_{ct} = 5 \Omega$ . Iz toga možemo zaključiti da je kinetika elektrokemijske reakcije grafita brža od LTO. No, ne može se isključiti ni mogućnost da je SEI sloj postojao i prije CV pa ti otpori uključuju i utjecaj SEI sloja. Nakon CV se na oba spektra vidi povećanje polukruga odnosno tih otpora. Na LTO elektrodi je pretpostavka da se povećava polarizacijski otpor što je vjerojatno posljedica zaostalih litijevih iona u strukturi elektrode, dok je kod grafitne elektrode to najvećim dijelom utjecaj nastanka SEI sloja otpora  $R_{SEI} = 10 \Omega$ , a manjim dijelom zbog polarizacijskog otpora.

Pri niskim frekvencijama može se odrediti Warburgova impedancija. LTO EIS spektar na početku pokazuje difuziju (kut od  $45^\circ$ ), no onda zaokreće i taj kut je sve veći što upućuje da postoji i kapacitivni dio. Nakon CV linearni dio nestaje i pojavljuje se novi polukrug. Sada više nema difuzije kao na početku, odnosno litij više ne mora difundirati jer je zaostao u elektrodnom materijalu. Kako materijal više nije isti, elektrodu nije bilo moguće vratiti na potencijal otvorenog kruga,  $OCV = 2,85 \text{ V}$ . Grafitovi spektri se ne razlikuju u toj mjeri. Kut linearnog dijela je veći prije CV nego poslije što znači da se kapacitivni dio gubi nakon jednog ciklusa.

### Istovremeno testiranje pozitivne i negativne elektrode

Istovremeno testiranje pozitivne i negativne elektrode provedeno je u tro-elektrodnom sustavu u člancima s litijevom referentnom elektrodom. U tu svrhu korištena je EI-Cell ćelija. Slično kao i testiranju dugmastih članaka opisanih u gornjim odlomcima, i u ovom slučaju testiranja su provedena na četiri različite struje uz istovremeno praćenje potencijala radne (LTO ili grafit) i litijeve protuelektrode.

Pad napona radnih elektroda prikazan je na slikama 4.8 i 4.9. Ponašanje radnih elektroda (LTO i grafit) je slično kao i u slučaju testiranja dugmastih članaka što znači da elektrokemijsko ponašanje članka je najvećim dijelom određeno ponašanjem radne elektrode. Sva objašnjenja koja su opisana u poglavlju *Naponski profili i specifični kapaciteti* vrijede i ovdje. Grafit ponovo pokazuje smanjenje naponskih profila zbog nastanka SEI sloja, dok se i kod LTO javlja manje smanjenje.

Ponašanje litijeve protuelektrode (slika 4.10) je očekivano jer je elektrokemijska reakcija na metalnom litiju dovoljno brza da ne uzrokuje polarizaciju elektrode pa se i potencijal litijeve elektrode za vrijeme punjenja i pražnjenja kreće oko 0 V. Mjestimično se javljaju nagli skokovi struje u trenucima kad dolazi do promjene polariteta struje a to je posljedica nabijanja i izbijanja elektrokemijskog dvosloja.

Ukupni napon prikazan je na slikama 4.11 i 4.12 kao razlika potencijala radnih elektroda (LTO i grafit) i litijevih protuelektroda kroz ta četiri ciklusa. Ovdje se dobro može uočiti pad napona zbog polarizacije kod LTO, dok je grafit standardno gubio kapacitet zbog nastanka SEI sloja.

Mjerio se i specifični kapacitet (slike 4.13 i 4.14) kao i kod dvo-elektrodnog sustava i ovdje je došlo do pada zbog istih razloga. Vrijednosti specifičnih kapaciteta ne razlikuju se previše od vrijednosti za dugmaste članke.

### Dinamičko raspršenje svjetlosti (DLS)

Veličina čestica aktivnog materijala na elektrodi je bitna zbog procesa litijacije odnosno delitijacije koji ovisi o intersticijskim vakancijama u samome materijalu. LTO (slika 4.15) pokazao je uniformnu veličinu čestica (sa srednjim promjerom oko  $d = 770$  nm). Nema velikih odstupanja ni za grafit (slika 4.16) iako čestice nisu tako uniformne kao kod LTO-a. Dobiveni su vrhovi na promjerima od  $d = 420$  nm i  $d = 570$  nm što pokazuje da su grafitne čestice manje

od LTO čestica. Što su veće čestice, manja je početna krivulja pražnjenja i specifični kapacitet [33]. Može se reći da je to jedan od doprinosa prethodnim rezultatima.

