

# Sinteza i karakterizacija nanostrukturiranih silicijskih anoda za Li-ion članke

---

**Raić, Matea**

**Doctoral thesis / Doktorski rad**

**2022**

*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:149:713190>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-10-02**



*Repository / Repozitorij:*

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





Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Matea Raić

**SINTEZA I KARAKTERIZACIJA  
NANOSTRUKTURIRANIH SILICIJSKIH ANODA ZA  
LI-IONSKE ČLANKE**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Kandidatkinja Matea Raić

predala je dana: 25. listopada 2022. doktorski rad izrađen pod mentorstvom dr. sc. Mile Ivande, znan. savjetnik u trajnom zvanju, Institut Ruđer Bošković, Zagreb i izv. prof. dr. sc. Vilka Mandića, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije.

Povjerenstvo za ocjenu doktorskog rada u sastavu:

prof. dr. sc. Zoran Mandić, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu

prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu

dr. sc. Damir Kralj, znan. savjetnik u trajnom zvanju, Institut Ruđer Bošković, Zagreb

pozitivno je ocijenilo doktorski rad doktorandice Matee Raić, a Fakultetsko vijeće Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu na sjednici održanoj dana 21. studenoga 2022. prihvatilo je ocjenu i odobrilo obranu doktorskog rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Obrana doktorskog rada održana je dana 6. prosinca 2022.

D e k a n

prof. dr. sc. Ante Jukić



Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

MATEA RAIĆ

**SINTEZA I KARAKTERIZACIJA  
NANOSTRUKTURIRANIH SILICIJSKIH ANODA ZA  
Li-ION ČLANKE**

DOKTORSKI RAD

Mentori:

izv. prof. dr. sc. Vilko Mandić

dr. sc. Mile Ivanda, znanstveni savjetnik u trajnom zvanju

Zagreb, 2022.





University of Zagreb

FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY

Matea Raić

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF  
NANOSTRUCTURED SILICON ANODES FOR  
Li-ION CELLS**

DOCTORAL THESIS

Supervisors:

Dr. Vilko Mandić, Associate professor  
Dr. Mile Ivanda, Senior research associate

Zagreb, 2022.

## Bibliografska stranica

- Bibliografski podaci: UDK: 544.6.076.324.2:546.28:544.643:546.34-128.4(043.3)
- Znanstveno područje: prirodne znanosti
- Znanstveno polje: kemija
- Znanstvena grana: primijenjena kemija
- Institucija: Institut Ruđer Bošković, Zavod za fiziku materijala, Laboratorij za molekulsku fiziku i sinteze novih materijala
- Voditelj rada: izv. prof. dr. sc. Vilko Mandić, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu; dr. sc. Mile Ivanda, znanstveni savjetnik u trajnom zvanju, Institut Ruđer Bošković
- Broj stranica: 137
- Broj slika: 74
- Broj tablica: 16
- Broj literaturnih referenci: 205
- Datum obrane: 6. prosinca 2022.
- Sastav povjerenstva za obranu:
  - prof. dr. sc. Zoran Mandić, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu
  - izv. prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu
  - dr. sc. Damir Kralj, znan. savj., Institut Ruđer Bošković, Zagreb
    - Zamjena: dr. sc. Dijana Jadreško, znan. sur., Institut Ruđer Bošković, Zagreb
- Rad je pohranjen u:
  - Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb i Knjižnici Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Marulićev trg 20.

*Zahvaljujem mentoru dr. sc. Mili Ivandi na predloženoj temi, savjetima i pomoći u izradi doktorske disertacije.*

*Hvala dr. sc. Krešimiru Kvasteku na strpljenju, savjetima i idejama kojima bi uvijek uspjeli rješavati naizgled nerješive probleme. Hvala što me naučio da znanost nije posao, nego način života i razmišljanja...*

*Hvala mojim kolegama iz laboratorija, dr. sc. Lari Mikac, dr. sc. Marijanu Gotiću i ostalima na pomoći, savjetima i ugodnoj radnoj atmosferi.*

*Hvala kolegama sa Zavoda za elektrokemiju na susretljivosti i pomoći u eksperimentalnom radu.*

*Hvala mojim prijateljima ruđerovcima, ekipi s "Jutarnje prozivke" i mom prijatelju "Jokerzovi" na veselim i nasmijanim trenucima bez kojih bi sve bilo puno teže.*

*Na posljetku, veliko hvala mojoj obitelji i Hrvoju na.... svemu!  
(#HrvojeIzdrži)*

Tema rada prihvaćena je na sjednici Fakultetskog vijeća Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, održanoj 25. siječnja 2021., te odobrena na sjednici Senata Sveučilišta u Zagrebu održanoj 21. rujna 2021. u 352. akademskoj godini (2020./2021.)

## Sadržaj

<b>SAŽETAK.....</b>	<b>XI</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>XII</b>
<b>§ 1. UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>§ 2. LITERATURNI PREGLED.....</b>	<b>4</b>
<b>2.1. Galvanski članci .....</b>	<b>4</b>
2.1.1. Terminologija galvanskih članaka.....	5
2.1.2. Galvanski članci kroz povijest .....	6
<b>2.2. Litij-ionski galvanski članci .....</b>	<b>9</b>
2.2.1. Princip rada Li-ion galvanskog članka.....	11
2.2.2. Komponente Li-ion galvanskih članaka.....	12
<b>2.3. Silicij kao anodni materijal .....</b>	<b>18</b>
2.3.1. Razvoj silicijevih anoda .....	19
2.3.1.1. Preliminarna istraživanja silicijevih anoda između 1990. i 2000. godine.....	19
2.3.1.2. Razvoj silicijevih anoda između 2001. i 2005. godine .....	19
2.3.1.3. Razvoj silicijevih anoda između 2006. i 2010. godine .....	20
2.3.1.4. Razvoj silicijevih anoda između 2011. i 2015. godine .....	21
2.3.1.5. Razvoj silicijevih anoda od 2016. godine do danas .....	23
2.3.2. Mehanizam punjenja i pražnjenja silicijeve anode.....	24
<b>2.4. Metode dobivanja nanostrukturiranog Si .....</b>	<b>25</b>
2.4.1. Kemijsko jetkanje .....	26
2.4.2. Mehanokemijski tretman.....	27
2.4.3. Termička redukcija magnezijem .....	28
<b>2.5. Metode karakterizacije anodnih materijala .....</b>	<b>31</b>

---

2.5.1. Morfološka i strukturna karakterizacija .....	31
2.5.1.1. Elektronska mikroskopija .....	31
2.5.1.2. Spektroskopske metode .....	32
2.5.1.3. Rendgenska difrakcija .....	33
2.5.1.4. Određivanje specifične površine .....	34
2.5.2. Elektrokemijska karakterizacija.....	34
2.5.2.1. Ciklička voltometrija .....	35
2.5.2.2. CV u karakterizaciji anodnih materijala.....	37
2.5.2.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija.....	38
2.5.2.4. EIS u karakterizaciji anodnih materijala .....	40
2.5.2.5. Kronoamperometrija .....	42
2.5.2.6. Galvanostatsko pražnjenje i punjenje .....	43
2.5.3. Određivanje električne provodnosti.....	44
<b>§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>45</b>
<b>3.1. Sinteza aktivnog materijala.....</b>	<b>45</b>
3.1.1. Popis kemikalija korištenih za sintezu .....	45
3.1.2. Mehanokemijski tretman.....	46
3.1.3. Metal-potpomognuto kemijsko jetkanje .....	46
3.1.4. Termička redukcija magnezijem .....	48
3.1.4.1. Sinteza čestica SiO <sub>2</sub> .....	48
3.1.4.2. Termička redukcija magnezijem.....	48
3.1.4.3. Depozicija srebra na uzorak HCSi.....	50
<b>3.2. Priprema elektrodnog materijala .....</b>	<b>51</b>
3.2.1. Popis kemikalija korištenih za pripremu elektrodnog materijala .....	51
3.2.2. Priprema elektrodne paste .....	51
<b>3.3. Priprema elektroda .....</b>	<b>52</b>
<b>3.4. Slaganje galvanskih članaka .....</b>	<b>53</b>
<b>3.5. Metode karakterizacije.....</b>	<b>55</b>
3.5.1. Karakterizacija aktivnog materijala .....	55

---

3.5.1.1. Elektronska mikroskopija .....	55
3.5.1.2. Rendgenska difrakcija .....	56
3.5.1.3. Spektroskopske metode .....	56
3.5.1.4. Određivanje specifične površine .....	58
3.5.1.5. Određivanje električne provodnosti .....	59
3.5.2. Testiranje galvanskih članaka .....	59
3.5.2.1. Ciklička voltometrija .....	60
3.5.2.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija .....	60
3.5.2.2.1. Analiza impedancijskih spektara .....	61
<b>§ 4. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>	<b>63</b>
<b>4.1. Analiza uzoraka S1, S2 i S3 .....</b>	<b>63</b>
4.1.1. Morfološka analiza .....	64
4.1.2. Strukturna analiza .....	68
4.1.3. Elektrokemijska analiza .....	76
<b>4.2. Analiza uzoraka HCSi1, HCSi2 i HCSi10 .....</b>	<b>80</b>
4.2.1. Morfološka analiza .....	80
4.2.1.1. Karakterizacija SEM mikroskopijom .....	80
4.2.1.2. Karakterizacija TEM mikroskopijom .....	83
4.2.2. Strukturna analiza .....	84
4.2.2.1. Karakterizacija uzoraka porozimetrijom .....	84
4.2.2.2. Karakterizacija uzoraka Ramanovom spektroskopijom .....	85
4.2.2.3. Karakterizacija uzoraka rendgenskom difrakcijom praha .....	86
4.2.2.4. Određivanje električne provodnosti uzoraka .....	87
4.2.3. Elektrokemijska analiza .....	89
4.2.3.1. Elektrokemijsko testiranje i usporedba članaka HCSi, HCSi2 i HCSi10 .....	89
4.2.3.2. Analiza mehanizma legiranja Li u HCSi10 .....	91
<b>4.3. Optimiranje debljine elektrode .....</b>	<b>97</b>
4.3.1. Morfološka analiza .....	97
4.3.2. Elektrokemijska analiza .....	100

---

4.4. Utjecaj dodatka elektrolitu.....	110
4.5. <i>In situ</i> Ramanova spektroskopija .....	116
§ 5. ZAKLJUČAK .....	121
§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA.....	126
§ 7. LITERATURNI IZVORI.....	128
§ 8. ŽIVOTOPIS .....	138



## SAŽETAK

### SINTEZA I KARAKTERIZACIJA SILICIJSKIH ANODA ZA Li-IONSKE ČLANKE

Matea Raić

Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, Zagreb, Hrvatska

Li-ionski galvanski članak je složen sustav pretvorbe i pohrane energije i kao takav predmet je mnogih istraživanja s ciljem upoznavanja mehanizma litijacije i unaprijeđenja elektrokemijskih značajki. U ovom radu istraživani su anodni materijali na bazi silicija za primjenu u Li-ionskim galvanskim člancima. Sintetizirani nanostrukturirani materijali karakterizirani su morfološki i strukturno. Isti materijali ispitani su kao elektrodni materijali za Li-ionske galvanske članke testirane u obliku dvoelektrodne ćelije posebno dizajnirane i izrađene u Laboratoriju za molekulsku fiziku i sinteze novih materijala. Uzorak „saćastog“ poroznog silicija dodatno unaprijeđenog srebrovim nanočesticama pokazao je superiorna elektrokemijska svojstva visokog kapaciteta od  $3333 \text{ mAh g}^{-1}$  pri  $0,067 \text{ A g}^{-1}$  i  $2400 \text{ mAh g}^{-1}$  pri  $0,2 \text{ A g}^{-1}$ . U svrhu optimiranja pripravljene su elektrode u tri različite debljine: 20, 40 i 60  $\mu\text{m}$ . Metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) detaljno je ispitan mehanizam vezanja  $\text{Li}^+$  iona kojom se pokazalo da je u slučaju tanjih slojeva interkalacija olakšana. Nadalje, kako bi se povećao broj ciklusa punjenja i pražnjenja, elektrolit je unaprijeđen dodatkom fluoretilen karbonata (FEC) čime je postignuto da nakon 60 ciklusa inicijalni kapacitet padne na 50 % vrijednosti, dok bez dodatka elektrolitu kapacitet već nakon 10 ciklusa padne na 20 % inicijalnog kapaciteta. *In situ* Ramanovom spektroskopijom praćen je proces litijacije u ovisnosti o potencijalu i vremenu čime je potvrđena promjena u morfologiji kristalnog silicija kao i stvaranje krute elektrolitne faze (SEI). Ovaj rad daje detaljan pregled cijelog procesa od pripreme do testiranja materijala galvanskih članaka i umnogome pridonosi razumijevanju mehanizama vezanja i otpuštanja litijevih iona u strukturu poroznog silicija.

Ključne riječi: Li-ionski galvanski članci / litijacija / optimiranje elektrode / porozni silicij / silicijeve anode

## ABSTRACT

### SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SILICON ANODES FOR Li-ION CELLS

Matea Raić

Ruder Bošković Institute, Bijenička cesta 54, Zagreb, Croatia

The lithium-ion (Li-ion) cell is a complex energy conversion and storage system that has been the subject of many studies investigating the lithiation mechanism and improving its electrochemical properties. In this work, silicon-based anode materials were investigated for use in Li-ion cells. Prepared electrodes were tested as electrode materials for Li-ion cells in the form of two-electrode cell specially designed and made in our laboratory. A sample of “honeycomb” porous silicon, enhanced with silver nanoparticles, showed excellent electrochemical properties with a capacity of 3333 mAh g<sup>-1</sup> at 0.067 A g<sup>-1</sup> and 2400 mAh g<sup>-1</sup> at 0.2 A g<sup>-1</sup>. To optimize the electrodes, we prepared three different electrode thicknesses: 20, 40 and 60 μm. Using electrochemical impedance spectroscopy (EIS), we investigated the intercalation mechanism of Li<sup>+</sup> ions in detail and found that diffusion is facilitated for thinner films. To increase the number of charge and discharge cycles, we improved the electrolyte by adding fluoroethylene carbonate (FEC), which resulted in the capacity fading to 50 % of the initial capacity after 60 cycles, while without the addition of FEC the capacity dropped to 20 % of the initial capacity after 10 cycles. Using *in situ* Raman spectroscopy, we studied the evolution lithiation as a function of potential and time, which confirmed the change in morphology of the crystalline silicon and formation of a solid electrolyte phase (SEI). This work provides a detailed overview of the entire process from preparation to testing of galvanic cell materials and contributes significantly to the understanding of the mechanisms of alloying and dealloying lithium ions into the structure of porous silicon.

Keywords: electrode optimization / Li-ion cell / lithiation / porous silicon / silicon anode

## § 1. UVOD

Elektrokemijski spremnici i pretvornici energije najvažniji su dio sustava obnovljivih izvora energije. Galvanski članci, kolokvijalnog naziva baterije, pretvornici su kemijske energije u električnu, a koriste se već više od 100 godina u raznim oblicima. Prvi komercijalni punjivi Li-ionski galvanski članak proizvela je i patentirala tvrtka Sony, 1991. Li-ionski galvanski članci revolucionalizirali su prijenosne elektroničke uređaje u posljednjim dvama desetljećima. Tehnološki napredak i pad cijena baterija, prije svega zbog elektrifikacije vozila, čine baterijske spremnike sve prihvatljivijim rješenjem za pružanje usluge regulacije elektroenergetskog sustava.

Svrha ove disertacije jest sintetizirati i karakterizirati nanostrukturirani silicijski anodni materijal za primjenu u Li-ionskim galvanskim člancima te ispitati kinetiku i mehanizam vezanja litijevih iona. Zbog prirode interakcije litija sa silicijem, morfologija, struktura i provodnost nanostrukturiranog silicija, odnosno kompozitnog materijala s većinskim udjelom silicija, znatno utječu na stabilnost, broj punjenja i pražnjenja, te kapacitet Li-ionskoga galvanskog članka. Trenutačno se na tržištu silicij smatra najboljim materijalom za anode u Li-ionskim galvanskim člancima zbog visokog teorijskog kapaciteta ( $4200 \text{ mAh g}^{-1}$ ) koji proizlazi iz mehanizma legiranja, gdje jedan silicijev atom legira čak 4,4  $\text{Li}^+$  iona formirajući  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ . Ako usporedimo grafitnu anodu kapaciteta  $372 \text{ mAh g}^{-1}$ , koja na svakih šest atoma ugljika može vezati jedan atom litija, možemo zaključiti da je kapacitet silicijeve anode deset puta veći. Osim toga, radni napon grafitne anode iznosi  $+0,05 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$ , dok radni napon silicijeve anode iznosi  $+0,4 \text{ V}$  što je u pogledu sigurnosti mnogo pogodnije jer sprječava stvaranje litijevih dendrita koji uzrokuju pojavu kratkog spoja. Dodatna prednost ovog poluvodičkog materijala njegova je neograničena dostupnost stoga bi priprava takvih anoda bila i ekonomski isplativa.

Unatoč prednostima, elektrode na bazi silicija podložne su ekspanziji volumena tijekom ciklusa punjenja i pražnjenja ( $\approx 400\%$ ), čime dolazi do naprezanja materijala, a to na posljetku rezultira lomom elektrodnog materijala i gubitkom električnog kontakta čime je onemogućeno daljnje punjenje i pražnjenje članka. Zbog kontinuiranog punjenja i pražnjenja stvara se kruta

elektrolitna međufaza (eng. *solid electrolyte interphase* – SEI). SEI je zaštitni sloj koji se stvara na negativnoj elektrodi kao rezultat degradacije elektrolita, što uzrokuje pad provodnosti i brzi gubitak kapaciteta.

Stoga, pri pripravi novih anodnih materijala na bazi silicija, osobitu pažnju treba posvetiti stabilnosti njihova volumena i krute elektrolitne faze koja nastaje na površini elektrodnog materijala. Postoje dva načina kako smanjiti nedostatke. Prvi način je kombiniranje silicija s različitim vrstama ugljikovih materijala ili metalnim nanočesticama kako bi se povećala provodnost materijala. Drugi način je dizajniranje nanostrukturiranog silicija čija porozna struktura može kompenzirati ekspanziju volumena silicija tijekom procesa punjenja i pražnjenja, te osigurati veću aktivnu površinu za transport litija. Porozne nanočestice silicija mogu se pripraviti elektrokemijskim i kemijskim jetkanjem, mehaničkim mljevenjem (eng. *planetary ball-milling*) ili redukcijom magnezijem (eng. *magnesiothermic reduction*). Trenutačno se provode opsežna istraživanja vezana uz razvoj nanostrukturiranog silicija u obliku silicijevih nanočestica, silicijevih nanožica i nanocjevčica, nanoploča i 3D poroznih struktura. Većina znanstvenih istraživanja fokusirana je na optimiranje strukture elektrodnog materijala, ponajprije na sintezu nanometrijala, ali i na optimiranje same elektrode.

Naša smo istraživanja, stoga, usmjerili u pripravu nanostrukturiranog silicija, čija porozna struktura omogućuje bolju izmjenu naboja. U prvom dijelu bavili smo se sintezom materijala, pri čemu je posebna pažnja posvećena veličini i poroznosti čestica. Porozna struktura smanjuje put difuzije  $\text{Li}^+$  iona, što rezultira bržom kinetikom izmjene naboja. Također, u literaturi je poznato da je kritična veličina čestica, ispod koje je smanjen efekt pucanja elektrodnog materijala, 150 nm.

Nanostrukturirani silicij sintetiziran je kemijskim jetkanjem, kugličnim mljevenjem i redukcijom mezoporoznog  $\text{SiO}_2$  magnezijevim prahom. Budući da je silicij poluvodički materijal električne provodnosti oko  $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  potrebno je unaprijediti materijal kako bi se povećala provodnost. Zbog toga se u ovom radu aktivni materijal dodatno unaprijedio depozicijom srebrovih nanočestica ( $\text{Ag NČ}$ ) u različitim koncentracijama, pri čemu smo pratiti utjecaj količine  $\text{Ag NČ}$  na provodnost i elektrokemijske značajke materijala.

Nakon morfološke i strukturne karakterizacije, svi sintetizirani materijali ispitani su elektrokemijskim metodama. Elektrokemijska karakterizacija dala nam je detaljan uvid u mehanizam i kinetiku vezanja  $\text{Li}^+$  iona u elektrodu. Metode cikličke voltametrije, elektrokemijske impedancijske spektroskopije te galvanostatsko punjenje i pražnjenje korišteni

su za određivanje kinetike reakcije kapaciteta i stabilnosti. Metoda cikličke voltametrije daje uvid u moguće fazne transformacije, redoks reakcije među elektrodama ili, u slučaju silicijevih anoda, formiranje legura. Galvanostatsko punjenje i pražnjenje je postupak u kojem se konstantnom strujom potiče litijacija i delitijacija i daje informaciju o specifičnom kapacitetu članka te broju ciklusa punjenja i pražnjenja članka. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija neinvazivna je metoda koja može razlučiti različite kinetičke procese, od kojih se litijacija sastoji. Tijekom procesa interkalacije  $\text{Li}^+$  iona u masu silicija, jasno je da postoji nekoliko procesa koji se odvijaju u nizu: migracija  $\text{Li}^+$  iona kroz elektrolit, difuzija iona u otopini do međupovršine, migracija  $\text{Li}^+$  iona kroz površinski film, difuzija kroz pore materijala, i konačno, interkalacija, koja se manifestira kao kapacitivno ponašanje.

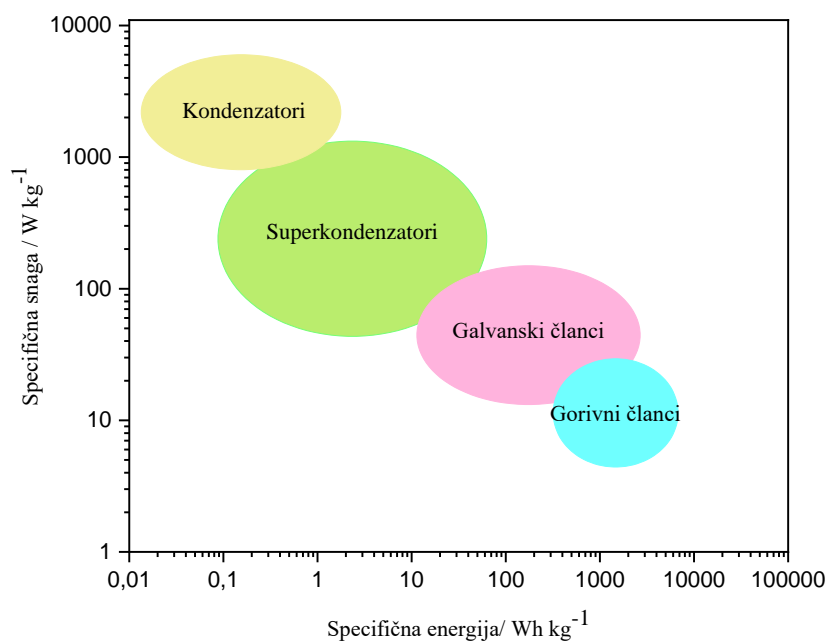
Nakon sinteze materijala, optimirali smo elektrodni materijal istraživanjem utjecaja debljine elektrodnog materijala na difuziju  $\text{Li}^+$  unutar sloja. Pretpostavka jest da deblji slojevi mogu osigurati veću gustoću energije, ali povećanjem debljine sloja otežana je difuzija  $\text{Li}^+$  iona unutar strukture pa se reakcija litijacije događa većinom na površini. Dodatno smo unaprijedili elektrolit dodatkom koji usporava stvaranje krute elektrolitne faze i na taj način povećava broj ciklusa. U literaturi je poznato da dodatak fluoretilen karbonata (FEC) pogoduje stvaranju tankog SEI sloja s malom ionskom otpornošću.

Na posljertku, litijaciju materijala ispitali smo *in situ* Ramanovom spektroskopijom koja nam je dala uvid u morfološke promjene kristalnog silicija kao i stvaranje krute elektrolitne faze. Ovi rezultati pomoći će u daljnjem optimiranju anodnih materijala s naprednim svojstvima povećanog kapaciteta, stabilnosti i broja ciklusa punjenja i pražnjenja galvanskih članaka ali i u razumijevanju mehanizama vezanja i otpuštanja litijevih iona.

## § 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Galvanski članci

Galvanski članci su uređaji koji pretvaraju energiju oslobođenu spontanom kemijskom reakcijom u električnu energiju, pri čemu mogu služiti kao spremnici i izvori električne energije. U odnosu na ostale elektrokemijske spremnike energije, oni pokazuju mogućnost za napredak u specifičnoj energiji i snazi. Ragoneov dijagram (slika 1) prikazuje usporedbu elektrokemijskih spremnika energije s obzirom na specifičnu snagu i energiju. Galvanski članci mogu se proizvoditi u raznim oblicima i veličinama, u kratkom vremenu, s mogućnošću recikliranja, što je u današnje vrijeme iznimno važno.



Slika 1. Usporedba specifične snage i energije elektrokemijskih spremnika energije – Ragoneov dijagram

Galvanski članci mogu biti primarni i sekundarni. Primarni galvanski članci mogu se koristiti samo jednom, i nazivaju se nepunjive baterije. Kod sekundarnih galvanskih članaka u jednom smjeru dolazi do punjenja, a u suprotnom smjeru dolazi do pražnjenja članka, zbog čega se nazivaju punjive baterije.

U svakidašnjem govoru termin „baterija“ je češći, no s elektrokemijskog aspekta, aktivna jedinica je članak. Baterija se sastoji od gradivnih jedinica – članaka, spojenih serijski ili paralelno, stoga ćemo u kontekstu elektrokemijske karakterizacije koristiti izraz članak, iako je u komercijalnom kontekstu ispravno koristiti i termin „baterija“.<sup>1</sup>

### 2.1.1. Terminologija galvanskih članaka

Učinkovitost i kvaliteta galvanskih članaka opisuju se raznim veličinama. U ovom su poglavlju, stoga, objašnjeni najvažniji termini koje ćemo koristiti u opisivanju i procjeni kvalitete galvanskih članaka.

*Potencijal otvorenog kruga* (eng. *open-circuit voltage*, OCP) razlika je potencijala pozitivne i negativne elektrode kada kroz sustav ne teče električna struja.

*Kapacitet* (eng. *capacity*,  $C$ ) je mjera količine naboja smještene u elektrokemijskom uređaju. Izražava se mjernom jedinicom coulomb (C) ili ampersat (Ah).

*Specifični kapacitet* (eng. *specific capacity*,  $C_s$ ) je količina naboja koju elektrokemijski uređaj može skladištiti po jedinici mase aktivnog materijala, a izražava se jedinicom mAh g<sup>-1</sup>.

*Broj ciklusa* (eng. *cycle life*) je broj punjenja i pražnjenja članka prije negoli se dostigne maksimalan kapacitet.

*Gustoća naboja* (eng. *charge density*) je količina električnog naboja po jedinici površine ili volumena.

*C-parametar* (eng. *C-rate*) je mjera brzine kojom je članak potpuno ispražnjen. Tako, na primjer, punjenje nC brzinom znači da je članak u potpunosti napunjen u vremenu od 1/n sati. Za članak kapaciteta 100 Ah, 1C odgovara struji pražnjenja od 100 A, dok pri C/2 odgovara struji pražnjenja od 50 A.<sup>2</sup>

$V_{max}$  je najveći potencijal koji članak može dosegnuti tijekom punjenja. Za Li-ion članke najčešće iznosi +4,2 V, da bi se izbjeglo stanje prenapunjenosti (eng. *overcharge*).

*Stanje napunjenosti* (eng. *state of charge*, SOC) mjera je kapaciteta koja je preostala u članku. Izražava se postotkom, pri čemu potpuno napunjena baterija iznosi 100 % SOC.

### 2.1.2. Galvanski članci kroz povijest

Galvanski članak jedan je od najvažnijih izuma čovječanstva, s dugom poviješću i zanimljivom budućnošću. Razvoj prvih primarnih galvanskih članka započeo je na kraju 18. stoljeća talijanski fizičar L. Galvani, po kojemu je galvanski članak dobio i ime – kada je željeznim skalpelom secirao žabu pričvršćenu na mjedenu kuku, pri čemu se žablja noga trznula. Takvu pojavu pripisao je živčanim osobinama tkiva, no toj tvrdnji suprotstavio se A. Volta, koji je vjerovao da su taj fenomen uzrokovala dva različita metala i vlažan vodič, što je eksperimentalno potvrdio 1791. godine.<sup>3</sup> Volta je nastavio svoja istraživanja do 1800. godine, kada je napravio prvi članak koji se sastojao od bakra (Cu) i cinka (Zn), odvojenih tkaninom namočenom u zasićenu otopinu soli. Godine 1836. britanski kemičar J. F. Daniell kreirao je elektrokemijski članak koji se sastojao od bakra i cinka uronjenih u sulfatne otopine vlastitih iona, generirajući napon od 1,1 V. Najpoznatiji primarni galvanski članak izumio je 1866. godine francuski inženjer G. Leclanché. Leclanchéov članak sastojao se od cinkove posudice, kao negativne elektrode, i grafitnog štapića uronjenoga u smjesu manganova (IV) oksida i čađe, kao pozitivne elektrode. Leclanchéov članak generirao je napon od +1,5 V. Niska cijena Leclanchéova članka bila je velika prednost sve do pojave novih materijala s boljim značajkama (tablica 1).



Tablica 1. Glavne karakteristike primarnih galvanskih članaka

Sustav	Karakteristike	Nominalni napon članka / V
<b>Zn / ugljik</b>	Niska cijena, dostupnost u raznim oblicima	+1,5
<b>Zn / MnO<sub>2</sub></b>	i veličinama	
<b>Mg / MnO<sub>2</sub></b>	Visoki kapacitet, dugotrajnost	+1,9
<b>Zn / HgO</b>	Visoki kapacitet po volumenu, rad na visokim temperaturama	+1,35
<b>Cd / HgO</b>	Dugotrajnost, rad pri niskim i visokim temperaturama, mala gustoća energije	+0,91

Pojava prvih sekundarnih galvanskih članka seže u 19. stoljeće, točnije u 1802. godinu, kada je njemački fizičar J. W. Ritter sastavio slojeve bakrenih i kartonskih diskova u otopinu stolne soli, tzv. *Ritter pile*.<sup>4</sup> Prvi pravi oblik sekundarnoga galvanskog članka bio je olovno-kiselinski galvanski članak, koji je 1859. godine razvio Gaston Plante. Takav oblik galvanskog članka koristi se do danas, i poznatiji je pod nazivom olovni akumulator. Olovni akumulator konstruiran je u mnogim oblicima, od samostalnog, preko spojenih članaka s kapacitetom od 2,5 Ah pa sve do velikih članaka s kapacitetom do 12 000 Ah.<sup>5</sup> Nadalje, F. de Lalande i G. Chaperon 1882. godine pripravili su alkalnu bateriju načinjenu od cinka i bakrova oksida u otopini kalijeva hidroksida. Godine 1900. T. A. Edison patentirao je punjivu alkalnu bateriju sastavljenu od željeza i niklova oksida. Švedski inženjer E. W. Jungner, 1899. godine razvio je nikal-kadmij akumulator. Poslije, 1970-ih, razvijale su se baterije sastavljene od nikla i vodika, koje su bile namijenjene za svemirski program. 1986., S. Ovshinsky patentirao je nikal-metal-hidrid (MH-Ni) baterije. Takve su se baterije pojavile na tržištu 1992. godine u različitim oblicima.<sup>4</sup> Potom dolazi do razvoja Li-ionskih galvanskih članaka s ciljem razvijanja alternativnih elektrodnih materijala koji su manji i tanji, ali svejedno osiguravaju visoku gustoću energije.

### 2.1.3. Povijest Li-ionskih galvanskih članaka

Istraživanja litij-ionskih (Li-ion) članaka započinje G. N. Lewis već 1912. godine, no znatniji napredak ostvaruje W. Harris 1958., kada je uočio stabilnost metala litija (Li) u mnogim nevodnim elektrolitima. Proizvodnja primarnih Li-ionskih članaka započela je 1960-ih godina. Članci su bili sastavljeni od litija, kao jedne elektrode i sumporova dioksida (Li/SO<sub>2</sub>), manganova dioksida (MnO<sub>2</sub>), bakrova oksida (CuO) i joda (I<sub>2</sub>), kao druge elektrode. Sustavi Li/I<sub>2</sub> u 1970-im napajali su više od četiri milijuna *pace-maker*.<sup>6</sup> Sredinom 1970-ih kao pozitivna elektroda počeli su se koristiti materijali koji vežu litijeve ione (Li<sup>+</sup>), a prototipni članci pokazivali su obećavajuće visoke gustoće energije, čak tri puta veće od MH-Ni galvanskih članaka. Kao negativne elektrode koristile su se litijeve legure (npr. Li-Al). Prve takve komercijalno dostupne baterije – sustav Li-MoS<sub>2</sub> (MOLICEL<sup>TM</sup>) – proizvedene su u Kanadi i bile su namijenjene za mobilne telefone u Japanu, no zbog sigurnosnih razloga povučene su iz prodaje.<sup>7</sup> Nadalje, američka tvrtka Eveready Battery Co. razvila je galvanski članak koji se sastojao od Li/halkogenidnog stakla/TiS<sub>2</sub>. Novi napredak ostvaren je od 1985. do 1988. u japanskoj industriji. Tvrtke Sony i Sanyo započele su s primjenom novih elektrodnih materijala prema istraživanjima J. B. Goodenougha, Armanda i Touzaina, koji su otkrili brzu difuziju Li<sup>+</sup> iona unutar slojevitih struktura, tzv. interkalacijskih materijala.<sup>8,9</sup> U lipnju 1991. Sony je patentirao i komercijalizirao Li-ion bateriju, koja se sastojala od grafitne anode i katode od litijeva kobaltova oksida (LiCoO<sub>2</sub>).<sup>10</sup> Godine 1996. tvrtka Mitsubishi Motors koristila je spinelnu katodu od litijeva manganova oksida (LiMnO<sub>4</sub>). Neki od najvažnijih razvijenih materijala prikazani su u tablici 2. Prema istraživanjima, proizvodnja primarnih baterija udvostručila se u razdoblju od 2002. do 2012. godine. Američka istraživanja predviđaju rast prodaje primarnih i sekundarnih baterija od 4,2 % u godini, a 2017. godine je za tu svrhu izdvojeno čak 17.1 milijardi dolara.<sup>6</sup> Trojica znanstvenika, J. B. Goodenough, S. Whittingham i A. Yoshino, 2019. godine dobili su Nobelovu nagradu za područje kemije, odnosno za znanstveni doprinos u istraživanju Li-ion članaka. Ustanovljeni na njihovim istraživanjima, Li-ion članci sastava C / LiCoO<sub>2</sub> dominiraju tržištem u posljednjih 30 godina.<sup>11</sup>

Tablica 2. Različiti sustavi litijevih galvanskih članaka kroz povijest, tablica prilagođena prema radu Yoshio i suradnici<sup>7</sup>

Sustav	Napon	Wh/kg	Tvrtka proizvodnje
Li / TiS <sub>2</sub>	2,1	130	Exxon, 1978.
Li / LiAlCl <sub>4</sub> -SO <sub>2</sub> / C	3,2	63	Duracell, 1981-1985.
Li / V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,5	10	Toshiba, 1989.
Li / NbSe <sub>3</sub>	2,0	95	Bell Lab, 1983-1986.
LiAl / polianilin	3,0	-	Bridgestone, 1987.
LiAl / polipirol	3,0	-	Kanebo, 1989.
LiAl / poliacen	3,0	-	Knebo/Seiko, 1991.
Li / MoS <sub>2</sub>	1,8	52	MoLi, 1987.
Li / CDMO(Li <sub>x</sub> MnO <sub>2</sub> )	3,0	-	Sanyo, 1989.
Li / Li <sub>0,3</sub> MnO <sub>2</sub>	3,0	50	Tadiran, 1989.
Li / VO <sub>x</sub>	3,2	200	HydroQuebec, 1990.

## 2.2. Litij-ionski galvanski članci

Li-ionski (Li-ion) galvanski članci danas se koriste u širokom rasponu u elektroničkim uređajima i industriji. Oni posjeduju brojne prednosti (tablica 3), kao što su visoka gustoća energije (Wh kg<sup>-1</sup>), specifični kapacitet (mAh g<sup>-1</sup>) i velik broj ciklusa punjenja i pražnjenja. Osim toga, ne posjeduju „*memory-effect*“, što znači da se ne moraju prethodno potpuno isprazniti da bi se ponovno napunili i pritom mogu raditi u širokom rasponu temperatura. U današnje vrijeme smjer istraživanja baterija ide prema njihovoj mogućoj primjeni u električnim vozilima. U tu svrhu razvijaju se novi katodni (oksidi, fosfati)<sup>12-15</sup> i anodni (grafitne i grafenske strukture, legure i kompoziti)<sup>16-20</sup> materijali, separatori<sup>21-23</sup> i elektroliti (ionske tekućine, polimerni i anorganski elektroliti)<sup>24-26</sup>. Litijevi galvanski članci su kompleksni sustavi i svaka njihova sastavnica je važna. Stoga su u ovom poglavlju detaljno opisani princip rada i karakteristike sastavnica.

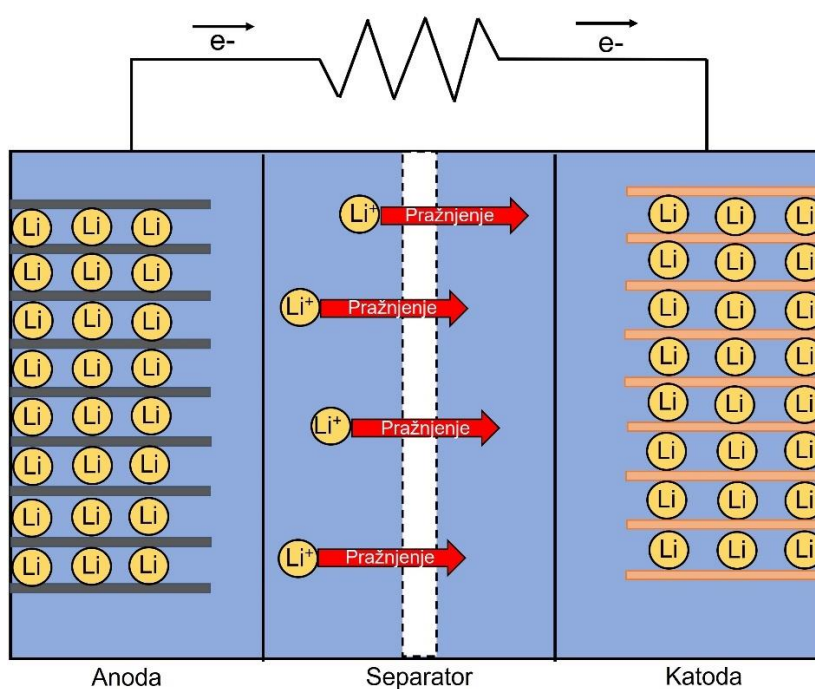
Tablica 3. Prednosti Li-ionskih galvanskih članaka <sup>5</sup>

<b>Visoki napon</b>	Litijevi članci postižu napon do +3,9 V, ovisno o katodnom materijalu
<b>Visoka gustoća energije i snage</b>	> 200 Wh kg <sup>-1</sup> , 2-4 puta više od Zn članaka
<b>Širok temperaturni raspon</b>	70-40 °C, neki čak i niže
<b>Sporo pražnjenje</b>	Gotovo ravna krivulja pražnjenja karakteristična je za većinu litijevih članaka
<b>Mogućnost skladištenja</b>	Li-ionski članci mogu se skladištiti čak do 10 godina na sobnoj temperaturi

Litij posjeduje brojne prednosti. Najlakši je metal (6,94 g mol<sup>-1</sup>) s najmanjim atomskim radijusom, koji omogućuje veliku gustoću naboja po jedinici mase, što rezultira visokim kapacitetima.<sup>12</sup> Osim toga, litij je najreduktivniji kemijski element s potencijalom od -3,04 V, a zbog vrlo izražene reaktivnosti njegova depozicija na elektrodu uzrokuje stvaranje dendrita, koji pak mogu izazvati kratki spoj. Upravo zbog sigurnosnih problema, nužna je potraga za alternativnim anodnim materijalima.

### 2.2.1. Princip rada Li-ion galvanskog članka

Princip rada Li-ion galvanskog članka temelji se na mehanizmu interkalacije i shematski je prikazan na slici 2. Nosioči naboja, litijevi ioni ( $\text{Li}^+$ ) pohranjeni su unutar elektrodnog materijala u reduciranom obliku, Li. Pri pražnjenju, litij disocira, a elektron ( $e^-$ ) prelazi iz anode u katodu, dok pri punjenju dolazi do obrnutog procesa. Elektrolit je krutina ili tekućina koja omogućuje difuziju  $\text{Li}^+$  između anode i katode, a prolazak  $e^-$  kroz vanjski strujni krug generira struju koja se manifestira kao električna energija.



Slika 2. Shematski prikaz rada Li-ionskog galvanskog članka

### 2.2.2. Komponente Li-ion galvanskih članaka

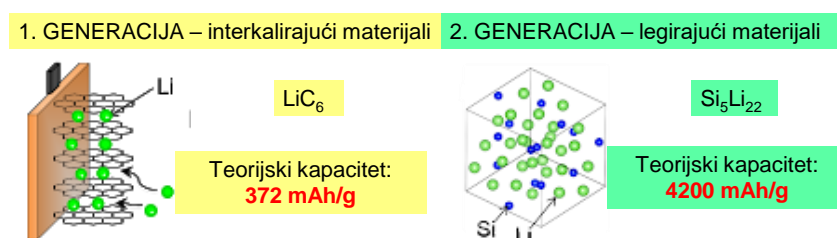
Sekundarne Li-ion baterije sastoje se od gradivnih jedinica – članaka. Svaki članak sastoji se od četiriju komponenata: pozitivne i negativne elektrode, elektrolita i separatora.

#### Anodni materijali

Dvije su osnovne karakteristike dobrih elektrodnih materijala:

1. visoki kapacitet, odnosno visoka gustoća naboja po jedinici mase,
2. negativan elektrodni potencijal.

Sukladno navedenim karakteristikama, metalni litij idealan je anodni materijal. Uistinu, u početku se koristio kao anoda, međutim, uočeno je da tijekom ciklusa punjenja i pražnjenja, stvara dendrite koji na posljetku dovode do kratkog spoja, što predstavlja veliki sigurnosni problem.<sup>27</sup> Prva generacija komercijalnih anodnih materijala za Li-ionske galvanske članke bili su interkalacijski materijali, od kojih je najpoznatiji i najčešće korišten grafit, čiji spojevi s litijem imaju stabilne faze do stehiometrijskog omjera 1 : 6, tj.  $\text{LiC}_6$ , što odgovara teorijskom specifičnom kapacitetu od  $372 \text{ mAh g}^{-1}$ .<sup>28</sup> Kako je u današnje vrijeme sve veća potreba za skladištenjem energije, postojeći galvanski članci nisu zadovoljavajući. Stoga je potreban razvoj druge generacije anodnih materijala, takozvanih legirajućih materijala.



Slika 3. Generacije anodnih materijala (prilagođeno prema radu Yang i suradnici<sup>11</sup>)

Takvi materijali stvaraju leguru s litijem i omogućuju znatno veće kapacitete, no kao nuspojava njegove ugradnje strukturu, dolazi do volumnih ekspanzija, koje na posljetku dovode do pucanja materijala i gubitka električnog kontakta. Istraživanja pokazuju da do pucanja dolazi

zbog ekstrakcije litija iz strukture silicija.<sup>29–31</sup> Uočene drastične promjene u morfologiji materijala, nadalje, utječu i na pad kapaciteta. Osim promjene u volumenu i morfologiji, na potencijalima nižim od 1 V vs. Li / Li<sup>+</sup>, dolazi do dekompozicije organskog elektrolita. Takve komponente na površini elektrode stvaraju krutu elektrolitnu međufazu (eng. *solid electrolyte interphase, SEI*). SEI sloj mora biti stabilan električni izolator, ali ionski vodljiv kako bi omogućio daljnju ugradnju litija u silicij. SEI sloj uglavnom se sastoji od karbonata (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), raznih alkil-karbonata (ROCO<sub>2</sub>Li), fluorida (LiF), oksida (Li<sub>2</sub>O) i nevodljivih polimera.<sup>32,33</sup> Stabilnost SEI sloja jedan je od ključnih problema u kreiranju baterije koja može postići velik broj ciklusa.

Osim silicija i mnogi metali pokazuju mogućnost stvaranja litijevih legura (tablica 4), međutim, upravo silicij je najizgledniji kandidat za sljedeću generaciju anoda zbog svojega iznimno visokog teorijskog kapaciteta od  $\approx 4200 \text{ mAh g}^{-1}$ . Razlog tomu jest taj što silicijska anoda može legirati 4,4 Li<sup>+</sup> iona na 1 Si atom, dok se na jedan C atom u grafitnoj anodi može interkalirati 1/6 Li<sup>+</sup> iona. Osim toga, silicij je drugi najrasprostranjeniji element u Zemljinoj kori, relativno je jeftin, a sama izvedba članka mnogo je sigurnija. Naime, operativni potencijal Si anode (+0,37 V vs Li / Li<sup>+</sup>) nešto je viši od operativnog potencijala grafitne elektrode (+0,05 V vs Li / Li<sup>+</sup>) što smanjuje gustoću energije za oko 10 % , no mnogo je sigurnija izvedba ako dođe do zasićenja litijem (eng. *overcharge*).<sup>34–37</sup>

Tablica 4. Generacije anodnih materijala s pripadajućim specifičnim kapacitetima<sup>38,39</sup>

<b>Anodni materijali</b>		
<b>Reducirani oblik</b>	<b>Oksidirani oblik</b>	<b>Specifični kapacitet [mAh g<sup>-1</sup>]</b>
Li	Li <sup>+</sup>	3861
<b>1. Generacija – interkalirajući materijali</b>		
LiC <sub>6</sub>	grafit	372
<b>2. Generacija – legirajući materijali</b>		
LiAl	Al	993
Li <sub>22</sub> Sn <sub>5</sub>	Sn	994
Li <sub>3</sub> Sb	Sb	660
Li <sub>22</sub> Si <sub>5</sub>	Si	4000

Anoda se pripravlja tako da se na strujni kolektor, koji je najčešće bakrena ili aluminijska folija, nanosi aktivni sloj u mikrometarskim dimenzijama ( $< 100 \mu\text{m}$ ) u obliku paste. Pasta se sastoji od tri komponente, a to su: aktivni materijal, acetilensko crnilo i vezivo u omjeru 60 : 20 : 20. Acetilensko crnilo dodaje se da bi se povećala električna provodnost, a vezivo omogućuje homogenost koja je vrlo važan čimbenik kod priprave silicijevih anoda koje podliježu promjeni volumena. Optimiranje priprave anode iznimno je važan korak u unaprjeđenju svojstava galvanskih članaka jer je upravo anodni materijal zaslužan za postizanje visokih kapaciteta.

### *Katodni materijali*

Aktivni materijali za katodu Li-ionskih članaka temelje se na spojevima prijelaznih metala i litija, koji otpuštaju  $\text{Li}^+$  ione iz strukture oksidacijom kationa prijelaznog metala. Katodni materijali moraju imati što pozitivniji redukcijski potencijal i pri redukciji ne smije doći do promjene kristalne strukture. Katodni materijali mogu se podijeliti u tri klase: 1. slojevite strukture gdje je unutar slojeva redoks-aktivni prijelazni metal. Predstavnicima te skupine su  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{LiTiS}_2$  i  $\text{LiCoO}_2$ <sup>40,41</sup>, pri čemu je  $\text{LiCoO}_2$  najčešće korišten materijal, no njegova nestabilnost limitira kapacitet članka. Osim toga, cijena i toksičnost materijala na bazi kobalta čine takve elektrode neodrživima.<sup>12</sup> Materijali 2. skupine modifikacije su  $\text{LiNiO}_2$ , spinelne katode  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , slojeviti  $\text{LiMnO}_2$  i njegove modifikacije.<sup>42</sup>  $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$  i  $\text{LiNi}_y\text{Mn}_y\text{Co}_{1-2y}\text{O}_2$ , takozvane nikal-mangan-kobalt (NMC) elektrode, elektrode su 3. skupine. Litijem obogaćeni oksidni slojevi ( $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ ), gdje je M mješavina prijelaznih metala (Ni, Mn i Co), obećavajući su katodni materijali. Napon im je  $> +4,5 \text{ V}$  i omogućuju visoke kapacitete, no pad napona je vrlo brz, što umnogome limitira njihovu uporabu.<sup>12,43</sup>

Katodni materijali na bazi fosfata ( $\text{LiMPO}_4$ ;  $M = \text{Fe, Mn, Co}$  ili Ni) vrlo su atraktivni, pri čemu je  $\text{LiFePO}_4$  prvi katodni materijal koji je ekonomski i ekološki prihvatljiv. Zbog niske provodnosti ( $10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ ) moraju se miješati se s komponentama na bazi ugljika.<sup>43</sup>

U novije vrijeme razvijaju se materijali na bazi silikata ( $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$ ;  $M = \text{Fe, Mn}$ ) koji pokazuju visoke kapacitete ( $\approx 333 \text{ mAh g}^{-1}$ ). U tablici 5 sumarno su prikazani istraživani katodni materijali.



