

Testiranje litijevog titanata kao elektrodnog materijala za litij ionske galvanske ćlanke

Ivić, Katarina

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

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:149:402824>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-28**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Katarina Ivić

**TESTIRANJE LITIJEVOG TITANATA KAO ELEKTRODNOG
MATERIJALA ZA LITIJ IONSKE GALVANSKE ČLANKE**

ZAVRŠNI RAD

Mentor: prof. dr. sc. Zoran Mandić

Komentor: dr.sc. Hrvoje Gebavi

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof.dr.sc. Zoran Mandić

prof.dr.sc. Mirela Leskovic

dr.sc. Hrvoje Gebavi

Zagreb, rujan 2023.

ZAHVALA

Zahvalila bih se mentoru prof.dr.sc. Zoranu Mandiću koji mi je omogućio stjecanje teorijskog i praktičnog znanja vezano uz temu ovoga rada te komentoru dr.sc Hrvoju Gebaviju koji je bio na raspolaganju za sva pitanja i pomoć. Zahvaljujem i mag.appl.chem. Grguru Mihalinecu koji mi je pružio veliku pomoć prilikom provedbe eksperimentalnog dijela rada te je bio na raspolaganju za otklanjanje svih nejasnoća.

Također, želim zahvaliti svojoj obitelji i prijateljima koji su mi bili velika podrška tijekom studija.

SAŽETAK

Litijev titanat ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LTO) smatra se obećavajućim anodnim materijalom za litij-ionske galvanske članke zbog strukturne i cikličke stabilnosti te male promjene u volumenu kristalne rešetke prilikom interkalacije/deinterkalacije litija. U ovome radu, izrađen je elektrodni anodni materijal u obliku dugmaste elektrode koristeći LTO, PVDF (vezivo) i acetilensko crnilo (vodljivi aditiv) u omjeru 8:1:1 uz otapalo N-metil-2-pirolidon. Provedena su elektrokemijska mjerenja cikličke voltametrije (CV) i kronopotencimetrije te je provedena karakterizacija uzorka LTO prije i poslije procesa pražnjenja pomoću Ramanove spektroskopije. Dobiveni ciklički voltamogram ukazuje na reverzibilnost reakcije prelaska litijevog titanata iz spinelne strukture u strukturu kamene soli tijekom interkalacije litijevih iona. Krivulje punjenja/pražnjenja, dobivene kao rezultat kronopotencimetrije, snimljene su pri C-stopama od 0,1, 0,6, 1,1 i 2,2 C. Kapacitet pražnjenja od 178 mA h g^{-1} pri najmanjoj C-stopi (0,1 C) vrlo je blizak teorijskoj vrijednosti 175 mA h g^{-1} . Povećavanjem C-stope, odnosno jakosti struje u ciklusima punjenja/pražnjenja, smanjuje se kapacitet pražnjenja članka. Također se pri najmanjoj C-stopi uočava plato punjenja/pražnjenja na 1,57 V (punjenje) i 1,56 V (pražnjenje), a teorijska vrijednost potencijala fazne promjene LTO iznosi 1,55 V (prema Li^+/Li). Provedbom Ramanove spektroskopije za LTO uzorak prije procesa pražnjenja dobivene su karakteristične vrpce na spektru koje odgovaraju spinelnoj strukturi s $\text{Fd}\bar{3}m$ prostornom grupom, a Ramanov spektar za uzorak LTO nakon procesa pražnjenja ukazuje na promjenu faze.

Ključne riječi: litij-ionski galvanski članak, anodni materijal, litijev titanat, ciklička voltametrija, kronopotencimetrija, Ramanova spektroskopija

ABSTRACT

Lithium titanate ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LTO) is considered a promising anode material for lithium-ion batteries due to its structural and cyclic stability, as well as minimal changes in crystal lattice volume during lithium intercalation/deintercalation. In this study, an electrode anode material in the form of a button cell electrode was made using LTO, PVDF (binder), and carbon black (to enhance conductivity) in an 8:1:1 ratio with N-methyl-2-pyrrolidone as the solvent. Electrochemical measurements, including cyclic voltammetry (CV) and chronopotentiometry, were conducted, and the LTO sample was characterized before and after the discharge process using Raman spectroscopy. The obtained cyclic voltammogram indicates the reversibility of the lithium titanate transition from a spinel structure to a rock-salt structure during lithium ion intercalation. Charge/discharge curves, obtained as a result of chronopotentiometry, were recorded at C-rates of 0,1, 0,6, 1,1 and 2,2 C. The discharge capacity of 178 mA h g^{-1} at the lowest C-rate (0,1C) is very close to the theoretical values of 175 mA h g^{-1} . Increasing the C-rate, i.e., the current intensity during charge/discharge cycles, leads to a decrease in the cell's discharge capacity. Additionally, at the lowest C-rate, a charge/discharge plateau is observed at 1,57 V (charging) and 1,56 V (discharging), while the theoretical potential value for the phase change of LTO is 1,55 V (vs. Li^+/Li). By conducting Raman spectroscopy on the LTO sample before the discharge process, characteristic bands in the spectrum corresponding to a spinel structure with the $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ space group were obtained. However, the Raman spectrum of the LTO sample after the discharge process indicates a phase change.

Keywords: lithium-ion galvanic cell, anode material, lithium titanate, cyclic voltammetry, chronopotentiometry, Raman spectroscopy

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1 Galvanski članak.....	2
2.1.1 Opis galvanskog članka.....	3
2.1.2 Vrste elektrokemijskih pretvornika i spremnika energije.....	4
2.1.3 Baterije	4
2.1.4 Vrste baterija.....	5
2.2 Litij-ionski galvanski članci	5
2.2.1 Princip rada litij-ionskog galvanskog članka	6
2.3 Litijev titanat (LTO).....	7
2.3.1 Usporedba LTO s grafitnom anodom	7
2.3.2 SEI sloj	9
2.3.3 Kristalna struktura LTO.....	10
2.3.4 Svojstva LTO.....	12
2.4 Elektrokemijske metode ispitivanja.....	12
2.4.1 Ciklička voltometrija	12
2.4.2 Kronopotencimetrija.....	14
2.5 Ramanova spektroskopija.....	14
3. EKSPERIMENTALNI DIO	16
3.1 Cilj eksperimenta	16
3.2 Materijali	16
3.3 Aparatura	17
3.4 Priprema anode	17
3.5 Elektrokemijska mjerenja	21
3.5.1 Ciklička voltometrija	21
3.5.2 Kronopotencimetrija.....	21

3.5.3	Ramanova spektroskopija	22
4.	REZULTATI.....	23
4.1	Ciklička voltometrija	23
4.2	Kronopotenciometrija.....	23
4.3	Ramanova spektroskopija.....	25
5.	RASPRAVA	27
6.	ZAKLJUČAK.....	35
7.	POPIS KRATICA I SIMBOLA	36
8.	LITERATURA.....	38

1. UVOD

Potreba za ekološki prihvatljivim i prijenosnim izvorima energije za primjenu u elektroindustriji, elektronici, automobilske industriji i zrakoplovstvu dovela je do stalnog istraživanja i inovacija u tehnologiji litij-ionskih baterija. Litij-ionske baterije su se istaknule kao najprikladnije rješenje za pohranu električne energije u mobilnim uređajima i električnim vozilima. Ono što je litij-ionsku bateriju istaknulo su njezina svojstva poput male mase, velike gustoće energije, dugog vijeka trajanja i sigurnosti za korištenje. [1] Ugljik se u obliku grafitu najčešće koristi kao anodni materijal za litij-ionske galvanske članke. Grafit sadrži određene nedostatke kao što je volumno širenje i skupljanje materijala što može dovesti do kratkog spoja ili smanjenja kapaciteta pa je stoga bilo potrebno pronaći alternativno rješenje. Litijev titanat ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LTO) koji pokazuje redoks prijelaz između stanja $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ pri potencijalu od 1,55 V prema Li, pokazao se kao obećavajući anodni materijal za litij-ionske galvanske članke. Jedna od velikih prednosti korištenja litijevog titanata kao anodnog materijala je upravo vrlo mala promjena parametara kristalne rešetke pri interkalaciji i deinterkalaciji Li^+ iona. Uporaba litijevog titanata u ulozi anode može poboljšati sposobnost brzine punjenja litij-ionskog članka, osigurati dulji životni vijek i povećati sigurnosne značajke litij-ionskih članaka. [2] U ovome radu detaljnije su objašnjena svojstva litijevog titanata te su prikazani rezultati elektrokemijskih mjerenja cikličke voltometrije i kronopotencimetrije kojima je ispitana učinkovitost LTO u radu litij-ionskih galvanskih članaka. Također je provedena i karakterizacija uzorka LTO prije i poslije procesa pražnjenja pomoću Ramanove spektroskopije.

2. TEORIJSKI DIO

2.1 Galvanski članak

Galvanski članak je elektrokemijski uređaj u kojem dolazi do spontanog nastanka električne struje. Sastoji se od najmanje dvije elektrode koje su uronjene u otopinu elektrolita i povezane su vanjskim vodičem. [3] Na svakoj od elektroda odvija se redoks reakcija, odnosno reakcija u kojoj dolazi do izmjene elektrona između metala i otopine. U takvom sustavu metal-otopina, između otopine i uronjenog metala postoji određena razlika potencijala, ali ne postoji način usmjeravanja elektrona kroz određeni mjerni uređaj kako bi se ta razlika potencijala izmjerila i kako bi se kontrolirala brzina reakcije. Ukoliko se spoje dvije takve međupovršine metal – otopina na kojima se događa izmjena elektrona, moguće je izmjeriti razliku potencijala među njima. Takav spoj dviju elektroda naziva se galvanski članak. Primjer galvanskog članka je članak koji se sastoji od dva metala, npr. cinka i bakra. Svaki od tih metala uronjen je u otopinu svoje soli i čini polučlanak. Elektrode su odvojene poroznim separatorom koji onemogućuje doticaj elektroda, ali ujedno omogućuje prijenos iona. [4] Separator bi trebao biti dovoljno mehanički otporan kako bi onemogućio doticaj elektroda čak i u slučaju mehaničkog ili toplinskog oštećenja. Nužne su vrlo male pore separatora kako ne bi došlo do doticaja aktivnih materijala u slučaju depozicije metala na anodi koja se ponekad događa prilikom punjenja članka. [5] Otopine elektrolita kao i elektrode moraju biti u kontaktu kako bi došlo do protoka struje. U cinkovom polučlanku (anoda) dolazi do otpuštanja Zn^{2+} iona u otopinu, a u polučlanku bakra (katoda) dolazi do uklanjanja Cu^{2+} iona iz otopine. Kada dva elektrolita ne bi bila u dodiru, odnosno kada bi polučlanci bili povezani samo vanjskim vodičem, bio bi potreban veći rad za otpuštanje Zn^{2+} zbog odbijanja pozitivnog naboja dolazećeg Zn^{2+} iona s pozitivno nabijenom otopinom. S druge bi strane bio usporen dotok elektrona u polučlanak s bakrovom elektrodom zbog odbijanja dolazećeg negativnog elektrona s negativno nabijenom otopinom. Kako bi se otopine elektrolita povezale, koristi se porozna membrana ili elektrolitni most koji omogućavaju protok iona za održavanje elektroneutralnosti otopina, a ujedno sprječavaju njihovo naglo miješanje. [4] Bitno je naglasiti da se pojmovi katoda i anoda u elektrokemiji ne mogu koristiti jednoznačno za određeni materijal jer su elektrode neutralne i nemaju na sebe trajno vezane reducirajuće ili oksidirajuće agense. Ovisno o željenom smjeru struje iz vanjskog izvora, na radnoj elektrodi može se događati i oksidacija i redukcija. Ako su elektroni usmjereni prema elektrodi onda se ona naziva katoda, a ako se odvlače iz elektrode onda se ona naziva anoda. Kod baterija je situacija oko nazivlja nešto drugačija jer se nazivi katoda i anoda za elektrode dodjeljuju ovisno o naponu otvorenog kruga, odnosno o smjeru spontanog kretanja elektrona. Tako se kod baterije elektroda koja je spojena na pozitivan pol i koja prima elektrone

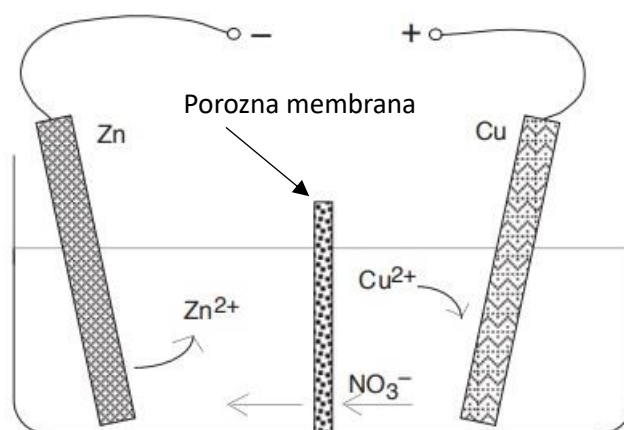
naziva katoda, a elektroda koja je spojena na negativan pol i koja daje elektrone naziva anoda. Dakle to nazivlje vrijedi i u slučaju punjenja baterije odnosno promjenom spontanog smjera struje pomoću vanjskog izvora. [5]

2.1.1 Opis galvanskog članka

Kako bi bilo lakše opisati elektrokemijsku ćeliju koja je prikazana na slici 2.1. koristi se sljedeći zapis:



gdje ravne linije predstavljaju granicu faza metal – otopina, a dvostruka linija predstavlja granicu dviju otopina. [6] Prema IUPAC-u, u shematskom prikazu galvanskog članka lijevo napisana elektroda predstavlja elektrodu na kojoj se odvija proces oksidacije (anoda), a desno napisana elektroda predstavlja elektrodu na kojoj se odvija proces redukcije (katoda). Razlika potencijala računa se tako da se od potencijala katode oduzme potencijal anode i ako je razlika potencijala pozitivna to znači da se reakcija odvija spontano. [7]