Kada volumen i broj imaju iste vrhove radi se o uniformnoj veličini čestica. To se može reći da je slučaj kod LTO, dok kod grafita imamo na  $d = 60$  nm velik broj čestica malog volumena, a na  $d = 570$  nm mali broj čestica velikog volumena koje se onda vide na grafu distribucije po volumenu, a ne u broju. Sve u svemu, možemo reći da su uzorci su poprilično homogeni (pogotovo LTO) što se tiče veličine čestica i nema većih odstupanja.

## 6. ZAKLJUČAK

Korištene elektrokemijske tehnike dale su korisne informacije o svojstvima grafita i litijevog titanata kao interkalirajućim anodnim materijalima.

Sastavljeni galvanski članci su se praznili/punili konstantnim strujama koje su se povećavale nakon svakog ciklusa. Naponski profili LTO elektrode pokazali su relativnu stabilnost sve dok se materijal u potpunosti nije potrošio, dok je grafit pokazao kontinuirani porast (punjenje) i pad (pražnjenje). U oba slučaja struja pražnjenja/punjenja utjecala je i na kapacitet članka. Što je viša struja pražnjenja, manje je aktivnog materijala dostupno za provedbu reakcije i kapacitet je manji. Kulonske učinkovitosti oba materijala teže jedinici, osim kod najmanje struje gdje CE od LTO iznosi 0,9668. Kod grafita se može pretpostaviti još manja kulonska učinkovitost zbog nastanka SEI sloja što se manifestira velikim padom specifičnog kapaciteta nakon prvog pražnjenja.

Nizak radni potencijal grafita ( $\sim 0,1$  V) potiče sporedne reakcije kao što je razgradnja elektrolita pri čemu nastaje SEI sloj koji je koristan jer štiti elektrodu, ali zbog kojega se gubi dio specifičnog kapaciteta prilikom punjenja i pražnjenja što se najviše moglo uočiti nakon prvog ciklusa. Proces redukcije litijevih iona i interkalacije u grafit nije brz kao kod LTO jer se litijacija odvija u stupnjevima uz nastajanje različitih interkalacijskih struktura pri čemu se grafit mora strukturno reorganizirati. Za razliku od grafita, kristalna struktura LTO je dimenzijski stabilna prilikom punjenja i pražnjenja što za primjenu ovog materijala u litij ionskim baterijama ima veliku praktičnu važnost jer omogućava smanjenje mehaničkog naprezanja elektrode što produljuje životni vijek takvih članaka. S druge strane, visok radni potencijal od 1,55 V također znači da će otprilike za tu vrijednost ukupni napon baterije s LTO anodom biti manji u odnosu na baterije s anodom od grafita i posljedično tome imat će značajno manji sadržaj energije. Pozitivniji potencijal LTO elektrode omogućuje brzo punjenje i smanjuje udio sporednih reakcija koje uzrokuju nastanak SEI sloja što također produljuje životni vijek ovakvim elektrodama i povećava im sigurnost.

EIS spektri su potvrdili nastajanje SEI sloja kod grafita i povećanje otpora polarizacije kod LTO-a što je posljedica zaostalih litijevih iona u strukturi elektrode. Time prestaje difuzija nakon jednog ciklusa što se također moglo iščitati iz spektra za LTO. DLS je pokazao da su čestice oba materijala pretežno uniformne (nešto više kod LTO). Grafitne čestice su manje od LTO čestica, što je jedan od razloga zašto je početna krivulja pražnjenja i specifični kapacitet grafita veći od LTO.