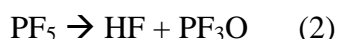
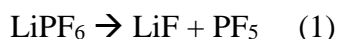
Tablica 5. Podjela katodnih materijala s pripadajućim kapacitetima <sup>42</sup>

Katodni materijali		
Reducirani oblik	Oksidirani oblik	Specifični kapacitet [mAh g <sup>-1</sup> ]
LiTiS <sub>2</sub>	TiS <sub>2</sub>	239
Li <sub>3</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	442
LiCoO <sub>2</sub>	Li <sub>x</sub> CoO <sub>2</sub>	274
LiNiO <sub>2</sub>	Li <sub>x</sub> NiO <sub>2</sub>	274
LiMnO <sub>2</sub>	Li <sub>x</sub> MnO <sub>2</sub>	285
Li (NiMnCo)O <sub>2</sub>	Li <sub>x</sub> (NiMnCo)O <sub>2</sub>	274
LiMnO <sub>4</sub>	Li <sub>x</sub> MnO <sub>4</sub>	213
LiFePO <sub>4</sub>	FePO <sub>4</sub>	170

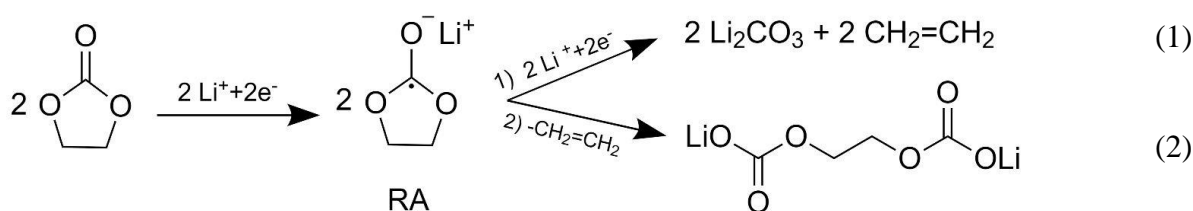
### Elektrolit

Osnovna funkcija elektrolita u elektrokemijskom sustavu jest osigurati ionsku provodnost među elektrodama. Elektrolit mora biti inertan prema elektrodama, imati visoku dielektričnu konstantu, i biti termodinamički stabilan. Važno je da je stabilan u širokom temperaturnom rasponu, da je siguran za korištenje i ekonomski isplativ.<sup>1</sup> Elektrolit se najčešće sastoji od organskog otapala i soli koja disocira. Izrazita reaktivnost litija u vodenim otopinama uvjetuje uporabu nevodnih medija kao elektrolita. Najčešće korištena organska otapala su mješavine alkil karbonata: etilen karbonata (EC), dimetil karbonata (DMC), dietil karbonata (DEC) i etilmetil karbonata (EMC), dok se litijev heksafluorofosfat (LiPF<sub>6</sub>) koristi kao disocirana sol. Otopina 1M LiPF<sub>6</sub> u EC : DMC = 1 : 1 ima provodnost od 10,7 mS cm<sup>-1</sup> i može se koristiti u temperaturnom rasponu od -20 do 50 °C.

Alkil karbonati imaju prihvatljivu anodnu stabilnost, visoku dielektričnu konstantu, širok temperaturni raspon i nisku toksičnost. LiPF<sub>6</sub> posjeduje dobru ravnotežu između provodnosti, sigurnosti i toksičnosti. Osim toga, jedina je prikladna litijeva sol jer ostale imaju previše ozbiljnih nedostataka kao na primjer toksičnost i niska provodnost. Raspada se prema reakcijama (1) i (2).



Produkti reakcije (2) vrlo su reaktivni i agresivni što u konačnici utječe na elektrode.<sup>44-46</sup> LiF taloži na elektrodi u obliku SEI sloja i onemogućuje ionsku provodnost.<sup>47</sup> Postoje dva mehanizma redukcije otapala na bazi karbonata:

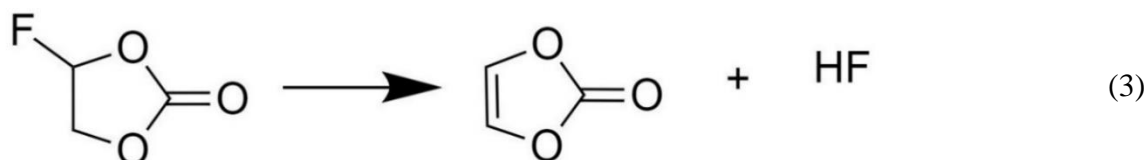


Gdje je RA, radikal anion. Kada mehanizam (1) dominira, redukcija otapala stvara plinovite produkte. Tada u formiranom SEI sloju dominiraju karbonati i čine ga manje stabilnim. Suprotno, kada je favoriziran mehanizam (2), stvara se manje plinovitih produkata. U tom slučaju SEI sloj sastoji se od netopljivih produkata rezultirajući stabilnim i kompaktnim slojem. U kojem smjeru će reakcija teći, ovisi o morfologiji elektrodnih materijala.<sup>48</sup>

Dodavanjem aditiva u elektrolit mogu se poboljšati elektrokemijske značajke članka. Tako odgovarajući dodatci elektrolitu usporavaju stvaranje SEI sloja na površini elektrode, čime se postižu veći broj ciklusa i viši kapaciteti. Osim toga, unaprjeđuju fizikalne značajke elektrolita, primjerice ionsku provodnost, viskoznost i ostalo. Aditivi djeluju tako da se deponiraju u obliku organskog filma na površinu elektrode mehanizmom elektrokemijske redukcije aditiva. Važno svojstvo aditiva jest to da ima pozitivniji reduksijski potencijal od otapala pa je prioritetna redukcija aditiva, pri čemu se stvara organski film. Stoga je uporaba aditiva važna ne samo zbog usporavanja stvaranja SEI sloja nego i zbog njegove destabilizacije. Aditivi se dijele na oksidacijska sredstva i monomere koji imaju sposobnost polimerizacije.<sup>48</sup>

Fluoretilen karbonat (FEC), vinilen karbonat (VC) i etilen sulfid (ES) najčešće su korišteni aditivi, a pripadaju skupini aditiva koji imaju sposobnost polimerizacije.<sup>49</sup> Svaki od aditiva na svoj način unaprjeđuje mogućnosti punjenja i pražnjenja članka, no mogu imati i negativne

učinke. Tako na primjer, dodatak optimalne količine, VC ima pozitivne učinke, međutim, VC u suvišku može izazvati spontano pražnjenje (eng. *high self-discharge rate*).<sup>48</sup> Dodatkom niskih koncentracija FEC-a otapalu, može se usporiti stvaranje SEI sloja formirajući Si-F i Li-F, koji imaju jaku energiju veze.<sup>50-52</sup> Nadalje, FEC raspadom generira HF formirajući VC, kao što je prikazano u reakciji (3)<sup>48</sup>:



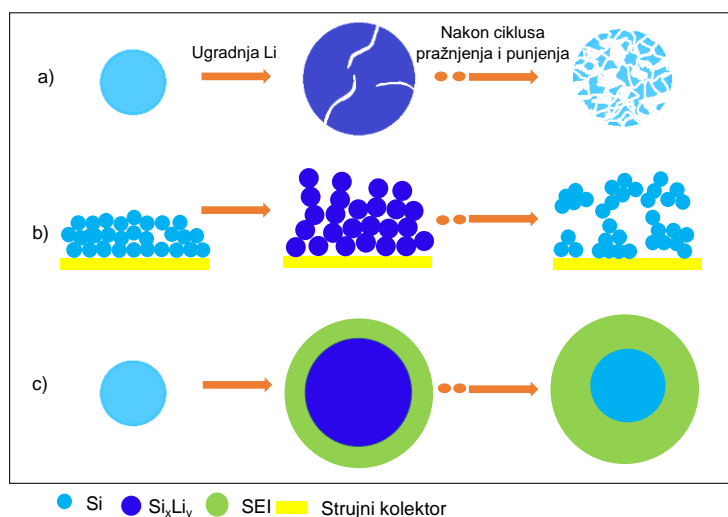
Rezultirajući VC djeluje kao polimerizirajući aditiv, dok nastali HF unaprjeđuje elektrokemijske značajke metalnog litija. Ovaj je aditiv, stoga, posebno važan kada se želi postići veći broj ciklusa punjenja i pražnjenja, međutim točan mehanizam djelovanja još uvijek nije potpuno razjašnjen. Bordes i suradnici<sup>53</sup> pokazali su da količina dodanog FEC-a umnogome utječe na elektrokemijske značajke. Dodatkom 5 wt % FEC u LiPF<sub>6</sub> / EC : DMC (1:1 wt %) dobiveni su obećavajući rezultati, dok dodatak većih količina pojačava stvaranje LiF koji veže litijeve ione i time smanjuje kapacitet. Iz svega navedenoga možemo zaključiti da u istraživanju elektrolita ima još mnogo prostora za napredak.

### *Separator*

Separator je smješten između anode i katode (slika 2), i iako nije uključen u elektrokemijsku reakciju, njegova struktura i značajke igraju veliku ulogu u karakteristikama galvanskih članaka. Primarna uloga separatora je onemogućiti fizički kontakt elektroda, ali omogućiti izmjenu iona putem elektrolita. Najčešće korišteni separatori su mikroporozne membrane, polimerni gelovi ili kompozitne membrane.<sup>54</sup>

### 2.3. Silicij kao anodni materijal

Istraživanja druge generacije anodnih materijala započinju ranih 1970-ih, točnije 1971., kada je Dey došao do spoznaje da kemijski elementi Sn, Pb, Al, Au, Pt, Zn, Cd, Ag i Mg elektrokemijski stvaraju leguru s litijem.<sup>55</sup> Nešto poslije, 1976. godine, Sharma i Seefurth uočili su stvaranje legure Li-Si na visokim temperaturama, od 400 do 500 °C.<sup>56,57</sup> Potom su i potvrđene forme  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ ,  $\text{Li}_{14}\text{Si}_6$ ,  $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$  i  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ .<sup>31,56,58-60</sup> Upravo forma  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$  rezultira najvišim teorijskim kapacitetom od 4200 mAh  $\text{g}^{-1}$ . Silicij je već dugo subjekt mnogih elektrokemijskih istraživanja, a sve više zaokuplja pozornost mnogih znanstvenika u kontekstu sljedeće generacije anodnih materijala zbog svojih brojnih prednosti u odnosu na komercijalno dostupnu grafitnu anodu. Osim što posjeduje najviši teorijski kapacitet, drugi je najzastupljeniji element na Zemlji, lagan je i jeftin, što je vrlo važan čimbenik u vidu masovne proizvodnje kakva je potrebna u današnjem svijetu. Osim cijene, sigurnost je ključan čimbenik. Operativni potencijal silicijevih anoda je  $\approx +0,4 \text{ V vs Li / Li}^+$ , što je u pogledu sigurnosti mnogo povoljnije nego  $\approx +0,05 \text{ V vs Li / Li}^+$  kod grafitnih anoda.<sup>61</sup> Unatoč svim prednostima, silicij je podložan promjeni volumena do čak  $\approx 300 \%$ . Naprezanje materijala dovodi do mehaničkog pucanja i naposljetku dolazi do gubitka električnog kontakta, kako je prikazano na slici 4.



Slika 4. Mehanizmi degradacije silicijevih anoda: a) ekspanzija volumena, b) promjena morfologije, c) stvaranje krute elektrolitne međufaze (SEI), prilagođeno prema radu Wu i suradnici<sup>62</sup>

Osim promjena u morfologiji, silicij ima malu električnu provodnost ( $\approx 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ ) i nizak difuzijski koeficijent  $\text{Li}^+$  iona (od  $10^{-14}$  do  $10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ).<sup>61</sup> Upravo zbog svih navedenih prednosti i nedostatka, priprema silicijevih anodnih materijala vrlo je izazovna, ali izvediva.

### 2.3.1. Razvoj silicijevih anoda

#### 2.3.1.1. Preliminarna istraživanja silicijevih anoda između 1990. i 2000. godine

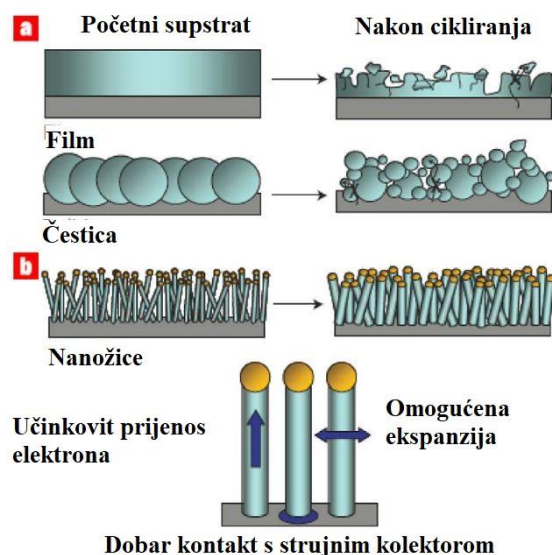
Dahn i suradnici bili su među prvim istraživačkim skupinama koje su sintetizirale silicijsku anodu tako što su različite polimere na bazi silicija podvrgnuli procesu pirolize u uvjetima inertne atmosfere.<sup>63,64</sup> Na taj način postignuti su kapaciteti između 360 i 900 mAh  $\text{g}^{-1}$ . U kasnijim 1990-ima, korišten je silicij u nanoveličinama kao kompozit s ugljikovim modifikacijama. Wilson i suradnici dispergirali su nanosilicij sintetiziran metodom kemijske depozicije parom unutar matrice na bazi ugljika i postigli kapacitet od 600 mAh  $\text{g}^{-1}$ , što je već dvostruko više od grafitne anode.<sup>65</sup> Wang i suradnici koristili su metodu kugličnog mljevenja, kojom su postigli kapacitet od 1039 mAh  $\text{g}^{-1}$ .<sup>66</sup> Samo godinu dana poslije, Huang i suradnici pripremili su Si/C kompozit, gdje je ugljik bio u formi acetilenskog crnila, i postigli kapacitet od 1700 mAh  $\text{g}^{-1}$ .<sup>67</sup> Tada je zaključeno da nanostrukturiranje silicija ima ključnu ulogu u poboljšanju kapaciteta.

#### 2.3.1.2. Razvoj silicijevih anoda između 2001. i 2005. godine

U razdoblju od 2001. do 2005. godine korišten je nanodispergirani silicij kako bi se umanjio utjecaj volumnih promjena na pucaње materijala, a uvode se i novi kompozitni materijali na bazi ugljika, metala i drugih neaktivnih komponenata. Pri tome, kompozitni materijali rađeni su u obliku legura, tankih filmova ili čestice.<sup>68-71</sup> Također, naglasak se stavlja na hrapavost strujnog kolektora<sup>71,72</sup>, a postignuti su kapaciteti od otprilike 1500 mAh  $\text{g}^{-1}$  tijekom stotinjak ciklusa.

## 2.3.1.3. Razvoj silicijevih anoda između 2006. i 2010. godine

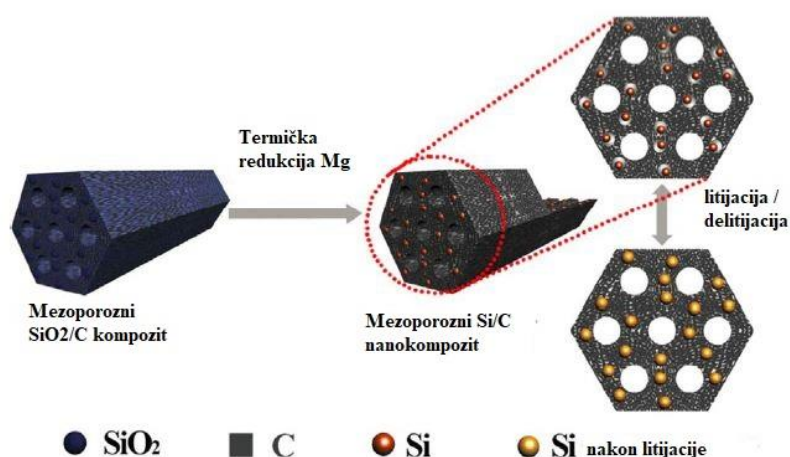
U razdoblju od 2006. do 2010. godine istraživanja se proširuju na nanostrukturiranje silicija, pri čemu se pripremaju 1D nanožica i nanocijevi, te 3D porozne strukture. Takvim iskorakom došlo je do znatnog poboljšanja kapaciteta. Također, interkalacija litijevih iona unutar porozne strukture znatno je olakšana, što pridonosi boljem iskorištenju elektrodnog materijala u smislu povećanja broja ciklusa punjenja i pražnjenja (slika 5). Park i suradnici<sup>73</sup> pripravili su amorfni silicijski film debljine 200 nm, čime je postignut kapacitet od 3000 mAh g<sup>-1</sup>. Wang i suradnici<sup>74</sup> pripremili su tanki Si film od 275 nm na hrapavom bakrenom strujnom kolektoru. Postigli su kapacitet od 3134 mAh g<sup>-1</sup>. Zaključeno je da je vrlo važna adhezija između aktivnog materijala i strujnog kolektora, stoga su Takamura i suradnici<sup>75</sup> pripravili strujni kolektor načinjen od bakrenih mikropiramida. Postigli su kapacitet oko 2000 mAh g<sup>-1</sup> tijekom 50 ciklusa. Cui i suradnici<sup>76</sup> pripravili su anodu koja ne posjeduje strujni kolektor kako bi se smanjila težina članka. Anoda se sastojala od mreže ugljikovih nanocijevi omotanih oko silicija, pri čemu su nanocijevi služile kao mehanička potpora, ali i kao sredstvo za povećanje električne provodnosti. Pripravom silicijevih nanožica Zhu i suradnici<sup>77</sup> postižu inicijalni kapacitet od 3653 mAh g<sup>-1</sup>, međutim, nakon 30 ciklusa pada na 150 mAh g<sup>-1</sup>.



Slika 5. Shematski prikaz morfoloških promjena kod različitih tipova silicijevih elektroda. Prilagođeno prema radu Chan i suradnici<sup>78</sup>

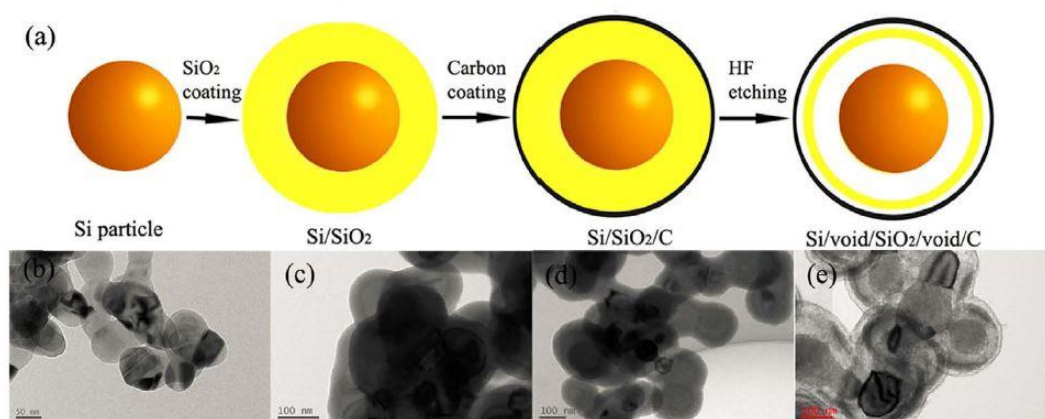
#### 2.3.1.4. Razvoj silicijevih anoda između 2011. i 2015. godine

Tijekom toga razdoblja došlo je do naglog porasta u istraživanjima silicijevih anoda. Postignuta su važna unaprjeđenja elektrokemijskih značajki putem smanjenja veličine čestica, hijerarhijskih struktura i inkorporacijom čestica unutar matrice. Priprema nanostrukturiranih poroznih materijala potvrđena je najboljim načinom za prevenciju pucanja strukture zbog ekspanzije volumena. Istraživani su kompozitni materijali silicija i magnezija, na primjer  $\text{Mg}_2\text{Si}$  anodni materijal koji postiže kapacitete od  $1095 \text{ mAh g}^{-1}$  i iskorištenje od 92 %.<sup>79</sup> Zaključeno je da magnezij ireverzibilno veže litijeve ione, zbog čega dolazi do naglog pada kapaciteta. Počinje se koristiti metoda termičke redukcije magnezijem, kojom su Kim i suradnici sintetizirali višekomponentni kompozit  $\text{FeSi}_2@\text{Si}@\text{Grafen}$ , čime su postigli kapacitet od  $2806 \text{ mAh g}^{-1}$ .<sup>80</sup> U istom periodu, došlo je do razvoja katodnih materijala koji ne sadržavaju litij pa se fokus istraživanja preusmjerio na anodne materijale zasićene litijem.<sup>81</sup> Nishihara i suradnici<sup>82</sup> osmislili su anodu koja je zapravo legura Li-Si i postiže kapacitet od  $1000 \text{ mAh g}^{-1}$ . Tijekom litijacije, takva legura rezultira poroznom strukturom, gdje originalne čestice ostaju netaknute i ne dolazi do ekspanzije volumena. Osim binarnih legura, razvijane su i tercijarne legure koristeći nikal-titanij (NiTi), koji je elastičan. Pripremom kompozita gdje su čestice silicija raspršene u  $\text{Ti}_4\text{Ni}_4\text{Si}_7$  matricu, postiže se kapacitet od  $1325 \text{ mAh g}^{-1}$ .<sup>83</sup> Osim unaprjeđenja materijala, istraživanja su se temeljila i na unaprjeđenju strujnih kolektora. Sun i suradnici<sup>84</sup> su metodom elektrodepozicije nanijeli tanak silicijev film na spužvasti nikal, što je rezultiralo kapacitetom od  $2800 \text{ mAh g}^{-1}$  tijekom 80 ciklusa. Park i suradnici<sup>85</sup> pripravili su višeslojne ugljikove nanocjevčice (eng. *multi-walled carbon nanotubes*, MWCNT) kao matricu za silicijeve nanočestice, čime postižu kapacitet od  $2900 \text{ mAh g}^{-1}$ . Godine 2011. Yan i suradnici<sup>86</sup> sintetizirali su ultratanke nanolistove (eng. *nanosheet*, NS) silicija, međutim, nisu postigli znatan kapacitet. Metodom termičke redukcije magnezijem (slika 6), Hong i suradnici<sup>87</sup> pripravili su silicijev NS redukcijom prirodnog pijeska, čime postižu kapacitet od čak  $3563 \text{ mAh g}^{-1}$ .



Slika 6. Shematski prikaz sinteze metodom termičke redukcije magnezijem. Prilagođeno prema radu Zhang i suradnici <sup>88</sup>

Nadalje, istraživanja se proširuju na pripremu struktura u obliku jezgre s ljuskom (eng. *core-shell*, CS) i šupljih jezgri s korom (eng. *hollow core-shell*, HCS). Cui i suradnici <sup>89</sup> pripravili su kompozit Si/C u obliku CS, gdje su čestice silicija bile omotane ljuskom na bazi ugljika. Takva struktura postiže visoki kapacitet od  $2833 \text{ mAh g}^{-1}$ . Prazan prostor unutar strukture jezgre umanjuje mehaničko naprezanje strukture pa se postiže više ciklusa punjenja i pražnjenja uz iskorištenja od 99,87 %.

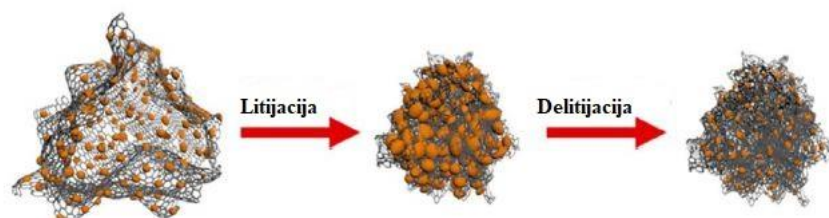


Slika 7. Shematski prikaz sinteze silicijevih anoda u obliku jezgre s korom (eng. *core-shell*). Prilagođeno prema radu Yang i suradnici <sup>90</sup>

U istom periodu, veliku pažnju znanstvenika zaokuplja grafen, monoatomni sloj grafita s izvrsnim električnim karakteristikama. Upravo zbog dobrih električnih svojstava koristio se kao



kompozit silicija.<sup>91-93</sup> Osim grafena i ostalih materijala na bazi ugljika, u svrhu povećanja provodnosti koristili su se metali i metalni oksidi kao i vodljivi polimeri. Zhao i suradnici<sup>94</sup> pripravili su CS strukturu Si@TiO<sub>2</sub> metodom hidrolize i termičke redukcije magnezijem. Postigli su kapacitet od 1911 mAh g<sup>-1</sup>. Wang i suradnici<sup>95</sup> ugradili su Si nanočestice unutar litij-ion vodljivog polimera (N-dopirani parafenilen) metodom kugličnog mljevenja, čime postižu kapacitet od 3184 mAh g<sup>-1</sup> uz iskorištenje od 78 %. Nešto poslije, Ozkan i suradnici<sup>96</sup> metodom termičke redukcije magnezijem sintetizirali su porozne nanočestice, koristeći 200 nanometarske SiO<sub>2</sub> čestice dobivene Stöberovom metodom, i postigli kapacitet od 3105 mAh g<sup>-1</sup>. U tom razdoblju znanstvenici počinju razmišljati o praktičnoj primjeni takvih anoda, stoga se usmjeravaju prema jeftinijim i ekonomski isplativijim načinima sinteze ovakvih materijala.



Slika 8. Shematski prikaz kompozitnog materijala silicija i grafena. Prilagođeno prema radu Li i suradnici<sup>97</sup>

### 2.3.1.5. Razvoj silicijevih anoda od 2016. godine do danas

U posljednjoj fazi razvoja silicijevih anoda, nastavljen je rad na kompozitima silicija i grafena.<sup>98</sup> Kang i suradnici<sup>99</sup> pripravili su slojevitom strukturu jednostavnim metodom miješanja i vakuumske filtracije. Slojevita struktura sastojala se od silicijevih čestica, ugljikovih nanočestica i reduciranog grafenova oksida postigavši kapacitet od 1001 mAh g<sup>-1</sup> s iskorištenjem 93 % tijekom 400 ciklusa.

Iako silicijeve anode pokazuju dobre značajke, još uvijek nisu u fazi široke komercijalizacije. Kako bi se omogućila komercijalizacija ovakvih anoda, potrebno je povećati iskorištenje da bi se postigao veći broj punjenja i pražnjenja. Trenutačno se za silicijeve anode iskorištenja kapaciteta kreću u rasponu od 65 do 85 %, a za grafitne anode iznose 90 do 94 %. U posljednje vrijeme, znanstvenici dolaze do iskorištenja silicijevih anoda od 98 do 99,7 %, no za komercijalnu uporabu ono bi trebalo doseći 99,9 %. Osim iskorištenja, problem su i skupi procesi proizvodnje silicijevih nanočestica, no unatoč problemima, postoje i primjeri

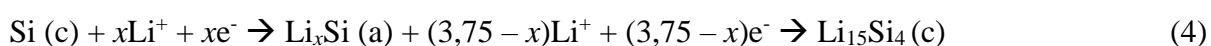
praktičnog korištenja silicijevih anoda u industriji. Tako je tvrtka Nexeon patentirala dva tipa silicijevih anoda s kapacitetima do 1000 mAh g<sup>-1</sup> i 3600 mAh g<sup>-1</sup>. Tvrtka 3M razvila je silicijevu anodu koja posjeduje gustoću energije dvostruko veću od konvencionalne grafitne anode, a Amprius Inc. proizvodi silicijeve nanožice visoke gustoće energije, 800 do 1000 Wh L<sup>-1</sup>. Tvrtka XG Sciences, Inc. predstavila je anodni materijal koji je kompozit grafena i silicija.<sup>36</sup>

Očekuje se da će nastavak istraživanja dovesti i do razvoja drugih materijala, pri čemu je evidentan veliki napredak u pohrani energije korištenjem silicijskih anoda.

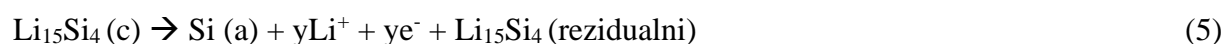
### 2.3.2. Mehanizam punjenja i pražnjenja silicijevе anode

Kao što je prije spomenuto, mehanizam vezanja silicija i litija je legiranje. Elektrokemijskom reakcijom litija i silicija na povišenoj temperaturi nastaju četiri faze: Li<sub>12</sub>Si<sub>7</sub>, Li<sub>7</sub>Si<sub>3</sub>, Li<sub>13</sub>Si<sub>4</sub> i Li<sub>22</sub>Si<sub>5</sub>.<sup>29</sup> Na sobnoj temperaturi elektrokemijskom litijacijom silicija, tijekom prvog ciklusa, nastaju dvije faze na potencijalima od otprilike +0,1 V vs Li / Li<sup>+</sup>.<sup>100</sup> Pri tome, u nekoliko znanstvenih radova potvrđeno je da silicij tijekom litijacije mijenja kristalnu strukturu u amorfnu.<sup>101–103</sup>

Litijacija se odvija prema reakciji (4):



a delitijacija se odvija prema reakciji (5):



Proces rekristalizacije silicija iz amorfne u kristalnu fazu događa se na potencijalima od oko 50 mV vs Li / Li<sup>+</sup>. Zbog gubitka električnog kontakta uzrokovanoga promjenom volumena, ostaje rezidualni Li<sub>15</sub>Si<sub>4</sub> nakon delitijacije, koji rezultira gubitkom kapaciteta. Tokom delitijacije dolazi do porasta unutarnjeg otpora uzrokovanoga gubitkom električnog kontakta između silicija i acetilenskog crnila, koje djeluje kao dodatak za povećanje provodnosti.<sup>29</sup> Najzasićenija faza Li<sub>22</sub>Si<sub>5</sub>, dobivena pri temperaturi od 415 °C, rezultira kapacitetom od 4200 mAh g<sup>-1</sup>, ali i

promjenom volumena oko 310 %. Najzasićenija faza dobivena pri sobnoj temperaturi je  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  s kapacitetom od 3579 mAh  $\text{g}^{-1}$  i širenjem od 280 % u odnosu na prvotni volumen.<sup>104</sup>

Sumarno, tri su glavna problema silicijevih anoda:

1. promjena volumena silicijevih čestica,
2. nestabilni SEI sloj,
3. promjena morfologije elektrode (pucanje elektrodnog materijala i gubitak električnog kontakta).

Nanostrukturiranjem i pripravom poroznih materijala, kao i raznim premazima i aditivima, mogu se izbjeći ili umanjiti navedeni problemi.

## 2.4. Metode dobivanja nanostrukturiranog Si

Elektrodni materijali dispergirani na nanoskali gotovo su potpuno zamijenili tradicionalne materijale u pohrani energije. Nanostrukturirani materijali u posljednje su vrijeme istraživani kao nova generacija anoda jer mogu podnijeti ekspanziju volumena bez pucanja elektrode i gubitka električnog kontakta. Na taj način usporava se pad kapaciteta s brojem ciklusa, što rezultira većom stabilnošću baterije.<sup>104</sup> Na temelju spomenutoga, slijedi i pitanje: Kako pripremiti odgovarajući nanostrukturirani materijal? Sukladno literaturnim izvorima, nedostatke silicija moguće je riješiti na tri načina:

- a) pripravom silicijevih čestica promjera manjeg od nekoliko stotina nanometara,
- b) miješanjem silicija s vodljivim aditivom, kao bi se povećala provodnost
- c) povećanjem poroznosti materijala, kako bi se poboljšala difuzija  $\text{Li}^+$  iona.

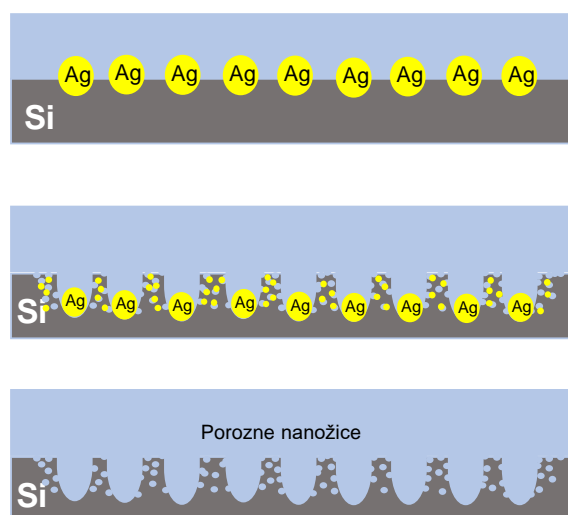
Porozni silicij ima drastično različita svojstva od kristalnog silicija, matičnog materijala od kojega je rađen. Upravo u širenju granica primjene silicija kao materijala leži velika važnost poroznog silicija. Porozni silicij, koji posjeduje visoku aktivnu površinu, može povećati učinkovitost baterije zbog mogućnosti protoka elektrolita, odnosno skraćuje put difuzije  $\text{Li}^+$

iona i na taj način povećava kapacitet baterije.<sup>104,105</sup> S druge pak strane, visoka aktivna površina potiče stvaranje više SEI sloja zbog velike izloženosti elektrolitu.

Jedna od najvažnijih prednosti poroznog silicija kao materijala, jednostavnost je njegove proizvodnje. Porozni silicij može se pripremati jednostavno, jeftino i na više načina. Za dobivanje nanostrukturiranog silicija najčešće se koriste metode jetkanja, mehanokemijskog mljevenja, a u novije vrijeme i metoda termičke redukcije magnezijem.

#### 2.4.1. Kemijsko jetkanje

Kemijsko jetkanje je postupak kojim se na površinu metala djeluje razrijeđenom kiselinom koja nagriza površinu. Jedna od metoda pripreme silicijskih nanožica je metal-potpomognuto kemijsko jetkanje (eng. *Metal-Assisted Chemical Etching*, MACE) kao alternativna metoda pripreme silicijskih nanožica pri niskim temperaturama i tlakovima. U usporedbi s ostalim metodama, MACE je jednostavna i jeftina metoda, te omogućuje bolju kontrolu strukture nanožica kao što su promjer, duljina, orijentacija, morfologija, i ono što je za baterije najvažnije, poroznost. Upravo ta metoda koristi se u pripravi poroznog materijala visoke aktivne površine koja omogućuje lakšu difuziju litijevih iona, čime povećava specifični kapacitet.<sup>106,107</sup>



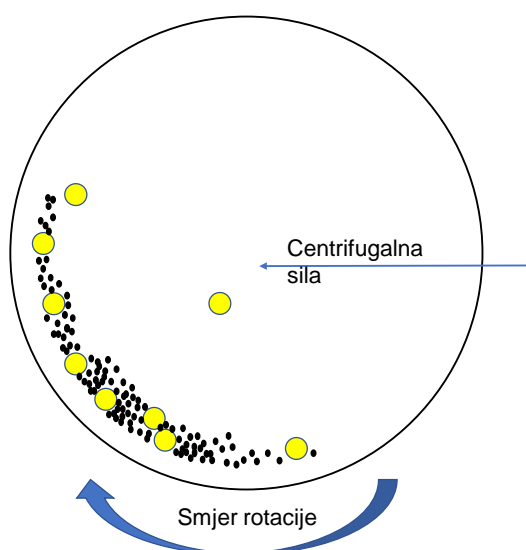
Slika 9. Shematski prikaz metal-potpomognutog kemijskog jetkanja. Prilagođeno prema radu Chartier i suradnici<sup>108</sup>

MACE proces sastoji se od dva koraka, shematski prikazana na slici 9: nukleacija metalnog katalizatora te anizotropno jetkanje. Klasificiran je kao „two-step MACE“. Takav proces može

se sažeti i u samo jedan korak („one-step MACE“), gdje se 2 procesa spajaju u otopini za jetkanje. Češće korištena metoda je „two-step MACE“, pri kojoj se najprije metalni katalizator, najčešće  $\text{Ag}^+$  (ostali su  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ...), deponira na površinu silicijskog *wafera*, i nakon toga se jetka u otopini HF/oksidans (oksidans =  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ).<sup>106,109</sup> Tip dopanta, koncentracija, metoda proizvodnje *wafera* i temperatura jetkanja, neki su od parametara koji umnogome utječu na morfologiju nanožica.<sup>110</sup> „Two-step MACE“ poznati je mehanizam pripreve poroznih nanožica (PSiNWs)<sup>111</sup> ili poroznih nanočestica (PSiNPs)<sup>112</sup>. Takve vertikalno usmjerene nanožice s visokim stupnjem poroznosti mogu imati veliku aktivnu površinu i poslužiti kao anodni materijal.

#### 2.4.2. Mehanokemijski tretman

Mehanokemijski tretman ili mljevenje (eng. *ball-milling*) je mehanički proces usitnjavanja praha u sitne čestice. Općenito, mljevenje kuglicama sastoji se od cilindrične posude koja rotira oko vlastite osi i kuglica koje mogu biti od čelika, keramike ili gume. Shematski prikaz mljevenja prikazan je na slici 10.



Slika 10. Shematski prikaz mehanokemijskog mljevenja. Prilagođeno prema radu Suryanarayana i suradnici<sup>113</sup>

Postoje razne metode mljevenja: vibracijsko, magnetno i planetarno, ovisno o kretanju posude i kuglica. Planetarno mljevenje najčešći je oblik koji se koristi pri usitnjavanju čestica. Osim usitnjavanja, može doći i do deformiranja kristalne strukture i površine, pa se stoga koristi izraz

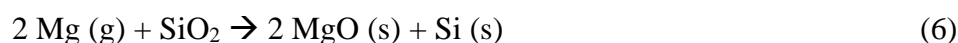
„mehanokemijski“ tretman.<sup>114</sup> Mehanokemijski se tretman zbog svoje jednostavne i jeftine izvedbe vrlo često koristi u sintezi silicijevih nanočestica.

Svjetska proizvodnja silicija u 2014. godini iznosila je 1 766 400 tona, a 10 % ima visok stupanj čistoće za Si *wafere* koji se koriste u poluvodičkoj industriji, koja obuhvaća integrirane krugove i fotonaponske članke. Proizvodnja *wafera* energetski je iznimno zahtjevna i ekološki neprihvatljiva metoda jer zahtijeva visoke temperature, što povećava cijenu proizvoda. Stoga je neprihvatljiv podatak da se čak 45–55 % Si *wafera* visoke čistoće gubi u obliku prašine tijekom procesa njihovog rezanja. Takav gubitak rezultira i velikim gubitkom energije koja se koristila u proizvodnji *wafera*. Jedna od potencijalnih primjena takvog otpada jest anoda za litij-ionsku bateriju, čiji je aktivni materijal otpad koji nastaje rezanjem *wafera* visoke čistoće. U 2015. svjetska zaliha grafita potrebnoga za litijske baterije procijenjena je na 125 000 tona. Ako bi se grafit zamijenio silicijem, 88 320 tona otpadne silicijske prašine, odnosno otpada, bilo bi uporabljeno za proizvodnju litij-ionskih baterija.<sup>115</sup> Mljevenjem se zamjenjuje tradicionalni način proizvodnje nanočestica, koji uključuje visoke temperature. Nedostatak mu je što sitne čestice imaju tendenciju aglomeracije, a povećanjem brzine rotacije stvaraju se defekti u kristalnoj strukturi, stoga je potrebno optimiranje uvjeta.

#### 2.4.3. Termička redukcija magnezijem

Industrijska sinteza metalurškog silicija postiže se redukcijom silicijeva dioksida (SiO<sub>2</sub>) ugljikom u električnim pećima na temperaturama iznad 2000 °C.<sup>116</sup> Sinteze nanostrukturiranih materijala pružaju visok stupanj preciznosti morfologije, no često uključuju agresivne reagense i visoke temperature, te na taj način znatno poskupljuju proizvod. Termička redukcija magnezijem jednostavna je i jeftina metoda sinteze poroznog silicija iz SiO<sub>2</sub> pri nižim temperaturama nego što je to uobičajeno za sintezu silicija. Prvi put je uporabljena prema radu Bao et. al iz 2007. godine u svrhu pripreve anodnog materijala za Li-ion bateriju.<sup>117</sup> Od tada postoje mnogi radovi koji su unaprijedili takvu metodu.<sup>118–120</sup>

Metoda se odvija prema sljedećoj reakciji (6):



Reakcija se odvija na temperaturama od 500 do 950 °C. Temperatura taljenja magnezija je 650 °C, a tlak para magnezija na 428 °C je 1 Pa što omogućuje da magnezij u plinovitom stanju

reducira SiO<sub>2</sub>. Gibbsova energija ove reakcije je negativna, što upućuje na činjenicu da je reakcija egzotermna. Magnezijev oksid, koji pritom nastaje, uklanja se klorovodičnom kiselinom (HCl), pri čemu kao produkt zaostaje silicij, koji poji je prilagođen morfologiji polaznog supstrata. Osnovni parametri koji kontroliraju redukciju su reakcijsko vrijeme, temperatura, brzina promjene temperature (eng. *ramp rate*), morfologija supstrata te omjer reaktanata.

#### *Brzina promjene temperature*

Brzina promjene temperature može znatno utjecati na morfologiju dobivenog silicija zbog vrlo negativne entalpije koja generira veliku količinu topline koja se oslobađa. Velika brzina promjene temperature ne dopušta dovoljno vremena da se toplina rasporedi po uzorku, nego se odvija lokalno zagrijavanje. Osim toga, ona uzrokuje fuziju silicija pa se gubi mogućnost nastanka sitnih pora. Liu i suradnici <sup>89</sup> uspoređivali su razliku između brzine zagrijavanja od 5 °C min<sup>-1</sup> i 40 °C min<sup>-1</sup>. Veća brzina zagrijavanja rezultirala je makroporoznim silicijem s česticama površine 54 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> i veličinom pora ispod 20 nm, a pri nižoj brzini zagrijavanja nastaje isprepleteni mezoporozni silicij, čije nanočestice imaju aktivnu površinu 245 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.

#### *Temperatura*

Egzotermna priroda reakcije upućuje na podatak da temperatura reakcije može biti viša od one postavljene u eksperimentu. Posljednje studije pokazuju da aktivna površina i volumen pora rastu kako se reakcijska temperatura smanjuje između 500 i 800 °C. Takav efekt pripisuje se višem stupnju strukturnih promjena na višim temperaturama i stvaranju nečistoća. <sup>121,122</sup>

#### *Reakcijsko vrijeme*

Reakcijsko vrijeme redukcije varira od 30 min <sup>123</sup> pa sve do 12 h <sup>119</sup>. U radu Wua i suradnika <sup>124</sup> ispitivano je vrijeme reakcije od 2 h i 5 h, te utjecaj reakcijskog vremena na morfologiju silicija. Zaključeno je da nisu prepoznate bitne razlike u provođenju reakcije tijekom 2h i 5h. To nas navodi na zaključak da se ravnoteža postiže unutar 2 h provođenja reakcije.

#### *Molarni omjer*

Povećanje relativnog omjera Mg : Si iznad stehiometrijskog omjera 2 : 1 smanjuje prinos silicija, a pogoduje stvaranju faze Mg<sub>2</sub>Si<sup>125,126</sup>, tako da je usporedbom raznih reakcijskih smjesa zaključeno da je optimalni omjer Mg/SiO<sub>2</sub> = 1.<sup>122</sup>

### *Miješanje*

Studije pokazuju da homogena reakcijska smjesa reaktanata daje iskorištenje reakcije 64 % bez zaostataka. Kada reaktanti nisu miješani, iskorištenje reakcije iznosilo je 4,2 % što upućuje na to da znatna količina SiO<sub>2</sub> nije reagirala. Također je zabilježeno da reakcije uz miješanje vođene 2 h pokazuju veće iskorištenje negoli reakcije bez miješanja vođene 7 h. Miješanje reaktanata kuglicama (eng. *ball milling*) omogućuje dovoljnu kinetičku energiju da bi se postigla energija aktivacije.<sup>127</sup>

### *Veličina kristalita*

Veličina kristalita može se odrediti XRD metodom s pomoću Scherrerove jednadžbe ili s pomoću TEM slika. Za litij-ionske baterije poznato je da smanjenje veličine kristalita smanjuje put difuzije litijevih iona i tako povećava učinkovitost baterije. Smanjenje veličine kristalita postiže se smanjenjem temperature reakcije i reakcijskog vremena. Visoke temperature i dugo reakcijsko vrijeme pogoduju sinteriranju silicijskih kristalita.<sup>128</sup> Xing i suradnici<sup>129</sup> dobili su manje kristalite (19,9 nm) koristeći visoko porozni SiO<sub>2</sub> kao polazni reaktant.



## 2.5. Metode karakterizacije anodnih materijala

Sinteza i karakterizacija u području proučavanja nanomaterijala iznimno su važne. Nanomaterijali dolaze u raznim oblicima i veličinama, stoga je nužna njihova morfološka karakterizacija. Kako bismo ispitali primjenu nanomaterijala potrebne su dodatne analize. Pri ispitivanju materijala u svrhu pripreme elektroda provode se elektrokemijska ispitivanja. U sljedećem poglavlju bit će opisane metode morfološke, strukturne i elektrokemijske karakterizacije.

### 2.5.1. Morfološka i strukturna karakterizacija

#### 2.5.1.1. Elektronska mikroskopija

Nanomaterijali mogu imati razne veličine i oblike, koje određujemo morfološkom analizom. U tu svrhu najčešće se koristi elektronska mikroskopija, koja omogućuje vizualizaciju nanomaterijala. Prema kvantnoj mehanici, elektroni pokazuju dualnu prirodu čestice i vala. Stoga, ako koristimo elektronsku zraku koja akcelerira pri visokom naponu, ona će imati manju valnu duljinu. Na tom principu zasniva se elektronska mikroskopija. Najčešće su korišteni transmisijski elektronski mikroskop (TEM) i pretražni elektronski mikroskop (SEM). Osnovna razlika između njih je u principu rada: u TEM-u sliku stvaraju primarni elektroni koji prolaze kroz uzorak, dok kod SEM-a sliku stvaraju sekundarni elektroni male energije nastali na površini uzorka, ili i povratno raspršeni (eng. *backscattered*) primarni elektroni.<sup>130</sup> Pri ispitivanju anodnih materijala veličina čestica i homogenost vrlo su važne. Kritična veličina čestica silicija koje se koriste u pripravi anodnih materijala određene su TEM mikroskopom na < 150 nm kako bi se smanjio utjecaj promjene volumena tijekom litijacije.<sup>100</sup> Osim veličine, može se računati raspodjela veličine čestica, koja nam daje podatak o homogenosti površine. Homogena raspodjela čestica pozitivno utječe na ionsku i električnu provodnost elektrode.<sup>131</sup> Ako je difuzija Li<sup>+</sup> iona nejednolika, dolazi do nehomogene litijacije i promjene volumena, koja još više razara strukturu.<sup>132</sup>

### 2.5.1.2. Spektroskopske metode

Strukturna karakterizacija daje informacije o broju različitih faza, o kemijskoj kompoziciji i kristalografskim defektima. Spektroskopske tehnike baziraju se na interferenciji elektromagnetskog zračenja i tvari, na temelju čega omogućuju pouzdanu i brzu identifikaciju i karakterizaciju tvari kako u kvalitativne tako i kvantitativne svrhe analize. Spektroskopska istraživanja prijelaza između raznih rotacijskih i vibracijskih nivoa pokrivaju vrlo široko spektralno područje, od vidljivoga do dalekoga infracrvenog i mikrovalnog područja frekvencija, odnosno valne duljine elektromagnetskog zračenja od 400 nm do nekoliko centimetara. Ramanovo raspršenje je vibracijska spektroskopska tehnika koja omogućuje identifikaciju specija detekcijom neelastičnog raspršenja svjetla na molekuli pobuđenoj laserskom zrakom. Pomak u energiji opaža se spektrometrom i daje informaciju o fononskim modovima u sustavu. *In situ* Ramanova spektroskopija (RS) izravna je metoda za vremensko praćenje elektrokemijske reakcije. Mogu se pratiti pojave novih vrpce, pomak ili vibracija postojećih vrpce te promjene intenziteta vrpce. *In situ* RS koristi se za praćenje strukturnih promjena na razini kemijskih veza u elektrodnim materijalima za Li-ion članke tijekom litijacije i delitijacije. U literaturi je opisano praćenje kinetike ugradnje i ekstrakcije litija, kao i promjena koje se odvijaju na granici faza elektroda/elektrolit i stvaranje SEI sloja.<sup>133–135</sup>

Infracrvena spektroskopija pruža sličnu, no komplementarnu informaciju. FTIR je spektroskopska metoda za identifikaciju tvari, koja se temelji na međudjelovanju infracrvenog zračenja i molekula koje apsorbiraju infracrveno elektromagnetsko zračenje određenih valnih duljina, a odgovaraju vibracijskim energijama kemijskih veza karakterističnih za tu vrstu veze i skupinu koja vibrira.<sup>136,137</sup> Osim strukture i morfologije, važna je i električna provodnost uzoraka. Metodom UV-VIS spektroskopije mogu se dobiti reflektancijski spektri, koji nam daju informaciju o energetsom procijepu. Energetski procijep (eng. *band gap*) važno je svojstvo poluvodiča koje nam govori o razlici između valentne i vodljive vrpce i povezano je s električnom provodnošću materijala. Vrijednost energetskog procijepa moguće je odrediti iz reflektancijskog spektra Kubelka-Munkovom funkcijom<sup>138</sup>, gdje je vertikalna os  $F(R_\infty)h\nu$ , a  $F(R_\infty)$  je proporcionalna apsorpcijskom koeficijentu i izračunata prema jednadžbi (1):

$$F(R_\infty) = (1 - R)^2 / 2R \quad (1)$$

$R$  je reflektancija pri danoj valnoj duljini. Koristeći izračunate vrijednosti ekstrapolacijom ovisnosti  $F(R_{\infty})$  o  $h\nu^2$  o  $h\nu$ , dobije se vrijednost energetskog procijepa. U pravilu je poznato da se energetski procijep povećava smanjenjem veličine čestica zbog efekta elektronskog zatočenja na nanoskali.<sup>139</sup>

### 2.5.1.3. Rendgenska difrakcija

Rendgenska difrakcija (eng. *X-ray diffraction*, XRD) također je jedna od tehnika za detekciju strukturnih promjena elektrodnih materijala. Općenito, difrakcija na polikristalnom materijalu (PXRD) metoda je koja se temelji na difrakciji rendgenskog zračenja za strukturnu karakterizaciju materijala. Analiza difraktograma praha rezultira kvantitativnim i kvalitativnim informacijama o materijalu. Usporedbom difrakcijskih maksimuma s karticama iz baze podataka poput PDF-a (engl. *Powder Diffraction File*), moguće je odrediti fazni sastav uzorka pošto svaki materijal posjeduje jedinstven difraktogram. Ako se uzorak sastoji od više različitih faza, moguće je odrediti kvantitativni udio pojedine faze metodom poput Rietveldovog utočnjavanja.<sup>140</sup> Iz difraktograma praha, također se može dobiti informacija o prosječnoj veličini kristalita. Zbog svoje jednostavnosti, najčešće korištena metoda za računanje veličine kristalita temelji se na Scherrerovoj jednadžbi (2)<sup>141</sup>:

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta} \quad (2)$$

gdje je  $D_{hkl}$  prosječna veličina kristalita (kristalne domene) u smjeru okomitom na ravninu  $hkl$ ,  $\lambda$  je valna duljina zračenja,  $K$  je faktor oblika, bezdimenzijska je veličina te često poprima vrijednost oko 0,9 za sferične čestice,  $\beta_{hkl}$  je širina linije na polovici maksimuma, a  $\theta$  je Braggov kut. XRD analiza u kombinaciji s porozimetrijom može nam umnogome pomoći u sintezi aktivnog materijala željene specifične površine, veličine i distribucije pora.