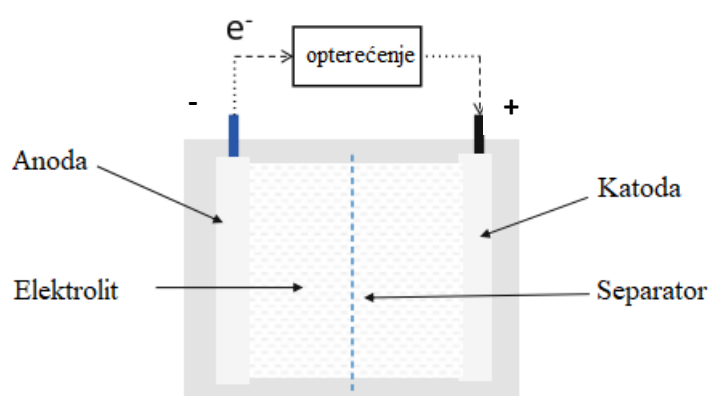
Slika 2.1. Prikaz elektrokemijske ćelije [7]

2.1.2 Vrste elektrokemijskih pretvornika i spremnika energije

Galvanski i gorivni članci su dvije glavne vrste elektrokemijskih pretvornika i spremnika energije. Ono što čini glavnu razliku između galvanskog i gorivnog članka je količina energije koja se isporučuje. Galvanski članci imaju količinu naboja koja je određena količinom reaktanata u kućištu dok kod gorivnih članaka reaktanti nisu sastavni dio konstrukcije već se dovode iz vanjskog izvora na inertne elektrode. Inertne elektrode ne sudjeluju izravno u reakciji već svojim katalitičkim svojstvima ubrzavaju reakcije oksidacije i redukcije reaktanata (tzv. aktivni materijali) vanjskog izvora. Anodni aktivni materijal je u tekućem ili plinovitom agregatnom stanju i dovodi se na anodnu komponentu gorivnog članka dok se zrak ili kisik koristi kao katodni aktivni materijal i dovodi se na katodu. [3,6] Uz galvanske i gorivne članke postoje i protočni članci (*flow battery*) kao još jedna vrsta galvanskog članka koja sadrži karakteristike i galvanskog i gorivnog članka. Ono što ih čini sličnima gorivnim člancima je dostava reaktanata izvana. [3]

2.1.3 Baterije

Baterija se sastoji od jednog ili više galvanskih članaka električki povezanih u odgovarajući raspored. Galvanski članci slažu se paralelno, serijski ili kombinirajući ta dva načina ovisno o željenom radnom naponu i kapacitetu baterije. Baterija je uređaj koji na temelju elektrokemijskih redoks reakcija (oksidacije i redukcije) vrši pretvorbu kemijske energije u električnu. Kod takvih elektrokemijskih redoks reakcija elektroni su usmjereni od jednog materijala do drugog kroz vanjski električni krug dok se kod neelektrokemijskih redoks reakcija (grijanje, gorenje) izmjena elektrona odvija direktno s izmjenom topline. [6]



Slika 2.2. Shematski prikaz baterije [3]

2.1.4 Vrste baterija

Podjela baterija može se odrediti s obzirom na različite faktore kao što su reverzibilnost reakcije, tip elektrolita, način rada ili primjena. Glavna je podjela baterija na primarne (nepunjive) i sekundarne (punjive) baterije ovisno o tome mogu li biti ponovo električki napunjene. Primarne baterije, koje se u nekim slučajevima nazivaju i suhe ćelije, koriste tijekom rada elektrokemijske reakcije koje se ne mogu efektivno odvijati u suprotnom smjeru bez obzira na primijenjeni napon i posljedično nisu više uporabljive nakon jednog pražnjenja. [3] Naziv suha ćelija koristi se kako bi se naglasilo da se sadržaj baterije neće „razliti“ neovisno o položaju baterije. Ta karakteristika baterije omogućena je zbog korištenja elektrolita u obliku gela ili korištenjem dobro apsorbirajućeg materijala u kojem se nalazi elektrolit. [8] Primarne baterije čine 20% ukupnog tržišta baterija, a često su dizajnirane u obliku AA, AAA, 9-V ili dugmastih baterija. Navedene vrste koriste se u različitim prijenosnim električnim uređajima, kamerama, igračkama i sličnim predmetima. Sekundarne su baterije punjive što znači da se primjenom određenog napona može promijeniti smjer reakcije koja se odvija unutar baterije prilikom pražnjenja odnosno baterija se može vratiti u stanje iz kojeg će ponovo dati električnu energiju. Takve baterije mogu služiti za pohranu energiju (akumulatori) s obzirom na funkciju punjenja koju imaju. Primjeri široko korištenih punjivih baterija su olovno-kiselinske, baterije na bazi nikla i litij-ionske baterije. [3]

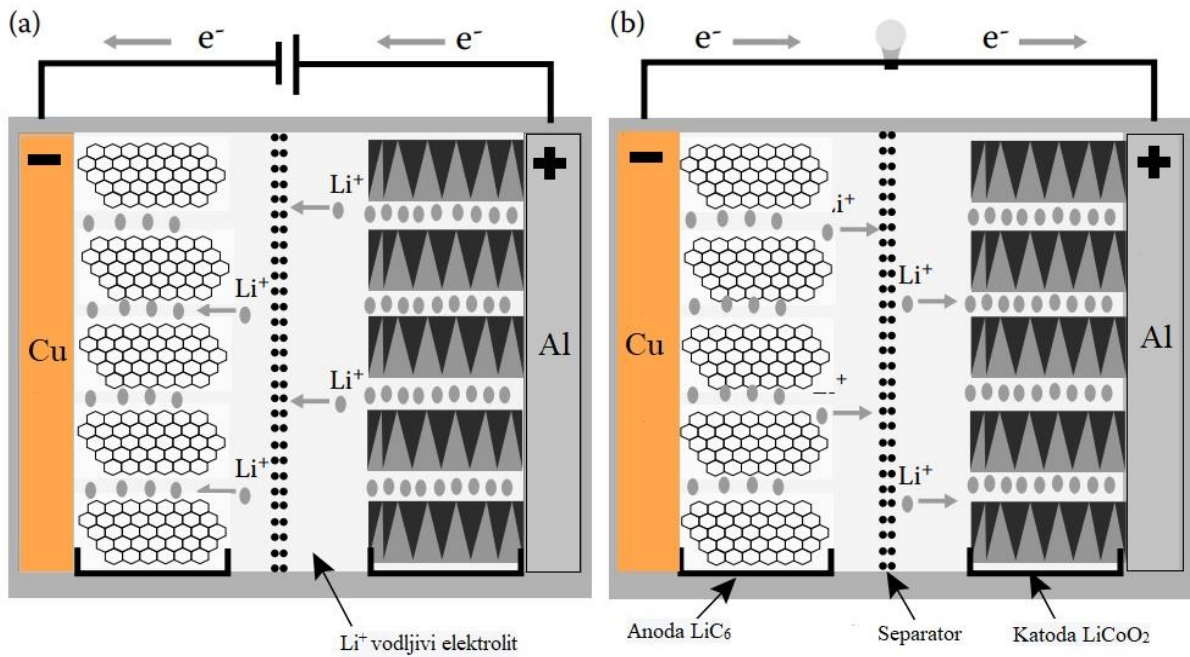
2.2 Litij-ionski galvanski članci

Litij-ionski galvanski članci razvijeni su 1985.g. u tvrtki Sony i od tada su poznati kao najučinkovitija vrsta punjivih članaka. U proteklih nekoliko desetljeća litij-ionski članci su kontinuiranim razvojem uskladili korak s električni vođenim modernim svijetom te predstavljaju učinkovit i pouzdan uređaj za pohranu čiste i zelene energije. Odbor za Nobelovu nagradu je 2019.g. dao priznanje litij-ionskim člancima sljedećim riječima: “Litij-ionski članci su revolucionirali naše živote kada su se 1991. pojavili na tržištu. Oni su postavili temelje bežičnog društva bez fosilnih goriva i predstavljaju najveću korist za čovječanstvo.“ [9] Litij-ionske baterije i dalje su najperspektivnija opcija za skladištenje velikih količina energije u električnim vozilima, hibridnim električnim vozilima te za svemirske i zrakoplovne primjene. Karakteristike koje litij-ionske baterije čine vodećim uređajem za pohranu energije i zbog čega se koriste u mobitelima, prijenosnim računalima i digitalnim kamerama su mala masa, velika gustoća energije, održavanje kapaciteta i dugi vijek. Učinkovitost rada litij-ionskih članaka ovisi o fizikalnim i kemijskim svojstvima elektrodnih materijala te o sintezi istih. Također ovisi i o interakcijama na međupovršini elektroda-elektrolit. U počecima razvoja litij-ionskih članaka problem su uzrokovale velika kemijska reaktivnost litija kao i sklonost litija za taloženjem na

negativnoj elektrodi pri čemu nastaju dendriti zbog kojih može doći do kratkog spoja. Ti su problemi riješeni interkalacijom litija u materijale unutar kojih se nalaze slabe intermolekulske veze, kao što je grafit, a da pri tome ne dolazi do promjene kristalne strukture. Time je osmišljena interkalacijska litijeva elektroda koja je nešto niže gustoće energije nego čisti litij, ali je zato manje reaktivna. Koncept za izradu litij-ionskog članka, koristeći anode i katode od različitih interkalacijskih spojeva, osmislio je Armand 1970-ih, a Lazzari i Scrosati demonstrirali su ga 1980-ih. [10] Litij-ionski članak dobio je naziv *rocking chair battery* zbog kretanja litijevih iona prilikom pražnjenja i punjenja. Taj koncept izrade postao je komercijaliziran tek 1991. u Sony korporaciji. Kako bi se postigla što bolja izvedba litij-ionskih članaka potrebna su stalna istraživanja u razvoju novih materijala koji će se koristiti kao anoda, katoda i elektrolit. Materijali koji se istražuju u ulozi anode su metalni litij, razne varijacije ugljika, materijali temeljeni na siliciju, kositar i titanij. Glavni katodni materijali uključuju slojevite litijeve okside prijelaznih metala LiMO_2 ($M = \text{V, Cr, Mn, Fe, Co, N}$), LiFePO_4 , V_2O_5 , FeS_2 , spojeve temeljene na fluoru i poli-anionske spojeve (elektronski vodljivi polimeri). Litij-ionski članci sigurni su za upotrebu i velikog su kapaciteta, ali realizacija elektrodnih materijala koji će pružiti optimalan rad članka još uvijek je u razvoju kao i pronalazak jednostavnog načina sinteze istih. [10]

2.2.1 Princip rada litij-ionskog galvanskog članka

Litij-ionski članak sastoji se uglavnom od četiri komponente: negativne elektrode (anoda), pozitivne elektrode (katoda), separatora s mikroskopskim porama koji omogućava protok iona, ali ne i elektrona te vodljivog elektrolita koji omogućava protok iona i elektrona. Elektrolit tipično nije vodena otopina već se sastoji od litijeve soli otopljene u organskom otapalu čime se omogućuje transport litijevih iona. Struktura i svojstva anodnih i katodnih materijala uvjetuju cjelokupni rad članka dok odabir elektrolita i separatora imaju bitan utjecaj na sigurnost članka. Struktura članka koji se sastoji od LiCoO_2 u ulozi katode i slojevitog ugljika koji je u ulozi anode, prikazana je na slici 2.3. Dvije kemijske reakcije izmjenjuju se tijekom procesa punjenja i pražnjenja. Tijekom punjenja litijevi ioni (Li^+) putuju od katode (LiCoO_2) kroz elektrolit prema anodi gdje dolazi do njihove interkalacije u slojevitu grafitnu strukturu dok vanjski izvor struje pokreće elektrone u istome smjeru (prema anodi). Pražnjenje je zapravo spontani tijek reakcije koji se odvija između dvije elektrode, Li^+ ioni spontano putuju od anode prema katodi kroz elektrolit kao i elektroni kroz vanjski strujni krug pri čemu nastali tok elektrona može napajati određeni uređaj. Dakle, pretvorba kemijske energije u električnu događa se reverzibilno. [10]



Slika 2.3 Shema rada litij-ionskog članka s LiC_6 kao anodom i LiCoO_2 kao katodom, a) proces punjenja b) proces pražnjenja [10]

2.3 Litijev titanat (LTO)

Dobra ciklička stabilnost, sposobnost punjenja i sigurnost s konvencionalnim i nisko-temperaturnim elektrolitima su glavne karakteristike koje LTO čine obećavajućim anodnim materijalom i osiguravaju mu drugo mjesto na tržištu, odmah nakon tradicionalnog grafita koji se koristi kao anodni materijal. Uz pozitivne karakteristike prisutne su i negativne kao što su mali kapacitet i nastanak plinova koji ograničavaju široku primjenu LTO anode. Prema dosadašnjim istraživanjima, postoje moguće strategije kojima će se proširiti primjena LTO kao što su heterogena kontrola faza, obrada površine i prekomjerna litijacija. [11]

2.3.1 Usporedba LTO s grafitnom anodom

Litij-ionski galvanski članci izazivaju puno pažnje u akademskoj zajednici i industriji zbog posjedovanja interkalacijskog mehanizma kojim se energija pohranjuje. Jedan od ciljeva industrije je koristiti litij-ionske baterije kao izvor energije u hibridnim električnim vozilima, električnim vozilima i plug-in električnim vozilima. Nažalost, postoji nekoliko prepreka masovnoj primjeni litij-ionske baterije kao izvora energije u automobilske industriji kao što su visoka cijena, nedovoljna trajnost ciklusa, loše sigurnosne karakteristike i slabija izvedba pri niskim temperaturama ($< -20\text{ }^\circ\text{C}$). Potrebni su litij-ionski članci s velikom snagom i gustoćom energije kako bi se zadovoljile potrebe u ovom ključnom aspektu današnjeg vremena.