## 7. POPIS SIMBOLA I KRATICA

### SIMBOLI

$v$  - brzina promjene potencijala [ $V s^{-1}$ ]

$\omega$  – kutna frekvencija [ $rad s^{-1}$ ]

$\Theta$  – fazni kut pomaka [ $^{\circ}$ ]

$C$  – kapacitet [F]

$C_{DL}$  – kapacitet električnog dvosloja [F]

$d$  – promjer čestice [nm]

$E$  – napon [V]

$E_{ce}$  – napon protuelektrode [V]

$E_{kon}$  – konačni napon cikličke voltametrije [V]

$E_{pa}$  – potencijal anodnog vrha [V]

$E_{pc}$  – potencijal katodnog vrha [V]

$E_{poč}$  – početni napon cikličke voltametrije [V]

$E_{we}$  – potencijal radne elektrode [V]

$f$  – frekvencija [Hz]

$I$  – jakost struje [A]

$I'$  – realna komponenta jakosti struje [A]

$I''$  – imaginarna komponenta jakosti struje [A]

$I_{pa}$  – struja anodnog vrha [A]

$I_{pc}$  – struja katodnog vrha [A]

$m$  – masa materijala [g]

$M$  – molarna masa materijala [ $g mol^{-1}$ ]

$R$  – otpor [ $\Omega$ ]

$R_{ct}$  – otpor prijenosu naboja [ $\Omega$ ]

$R_s$  – unutarnji otpor [ $\Omega$ ]

$R_{SEI}$  – otpor SEI sloja [ $\Omega$ ]

$W$  – Warburgova impedancija [ $\Omega$ ]

$Z$  – impedancija [ $\Omega$ ]

$Z'$  – realna komponenta impedancije [ $\Omega$ ]



$Z''$  – imaginarna komponenta impedancije [ $\Omega$ ]

$z$  – broj prenesenih elektrona

### **KRATICE**

ac – izmjenična struja

CV – ciklička voltometrija

dc – istosmjerna struja

DEC – dietil karbonat

DLS – dinamičko raspršenje svjetlosti

DMC – dimetil karbonat

EC – etilen karbonata

EIS – elektrokemijska impedancijska spektroskopija

LTO – litijev titanat ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ )

NMP – *N*-metil-2-pirolidon

OCV – potencijal otvorenog kruga

PE – polietilen

PP – polipropilen

PVDF – poli(viniliden-fluorid)

SEI – pasivni sloj na granici faza elektroda/elektrolit (engl. *solid electrolyte interphase*)

## 8. LITERATURA

- [1] Choi, N., Yao, Y., Cui, Y., Cho, J., One dimensional Si/Sn - based nanowires and nanotubes for lithium-ion energy storage materials, *J. Mater. Chem.*, 21 (2011) 9825–9840.
- [2] <https://www.nobelprize.org/uploads/2019/10/advanced-chemistryprize2019.pdf> (pristup 11. rujna 2023.).
- [3] Gandi, S., Parne, S., Edla, D., Electrochemical energy storage systems and devices, Multi Spectrum Publications, Kanyakumari, 2021., str 2.
- [4] Lai, S.Y., Cavallo, C., Abdelhamid, M. E., Lou, F., Kuposov, A.Y., Advanced and Emerging Negative Electrodes for Li-Ion Capacitors: Pragmatism vs. Performance, *Energies*, 14 (2021) 3010.
- [5] Meng, C., Gall, O. Z., Irazoqui, P. P., A flexible super-capacitive solid-state power supply for miniature implantable medical devices, *Biomed. Microdevices*, 15 (2013) 973–983.
- [6] Salah, R., All about the electrochemical cell and its different types, u: Electrochemical Cells, Galvanic Cell, and Fuel Cells, 2020, str. 1-25.
- [7] Stephe, A., A Comprehensive Guide to Primary and Secondary Batteries, *Res. Rev. J. Pure Appl. Phys.*, 11 (2023) 45-46.
- [8] Deng, D., Kim, M. G., Lee, J. Y., Cho, J., Green energy storage materials: Nanostructured TiO<sub>2</sub> and Sn-based anodes for lithium-ion batteries, *Energ. Environ. Sci.*, 2 (2009) 818–837.
- [9] Nordh, T., Lithium titanate as anode material in lithiumion batteries - A surface study, Uppsala University, 2015.
- [10] Chung, S. Y., Bloking, J. T., Chiang, Y. M., Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes, *Nat. Mater.*, 1 (2002) 123–128.
- [11] Megahed, S., Scrosati, B., 1994. Lithium-ion rechargeable batteries, *J. Power Sources* 51 (1994) 79–104.
- [12] Deng, D., Lee, J. Y., Meso-oblate Spheroids of Thermal-Stabile Linker-Free Aggregates with Size-Tunable Subunits for Reversible Lithium Storage, *ACS Appl. Mat. Interfac.*, 6 (2013) 1173–1179.
- [13] Inoue, H., International Meeting on Lithium Batteries abstr #228, Biarritz, Francuska, 2006.