#### 2.5.1.4. Određivanje specifične površine

Svojstva poroznih materijala mogu se odrediti porozimetrijom. U procesu fizisorpcije pri niskim tlakovima odvija se kapilarna kondenzacija molekula dušika na površinu uzorka van der Waalsovima silama, a kao rezultat dobivamo adsorpcijske izoterme.<sup>142</sup> Brunauer, Emmet i Teller (BET), godine 1938. iznijeli su teoriju višeslojne adsorpcije s pomoću koje se može izračunati specifična površina uzorka.<sup>143</sup> Za izračunavanje distribucije i veličine pora koristi se model Barrett, Joyner i Halenda (BJH), koji modelira adsorpcijsku izotermu.<sup>144</sup> Cook i suradnici<sup>145</sup> pokazali su da mikrostrukturni parametri utječu na mehanizam litijacije silicija, pa je tako uzorak manjih pora rezultirao većim kapacitetom i stabilnošću. U pravilu, materijali manjih pora, visoke poroznosti i specifične površine pokazuju bolje kapacitete. Pokazano je, međutim, da visoka specifična površina i nije pogodna za anodni materijal jer većom izloženošću elektrolitu dolazi do stvaranja veće količine SEI sloja, što smanjuje broj ciklusa članka, pa je, stoga, potrebno optimiranje ovih uvjeta.

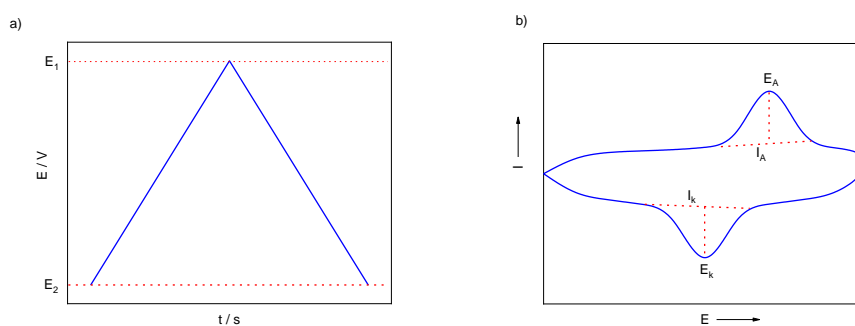
#### 2.5.2. Elektrokemijska karakterizacija

Elektrokemijska karakterizacija omogućuje proučavanje elektrokemijskog ponašanja materijala, a može se odvijati u dvoelektrodnom ili troelektrodnom sustavu. Svaki elektrokemijski članak sastoji se od radne elektrode (eng. *working*, WE) i protuelektrode (eng. *count*, CE). Potencijal radne elektrode osjetljiv je na koncentraciju analita. Protuelektroda služi za zatvaranje strujnog kruga. Često je neophodno da potencijal radne elektrode bude kontroliran i tada se u sustav uvodi treća, referentna (REF) elektroda, koja ima konstantan i neovisan potencijal. Tada je potencijal radne elektrode mjeren prema referentnoj elektrodi, a neovisan je o protuelektrodi.

U galvanskim člancima dolazi do promjene kemijske energije u električnu energiju. Signal pobude jest upravo razlika potencijala između anode i katode, koja je rezultat termodinamičkih svojstava. Promjenom potencijala dolazi do odmaka od ravnotežnog stanja, što rezultira prolaskom struje kroz sustav. Elektrokemijska karakterizacija važna je u proučavanju nanomaterijala jer smanjenje veličine čestica na nanorazinu dovodi do promjene u termodinamici reakcija, primjerice poboljšanje ionske izmjene zbog smanjenja puta difuzije, ali i povećanja elektronske provodnosti.<sup>146</sup>

### 2.5.2.1. Ciklička voltametrija

Ciklička voltametrija (CV) je brza elektroanalitička tehnika i jedna od najčešće korištenih elektrokemijskih metoda. Koristi se u svrhu proučavanja fizikalno-kemijskih procesa povezanih s prijenosom elektrona na granici faza elektroda/elektrolit. Princip rada temelji se na primjeni vremenski promjenjivog potencijala na radnu elektrodu (slika 11 a), pri čemu je struja signal odziva, koji ovisi o kinetici i mehanizmu elektrodnih procesa. Grafički prikaz naziva se ciklički voltamogram i prikazuje ovisnost struje o potencijalu, kao što je prikazano na slici 11 b.<sup>147</sup>



Slika 11. Signal: a) pobude i b) odziva u CV

Grafička analiza voltamograma daje redoks strujne vrhove koji opisuju oksidaciju i redukciju materijala, kao i indikaciju kapacitivnog ponašanja. Ciklički voltamogrami omogućuju kvalitativnu i kvantitativnu analizu te određivanje kinetičkih parametara. U procesu mjerenja, potencijal se mijenja linearno u granicama potencijala u kojima se odvijaju moguće elektrodne reakcije. Eksperiment započinje na potencijalu  $E_1$  i mijenja se do potencijala  $E_2$ , pa natrag do potencijala  $E_1$ . Tijekom tih promjena potencijala registriraju se pojedine reakcije redukcije i oksidacije. Eksperimentalne varijable u CV-u su:

- i) granice i smjer promjene potencijala,  $E_1$  i  $E_2$
- ii) brzina promjene potencijala,  $v$

Brzina promjene potencijala,  $v$  [ $V s^{-1}$ ] jedan je od važnih parametara za karakterizaciju ispitivanog sustava, a definira se kao nagib linearne promjene potencijala s vremenom. Ako strujni vrh raste porastom brzine promjene potencijala tada sustav pokazuje pseudokapacitivno

ponašanje. Povećanjem brzine promjene potencijala dolazi do povećanja broja redoks reakcija i izostanka pikova nekih elektroaktivnih vrsta koje imaju sporu kinetiku.<sup>146</sup> Ovisnost strujnog odziva i brzine promjene potencijala dana je Randles-Sevcikovom jednadžbom (3):

$$I_p = 2,69 \cdot 10^5 n^{3/2} A c \sqrt{vD} \quad (3)$$

gdje je  $I_p$  strujni vrh,  $n$  je broj izmijenjenih elektrona,  $A$  je površina radne elektrode,  $C$  je koncentracija elektroaktivne vrste na elektrodi,  $v$  je brzina promjene potencijala, a  $D$  je difuzijski koeficijent elektroaktivne vrste.

Svojstva ispitivanog sustava oblikuju izgled voltamograma u dvama graničnim slučajevima, kao reverzibilan i ireverzibilan. Reverzibilnost sustava određuje se iz omjera anodnog i katodnog strujnog vrha. Ako je omjer 1 sustav je reverzibilan. Karakterizira ga brz prijenos naboja pa se koncentracije reaktanata i produkata na površini elektrode pokoravaju Nernstovoj jednadžbi (4):

$$E_r = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_O}{c_R} \quad (4)$$

u kojoj je  $E_r$  elektrodni potencijal redoks para,  $E^0$  standardni elektrodni potencijal redoks para,  $R$  univerzalna plinska konstanta ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ),  $T$  je termodinamička temperatura,  $n$  je broj elektrona izmijenjenih u reakciji,  $F$  je Faradayeva konstanta ( $96487 \text{ C mol}^{-1}$ ), a  $c_O$  i  $c_R$  su koncentracije oksidirane i reducirane vrste.

Osim reverzibilnosti, iz cikličkog voltamograma može se odrediti i kapacitivno ponašanje, što je u sustavu galvanskog članka vrlo važno. Specifični kapacitet ( $C_s / \text{F g}^{-1}$ ) može se izračunati integrirajući površinu unutar cikličkog voltamograma iz jednadžbe (5):

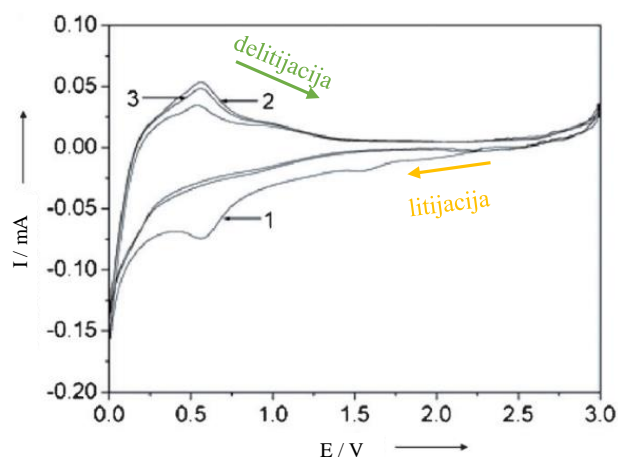
$$C_s = \frac{\int IdV}{vm\Delta V} \quad (5)$$

gdje je  $\Delta V$  razlika potencijala (V),  $m$  je masa elektroaktivnog materijala (g),  $v$  je brzina promjene potencijala ( $\text{mV s}^{-1}$ ), a  $\int IdV$  je površina [146, 148]. Ostale informacije koje se dobivaju iz cikličkog voltamograma mogu se uočiti mijenjanjem brzine promjene potencijala. Tako iz položaja strujnog vrha i veličina struja možemo dobiti informacije o morfologiji.<sup>149</sup> U

slučaju porozne ili nehomogene strukture, reakcije se ne mogu odvijati istim brzinama. Položaj vrhova daje nam informacije o kinetici sustava. Ako se promjenom brzine potencijala uoči pomak strujnih vrhova, znači da je kinetika prijenosa elektrona spora.

### 2.5.2.2. CV u karakterizaciji anodnih materijala

Elektrokemijska karakterizacija litijevih galvanskih članaka sastoji se od praćenja litijacije i delitijacije elektrodnih materijala, odnosno punjenja i pražnjenja elektroda. Dobiveni strujni vrhovi prikazuju moguće fazne transformacije, redoks reakcije među elektrodama ili, u slučaju silicijevih anoda, formiranje legura. Tipičan voltamogram prikazan je na slici 12.



Slika 12. Tipičan ciklički voltamogram poroznih silicijevih nanočestica.  
Prilagođeno prema radu Chen i suradnici<sup>150</sup>

Najviši stupanj litijacije silicija pri sobnoj temperaturi je  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ . Delitijacija te faze rezultira dvofaznim prijelazom u kojemu se formira amorfnj silicij. Brzina promjene potencijala ima važnu ulogu. Naime, interkalacija  $\text{Li}^+$  iona potpuno je reverzibilan proces koji se odvija u dva koraka.<sup>151</sup> Brzina promjene potencijala treba biti mala kako bi se omogućilo uspostavljanje ravnoteže među aktivnim vrstama. Povećanje brzine prouzročilo bi povećanje struje zbog nabijanja elektrokemijskog dvosloja, istodobno onemogućujući identifikaciju faznih prijelaza. Prvi vrh litijacije predstavlja djelomičnu litijaciju koja vodi prema leguri amornog  $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ . Daljnja litijacija, odnosno pomicanje prema reduktivnijim potencijalima, vodi prema potpunoj litijaciji  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ , koja odgovara vrhu 2, iako ta faza još nije u potpunosti dokazana.<sup>152,153</sup> Široki

strujni vrh na oko 1,5 V vs  $\text{Li}^+ / \text{Li}$  odgovara formiranju SEI sloja i popratnih reakcija, a najčešće je prisutan u prvom ciklusu.<sup>154</sup>

CV nije dostatna za temeljito proučavanje mehanizma legiranja, tako da ju je potrebno kombinirati s drugim metodama, kao što su galvanostatska i potenciostatska mjerenja te elektrokemijska impedancijska spektroskopija.

### 2.5.2.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Impedancijska spektroskopija (EIS) je neinvazivna elektroanalitička metoda za karakterizaciju elektrokemijskih sustava. Ohmov zakon kaže da je struja ( $I$ ) kroz vodljivi materijal između dvije točke proporcionalna razlici potencijala ( $V$ ) između te dvije točke. Konstantni omjer je otpor (eng. *resistance*,  $R$ ) vodiča. U idealnim elektrokemijskim sustavima struja je istosmjerna (DC). U EIS tehnici bilježi se izmjenični odziv kao odgovor na pobudni signal.







Slika 13. Shematski prikaz mjerenja elektrokemijske impedancijske spektroskopije, EIS

Pri tome, koristi se nisko-amplitudni sinusni pobudni strujni ili potencijalni signal kako bi se osigurao mali pomak od ravnotežnog stanja, a prati odzivni sinusni signal. Također je važno da je sustav stabilan, to jest da se uklanjanjem stimulansa sustav vraća u prvotno stanje.<sup>155,156</sup> Omjer izmjeničnih (AC) pobudnih i odzivnih signala manifestira se kao impedancija, a prikazuje se u obliku kompleksne veličine. Kada je potenciostatska ili galvanostatska pobuda primijenjena u rasponu frekvencija, kao rezultat dobivamo impedancijske spektre, tj. prikaz promjene električnih karakteristika sustava s promjenom frekvencije. Impedancijski spektri prikazuju se u kompleksnoj impedancijskoj ravnini, u takozvanom Nyquistovom prikazu koji se sastoji od realne i imaginarne komponente. Drugi prikaz impedancijskog spektra je Bodeov prikaz, koji pokazuje ovisnost logaritma  $|Z|$  i faznog kuta  $\varphi$ , o logaritmu frekvencije. Za analizu potrebno je koristiti modele koji aproksimiraju ponašanje mjerenih sustava kako bismo dobili procjenu pojedinih parametara. Modeliranje se odvija putem električnih ekvivalentnih krugova

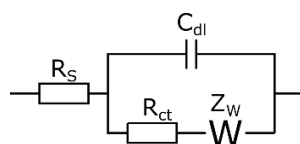


(EEC), odnosno kombinacijom električnih elemenata koji aproksimiraju svojstva ispitivanog sustava. Kada je riječ o elektrokemijskim člancima, zbog prisutnosti elektroda, elektrolita i više međufaza, ukupna impedancija ima više doprinosa.<sup>157</sup> Od jednostavnih električnih elemenata najčešće se koriste otpornik, kondenzator i zavojnica, a u našem slučaju i konstantni fazni element (*CPE*). Ovi električni elementi i njihove pripadajuće impedancije definirani su u tablici 6.

Tablica 6. Električni elementi i pripadajuće impedancije

Električni element	Impedancija	Prikaz u strujnom krugu
Otpornik	$Z(i\omega) = R$	
Kondenzator	$Z(i\omega) = \frac{1}{i\omega C}$	
Zavojnica	$Z(i\omega) = i\omega L$	
Konstantno fazni element	$Z(i\omega) = \frac{1}{(i\omega)^n C}$	

Elektrokemijski sustav s jednom faradejskom reakcijom i linearnom difuzijom može biti opisan Randlesovim ekvivalentnim električnom krugom:



gdje je  $R_s$  otpor elektrolita ili omski otpor,  $R_{ct}$  je otpor prijelazu naboja (eng. *charge transfer*),  $C_{dl}$  je kapacitet dvosloja na granici faza, a  $Z_w$  je Warburgova impedancija.<sup>157</sup> Warburgova impedancija povezana je s prijenosom mase difuzijom a definirana je jednadžbom (6) :

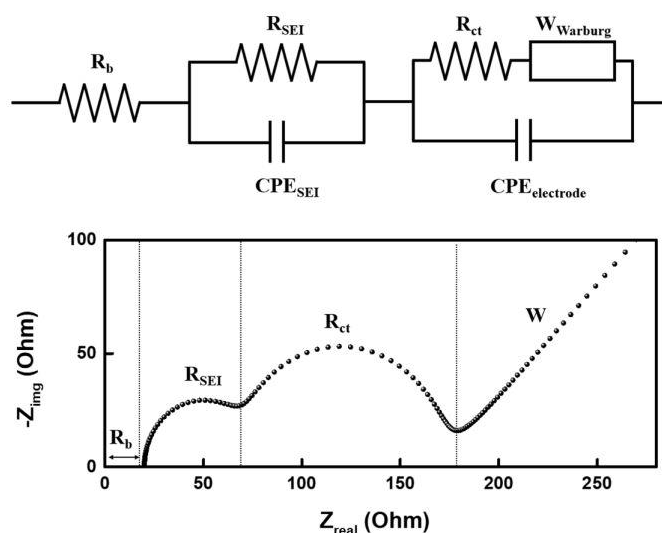
$$Z_w = \sigma \omega^{-0.5} (1 - i) \quad (6)$$

gdje je  $\sigma$  [ $\Omega \text{ s}^{-0.5}$ ], tzv. Warburg-ov koeficijent.

Realni sustavi imaju odstupanja od idealnog ponašanja, pa se u svrhu aproksimacije koriste distributivni elementi. Tako se za kapacitivnu impedanciju koristi tzv. konstantni fazni element (CPE), čija se uporaba temelji na distribuciji vremenskih konstanti povezanih s nepravilnostima površine kao i kod poroznih elektroda.<sup>158</sup>

#### 2.5.2.4. EIS u karakterizaciji anodnih materijala

EIS je elektroanalitička tehnika koja nam daje informaciju o kinetici prijelaza naboja u elektrodama Li-ion članka. Posebno je zanimljiva jer nam opisuje pojedini proces tijekom elektrokemijske reakcije ukoliko je uzeta u obzir vremenska konstanta. Stoga se iz EIS podataka mogu dobiti fizikalne i kemijske značajke.<sup>159</sup> Pri stvaranju legure  $\text{Li}_x\text{Si}_y$  dolazi do više polarizacija.  $\text{Li}^+$  ioni iz elektrolita dolaze do površine silicija, koja ima inicijalni SEI stvarajući ohmsku polarizaciju, odnosno otpor elektrolita  $R_s$ . Zatim ulaze u SEI sloj difundirajući do silicija, što rezultira aktivacijskim polarizacijama pojedinog koraka ( $R_{sei}$ ,  $R_{ct}$ ). Nakon legiranja, litijevi ioni dalje difundiraju kroz silicij pokretani koncentracijskim gradijentom, što uzrokuje koncentracijsku polarizaciju. Svaki od navedenih procesa zabilježen je EIS tehnikom.<sup>157,159–162</sup> Tipičan Nyquistov prikaz za Li-ionski članak sastoji se najjednostavnije od dvaju polukruga i jedne linearne difuzije pod kutom od  $45^\circ$  kao što je prikazano na slici 14.



Slika 14. a) Ekvivalentni električni krug i b) Nyquistov prikaz za Li-ionske galvanске članke (preuzeto iz rada Choi i suradnici<sup>163</sup>)

U interpretaciji spektra na slici 14 b,  $R_b$  sastoji se uglavnom od otpora elektrolita i otpora separatora i njegova se vrijednost ne mijenja znatno s stanjem napunjenosti (eng. *state of charge*, SOC). Do promjene, međutim, dolazi uzastopnim punjenjem i pražnjenjem zbog potrošnje elektrolita i stvaranjem mikropukotina na površini elektrode. Stoga se vrijednost  $R_b$  uzima kao indikator stanja SOH (eng. *state of health*) galvanskog članka. Nadalje, prvi polukrug posljedica je impedancije inicijalnog SEI sloja koji je nastao na međufazi elektroda/elektrolit. Praćenjem vrijednosti  $R_{sei}$  možemo dobiti informacije o stvaranju organskog sloja i definirati karakteristike SEI sloja. Sljedeći polukrug povezan je s otporom prijelazu naboja  $R_{ct}$ , koji je pokazatelj kinetike elektrokemijske reakcije. Također daje informaciju o promjenama u morfologiji i na površini elektrode, faznim prijelazima i provodnosti. Istraživanja pokazuju da  $R_{ct}$  ovisi o promjeni temperature, i to obrnuto proporcionalno. Također je pokazano da otpor prijelazu naboja ponajviše utječe na ukupnu impedanciju sustava. Stoga se u slučaju debljih elektroda smanjuje utjecaj otpora prijenosu naboja, a raste otpor povezan s difuzijom litijevih iona. Ovaj parametar je ključan ne samo u razumijevanju reakcijskog mehanizma nego i u optimiranju i dizajnu elektroda. Linija nakon dvaju polukrugova predstavlja Warburgovu impedanciju izravno povezanu s difuzijom litijevih iona u elektrodnom materijalu i daje informaciju o difuzijskom koeficijentu. Izračun difuzijskog koeficijenta ( $D_{Li^+}$ ) predložena je u radu Hoa i suradnika jednadžbom (7).<sup>164</sup>

$$D_{Li^+} = \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{V_M}{SF\sigma} \right) \times \left( \frac{\partial E}{\partial x} \right) \right]^2 \quad (7)$$

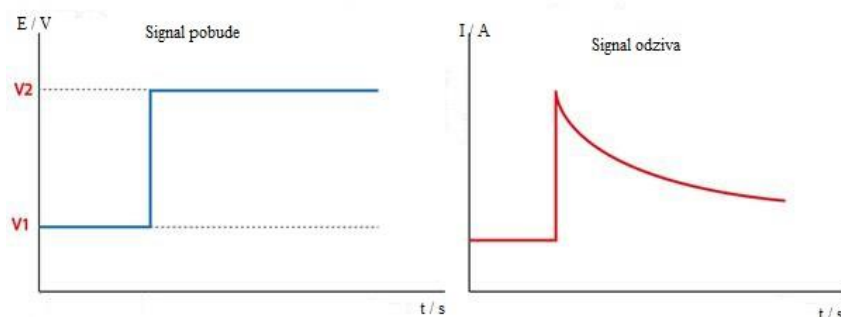
gdje je  $V_M$  molarni volumen aktivnog materijala,  $F$  Faradayeva konstanta koja iznosi 96 486 C mol<sup>-1</sup>,  $S$  je površina međufaze elektroda/elektrolit,  $\sigma$  je nagib grafa ovisnosti  $Z_{im}$  o  $1/\sqrt{2\pi f}$ ,  $\partial E/\partial x$  je nagib krivulje punjenja i pražnjenja. Koristeći relaciju (7) moguće je izračunati vrijednost difuzijskog koeficijenta iz područja niskih frekvencija. Izračunate vrijednosti za silicijeve anode u rasponu su od 10<sup>-13</sup> do 10<sup>-12</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>.<sup>165</sup>

Dobiveni rezultati umnogome ovise o načinu mjerenja. Impedancijski spektri najčešće su dobiveni metodom potenciostatske elektrokemijske impedancijske spektroskopije (PEIS) gdje se mjerenje odvija na fiksnom potencijalu nakon postizanja stacionarnog stanja. No tijekom galvanostatske litijacije i delitijacije dolazi do znatnih promjena na granici faza elektroda / elektrolit. Zbog toga, PEIS nije u mogućnosti opisivati SOC jer reakcije na elektrodama ne ovise samo o potencijalu nego i o stupnju litijacije, odnosno delitijacije. Stoga je pravilnije

snimati *in situ* mjerenja primjenjujući strujni sinusni signal, koji omogućuje veću kontrolu sustava. Galvanostatska elektrokemijska impedancijska spektroskopija (GEIS) uspješno opisuje kinetičke parametre Li-ionskih galvanskih članaka.

#### 2.5.2.5. Kronoamperometrija

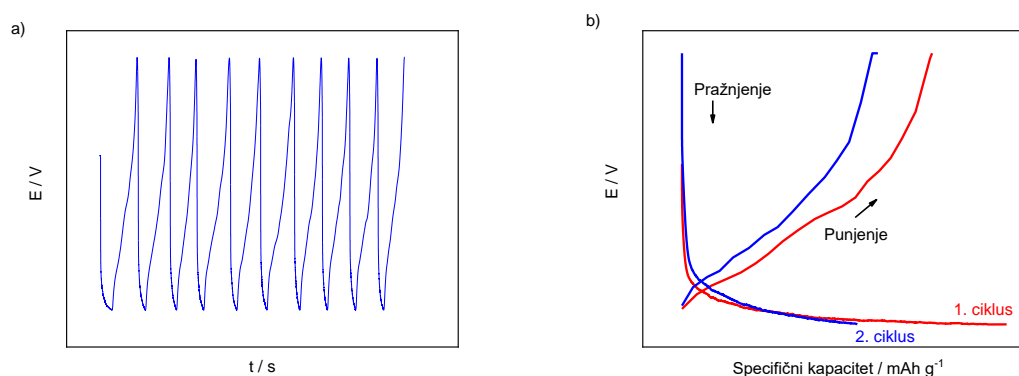
Kronoamperometrija je elektrokemijska metoda u kojoj se radna elektroda polarizira na konstantan potencijal, a strujni odziv prati se kao funkcija vremena. Ovisno o razlici potencijala na koji se polarizira, strujni odziv može biti velik, ali eksponencijalno opada tijekom vremena. Kronoamperometrija se koristi da bi se elektroda karakterizirala na potencijalu koji je ključan u elektrokemijskoj reakciji. Prije polarizacije, koncentracija analita na elektrodi i unutar materijala je stalna, a potencijal odgovara OCP-u. Polarizacijom dolazi do redukcije koncentracije analita na površini, što rezultira koncentracijskim gradijentom između površine i materijala.<sup>146,166</sup> Grafički prikaz pobude i odziva prikazan je na slici 15.



Slika 15. Signal pobude i odziva u kronoamperometrijskim mjerenjima

## 2.5.2.6. Galvanostatsko pražnjenje i punjenje

Galvanostatsko pražnjenje i punjenje (eng. *galvanostatic charge-discharge*, GCD) je test koji nam pokazuje broj ciklusa koje galvanski članak može izdržati. GCD se provodi nekoliko stotina, čak i tisuća puta, ovisno o kvaliteti materijala. Mjerenje se provodi tako da se na sustav narine konstantna gustoća struje ( $A\ g^{-1}$ ) u određenom rasponu potencijala. Svaki ciklus sastoji se od pražnjenja članka, koje se potiče negativnom strujom, i punjenja članka pozitivnom strujom. Osim stabilnosti u smislu broja ciklusa, može se pratiti stabilnost kapaciteta. Važno je napomenuti da visoke gustoće struje rezultiraju manjim vrijednostima kapaciteta. U istraživanjima interkalacije  $Li^+$  iona u anodni materijal često se primjenjuje galvanostatski postupak, odnosno, sustav se podvrgava prolazu konstantne struje kroz galvanski članak. Rezultat toga postupka je vremenska promjena potencijala sustava koja se prikazuje u tzv. kronopotenciometrijskoj ovisnosti. Karakteristike anodnog materijala također se mogu istraživati primjenom konstantnog potencijala, koji u dvoelektrodnom sustavu predstavlja potencijalnu razliku između radne i protuelektrode, a u troelektrodnom sustavu predstavlja potencijalnu razliku između radne i referentne elektrode.



Slika 16. a) Naponski profil dobiven GCD testom, b) krivulja punjenja i pražnjenja

## 2.5.3. Određivanje električne provodnosti

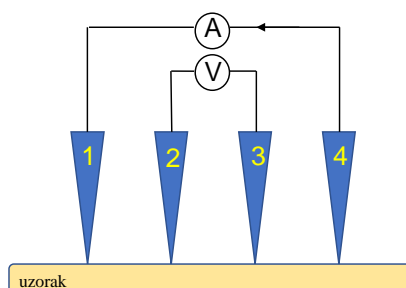
Sposobnost materijala da provodi električnu struju naziva se električna provodnost,  $\sigma$ , a recipročna je vrijednosti električne otpornosti. Mjerenje se izvodi s pomoću ohmmetra, povezanim s uzorkom na dvama mjestima. Ako je uzorak nehomogen, preferira se metoda preko četiri kontakata (eng. *four point probe*, FPP), koja umanjuje utjecaj otpora kontakata na ukupni otpor. Mjerenje se izvodi s pomoću sonde (slika 17) koja ima četiri jednako udaljena metalna vrha. Kroz dva vanjska vrha prolazi struja, a pad napona bilježi se između unutarnjih dvaju vrhova. Otpor se računa prema Ohmovom zakonu. Električna otpornost,  $\rho$ , računa se iz jednadžbe (8):

$$\rho = \frac{\pi d R}{\ln 2} \quad (8)$$

gdje je  $d$  debljina sloja, a  $R$  izmjereni otpor. Električna provodnost recipročna je vrijednost otpornosti prema jednadžbi (9):

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (9)$$

Električna provodnost silicija iznosi  $\approx 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ .



Slika 17. Shematski prikaz sonde za mjerenje električne provodnosti metodom FPP

## § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Sinteza aktivnog materijala



#### 3.1.1. Popis kemikalija korištenih za sintezu

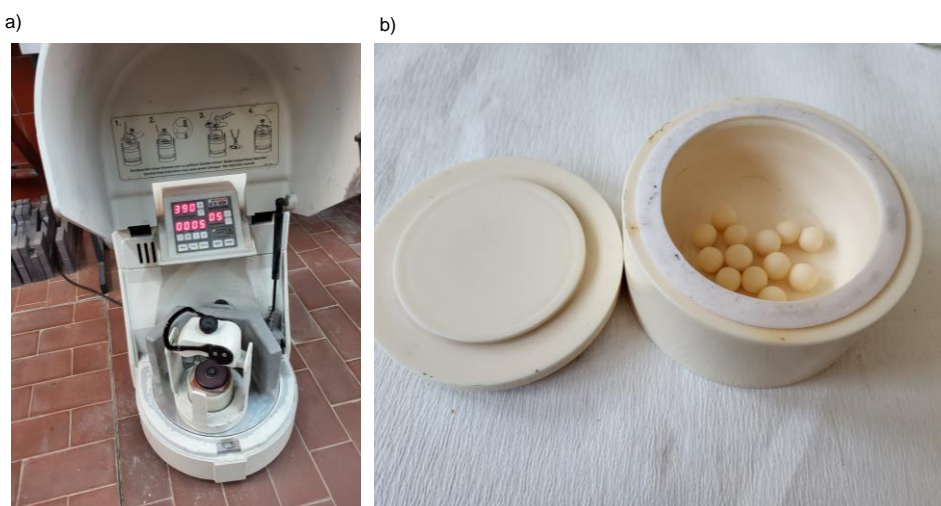
Kemikalije korištene za sintezu aktivnog materijala dane su u tablici 7 i sve korištene kemikalije analitičke su čistoće. U svim eksperimentima korištena je voda visoke čistoće ( $\rho > 18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ ).

Tablica 7. Popis kemikalija za sintezu aktivnog materijala

Kemikalija	Proizvođač	Čistoća
Si prah	<i>KunshanSino Silicon tehnology</i>	/
Fluorovodična kiselina, HF	VWR	Normapur, 48 %
Srebrov nitrat, AgNO <sub>3</sub>	<i>Gram-Mol</i>	99,0 %
Vodikov peroksid, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<i>Gram-Mol</i>	p.a., 30 %
Amonijev hidroksid, NH <sub>4</sub> OH	<i>Gram-Mol</i>	p.a., 28 %
Etanol, EtOH	<i>Gram-Mol</i>	p.a., apsolutni
Magnezij, Mg	<i>Sigma-Aldrich</i>	prah (0,1 mm)
Klorovodična kiselina, HCl	VWR	Normapur, 37 %
Tetraetil ortosilikat, TEOS	<i>Sigma-Aldrich</i>	99,9 %
Acetilensko crnilo, CB	<i>Super P, Alfa Aesar</i>	99,9 %
Karboksimetil celuloza, CMC	<i>BioChem</i>	visoka viskoznost
Formaldehid, CH <sub>2</sub> O	<i>Merck</i>	37 %

### 3.1.2. Mehanokemijski tretman

Uzorak komercijalnog Si praha dobiven je rezanjem oblandi (eng. *wafers*) u poluvodičkoj industriji, gdje je prah Si ostao kao otpadni materijal. Korišten je kao polazni materijal i nazvan S1. Uzorak S2 pripremljen je kugličnim mljevenjem uzorka S1 u svrhu dobivanja nanočestica. Mehanokemijski tretman silicijevih čestica provodila se bez dodatka otapala, na zraku, koristeći metodu visokoenergetskog kugličnog mljevenja na uređaju Fritsch „Pulverisette 6“ prikazanom na slici 18 a. Uzorak se usitnjavao u posudi napravljenoj od korunda ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) s kuglicama istog sastava, kao što je prikazano na slici 18 b. Brzina rotacije iznosila je 400 rpm. Omjer uzorka prema kuglicama iznosio je 1 : 10, pri čemu je masa jedne kuglice iznosila  $\approx 1,16$  g. Mljevenje se odvijalo tijekom 30 minuta.

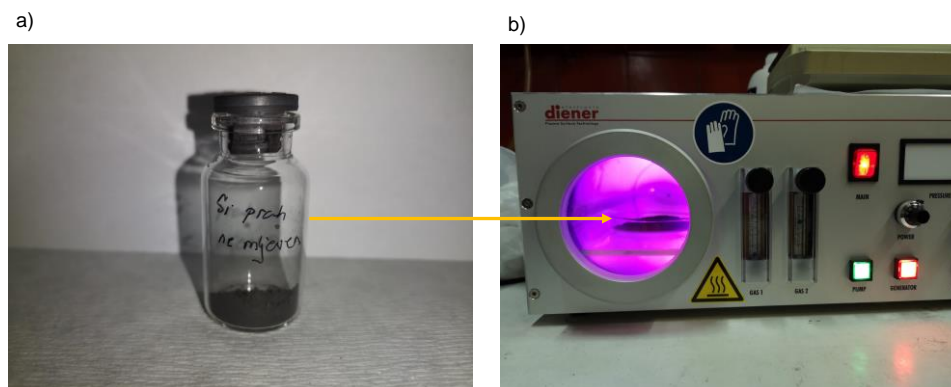


Slika 18. a) Visokoenergetski kuglični mlin Fritsch „Pulverisette 6“, b) posuda s kuglicama

### 3.1.3. Metal-potpomognuto kemijsko jetkanje

Uzorak poroznih Si nanožica, S3, pripremljen je metodom metal-potpomognutoga kemijskog jetkanja (MACE). Metoda je prilagođena prema radu Zhanga i suradnika<sup>167</sup> koristeći uzorak S1 kao polazni materijal. Uzorak silicijeva praha, S1, najprije smo detaljno očistili koristeći plazma čistač Diener Zepto u struji kisika tijekom 5 minuta. Čišćenje uzorka prikazano je na slici 19 b.





Slika 19. a) silicijev prah, S1, b) plazma čistač Diener Zepto

Čestice sastavljene od poroznih Si nanožica pripremljene su metodom „two-step“ MACE, gdje se kao izvor metalnih čestica koristi otopina koja sadrži fluorovodičnu kiselinu i srebrov nitrat. 1 g uzorka S1 dispergirani je u otopini koja se sastojala od 75 mL H<sub>2</sub>O, 25 mL (5 M) HF i 0,344 g AgNO<sub>3</sub>. Čestice uzorka S1 uronjene su u otopinu u trajanju od 5 minuta. Tijekom procesa moglo se vidjeti stvaranje čestica Ag na površini silicija. Nakon procesa čestice su prekrivene slojem srebra. Daljnje jetkanje odvija se u otopini HF / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, gdje Ag<sup>+</sup> ioni prodiru u čestice Si tvoreći dendrite, to jest poroznu strukturu. Proces jetkanja prikazan je na slici 20 a. Otopina za jetkanje sastojala se od 5M HF i 0,3 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na sobnoj temperaturi. Jetkanje se odvijalo u ultrazvučnoj kupelji tijekom 8 minuta. Proces jetkanja zaustavlja se dodavanjem veće količine H<sub>2</sub>O. Uzorak je filtriran kroz mikroporozni filter-papir i ispran nekoliko puta. Zaostali Ag<sup>+</sup> uklonio se otopinom NH<sub>4</sub>OH : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u volumnom omjeru 3 : 1. Burnom reakcijom otopljeni su ioni Ag<sup>+</sup>, a na površini ostaje šuma nanožica silicija. Dobiveni uzorak S3 nekoliko je puta ispran H<sub>2</sub>O te je potom osušen.



Slika 20. a) Proces jetkanja, b) konačni produkt, uzorak S3

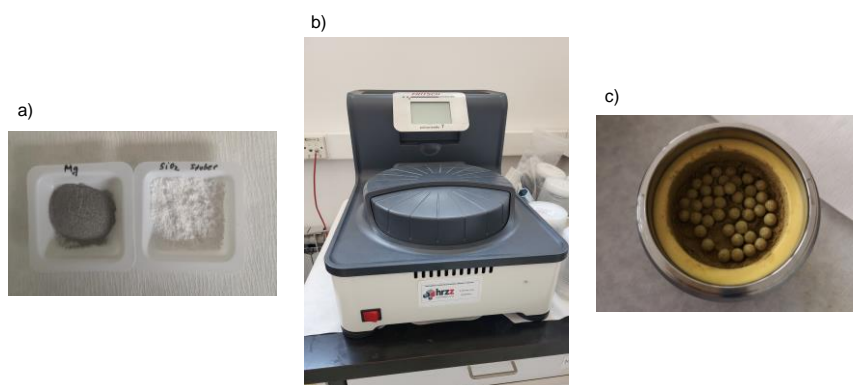
### 3.1.4. Termička redukcija magnezijem

#### 3.1.4.1. Sinteza čestica $\text{SiO}_2$

Čestice silicijeva dioksida ( $\text{SiO}_2$ ) koriste se kao prekursor u sintezi poroznog silicija. Pažljivom sintezom  $\text{SiO}_2$  čestica možemo kontrolirati svojstva i morfologiju konačnog produkta. U sintezi  $\text{SiO}_2$  čestica koristili smo modificiranu Stöberovu metodu.<sup>168</sup> Otopina A sastojala se od 50 mL  $\text{H}_2\text{O}$ , 18 mL  $\text{NH}_4\text{OH}$  i 32 mL EtOH. Otopina B dobivena je miješanjem 9 mL TEOS i 30 mL EtOH. Na posljetku, miješanjem otopine A i B preko noći na 700 rpm dobivena je bijela otopina. Centrifugiranjem je odijeljen produkt koji je 4 puta ispran etanolom i osušen.

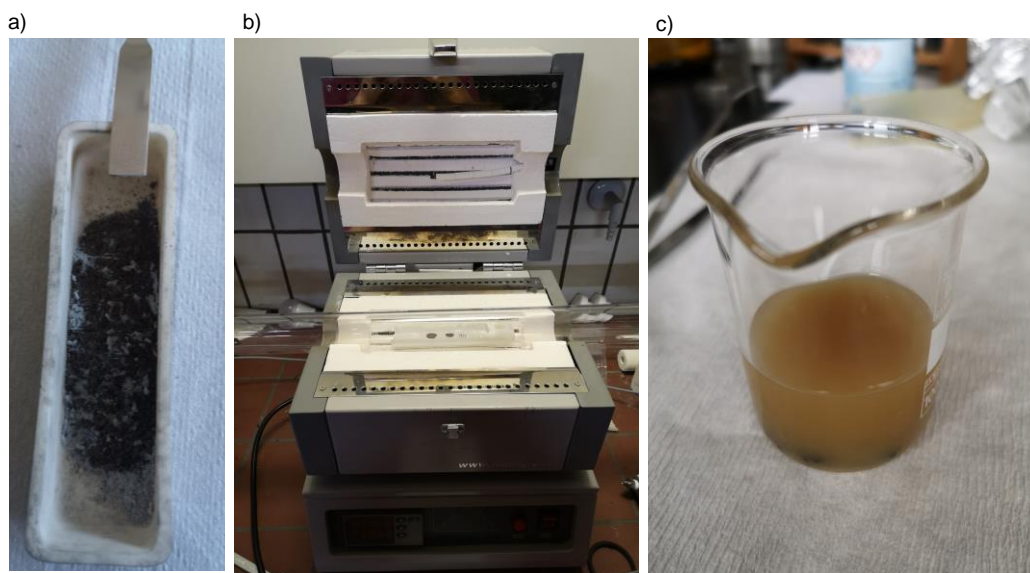
#### 3.1.4.2. Termička redukcija magnezijem

Prethodno dobivene čestice silicijeva dioksida ( $\text{SiO}_2$ ) koriste se kao polazni materijal. Čestice  $\text{SiO}_2$  najprije umiješane mehaničkim mljevenjem s prahom magnezija u omjeru 1 : 1 u struji zraka koristeći planetarni mlin Fritsch „Pulverisette 7 premium line“ tijekom 5 minuta. Mljevenje je važno kako bi se uzorak dobro izmiješao te da bi iskorištenje reakcije bilo veće.



Slika 21. a) Dobivene čestice  $\text{SiO}_2$  i Mg u omjeru 1:1, b) planetarni mlin Fritsch „Pulverisette 7 premium line“, c) dobivena smjesa i kuglice

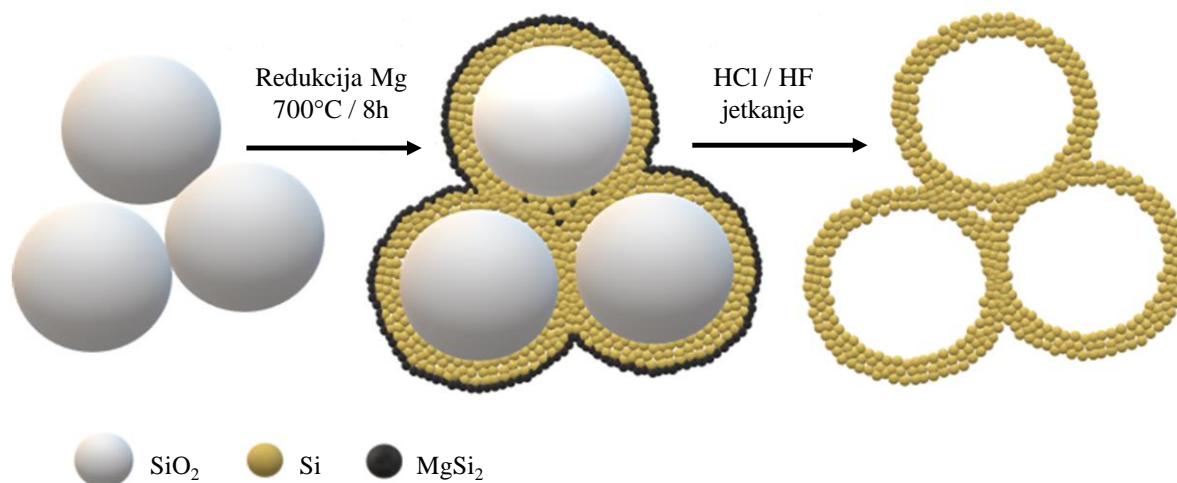
Dobivena smjesa prebačena je u posudicu napravljenu od korunda, kao što je prikazano na slici 22 a. Termička redukcija odvijala se u uređaju za kemijsku depoziciju parom (eng. *chemical vapour deposition*, CVD) NBD-O1200, koji ima ugrađen kontroler temperature do  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ . Prije zagrijavanja cijev je vakumirana do  $\approx 150\text{ mTorr}$ . Zagrijavanje se odvijalo do  $700\text{ }^\circ\text{C}$  u cijevi tijekom 8 h s brzinom zagrijavanja  $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  u struji argona. Uređaj je prikazan na slici 22 b.



Slika 22. a) Uzorci u posudici od korunda, b) Uređaj za CVD, c) dobiveni smeđi prah u HCl-u

Nakon zagrijavanja, smjesa je ohlađena u vakuumu do sobne temperature. Dobiveni smeđi prah uronjen je u 4M otopinu HCl i ostavljen preko noći da bi se uklonili nusprodukti u obliku MgO i  $\text{Mg}_2\text{Si}$ , uz razvijanje vodika, kako je prikazano na slici 22 c. Na posljeticu, dobiven je žuti prah

koji je centrifugiran, 3 puta ispran s H<sub>2</sub>O i 3 puta s EtOH. Osušeni žuti prah potopljen je u 6 %-tnu otopinu HF kako bi se uklonio neizreagirani i novonastali SiO<sub>2</sub>. Dobivena „saćasta struktura“ (eng. *honeycomb structure*) nazvana je HCSi. Shematski prikaz reakcije prikazan je na slici 23.



Slika 23. Shematski prikaz reakcije termičke redukcije

#### 3.1.4.3. Depozicija srebra na uzorak HCSi

Prethodno sintetizirana HCSi struktura dodatno je dekorirana depozicijom srebra (Ag) kako bi se povećala električna provodnost silicija. U tu je svrhu uzorak HCSi uronjen u 75 mL 0,1 mM vodene otopine AgNO<sub>3</sub> i NH<sub>4</sub>OH (0,01 wt %), a smjesa je miješana tijekom 2 h na sobnoj temperaturi. Nakon 2 h, u smjesu je postupno dodano 150 μL 2 %-tne otopine formaldehida i miješano dodatnih 2 h. Dobiveni uzorak sakupljen je centrifugiranjem, 2 puta ispran s H<sub>2</sub>O, te osušen. Srebrom dekorirani HCSi nankompozit nazvan je HCSi1. Isti postupak ponovljen je s 0,2 mM i 1 mM otopinom AgNO<sub>3</sub> da bi se dobile veće količine srebra na HCSi strukturi. Uzorci su nazvani HCSi2 i HCSi10.

## 3.2. Priprema elektrodnog materijala

### 3.2.1. Popis kemikalija korištenih za pripremu elektrodnog materijala

Kemikalije korištene za pripremu elektrodnog materijala dane su u tablici 8 i sve korištene kemikalije analitičke su čistoće. U svim eksperimentima korištena je ultračista voda.

Tablica 8. Popis kemikalija za sintezu aktivnog materijala

Kemikalija	Proizvođač
Acetilensko crnilo, CB	<i>Super P, Alfa Aesar</i>
Poliviniliden fluorid, PVDF	<i>Arkema</i>
N-metil-2-pirolidon, NMP	<i>ChemSolute</i>
Karboksimetil celuloza, CMC	<i>BioChem</i>
Aluminijska folija sa slojem karbida	/
Otopina litij heksafluorofosfata, LP30	<i>Sigma Aldrich</i>
Fluoretilen karbonat, FEC	<i>Sigma Aldrich</i>

### 3.2.2. Priprema elektrodne paste

Kako bismo pripremili elektrodu, najprije je potrebno napraviti dobro homogeniziranu pastu, koja se najčešće sastoji od aktivnog materijala, polimernog veziva i acetilenskog crnila (CB). Uzorci pasta s aktivnim materijalima S1, S2 i S3 pripremljeni su miješanjem aktivnog materijala, polimernog veziva poliviniliden fluorida (PVDF) i CB-a u omjeru 60 : 20 : 20. Kao otapalo, korišten je N-metil-2-pirolidona, NMP. Za pripremu galvanskih članaka s elektrodama HCSi1, HCSi2 i HCSi10 umjesto polimernog veziva PVDF-a i organskog otapala, koristili smo CMC, pri čemu se kao otapalo koristio H<sub>2</sub>O, što je ekološki prihvatljivije rješenje. Tablica 9 prikazuje kombinacije korištene u pripremi pasta.