Tradicionalni litij-ionski članak koristi grafit kao anodni materijal uz neku od katoda: LiCoO_2 , LiNiO_2 i LiMn_2O_4 . Uz to se kao elektrolit koristi litijeva sol otopljena u organskom otapalu. Ugljik u obliku grafita je najčešće korišteni anodni materijal pri čemu se elektrokemijski mehanizam temelji na interkalaciji i deinterkalaciji Li^+ iona u slojevitu grafitnu strukturu. Velika prednost korištenja grafitne anode u kombinaciji s odgovarajućom katodom jest velika gustoća energije što bi značilo da je moguće pohraniti veliku količinu energije u maloj masi članka. [2] Mogućnost ostvarivanja velike gustoće energije korištenjem grafitne elektrode je posljedica niskog interkalacijskog potencijala ($\sim 0,1$ V prema Li/Li^+) što osigurava visoki radni napon kao i veliku gustoću energije članka. Gustoća energije članka ovisi o razlici elektrodnih potencijala anode i katode. [12] Sawai et.al. (1994.) u svom radu objašnjavaju kako se pri počecima ispitivanja materijala, koji bi zamijenio elektrodu od čistog Li, tražio materijal koji će imati slični radni napon kao litijeva elektroda i malu polarizaciju. Materijal bi stoga trebao imati potencijal 0-1 V veći od litijeve elektrode. Uz ove zahtjeve koji se odnose na gustoću energije, materijal bi trebao biti dimenzijski stabilan (nema raspada materijala), morfološki nepromijenjen i bez podložnosti rastu dendrita. [13] Tako niski interkalacijski potencijal grafita donosi i neke negativne karakteristike anodnog materijala kao što su podložnost nastajanju dendrita koji vode prema kratkom spoju i nastajanje SEI (*solid electrolyte interphase*) sloja. [12] Do nastajanja čvrstog pasivirajućeg SEI sloja na površini grafitne anode dolazi tijekom prvih nekoliko ciklusa punjenja i pražnjenja. Nastajanje SEI sloja je bitno za rad grafitne anode jer sprječava daljnju redukciju elektrolita no dovodi do nepovratnog gubitka kapaciteta tijekom prvih ciklusa i otežava prolazak Li^+ iona što je ključno za rad litij-ionskog članka. Grafit je kao anodni materijal podložan širenju i skupljanju tijekom punjenja i pražnjenja (promjena volumena $\sim 12\%$) što dovodi do odvajanja aktivnog materijala od metala koji služi za provođenje struje. Time se povećava vjerojatnost nastanka kratkog spoja kao i smanjenja kapaciteta članka. Rad se litij-ionskog članka s grafitnom anodom dodatno pogoršava pri niskim i visokim radnim temperaturama. [11,2] Kako bi se riješili nedostaci vezani uz grafitnu anodu bilo je potrebno pronaći materijal koji će imati veći interkalacijski potencijal od grafita, a LTO zadovoljava taj preduvjet. LTO se smatra materijalom bez deformacija (*zero-strain material*) jer dolazi do vrlo male promjene volumena kristalne rešetke tijekom interkalacije i deinterkalacije Li^+ iona. Događa se vrlo mala promjena u vrijednosti parametra kristalne rešetke, od vrijednosti $8,3595 \text{ \AA}$ do $8,3538 \text{ \AA}$ što rezultira promjenom volumena od približno $0,2\%$. Li^+ ioni imaju jednaku veličinu kao i mjesta koja zauzimaju u kristalnoj rešetki LTO pa se iz tog razloga kristalna rešetka ne mora pretjerano skupljati ili širiti tijekom procesa ulaska i izlaska Li^+ iona (maloj promjeni volumena pridonosi mala promjena ionskog radijusa titanija).

Ova svojstva pridonose održavanju strukturne stabilnosti $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ s minimalnim zamorom čestica tijekom procesa punjenja i pražnjenja što rezultira velikim brojem ciklusa i dobrom brzinom punjenja u usporedbi s tradicionalnim litij-ionskim člancima. [2] Također se pokazalo da LTO pokazuje veću stabilnost pri visokim temperaturama u odnosu na grafitnu anodu. LTO anoda radi pri većem interkalacijskom naponu od grafitne elektrode (~ 1.55 V prema Li/Li^+) zbog čega je preveniran nastanak dendrita tijekom rada članka. U početku se istraživanja LTO kao anodnog materijala smatralo da će se izbjeći stvaranja SEI sloja (*solid electrolyte interphase*) na anodnom materijalu, ali rezultati su pokazali drugačije. [12]

2.3.2 SEI sloj

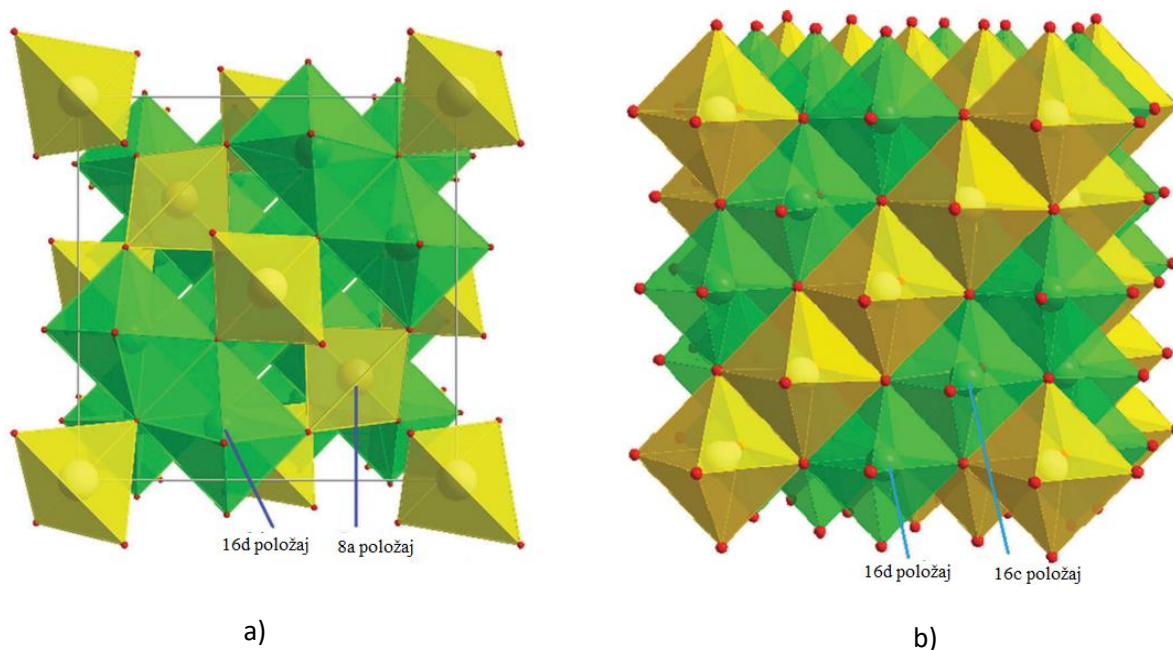
Interakcija LTO anode s elektrolitom je nešto drugačije vrste u odnosu na grafitnu anodu. Kod grafita kao anode uočava se nastajanje SEI sloja dok kod LTO anode to nije uvijek slučaj. Vrijednost potencijala LTO anode u odnosu na Li/Li^+ iznosi 1,55 V i ta vrijednost potencijala veća je od redukcijskih potencijala većine elektrolita. Zbog toga kod LTO anode ne nastaje stabilan SEI sloj već nastaje nešto što je nalik SEI sloju. Izloženi dio LTO elektrode je glavno mjesto za nastajanje plinova u baterijama temeljenih na LTO. Na površini se nalaze aktivni ioni kao što su Li^+ , O^{2-} i Ti^{4+} na kristalnoj ravnini 111 i oni kataliziraju reakciju nastajanja CO_2 . [12] Još jedan način nastajanja CO_2 jest pojava nastajanja elektronskih šupljina na površini LTO koja je bogata kisikom (pomoću elektronskih šupljina dolazi do izmjene elektrona s elektrolitima). Određena energetska stanja površine mogu kontrolirati reakcije dehidrogenacije i dekarbonizacije pri čemu nastaju H_2 i CO . Takvu reaktivnu površinu LTO elektrode potrebno je zaštititi i tu ulogu imaju upravo slojevi koji su nalik SEI sloju. Ti se slojevi mogu sastojati od više naslaga i na taj način mogu postići stabilnost SEI sloja. U nekim situacijama naslage koje čine površinski sloj LTO anode sastoje se od čestica koje su sastavni dio katode. [12] Gauthier et.al. (2020.) proveli su usporedbu članaka sastavljenih od LTO anode s dvije različite katode: LTO/LMO (*Lithium Manganese Oxide*) i LTO/NMC (*Lithium-Nickel-Manganese-Cobalt-Oxide*). [14] U obje kombinacije elektroda, anorganski dio SEI sloja nalazio se na samoj površini elektrode dok se organski dio nalazio dublje unutar SEI sloja. SEI slojevi se nisu previše razlikovali po sastavu već morfološki. SEI sloj nastao kod ćelije LTO/LMO bio je deblji i sadržavao je male količine spojeva mangana koji su nastali otapanjem katode LMO i koju su dospjeli na anodu migracijom prilikom cikličkih procesa punjenja i pražnjenja. Na katodi je uočena prisutnost titanija u tragovima koji je nastao otapanjem LTO elektrode. Tanki sloj koji je uočen na pozitivnoj elektrodi ima vrlo maleni utjecaj na elektrokemijsko ponašanje ćelije, ali je dokaz međudjelovanja elektroda. [14] Zaključuje se da se mehanizmi nastajanja SEI sloja kod LTO anode razlikuju od onih kod grafitne anode i da u slučaju LTO obje elektrode

mogu sudjelovati u nastajanju sloja. SEI sloj ima zaštitnu ulogu vrlo reaktivne LTO elektrode i ključ je prevencije u nastajanju plinova na površini iste. Nastajanje plinova predstavlja sigurnosni problem prilikom primjene članaka temeljenih na LTO elektrodi. Ovisno o interakciji elektrode i elektrolita, ponekad je rješenje nanijeti film sintetiziran umjetnim putem koji će potpomoći nastajanju SEI sloja. [12]

2.3.3 Kristalna struktura LTO

Kristalna rešetka LTO sadrži spinelnu strukturu s $Fd\bar{3}m$ prostornom grupom i kubičnom simetrijom. Litijevi ioni zauzimaju tetraedarske 8a položaje i 1/6 oktaedarskih 16d položaja. Ostatak oktaedarskih položaja zauzimaju četverovalentni Ti^{4+} ioni iz čega proizlazi da je omjer litijevih i titanijevih iona 1:5. Ioni kisika zauzimaju 32e položaje. Spinelna struktura LTO može se prikazati kao $Li_{(8a)}[Li_{1/3}Ti_{5/3}]_{(16d)}O_{4(32e)}$ u prostornom zapisu. Oktaedarski 16c i tetraedarski 8b i 48f položaji su prazni što je pogodno za interkalaciju i deinterkalaciju Li^+ iona. Nakon interkalacije litijevih iona spinelna struktura $Li_4Ti_5O_{12}$ (spinel-LTO) prelazi u strukturu „kamene soli“ (rock-salt-LTO) $Li_7Ti_5O_{12}$, strukture su prikazane na slici 2.4. [15] Tijekom uglavljanja litijevih iona u spinelnu strukturu $Li_4Ti_5O_{12}$, već prisutni litijevi ioni pomiču se s položaja 8a na položaj 16c. [2] Kada započne faza pražnjenja, dolazi do pomaka 3 litijeva iona s položaja 8a na položaj 16c, a 3 litijeva atoma koja se interkaliraju putuju prema položaju 16c preko položaja 8a. Tijekom punjenja litijevi atomi se ekstrahiraju s 16c položaja preko 8a položaja dok drugi litijevi atomi dolaze s položaja 16c na položaj 8a. Istovremeno se događa redoks reakcija unutar oktaedarski koordiniranog okvira Ti^{4+}/Ti^{3+} što omogućuje prijelaz iz spinelne strukture $Li_4Ti_5O_{12}$ u strukturu kamene soli $Li_7Ti_5O_{12}$ što se može prikazati prostornim zapisom kao: $Li_{(8a)}[Li_{1/3}Ti_{5/3}]_{(16d)}O_{4(32e)} \longrightarrow Li_{2(16c)}[Li_{1/3}Ti_{5/3}]_{(16d)}O_{4(32e)}$. [15] Ohzuku et.al. (1994.) su objavili rezultate procesa punjenja i pražnjenja za LTO kao anodni materijal pri čemu su dobili konstantan potencijal na otprilike 1,55 V što odgovara faznoj promjeni iz spinelne strukture u strukturu kamene soli. [16] Bez obzira na strukturnu promjenu koja se događa, volumen se kristalne rešetke mijenja za 0,2% - 0,3% što ih čini dobrim izborom za anodni materijal kod litij-ionskog članka. Tri Ti^{4+} reducirana su u Ti^{3+} tijekom promjene strukture LTO što je prikazano jednadžbom:





Slika 2.4. a) SPINEL-*LTO* b) Kamena sol-*LTO*; žuti tetraedri predstavljaju litij, zeleni oktaedri predstavljaju „pomaknuti“ litij i titanij, crvene sfere predstavljaju kisik [15]

Tijekom pražnjenja, površina čestice se transformira iz spinelne strukture u strukturu kamene soli. Površinski sloj sa strukturom kamene soli postaje sve deblji povećanjem dubine umetanja litija dok se istovremeno jezgra sa spinelnom strukturom smanjuje. Na kraju procesa pražnjenja, cijela čestica transformira se u strukturu kamene soli. Isto tako se obratan proces događa tijekom procesa punjenja. Mnoga istraživanja pokazala su da jedinična ćelija *LTO* spinelne anode može smjestiti do tri litijeva iona pri potencijalu od 1,55 V pri čemu se reduciraju tri Ti^{4+} od 5 što daje teorijski kapacitet ćelije 175 mA h g^{-1} . S druge strane, neka istraživanja pokazuju da *LTO* spinelna anoda može dati veći kapacitet 293 - 296 mA h g^{-1} koji se temelji na redukciji svi titanijevih iona pri čemu bi se raspon vrijednosti potencijala pražnjenja proširio do 0 V. [15] Kapacitet je dakle ograničen, u rasponu napona 2,5 – 0,01 V, brojem četverovalentnih titanijevih iona, a ne brojem oktaedarskih ili tetraedarskih mjesta u spinel-strukturi za smještaj litijevih iona. Taj raspon napona daje kapacitet od 293 mA h g^{-1} . [17]

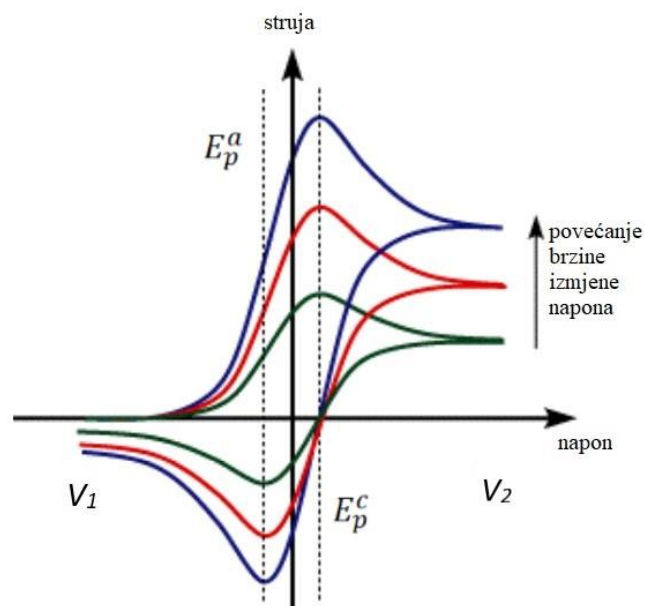
2.3.4 Svojstva LTO

LTO ima mnogo pozitivnih i poželjnih karakteristika koje bi trebao imati u ulozi anode. Uz dobru reverzibilnost izmjene litijevih iona tijekom rada cikličkih procesa punjenja i pražnjenja bez značajne promjene volumena, održava i konstantan potencijal prema Li/Li⁺. Negativne strane LTO anode su loša električna vodljivost ($< 10^{-13}$ S cm⁻¹ pri sobnoj temperaturi) što rezultira malom vrijednosti specifičnog kapaciteta i slabijom izvedbom tijekom većih brzina rada. Vrijednost specifičnog kapaciteta je 150-160 mA h g⁻¹ što je manje u usporedbi s 350 mA h g⁻¹ kod grafitne anode. Nekoliko je efektivnih načina istraženo kako bi se poboljšala električna vodljivost LTO. Neke od metoda su sinteza nanostrukturiranih LTO materijala i dopiranje materijala s metalnim ili nemetalnim ionima na dostupne položaje u strukturi. Također mogu se koristiti neki vodljivi materijali za modifikaciju površine kako bi se poboljšala električna vodljivost. [15]

2.4 Elektrokemijske metode ispitivanja

2.4.1 Ciklička voltometrija

Ciklička voltometrija (CV) je elektrokemijska tehnika koja služi za istraživanje oksidacijskih i redukcijskih procesa molekulskih vrsta. Pomoću CV se prati odziv struje s obzirom na aplicirani potencijal i kao rezultat dobiva se voltamogram. [18] Napon se mijenja određenom brzinom od vrijednosti potencijala V_1 sve do vrijednosti potencijala V_2 nakon čega se ponovo vrijednost potencijala vraća na V_1 . Na slici 2.5. prikazan je tipičan voltamogram za jednoelektronsku reverzibilnu reakciju.



Slika 2.5. Tipičan izgled voltamograma za jedoelektronsku reverzibilnu reakciju [19]

Na slici 2.5. se može uočiti da povećanjem brzine napona raste i odziv struje ali strujni maksimumi ostaju kod reverzibilnih reakcija na istom potencijalu. Takav izgled krivulje objašnjava se debljinom difuzijskog sloja. Difuzijski sloj će se više proširiti pri manjim brzinama izmjene napona i to je razlog manjeg toka reaktanta prema površini elektrode i posljedično manje struje. Također pojavljivanje maksimuma struje na istom potencijalu ukazuje na brzu kinetiku prijenosa elektrona odnosno na reverzibilnost reakcije. Ako je reakcija redukcije kemijski i elektrokemijski reverzibilna, tada će razlika anodnog i katodnog vrha na voltamogramu tzv. razdvojenost vrhova (ΔE_p) iznositi 59 mV pri 25 °C. Ta razlika potencijala dobivena je iz Nernstove jednadžbe:

$$E = E^\circ + 2,3026 \frac{RT}{nF} \log \frac{(Ox)}{(Red)} \quad (1)$$

Kemijska reverzibilnost odnosi se na stabilnost analita nakon redukcije odnosno na to može li se analit ponovo reoksidirati. Elektrokemijska reverzibilnost odnosi na kinetiku prijenosa elektrona između elektrode i analita i s obzirom na to reakcija može biti reverzibilna ili ireverzibilna. Ako postoji niska energijska barijera za prijenos elektrona, Nernstov se ravnotežni uvjet uspostavlja odmah nakon bilo kakve promjene u primijenjenom potencijalu. S druge strane ako postoji visoka barijera, tada su reakcije prijenosa elektrona usporene i potrebni su negativniji (pozitivniji) potencijali kako bi se opazile reakcije redukcije (oksidacije), a to dovodi do veće vrijednosti razdvojenosti vrhova (ΔE_p). [19]

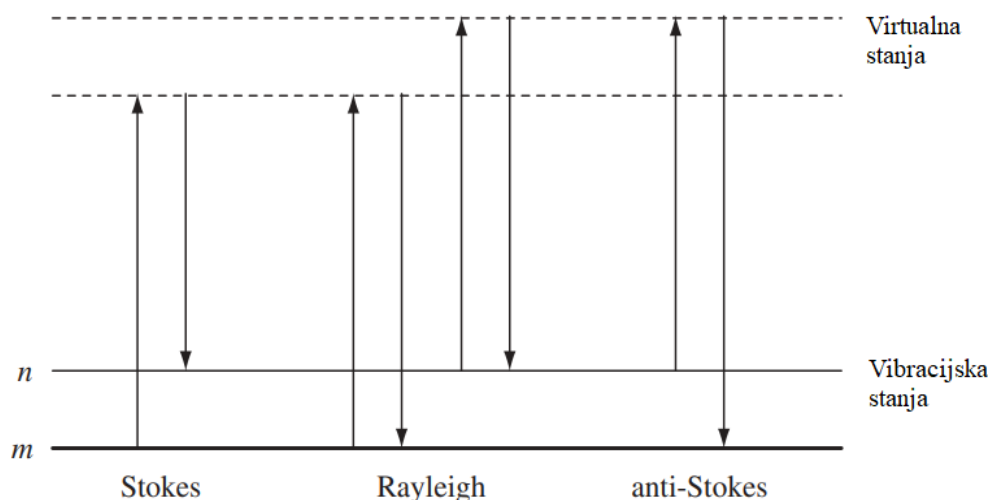
2.4.2 Kronopotenciometrija

Kronopotenciometrija je galvanostatska metoda u kojoj se struja na radnoj elektrodi održava konstantnom pri čemu se potencijal i struja radne elektrode bilježe kao funkcija vremena. Ova metoda koristi se za proučavanje mehanizma i kinetike kemijskih reakcija kao i za proučavanje baterija i elektrodepozicije. Prilikom provođenja ove metode, struja se održava konstantnom između radne i protuelektrode, a potencijal se mjeri na radnoj elektrodi u odnosu na referentnu. [20] Kada se provode galvanostatski ciklusi punjenja/praznjenja, umjesto izraza jakosti struje za pojedini ciklus koristi se C-stopa (*C-rate*). C-stopa je mjera za brzinu kojom se baterija potpuno napuni ili isprazni s obzirom na njezin nazivni kapacitet. Na primjer, ako je C-stopa jednaka 1C to bi značilo da će se struja punjenja ili praznjenja isporučiti u trajanju od 1h. [21]

2.5 Ramanova spektroskopija

Nakon interakcije elektromagnetskog zračenja s materijom fotoni mogu biti apsorbirani, raspršeni ili mogu samo proći kroz materiju bez interakcije. Ako energija fotona odgovara energetskej razlici između osnovnog i pobuđenog vibracijskog stanja molekule, tada dolazi do apsorpcije fotona čime molekula prelazi u pobuđeno stanje. Infracrvena (IR) spektroskopija zasniva se na mjerenju razlike upadnog i izlaznog zračenja i upravo ta razlika odgovara vibracijskom stanju molekule. Blisko IR zračenje (NIR) je u rasponu valne duljine 0,7–1,4 μm , kratkovalno IR područje 1,4 – 3 μm dok veće valne duljine 3 - 1000 μm pripadaju srednjem, dugovalnom i dalekom infracrvenom području. IR spektroskopija korelira se sa čvrstoćama veza i masama dijelova molekula koje vibriraju. Komplementarno IR spektroskopiji, pomoću Ramanove spektroskopije također možemo proučavati vibracije molekula čvrstih tvari, tekućine ili plina. Za pobuđivanje molekula koriste se laseri s tipičnim valnim duljinama 400 – 800 nm dok detektor bilježi neelastično raspršenje. Ramanova aktivnost ovisi o polarizabilnosti veza unutar molekule odnosno o tome koliko je lako pomaknuti elektrone na drugo mjesto pri čemu se stvara privremeni dipol. Pojednostavljeno, efekt raspršenja objašnjava se oslobađanjem energije iz nestabilnog kratkoživućeg kompleksa koji nastaje međudjelovanjem svjetlosti i molekule. Do nastanka nestabilnog kompleksa dolazi međudjelovanjem svjetlosnog vala, koji se može nazvati velikim oscilirajućim dipolom, s elektronskim oblakom molekule pri čemu je veličina molekule otprilike 0,3 - 0,4 nm. Prilikom te interakcije dolazi do polarizacije elektronskog oblaka molekule, odnosno do odlaska elektrona na viši energetski nivo. Taj se nastali kratkoživući kompleks može nazvati i virtualnim iz razloga što se jezgra ne stigne u tako kratkom vremenu prilagoditi novom elektronskom uređenju pa stoga ni ne postoji elektronsko

stanje kojim bi se moglo opisati novonastalo elektronsko uređenje. Iz razloga nestabilnosti kompleksa, gotovo odmah dolazi do otpuštanja energije i do nastanka raspršene svjetlosti. [22]



Slika 2.6. Energetski dijagram koji prikazuje Rayleighovo i Ramanovo raspršenje. Stanje m je najniže vibracijsko stanje dok je n energetski više vibracijsko stanje. U slučaju Rayleighovog raspršenja (elastično raspršenje) energija ostaje ista što se može uočiti po strelicama koje odlaze i dolaze s iste pozicije. Ramanovo raspršenje je neelastično stoga raspršena svjetlost ima višu ili nižu energiju (frekvenciju) od upadne svjetlosti. Razlika u energijama predstavlja vibracijsko stanje molekule. [22]

Postoji dvije vrste raspršenja svjetlosti (Slika 2.6). Prva je Rayleighovo raspršenje koje je najintenzivniji oblik raspršenja jer se većina fotona raspršuje tim procesom. Rayleighovo raspršenje ne uključuje nikakvu promjenu energetskog stanja niti pomak jezgre. Druga vrsta raspršenja je Ramanovo raspršenje koje je mnogo manje učestalo i uključuje samo 10^6 - 10^8 fotona. Ramanovo raspršenje se odvija tijekom interakcije elektrona i svjetlosti pri čemu dolazi do pomaka jezgre i posljedično do pomaka energetskog stanja prema višem ili nižem energetskom nivou. Smjer pomaka energetskog stanja (prema višem ili nižem nivou) ovisi o tome u kakvom je energetskom stanju molekula na početku procesa. Ako se molekula nalazi u osnovnom stanju tada dolazi do pomaka prema višem energetskom stanju (Stokesovo raspršenje), a ako se nalazi u pobuđenom vibracijskom stanju tada dolazi do pomaka prema nižem energetskom stanju (anti-Stokesovo raspršenje) Zbog veće vjerojatnosti raspršenja u Ramanovoj spektroskopiji najčešće promatramo Stokesovo raspršenje. [22]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1 Cilj eksperimenta

Cilj eksperimentalnog dijela bio je pripremiti anodni materijal LTO. Pripravljene anodne materijale ispitane su elektrokemijskim metodama cikličke voltametrije i kronopotencijometrije te je okarakteriziran Ramanovom spektroskopijom.