- [14] An, S. J., Li, J., Daniel, C., Mohanty, D., Nagpure, S., Wood III, D. L., The state of understanding of the lithium-ion-battery graphite solid electrolyte interphase (SEI) and its relationship to formation cycling, *Carbon*, 105 (2016) 52 – 76.
- [15] Winter, M., Besenhard, J. O., Spahr, M. E., Novak, P., Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries, *Adv. Mater.*, 10 (1998) 725–763.
- [16] Bonino, F., Brutti, S., Reale, P., Scrosati, B., Gherghel, L., Wu, J., et al., A disordered carbon as a novel anode material in lithium-ion cells, *Adv. Mater.*, 17 (2005) 743–746.
- [17] Krajewski, M., Hamankiewicz, B., Michalska, M., Andrzejczuk, M., Lipinskac, L., Czerwinski, A., Electrochemical properties of lithium–titanium oxide, modified with Ag–Cu particles, as a negative electrode for lithium-ion batteries, *RSC Adv.*, 7 (2017) 52151-5216.
- [18] Sorensen, E. M, Barry, S. J., Jung, H. K., et al., Three-dimensional ordered macroporous  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ : effect of wall structure on electrochemical properties, *Chem. Mater.*, 18(2) (2006) 482–489.
- [19] Yang, L., Xiao, A., Lucht, B. L., Investigation of solvation in lithium ion battery electrolytes by NMR spectroscopy, *J. Mol. Liq.*, 154 (2010) 131–133.
- [20] Xu, K., Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries, *Chem. Rev.*, 104 (2004) 4303–4418.
- [21] Zhang, S. S., A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries, *J. Power Sources*, 164 (2007) 351–364.
- [22] Bard, A. J., Faulkner, L. R., *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* 2<sup>nd</sup> ed, John Wiley & Sons, New York, 2001.
- [23] [https://shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603/88264/10/10\\_chapter%201.pdf](https://shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603/88264/10/10_chapter%201.pdf) (pristup 5. siječnja 2024.).
- [24] Abdul-Zehra, H., Lecture No. 14: Battery Performance, University of Babylon, 2012., str. 1-17.
- [25] Magdić, K., Horvat-Radošević, V., Uloga elektrokemijske impedancijske spektroskopije u karakterizaciji elektroda i uređaja za pretvorbu i skladištenje energije, *Kem. Ind.*, 62(3-4) (2013) 81-91.

- [26] Petrović, Ž., Vježba 4., Elektrokemijska impedancijska spektroskopija, Zavod za elektrokemiju, FKIT (2015).
- [27] Canales, C. P., Electrochemical Impedance Spectroscopy and Its Applications, u: Thangadurai, T. D., Manjubaashini, N., Sabu, T., Maria, H. J., Nanostructured Materials, London, 2021., str. 1-21.
- [28] Katić, J., Petrić, V., Kraljić Roković, M., Skripta za kolegij Stručna praksa, Vježbalište Zavoda za elektrokemiju, FKIT, 2021., str. 19-30.
- [29] <https://www.research.colostate.edu/wp-content/uploads/2018/11/dls-30min-explanation.pdf> (pristup 5. siječnja 2024.).
- [30] Asenbauer, J., Eisenmann, T., Kuenzel, M., Kazzazi, A., Chen, Z., Bresser, D., The success story of graphite as a lithium-ion anode material – fundamentals, remaining challenges, and recent developments including silicon (oxide) composites, *Sustainable Energy Fuels*, 4 (2020) 5387-5416.
- [31] Ding, N., Prasad, K., Lie, T. T., The potential  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  battery products applications for New Zealand electric buses, 24th International Conference on Mechatronics and Machine Vision in Practice, 2017., str. 1-7
- [32] Choi, W., Shin, H., Kim, J., Choi, J., Yoon, W., Modeling and Applications of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) for Lithium-ion Batteries, *J. Electrochem. Sci. Technol.*, 11(1) (2020) 1-13.
- [33] Bläubaum, L., Röder, F., Nowak, C., Chan, H. S., Kwade, A., Krewer, U., Impact of Particle Size Distribution on Performance of Lithium-Ion Batteries, *ChemElectroChem*, 7 (2020) 4755.