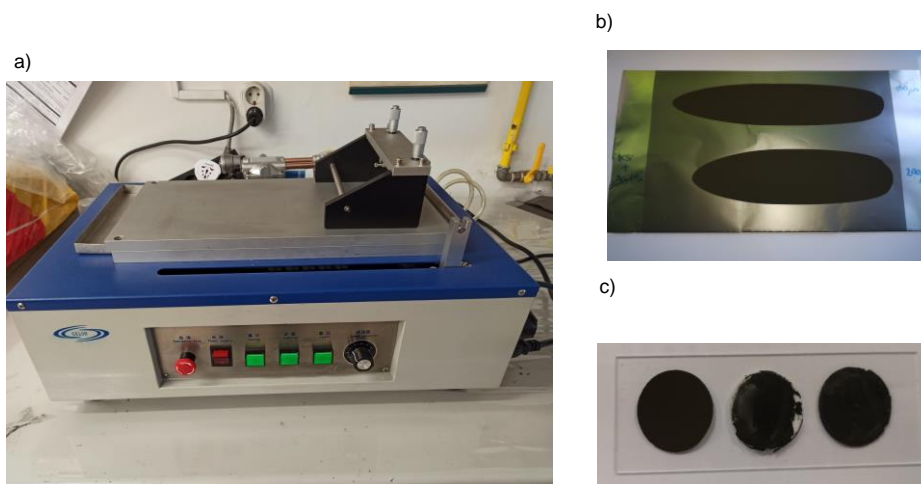
Kod same pripreme, najprije se pomiješaju PVDF i NMP, odnosno CMC i H<sub>2</sub>O, pri čemu se dobije gusta viskozna otopina. Posebno se pomiješaju aktivni materijal i CB, te se sve zajedno sjedini. Paste smo ostavili da se miješaju na 600 rpm preko noći na sobnoj temperaturi.

Tablica 9. Komponente pripremljenih elektrodnih materijala

Aktivni materijal (60 %)	Vezivo (20 %)	Aditiv (20 %)
S1, S2, S3	PVDF	CB
HCSi1, HCSi2, HCSi10	CMC	CB

### 3.3. Priprema elektroda

Priprema elektroda sastoji se od nanošenja paste na strujni kolektor. Silicijske anode pripremali smo tako da smo prethodno napravljene paste nanosili na aluminijsku foliju, debljine oko 20  $\mu\text{m}$ , koja na površini ima sloj karbida koji sprječava oksidaciju. Pasta se na aluminijsku foliju nanosila automatskim aplikatorom za nanošenje tankih slojeva „*Dr Blade*“, prikazanim na slici 24 a, u debljini od 220  $\mu\text{m}$  mokrog sloja. Za potrebe ispitivanja debljih elektroda pasta se nanosila u debljini od 420 i 620  $\mu\text{m}$ .



Slika 24. a) Automatski aplikator za nanošenje tankih slojeva „*Dr Blade*“ marke Gelon, dostupan u Zavodu za elektrokemiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, b) slojevi paste nanoseni na aluminijsku foliju i osušeni, c) primjer dobre (lijevo) i loše elektrode (desno)

Pripremljeni slojevi na aluminijskoj foliji sušeni su u vakuum sušioniku na 60 °C tijekom 12 h. Suhi sloj rezan je cirkularno s promjerom 18 mm, kao što prikazuje slika 24 c. Masa elektroda u prosjeku je iznosila 15 mg, od čega je masa aktivnog materijala oko 1,5 mg.



### 3.4. Slaganje galvanskih članaka

Galvanski članci sastojali su se od dobivenih elektroda koje su ispitivane kao radne elektrode i litija kao protuelektrode. Litij je najreduktivniji element, stoga su naše elektrode u sustavu spojene kao katode, a njihovo se ponašanje određuje prema Li. Galvanski članci pripremljeni od aktivnih materijala S1, S2 i S3, složeni su u „coffee bag“ tip galvanskog članka.



Slika 25. Pripremljene elektrode S1, S2 i S3 i pripadajući „coffee bag“ galvanski članci

U svrhu brže priprave galvanskih članaka, u našem laboratoriju osmislili smo i napravili dvoelektrodnu ćeliju za elektrokemijska ispitivanja prikazanu na slici 26.



Slika 26. Dvoelektrodna ćelija za elektrokemijska ispitivanja dizajnirana u Laboratoriju za molekulska fiziku i sinteze novih materijala, Instituta Ruđer Bošković

Nadalje, dobiveni materijali HCSi1, HCSi2 i HCSi10, kao i optimiranje debljine elektroda ispitani su u elektrokemijskoj ćeliji vlastite izrade. *In situ* Ramanova spektroskopija snimana je u posebno dizajniranoj troelektrodnoj ćeliji, koja sadržava safirno staklo, propusno za lasersku zraku. Ćelija je prikazana na slici 30 b.

Galvanski članci slagani su u komori s rukavicama (eng. *glovebox*) Mbraun Unilab 4053 A u atmosferi argona, prikazanoj na slici 27.



Slika 27. Komora s rukavicama (eng. *glovebox*) Mbraun Unilab 4053 A

Prije same uporabe, *glovebox* smo regenerirali kako bi koncentracije  $O_2$  i  $H_2O$  bile  $< 0,1$  ppm. Regeneracija se odvijala pod utjecajem formir plina (90 % Ar i 10 %  $H_2$ ) u trajanju od 12 h nakon čega su senzori bili pročišćeni. Članci se sastoje od Si bazirane anode, separatora od staklastih vlakana (eng. *glass fiber*, GF, *El-cell*, 18 x 1.55 mm) koji je natopljen elektrolitom, i Li folijom kao protu-elektrodom. Kao elektrolit korišten je komercijalno dostupan LP30 (1M  $LiPF_6$  in 1 : 1 etilen karbonatu (EC) : dimetil karbonatu (DMC)).

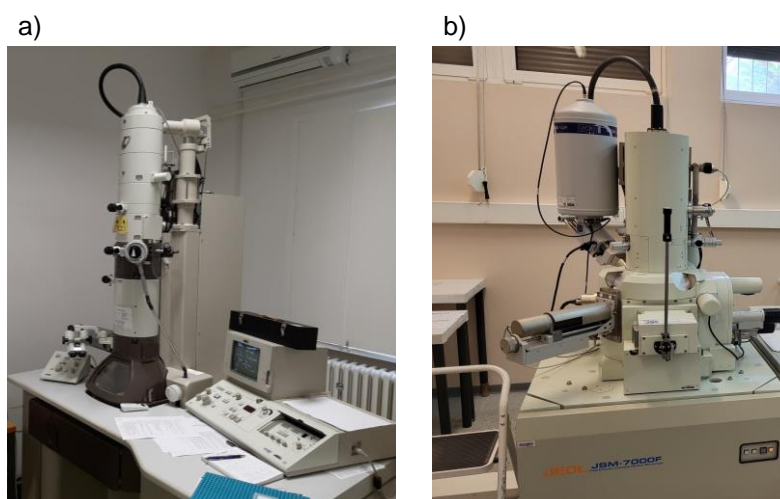


## 3.5. Metode karakterizacije

### 3.5.1. Karakterizacija aktivnog materijala

#### 3.5.1.1. Elektronska mikroskopija

Morfologija aktivnog materijala i elektroda ispitana je pretražnom (eng. *scanning electron microscopy*, SEM) i transmisijskom (eng. *transmission electron microscopy*, TEM) elektronskom mikroskopijom. SEM mikroskopija snimana je na *Jeol JSM-7000F* pretražnom elektronskom mikroskopu s emisijom elektrona poljem kao izvorom elektrona (eng. *field emission scanning electron microscopy*, FE-SEM), prikazanom na slici 28 b. TEM mikroskopija snimana je na *Jeol JEM 1010* transmisijskom elektronskom mikroskopu, prikazanom na slici 28 a. Uređaj je smješten u Zavodu za patologiju Medicinskog fakulteta u Zagrebu. Kao izvor elektrona uređaj koristi termoemisiju iz volframovog filameta spojenoga na maksimalni radni napon od 100 kV čime se omogućuje povećanje od 600 000 puta. Za potrebe snimanja SEM analize uzorci su nanoseni na vodljivu grafitnu vrpču, a za TEM analizu uzorci su dispergirani u vodi i nanoseni na bakrene mrežice. S pomoću računalnog programa ImageJ analizirana je veličina čestica.



Slika 28. a) TEM mikroskop, b) SEM mikroskop

### 3.5.1.2. Rendgenska difrakcija

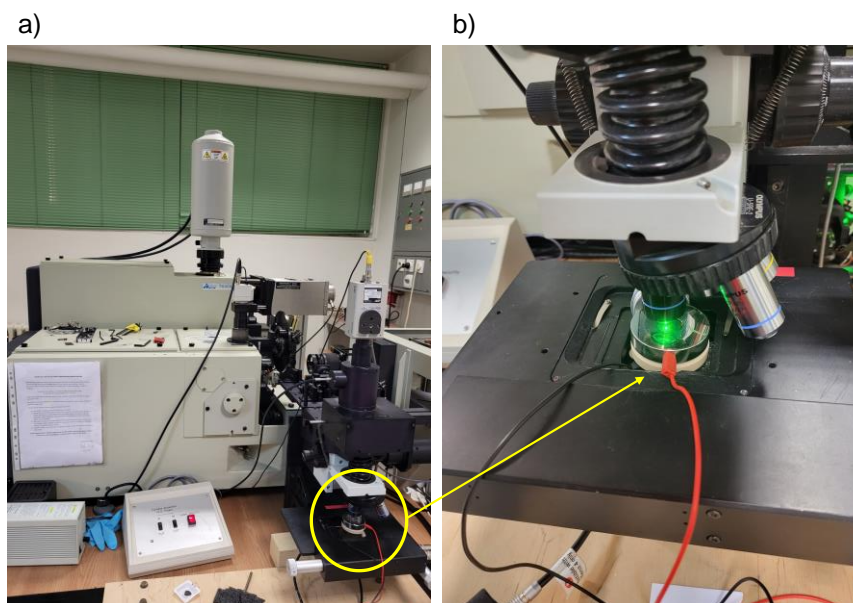
Difraktogrami aktivnih materijala prikupljeni su na dvama različitim uređajima: *ItalStructures* APD2000 i *Panalytical Aeris*. Difraktometri su opremljeni Cu anodom. Analiza je provedena u kutnom području  $2\theta$  od  $3^\circ$  do  $80^\circ$ . Vrijeme po koraku iznosilo je 15 s. Uzorci su u praškastom obliku nanoseni na Si *zero-background* nosač. U uzorcima koji su imali više kristalnih faza, provedena je kvalitativna analiza s pomoću računalnog programa Match! 3 metodom Rietveld, a za prilagodbu difraktograma korišten je računalni program MAUD.<sup>138,169</sup> Za izračun veličine kristalita korištena je Scherrerova jednadžba (2).



Slika 29. Difraktometar *ItalStructures* APD2000 dostupan u Zavodu za kemiju materijala, Instituta Ruđer Bošković

### 3.5.1.3. Spektroskopske metode

Za dodatnu karakterizaciju materijala korištene su metode Ramanove i FT-IR spektroskopije te UV-VIS spektrofotometrije. Ramanovi spektri snimljeni su na Horiba Jobin Yvon T64000 mikro-Ramanovom sustavu s laserom valne duljine 532 nm. Ramanova spektroskopija korištena je za karakterizaciju uzoraka aktivnih materijala. Eksperimenti su provedeni na sobnoj temperaturi sa snagom lasera od 10 mW na uzorku. Za potrebe *in situ* mjerenja spojena je elektrokemijska ćelija koja ima safirno staklo kroz koje laserska zraka pada na anodni materijal (slika 30 b), čime je omogućeno praćenje litijacije silicija. *In situ* mjerenja provedena su također na sobnoj temperaturi sa snagom lasera od 15 mW na različitim potencijalima tijekom pražnjenja ćelije.



Slika 30. a) Ramanov spektrometar, b) eksperimentalni postav za mjerenje in situ Ramanove spektroskopije

FT-IR spektri snimljeni su na spektrometru Perkin Elmer Spectrum GX, opremljenom DTGS detektorom. Snimani su rezolucijom od  $4\text{ cm}^{-1}$  u području valnih brojeva  $4000$  do  $400\text{ cm}^{-1}$  u transmisijskom modu, a uzorak je pripremljen u obliku KBr pastila.



Slika 31. FT-IR spektrometar dostupan je u Zavodu za fiziku i biofiziku Medicinskog fakulteta, Sveučilišta u Zagrebu

UV-Vis spektri snimani su na spektrometru Shimadzu UV/VIS/NIR, model UV-3600, u području valnih duljina od  $2000$  do  $400\text{ nm}$ . Iz reflektancijskog UV-Vis spektra izračunata je vrijednost energetskeg procijepa Kubelka-Munk funkcijom, koja je detaljnije opisana u poglavlju 2.5.1.



*Slika 32. Shimadzu UV/VIS/NIR spektrometar, model UV-3600 dostupan u Zavodu za kemiju materijala, Instituta Ruđer Bošković*

#### *3.5.1.4. Određivanje specifične površine*

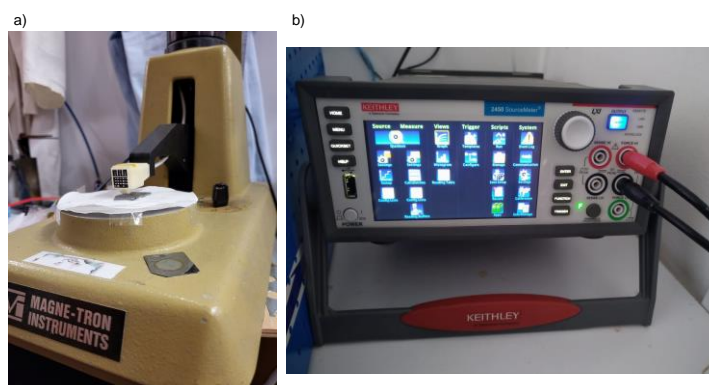
Parametri površine uzoraka određeni su metodom fizisorpcije iz adsorpcijskih izoterma. Izoterme su dobivene adsorpcijom i desorpcijom dušika na uređaju Quantachrome Autosorb iQ na 77 K. Brunauer-Emmet-Teller (BET) metoda korištena je za izračunavanje specifične aktivne površine, a za izračunavanje distribucije i veličine pora koristio se model Barrett-Joyner-Halenda (BJH).



*Slika 33. Quantachrome Autosorb uređaj za mjerenje specifične površine i poroznosti*

### 3.5.1.5. Određivanje električne provodnosti

Za određivanje električne provodnosti koristila se metoda četiriju kontakata, FPP, opisana u poglavlju 2.5.3. Sonda prikazana na slici 32 a spojena je s ohmmetrom marke *Keithley*, model 2450 SourceMeter.



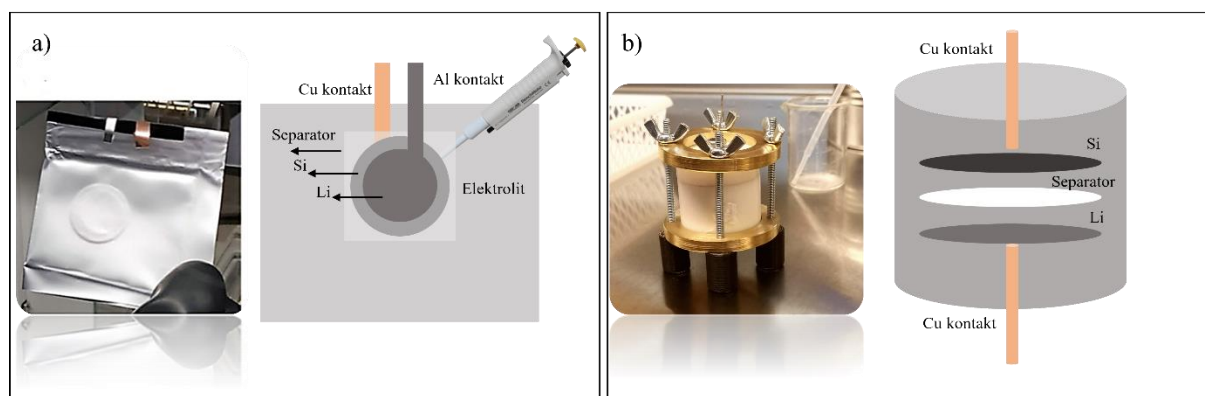
Slika 34. a) sonda za FPP, b) ohmmetar marke Keithley

### 3.5.2. Testiranje galvanskih članaka

Sva elektrokemijska mjerenja provedena su u dvoelektrodnom elektrokemijskom članku sastavljenom od:

1. radne silicijeve elektrode (promjera 18 mm)
2. litijeve elektrode (promjera 16 mm)
3. separatora od staklastih vlakana (promjera 18 mm)
4. LP30 elektrolita (sa i bez dodatka FEC-a).

U radu su korištene dvije vrste elektrokemijskog članka: *coffee bag* tip članka, prikazan na slici 35 a i dvoelektrodni članak vlastite izrade, prikazan na slici 35 b.



Slika 35. a) Coffee bag tip članka, b) članak vlastite izrade za elektrokemijska mjerenja

### 3.5.2.1. Ciklička voltometrija

Mjerenja cikličkih voltagrama provedena su na potenciostatu ECI *Solartron* modela 1286 SI uz softversku kontrolu  $C_{\text{corr}}$  i  $C_{\text{view}}$  proizvođača *Scribner Assoc., Inc.* 2001. CV mjerenja provedena su u području potencijala od +2,0 V do +0,05 V, brzinom promjene potencijala 0,1 ili  $0,05 \text{ mV s}^{-1}$ .

### 3.5.2.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Korištenjem potenciostata ECI *Solartron*, modela 1287 SI i analizatora frekvencijskog odgovora FRA *Solartron*, modela 1255 B provedena su mjerenja EIS. Softverska kontrola provedena je korištenjem  $Z_{\text{plot}}$  i  $Z_{\text{view}}$  programa proizvođača *Scribner Assoc., Inc.* 2001. Korišten je sinusni pobudni signal amplitude 10 mV (PEIS) ili sinusni strujni signal AC (GEIS). Mjerenje se odvijalo u frekvencijskom području od  $10^5$  do  $10^{-2}$  Hz s 10 mjernih frekvencija po dekadi i integracijskim vremenom od 10 s.

### 3.5.2.2.1. Analiza impedancijskih spektara

Impedancija elektrokemijskog članka, koji se sastoji od dviju elektroda i elektrolita, jednaka je sumi otpora elektrolita između elektroda  $R_s$  i sume impedancije tih dviju elektroda, to jest:

$$Z_{sum} = R_s + Z_1 + Z_2$$

S obzirom da se najčešće želi istražiti impedancija jedne od elektroda, povezane s procesima koji se odvijaju na njezinoj površini i međufazi, te unutar materijala od kojega je elektroda napravljena, ta se elektroda označava kao radna elektroda (WE), a druga elektroda služi kao izvor ili akumulator elektrona i naziva se protuelektroda (CE).

Utjecaj impedancije protuelektrode u ukupnoj impedanciji elektrokemijskog članka moguće je smanjiti ako se poveća njezina površina, što ima za rezultat smanjenje impedancije. To se ostvaruje korištenjem Pt elektrode kao protuelektrode, s tim da njezina površina mora biti otprilike sto puta veća od površine radne elektrode. U tom slučaju, impedancija elektrokemijskog članka jednaka je sumi otpora elektrolita i impedancije radne elektrode.

$$Z_{sum} = R_s + Z_{WE}$$

Često je za istraživanje karakteristika radne elektrode potrebno odrediti koji je dio od ukupnog potencijala elektrokemijskog članka povezan s polarizacijom radne elektrode, i u tom slučaju u članak se dodaje takozvana referentna elektroda, koja ima dobro definiran potencijal. S obzirom na dobro definirani potencijal radne elektrode prema referentnoj elektrodi, sustav se naziva troelektrodni sustav. U takvoj konfiguraciji, položaj referentne elektrode u odnosu na radnu elektrodu, može djelovati na mjerenu impedanciju radne elektrode, tako da je u literaturi opisan niz primjera istraživanja međusobnog položaja referentne elektrode prema radnoj i protuelektrodi.<sup>170–172</sup>

U istraživanjima galvanskih članaka, mjerena impedancija u dvoelektrodnom sustavu, općenito je definirana kao suma otpora elektrolita  $R_s$ , otpora separatora  $R_{sep}$ , impedancije anode i impedancije katode,  $Z_a$  i  $Z_k$ .

$$Z_{sum} = R_s + R_{sep} + Z_a + Z_k$$

U korištenom sustavu galvanskog članka nije bilo moguće znatno povećati površinu jedne od elektroda kako bi se njezina impedancija znatno smanjila te kako bismo uz otpor elektrolita i separatora mjerili samo impedanciju druge elektrode.

U istraživanjima anodnih i katodnih materijala za Li-ion galvanske članke često se kao protuelektroda koristi litij, dok se u troelektrodnoj kombinaciji također kao referentna elektroda koristi posebno odvojeni litij. Zbog utjecaja položaja i oblika referentne elektrode na mjerenu impedanciju, dolazi do poremećaja u homogenosti električnog polja između radne i protuelektrode, što se onda reflektira i na mjerenu impedanciju. Nehomogenost električnog polja mijenja se tijekom mjerenja impedancije, budući da se nehomogenost mijenja kako se mijenja mjerna frekvencija. U takvom slučaju, teško je definirati koja je prava impedancija radne elektrode te koliki je doprinos impedancije protuelektrode i artefakta povezanoga s referentnom elektrodom. U literaturi postoji veliki broj radova koji pokušavaju pronaći položaj i oblik referentne elektrode kojim bi smanjili utjecaj na mjerene vrijednosti impedancije radne elektrode.<sup>173–176</sup>

U primjerima u kojima se litij koristi kao protuelektroda, impedancija Li elektrode povezana je s reakcijom:



Impedancija Li elektrode može se jednostavno opisati Randlesovim modelom, gdje je kapacitet dvostrukog sloja  $C_{dl}$  u paraleli s otporom prijenosa naboja  $R_{ct}$ , za gore prikazanu reakciju, koji je u seriji s impedancijom koja opisuje difuziju (Warburgova impedancija,  $Z_w$ ). Zbog višeslojne strukture i poroznosti Li elektrode Aurbach i suradnici<sup>177–179</sup> predlažu kompleksniji model koji uz standardni Randlesov model ima u seriji od 2 do 5 paralelnih R II C kombinacija, koje povezuju s višeslojnosti.

### 3.5.2.3. Potenciostatska i galvanostatska mjerenja

Potenciostatska i galvanostatska mjerenja provedena su na potenciostatu ECI *Solarton* modela 1286 SI uz softversku kontrolu  $C_{corr}$  i  $C_{view}$  proizvođača *Scribner Assoc., Inc.* 2001. Galvanostatska mjerenja provedena su strujom od  $\pm 100 \mu\text{A}$  i  $\pm 300 \mu\text{A}$ .



## § 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Analiza uzoraka S1, S2 i S3

U ovom dijelu doktorata prikazani su rezultati karakterizacije materijala, čija je sinteza opisana u poglavlju 3.1.2. i 3.1.3. Naime, dobar anodni materijal, mora posjedovati odgovarajuće morfološke i strukturne značajke, da bi se optimirala elektrokemijska karakterizacija. Pri tome, uzorak S1 razmatran je kao polazni materijal, S2 kao čestice dobivene mehaničkim kugličnim mljevenjem, a uzorak S3 kao nanožice dobivene kemijskim jetkanjem polaznog materijala. Rezultati ovog poglavlja objavljeni su u radu Raić i suradnici.<sup>17</sup>

Tablica 9. Uzorci korišteni za analizu

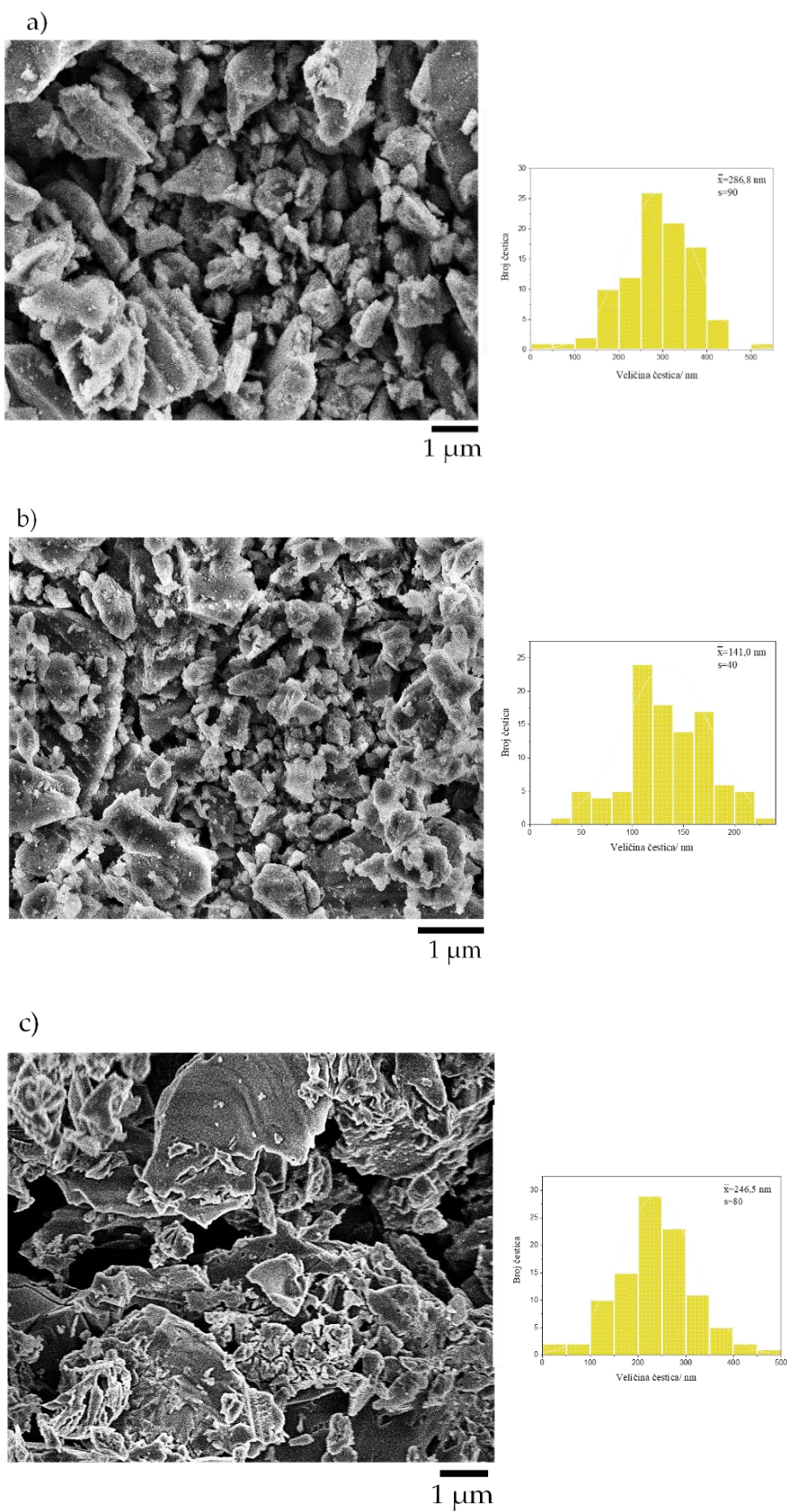
Uzorak	Vrsta materijala
S1	komercijalni Si prah dobiven rezanjem oblandi
S2	Uzorak dobiven kugličnim mljevenjem uzorka S1
S3	Uzorak poroznih Si nanožica, pripremljen metodom metal-potpomognutog kemijskog jetkanja (MACE)

#### *4.1.1. Morfološka analiza*

Morfološka analiza sastojala se od karakterizacije uzoraka SEM i TEM mikroskopijama koje su nam dale informaciju o veličini čestica i homogenosti površine.

##### *4.1.1.1. Karakterizacija SEM mikroskopijom*

Slika 36 prikazuje SEM mikrografije uzoraka S1, S2 i S3 s pripadajućim raspodjelama veličine čestica.

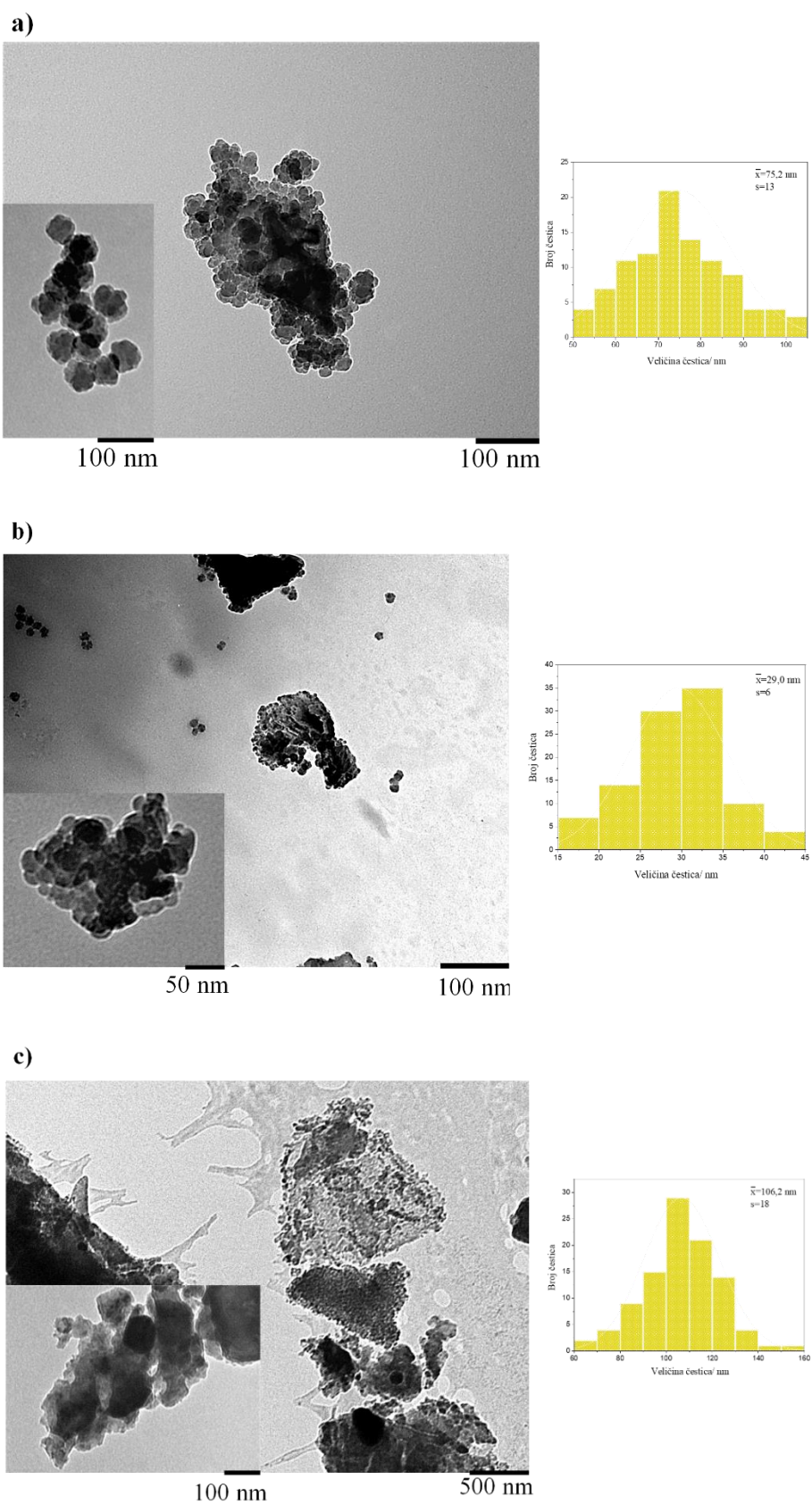


Slika 36. Mikrografije SEM uzoraka i pripadajuće distribucije veličine čestica za:  
a) uzorak S1, b) uzorak S2 i c) uzorak S3

Uzorak nije homogen i sastoji se od aglomerata, stoga je vrlo teško točno odrediti veličinu pojedine čestice. Mikrografija prikazana na slici 36 b prikazuje manje čestice,  $\approx 140$  nm, što se može i očekivati s obzirom da je uzorak dobiven mehaničkim mljevenjem. Slično, kod uzorka S2 nailazimo na još veći broj aglomerata koji nastaju spajanjem manjih čestica u veće, pa je i vrijednost i raspodjela veličine čestica poprilično dvojbena. Na posljétku, slika 36 c prikazuje mikrografiju uzorka S3 pripravljenog kemijskim jetkanjem, na kojem je moguće uočiti da su također nastale jako aglomerirane čestice, oštrijih bridova. Upravo zbog navedene sklonosti aglomeraciji, uzorci su dodatno karakterizirani TEM mikroskopijom.

#### *4.1.1.2. Karakterizacija TEM mikroskopijom*

Slika 37 prikazuje TEM mikrografije uzoraka S1, S2 i S3 s pripadajućim distribucijama veličine čestica.



Slika 37. TEM mikrografije TEM uzoraka i pripadajuće distribucije veličine čestica za: a) uzorak S1, b) uzorak S2 i c) uzorak S3

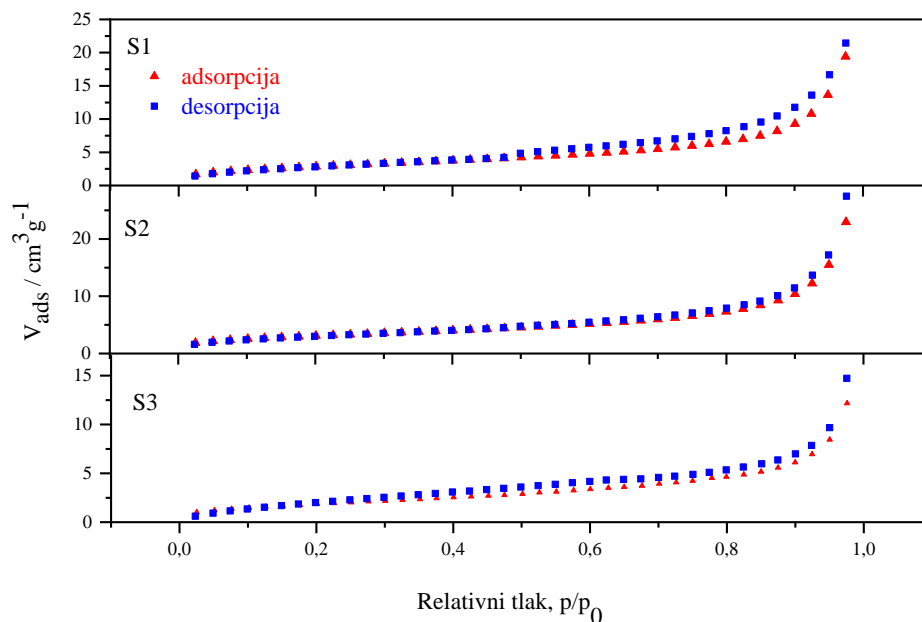
TEM mikrografija uzorka S1 pokazuje aglomerate koji se sastoje od manjih čestica, koje nije bilo moguće razlučiti SEM mikroskopijom. Srednja vrijednost veličine manjih čestica za uzorak S1 jest 75,2 nm, sa standardnim odstupanjem  $\pm 13$  nm, a veličina aglomerata iznosi  $\approx 250$  nm, što je približno i vrijednosti dobivenom SEM mikroskopijom. Uzorak dobiven mehaničkim mljevenjem, S2, sastoji se od malih sferičnih čestica veličine 29 nm, s odstupanjem  $\pm 6$  nm, i većih aglomerata veličine  $\approx 200$  nm. Mikrografija TEM uzorka S3 pokazuje nepravilne čestice, s dosta praznog međučestičnog prostora, što upućuje na poroznu prirodu uzorka. Srednja veličina manjih čestica iznosi 106,2 nm s odstupanjem  $\pm 18$  nm i aglomerata od  $\approx 500$  nm. Očigledno je da TEM mikroskopija daje bolju razlučivost pri određivanju raspodjele veličine čestica, dok SEM mikroskopija omogućuje bolji opis morfologije.

#### 4.1.2. Strukturna analiza

##### 4.1.2.1. Karakterizacija uzoraka porozimetrijom

Metodom adsorpcije  $N_2$  dobivaju se adsorpcijske izoterme, iz kojih se nadalje izračunavaju ukupni volumen pora i specifična površina. U našim analizama uzorci su najprije otplinjavani na  $250^\circ C$ , a komora je ispunjena dušikom kontroliranim doziranjem, počevši od relativnog tlaka  $p/p_0 = 0,025$  na  $T = 77 K$ , gdje je  $p_0$  zasićeni tlak para tekućeg  $N_2$  na  $77 K$ . Slika 38 prikazuje adsorpcijske izoterme uzoraka S1, S2 i S3. Pri tome, izoterme uzoraka S1 i S3 su karakterizirane prema H4 tipu histereze<sup>143</sup>, kakav nalazimo u materijalima koji posjeduju ravne i uske pore, najčešće u području mikropora ( $< 2$  nm). Kod uzorka S1, histereza se zatvara na tlaku od otprilike  $0,47 p/p_0$ , što je indikativno za takozvani efekt vlačne čvrstoće. Suprotno tomu, histereza uzorka S3 vidljiva je u području nižih tlakova, što može biti rezultat ireverzibilne adsorpcije dušika u porama. Zbog prisutnosti niskotlačne histereze, za uzorak S3 nije moguće točno odrediti veličinu i volumen pora. Uzorak S2 pokazuje tip II fizisorpcijske izoterme, karakteristične za neporozne ili makroporozne materijale ( $> 50$  nm). Oblik takvih izoterma posljedica je nepravilne višeslojne adsorpcije do visokih vrijednosti  $p/p_0$ <sup>180</sup>, što je i u skladu s visokim stupnjem aglomeracije, prikazanim na TEM mikrografijama. Razlike

adsorpcijskih izoterma vjerojatno su posljedica mehanokemijskog tretmana uzorka, koji dovodi do promjena u strukturi, i to na razini mikropora i mezopora.<sup>181</sup>



Slika 38. Adsorpcijske izoterme (crveni trokutići) i desorpcijske izoterme (plavi kvadrati) uzoraka S1, S2 i S3

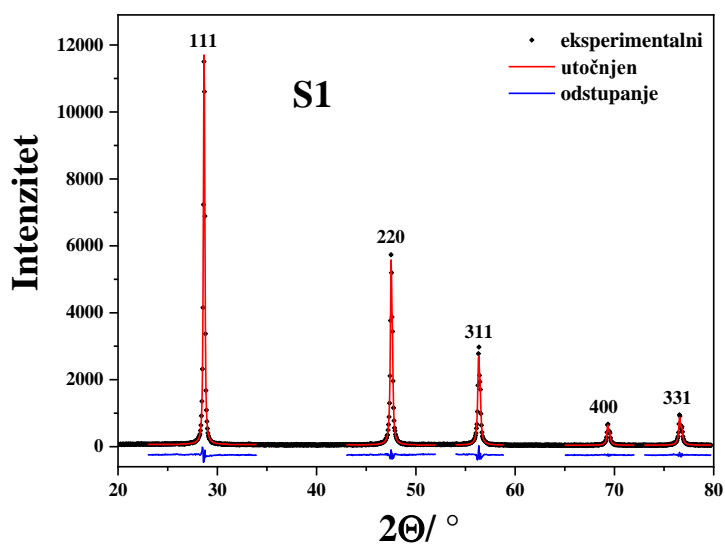
Iz podataka dobivenih BET izračunate su vrijednosti specifične površine. Za uzorak S1 specifična površina iznosila je  $10,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , dok je za S2 očekivano bila viša zbog mljevenja i iznosila je  $16,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Specifična površina uzorka S3 iznosila je  $7,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , što je također očekivano zbog veličine čestica i povećanja pora. Prosječna veličina pora u uzorku S3 iznosila je  $3,44 \text{ nm}$ , što je znatno veće negoli kod uzorka S1 ( $1,26 \text{ nm}$ ) i S2 ( $0,56 \text{ nm}$ ). Također, kod uzorka S3 dolazi do povećanja u ukupnom volumenu pora. Prosječna veličina čestica, izračunata iz TEM mikrografija, i pripadajuće specifične površine uzorka prikazani su u tablici 10.

Tablica 10. Prosječna veličina čestica (TEM) i specifična površina (BET metoda) uzoraka S1, S2 i S3

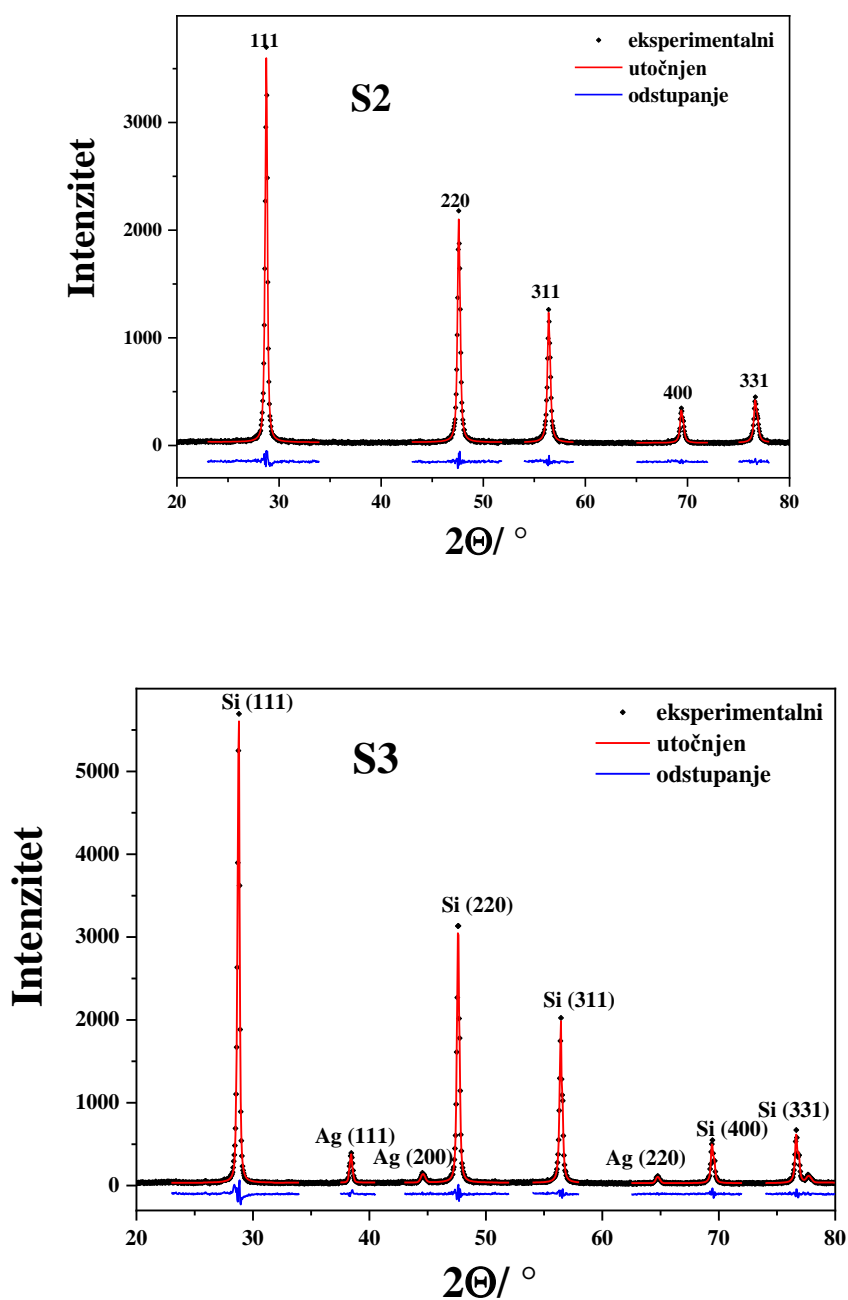
Uzorak	Prosječna veličina čestica / nm	Specifična površina / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
S1	75,2 (+/- 13)	10,6
S2	29,0 (+/- 6)	16,7
S3	106,2 (+/- 18)	7,2

#### 4.1.2.2. Karakterizacija uzoraka rendgenskom difrakcijom praha

Rendgenskom difrakcijom praškastih uzoraka S1, S2 i S3 dobiveni su difraktogrami, prikazani na slici 39.



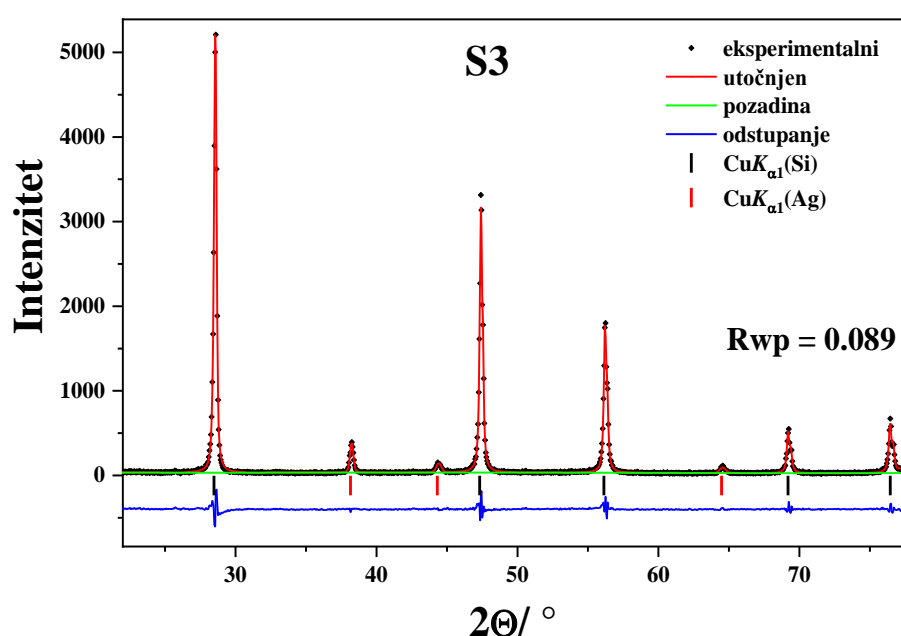




Slika 39. XRD analiza uzoraka S1, S2 i S3

Slika 39 prikazuje XRD difraktograme praškastih uzoraka S1, S2 i S3. Difraktogrami uzoraka sastoje se samo od tipičnih difrakcijskih linija za silicij (Si, prostorna skupina  $Fm\bar{3}m$ ,  $a = 5,43088 \text{ \AA}$ ; ICDD PDF No. 27-1402). Difraktogram uzorka S1 pokazuje najintenzivnije i najuže linije, što upućuje na kristalnu strukturu uzorka. Mljevenje uzorka S2 uzrokuje širenje difrakcijskih linija i povećanje pozadinskog šuma kao rezultat smanjenja veličine kristalita i

povećanja defekata unutar kristalne strukture. Tijekom procesa mljevenja, osim usitnjavanja čestica i formiranja defekata unutar strukture, može doći do stvaranja metastabilnih faza, no u našem slučaju nisu uočene.<sup>182</sup> Dodatno, može doći do smičnog naprezanja uslijed uzastopne deformacije materijala kao posljedice mljevenja.<sup>183</sup> Difraktogram uzorka S3, osim intenzivnih i uskih linija koje odgovaraju siliciju, posjeduje linije slabijeg intenziteta tipične za srebro (Ag, prostorna skupina  $Fm\bar{3}m$ ,  $a = 4.0862 \text{ \AA}$ ; ICDD PDF No. 4-783). Kako bismo odredili udio kristalnih faza u uzorku S3, uporabili smo Rietveld utočnjavanje, prikazano na slici 40. Dobiveni rezultati pokazuju da uzorkom dominira silicij ( $\approx 99,5 \%$ ). Udio sekundarne kristalne faze, Ag, procijenjen je na  $\approx 0,5 \%$  uz pogrešku ( $R_{wp}$ ) manju od  $9 \%$ .