3.2 Materijali

Tablica 3.1 Specifikacije kemikalija

Naziv	Molekulska Formula	Proizvođač
Litijev titanat	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	TMAX, Kina
Poliviniliden fluorid	$-(\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2)_n-$	ARKEMA, Francuska
Acetilensko crnilo (<i>CarbonBlack, CB</i>)	C	IMERYS, Švicarska
N-metil-2-pirolidon	$\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$	ChemSolute, Nizozemska
Litijev heksafluorofosfat (1 M otopina u EC/DEC=1:1)	LiPF_6	Sigma-Aldrich, SAD
Separator od staklaste vune		EC Cell, Njemačka

3.3 Aparatura

Tablica 3.2 Korištena aparatura za pripravu i ispitivanje anodnog materijala LTO

Naziv	Proizvođač
Analitička vaga ABS-N	Kern, Njemačka
Magnetska miješalica MSH-20D	WITEG, Njemačka
Uređaj za nanošenje filmova Doctor Blade	Gelon Lib, Kina
Vakumski sušionik EV-50	Raypa, Španjolska
GloveBox	Vigor, Kina
Ćelija za elektrokemijska ispitivanja ECC-Ref	EL-Cell, Njemačka
Potencijostat SP-150	Biologic, Francuska
Ramanov spektrometar InVia	Renishaw

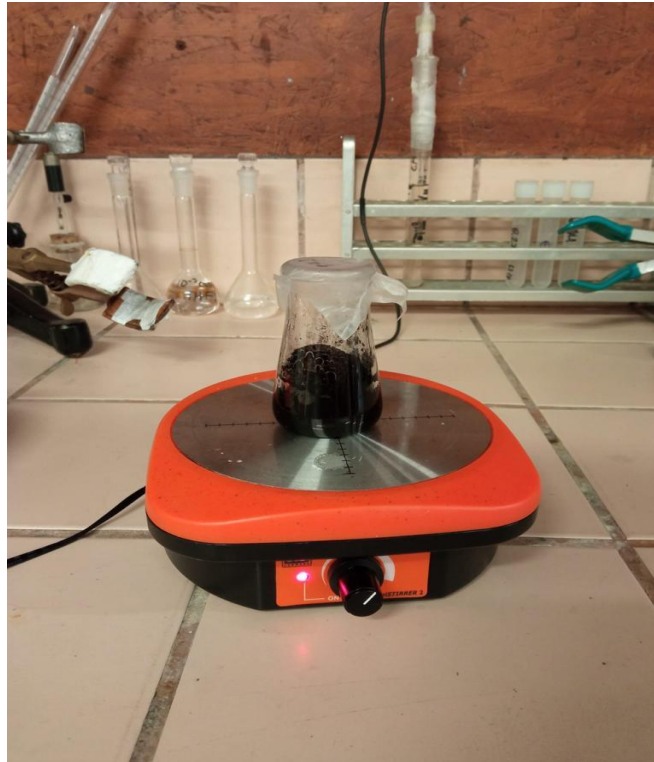
3.4 Priprema anode

Pasta je za pripravu anodnog aktivnog materijala pripravljena miješanjem LTO, PVDF-a, acetilenskog crnila i N-metil-2-pirolidona. Prvotno su pomiješani LTO kao aktivni interkalacijski materijal, PVDF u ulozi veziva i acetilensko crnilo (vodljivi aditiv). Kemikalije su pomiješane u omjeru 8:1:1. Potrebne mase pojedinih komponenata izvagane su analitičkom vagom ABS-N (Kern, Njemačka). Mase korištenih komponenata kao i maseni udjeli navedeni su u tablici 3.3.

Tablica 3.3 Mase korištenih kemikalija

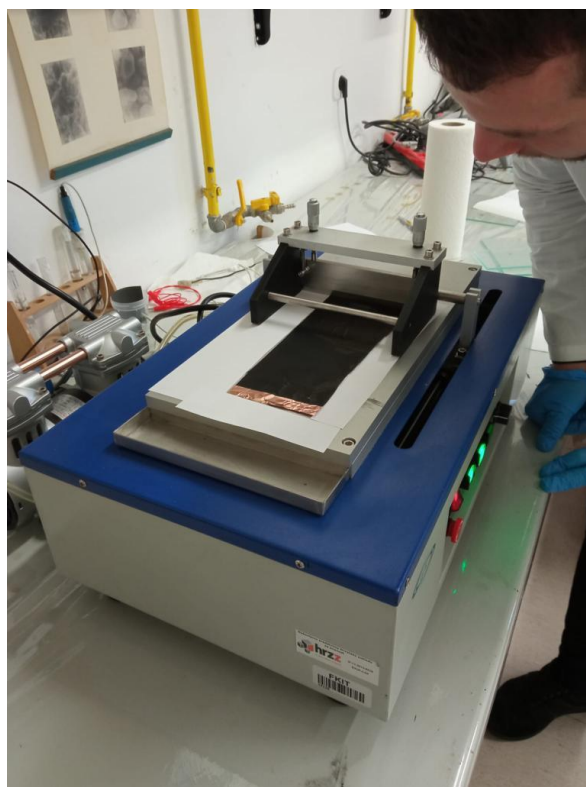
Naziv	Molekulska formula	Masa [g]	Maseni udio, %
Litijev titanat	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	1,6	80
Poliviniliden fluorid	$-(\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2)_n-$	0,2	10
Acetilensko crnilo	C	0,2	10

Zatim je bilo potrebno otopiti praškaste komponente u otapalu N-metil-2-pirolidonu za što je dodano 6 ml otapala. Kako bi se pripravila pasta, dobivena smjesa homogenizirala se na magnetskoj miješalici MSH-20D (WITEG, Njemačka) u trajanju od 5 h. Postupak pripreve paste prikazan je na slici 3.1.



Slika 3.1 Prikaz procesa dobivanja paste anodnog materijala LTO na magnetskoj miješalici

Nakon što je dobivena smjesa u obliku paste, pomoću uređaja za nanošenje tankih filmova (slika 3.2) Doctor Blade (Gelon Lib, Kina) pasta je nanescena u tankom sloju od 100 μm na bakrenu foliju debljine 8 μm koja služi kao strujni kolektor za anodne materijale jer pokazuje dobru stabilnost pri niskim potencijalima. [23] Tako pripravljeni anodni materijal je nakon toga stavljen u vakumski sušionik na 60 $^{\circ}\text{C}$ (slika 3.3) gdje se sušio 24 h kako bi se uklonilo zaostalo otapalo. Osušeni anodni materijal prikazan je na slici 3.4.



Slika 3.2 Postupak nanošenja pripravljene paste na bakrenu foliju pomoću uređaja Doctor Blade

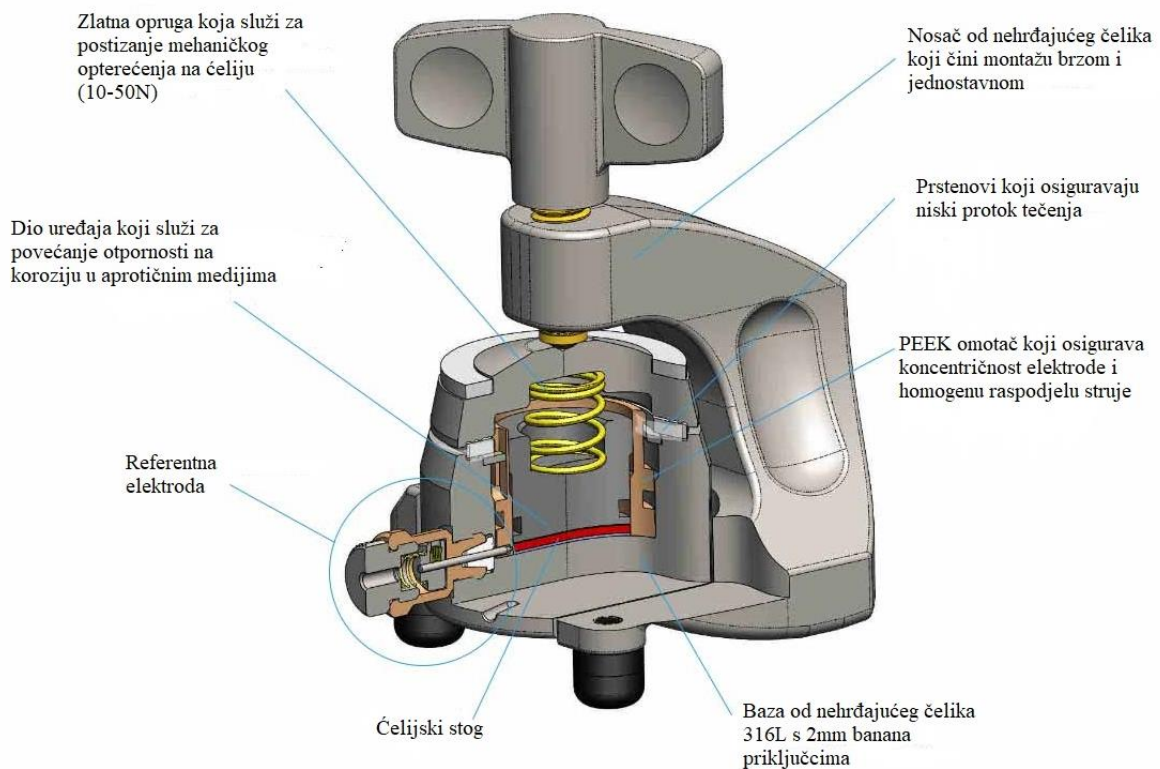


Slika 3.3 Vakumski sušionik EV-50, Raypa Španjolska



Slika 3.4 Dobiveni LTO anodni materijal

Nakon sušenja, elektrodni materijal izrezan je u kružni oblik novčića (*coin cell*) ili dugmeta, promjera 18 mm. Takav oblik elektrode potreban je zbog korištenja ćelije koja je namijenjena isključivo za testiranje tzv. dugmastih baterijskih sustava. Shema korištene ćelije za elektrokemijska ispitivanja pripremljenog anodnog materijala LTO (ECC-Ref, EL-Cell, Njemačka) prikazana je na slici 3.5. Slaganje ćelije provedeno je unutar komore s inertnom argonovom atmosferom - GloveBox (Vigor, Kina). Članak se slagao na način da se radna elektroda postavila na dno ćelije s aktivnim materijalom okrenutim prema gore. Na radnu elektrodu se postavlja separator nakon čega se umeće referentna elektroda. Korišten je separator od staklaste vune (EC Cell, Njemačka) koji je bilo potrebno natopiti elektrolitom za što se koristila 1 M otopina LiPF_6 (litijev heksafluorofosfat) u smjesi otapala etil karbonat/dietil karbonat u omjeru 1:1. Nakon nanošenja nekoliko kapi elektrolita na separator, postavlja se kružna protuelektroda od litija i ćelija se zatvara ostalim sastavnim dijelovima. Nakon sklapanja galvanskog članka, provedena su mjerenja cikličke voltametrije i kronopotencimetrije. Na Institutu Ruđer Bošković provedeno je snimanje Ramanove spektroskopije.



Slika 3.5 Shema ćelije ECC-Ref (EL-Cell, Njemačka) [24]

3.5 Elektrokemijska mjerenja

3.5.1 Ciklička voltometrija

Za dobiveni elektrodni materijal LTO provedeno je snimanje cikličke voltetrije u granicama potencijala od 1 - 2,4 V. Snimljen je jedan ciklus uz brzinu promjene potencijala od 1 mV/s. Snimanje je provedeno korištenjem softwera EC-Lab.

3.5.2 Kronopotenciometrija

Krivulje punjenja/pražnjenja snimljene su u 4 ciklusa za elektrodu LTO. Jakost struje za svaki ciklus prikazana je u tablici 3.4.

Tablica 3.4 Vrijednosti jakosti struje pri svakom ciklusu

ciklus	I [mA]
1	0,1
2	0,5
3	1
4	2

3.5.3 Ramanova spektroskopija

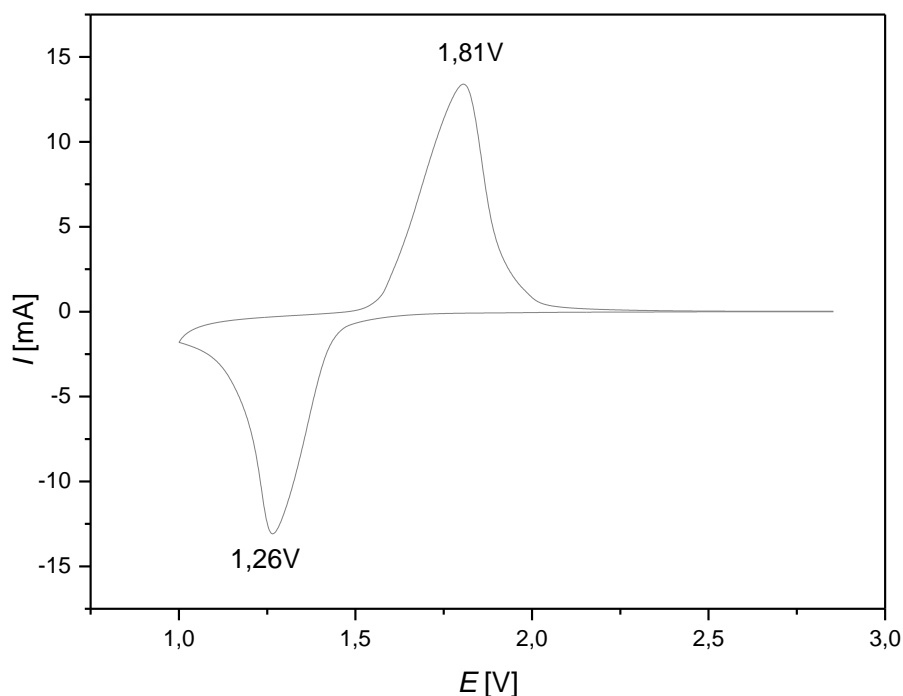
Na Institutu Ruđer Bošković provedeno je snimanje Ramanovih spektara za uzorak LTO prije i poslije procesa pražnjenja te je također snimljena fotografija površine uzorka prije procesa pražnjenja. Za snimanje je korišten Ramanov spektrometar (Renishaw InVia) s laserom valne duljine od 532 nm (zeleni boja) i snagom od 1,655 mW. Za snimanje površine je korišten objektiv s povećanjem od 50x te numeričkom aperturom 0,5.

4. REZULTATI

U ovome su radu, kako je već ranije spomenuto, provedena elektrokemijska mjerenja cikličke voltametrije i kronopotencimetrije za dobiveni anodni LTO materijal uz korištenje litija kao protuelektrode. Također, provedeno je snimanje Ramanovih spektara za uzorak LTO elektrode prije i poslije procesa pražnjenja, odnosno interkalacije litijevih iona.

4.1 Ciklička voltametrija

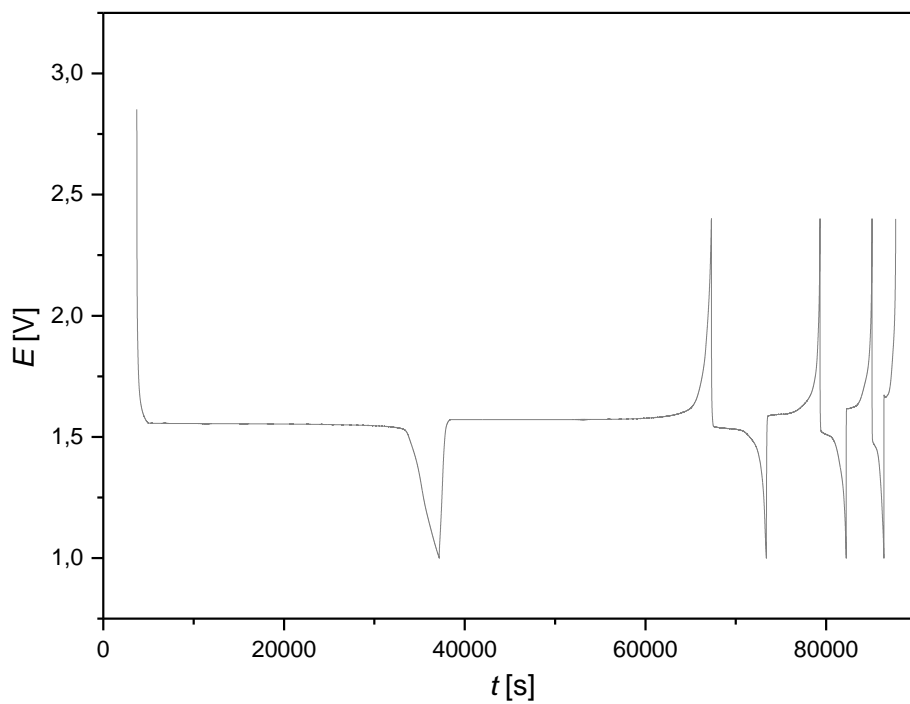
Snimljen je ciklički voltamogram za materijal LTO s brzinom promjene potencijala od 1 mV/s. Mjerenje je počelo od potencijala otvorenog kruga koji je iznosio 2,85 V do 1 V te zatim do potencijala od 2,4 V. Dobiveni voltamogram prikazan je na slici 4.1.



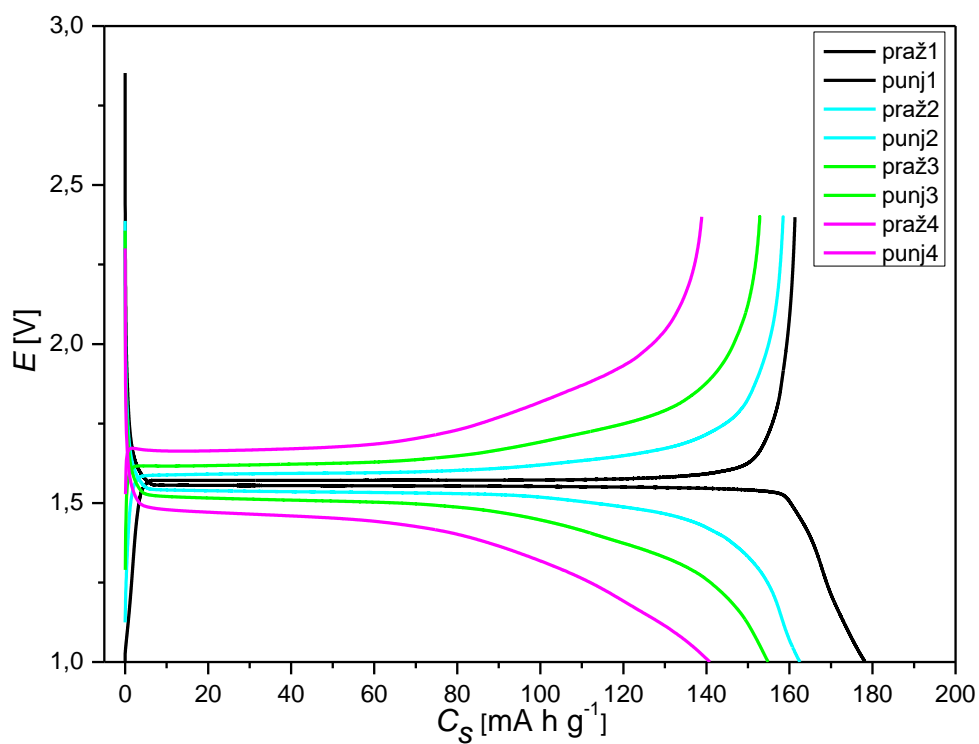
Slika 4.1 Ciklički voltamogram za LTO elektrodu snimljen uz promjenu potencijala od 1 mV/s

4.2 Kronopotencimetrija

Na slici 4.2 prikazana je dobivena ovisnost potencijala o vremenu pri konstantnoj vrijednosti struje u svakom od 4 ciklusa. Također je dobivena ovisnost potencijala o specifičnom kapacitetu (slika 4.3). Primijenjene jakosti struje za pojedine cikluse punjenja/pražnjenja su 0,1, 0,5, 1 i 2 mA kao što je već prikazano u eksperimentalnom dijelu u tablici 3.4.



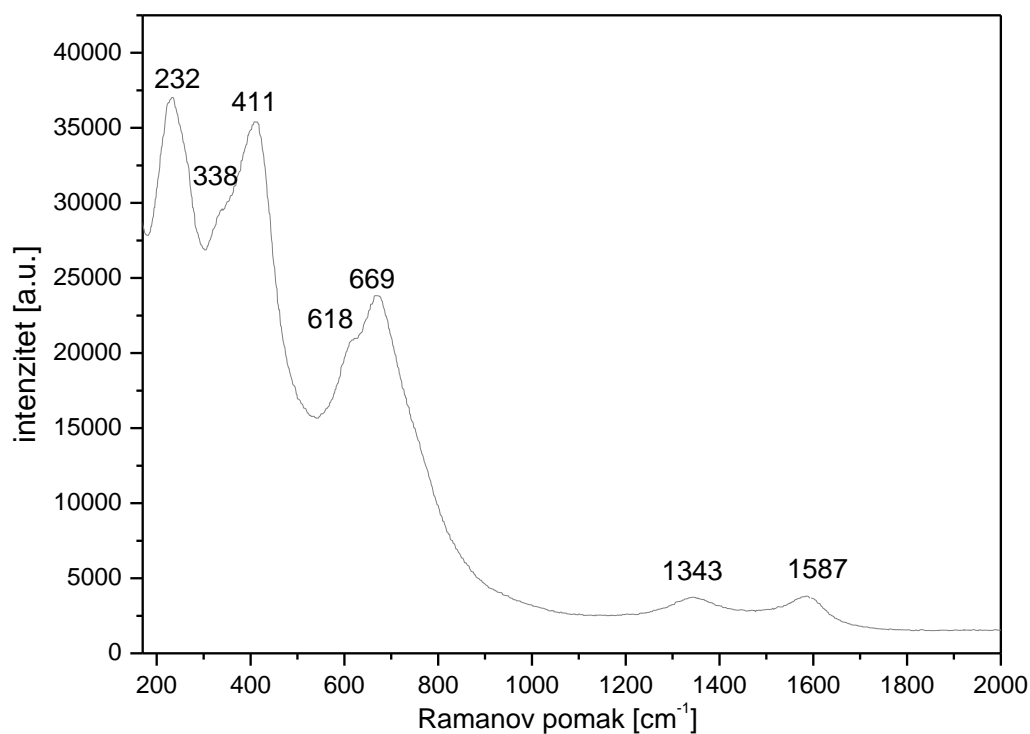
Slika 4.2 Grafički prikaz ovisnosti primjenjenog potencijala o vremenu pri konstantnoj struji



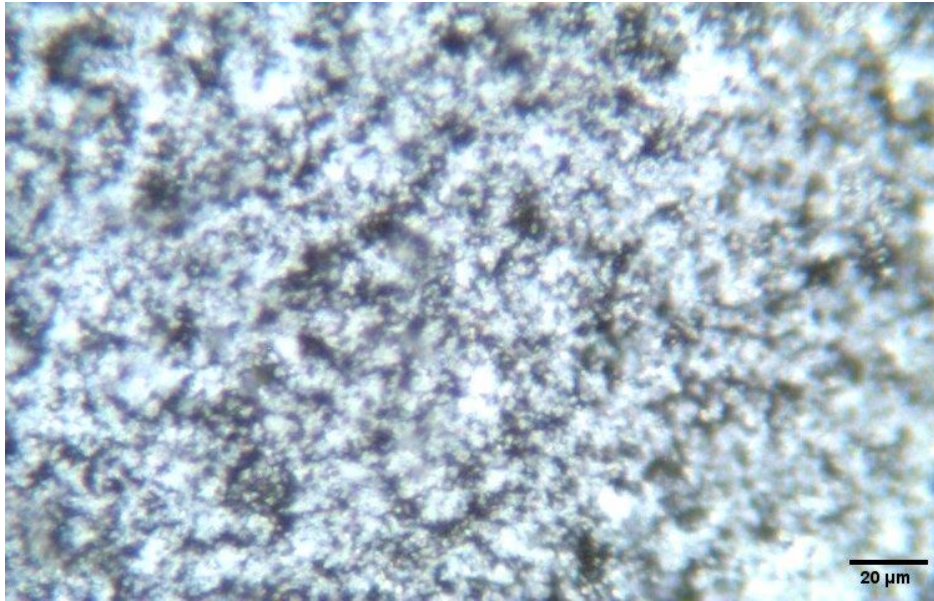
Slika 4.3 Grafički prikaz ovisnosti potencijala o specifičnom kapacitetu

4.3 Ramanova spektroskopija

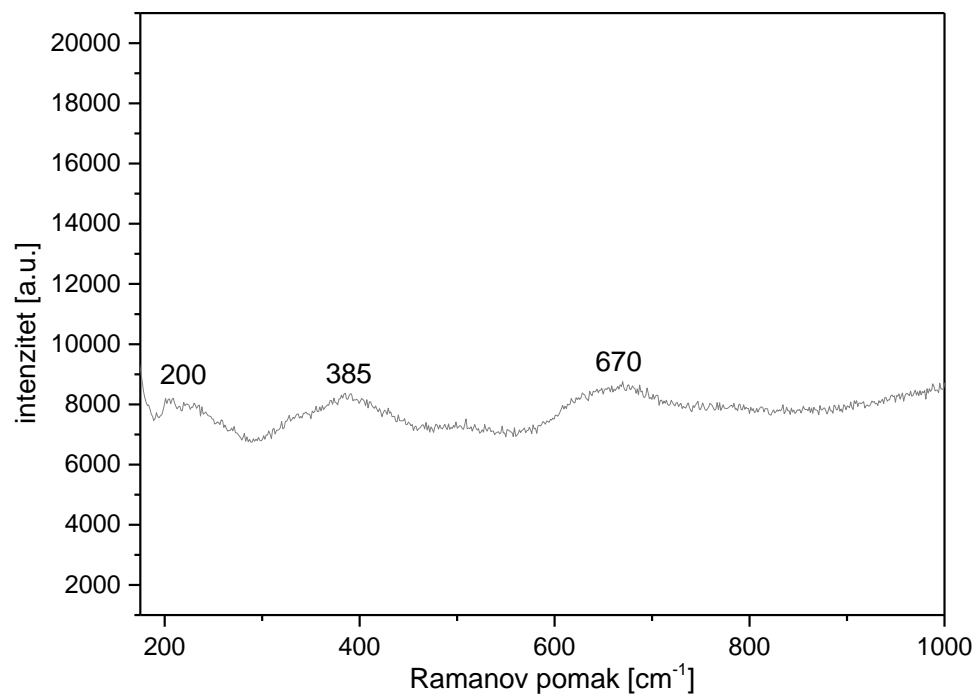
Provedeno je snimanje Ramanovih spektara za uzorak LTO prije i poslije procesa pražnjenja te je također snimljena fotografija površine uzorka prije procesa pražnjenja. Za snimanje je korištena valna duljina lasera od 532 nm sa snagom od 1,655 mW (N.A. 0,5; povećanje 50x).