Slika 40. Rietveld utočnjavanje za uzorak S3

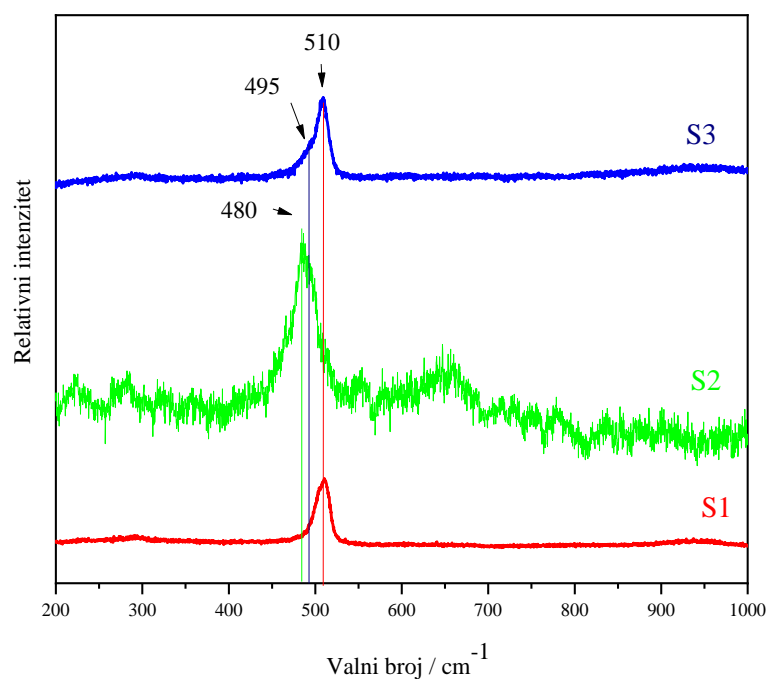
Za izračun veličine kristalita (eng. *domain size*,  $D_v$ ) i srednje kvadratične vrijednosti (eng. *root-mean-square strain*, RMSS) korištena je metoda “*double-Voigt*”.<sup>174,175</sup> U izračunu je korištena vrijednost proširenja difrakcijskih linija ( $\beta$ ). Metoda se provodi u računalnom programu BREADTH<sup>184</sup>, a Voigtove funkcije korištene su za simulaciju doprinosa veličine kristalita i mikronaprezanja unutar strukture vrijednosti proširenja difrakcijskih linija. Utočnjavanje se provodi u programu SHADOW, a rezultati utočnjavanja uzoraka S1, S2 i S3 prikazani su na slici 39. Vrijednosti proširenja difrakcijskih linija prikazane su u tablici 11.

Tablica 11. Vrijednosti proširenja difrakcijskih linija ( $D_v$ ) i srednjih kvadratičnih vrijednosti (RMSS) Si i Ag kristalnih faza u uzorcima S1, S2 i S3, izračunate double-Voigtovom metodom

Uzorak	Faza	Double-Voigt metoda	
		$D_v / \text{nm}$	$RMSS \times 10^3$
S1	Si	49(2)	0.98(6)
S2	Si	32(1)	1.20(8)
S3	Si	35(1)	0.97(5)
	Ag	33(2)	1.36(18)

#### 4.1.2.3. Karakterizacija uzoraka Ramanovom i FT-IR spektroskopijom

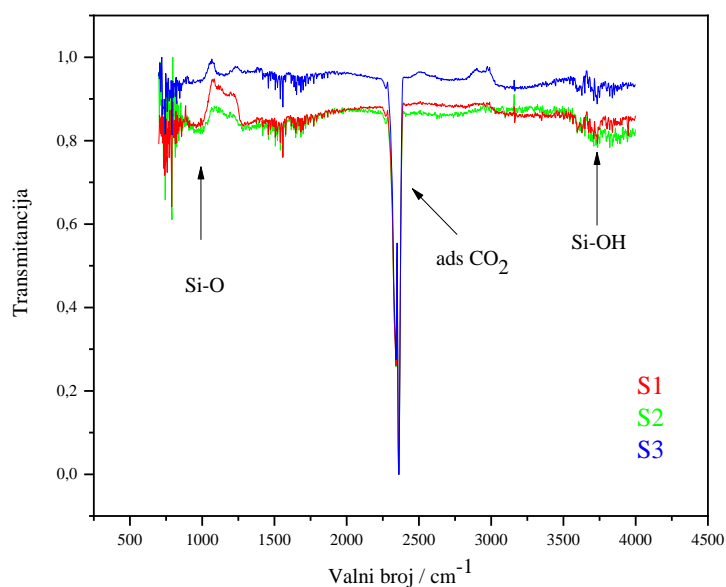
Na temelju rezultata Ramanove i FT-IR spektroskopije dobivene su informacije o kvalitativnom sastavu uzoraka.



Slika 41. Ramanovi spektri uzoraka S1, S2 i S3

Slika 41 prikazuje Ramanove spektre uzoraka S1, S2 i S3. Ramanova vrpca prisutna u uzorku S3 na  $510 \text{ cm}^{-1}$  ( $\approx 40 \text{ cm}^{-1}$  širine) karakteristična je za kristalni praškasti silicij (c-

Si). Mehaničko mljevenje uzorka dovodi do naprezanja u strukturi i stvaranja dodatnih defekata, što dovodi do pomicanja c-Si vrha sa  $510\text{ cm}^{-1}$  za  $30\text{ cm}^{-1}$  prema nižim valnim duljinama. Osim toga dolazi do dodatnog proširenja vrpce za  $10\text{ cm}^{-1}$ . Takvi pomaci upućuju na promjene u strukturi koje rezultiraju promjenama u duljini Si-Si veza.<sup>185</sup> Uzorak S2 pokazuje efekt fotoluminiscencije kao rezultat stvaranja Si-O veza, što je potvrđeno FT-IR spektroskopijom. Fotoluminiscencija poroznog silicija pripisana je rekombinaciji centara u Si-O vezama. Ramanov spektar uzorka S3 osim vrpce na  $510\text{ cm}^{-1}$  pokazuje dodatnu vrpcu (eng. *shoulder peak*) na  $495\text{ cm}^{-1}$ . Podrijetlo vrpce na  $510\text{ cm}^{-1}$  može biti objašnjeno modelom zatočenja fonona (eng. *phonon confinement*) u silicijevim nanočesticama.<sup>186</sup> Pojava druge, manje vrpce, može biti pripisana stvaranju amorfnih silicijevih slojeva ili površinskih fonona na silicijevim nanočesticama.<sup>101</sup> Efekt fotoluminiscencije kod uzorka S3 nije uočen, što se nije ni očekivalo, jer se u postupku MACE oksidni sloj uklanja kemijskim jetkanjem u fluorovodičnoj kiselini.



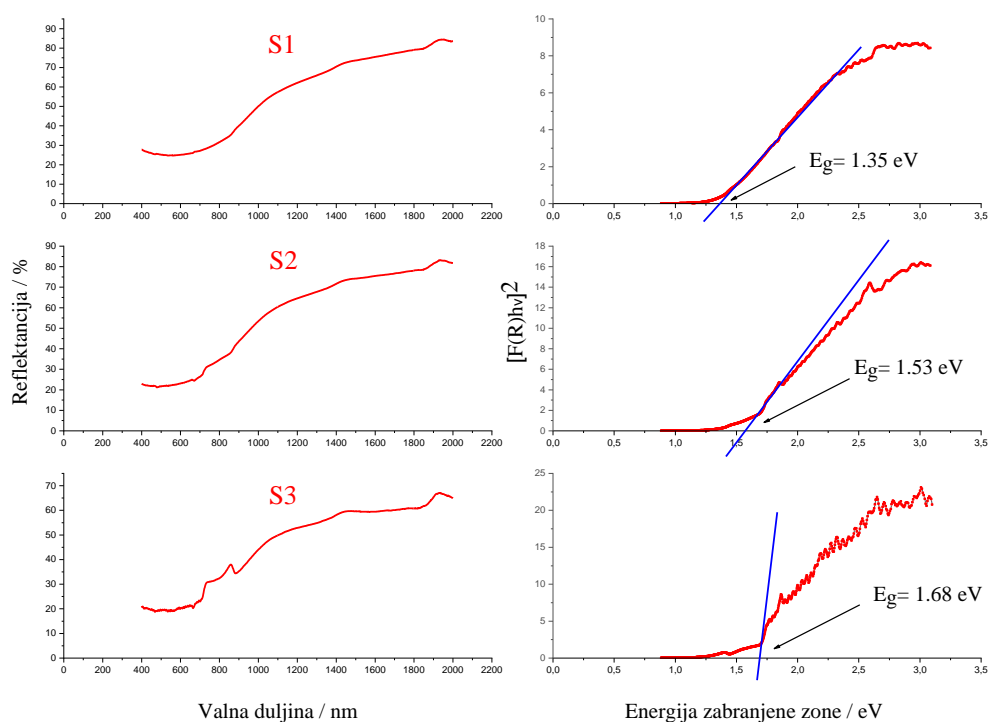
Slika 42. FT-IR spektar uzoraka S1, S2 i S3

Slika 42 prikazuje FT-IR spektar uzoraka S1, S2 i S3. Široka vrpca u području 3700 do 3200  $\text{cm}^{-1}$  karakteristična je za istežanja vodikovih veza u Si-OH skupinama i prisutna je u svim uzorcima. Snažna vrpca u području valnih brojeva od 2280 do 2080  $\text{cm}^{-1}$  odgovara vodikovim skupinama u  $\text{SiH}_x$  (gdje je  $x = 1-3$ ), ali zbog karakterističnog oblika pripisuje se adsorbiranom

CO<sub>2</sub>. Vrpce u području 1400 do 1100 cm<sup>-1</sup> karakteristične su za asimetrična istežanja Si-O veza i prisutne su kod uzoraka S1 i S2, što se slaže s fotoluminiscencijom prisutnom u Ramanovom spektru.<sup>187</sup>

#### 4.1.2.4. Karakterizacija uzoraka UV-Vis spektrofotometrijom

Slika 43 prikazuje UV-VIS reflektancijske spektre uzoraka S1, S2 i S3, kao i pripadajuće Kubelka-Munkove grafove.



Slika 43. UV-VIS reflektancijski spektri uzoraka S1, S2 i S3 (lijevo) i pripadajuće Kubelka-Munkove ovisnosti (desno)

Energija zabranjene zone uzoraka S1, S2 i S3 izračunate su prema Kubelka-Munkovoj funkciji jednadžbom (10):

$$(hv\alpha)^{1/n} = A (hv - E_g) \quad (10)$$

gdje je  $h$  Plankova konstanta,  $\nu$  frekvencija,  $\alpha$  apsorpcijski koeficijent,  $E_g$  energija zabranjene zone, a  $A$  konstanta proporcionalnosti. Vrijednost eksponenta  $n$  predstavlja tip prijelaza, gdje je  $n = 2$  za neizravan prijelaz, a  $n = 0,5$  za izravan prijelaz. Naša mjerenja provedena su za neizravan prijelaz, stoga je uzeta vrijednost  $n = 2$ . Prikazana je Kubelka-Munkova ovisnost, gdje je izračunata vrijednost  $F(R_\infty) h\nu^2$  prikazana u ovisnosti o  $h\nu$ . Povlačenjem tangente na linearni dio i ekstrapoliranjem na nultu reflektanciju dobiva se vrijednost zabranjene zone materijala ( $E_g$ ). Procijenjene vrijednosti iznosile su 1,35 eV za S1, 1,53 eV za S2 i 1,68 eV za S3. Dobivene vrijednosti slažu se s Ramanovim spektrima, koji potvrđuju pojavu Si domena na nanoskali kod svih uzoraka. Energija zabranjene zone povećava se smanjenjem veličine čestica zbog efekta elektronskog zatočenja na nanoskali.

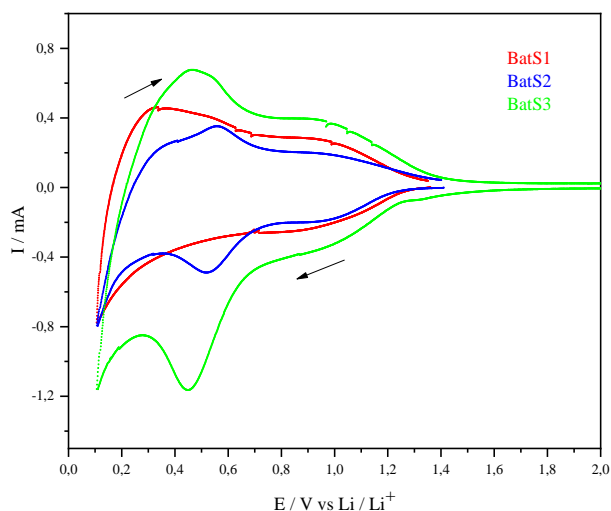
#### 4.1.3. Elektrokemijska analiza

Dobiveni materijali S1, S2 i S3 ispitani su kao anodni materijali u obliku elektroda čija je priprava opisana u poglavlju 3.3.

Kako bi materijal mogao poslužiti kao anoda, mora zadovoljiti određene uvjete:

1. litijacija i delitijacija – sposobnost vezanja i otpuštanja  $\text{Li}^+$  iona.
2. broj ciklusa – postići što veći broj ciklusa punjenja i pražnjenja, odnosno litijacije i delitijacije.
3. specifični kapacitet – količina  $\text{Li}^+$  iona koje materijal može skladištiti po jedinici mase.

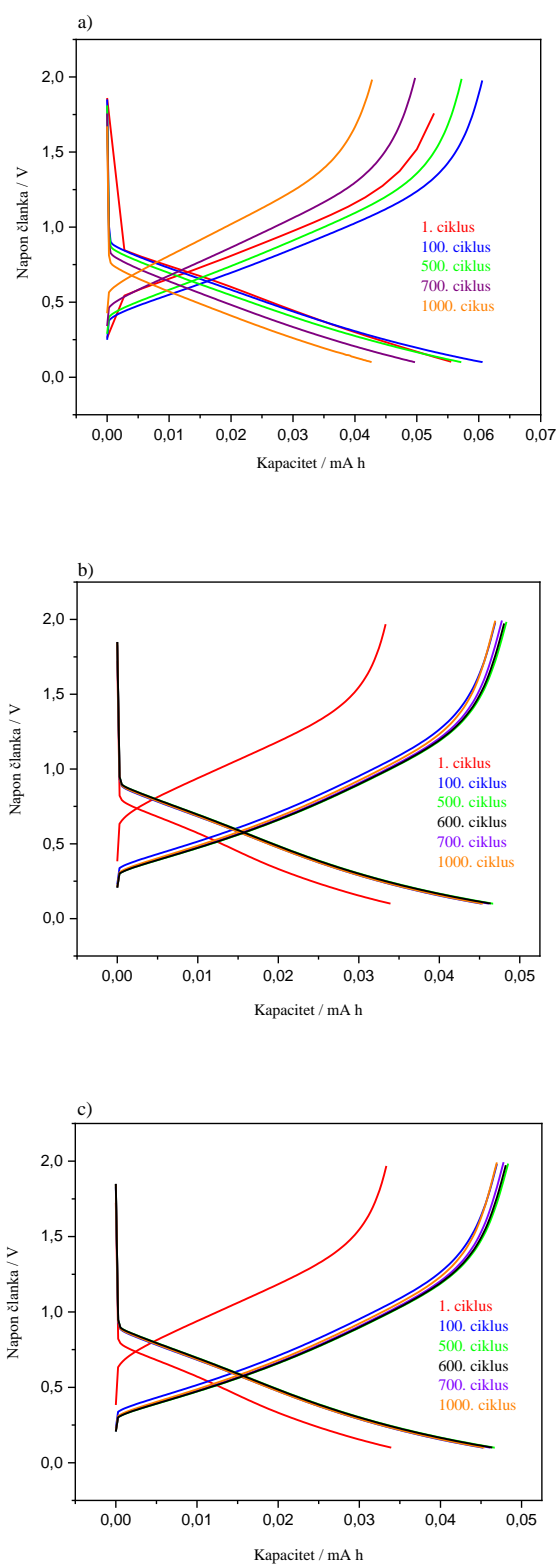
Proces litijacije i delitijacije praćen je metodom cikličke voltametrije (CV).



Slika 44. Ciklički voltamogram galvanskog članka s elektrodama S1, S2 i S3 u LP30 elektrolitu s Li folijom kao protuelektrodom sniman na sobnoj temperature u području potencijala od +2,0 V do +0,1 V vs Li / Li<sup>+</sup> i brzinom promjene potencijala 1 mV s<sup>-1</sup>

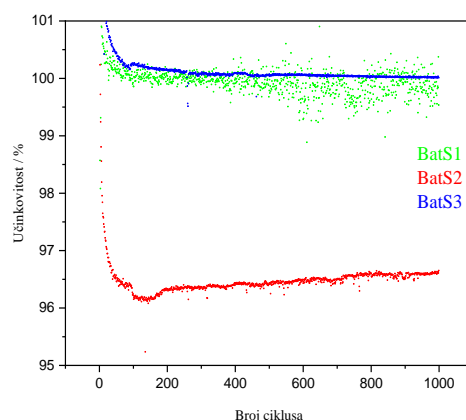
Slika 44 prikazuje ciklički voltamogram elektroda S1, S2 i S3, pri čemu uzorak S1 ne pokazuje karakteristične strujne vrhove litijacije i delitijacije. S druge pak strane, uzorci S2 i S3 pokazuju katodni vrh ( $E \approx 0,5$  V) koji odgovara stvaranju litijeve legure. Porast strujnog vrha ispod potencijala +0,5 V vs Li / Li<sup>+</sup>, povezanog s legiranjem Li<sup>+</sup>, rezultat je djelomične transformacije kristalnog Si u amorfniiju fazu. Tijekom suprotnog procesa, delitijacije, uočen je široki anodni vrh ( $E \approx 0,5$  V) kao rezultat izlaska Li<sup>+</sup> iz Li<sub>x</sub>Si.<sup>101,151</sup> Uzorci S2 i S3 pokazuju dva anodna vrha, što ukazuje na izlazak litijevih iona iz različitih kristalnih faza. Uzorak S3 pokazuje najveće strujne vrijednosti, što pak ukazuje na relativno veću količina naboja koju materijal može skladištiti.

Galvanostatsko punjenje i pražnjenje može dati informaciju o kapacitetu i broju punjenja i pražnjenja koje članak može podnijeti.



Slika 45. Galvanostatsko punjenje i pražnjenje galvanskih članaka s elektrodama : a) S1, b) S2, c) S3 strujom  $\pm 0,1 \text{ mA}$





Slika 46. Ovisnost učinkovitosti galvanskih članaka S1, S2 i S3 o broju ciklusa punjenja i pražnjenja

Galvanostatsko punjenje i pražnjenje provodi se konstantnom strujom, pri čemu sustav odgovara promjenom napona. Ovisno o primijenjenoj struji, potencijal će brže ili sporije padati. Tako je iz literature poznato da je proces litijacije silicija spor, stoga primjena visokih struja ne omogućuje praćenje tijekom reakcije<sup>165</sup>. U pravilu, proces galvanostatskog punjenja i pražnjenja odvija se uz puštanje konstantne struje od 100 mA po gramu uzorka. U ovom radu uzorci S1, S2 i S3 bili su preliminarni, stoga smo proces punjenja i pražnjenja provodili uz znatno manju struju od  $\pm 0,1$  mA, odnosno  $130 \text{ mA g}^{-1}$ .

Galvanostatsko punjenje i pražnjenje, prikazano na slici 45, pokazuje dobru stabilnost u više od 100 ciklusa za uzorak S1, 500 ciklusa za uzorak S2 te 700 ciklusa za uzorak S3. Međutim, tijekom procesa punjenja i pražnjenja dolazi do naglog pada potencijala, zbog čega su dobiveni kapaciteti poprilično mali i iznose  $\approx 30 \text{ mAh g}^{-1}$  za uzorke S1 i S2, te približno  $50 \text{ mAh g}^{-1}$  za uzorak S3. Slika 46 pokazuje ovisnosti učinkovitosti galvanskih članaka S1, S2 i S3 o broju ciklusa punjenja i pražnjenja. Članci S1 i S3 pokazuju visoku i stabilnu učinkovitost kroz 1000 ciklusa, no mora se uzeti u obzir da su kapaciteti izrazito mali, tako da ovakva visoka učinkovitost i nije značajna.

### Zaključak

Rezultati istraživanja morfologije i strukture uzoraka silicija pripremljenih različitim tehnikama (S1, S2 i S3), s ciljem njihove primjene kao anodnog materijala, ukazuju na sposobnost značajne litijacije i delitijacije. S druge pak strane, loša kapacitivna svojstva povezuju se s nehomogenošću, nezadovoljavajućom aktivnom površinom i vodljivosti uzoraka.

## 4.2. Analiza uzoraka HCSi1, HCSi2 i HCSi10

Uzorci silicija sintetizirani termičkom redukcijom magnezijem, (eng. *honeycomb silicon*, HCSi) dodatno su dopirani srebrom kako bi im se povećali provodnost te ih na taj način učinili pogodnim za anodne materijale. Pri tome, u sintezi je korištena otopina  $\text{AgNO}_3$  koncentracije  $0,1 \text{ mmol dm}^{-3}$ , (HCSi1),  $0,2 \text{ mmol dm}^{-3}$  (HCSi2) te  $1,0 \text{ mmol dm}^{-3}$  (HCSi10). Očekuje se da će tako pripremljeni materijali imati bolja kapacitivna svojstva u odnosu na uzorke pripremljene mehanokemijski i jetkanjem te da će biti moguće ispitati mehanizam i kinetiku vezanja  $\text{Li}^+$  iona unutar porozne strukture. Rezultati su objavljeni u radu Raić i suradnici.<sup>188</sup>

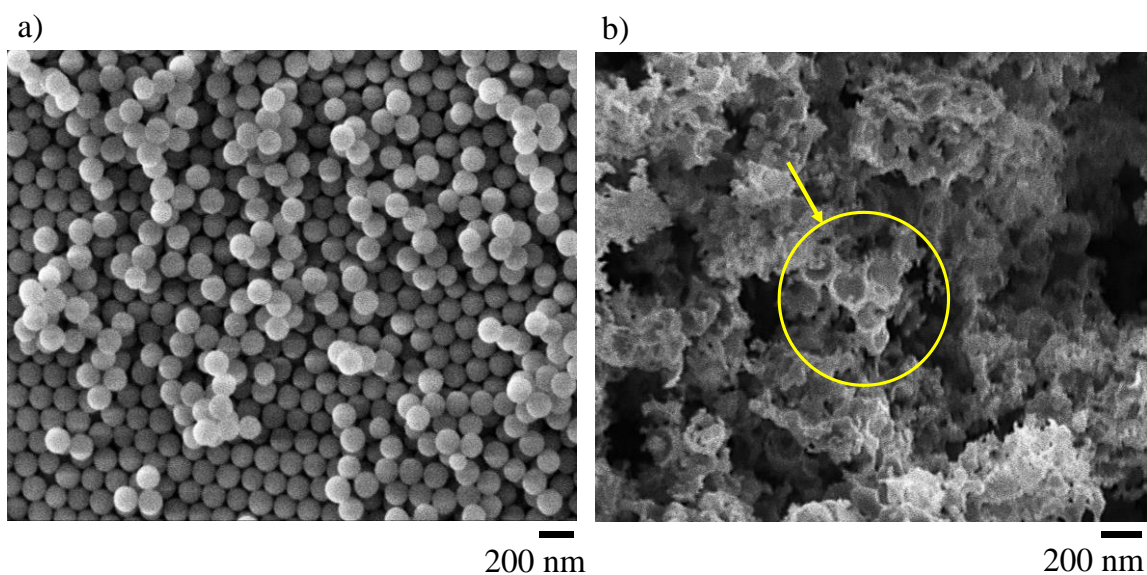
Tablica 12. Uzorci poroznog silicija (tzv. *honeycomb silicon*) pripremljeni termičkom redukcijom s Mg

Uzorak	Vrsta uzorka
<b>HCSi</b>	Porozni silicij dobiven metodom termičke redukcije Mg
<b>HCSi1</b>	HCSi dopiran Ag nanočesticama u koncentraciji $c(\text{AgNO}_3) = 0,1 \text{ mM}$
<b>HCSi2</b>	HCSi dopiran Ag nanočesticama u koncentraciji $c(\text{AgNO}_3) = 0,2 \text{ mM}$
<b>HCSi10</b>	HCSi dopiran Ag nanočesticama u koncentraciji $c(\text{AgNO}_3) = 1 \text{ mM}$

### 4.2.1. Morfološka analiza

#### 4.2.1.1. Karakterizacija SEM mikroskopijom

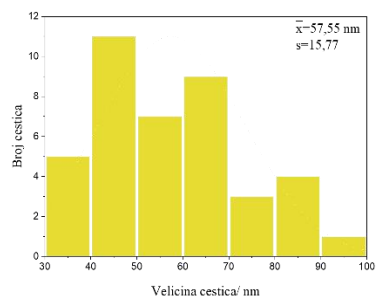
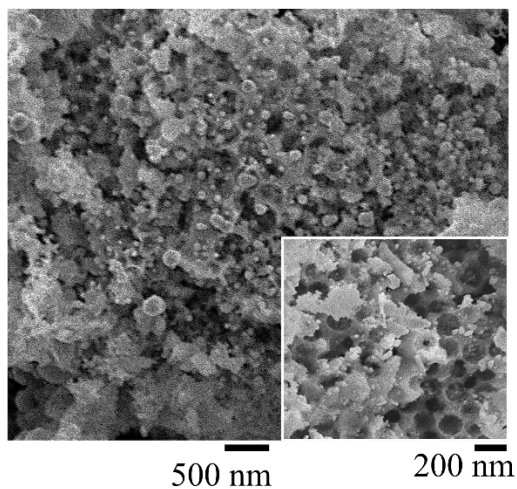
Uzorci poroznog silicija, tzv. „saćaste“ (eng. *honeycomb*) strukture pripremljeni su metodom termičke redukcije magnezijem. Pri tome, u prvom su koraku pripremljene čestice  $\text{SiO}_2$  primjenom modificirane Stöberove metode. Veličina i oblik  $\text{SiO}_2$  vrlo su važni jer oni definiraju strukturu konačnog produkta.



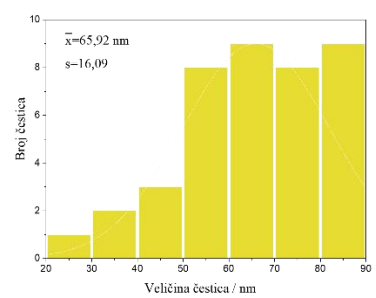
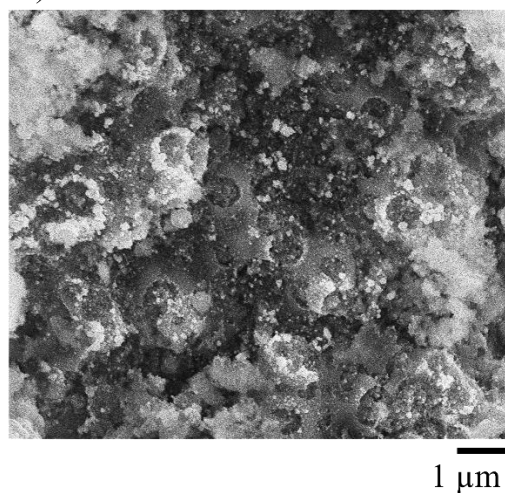
Slika 47. Mikrografije SEM uzoraka: a)  $\text{SiO}_2$  čestice, b) HCSi

Slika 47 prikazuje SEM mikrografije  $\text{SiO}_2$  čestica i sintetiziranu poroznu strukturu silicija, HCSi. Na slici 47 a je vidljivo da je površina sintetiziranih čestica  $\text{SiO}_2$  glatka te da su čestice jednolike strukture. Raspodjela veličine čestica je uniformna i iznosi 180 nm,  $\pm 20$  nm. Redukcija  $\text{SiO}_2$  rezultira „saćastom“, HCSi strukturom, prikazanom na slici 47b. Žutom bojom označene su pore koje promjerom odgovaraju veličini  $\text{SiO}_2$  čestica. HCSi struktura sastoji se od manjih silicijevih čestica, što je poslije potvrđeno TEM mikroskopijom.

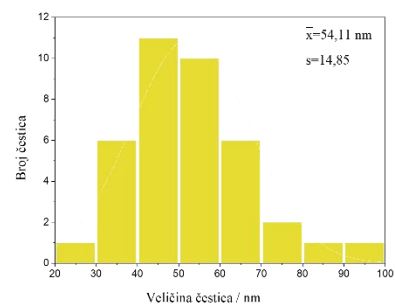
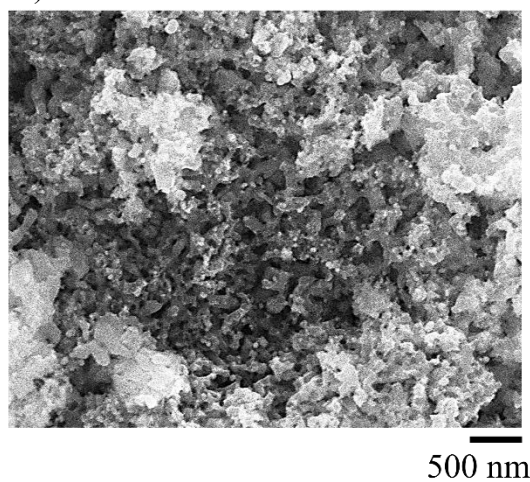
a)



b)



c)

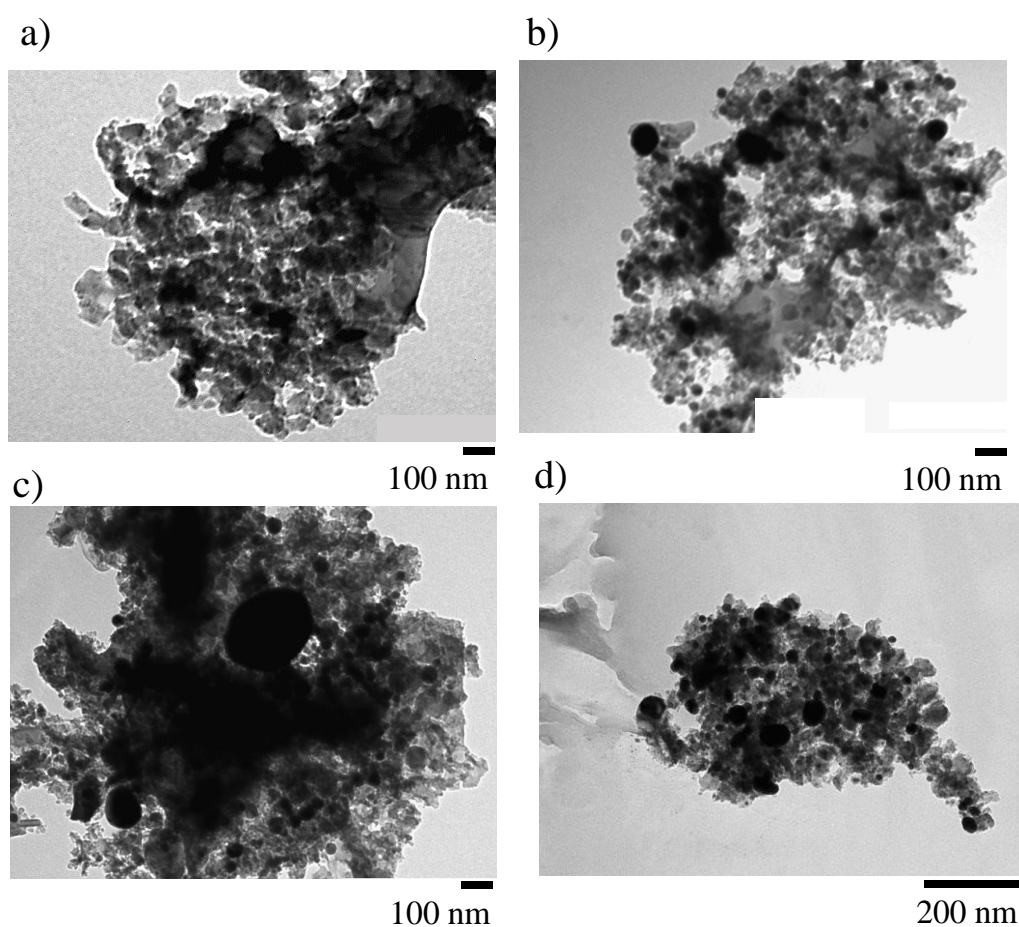


Slika 48. SEM mikrografije uzoraka i pripadajuće distribucije veličine čestica za: a) HCSi1, b) HCSi2, c) HCSi10

Slika 48 prikazuje SEM mikrografije uzoraka HCSi1, HCSi2 i HCSi10. Na slikama možemo uočiti nehomogenu raspodjelu disperziranoga Ag s veličinom čestica od 60 nm,  $\pm$  20 nm.

#### 4.2.1.2. Karakterizacija TEM mikroskopijom

TEM mikrografije uzoraka HCSi, HCSi1, HCSi2 i HCSi10 omogućile su razlikovanje Si od Ag čestica te preciznije određivanje veličine.



Slika 49. TEM mikrografije uzoraka: a) HCSi, b) HCSi1, c) HCSi2 i d) HCSi10

Slika 49 a prikazuje TEM mikrografiju HCSi uzorka, gdje je određena veličina Si čestica od 30 do 40 nm. TEM mikrografije na većim povećanjima pokazuju jasnije i oštrije granice nanočestica, tako da su izmjerene dimenzije Ag nanočestica i u ostalim uzorcima (slika 49 b, 49 c i 49 e) manje negoli određene pomoću odgovarajućim SEM mikorgrafija. Pri tome, svi



uzorci, HCSi1, HCSi2 i HCSi10 pokazuju dva tipa Ag nanočestica, manje, s promjerom  $\approx 40$  nm, i veće, s promjerom  $\approx 100$  nm, što je vidljivo i na SEM mikrografijama.

#### 4.2.2. Strukturna analiza

##### 4.2.2.1. Karakterizacija uzoraka porozimetrijom

Analiza adsorpcije dušika snimana je u jednakim uvjetima kao kod uzoraka S1, S2 i S3 opisanima u poglavlju 4.1.2.1. Specifična površina uzoraka izračunata je prema BET metodi, a volumen pora prema BJH metodi. Dobivene vrijednosti prikazane su u tablici 13.

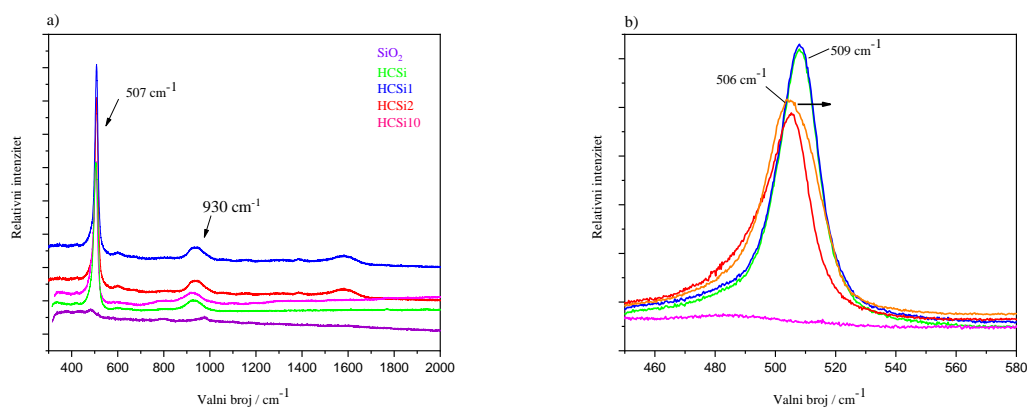
Tablica 13. Vrijednosti specifičnih površina (BET) i ukupan volumen pora uzoraka SiO<sub>2</sub>, HCSi, HCSi1, HCSi2 i HCSi10

Uzorak	Aktivna površina / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Volumen pora / cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>
SiO <sub>2</sub>	351,80	0,43
HCSi	102,22	0,70
HCSi1	64,07	0,72
HCSi2	27,15	0,55
HCSi10	34,03	0,28

Uzorak SiO<sub>2</sub> čestica pokazuje specifičnu površinu od 351,80 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> i ukupan volumen pora od 0,43 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, što je u skladu s literaturom.<sup>118</sup> Termička redukcija magnezijem rezultira smanjenjem specifične površine jer dolazi do povećanja poroznosti strukture, čineći na taj način materijal pogodnijim za Li-ionske članke. Optimiranje aktivne površine je bitno, jer izloženost elektrolitu dovodi do stvaranja više SEI sloja koji posljedično ireverzibilno veže Li<sup>+</sup> ione, što dovodi do brzog pada kapaciteta. Uzorak HCSi pokazuje aktivnu površinu od 102,22 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> i volumen pora od 0,70 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>. Dodatak Ag nanočestica dovodi do dodatnog smanjenja aktivne površine, ali i volumena pora jer na nekim mjestima Ag nanočestice popunjuju pore. Tako uzorak HCSi1 pokazuje površinu od 64,07 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> i volumen pora od 0,72 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, uzorak HCSi2 pokazuje površinu od 27,15 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> i volumen pora od 0,55 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, a uzorak HCSi10 pokazuje površinu od 34,03 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> i volumen pora od 0,28 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>.

## 4.2.2.2. Karakterizacija uzoraka Ramanovom spektroskopijom

Ramanova spektroskopija uzoraka snimana je kako bismo potvrdili prijelaz iz amorfne  $\text{SiO}_2$  strukture u kristalnu Si strukturu te vidjeli djelovanje dodatka srebra na kristalnu strukturu Si.

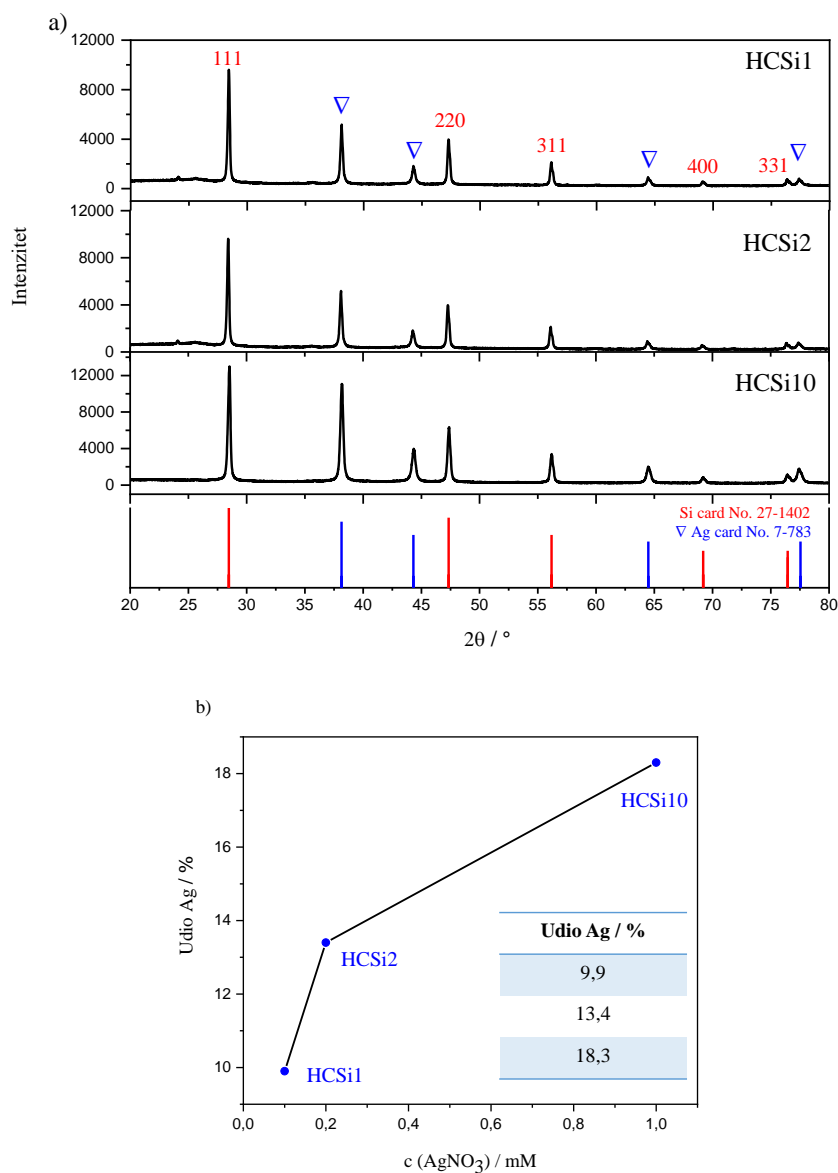


Slika 50. Ramanovi spektri uzoraka: a)  $\text{SiO}_2$ , HCSi, HCSi1, HCSi2 i HCSi10, b) prikaz vrpce kristalnog Si za iste uzorke

Slika 50 prikazuje Ramanove spektre uzoraka  $\text{SiO}_2$ , HCSi, HCSi1, HCSi2 i HCSi10. Ramanov spektar uzorka  $\text{SiO}_2$  pokazuje široku vrpca na  $490 \text{ cm}^{-1}$  karakterističnu za amorfnu strukturu silicija. U literaturi je ta vrpca poznata pod nazivom D1 „defect line“, koja je rezultat vibracija četveročlane prstenaste strukture.<sup>182,183</sup> Ramanova vrpca na  $506 \text{ cm}^{-1}$ , prisutna kod uzorka HCSi i HCSi1, i na  $509 \text{ cm}^{-1}$ , prisutna kod uzorka HCSi2 i HCSi10, karakteristična je za nanokristalni silicijev prah. Navedena vrpca ima sekundarni harmonik na  $\approx 940 \text{ cm}^{-1}$ . Značajan crveni pomak TO fonona od  $521 \text{ cm}^{-1}$  prema manjim valnim brojevima na  $509$  i  $506 \text{ cm}^{-1}$  može biti rezultat stvaranja šupljina, odnosno pora, nakon ispiranja kiselinama (HCl i HF).<sup>120</sup> Ramanova vrpca na  $506 \text{ cm}^{-1}$  prisutna kod uzorka HCSi, ukazuje na neuređenost strukture, koja s dodatkom Ag nanočestica postaje sve uređenija, pri čemu dolazi do pomaka prema većim valnim brojevima. Manja vrpca, takozvani *shoulder peak*, na  $590 \text{ cm}^{-1}$  pripisana je simetričnim vibracijama tročlanih siloksanskih prstenova.<sup>189</sup> Vrpca na  $780 \text{ cm}^{-1}$  rezultat je vibracija O-Si-O veza. Kod uzorka HCSi, HCSi1, HCSi2 i HCSi10 nije uočena vrpca karakteristična za amorfni silicij, stoga je potvrđena kristalna struktura HCSi.

## 4.2.2.3. Karakterizacija uzoraka rendgenskom difrakcijom praha

Rendgenskom difrakcijom praha određivali smo kvalitativni i kvantitativni sastav uzoraka.



Slika 51. a) XRD difraktogrami praškastih uzoraka HCSi1, HCSi2 i HCSi10, b) ovisnost udjela količine Ag o koncentraciji otopine  $\text{AgNO}_3$

Difraktogrami svih triju uzoraka sastoje se od karakterističnih difrakcijskih linija za silicij (Si, prostorna skupina  $Fm\bar{3}m$ ,  $a = 5,43088 \text{ \AA}$ ; ICDD PDF No. 27-1402) i srebro (Ag, prostorna skupina  $Fm\bar{3}m$ ,  $a = 4,0862 \text{ \AA}$ ; ICDD PDF). Kvantitativni sastav, odnosno udio srebra i silicija u pojedinom uzorku, određen je Rietveldovim utočnjavanjem difraktograma. Dobiveni rezultati pokazali su da je dominantna faza u svim uzorcima silicij, a udio srebra je u uzorcima HCSi1,



HCSi2 i HCSi10 procijenjen na 9,9 %, 13,4 % i 18,3 % (slika 51 b). Veličinu kristalita dominantnih faza u uzorcima određena je korištenjem Scherrerove jednadžbe (2). Rezultati izračuna prikazani su u tablici 14.

Tablica 14. Rezultati izračuna veličine kristalita dobivenih Scherrerovom jednažbom

Uzorak	Faza	hkl	$2\theta / ^\circ$	$\beta_{hkl} / ^\circ$	$D_{hkl} / \text{nm}$
HCSi1	Si	111	28,4	0,20	40,0
	Ag	111	38,05	0,36	23,4
HCSi2	Si	111	28,5	0,23	35,1
	Ag	111	38,2	0,28	29,6
HCSi10	Si	111	28,4	0,20	41,5
	Ag	111	38,1	0,23	36,4

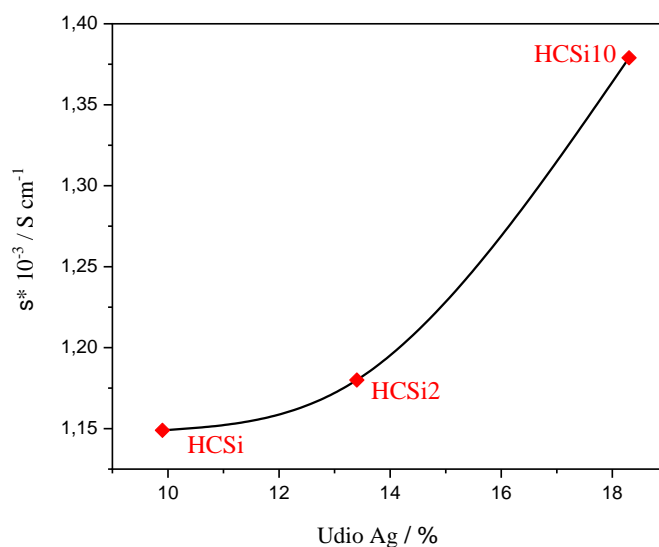
Na temelju dobivenih rezultata zaključili smo da ne postoji znatna razlika u količini srebrovih nanočestica između uzoraka HCSi1 i HCSi2, stoga u sljedećim mjerenjima nismo koristili uzorak HCSi1. Dobivene veličine kristalita u skladu su sa SEM i TEM mikrofijama uzoraka.

#### 4.2.2.4. Određivanje električne provodnosti uzoraka

Uzorci poroznog silicija, HCSi, dopirani su Ag nanočesticama s kako bi metalne nanočestice povećale električnu provodnost uzoraka. Kako bismo potvrdili ovu pretpostavku, koristili smo metodu četiriju kontakata, FPP. U izračunu kao vrijednost  $d$  korištena je debljina elektroda, 100  $\mu\text{m}$ . Dobivene vrijednosti otpora, otpornosti i provodnosti prikazane su u tablici 15.

Tablica 15. Rezultati dobiveni metodom četiriju kontakata (FPP)

Uzorak	V/I ( $\Omega$ )	$R_s$ ( $\Omega \text{ m}^{-2}$ )	Otpornost ( $\Omega \text{ cm}$ )	Provodnost ( $\text{S cm}^{-1}$ )
HCSi	$1,92 \times 10^{-2}$	0,0870	$8,70 \times 10^{-4}$	$1,149 \times 10^3$
HCSi2	$1,87 \times 10^{-2}$	0,0847	$8,47 \times 10^{-4}$	$1,180 \times 10^3$
HCSi10	$1,60 \times 10^{-2}$	0,0725	$7,25 \times 10^{-4}$	$1,379 \times 10^3$



Slika 52. Ovisnost električne provodnosti uzoraka HCSi1, HCSi2 i HCSi10 o udjelu Ag čestica

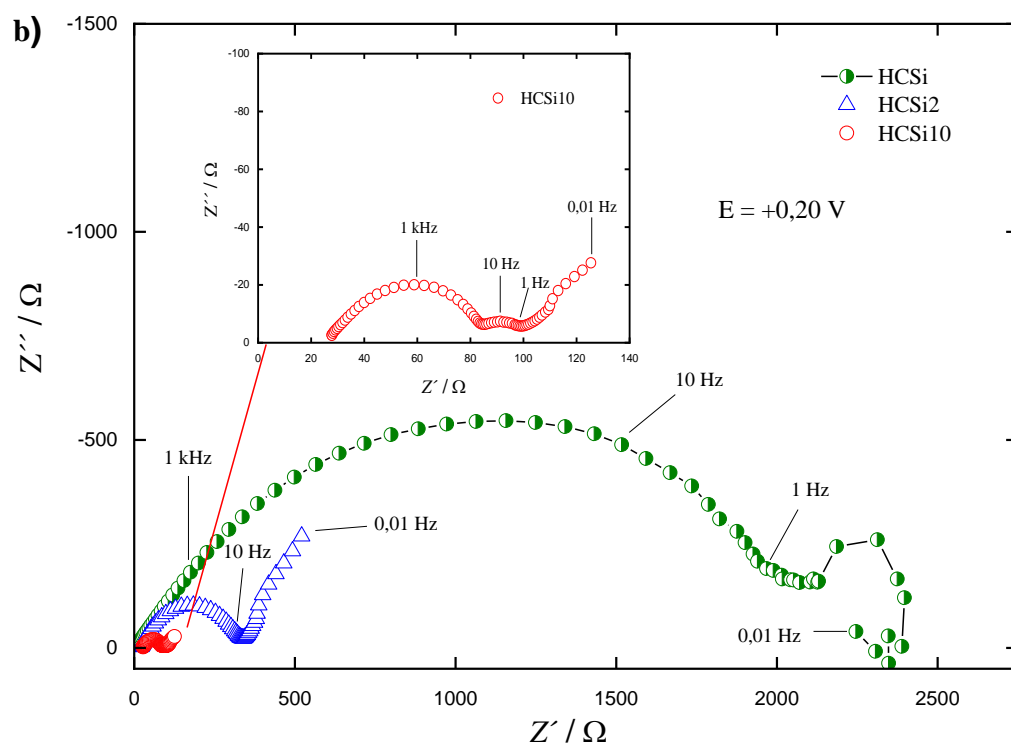
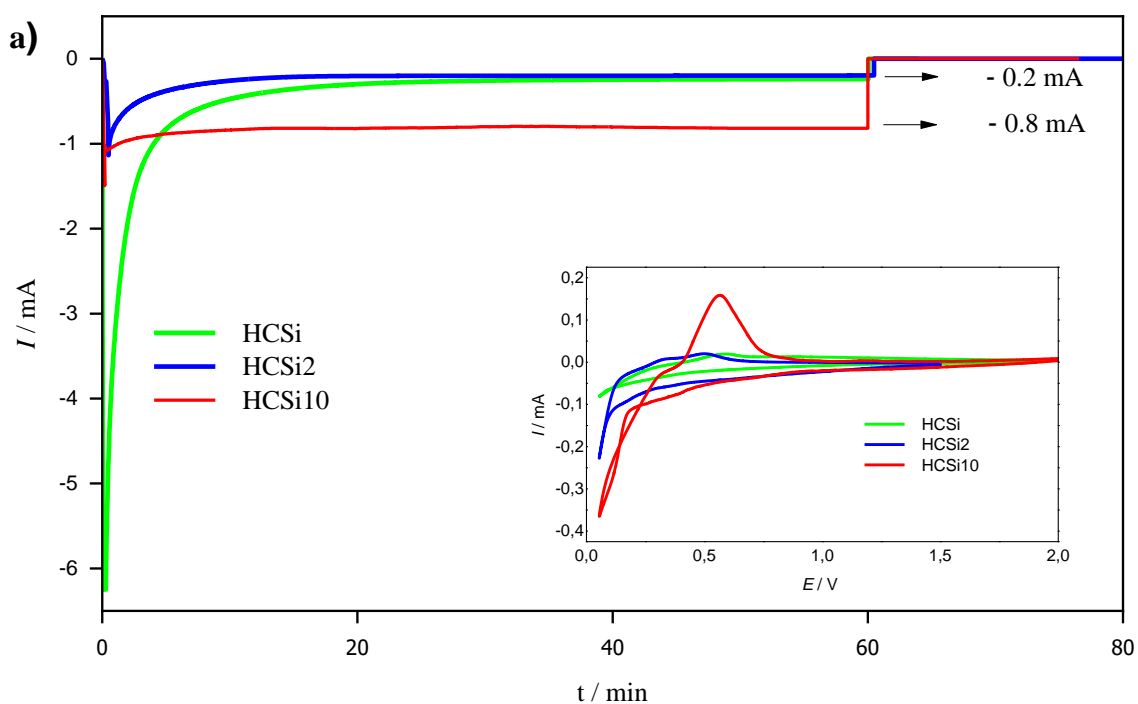
Uzorak HCSi, bez dodatka Ag, pokazuje najmanju provodnost od  $1,149 \times 10^3 \text{ S cm}^{-1}$ , kako smo i pretpostavili. Dodatkom Ag nanočestica dolazi do blagog porasta u provodnosti, kako je prikazano na slici 52, pa uzorak HCSi2 pokazuje provodnost od  $1,180 \times 10^3 \text{ S cm}^{-1}$ , a uzorak HCSi10  $1,379 \times 10^3 \text{ S cm}^{-1}$ , čime smo potvrdili našu pretpostavku.

#### 4.2.3. Elektrokemijska analiza

Litijacija uzoraka poroznog silicija istraživana je u dvoelektrodnoj ćeliji vlastite izrade s Li-folijom kao protuelektrodom. Aktivni materijali u elektrodama bili su HCSi, HCSi2 i HCSi10, čija je sinteza detaljno opisana u poglavlju 3.1.4. Dvoelektrodna ćelija, prikazana na slici 26, korištena je za ispitivanje kinetike i mehanizma legiranja  $\text{Li}^+$  iona u strukturu testiranih materijala. Potencijal otvorenog kruga (OCP) iznosio je  $\approx +3,0$  V na svježe pripremljenim materijalima. Stabilizacija elektroda trajala je oko 24 h.

##### 4.2.3.1. Elektrokemijsko testiranje i usporedba članaka HCSi, HCSi2 i HCSi10

Svježe pripremljeni članci, nakon stabilizacije, polarizirani su s OCP-a na potencijal  $+0,05$  V. Na ovaj način, razlika potencijala generira struju, čiji je odziv prikazan na slici 53 a u obliku strujnog tranzijenta. Strujni maksimum javlja se u trenutku skoka potencijala s OCP-a na  $+0,05$  V, što je povezano sa stvaranjem elektrokemijskog dvosloja na granici faza elektroda i elektrolita. Najveći strujni maksimum postignut je za uzorak HCSi, što je vjerojatno posljedica najveće aktivne površine materijala u usporedbi s uzorcima HCSi2 i HCSi10 (tablica 13). Ostatak strujnog tranzijenta praćen je u ovisnosti o vremenu, gdje slijedi stabilizacija struje povezana s litijacijom aktivnog materijala.<sup>190</sup> Najviši intenzitet legiranja povezan je s generiranjem najveće struje, i prisutan je kod uzorka HCSi10. Maksimum struje iznosio je  $-0,8$  mA, što je četiri puta veće nego kod uzoraka HCSi i HCSi2. Na umanjenoj slici 53 a prikazani su ciklički voltamogrami uzoraka HCSi, HCSi2 i HCSi10. Uzorak HCSi ne pokazuje karakteristične vrhove litijacije i delitijacije, koji su kod uzorka HCSi2 prisutni, ali u manjoj mjeri negoli kod uzorka HCSi10.

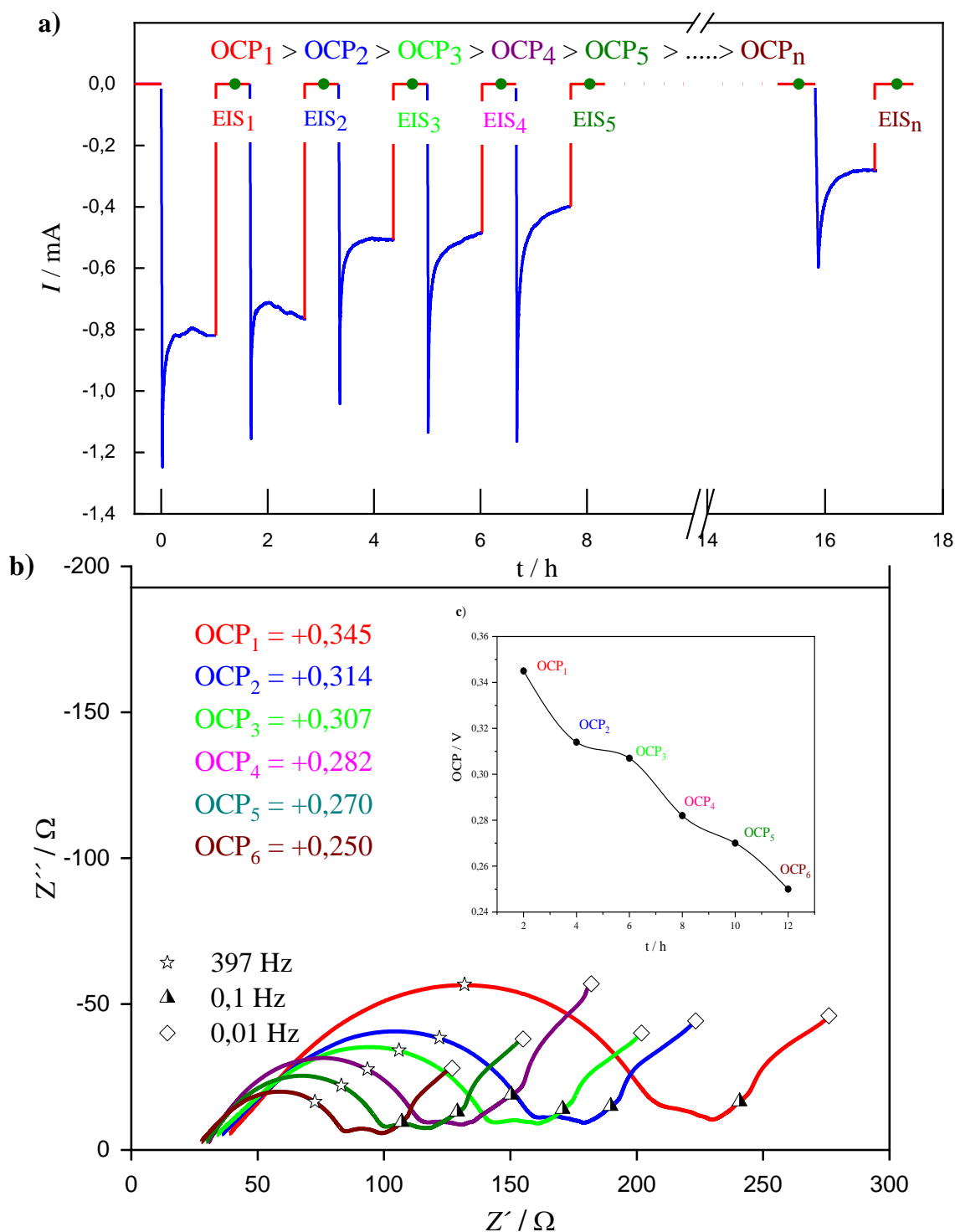


Slika 53. a) Strujni tranzijenti kronoamperometrijskih mjerenja i ciklički voltamogrami uzoraka HCSi, HCSi2 i HCSi10, b) AC impedancijski spektri u obliku Nyquistova prikaza za elektrode HCSi, HCSi2 i HCSi10 (prikazano u uvećanom obliku)

Slika 53 b prikazuje AC impedancijske spektre uzoraka u obliku Nyquistova prikaza. Impedancijski spektri snimani su nakon polarizacije elektrode na potencijal +0,2 V. Iz dobivenih ovisnosti može se uočiti da je najmanja impedancija dobivena za uzorak HCSi10. Iz uvećanog prikaza možemo uočiti dva depresivna polukruga, jedan u području visokih frekvencija (HF), a drugi u području srednjih frekvencija (MF). Ovisnost u niskofrekventnom području povezana je s difuzijskim procesima  $\text{Li}^+$  iona u aktivni materijal elektrode. Polukružna ovisnost u intervalu srednjih frekvencija povezana je s elektrokemijskom reakcijom otpora prijenosu naboja,  $R_{ct}$ .<sup>159</sup> Usporedbom dobivenih impedancijskih spektara, najniža impedancija dobivena jest za uzorak HCSi10, te upućuje na podatak da upravo taj uzorak pokazuje najveći stupanj legiranja  $\text{Li}^+$  iona u aktivni materijal, što je u skladu s rezultatima kronoamperometrijskih mjerenja i cikličke voltametrije, prikazanih na slici 53 a. Detaljna analiza impedancijskih spektara bit će napravljena u sljedećim poglavljima.

#### 4.2.3.2. Analiza mehanizma legiranja Li u HCSi10

Kinetika stvaranja legure  $\text{Li}_x\text{Si}$  analizirana je serijom potenciostatskih mjerenja. Svježe pripremljen članak, nakon stabilizacije, polariziran je s potencijala OCP-a na +0,05 V tijekom jednoga sata. Potom je članak stabiliziran do dinamičkog OCP<sub>n</sub>-a tijekom 30 minuta, gdje je polariziran na isti OCP<sub>n</sub>. Nakon stabilizacije OCP<sub>n</sub>-a snimani su AC impedancijski spektri članka uz konstantnu polarizaciju na potencijalu trenutnog OCP. Ista procedura ponavljana je tijekom 70 sati. Rezultati mjerenja prikazani su na slikama 54 a i 54 b.

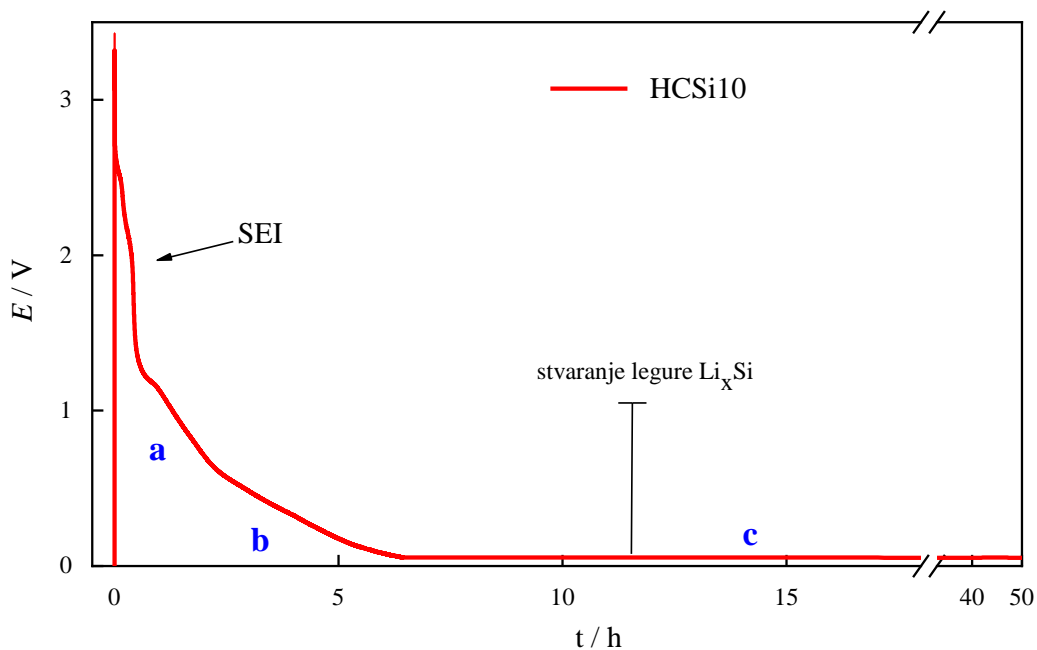


Slika 54. a) Strujni tranzijenti kronoamperometrijskih mjerenja sa stabilizacijom na  $OCP_n$ -a za elektrodu HCSi10, b) AC impedancijski spektri u obliku Nyquistovih prikaza za elektrodu HCSi10 na različitim vrijednostima  $OCP_n$ -a prikazanih na slici c)

Slika 54 a prikazuje strujne tranzijente za vrijeme polarizacije na konstantni potencijal +0,05 V. Analizom strujnih tranzijenata možemo uočiti da struja polako vremenski pada kako se polarizacija ponavlja. Važno je naglasiti da je nakon svake stabilizacije OCP sve manji,  $OCP_1 > OCP_2 > \dots OCP_n$ . Smanjenje svakog sljedećeg OCP-a mjera je stupnja litijacije aktivnog materijala, pa možemo zaključiti da je nakon svake stabilizacije sve više  $Li^+$  interkalirano u strukturu HCSi10. Integriranjem strujnih tranzijenata dobivena je količina naboja koju materijal može skladištiti. Sumiranjem naboja procijenili smo specifični kapacitet od  $\approx 3520$  mAh po gramu aktivnog materijala. Uzevši u obzir gubitak litija pri stabilizaciji OCP-a, pretpostavljamo da je stvaran kapacitet nešto manji.

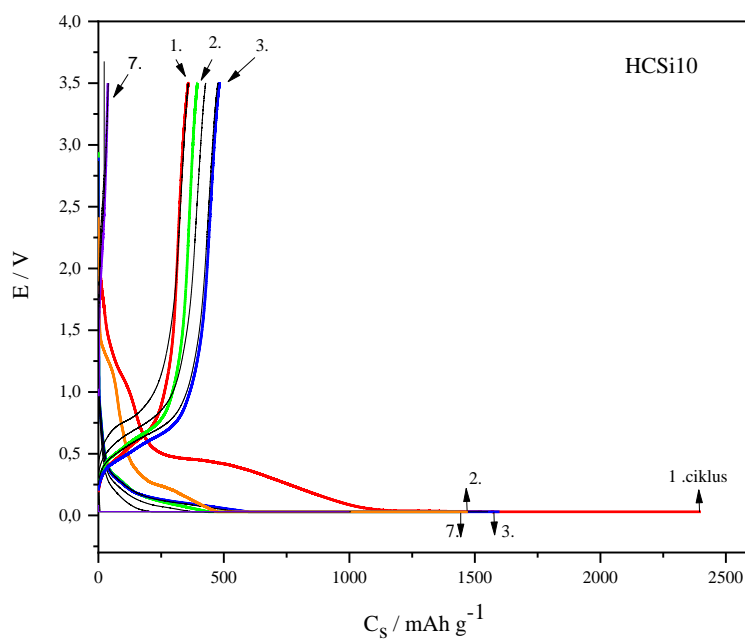
Slika 54 b prikazuje AC impedancijske spektre u obliku Nyquistovih prikaza, mjenjenih na različitim vrijednostima OCP-a. Kao i u prethodnim mjerenjima, dobivene su dvije polukružne ovisnosti: jedna u HF području, a druga u MF području. Osim polukružnih ovisnosti, dobivene su ovisnosti u niskofrekventnom području vezane uz difuziju  $Li^+$  iona.<sup>191</sup> Važno je naglasiti da se smanjenjem OCP-a smanjuje otpor prijelazu naboja,  $R_{ct}$ , što je izravno povezano s povećanjem količine naboja, pohranjene u elektrodnom materijalu. U našem slučaju to znači da je nakon svake serije polarizacije i stabilizacije sve više litija vezano u strukturu HCSi10.

Osim potenciostatskih mjerenja, često se upotrebljavaju i galvanostatska mjerenja koja omogućuju određivanje ukupne količine naboja koju materijal može skladištiti, odnosno određivanje ukupnog kapaciteta elektrode.<sup>192</sup> Slika 55 prikazuje kronopotenciometrijsku ovisnost za HCSi10 elektrodu uz galvanostatski postupak konstantnom strujom od  $-100 \mu A$ . Dobivena ovisnost pokazuje nekoliko platoa. U rasponu potencijala do 1,2 V dolazi do stvaranja SEI sloja, a u rasponu potencijala  $< 1,2$  V, gdje dolazi do legiranja litijevih iona u strukturu HCSi10 vidimo 3 područja (a,b,c).<sup>193</sup>



Slika 55. Naponski profil galvanostatskog postupka uzorka HCSi10

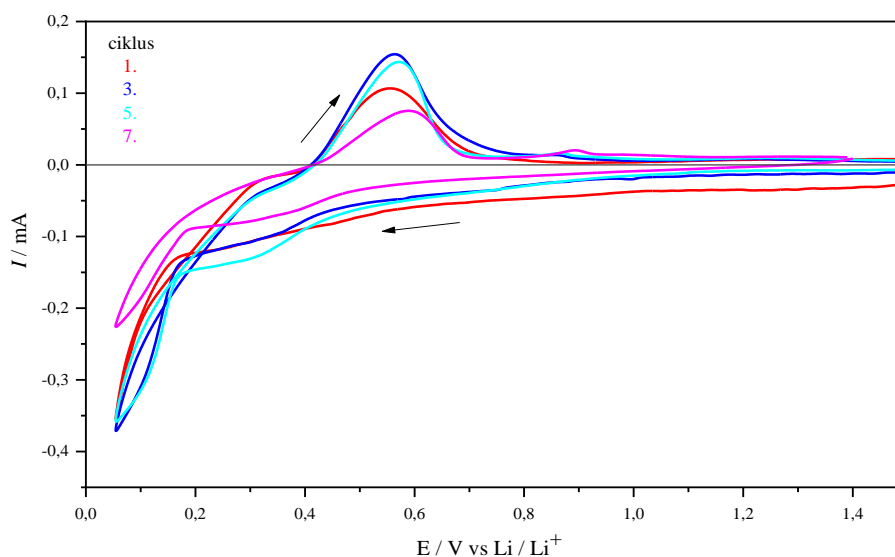
Dobivena tri područja upućuju na različite kinetike i mehanizme litijacije. Iz ukupnog naboja koji je prošao kroz članak izračunali smo specifični kapacitet, koji iznosi 3333 mAh po gramu aktivnog materijala, što je u skladu i s potenciostatskim mjerenjima.



Slika 56. Galvanostatske krivulje punjenja i pražnjenja članka HCSi10 s  $0,2 \text{ A g}^{-1}$



Galvanostatske krivulje punjenja i pražnjenja prikazane su na slici 56. Inicijalni kapacitet pražnjenja iznosi  $2400 \text{ mAh g}^{-1}$ , postignut strujom od  $0,2 \text{ A g}^{-1}$ . Već nakon 10 ciklusa inicijalni kapacitet pada na samo 40 % početne vrijednosti.



Slika 57. Ciklički voltamogram članka HCSi10 u LP30 ( $\text{LiPF}_6$  u EC / DMC = 1:1) pri brzini promjene potencijala  $0,05 \text{ mV s}^{-1}$

Slika 57 prikazuje ciklički voltamogram uzorka HCSi10. Široki katodni i anodni vrhovi pripisuju se litijaciji i delitijaciji amorfnih silicijskih domena prema jednadžbi (11). Mala brzina promjene potencijala omogućuje praćenje stvaranja  $\text{Li}_x\text{Si}_y$  legura<sup>194</sup>. Anodni vrh postupno raste nakon svakog ciklusa, što ukazuje na pojavu popratnih reakcija. Nakon 6. ciklusa, anodni vrh se smanjuje, što možemo pripisati stvaranju stabilnog SEI sloja gdje litijevi ioni zaostaju ireverzibilno vezani u strukturu HCSi10.



Analize pokazuju da porozna priroda strukture HCSi omogućuje difuziju litijevih iona, a dodatak srebra povećava električnu provodnost.

*Zaključak*

U ovom poglavlju prikazani su rezultati analize uzoraka sačaste strukture HCSi, dobivenih metodom termičke redukcije magnezijem, koji su bili korišteni kao anodni materijali za Li galvanske članke. U tu svrhu, HCSi struktura dopirana je Ag nanočesticama u različitim omjerima. Utvrđeno je da uzorak s najvećom količinom srebra, HCSi10, postiže najnižu impedanciju, najveći intenzitet litijacije i maksimum struje odziva, što rezultira visokim specifičnim kapacitetom od 3333 mAh g<sup>-1</sup> pri 0,07 A g<sup>-1</sup> i 2400 mAh g<sup>-1</sup> pri 0,2 A g<sup>-1</sup>. Osim toga, uzorak HCSi10 pokazuje najmanju specifičnu površinu, pa je umanjena izloženost aktivne površine elektrolitu, zbog čega se usporava stvaranje SEI sloja. Unatoč očiglednim svojstvima, uzorci su iskazali mali broj ciklusa punjenja i pražnjenja, te je stoga je potrebno optimirati elektrodu i elektrolit.

### 4.3. Optimiranje debljine elektrode

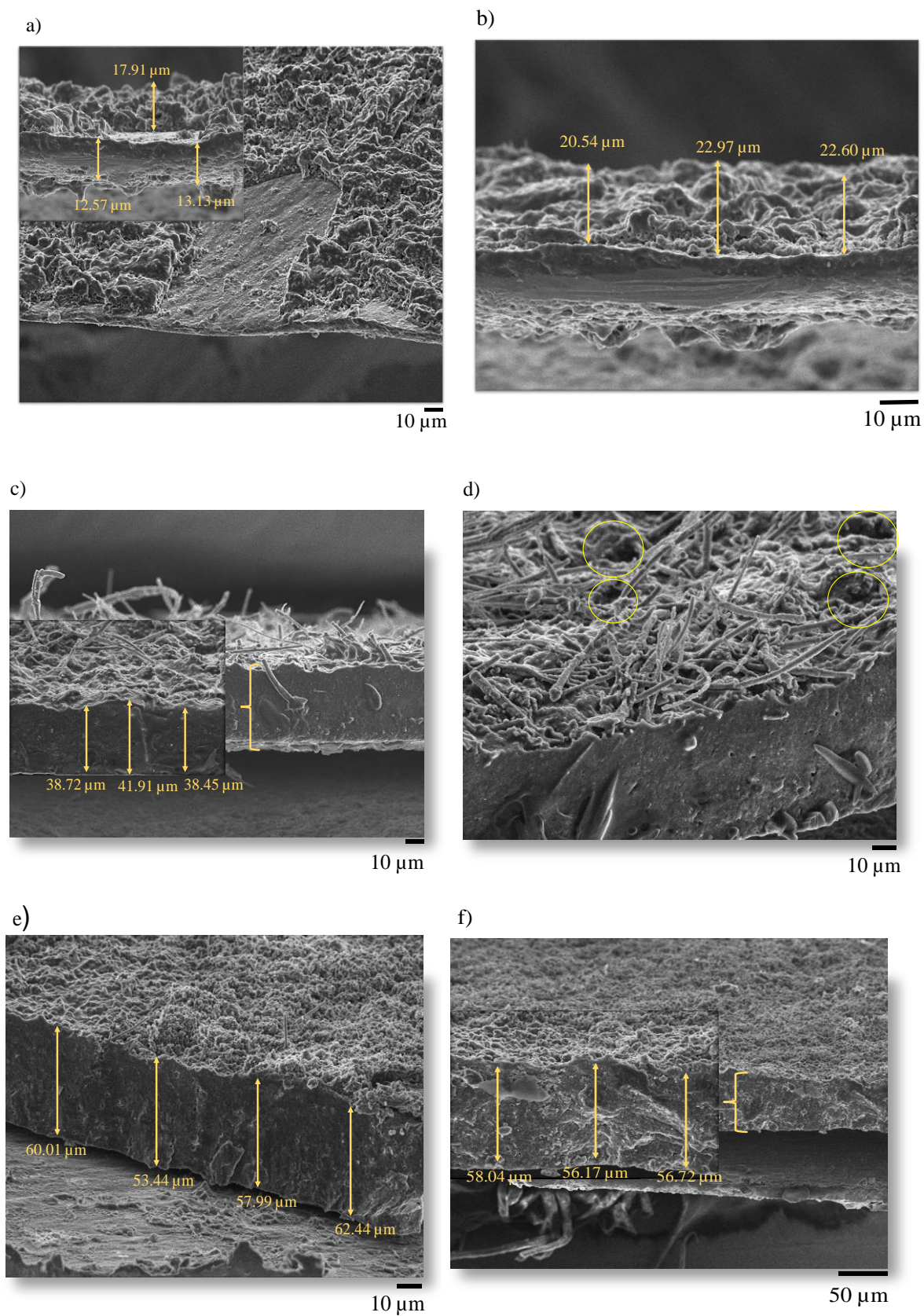
Važan element u optimiranju elektroda galvanskog članka njihova je debljina, pri čemu gustoća energije umnogome ovisi o masi aktivnog materijala. Stoga je, u cilju skladištenja veće količine naboja, sustavno istraživano povećanje debljine elektrodnog materijala. U literaturi postoje mnoge studije komparacije različitih debljina katodnih materijala. U radu Zhenga i suradnika<sup>195</sup> pokazano je da deblje elektrode mogu skladištiti veću gustoću energije, ali manju gustoću snage zbog brzog pada kapaciteta. Kada je riječ o anodnim materijalima, studije su napravljene na grafitnim anodama.<sup>196–199</sup> Budući da silicijske anode podliježu ekspanziji volumena, vrlo je važno optimiranje debljine. U ovom poglavlju napravljena je komparativna studija triju različitih debljina elektrodnog materijala HCSi10. Uzorci elektroda nazvani su HCSi10-20, HCSi10-40 i HCSi10-60. Mase aktivnog materijala u odgovarajućim elektrodama prikazane su u tablici 16.

Tablica 16. Mase aktivnih materijala u elektrodama različitih debljina

Uzorak	Masa aktivnih materijala / mg
HCSi10-20	1,5
HCSi10-40	3,0
HCSi10-60	4,5

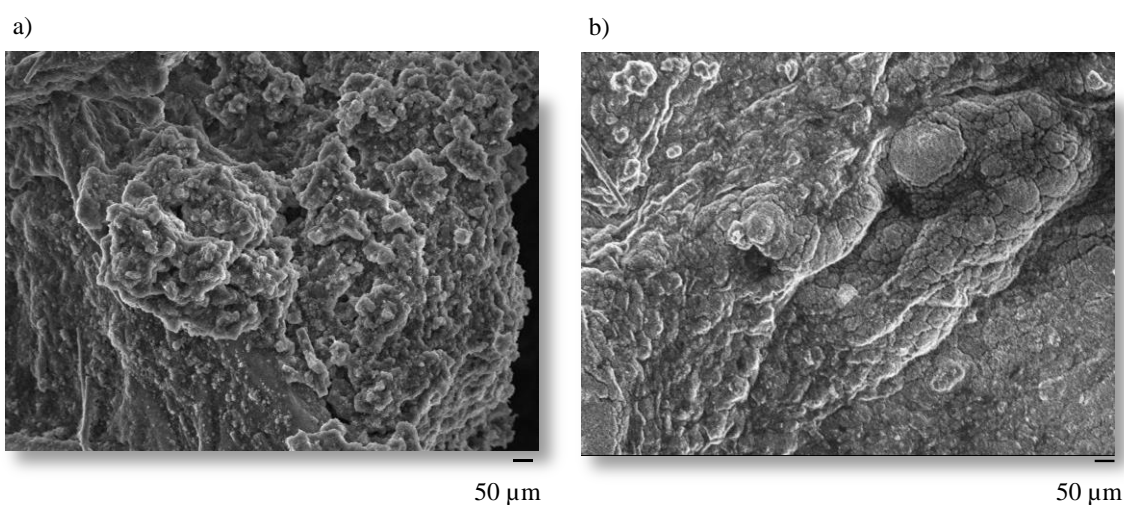
#### 4.3.1. Morfološka analiza

Kako bismo odredili dobivene debljine, snimljeni su smo poprječne presjeci elektroda, korištenjem SEM mikroskopije. Pri tome, pravilan rez poprječnog presjeka postignut je tako da su uzorci stavljeni u tekući N<sub>2</sub> kako bi otvrdnuli. Slike 58 a-f prikazuju poprečne presjeke elektroda HCSi10-20 (a, b), HCSi10-40 (c, d) i HCSi10-60 (e, f) nakon testiranja.



Slika 58. SEM mikrografije poprječnih presjeka elektroda HCSi10-20 (a,b), HCSi10-40 (c,d) i HCSi10-60 (e, f) nakon testiranja

Budući da su elektrode izrađene u kontroliranim uvjetima, s mikrografija SEM možemo uočiti da je debljina kod svih elektroda poprilično jednolična. Debljina Al folije procijenjena je na oko 6  $\mu\text{m}$ . Modifikacije koje se događaju na površini nakon testiranja, posebice vidljive na slici 58 d rezultat su degradacije elektroda, depozicije litija ili oksidacije u reakciji s elektrolitom. Kod elektrode HCSi10-20 nastaju pukotine koje sežu do folije, što upućuje na dobru difuziju  $\text{Li}^+$  iona u najtanjem sloju. Modifikacije i pukotine unutar debljih slojeva nisu izražene, pa se većina litijacije događa samo na površini elektrode. Za potvrdu naše pretpostavke, dodatno smo snimili SEM mikrografije debljih elektroda, HCSi10-40 i HCSi10-60, prikazane na slici 59 a i 59 b.

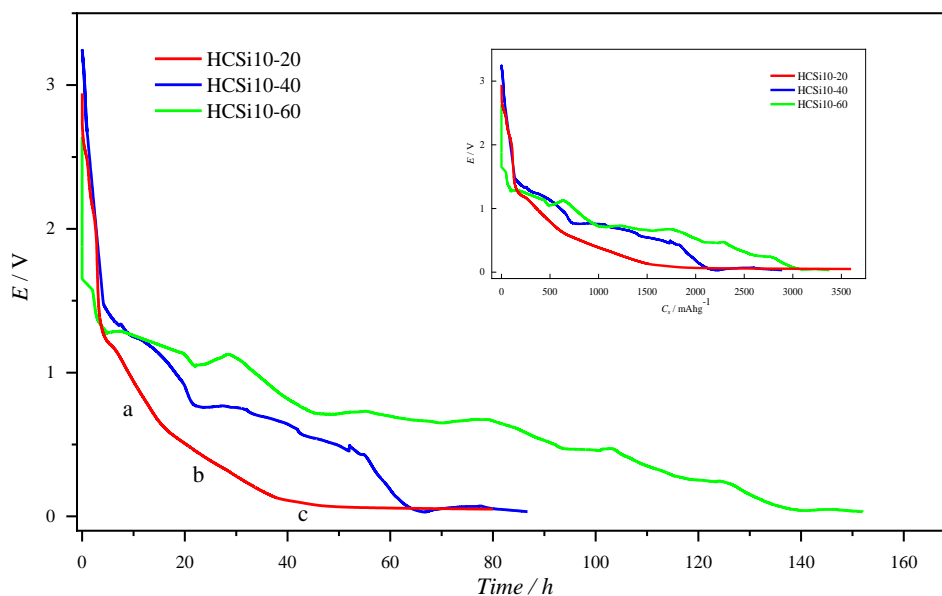


Slika 59. SEM mikrografije testiranih elektroda a) HCSi10-40 i b) HCSi10-60

Na uzorcima elektroda HCSi10-40 i HCSi10-60, vidljiva je evidentna ekspanzija volumena čestica, posebice za uzorak HCSi10-60 prikazan na slici 59 b. Morfološka analiza (slika 57) potvrdila je uniformne debljine uzoraka od 20, 40 i 60  $\mu\text{m}$ .

## 4.3.2. Elektrokemijska analiza

Istraživane su Si-elektrode različitih količina aktivnog materijala: HCSi10-20, HCSi10-40 i HCSi10-60. Te su elektrode povezane s Li-elektrodom u dvoelektrodnom sustavu, i tako dobiveni sustavi podvrgnuti su galvanostatskom postupku uz konstantnu struju od  $-100 \mu\text{A}$ .

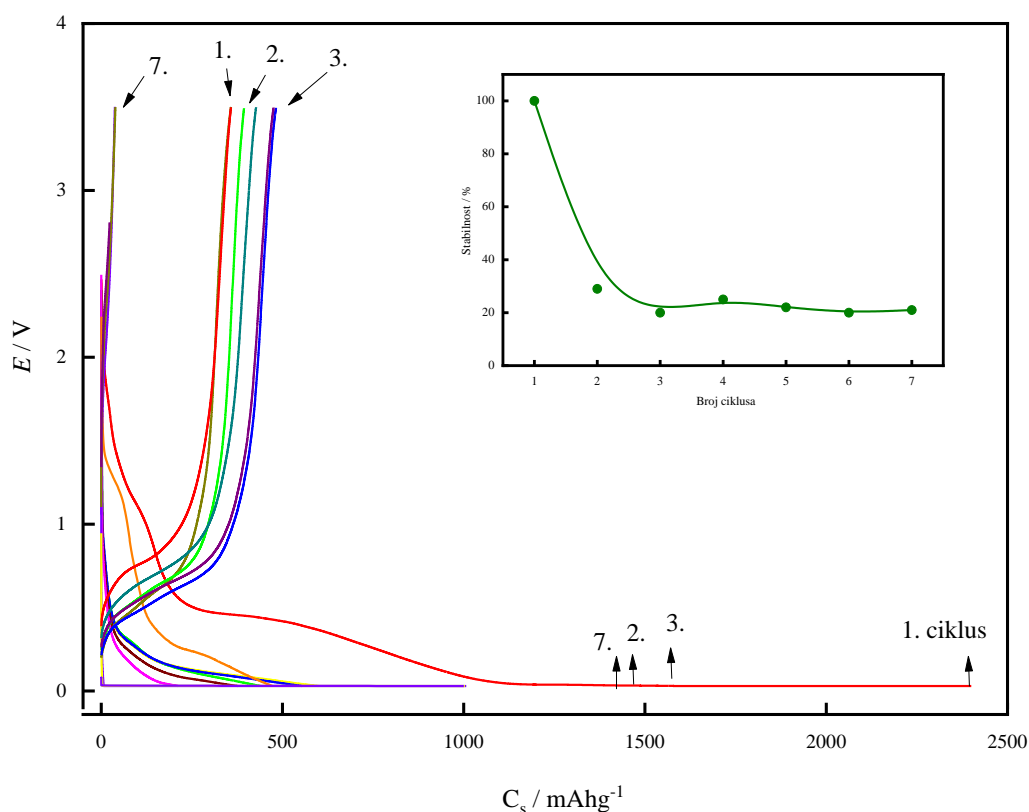


Slika 60. Kronopotenciometrijska ovisnost elektroda HCSi10-20, HCSi10-40 i HCSi10-60 prilikom galvanostatskog postupka uz konstantnu struju  $-100 \mu\text{A}$ . Umetak: Izračunati specifični kapaciteti

Na slici 60 prikazane su kronopotenciometrijske ovisnosti uz konstantnu struju  $-100 \mu\text{A}$  za elektrode HCSi10-20, HCSi10-40 i HCSi10-60. Za sve tri elektrode početni potencijal članka, tj. potencijal otvorenog kruga (OCP) iznosi  $\approx +3,5 \text{ V}$ . Od početka postupka do potencijala od 1,2 V dolazi do formiranja primarnog SEI, a nakon toga nastupa proces interkalacije  $\text{Li}^+$  iona. Mehanizam interkalacije mijenja se u vremenu, što se može uočiti kod kronopotenciometrijske ovisnosti za elektrodu s najtanjim slojem aktivnog materijala, HCSi10-20. Naime, tijekom galvanostatskog postupka mijenja se dinamika promjene potencijala, što se manifestira kao promjena nagiba. Tijekom interkalacije uočena su tri područja potencijala različite dinamike interkalacije  $\text{Li}^+$  iona, odnosno stvaranje raznih formi  $\text{Li}_x\text{Si}_y$  (prikazano na slici 59, označeno a, b, c). Kod debljih slojeva HCSi10-40 i HCSi10-60, ta područja nisu uočena, što pokazuje da je tijekom galvanostatskog postupka interkalacija  $\text{Li}^+$  iona u dubinu sloja otežana. Jedan od

razloga otežane interkalacije mogao bi biti povezan s povećanjem otpora kako se povećava debljina sloja.

Na temelju kronopotenciometrijske ovisnosti izračunati su specifični kapaciteti članaka, što je prikazano na slici 60 kao umetak. Na prikazu vidimo da su specifični kapaciteti za sve tri debljine približno jednaki, međutim to treba uzeti s rezervom jer nije poznato je li dio struje umjesto na interkalaciju potrošen na stvaranje dodatnog SEI. Tijekom galvanostatskog postupka povremeno su izmjereni impedancijski spektri GEIS.



Slika 61. Galvanostatsko punjenje i pražnjenje strujom od 300 µA za elektrodu HCSi10-20. Umetak: Stabilnost članka tijekom 10 ciklusa

Slika 61 prikazuje galvanostatsko punjenje i pražnjenje za elektrodu HCSi10-20 strujom od 300 µA tijekom 10 ciklusa. Kapacitet u prvom ciklusu postiže vrijednost od 2400 mAh g<sup>-1</sup>, što je manje nego što je postignuto kronopotenciometrijskim pražnjenjem na slici 60 jer je korištena veća gustoća struje. Već u drugom ciklusu vrijednost inicijalnog kapaciteta pada na samo 20 % i ostaje tako svih 10 ciklusa.

Zbog problema povezanih s položajem referentne elektrode u troelektrodnom sustavu, opisanih u poglavlju 2.5.2.2.1. mjerenja impedancije rađena su u dvoelektrodnom sustavu.

Impedanciju radne elektrode, u našem primjeru HCSi-10, koja je povezana s prolazom oslobođenih  $\text{Li}^+$  iona iz Li protuelektrode, možemo opisati modelom u kojemu je kapacitet dvostrukog sloja,  $C_{dl}$ , u paraleli s otporom prijenosa naboja  $R_{ct}$  u zbroju s impedancijom povezanom s difuzijom  $Z_w$  i konačno s interkalacijskim kapacitetom, kojim je definirana količina akumuliranog  $\text{Li}^+$  iona na površini i u masi radne elektrode. U ovom modelu odijeljen je kinetički utjecaj ( $R_{ct}$ ) od termodinamike kontrole-difuzija-kapacitet.

Ovako jednostavan model teško može opisati impedanciju radne elektrode ako uzmemo u obzir da se prijenos naboja odvija u trima različitim procesima:

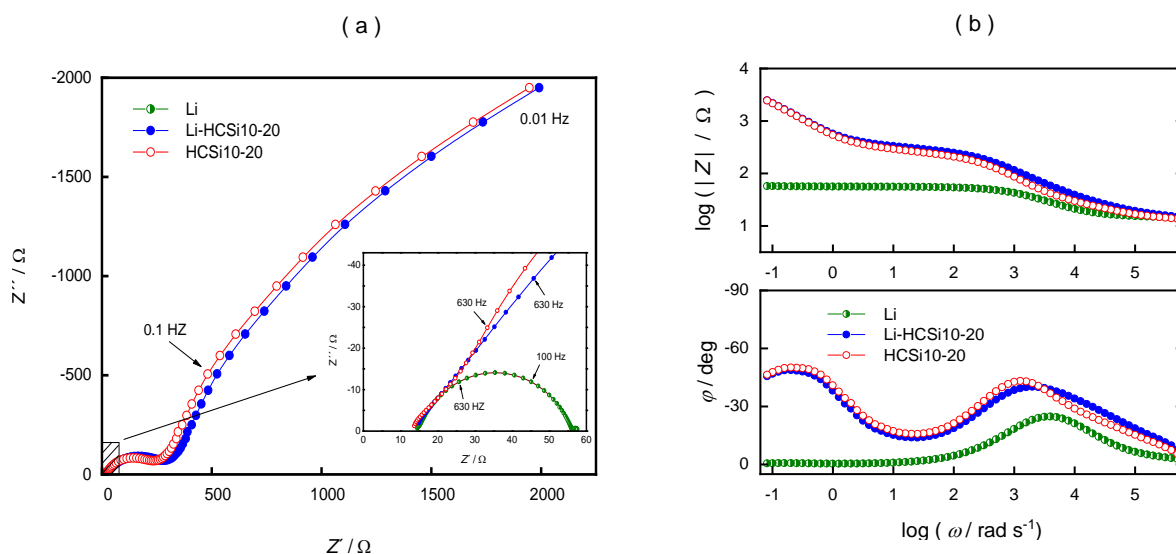
1. prijenos Li-ionu u međufazi otopina/površina HCSi
2. prijenos Li-ionu na površini HCSi
3. prijenos naboja-elektrona između čestica

Isto tako, tijekom procesa interkalacije  $\text{Li}^+$  iona u masu HCSi, jasno je da postoji nekoliko procesa koji se odvijaju u nizu: prolaz  $\text{Li}^+$  iona kroz elektrolit, difuzija iona u otopini do međupovršine, migracija Li-ionu kroz površinski film, difuzija kroz pore materijala i, na posljetku, akumulacija, koja se manifestira kao kapacitivno ponašanje.

Sve to upućuje na kompleksnost u analizi impedancijskih spektara HCSi.

Općenito, za članak (Li-elektroda, elektrolit, separator, HCSi-elektroda) ukupna impedancija odgovara sumi otpora elektrolita  $R_s$ , otpora unutar separatora  $R_{sep}$ , impedancije protuelektrode (Li-elektroda)  $Z_{CE}$  i impedancije radne elektrode (HCSi)  $Z_{WE}$ . Otpor elektrolita i otpor unutar separatora dominiraju u visokofrekventnom području i lako se odvoje od ukupne impedancije. Procjena udjela impedancije radne elektrode i protuelektrode nemoguća je bez dodatnih mjerenja. Stoga su provedena i mjerenja impedancije Li-elektrode u simetričnom članku (Li-elektrolit-separator-Li) uz OCP 0,0 V.





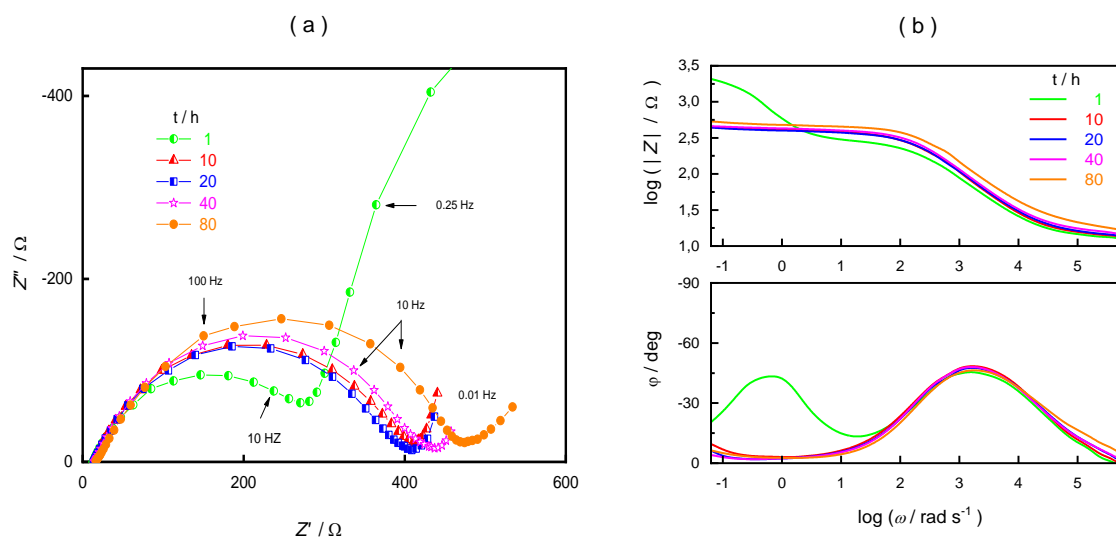
Slika 62. Impedancijski spektri simetričnog (Li-elektrolit-separator-Li) uz OCP 0,0 V i asimetričnog članka (Li-elektrolit-separator-HCSi10-20) uz OCP +3,5 V u a) Nyquistovom prikazu i b) Bodeovom prikazu

Impedancijski spektar prikazan je na slici 62. Na istoj slici 62 prikazan je i impedancijski spektar asimetričnog članka (Li-elektrolit-separator-HCSi10-20) uz OCP +3,5 V. Ukupna impedancija asimetričnog članka jednaka je sumi impedancije  $Z_{Li}$ , kao protuelektrode  $Z_{CE}$ , i impedancije  $Z_{HCSi}$ , kao radne elektrode  $Z_{WE}$ , uz standardnu sumu otpora elektrolita i separatora. Kako su oba impedancijska spektra mjerena u uvjetima OCP-a, odnosno bez dodatne polarizacije, pretpostavljamo da je impedancija litijeve elektrode u simetričnom i asimetričnom članku jednaka, budući je Li u jednakoj ravnoteži s korištenim elektrolitom u oba slučaja. Uz ovu pretpostavku, ako od ukupne impedancije asimetričnog članka oduzmemo impedanciju Li elektrode izmjerenu u simetričnom članku, koja predstavlja protuelektrode, dobit ćemo impedanciju koja bi trebala biti impedancija radne elektrode. Ta impedancija, odnosno impedancija HCSi10-20 elektrode, prikazana je također na slici 62.

U analizi ukupne impedancije, kada je sustav polariziran, donekle nam pomažu galvanostatska mjerenja, pri kojima se kroz članak propušta struja određene gustoće. U tom slučaju uz konstantnu struju prolaza kroz članak, istodobno je mjerena impedancija uz AC strujni sinusni signal GEIS, i to u različitim vremenima galvanostatskog postupka. Tada, uz konstantnu gustoću struje, možemo pretpostaviti da se na protuelektrodi (Li-elektroda) odvija konstantna reakcija oksidacije Li. U takvim uvjetima pretpostavljamo da je impedancija protuelektrode konstantna, i da je svaka promjena u mjerenoj impedanciji asimetričnog članka zapravo

povezana s promjenom impedancije radne elektrode, pa se primjenom modela mogu odrediti parametri koji opisuju impedanciju radne elektrode. Treba naglasiti da se i galvanostatska mjerenja, uz konstantnu struju, odvijaju kroz dvoelektrodnu kombinaciju, tako da se impedancijski spektri dobiveni GEIS postupkom mogu sigurnije povezati s rezultatima galvanostatskih mjerenja.