Slika 4.4 Ramanov spektar snimljen za uzorak LTO prije procesa pražnjenja



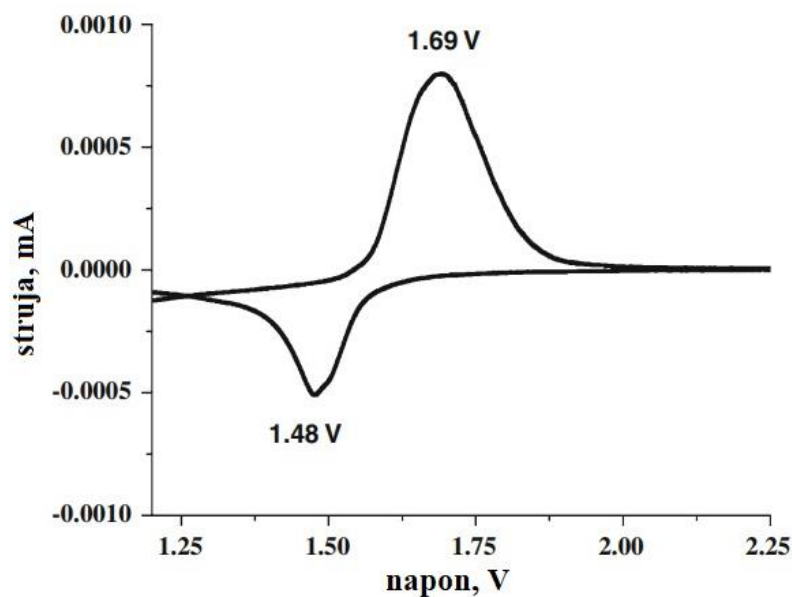
Slika 4.5 Snimljena površina uzorka LTO prije procesa pražnjenja



Slika 4.6 Ramanov spektar snimljen za uzorak LTO nakon procesa pražnjenja

5. RASPRAVA

Nakon provedene elektrokemijske karakterizacije i izloženih rezultata cikličke voltametrije, kronopotencimetrije i Ramanove spektroskopije potrebno je raspraviti iste i usporediti ih s literaturnim podacima. Slika 4.1 prikazuje ciklički voltamogram ćelije sastavljene od LTO kao radne elektrode i čistog litija kao protuelektrode. Snimljen je jedan ciklus cikličke voltametrije s brzinom izmjene potencijala od 1 mV/s. Potencijal se mijenjao od potencijala otvorenog kruga 2,85 V prema potencijalu od 1 V i zatim do potencijala od 2,4 V. U smjeru negativne katodne struje, maksimum krivulje nalazi se na 1,26 V što odgovara procesu pražnjenja u kojem Li^+ ioni interkaliraju u spinelnu strukturu $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. U smjeru pozitivne anodne struje, maksimum krivulje nalazi se na 1,81 V što odgovara procesu punjenja u kojem Li^+ ioni deinterkaliraju iz strukture kamene-soli $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Na dobivenom cikličkom voltamogramu razlika katodnog i anodnog vrha iznosi 0,55 V odnosno 550 mV. Omjer strujnog odziva anodnog i katodnog vrha voltamograma iznosi otprilike jedan što ukazuje na reverzibilnost reakcije [25]. Vrijednost potencijala na polovini između anodnog i katodnog vrha iznosi 1,54 V što je blisko vrijednosti potencijala od 1,55V odnosno potencijalu koji odgovara faznoj promjeni iz spinelne strukture u strukturu kamene soli. Pri toj vrijednosti potencijala dolazi do koegzistencije dviju faza LTO. Sandhya et.al. (2013.) su u svom radu dobili ciklički voltamogram prikazan na slici 5.1 [26] Ćelija za koju je provedeno snimanje cikličke voltametrije sastojala se od LTO kao radne elektrode i čistog litija kao protuelektrode. Snimanje je provedeno s izmjenom potencijala od 0,1 mV/s u granicama potencijala između 1,0 i 3,0 V. Kao što se na slici 5.1 može vidjeti, u smjeru negativne katodne struje, maksimum krivulje nalazi se na 1,48 V, dok se u smjeru pozitivne anodne struje, maksimum krivulje nalazi na 1,69 V. Vrijednost potencijala na polovini između anodnog i katodnog vrha iznosi 1,59 V što je približno vrijednosti potencijala od 1,55 V. [26]



Slika 5.1 Ciklički voltamogram snimljen za LTO elektrodu uz promjenu potencijala od 0,1 mV/s [26]

Krivulje punjenja/pražnjenja snimljene su u 4 ciklusa s jakostima struje od 0,1, 0,5, 1 i 2 mA. Kao rezultat kronopotencijometrije dobivena je grafička ovisnost potencijala o vremenu prikazana na slici 4.2. Provedena su 4 ciklusa punjenja do 2,4 V i pražnjenja do 1 V. S obzirom na teorijsku vrijednost specifičnog kapaciteta od 175 mA h g^{-1} za LTO elektrodu izračunate su C-stope (*C-rate*) za svaki od ciklusa punjenja/pražnjenja prema sljedećoj formuli:

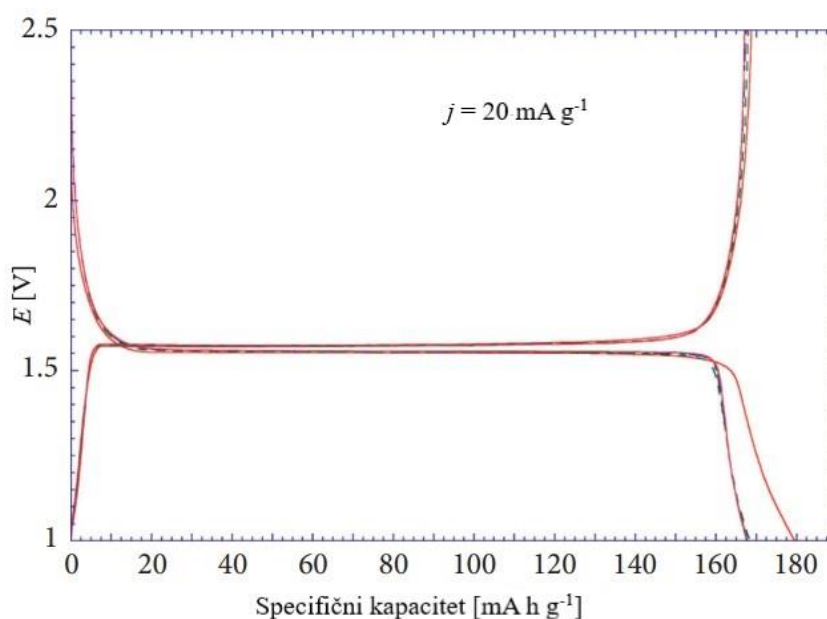
$$C_r = \frac{I}{C_{max}} \quad (2)$$

pri čemu je C_r brzina punjenja/pražnjenja, I struja punjenja/pražnjenja [A] i C_{max} nazivni kapacitet baterije [A h]. [27] C-stope su redom za cikluse iznosile 0,1, 0,6, 1,1 i 2,2 C. Tablica 5.1 prikazuje potrebno vrijeme punjenja pri pojedinoj brzini punjenja/pražnjenja.

Tablica 5.1 Prikaz C-stope s pripadajućim vremenom punjenja za pojedine cikluse

C_r	t (punjenja) [h]
0,1	8,4
0,6	1,6
1,1	0,8
2,2	0,4

Iz dobivenih se rezultata da zaključiti da se povećanjem C-stope smanjuje vrijeme punjenja ćelije i da se dvostrukim povećanjem C vrijednosti s 1,1 C na 2,2 C vrijeme punjenja dvostruko smanjuje s 0,8 h na 0,4 h. Pomoću dobivene grafičke ovisnosti potencijala o vremenu je također dobivena grafička ovisnost potencijala o specifičnom kapacitetu (slika 4.3). Na grafičkom prikazu ovisnosti potencijala o specifičnom kapacitetu vidljivo je da se povećanjem jakosti struje smanjuje vrijednost specifičnog kapaciteta pražnjenja. Kapaciteti pražnjenja pri C-stopama od 0,1, 0,6, 1,1 i 2,2 C iznose 178, 161, 154 i 140 mA h g⁻¹. Dakle pri najmanjoj vrijednosti struje punjenja/pražnjenja (0,1 mA) dobivena je vrijednost kapaciteta pražnjenja od 178 mA h g⁻¹, a teorijska vrijednost kapaciteta iznosi 175 mA h g⁻¹. Sličan rezultat dobili su Huynh et.al. (2019.) u svom radu gdje je također dobivena vrijednost kapaciteta pražnjenja od 178 mA h g⁻¹ s prekidnom vrijednosti potencijala od 1V. Huynh et.al. (2019) koristili su gustoću struje od 20 mA/g kao što je i prikazano na slici 5.2. [28]



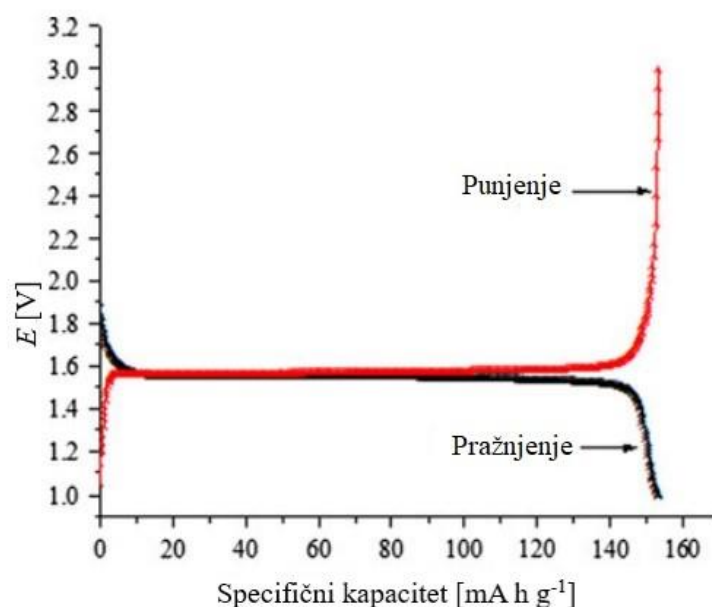
Slika 5.2 Grafički prikaz krivulje punjenja/pražnjenja pri gustoći struje od 20 mA g⁻¹ [28]

Ta je gustoća struje korištena i u prvome ciklusu punjenja/pražnjenja ovoga rada, a dobiva se dijeljenjem 0,1 mA s masom aktivnog materijala (0,0052 g). Izračun mase aktivnog materijala u korištenoj elektrodi LTO prikazan je u tablici 5.2.

Tablica 5.2 Prikaz izračuna mase aktivnog materijala

	bakrena folija	premaz aktivnog materijala + bakrena folija	masa premaza	masa čistog LTO u premazu
m [mg]	19,3	25,8	6,5	$0,80 * 6,5 = 5,2$

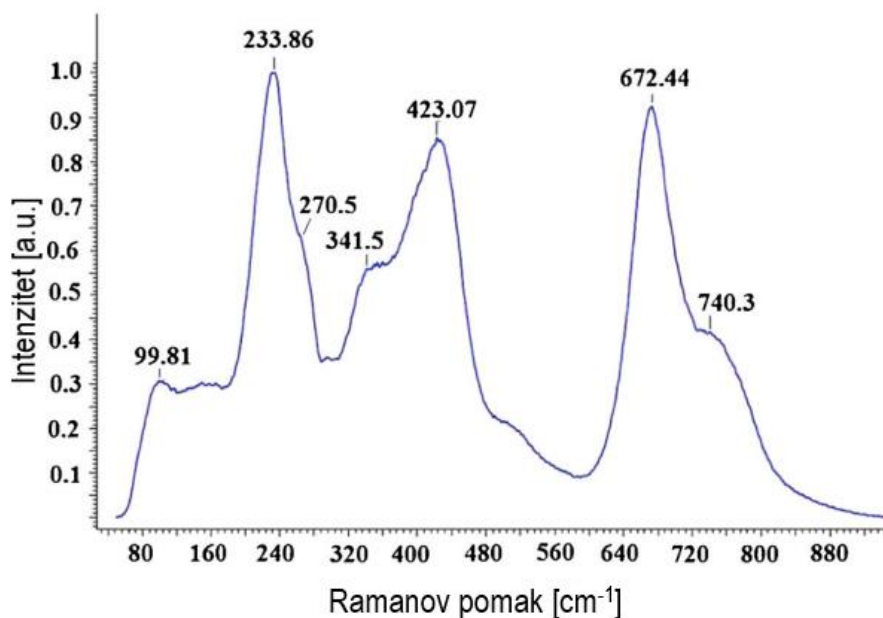
Također se na grafu ovisnosti potencijala o specifičnom kapacitetu (slika 4.3) može uočiti da povećanjem jakosti struje u ciklusima punjenja/pražnjenja dolazi do niske polarizacije elektrode. Pri 1. ciklusu punjenja/pražnjenja u kojem je jakost struje bila 0,1 mA plato punjenja nalazi se na 1,57 V dok se plato pražnjenja nalazi na 1,56 V. Karakteristični potencijal na kojem dolazi do fazne promjene iz spinelne strukture ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) u strukturu kamene soli ($\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) je potencijal od 1,55 V. Navedeni potencijali su vrlo bliski tom potencijalu i njihova mala razlika od 0,01 V ukazuje na gotovo potpunu reverzibilnost reakcije. U svome su radu Sandhya et.al. (2013.) nakon snimanja ciklusa punjenja/pražnjenja dobili plato pražnjenja na 1,55 V, a plato punjenja na 1,57 V. Dobivene krivulje punjenja/pražnjenja njihova rada prikazane su na slici 5.3. [26]



Slika 5.3 Prikaz grafičke ovisnosti potencijala o specifičnom kapacitetu; plato pražnjenja-1,55 V, plato punjenja-1,57 V [26]