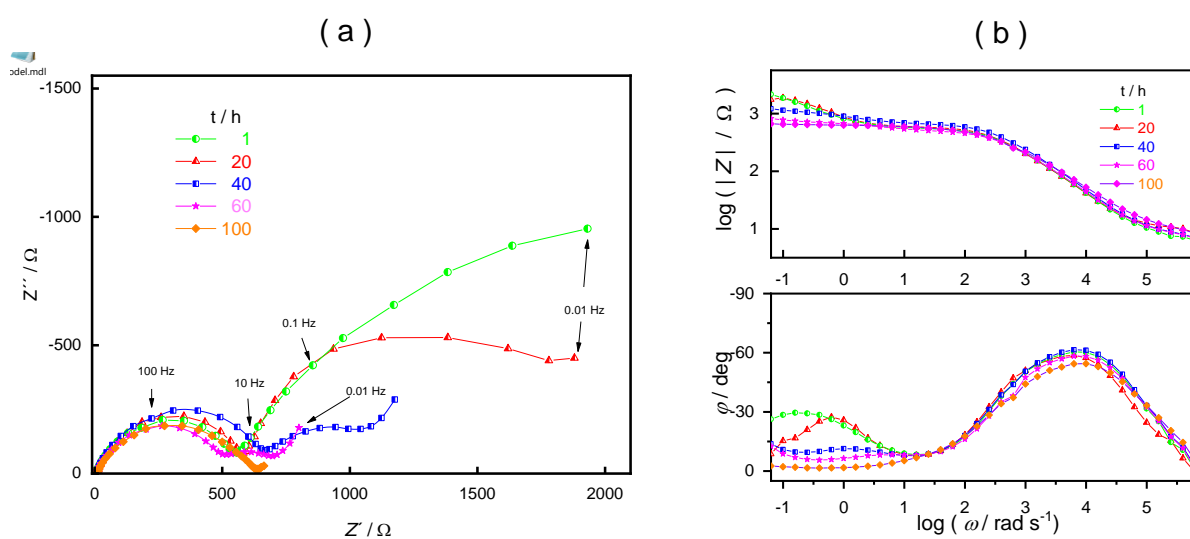
Tijekom galvanostatskih postupaka prikazanih na slici 60, u određenim vremenskim intervalima mjereni su impedancijski spektri (GEIS). Dobiveni impedancijski spektri prikazani su na slikama 63, 64 i 65.



Slika 63. GEIS impedancijski spektar za članak s HCSi10-20 tijekom galvanostatskog postupka uz konstantnu struju od  $-100 \mu\text{A}$  prikazan u a) Nyquistovom prikazu i b) Bodeovom prikazu

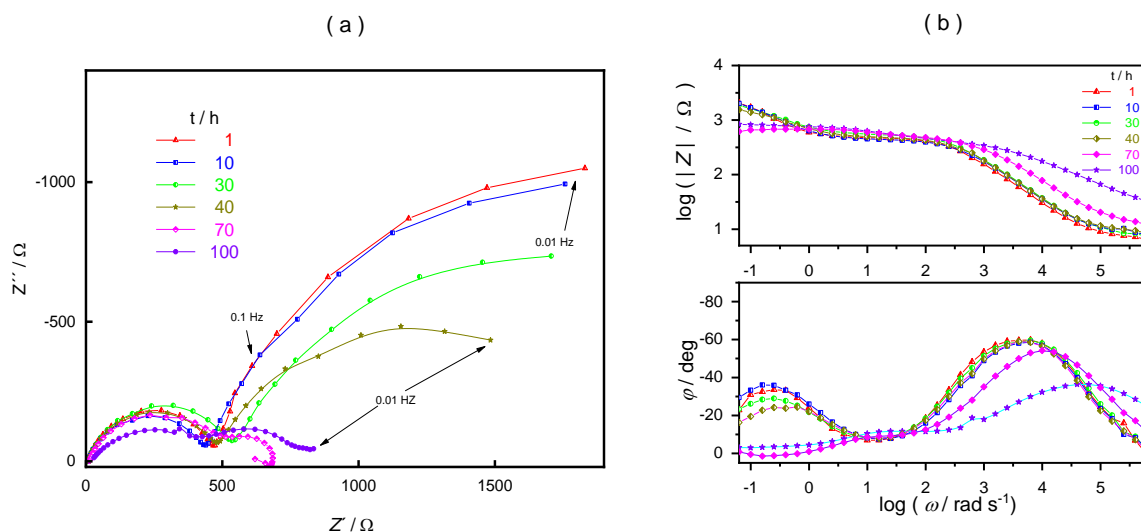
Iz prikazanih ovisnosti vidimo da je jedino kod impedancijskog spektra izmjenjenoga nakon jednog sata od početka galvanostatskog postupka, u području niskih frekvencija, registriran krug koji se može povezati s dodatnom serijom paralelne  $R \parallel C$  kombinacije. Treba naglasiti da je taj impedancijski spektar, prema kronopotenciometrijskom prikazu iz slike 60, mjereno kod potencijala od  $\approx +2,5 \text{ V}$  kada dolazi do formiranja primarnog SEI. Zbog toga bismo njegovo formiranje mogli povezati s niskofrekventnim krugom; međutim, impedancijski spektri mjereni pri drugim vremenima tu pretpostavku pobijaju. Naime, kod svih drugih vremena mjerenja taj niskofrekventni krug nestaje, tako da je nemoguće formirani primarni SEI povezati s postojanjem toga niskofrekventnog kruga. Prisutnost toga kruga najvjerojatnije možemo povezati sa slojem na Si-elektrodi i procesima koji se trebaju odvijati unutar sloja, odnosno

interkalacijom  $\text{Li}^+$  iona u strukturu sloja. Budući da kod ovog potencijala nisu ispunjeni uvjeti za proces interkalacije, sloj djeluje kao otpornik prolazu struje. U ostalim impedancijskim spektrima, u vremenu od 10 do 80 sati, registriran je polukrug koji je povezan s otporom prijenosa naboja na i unutar sloja elektrode, a povezan je s interkalacijom  $\text{Li}^+$  iona. Interkalirani  $\text{Li}^+$  čini sloj vodljivim, što neminovno utječe na gubitak polukružne ovisnosti u niskofrekventnom području registriranog kod prvog mjerenja.



Slika 64. GEIS impedancijski spektar za članak s HCSi10-40 tijekom galvanostatskog postupka uz konstantnu struju od  $-100 \mu\text{A}$  prikazan u a) Nyquistovom prikazu i b) Bodeovom prikazu

Na slici 63, gdje su prikazani vremenski GEIS impedancijski spektri za HCSi10-40, vidimo izraženost niskofrekventnih polukrugova u vremenu do 60 sati galvanostatskog postupka, s tim da su otpori tih polukrugova veći od otpora koji je registriran za sloj HCSi10-20. Unatoč tome što je prema kronopotenciometrijskom prikazu na slici 57 do vremena 60 sati registrirana interkalacija  $\text{Li}^+$  iona, zbog povećane debljine sloja,  $\text{Li}^+$  teže prodire u dubinu sloja, tako da je otporna komponenta sloja prisutna duže vrijeme. Tek nakon 60 sati polukrug nestaje.

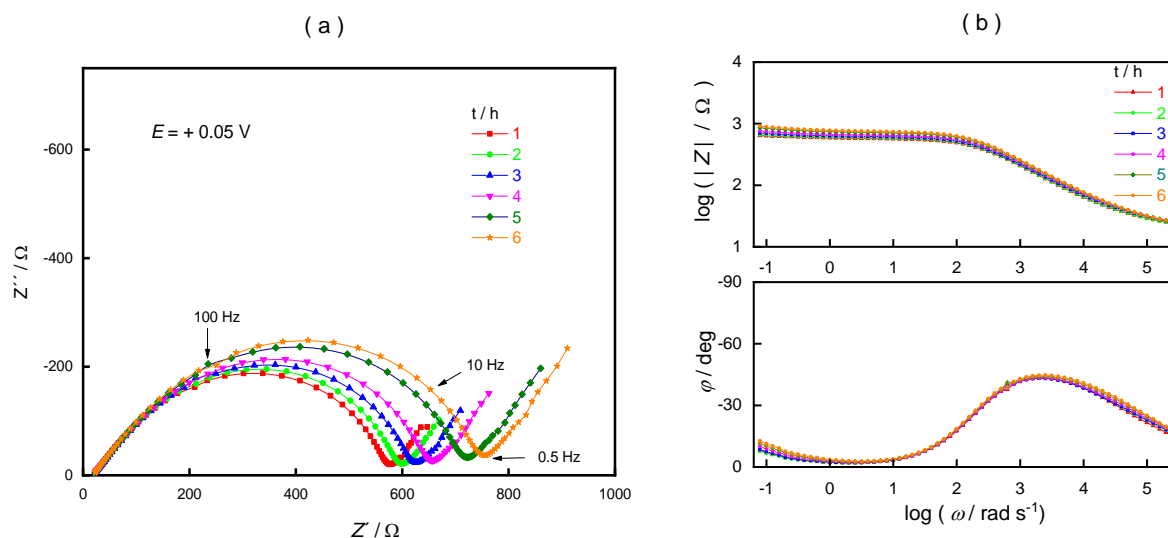


Slika 65. GEIS impedancijski spektar za članak s HCSi10-60 tijekom galvanostatskog postupka uz konstantnu struju od  $-100 \mu\text{A}$  prikazan u a) Nyquistovom prikaz i b) Bodeovom prikazu

Na slici 65, gdje su prikazani vremenski GEIS impedancijski spektri za najdeblji sloj HCSi10-60, vidimo da je niskofrekventni polukrug prisutan tijekom cijeloga galvanostatskog postupka, što upućuje na to da kod te debljine sloja cijelo vrijeme dominira otporna komponenta. Ovdje je prisutna interkalacija  $\text{Li}^+$  iona, međutim, teško prodire u dubinu sloja i ne može eliminirati otpornu komponentu sloja. Iz slike 60 za najdeblji sloj vidimo da se interkalacija odvija jednim procesom, i tek nakon 60 sati dolazi do promjene procesa, ali  $\text{Li}^+$  ion i dalje teško prodire u dublje slojeve elektrode.

Iz gore prikazanih rezultata vidimo da jedino sloj s najmanjom debljinom, HCSi10-20, tijekom galvanostatskog postupka omogućuje laku interkalaciju  $\text{Li}^+$  iona u dubinu sloja, a deblji slojevi, zbog povećanog otpora sloja, otežavaju nesmetanu interkalaciju.

Dinamika interkalacije  $\text{Li}^+$  iona u sloj Si-elektrode praćena je i u uvjetima konstantnog potencijala. Na slici 66 prikazani su impedancijski spektri članka HCSi10-20 vremenski uz polarizaciju na  $E = +0,05 \text{ V}$ . Kod svih spektara izražena je polukružna ovisnost, koja dominira u frekventnom području do  $0,5 \text{ Hz}$ , a nakon toga difuzija dolazi do izražaja. Iz vremenskih ovisnosti impedancijskih spektara možemo zaključiti da se otpor prijelazu naboja,  $R_{ct}$ , vremenski mijenja. Otpor prijelazu naboja povezan je s interkalacijom  $\text{Li}^+$  iona, no taj proces je kompleksan i nije jednoznačno povezan s jednom reakcijom, kao što je to slučaj kod redoks reakcije u otopini.



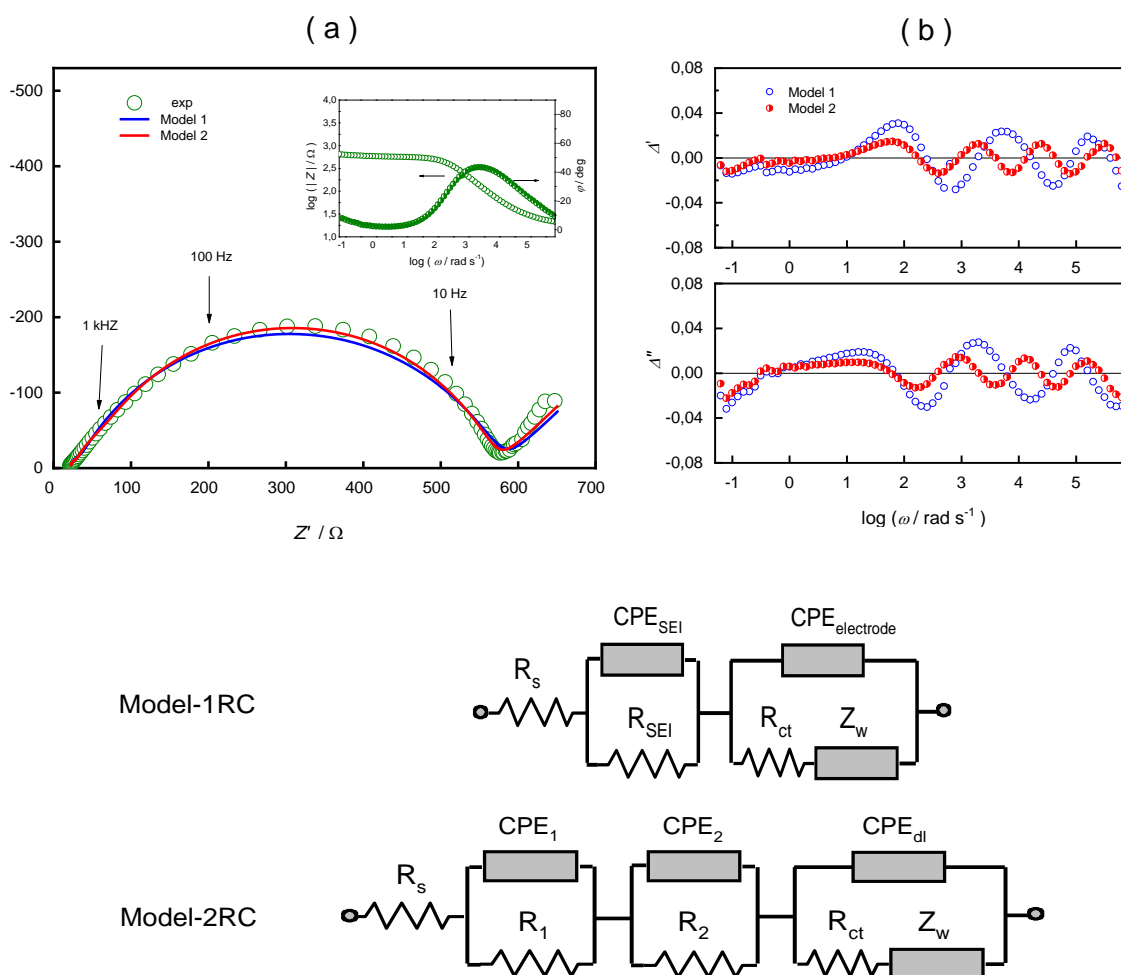
Slika 66. Vremenski PEIS impedancijski spektri za članak s HCSi10-20 prilikom konstantne polarizacije na  $E = +0,05$  V

Kod impedancijskih spektara mjenjenih u području potencijala pri kojima dolazi do reakcije i interkalacije  $\text{Li}^+$  iona u sloj, dominira polukružna ovisnost povezana s reakcijom u kojoj dolazi do izmjene naboja na elektrodi. Takva polukružna ovisnost u području viših frekvencija često pokazuje znatnu asimetriju, što je vidljivo i na spektrima prikazanim na slici 66. Tu asimetriju možemo povezati jedino s mehanizmom interkalacije  $\text{Li}^+$  iona. Naime, u primjerima istraživanja redoks reakcija u vodenim otopinama, mjerena polukružna ovisnost nema asimetrije u području viših frekvencija. Tada se ta ovisnost može prikazati modelom gdje je otpor prijelazu naboja u paraleli s kapacitetom dvostrukog sloja. Zbog čestog odstupanja strukture dvostrukog sloja od idealnog kondenzatora, ta polukružna ovisnost najčešće se prikazuje paralelnom kombinacijom otpora prijenosa naboja,  $R_{ct}$ , s konstantnim faznim elementom,  $C_{pe}$ . Ako se uključi i difuzija reagirajućih specija, tada se impedancija može opisati takozvanim Randlesovim modelom.

U istraživanju materijala za galvanske članke, kada je prisutna interkalacija  $\text{Li}^+$  iona u strukturu Si-elektrode, postoje procesi koji se odvijaju u nizu, jedan za drugim, tako da nakon prolaza  $\text{Li}^+$  iona kroz elektrolit i separator do površine Si-elektrode, dolazi do migracije  $\text{Li}^+$  iona kroz površinski film, reakcije prijenosa naboja, difuzije kroz čvrstu fazu elektrode i, na posljeticu, do akumulacije iona, koja se manifestira kapacitivnim tipom ponašanja. U svakom slučaju, svi ti procesi utječu na ukupnu impedanciju, tako da model koji bi opisao impedancijski spektar treba

preko serije uključiti utjecaje tih procesa. Model koji se često primjenjuje i vjerno opisuje utjecaje pojedinih procesa je takozvani Voigstov model, koji se sastoji od više serijskih  $R \parallel C$  paralelnih kombinacija. Uporabom takvog modela može se objasniti anomalija polukružne ovisnosti u visokofrekventnom području.

Na slici 67 prikazan je jedan tipičan impedancijski spektar prikazan u Nyquistovoj ovisnosti (odabran sa slike 66), gdje se vidi anomalija polukružne ovisnosti, također dobro vidljiva i kod ovisnosti faznog kuta u Bodeovom prikazu. Za analizu frekventne ovisnosti mjerene impedancije uporabljen je Voigstov model u kojem je klasični Randlesov krug spojen u seriju s jednom ili dvije  $R \parallel C$  paralelne kombinacije.



Slika 67. Impedancijski spektar HCSi10-20 elektrode polarizirane na  $E = +0,05 \text{ V}$  a) Nyquistova ovisnost, b) residuali prilagođavanja s modelom 1 i modelom 2

Na slici 67 a je tipičan impedancijski spektar Si-elektrode prikazan u Nyquistovoj ovisnosti, s izraženom anomalijom polukružne ovisnosti, koja se dobro vidi, i ovisnosti faznog kuta u Bodeovom prikazu. Za analizu frekventne ovisnosti mjerene impedancije uporabljen je Voigstov model u kojem je klasični Randlesov krug povezan u seriju s jednom ili s dvije  $R \parallel C$  paralelne kombinacije. Kvaliteta prilagođivanja modela mjerenoj frekventnoj ovisnosti članka prikazana je na slici 67 b kao odstupanja realne i imaginarne komponente između mjerenih vrijednosti i vrijednosti dobivene primjenom modela 1 i 2. Iz dobivenih ovisnosti možemo zaključiti da smo primjenom modela 2 dobili zadovoljavajuću prilagodbu frekventne ovisnosti modela 2 i izmjerene frekventne ovisnosti. Ova dva  $R \parallel C$  paralelna kruga predstavljaju procese koji imaju izravan utjecaj na anomaliju polukružne ovisnosti. Jedan  $R \parallel C$  krug moguće je povezati s formiranjem SEI, a drugi bi  $R \parallel C$  krug mogao biti doprinos impedancije Li-elektrode, jer je mjerenje izvedeno u takozvanoj dvoelektrodnoj kombinaciji.

#### *Zaključak*

Iz gore prikazanih rezultata vidljivo je da jedino sloj s najmanjom debljinom, HCSi10-20, tijekom galvanostatskog postupka omogućuje laku interkalaciju  $\text{Li}^+$  iona u dubinu sloja, a deblji slojevi, zbog povećanog otpora sloja, otežavaju nesmetanu interkalaciju. U istraživanja materijala za galvanske članke, kada je prisutna interkalacija  $\text{Li}^+$  iona u strukturu Si-elektrode, postoje procesi koji se odvijaju u nizu, jedan za drugim, i utječu na ukupnu impedanciju sustava. Za analizu frekventne ovisnosti mjerene impedancije uporabljen je Voigstov model u kojem je klasični Randlesov krug spojen u seriju s jednom ili dvije  $R \parallel C$  paralelne kombinacije, gdje se jedan  $R \parallel C$  krug može povezati s formiranjem SEI, a drugi  $R \parallel C$  krug može biti doprinos impedancije Li-elektrode, jer je mjerenje izvedeno u dvoelektrodnoj kombinaciji.

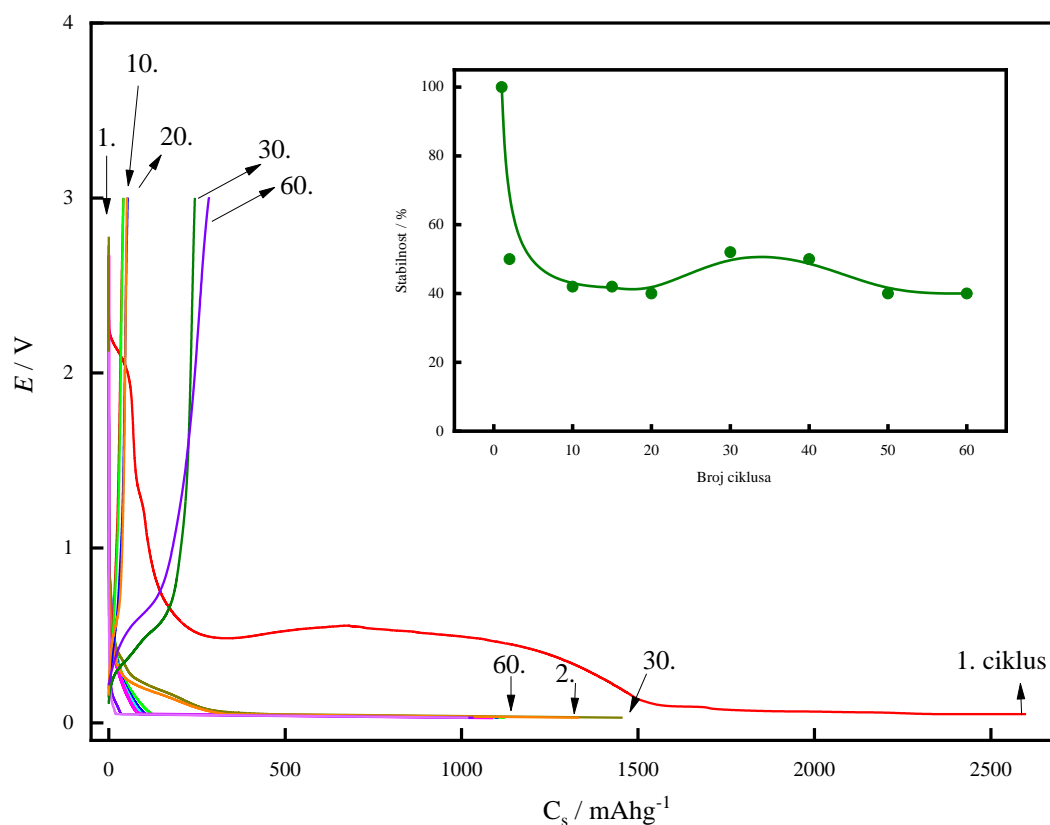
#### 4.4. Utjecaj dodatka elektrolitu

Za sprječavanje nepovratnoga gubitka kapaciteta i utjecaja na vijek trajanja članka, bilo je potrebno istražiti kakvo djelovanje na te karakteristike ima sastav elektrolita. Dosadašnja istraživanja, koja su opisana u literaturi <sup>52,53</sup>, naglašavaju da važnu ulogu u dugoročnoj stabilizaciji elektroda ima dinamika formiranja površinskih filmova na njima, a tu glavnu ulogu ima sastav elektrolita. Poznato je da površinski film izravno utječe na elektrokemijsko ponašanje i vijek trajanja elektrodnog materijala, stoga je nužno analizirati strukturu i svojstva površinskih filmova formiranih na ispitivanim Si-elektrodama.

U literaturi je opisano korištenje fluor etilen karbonata, FEC, kao jednog od aditiva koji poboljšava karakteristike površinskog filma, a time utječe i na karakteristike elektrode.<sup>200</sup> Iako sam mehanizam djelovanja FEC-a nije dovoljno istražen, no ustanovljeno je da površinski filmovi u prisutnosti FEC-a imaju bolja električna svojstva.

U tu svrhu provedena su istraživanja djelovanja FEC-a na karakteristike HCSi10-20 elektrode. U osnovni elektrolit dodan je FEC u koncentraciji 10 % v / v. Formiran je članak koji se sastoji od HCSi10-20 i Li elektrode, te je podvrgnut klasičnom postupku galvanostatskog punjenja i pražnjenja, s konstantnom strujom od 300  $\mu$ A. Slika 68 prikazuje potencijalni profil punjenja i pražnjenja tijekom 60 ciklusa.





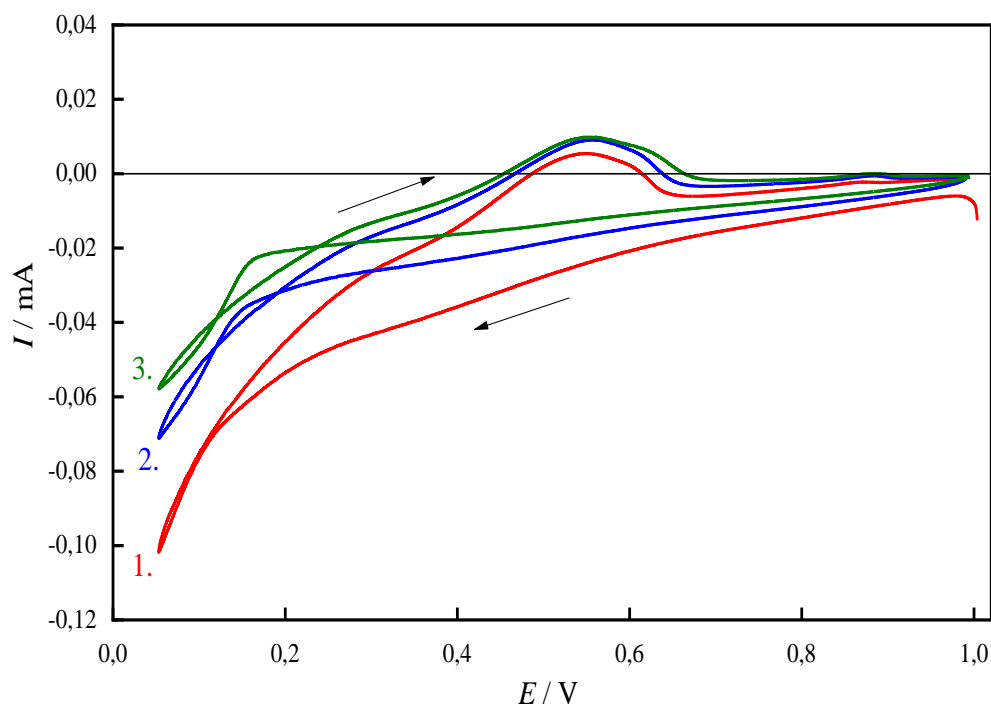
Slika 68. Potencijalni profil punjenja i pražnjenja HCSi10-20 elektrode s dodatkom elektrolitu uz konstantnu struju od 300  $\mu$ A

Iz prikazanih potencijalnih profila određena je stabilnost elektrodnog materijala pri galvanostatskom punjenju i pražnjenju, koja je prikazana na umetnoj slici 68 i iznosi 40–50 % nakon 60 ciklusa, što je znatno više nego u članku koji sadržava elektrolit bez FEC-a kada stabilnost opada na 20% već nakon 10 ciklusa ( Slika 61 ).

Zanimljivo je uočiti da je tijekom duljeg trajanja litijacije potencijal konstantan i iznosi približno +0,50 V, što nije uočeno kod procesa litijacije u slučaju s elektrolitom bez FEC-a (vidi sliku 60 ).

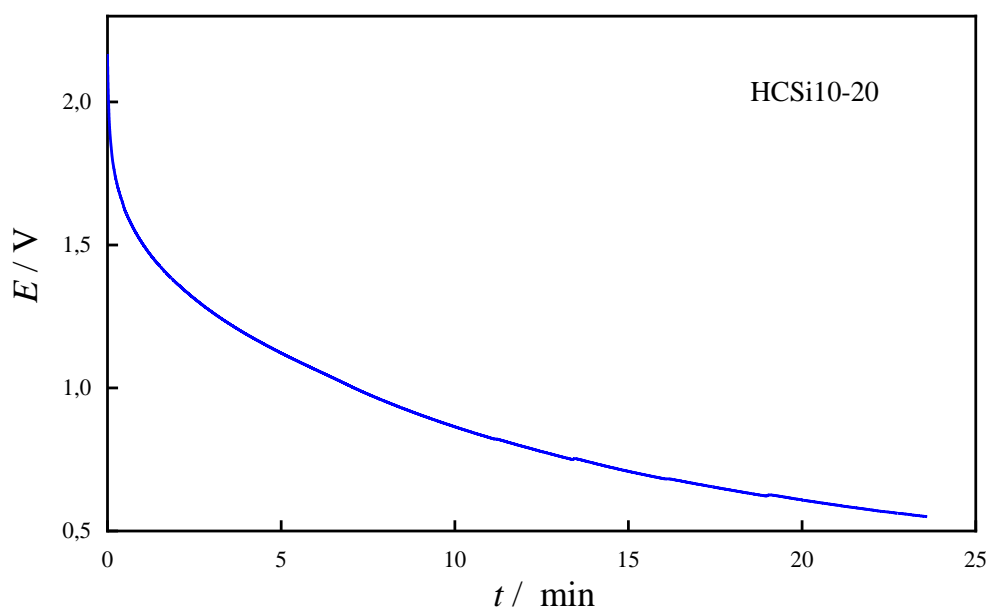
Na slici 69 prikazani su ciklički voltamogrami za HCSi10-20 u elektrolitu s dodatkom FEC-a u području potencijala +1,0 V do +0,05 V. U prikazanim voltamogramima izražen je anodni strujni vrh u procesu delitijacije kod potencijala od +0,55 V. Strujni vrh se povećava tijekom ciklizacije, što upućuje na to da je tijekom ciklizacije u katodnom smjeru naglašen proces litijacije. Također, zanimljivo je da su u anodnom smjeru do potencijala +0,45 V struje

negativne, što možemo povezati s intenzitetom litijacije, to jest s interkalacijom  $\text{Li}^+$  iona u strukturu elektrodnog materijala.



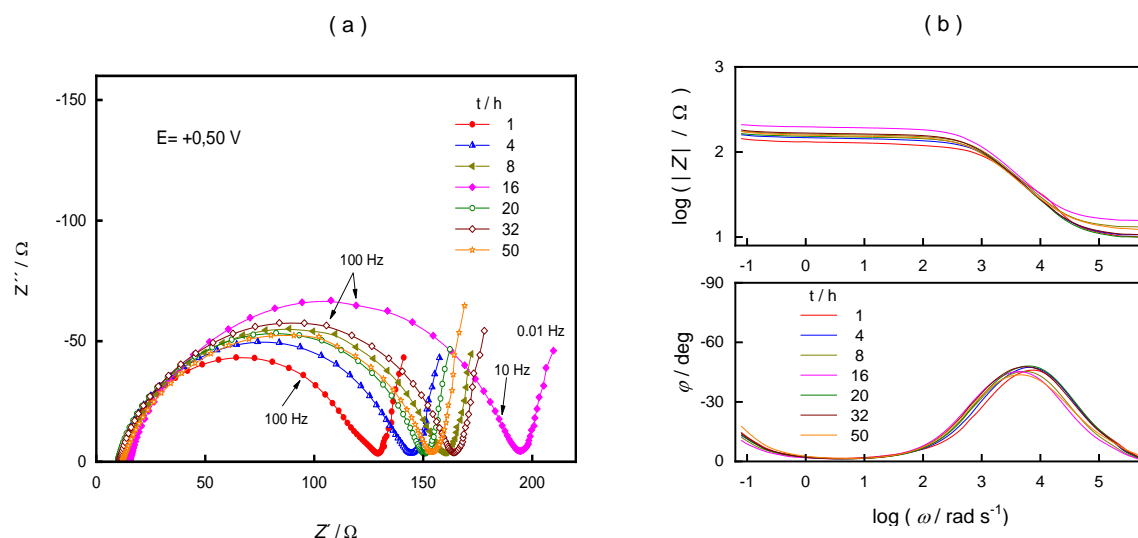
Slika 69. Ciklički voltamogrami članka HCSi10-20 u LP30 ( $\text{LiPF}_6$  u EC / DMC = 1:1) s dodatkom 10 % v / v FEC, pri brzini promjene potencijala  $0,1 \text{ mV s}^{-1}$

Kako je u procesa punjenja i pražnjenja, kao i u cikličkim voltamogramima, zanimljivo područje kod potencijala  $+0,5 \text{ V}$ , potrebno je istražiti procese koji dominiraju u tom području potencijala. Zbog toga je galvanostatskim postupkom uz konstantnu struju od  $-300 \mu\text{A}$ , prikazanim na kronopotenciogramu na slici 70, HCSi10-20 elektroda litirana sve do potencijala  $+0,5 \text{ V}$ , kada je prekinut galvanostatski postupak, a elektroda polarizirana uz konstantan potencijal od  $+0,5 \text{ V}$ . Tada su tijekom polarizacije provedena impedancijska mjerenja.



Slika 70. Kronopotenciogram HCSi10-20 elektrode uz konstantnu struju  $-300 \mu\text{A}$

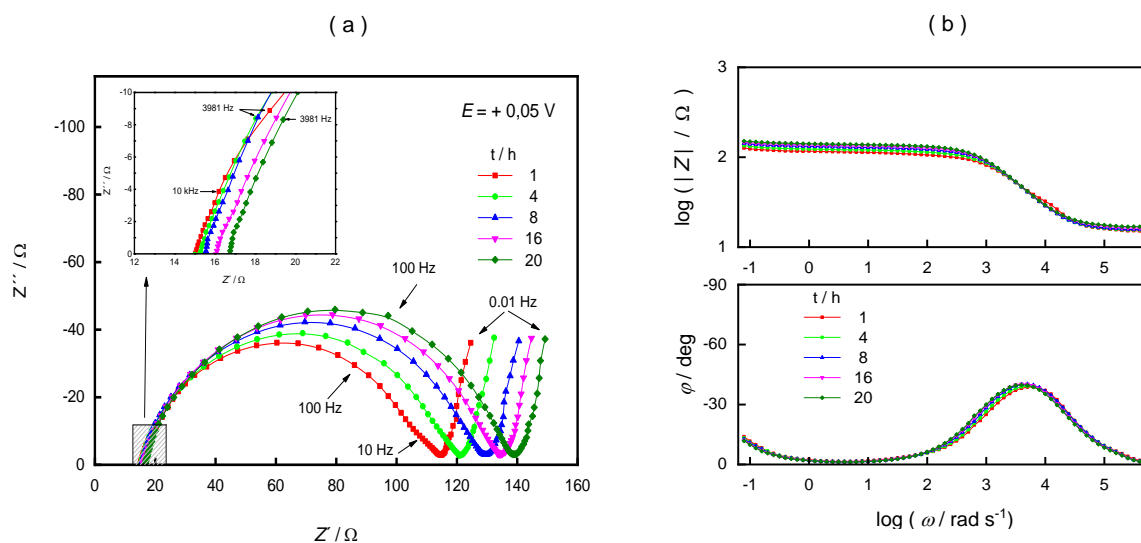
Na slici 71 prikazani su vremenski impedancijski spektri HCSi10-20 elektrode pri konstantnom potencijalu od  $+0,50 \text{ V}$ . Može se uočiti da je kod svih mjerenih spektara izražena polukružna ovisnost povezana s otporom prijenosu naboja, to jest interkalaciji  $\text{Li}^+$  iona, a kod niskih frekvencija dominira proces difuzije. Otpor prijelazu naboja uz konstantnu polarizaciju vremenski postupno raste; međutim, nakon 16 sati polarizacije otpor prijelazu naboja se smanjuje, da bi u vremenu polarizacije od 20 do 50 sati taj otpor uglavnom bio konstantan. Ove oscilacije otpora prijelazu naboja možemo povezati s morfologijom elektrodnog materijala i s nehomogenosti, koja je neminovna pri pripremi elektrode.



Slika 71. Impedancijski spektri HCSi10-20 elektrode s dodatkom FEC-a u ovisnosti o vremenu polarizacije na  $E = +0,50$  V prikazanu u a) Nyquistovoj ovisnosti, b) Bodeovoj ovisnosti

Nakon 50 sati polarizacije na  $+0,50$  V, polarizacija članka je promijenjena na  $+0,05$  V. Tijekom konstantnog potencijala mjerena je impedancija. Na slici 71 prikazani su impedancijski spektri tijekom vremena polarizacije te je vidljivo da i u visokom i srednjem frekventnom području dominira polukružna ovisnost, dok je kod niskih frekvencija izražen utjecaj difuzije. Otpor prijelazu naboja, koji je povezan s polukružnom ovisnosti, vremenski postupno raste, no ne znatno, tako da je cijelo vrijeme omogućena litijacija elektrode. Ako usporedimo ove spektre s impedancijskim spektrima dobivenima s elektrolitom bez dodatka FEC-a, vidimo da su vrijednosti impedancije s elektrolitom s FEC-om znatno manje. To znači da je u ovom slučaju znatno manji otpor prijelazu naboja, što posljedično upućuje na to da je proces litijacije u elektrolitu s FEC-om znatno intenzivniji.

Iz impedancijskih spektara, kod najviših frekvencija, određen je otpor koji se vremenski slabo povećava, prikazan na slici 72. Kako se taj otpor najčešće povezuje s otporom elektrolita između elektroda i otporom separatora, povećanje otpora koji su registrirani moglo bi biti povezano s promjenom sastava elektrolita, vezano s reakcijama elektrolita na površini elektrode. To povećanje moglo bi se, međutim, povezati i s postupnim povećanjem formiranog sloja SEI. Budući da kod prikazanih impedancijskih spektara u visokom frekventnom području nema karakteristične polukružne ovisnosti niti polukružne anomalije, pretpostavljamo da bi se zbog električnih karakteristika formiranog sloja, njegov utjecaj mogao manifestirati kao povećanje otpora. Za potvrdu ove pretpostavke potrebno je provesti istraživanja primjenom drugih površinskih tehnika, što je i napravljeno u sljedećem poglavlju.



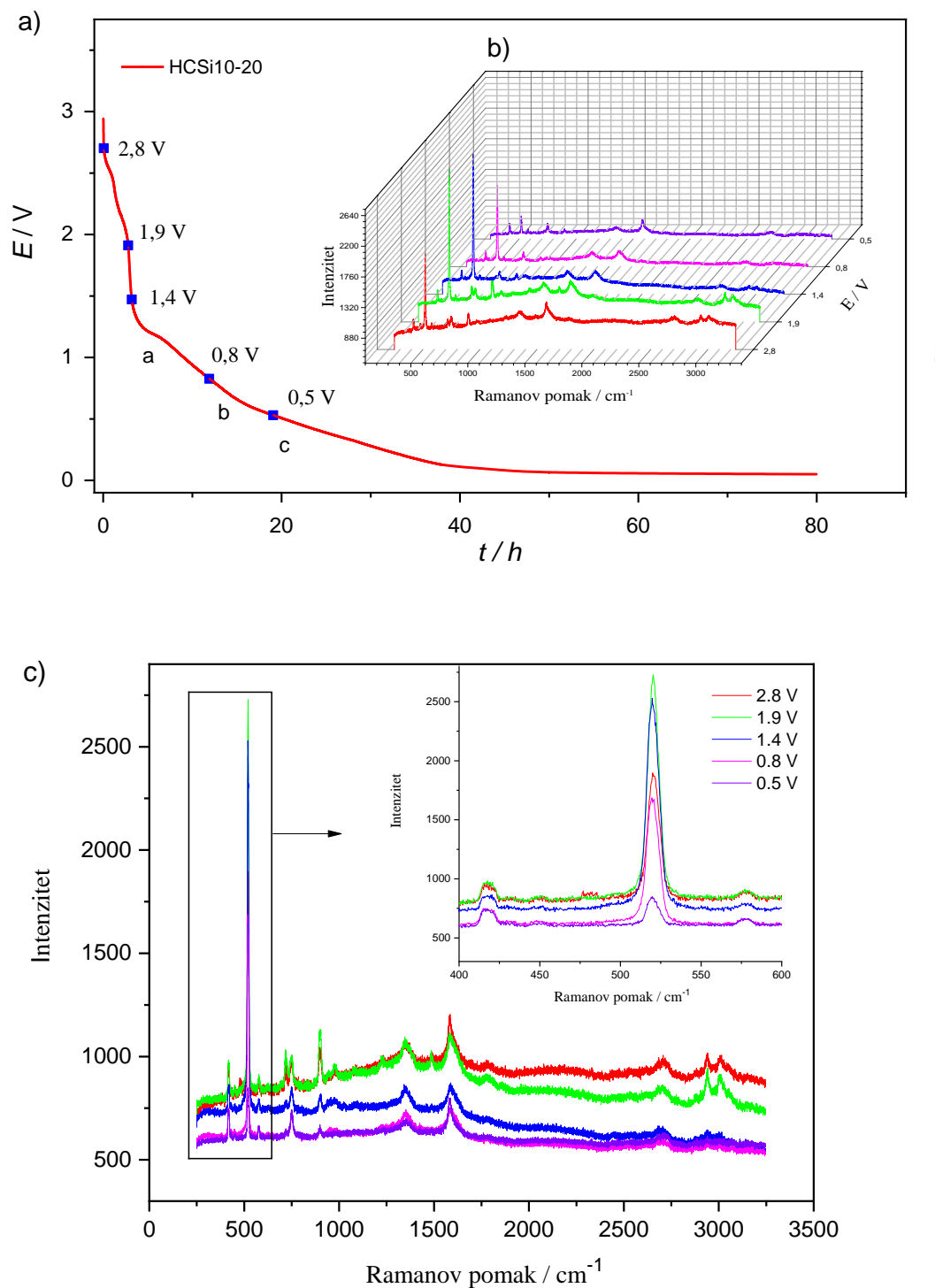
Slika 72. Impedancijski spektri HCSi10-20 elektrode s dodatkom FEC-a u ovisnosti o vremenu polarizacije na  $E = +0,05$  V prikazanu u a) Nyquistovoj ovisnosti, b) Bodeovoj ovisnosti

### Zaključak

Iz svih ovih mjerenja možemo zaključiti da dodatak FEC-a u elektrolit znatno utječe na proces litijacije, kao i na stabilnost članka, stoga takva kombinacija pridonosi boljim karakteristikama materijala u formiranju anodnog materijala za galvanske članke.

#### 4.5. *In situ* Ramanova spektroskopija

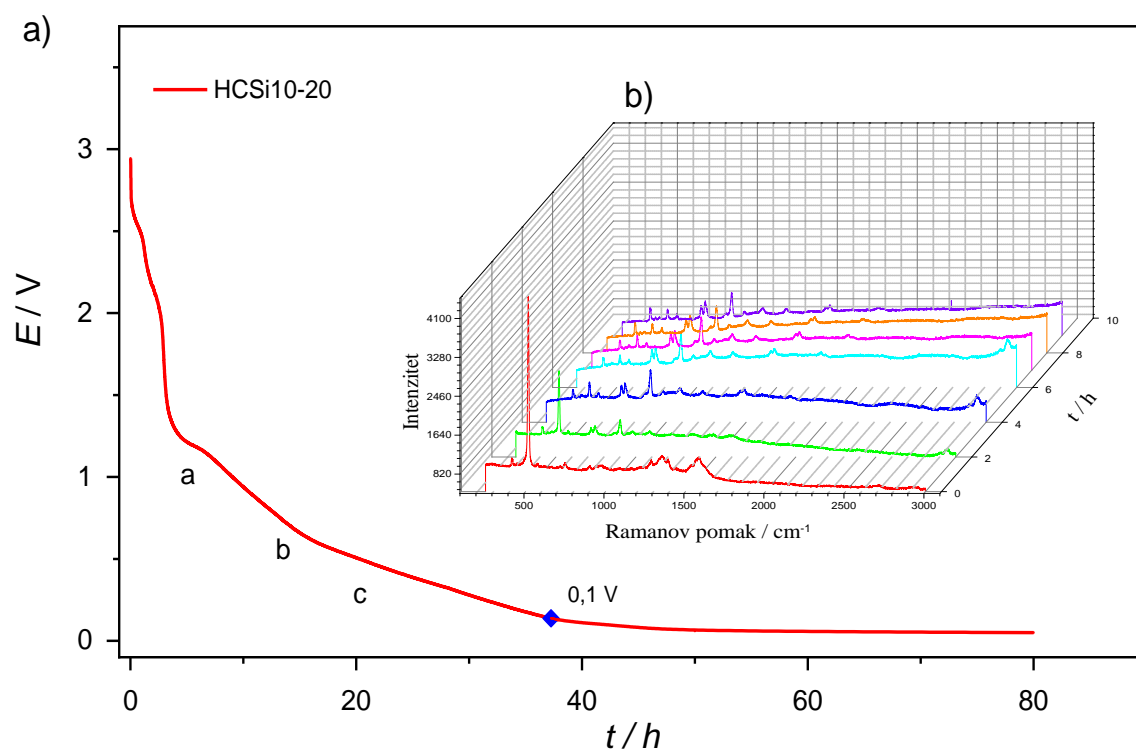
*In situ* Ramanova spektroskopija jedna je od najosjetljivijih metoda za proučavanje strukturnih i elektrokemijskih promjena tijekom procesa litijacije i delitijacije. U literaturi postoje mnoge studije ispitivanja grafitnih anoda na ovaj način. U slučaju silicijevih anoda, ova je metoda još korisnija zbog samog mehanizma legiranja, odnosno promjena u kristalnoj strukturi silicija, kao i praćenja stvaranja SEI sloja. Ramanovi spektri snimani su na elektrodi HCSi10-20 tijekom galvanostatskog postupka strujom od  $-100 \mu\text{A}$ .



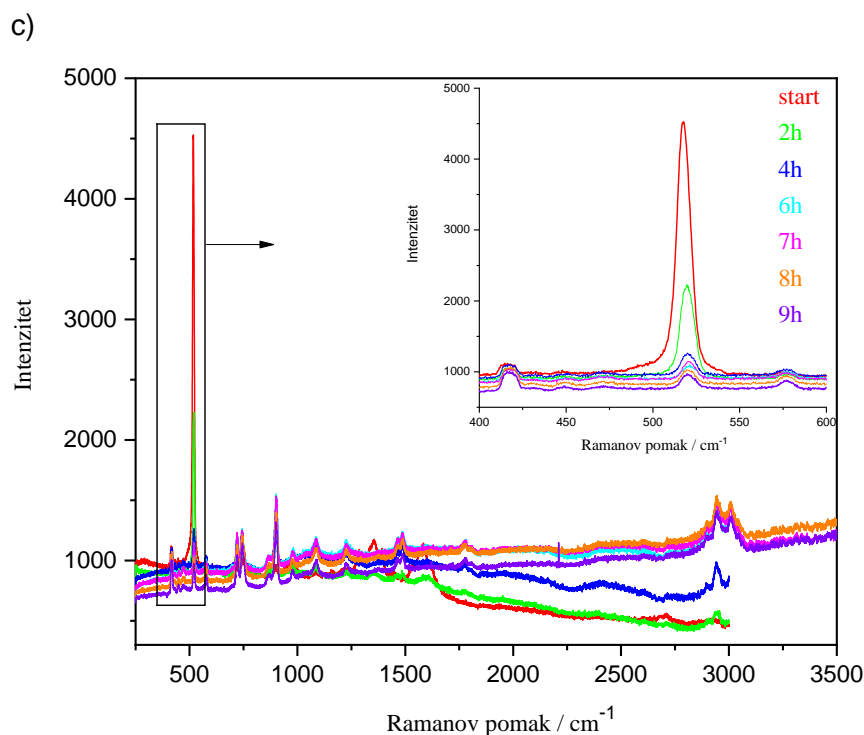
Slika 73. a) Kronopotenciometrijska ovisnost prilikom galvanostatskog postupka uz konstantnu struju  $-100 \mu\text{A}$  elektrode HCSi10-20, b) umetak: 3D prikaz in situ Ramanova spektroskopije pri različitim potencijalima, c) 2D prikaz in situ Ramanova spektroskopije pri različitim potencijalima.

Umetak: Uvećani prikaz vrpce kristalnog silicija

Slika 73 prikazuje 3D i 2D Ramanove spektre dobivene *in situ* tijekom prvog ciklusa litijacije, odnosno pražnjenja. Ramanova vrpca prisutna na  $\approx 520 \text{ cm}^{-1}$  karakteristična je za kristalnu strukturu silicija<sup>201</sup>. Na potencijalu otvorenog kruga, +2,8 V, reakcija litijacije još uvijek nije prisutna, a vrpca kristalnog silicija manjeg je intenziteta jer je članak još u procesu stabilizacije. Tijekom galvanostatskog pražnjenja strujom od  $-100 \mu\text{A}$  snimani su Ramanovi spektri na različitim potencijalima. Kako napreduje litijacija tako dolazi do smanjenja Ramanove vrpce kristalnog silicija, što je indikativno za proces legiranja. Pri potencijalu od +0,5 V dolazi do drastičnog smanjenja, što upućuje na amorfizaciju silicija. Vrpce koje odgovaraju amornim fazama, niskog su intenziteta, a zbog korištenja male snage lasera, teško je razlučiti takve vrpce. Vrpce na oko  $800\text{--}900 \text{ cm}^{-1}$  pripadaju karbonatima EC / DMC iz elektrolita.<sup>194,195</sup> Iz 3D prikaza može se uočiti da intenziteti tih vrpca opadaju kako dolazi do kompozicije elektrolita. Pirolitički ugljik pokazuje karakteristične vrpce D i G moda na pozicijama  $1300$  i  $1600 \text{ cm}^{-1}$ . Položaj G vrpce ukazuje na pojavu  $\text{sp}^2$  vibracijskih modova iz nanokristalnog ugljika.<sup>202</sup>







Slika 74. a) Kronopotenciometrijska ovisnost prilikom galvanostatskog postupka uz konstantnu struju  $-100 \mu\text{A}$  elektrode HCSi10-20, b) umetak: 3D prikaz *in situ* Ramanove spektroskopije praćene u različitim vremenima na potencijalu  $+0,1 \text{ V}$ , c) 2D prikaz *in situ* Ramanove spektroskopije praćene u različitim vremenima. Umetak: Uvećani prikaz vrpce kristalnog silicija tijekom vremena litijacije na potencijalu  $+0,1 \text{ V}$

Slika 74 prikazuje 3D i 2D prikaz *in situ* Ramanove spektroskopije na potencijalu  $+0,1 \text{ V}$  u ovisnosti o vremenu. Prije početka litijacije može se uočiti oštra vrpca kristalnog silicija na oko  $520 \text{ cm}^{-1}$ . Nakon polarizacije na potencijal  $+0,1 \text{ V}$  dolazi do postupnog procesa litijacije. Iz 3D prikaza možemo vidjeti da tijekom litijacije, već nakon 4 h, dolazi do drastičnog smanjenja vrpce kristalnog silicija. Dvostruka vrpca na  $700\text{--}750 \text{ cm}^{-1}$  i vrpca na  $900 \text{ cm}^{-1}$  odgovaraju komponentama u elektrolitu LP30, koje s vremenom postaju sve izraženije. Kako teče litijacija, dolazi do stvaranja komponenata SEI sloja.<sup>203</sup> Tako uz jačanje vrpce na  $900$ , dolazi do stvaranja vrpce na  $\approx 980 \text{ cm}^{-1}$  koja odgovara litijevu acetatu ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{LiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Na oko  $430 \text{ cm}^{-1}$  nalazi se vrpca litijeva fluorida (LiF), prisutna u inicijalnom SEI.<sup>203</sup> Nakon litijacije dolazi do stvaranja litijeva hidroksida, LiOH, koji se nalazi u istom području, tako da se u kasnijoj fazi litijacije ta vrpca pripisuje hidroksidu.<sup>204</sup> Prije početka litijacije vidljive su D i G vrpce na oko  $1300$  i  $1550 \text{ cm}^{-1}$ . Tijekom litijacije, D vrpca se smanjuje, a G vrpca se dijeli na 2 moda koja se pripisuju fluoriniranom ugljiku.<sup>202</sup> Na valnim brojevima  $1100$ ,  $1450$  i  $1500 \text{ cm}^{-1}$  dolazi do stvaranja vrpce koje su karakteristične za litijev karbonat ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ).<sup>205</sup> Dolazi i do pojave vrpce

na  $\approx 1850 \text{ cm}^{-1}$ , u literature poznate kao komponenta SEI sloja, ali dosada još nije točno utvrđeno kojoj komponenti pripada.<sup>203</sup> Na području viših valnih brojeva, 2800–3000  $\text{cm}^{-1}$ , nalaze se komponente iz elektrolita, koje potom prelaze u litijev hidroksid.<sup>204</sup>

### *Zaključak*

Iz dobivenih Ramanovih spektara možemo potvrditi da se litijacija kristalnog silicija u uzorku HCSi10 pojavljuje na potencijalima od +0,5 V. Nadalje, iz vremenske ovisnosti može se potvrditi litijacija na potencijalu od +0,1 V već nakon 2 h. Pojava komponenata SEI sloja potvrđena je nakon 4 h litijacije na potencijalu od +0,1 V. Ovi spektri potvrđuju da materijal HCSi10 može poslužiti kao anodni materijal jer uspješno legira litijeve ione.

## § 5. ZAKLJUČAK

U ovom doktorskom radu istraživani su anodni materijali za primjenu u Li-ionskim galvanskim člancima. Sintetizirani su materijali podvrgnuti elektrokemijskom testiranju, pri čemu smo osim elektrokemijskih značajki proučavali mehanizam vezanja litijevih iona u strukturu silicijeve anode. Osim sinteze, svladana je i priprema elektrodnog materijala koja je vrlo bitna u kasnijem testiranju materijala. U svrhu testiranja galvanskog članka, posebno smo dizajnirali i izradili dvoelektrodnu ćeliju, u kojoj su izvođena sva elektrokemijska mjerenja. Pripremili smo različite materijale, od kojih smo izabrali onaj s najboljim elektrokemijskim značajkama te smo od njega pripremili elektrode tri različite debljine, s pretpostavkom da mehanizam vezanja nije jednak na različitim dubinama materijala. Na posljetku smo spojili najbolji materijal s optimalnom debljinom sloja te takvu elektrodu ispitali *in situ* Ramanovom spektroskopijom kako bismo potvrdili pretpostavku prijelaza kristalnog silicija u amorfni. *In situ* mjerenja obuhvaćala su kombinaciju galvanostatskog i potenciostatskog postupka s Ramanovom spektroskopijom, a izvedena su u posebno dizajniranoj ćeliji, koja sadrži safirno staklo i koju smo dodatno prilagodili našim mjerenjima. Najvažniji zaključci proizašli iz ovoga istraživanja su sljedeći:

- Pri osmišljavanju nanostrukturnog silicija pogodnog za primjenu u Li-ionskim galvanskim člancima vodili smo se nizom kriterija i karakteristika takvih materijala:
  1. porozna struktura koja može kompenzirati ekspanziju volumena silicija tijekom procesa punjenja i pražnjenja te osigurati veću aktivnu površinu za transport litija;
  2. električna provodnost uzorka kako bi se postigli bolja izmjena naboja i veći broj ciklusa;
  3. homogenost elektrodnog materijala da bi se osigurala što homogenija litijacija.
- Proučavane su morfologija i struktura uzoraka silicija u svrhu pripreme anodnog materijala. Uzorak komercijalnog Si praha, S1, uzorak S2, pripremljen kugličnim mljevenjem uzorka S1, i uzorak S3, pripremljen metodom kemijskog jetkanja pokazali su sposobnost litijacije i delitijacije, ali s malim intenzitetom interkalacije, što je

rezultiralo malim kapacitetom. Loša kapacitivna svojstva mogu biti posljedica morfologije, nehomogenosti uzorka, male aktivne površine i same provodnosti uzoraka.

- Analizirani su uzorci „sačaste“ silicijske strukture, HCSi, dobiveni metodom termičke redukcije magnezijem. HCSi struktura dopirana je Ag nanočesticama u različitim omjerima, s pretpostavkom da će Ag nanočestice povećati električnu provodnost materijala. Posljedično, uzorak s najvećom količinom srebra, HCSi10, postiže najnižu impedanciju, najveći intenzitet litijacije i maksimum struje odziva, što rezultira visokim specifičnim kapacitetom od 3333 mAh g<sup>-1</sup> pri 0,07 A g<sup>-1</sup> i 2400 mAh g<sup>-1</sup> pri 0,2 A g<sup>-1</sup>. Osim toga, uzorak HCSi10 pokazuje najmanju specifičnu površinu, pa je umanjena izloženost aktivne površine elektrolitu, zbog čega se usporava stvaranje SEI sloja. Ovim načinom pripreme potvrdili smo naše pretpostavke i postigli kapacitet čak blizak teorijskom, međutim, postignut je mali broj ciklusa punjenja i pražnjenja. Stoga je potrebno optimiranje elektroda i elektrolita.
- Sustavnom komparacijom triju različitih debljina elektroda zaključili smo da se mehanizam interkalacije mijenja se u vremenu, što se može uočiti kod kronopotenciometrijske ovisnosti za elektrodu s najtanjim slojem aktivnog materijala, HCSi10-20. Naime, tijekom galvanostatskog postupka mijenja se dinamika promjene potencijala, što se manifestira kao promjena nagiba. Tijekom interkalacije uočena su tri područja potencijala različite dinamike interkalacije Li<sup>+</sup> iona, odnosno formiranje raznih formi Li<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>. Kod debljih slojeva HCSi10-40 i HCSi10-60, ta područja nisu uočena, što upućuje na to da je tijekom galvanostatskog postupka interkalacija Li<sup>+</sup> iona u dubinu sloja otežana. Jedan od razloga otežane interkalacije mogao bi biti povezan s povećanjem otpora kako se povećava debljina sloja.
- U svrhu analize impedancijskih spektara rađeni su modeli koji opisuju kinetičke parametre sustava te je praćeno odstupanje pojedine komponente od mjerene vrijednosti, reziduali. Impedanciju radne elektrode, u našem slučaju HCSi-10, koja je povezana s prolazom oslobođenih Li<sup>+</sup> iona iz Li protuelektrode možemo opisati modelom u kojemu je kapacitet dvostrukog sloja,  $C_{dl}$ , u paraleli s otporom prijelazu naboja,  $R_{ct}$ , u zbroju s interkalacijskim kapacitetom, koji je povezan s količinom

akumuliranog  $\text{Li}^+$  iona na površini i u masi radne elektrode. U tom modelu odijeljen je kinetički utjecaj ( $R_{ct}$ ) od termodinamike kontrole-difuzija-kapacitet.

- U procesu interkalacije  $\text{Li}^+$  iona u masu HCSi, potvrđeno je da postoji nekoliko procesa koji se odvijaju u nizu: prolaz  $\text{Li}^+$  iona kroz elektrolit, difuzija iona u otopini do međupovršine, migracija iona  $\text{Li}^+$  iona kroz površinski film, difuzija kroz pore materijala, i na posljetku, akumulacija, koja se manifestira kao kapacitivno ponašanje.
- Iz dobivenih rezultata zaključujemo da jedino sloj s najmanjom debljinom, HCSi10-20, tijekom galvanostatskog postupka omogućuje laku interkalaciju  $\text{Li}^+$  iona u dubinu sloja, a deblji slojevi, zbog povećanog otpora sloja, otežavaju nesmetanu interkalaciju.
- Kod impedancijskih spektara mjerenih u području potencijala, pri kojima dolazi do reakcije i interkalacije  $\text{Li}^+$  iona u sloj, dominira polukružna ovisnost povezana s reakcijom u kojoj dolazi do izmjene naboja na elektrodi. Iz dobivenih ovisnosti zaključujemo da polukružna ovisnost u području viših frekvencija često pokazuje znatnu asimetriju. Za analizu frekventne ovisnosti mjerene impedancije uporabljen je Voigstov model u kojem je klasični Randlesov krug spojen u seriju s jednom ili dvije  $R \parallel C$  paralelne kombinacije.
- Iz dobivenih ovisnosti moguće je zaključiti da smo primjenom modela 2, koji sadržava dva  $R \parallel C$  paralelna kruga, dobili zadovoljavajuću prilagodbu frekventne ovisnosti modela 2 i izmjerene frekventne ovisnosti. Ova dva  $R \parallel C$  paralelna kruga predstavljaju procese koji imaju izravan utjecaj na anomaliju polukružne ovisnosti. Zaključujemo da je jedan  $R \parallel C$  krug moguće povezati s formiranjem SEI, a drugi  $R \parallel C$  krug mogao bi biti doprinos impedancije Li-elektrode, jer je mjerenje izvedeno u takozvanoj dvoelektrodnoj kombinaciji.
- Provedena su istraživanja djelovanja FEC-a na karakteristike HCSi10-20 elektrode. Iz prikazanih potencijalnih profila određena je stabilnost elektrodnog materijala tijekom galvanostatskog punjenja i pražnjenja i iznosi 40–50 % nakon 60 ciklusa, što je znatno više nego u članku koji sadržava elektrolit bez FEC-a.

- Pri potenciostatskim mjerenja na potencijalu +0,5 V, u elektrolitu s dodatkom FEC-a, kod impedancijskih mjerenja izražena je polukružna ovisnost povezana s otporom prijenosu naboja, to jest interkalacije Li<sup>+</sup> iona, a kod niskih frekvencija dominira proces difuzije. Otpor prijelazu naboja uz konstantnu polarizaciju oscilira, tako da je na temelju toga zaključeno da se mijenja morfologija elektrodnog materijala, koja je dodatni nedostatak uz nehomogenost.
- Usporedbom impedancijskih spektara dobivenih s elektrolitom bez dodatka FEC-a, vidljivo je da su vrijednosti impedancije s elektrolitom s FEC-om znatno manji. Stoga zaključujemo je u tom slučaju znatno manji otpor prijelazu naboja, što posljedično upućuje na to da je proces litijacije u elektrolitu s FEC-om znatno intenzivniji.
- Iz impedancijskih spektara, kod najviših frekvencija, određen je otpor koji se vremenski slabo povećava. Kako se taj otpor najčešće povezuje s otporom elektrolita između elektroda i s otporom separatora, povećanje otpora koji su registrirani moglo bi biti povezano s promjenom sastava elektrolita, vezano s reakcijama elektrolita na površini elektrode. To bi se povećanje, međutim, moglo povezati i s postupnim povećanjem formiranog sloja SEI. Promjena aktivne površine može biti uzrok toj promjeni. Za potvrdu ove pretpostavke potrebno je provesti dodatna istraživanja primjenom drugih površinskih tehnika.
- Pri snimanju *in situ* Ramanovih spektara zaključili smo da tijekom napredovanja litijacije dolazi do smanjenja Ramanove vrpce kristalnog silicija, što je indikativno za proces legiranja te tako potvrđuje našu pretpostavku o promjeni morfologije elektrodnog materijala. Pri potencijalu od +0,5 V dolazi do drastičnog smanjenja, što upućuje na amorfizaciju silicija.
- Iz dobivenih Ramanovih spektara moguće je potvrditi da litijacija kristalnog silicija u uzorku HCSi10 kreće na potencijalima od +0,5 V. Nadalje, iz vremenske ovisnosti može se potvrditi litijacija na potencijalu od +0,1 V već nakon 2 h. Pojava komponenata SEI

sloja potvrđena je nakon 4 h litijacije na potencijalu od +0,1 V. Dobiveni spektri potvrđuju da materijal HCSi10 može poslužiti kao anodni materijal zbog uspješnosti legiranja litijevih iona.

## § 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

- SEI – kruta elektrolitna faza (eng. *solid electrolyte interphase*)
- FEC – fluor etilen karbonat
- OCP – potencijal otvorenog kruga (eng. *open-circuit potential*)
- C – kapacitet
- C<sub>s</sub> – specifični kapacitet
- C-rate – C-parametar
- SOC – stanje napunjenosti (eng. *state of charge*)
- LP30 – elektrolit, otopina litijeva heksafluorofosfata
- RA – radikal anion
- MACE – metal-potpomognuto kemijsko jetkanje (eng. *metal-assisted chemical etching*)
- PSiNWS – porozne nanožice
- PSiNPs – porozne nanočestice
- XRD – rendgenska difrakcija (engl. *X-ray diffraction*)
- PXRD – rendgenska difrakcija na polikristalnom materijalu
- TEM – transmisijska elektronska mikroskopija (engl. *transmission electron microscopy*)
- SEM – pretražna elektronska mikroskopija (engl. *scanning electron microscopy*)
- FTIR – infracrvena spektroskopija s Furierovom transformacijom
- BET – Brunauer, Emmet i Teller
- BJH – model Barrett, Joyner i Halenda
- UV-VIS – ultraljubičasto-vidljiva (engl. *ultraviolet-visible*)
- WE – radna elektroda (engl. *working electrode*)
- CE – protuelektroda (engl. *count electrode*)
- REF – referentna elektroda (engl. *reference electrode*)
- CV – ciklička voltometrija
- EIS – elektrokemijska impedancijska spektroskopija
- PEIS – potenciostatska elektrokemijska impedancijska spektroskopija
- GEIS – galvanostatska elektrokemijska impedancijska spektroskopija
- CPE – konstantno fazni element
- GCD – galvanostatsko punjenje i pražnjenje (engl. *galvanostatic charge-discharge*)



FPP – metoda četiriju kontakata (eng. *four point probe*)

ECI – potenciostat (engl. *electrochemical interphase*)

HF – visokofrekventno područje

MF – srednjefrekventno područje

## § 7. LITERATURNI IZVORI

1. T. B. Linden, D., Reddy, *Handbook of batteries*, 3rd edition, McGraw-Hill Book Company, (2002).
  2. D. Linden, T. B. Reddy, *Handbook Of Batteries, 3rd edition* (2015).
  3. K. Kordesch, W. Taucher-Mautner, *Encycl. Electrochem. Power Sources* (2009) 555–564.
  4. P. Kurzweil, *Encycl. Electrochem. Power Sources* (2009) 565–578.
  5. David Linden, *Handbook of batteries and fuel cells*, McGraw-Hill Book Company, (1984).
  6. C. Julien, A. Mauger, A. Vijn, K. Zaghbi, *Lithium Batteries: Science and Technology*, (2015).
  7. A. Yoshio, M. Brodd, R.J., Kozawa, Springer US, New York, (2009), pp. 10–27.
  8. K. Mogalahalli V. Reddy, Mauger A., Julien C. M., Paoletta A., Zaghbi, *Materials (Basel)*. **13** (2020).
  9. J. B. Mizushima, K., Jones, P. C, Wiseman, P. J., Goodenough, *Mat. Res. Bull* **15** (1980) 783–789.
  10. K. Wang, J. Wan, Y. Xiang, J. Zhu, Q. Leng, M. Wang, L. Xu, Y. Yang, *J. Power Sources* **460** (2020) 228062.
  11. Y. F. Yang, J. L. Yang, F. Pan, Y. Cui, *Jiegou Huaxue* **39** (2020) 16–19.
  12. N. Mohamed, N. K. Allam, *RSC Adv.* **10** (2020) 21662–21685.
  13. B. Larhrib, G. Nikiforidis, M. Anouti, *Electrochim. Acta* **371** (2021) 137841.
  14. J. K. Papp, N. Li, L. A. Kaufman, A. J. Naylor, R. Younesi, W. Tong, B. D. McCloskey, *Electrochim. Acta* **368** (2021).
  15. P. Zhang, X. Zhai, H. Huang, J. Zhou, X. Wang, B. Chen, Z. Guo, Y. He, *J. Power Sources* **499** (2021) 229966.
  16. Y. Zhang, B. Wu, G. Mu, C. Ma, D. Mu, F. Wu, *J. Energy Chem.* **64** (2022) 615–650.
  17. M. Raić, L. Mikac, I. Marić, G. Štefanić, M. Škrabić, M. Gotić, M. Ivanda, *Molecules* **25** (2020).
  18. C. Yue, S. Zhang, Y. Yu, F. Hu, Q. Zhang, D. Qi, J. Shu, J. Li, *J. Power Sources* **493** (2021) 229697.
-

19. H. Aghamohammadi, N. Hassanzadeh, R. Eslami-Farsani, *Ceram. Int.* **47** (2021) 22269–22301.
20. H. Tang, J. Zhang, Y. J. Zhang, Q. Q. Xiong, Y. Y. Tong, Y. Li, X. L. Wang, C. D. Gu, J. P. Tu, *J. Power Sources* **286** (2015) 431–437.
21. S. Zhong, B. Yuan, Z. Guang, D. Chen, Q. Li, L. Dong, Y. Ji, Y. Dong, J. Han, W. He, *Energy Storage Mater.* **41** (2021) 805–841.
22. L. Zhang, X. Li, M. Yang, W. Chen, *Energy Storage Mater.* **41** (2021) 522–545.
23. Q. Q. Gu, H. J. Xue, Z. W. Li, J. C. Song, Z. Y. Sun, *J. Power Sources* **483** (2021) 229155.
24. C. Li, Y. Huang, C. Chen, X. Feng, Z. Zhang, *Appl. Surf. Sci.* **563** (2021) 150248.
25. X. Song, H. Zhang, D. Jiang, L. Yang, J. Zhang, M. Yao, X. Ji, G. Wang, S. Zhang, *Electrochim. Acta* **368** (2021) 137581.
26. W. Kim, D. Jang, H. J. Kim, *J. Power Sources* **510** (2021) 230338.
27. U. Kasavajjula, C. Wang, A. J. Appleby, *J. Power Sources* **163** (2007) 1003–1039.
28. M. Broussely, P. Biensan, B. Simon, *Lithium insertion into host materials: the key to success for Li ion batteries*, (1999).
29. C. M. Park, J. H. Kim, H. Kim, H. J. Sohn, *Chem. Soc. Rev.* **39** (2010) 3115–3141.
30. G. K. Simon, T. Goswami, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* **42** (2011) 231–238.
31. W. J. Zhang, *J. Power Sources* **196** (2011) 13–24.
32. P. Verma, P. Maire, P. Novák, *Electrochim. Acta* **55** (2010) 6332–6341.
33. C. K. Chan, R. Ruffo, S. S. Hong, Y. Cui, *J. Power Sources* **189** (2009) 1132–1140.
34. W. Luo, X. Chen, Y. Xia, M. Chen, L. Wang, Q. Wang, W. Li, J. Yang, *Adv. Energy Mater.* **7** (2017) 1–28.
35. M. N. Obrovac, V. L. Chevrier, *Chem. Rev.* **114** (2014) 11444–11502.
36. X. Zuo, J. Zhu, P. Müller-Buschbaum, Y. J. Cheng, *Nano Energy* **31** (2017) 113–143.
37. M. Ashuri, Q. He, L. L. Shaw, *Nanoscale* **8** (2016) 74–103.
38. P. Winter, M., Besenhard, J. O., Spahr, M. E., Novak, *Adv. Mater.* **10** (1996) 265–270.
39. T. Ohzuku, A. Ueda, N. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.* **142** (1995) 1431–1435.
40. K. Ozawa, *Solid State Ionics* **69** (1994) 212–221.
41. J. O. Besenhard, R. Schöllhorn, *J. Power Sources* **1** (1976) 267–276.
42. M. S. Whittingham, *Chem. Rev.* **104** (2004) 4271–4301.

43. A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough, *Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries A.*, (1997).
44. D. Aurbach, Y. Talyosef, B. Markovsky, E. Markevich, E. Zinigrad, L. Asraf, J. S. Gnanaraj, H. J. Kim, *Electrochim. Acta* **50** (2004) 247–254.
45. D. Aurbach, K. Gamolsky, B. Markovsky, G. Salitra, Y. Gofer, U. Heider, R. Oesten, M. Schmidt, *J. Electrochem. Soc.* **147** (2000) 1322.
46. D. Aurbach, B. Markovsky, A. Rodkin, E. Levi, Y. S. Cohen, H. J. Kim, M. Schmidt, *Electrochim. Acta* **47** (2002) 4291–4306.
47. D. Aurbach, Y. Ein-Ely, A. Zaban, *J. Electrochem. Soc.* **141** (1994) L1–L3.
48. S. S. Zhang, *J. Power Sources* **162** (2006) 1379–1394.
49. R. Mogi, M. Inaba, S.-K. Jeong, Y. Iriyama, T. Abe, Z. Ogumi, *J. Electrochem. Soc.* **149** (2002) A1578.
50. J. S. Kim, D. Byun, J. K. Lee, *Curr. Appl. Phys.* **14** (2014) 596–602.
51. V. Etacheri, O. Haik, Y. Goffer, G. A. Roberts, I. C. Stefan, R. Fasching, D. Aurbach, *Langmuir* **28** (2012) 965–976.
52. C. Xu, F. Lindgren, B. Philippe, M. Gorgoi, F. Björefors, K. Edström, T. Gustafsson, *Chem. Mater.* **27** (2015) 2591–2599.
53. A. Bordes, K. S. Eom, T. F. Fuller, *J. Power Sources* **257** (2014) 163–169.
54. S. Luiso, P. Fedkiw, *Curr. Opin. Electrochem.* **20** (2020) 99–107.
55. A. N. Dey, *J. Electrochem. Soc.* **118** (1971) 1547.
56. S. N. Sharma, Ram A., **123** (1976) 1763.
57. R. N. Seefurth, R. A. Sharma, *J. Electrochem. Soc.* **124** (1977) 1207–1214.
58. B. A. Boukamp, G. C. Lesh, R. A. Huggins, J. E. Soc, *J. Electrochem. Soc.* **128** (1981) 725–729.
59. C. M. Wang, X. Li, Z. Wang, W. Xu, J. Liu, F. Gao, L. Kovarik, J. G. Zhang, J. Howe, D. J. Burton, Z. Liu, X. Xiao, S. Thevuthasan, D. R. Baer, *Nano Lett.* **12** (2012) 1624–1632.
60. V. Marel, C., Vinke, G. J. B., *Lugt*, **54** (1985) 917–919.
61. M. Salah, P. Murphy, C. Hall, C. Francis, R. Kerr, M. Fabretto, *J. Power Sources* **414** (2019) 48–67.
62. H. Wu, Y. Cui, *Nano Today* **7** (2012) 414–429.
63. W. Xing, A. M. Wilson, K. Eguchi, G. Zank, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **144**

- (1997) 2410–2416.
64. J. S. Xue, K. Myrtle, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **142** (1995) 2927–2935.
65. A. M. Wilson, J. N. Reimers, E. W. Fuller, J. R. Dahn, *Solid State Ionics* **74** (1994) 249–254.
66. C. S. Wang, G. T. Wu, X. B. Zhang, Z. F. Qi, W. Z. Li, *J. Electrochem. Soc.* **145** (1998) 2751–2758.
67. H. Li, X. Huang, L. Chen, Z. Wu, Y. Liang, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2** (1999) 547–549.
68. G. A. Roberts, E. J. Cairns, J. A. Reimer, *J. Power Sources* **110** (2002) 424–429.
69. J. Wolfenstine, *J. Power Sources* **124** (2003) 241–245.
70. H. Dong, R. X. Feng, X. P. Ai, Y. L. Cao, H. X. Yang, *Electrochim. Acta* **49** (2004) 5217–5222.
71. M. Uehara, J. Suzuki, K. Tamura, K. Sekine, T. Takamura, *J. Power Sources* **146** (2005) 441–444.
72. K. L. Lee, J. Y. Jung, S. W. Lee, H. S. Moon, J. W. Park, *J. Power Sources* **129** (2004) 270–274.
73. T. Moon, C. Kim, B. Park, *J. Power Sources* **155** (2006) 391–394.
74. L. B. Chen, J. Y. Xie, H. C. Yu, T. H. Wang, *J. Appl. Electrochem.* **39** (2009) 1157–1162.
75. T. Takamura, M. Uehara, J. Suzuki, K. Sekine, K. Tamura, *J. Power Sources* **158** (2006) 1401–1404.
76. Cui, L. F., Hu, L., Choi, W. J., Cui, Y., **4** (2010) 3671–3678.
77. R. Huang, J. Zhu, *Mater. Chem. Phys.* **121** (2010) 519–522.
78. C. K. Chan, H. Peng, G. Liu, K. McIlwrath, X. F. Zhang, R. A. Huggins, Y. Cui, *High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires*, (2008).
79. R. Ma, Y. Liu, Y. Yang, M. Gao, H. Pan, *Appl. Phys. Lett.* **105** (2014).
80. X. Jin, K. Adpakpang, I. Young Kim, S. Mi Oh, N. S. Lee, S. J. Hwang, *Sci. Rep.* **5** (2015) 1–13.
81. X. Ji, L. F. Nazar, *J. Mater. Chem.* **20** (2010) 9821–9826.
82. S. Iwamura, H. Nishihara, Y. Ono, H. Morito, H. Yamane, H. Nara, T. Osaka, T. Kyotani, *Sci. Rep.* **5** (2015) 25–27.
83. S. B. Son, S. C. Kim, C. S. Kang, T. A. Yersak, Y. C. Kim, C. G. Lee, S. H. Moon, J.

- S. Cho, J. T. Moon, K. H. Oh, S. H. Lee, *Adv. Energy Mater.* **2** (2012) 1226–1231.
84. G. Zhao, Y. Meng, N. Zhang, K. Sun, *Mater. Lett.* **76** (2012) 55–58.
85. K. S. Park, K. M. Min, S. D. Seo, G. H. Lee, H. W. Shim, D. W. Kim, *Mater. Res. Bull.* **48** (2013) 1732–1736.
86. Z. Lu, J. Zhu, D. Sim, W. Zhou, W. Shi, H. H. Hng, Q. Yan, *Chem. Mater.* **23** (2011) 5293–5295.
87. W. S. Kim, Y. Hwa, J. H. Shin, M. Yang, H. J. Sohn, S. H. Hong, *Nanoscale* **6** (2014) 4297–4302.
88. R. Zhang, Y. Du, D. Li, D. Shen, J. Yang, Z. Guo, H. K. Liu, A. A. Elzatahry, D. Zhao, *Adv. Mater.* **26** (2014) 6749–6755.
89. N. Liu, K. Huo, M. T. McDowell, J. Zhao, Y. Cui, *Sci. Rep.* **3** (2013) 1–7.
90. L. Y. Yang, H. Z. Li, J. Liu, Z. Q. Sun, S. S. Tang, M. Lei, *Sci. Rep.* **5** (2015) 1–9.
91. Y. Du, G. Zhu, K. Wang, Y. Wang, C. Wang, Y. Xia, *Electrochem. commun.* **36** (2013) 107–110.
92. Y. Wen, Y. Zhu, A. Langrock, A. Manivannan, S. H. Ehrman, C. Wang, *Small* **9** (2013) 2810–2816.
93. K. Adpakpang, J. E. Park, S. M. Oh, S. J. Kim, S. J. Hwang, *Electrochim. Acta* **136** (2014) 483–492.
94. W. Li, D. Zhao, *Adv. Mater.* **25** (2013) 142–149.
95. X. Zuo, J. Zhu, P. Müller-Buschbaum, Y.-J. Cheng, *Nano Energy* **31** (2017) 113.
96. W. Wang, Z. Favors, R. Ionescu, R. Ye, H. H. Bay, M. Ozkan, C. S. Ozkan, *Sci. Rep.* **5** (2015) 2–7.
97. M. Park, M. Noh, S. Lee, M. Ko, S. Chae, S. Sim, S. Choi, H. Kim, H. Nam, S. Park, J. Cho, (2014).
98. Y. Li, K. Yan, H. W. Lee, Z. Lu, N. Liu, Y. Cui, *Nat. Energy* **1** (2016).
99. D. A. Agyeman, K. Song, G. H. Lee, M. Park, Y. M. Kang, *Adv. Energy Mater.* **6** (2016).
100. J. Hou, S. Qu, M. Yang, J. Zhang, *J. Power Sources* **450** (2020) 227697.
101. H. Li, X. Huang, L. Chen, G. Zhou, Z. Zhang, D. Yu, Y. Jun Mo, N. Pei, *Solid State Ionics* **135** (2000) 181–191.
102. P. Limthongkul, Y. Il Jang, N. J. Dudney, Y. M. Chiang, *Acta Mater.* **51** (2003) 1103–1113.

103. A. Netz, R. A. Huggins, W. Weppner, *J. Power Sources* **119–121** (2003) 95–100.
104. W. Qi, J. G. Shapter, Q. Wu, T. Yin, G. Gao, D. Cui, *J. Mater. Chem. A* **5** (2017) 19521–19540.
105. V. Lehmann, *Electrochemistry of Silicon Etching*, (2007).
106. W. K. To, C. H. Tsang, H. H. Li, Z. Huang, *Nano Lett.* **11** (2011) 5252–5258.
107. M. B. Marcus Schmerling, Daniela Fenske, Fabian Peters, Julian Schwenzel, *ChemPhysChem*, **19** (2018) 123–129.
108. Z. Liu, W. Xu, M. Sajjad, Y. Ren, Q. Bi, X. Zhou, X. Wang, X. Chen, *Nanomaterials* **8** (2018) 285.
109. C. Chartier, S. Bastide, C. Lévy-Clément, *Electrochim. Acta* **53** (2008) 5509–5516.
110. S. Li, W. Ma, Y. Zhou, X. Chen, Y. Xiao, M. Ma, W. Zhu, F. Wei, *Nanoscale Res. Lett.* **9** (2014) 1–8.
111. X. Zhong, Y. Qu, Y. C. Lin, L. Liao, X. Duan, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **3** (2011) 261–270.
112. Y. Liu, B. Chen, F. Cao, H. L. W. Chan, X. Zhao, J. Yuan, *J. Mater. Chem.* **21** (2011) 17083–17086.
113. C. Suryanarayana, *Prog. Mater. Sci.* **46** (2001) 1–184.
114. C. Thambiliyagodage, R. Wijesekera, *Curr. Res. Green Sustain. Chem.* **5** (2022) 100236.
115. T. Kasukabe, H. Nishihara, K. Kimura, T. Matsumoto, *Nat. Publ. Gr.* (2017) 1–10.
116. J. Entwistle, A. Rennie, S. Patwardhan, *J. Mater. Chem. A* **6** (2018) 18344–18356.
117. Z. Bao, M. R. Weatherspoon, S. Shian, Y. Cai, P. D. Graham, S. M. Allan, G. Ahmad, M. B. Dickerson, B. C. Church, Z. Kang, H. W. Abernathy, C. J. Summers, M. Liu, K. H. Sandhage, *Nature* **446** (2007) 172–175.
118. Q. Wei, G. C. Liu, C. Zhang, X. J. Hong, C. L. Song, Y. Yang, M. Zhang, W. Huang, Y. P. Cai, *Electrochim. Acta* **317** (2019) 583–593.
119. J. Xie, G. Wang, Y. Huo, S. Zhang, G. Cao, X. Zhao, *Electrochim. Acta* **135** (2014) 94–100.
120. A. Darghouth, S. Aouida, B. Bessais, *Silicon* **13** (2021) 667–676.
121. Y. Lai, J. R. Thompson, M. Dasog, *Chem. - A Eur. J.* **24** (2018) 7913–7920.
122. H. Torkashvand, M. M. Bagheri-Mohagheghi, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **126** (2020) 1–11.

123. D. Cho, M. Kim, J. Hwang, J. H. Park, Y. L. Joo, Y. Jeong, *Nanoscale Res. Lett.* **10** (2015) 0–7.
124. H. Wu, N. Du, X. Shi, D. Yang, *J. Power Sources* **331** (2016) 76–81.
125. M. Waitzinger, M. S. Elsaesser, R. J. F. Berger, J. Akbarzadeh, H. Peterlik, N. Hüsing, *Monatshefte für Chemie* **147** (2016) 269–278.
126. Y. Zhang, J. Huang, *J. Mater. Chem.* **21** (2011) 7161–7165.
127. L. Shi, W. Wang, A. Wang, K. Yuan, Y. Yang, *J. Alloys Compd.* **661** (2016) 27–37.
128. S. Liu, B. Liu, Y. Yao, P. Dong, S. Zhao, *J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.* **31** (2016) 965–971.
129. A. Xing, S. Tian, H. Tang, D. Losic, Z. Bao, *RSC Adv.* **3** (2013) 10145–10149.
130. A. Mayeen, L. K. Shaji, A. K. Nair, N. Kalarikkal, *Morphological characterization of nanomaterials*, Elsevier Ltd., (2018).
131. L. H. Huang, C. C. Li, *J. Power Sources* **409** (2019) 38–47.
132. L. Li, C. Fang, W. Wei, L. Zhang, Z. Ye, G. He, Y. Huang, *Nano Energy* **72** (2020) 104651.
133. R. Lei, J.; McLarnon, F.; Kostecki, *J. Phys. Chem. B 2005*, **109** (2005) 952–957.
134. H. Y. Song, T. Fukutsuka, K. Miyazaki, T. Abe, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** (2016) 27486–27492.
135. C. M. Julien, A. Mauger, *AIMS Mater. Sci.* **5** (2018) 650–698.
136. J. M. Fuhrman Kirk; Davis, Allinson, *Nature* **359** (1992) 710–713.
137. M. Dendisová, A. Jenišťová, A. Parchaňská-Kokaislová, P. Matějka, V. Prokopec, M. Švecová, *Anal. Chim. Acta* **1031** (2018) 1–14.
138. P. P. Brimmer, P. J.; Griffiths, *Appl. Spectrosc.* **42** (1988).
139. M. Singh, M. Goyal, K. Devlal, *J. Taibah Univ. Sci.* **12** (2018) 470–475.
140. H. M. Rietveld, *Phys. Scr.* **89** (2014).
141. A. L. Patterson, *Scherrer Formula.pdf*, (1939).
142. *Peter Atkins - Atkins Physical Chemistry 2006*, Oxford University Press.
143. S. Lowell, J. E. Shields, J. E. Morral, *Powder Surface Area and Porosity, 2nd Edition*, (1985).
144. Barrett, Joyner, Halenda, *Vol. Area Distrib. Porous Subst.* **73** (1951) 373–380.
145. J. B. Cook, H. S. Kim, T. C. Lin, S. Robbenolt, E. Detsi, B. S. Dunn, S. H. Tolbert, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** (2017) 19063–19073.



146. Y. S. Choudhary, L. Jothi, G. Nageswaran, *Electrochemical Characterization*, Elsevier Inc., (2017).
147. C. E. Compton, R.G.; Banks, *Understanding voltammetry*, World scientific publishing, Singapore, (2006).
148. R. S. Nicholson, *Anal. Chem.* **37** (1965) 1351–1355.
149. T. J. Davies, R. R. Moore, C. E. Banks, R. G. Compton, *J. Electroanal. Chem.* **574** (2004) 123–152.
150. D. Chen, X. Mei, G. Ji, M. Lu, J. Xie, J. Lu, J. Y. Lee, *Angew. Chemie* **124** (2012) 2459–2463.
151. L. J. Obrovac, M. N.; Krause, *Journal of the electrochemical society* **154(2)**, (2007).
152. C. K. Chan, R. Ruffo, S. S. Hong, R. A. Huggins, Y. Cui, *J. Power Sources* **189** (2009) 34–39.
153. K. Kang, H. S. Lee, D. W. Han, G. S. Kim, D. Lee, G. Lee, Y. M. Kang, M. H. Jo, *Appl. Phys. Lett.* **96** (2010).
154. H. Zhao, F. Yang, C. Li, T. Li, S. Zhang, C. Wang, Z. Zhang, R. Wang, *ChemPhysMater* (2022).
155. J. R. Macdonald, a J. Wiley, *Theory , Experiment*
156. B. Orazem, M.E.; Tribollet, *Electrochemical impedance spectroscopy*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, (2008).
157. J. R. Barsoukov, E.; Macdonald, *Theory , Experiment , and*, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, (2005).
158. G. J. Brug, A. L. G. van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluyters, *J. Electroanal. Chem.* **176** (1984) 275–295.
159. J. Guo, A. Sun, X. Chen, C. Wang, A. Manivannan, *Cyclability study of silicon-carbon composite anodes for lithium-ion batteries using electrochemical impedance spectroscopy*, (2011).
160. T. Piao, S. Park, C. Doh, S. Moon, *J. Electrochem. Soc.* **146** (1999) 2794–2798.
161. R. Ruffo, S. S. Hong, C. K. Chan, R. A. Huggins, Y. Cui, *J. Phys. Chem. C* **113** (2009) 11390–11398.
162. Y. Ko, C. Hwang, H. K. Song, *J. Power Sources* **315** (2016) 145–151.
163. W. Choi, H. C. Shin, J. M. Kim, J. Y. Choi, W. S. Yoon, *J. Electrochem. Sci. Technol.* **11** (2020) 1–13.

164. C. Ho, I. D. Raistrick, R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.* **127** (1980) 343–350.
165. N. Ding, J. Xu, Y. X. Yao, G. Wegner, X. Fang, C. H. Chen, I. Lieberwirth, *Solid State Ionics* **180** (2009) 222–225.
166. F. Scholz, *Electroanalytical Methods Guide to Experiments and Applications 2nd, revised and extended edition*, (2009).
167. F. Zhang, L. Wan, J. Chen, X. Li, X. Yan, *Electrochim. Acta* **280** (2018) 86–93.
168. W. Stober, Fink, *J. Colloid Interface Sci.* **26** (1968) 62–69.
169. H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **2** (1969) 65–71.
170. S. Fletcher, *Electrochem. commun.* (2001) 692–696.
171. V. Horvat-Radošević, K. Kvastek, *J. Electroanal. Chem.* **613** (2008) 139–150.
172. A. Sadkowski, J. P. Diard, *Electrochim. Acta* **55** (2010) 1907–1911.
173. S. Klink, D. Höche, F. La Mantia, W. Schuhmann, *J. Power Sources* **240** (2013) 273–280.
174. Y. Hoshi, Y. Narita, K. Honda, T. Ohtaki, I. Shitanda, M. Itagaki, *J. Power Sources* **288** (2015) 168–175.
175. J. Costard, M. Ender, M. Weiss, E. Ivers-Tiffée, *J. Electrochem. Soc.* **164** (2017) A80–A87.
176. D. R. Baker, M. W. Verbrugge, X. X. Hou, *J. Electrochem. Soc.* **164** (2017) A407–A417.
177. J. G. Thevenin, R. H. Muller, *J. Electrochem. Soc.* **134** (1987) 273–280.
178. D. Aurbach, A. Zaban, *J. Electroanal. Chem.* **348** (1993) 155–179.
179. A. Zaban, E. Zinigrad, D. Aurbach, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 3089–3101.
180. M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.* **87** (2015) 1051–1069.
181. V. M. Gun'ko, E. F. Voronin, I. F. Mironyuk, R. Leboda, J. Skubiszewska-Zięba, E. M. Pakhlov, N. V. Guzenko, A. A. Chuiko, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **218** (2003) 125–135.
182. T. Klassen, M. Oehring, R. Bormann, *Acta Mater.* **45** (1997) 3935–3948.
183. B. Kulnitskiy, M. Annenkov, I. Perezhogin, M. Popov, D. Ovsyannikov, V. Blank, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **72** (2016) 733–737.
184. D. Balzar, *J. Appl. Crystallogr.* **28** (1995) 244–245.
185. P. Unifantowicz, S. Vaucher, M. Lewandowska, K. J. Kurzydłowski, *J. Phys. Condens.*

- Matter* **20** (2008).
186. D. Ristić, M. Ivanda, K. Furić, A. Chiasera, E. Moser, M. Ferrari, *Croat. Chem. Acta* **85** (2012) 91–96.
187. J. T. Mawhinney, D. B.; Glass, J. A.; Yates, *J. Phys. Chem.* (1996).
188. M. Raić, L. Mikac, M. Gotić, M. Škrabić, N. Baran, M. Ivanda, *J. Electroanal. Chem.* **922** (2022) 116743.
189. A. K. Yadav; P. Singh, *R. Soc. Chem.* **5** (2015) 67583–67609.
190. L. Zhang, Z. Wang, X. Hu, F. Sun, D. G. Dorrell, *J. Power Sources* **274** (2015) 899–906.
191. Y. Yamada, Y. Iriyama, T. Abe, Z. Ogumi, *J. Electrochem. Soc.* **157** (2010) A26.
192. Y. F. Pulido, C. Blanco, D. Anseán, V. M. García, F. Ferrero, M. Valledor, *Determination of suitable parameters for Battery Analysis by Electrochemical Impedance Spectroscopy*, (2017).
193. M. Schellenberger, R. Golnak, W. G. Quevedo Garzon, S. Risse, R. Seidel, *Mater. Today Adv.* **14** (2022) 100215.
194. S. Nohren. E. Quiroga.-Gonzalez. J. Carstensen. H. Föll; *Electrochimica Acta*, (2016).
195. H. Zheng, J. Li, X. Song, G. Liu, V. S. Battaglia, *Electrochim. Acta* **71** (2012) 258–265.
196. J. Bisquert, (2000).
197. M. Umeda, K. Dokko, Y. Fujita, M. Mohamedi, I. Uchida, J. R. Selman, *Electrochim. Acta* **47** (2001) 885–890.
198. M. D. Levi, D. Aurbach, *J. Electroanal. Chem.* **421** (1997) 79–88.
199. M. D. Levi, E. A. Levi, D. Aurbach, *J. Electroanal. Chem.* **421** (1997) 89–97.
200. X. Q. Zhang, X. B. Cheng, X. Chen, C. Yan, Q. Zhang, *Adv. Funct. Mater.* **27** (2017) 1–8.
201. R. Wang, G. Zhou, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **61** (2000) 16827–16832.
202. V. Gupta, T. Nakajima, Y. Ohzawa, B. Žemva, *J. Fluor. Chem.* **120** (2003) 143–150.
203. A. Krause, O. Tkacheva, A. Omar, U. Langklotz, L. Giebeler, S. Dörfler, F. Fauth, T. Mikolajick, W. M. Weber, *J. Electrochem. Soc.* **166** (2019) A5378–A5385.
204. I. Hase, Yoshiyuki, Pagotto Yoshida, *Chem. Phys. Lett.* **65** (1979) 2–5.
205. P. Pasierb, S. Komornicki, M. Rokita, M. Rękas, *J. Mol. Struct.* **596** (2001) 151–156.

## § 8. ŽIVOTOPIS

### Osobni podatci

Ime i prezime: Matea Raić

████████████████████  
████████████████████

### Obrazovanje

1999. – 2007. Osnovna škola “Stenjevec”, Zagreb

2007. – 2011. Opća gimnazija “Lucijana Vranjanina”, Zagreb

2011. – 2014. Preddiplomski studij primijenjene kemije, smjer Primijenjena kemija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Mentor: prof. dr. sc. Danijela Ašperger

2014. – 2016. Diplomski studij primijenjene kemije, smjer Primijenjena kemija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Mentor: prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

2016. – 2017. Interdisciplinarni doktorski studij Oceanologije, Sveučilište u Zagrebu

Mentor: dr. sc. Dario Omanović, znanstveni savjetnik, Institut Ruđer Bošković

2018. – 2022. Poslijediplomski doktorski studij Kemijsko inženjerstvo i primijenjena kemija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Mentori: dr. sc. Mile Ivanda, znanstveni savjetnik u trajnom zvanju, Institut Ruđer Bošković, izv. prof. dr. sc. Vilko Mandić, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

### Zaposlenje i sudjelovanje na projektima

2015. – 2019.: HRZZ projekt: “Novi metodološki pristup biogeokemijskim studijama specijacije tragova metala u priobalnim vodenim ekosustavima”, voditelj Dario Omanović

2017. – 2022. HRZZ projekt Hibridne silicijeve nanostrukture za senzoriku

2017. – 2022. Centar Izvrsnosti za napredne materijale i senzore, istraživačka jedinica Novi funkcionalni materijali - projekt sufinanciran od strane Hrvatske vlade i Europske Unije preko Europskog fonda za regionalni razvoj - Operativni program za konkurentnost i koheziju (KK.01.1.1.01.0001)“, voditelj Mile Ivanda.

### Sudjelovanja na znanstvenim skupovima i školama

1. 10th ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry
2. 27th Croatian meeting of chemists and chemical engineers
3. 18th International Conference on Thin Films and 18th Joint Vacuum Conference
4. 71st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry
5. 7th Regional Symposium on Electrochemistry South- East Europe & 8th Kurt Schwabe Symposium
6. Humboldt-Kolleg simpozij:” Science and educational challenges facing Europe in the next decade”

Online simpozij: “Lithium metal anodes and their application in batteries”,

Edukacija:

1. “From setup to EIS: How to obtain consistently good results”,
  2. ” Ca-battery workshop”- usmeno izlaganje,
-

3. “Hyphenated EC-Raman solution”

Usavršavala se dva puta na Kemijskom institutu u Ljubljani u svrhu slaganja baterijskih sustava. Članica je International Society of Electrochemistry (ISE), te je sudjelovala kao član organizacijskog odbora „6th ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry“.

**Popis objavljenih znanstvenih radova**

Matea Raić objavila je sedam znanstvenih radova, od toga su tri (označeni zvjezdicom) proizašla iz istraživanja u okviru ove doktorske disertacije. Svi radovi su objavljeni u časopisima koje citira Web of Science Core Collection.

1. N. Baran, S. Renka, **M. Raić**, D. Ristić, M. Ivanda, Chemosensors, 10(9) (2022), 349-349
2. \***M. Raić**, L. Mikac, M. Gotić, M. Škrabić, N. Baran, M. Ivanda, Journal of electroanalytical chemistry, 922(11) (2022) 116743
3. E. Radin, G. Štefanić, G. Dražić, I. Marić, T. Jurkin, A. Pustak, N. Baran, **M. Raić**, M. Gotić, Nanomaterials, 11 (2021) 12;3349,16
4. L. Mikac, E. Kovačević, Š. Ukić, **M. Raić**, T. Jurkin, I. Marić, M. Gotić, M. Ivanda, Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy, 252 (2021) 119478
5. \*L. Mikac, N. Sabolić, **M. Raić**, I. Marić, T. Jurkin, M. Gotić, M. Škrabić, I. Rigo, M. Veres, M. Ivanda, Vacuum, 191 (2021) 191; 110335-110345
6. \***M. Raić**, L. Mikac, I. Marić, G. Štefanić, M. Škrabić, M. Gotić, M. Ivanda, Molecules, 25 (2020), 4, 891, 18
7. **M. Raić**, D. Sačer, M. Kraljić Roković, Chemical and biochemical engineering quarterly, 33 (2019), 3, 385-393