U rezultatima ovoga rada (slika 4.3), pri najvećoj se jakosti struje od 2 mA plato punjenja nalazi na 1,66 V, dok se plato pražnjenja nalazi na 1,48 V i razlika potencijala od 0,18 V ukazuje na nisku polarizaciju elektrode. Povećanjem jakosti struje u svakom ciklusu punjenja/pražnjenja dolazi do skraćivanja platoa pražnjenja i punjenja. Plato na krivulji ovisnosti potencijala o specifičnom kapacitetu ukazuje na fazni prijelaz i na koegzistenciju dviju faza. Tijekom procesa punjenja dolazi do ekstrakcije litijevih iona iz rešetke i elektrona iz d orbitala metalnih iona prijelaznih elemenata, a tijekom pražnjenja dolazi do umetanja litijevih iona u rešetku i elektrona unutar orbitala. Tijekom procesa pražnjenja dolazi do oslobađanja energije i stabilizacije faze dok procesom punjenja litijevi ioni i elektroni napuštaju niža energetska stanja. Upravo ta razlika u energiji uzrokuje razliku potencijala između krivulja punjenja i pražnjenja pri višim gustoćama struje. [29]

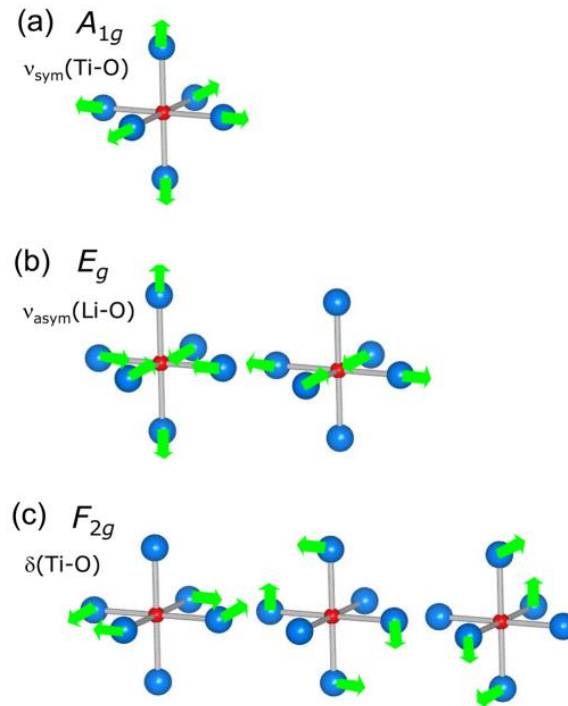
Pomoću Ramanove spektroskopije okarakterizirana je LTO elektrode prije i poslije procesa pražnjenja odnosno prije i poslije interkalacije litija. Na slici 4.4 prikazan je dobiveni Ramanov spektar za uzorak LTO prije procesa pražnjenja i mogu se uočiti bolje izražene vrpce na 232, 411 i 669 cm^{-1} , dva ramena na 338 i 618 cm^{-1} te dvije vrpce slabijeg intenziteta na 1343 i 1587 cm^{-1} . U svome su radu Sandhya et.al. (2014.) dobili Ramanov spektar prikazan na slici 5.4. [2]



Slika 5.4 Ramanov spektar za uzorak LTO [2]

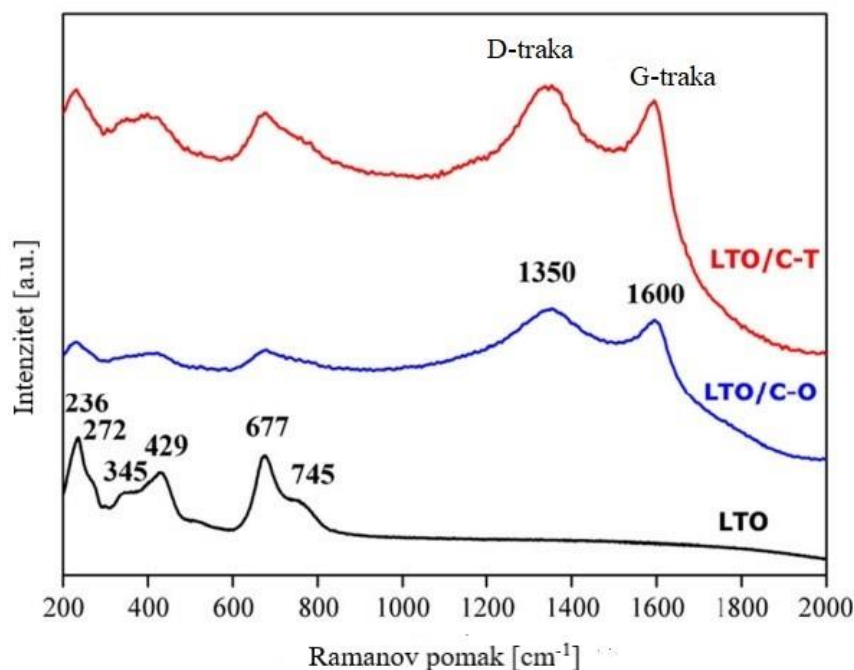
Prema radu Sandhya et.al. (2014.), dvije izražene vrpce na 233,9 i 672,4 cm^{-1} pripisuju se karakterističnim vibracijskim načinima za spinelnu strukturu LTO, A_{1g} i F_{2g} . Vrpca na 423,1

cm^{-1} odgovara E_g vibracijskom načinu, a dva ramena na $270,5$ i $341,5 \text{ cm}^{-1}$ odgovaraju F_{2g} načinu (slika 5.4). [2] Sličnosti se mogu uočiti i na Ramanovom spektru u rezultatima ovoga rada (slika 4.4) te se tako vrpce na 232 i 669 cm^{-1} pripisuju A_{1g} i F_{2g} vibracijskom načinu, a vrpca na 411 cm^{-1} E_g vibracijskom načinu. Rame na 338 cm^{-1} odgovara F_{2g} načinu. F_{2g} način pripada vibraciji O-Ti-O veze, A_{1g} način pripada vibraciji Ti-O veze, a E_g načinu pripadaju vibracije Li-O veze. Na slici 5.5 prikazana je shema vibracijskih načina koji se pojavljuju pri snimanju Ramanove spektroskopije za uzorak LTO. [30]



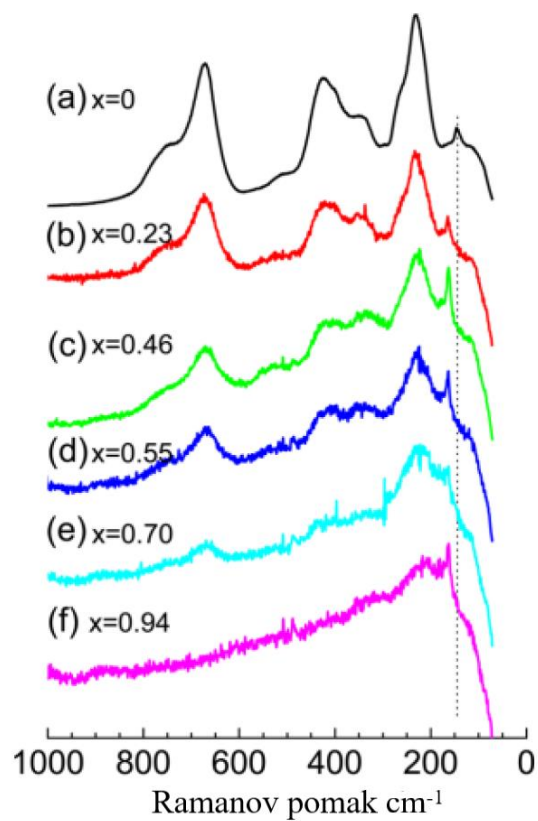
Slika 5.5 Prikaz vibracijskih načina karakterističnih za $Fd\bar{3}m$ prostornu grupu, a) prikaz simetričnog istežanja između atoma Ti i O u TiO_6 oktaedru; b) prikaz asimetričnog istežanja između atoma Li i O u LiO_6 oktaedru; c) prikaz savijanja između atoma Ti i O u TiO_6 oktaedru [30]

U svom radu su Dhaiveegan et.al. (2018.) dobili Ramanov spektar za uzorak LTO prikazan na slici 5.6. Proveli su snimanje za uzorke LTO, LTO/C-O i LTO/C-T. LTO/C-O i LTO/C-T su kompoziti LTO i ugljika pripremljeni korištenjem saharoze (ugljkov prekursor). [31]



Slika 5.6 Ramanov spektar za uzorke LTO, LTO/C-O i LTO/C-T [31]

Na slici 5.6 mogu se uočiti vrpce prisutne na 1350 (D-traka) i 1600 cm^{-1} (G-traka). Može se uočiti da su te vrpce prisutne samo kod uzoraka koji sadrže ugljik, LTO/C-O i LTO/C-T (slika 5.6). Te dvije vrpce se, prema Dhaiveegan et.al. (2018.), povezuju s neuređenom strukturom grafita. S obzirom na to, pretpostavlja se da su vrpce na 1343 i 1587 cm^{-1} (slika 4.4) nastale zbog prisutnosti acetilenskog crnila u LTO uzorku ili kao posljedica mogućeg izgaranja uzorka tijekom uporabe jakog intenziteta lasera na maloj površini uzorka prilikom snimanja Ramanovog spektra. Slika 4.5 prikazuje fotografiju površine uzorka LTO prije procesa pražnjenja iz koje možemo pretpostaviti nehomogenost uzorka zbog nejednolikog izgleda površine. Na slici 4.6 prikazan je dobiveni Ramanov spektar za uzorak LTO nakon procesa pražnjenja. Vrpce se nalaze na 200, 385 i 670 cm^{-1} . Može se uočiti da je došlo do smanjenja intenziteta svih vrpki u odnosu na spektar uzorka LTO snimljen prije procesa pražnjenja. Može se uočiti sličnost s rezultatima koje su dobili Mukai et.al. (2014.) jer njihovi rezultati također ukazuju na smanjenje intenziteta vrpki s povećanjem udjela litija u uzorku što je prikazano na slici 5.7. [30]



Slika 5.7 Ramanov spektar za $\text{Li}_{1+x}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ uzorke dobiven tijekom procesa pražnjenja [30]

Do smanjenja intenziteta dolazi zbog promjene u električnoj vodljivosti uzorka nakon litijacije. U rezultatima ovoga rada (slika 4.6) došlo je do pomaka vrpci prema manjim vrijednostima valnih brojeva što nije slučaj u radu Mukai et.al. (2014.) (slika 5.7).

6. ZAKLJUČAK

Rezultati provedenih elektrokemijskih mjerenja cikličke voltametrije i kronopotencimetrije ukazuju na dobro slaganje s teorijskim podacima.

Izgled dobivenog cikličkog voltamograma snimljenog u rasponu od 2,4 -1 V pri brzini izmjene potencijala od 1 mV/s ukazuje na reverzibilnost reakcije prilikom interkalacije/deinterkalacije litija. Vrijednost potencijala na polovini između anodnog i katodnog strujnog vrha jednaka je potencijalu fazne promjene litijevog titanata (1,55 V) što znači da su pri tom potencijalu spinelna faza ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) i faza kamene soli ($\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) u ravnoteži.

Nakon provedene kronopotencimetrije u 4 ciklusa, s povećanjem jakosti struje u svakom ciklusu, dobivene su krivulje punjenja/pražnjenja. Za C-stope od 0,1, 0,6, 1,1 i 2,2 C dobiveni su kapaciteti pražnjenja od 178, 161, 154 i 140 mA h g^{-1} . Dakle iz dobivenih kapaciteta zaključuje se da je pri najmanjoj jakosti struje odnosno pri najmanjoj C-stopi dobiven najveći kapacitet pražnjenja koji odgovara teorijskoj vrijednosti od 178 mA h g^{-1} i da se povećanjem C-stope punjenja/pražnjenja smanjuje kapacitet pražnjenja. Pri najmanjoj C-stopi (0,1 C) uočava se plato punjenja/pražnjenja na 1,57 V (punjenje) i 1,56 V (pražnjenje), a teorijska vrijednost potencijala fazne promjene LTO iznosi 1,55 V (prema Li^+/Li).

Povećanjem jakosti struje u ciklusu punjenja/pražnjenja dolazi do polarizacije elektrode i do ireverzibilnosti reakcije što se može uočiti na grafu ovisnosti potencijala o specifičnom kapacitetu. Povećanjem jakosti struje dolazi do sve veće razlike potencijala između platoa punjenja i pražnjenja za pojedini ciklus.

Dobiveni Ramanov spektar za ispitani uzorak LTO prije procesa pražnjenja pokazuje prisutnost karakterističnih vrpca za spinelnu strukturu s $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ prostornom grupom. Dobivene vrpce za uzorak LTO prije interkalacije litija na 232 i 669 cm^{-1} pripisuju se $\text{A}_{1\text{g}}$ i $\text{F}_{2\text{g}}$ vibracijskom načinu, a vrpca na 411 cm^{-1} E_{g} vibracijskom načinu. Rame na 338 cm^{-1} odgovara $\text{F}_{2\text{g}}$ načinu. Vrpce na 1343 i 1587 cm^{-1} ukazuju na prisutnost grafita u uzorku. Pretpostavlja se da je grafit prisutan zbog korištenja acetilenskog crnila za pripremu elektrode ili je nastao uslijed mogućeg izgaranja uzorka tijekom uporabe jakog intenziteta lasera na maloj površini uzorka prilikom snimanja Ramanovog spektra.

Ramanov spektar za uzorak nakon pražnjenja (interkalacije litija) upućuje na promjenu faze litijevog titanata. Dolazi do smanjenja intenziteta karakterističnih vrpca za što se pretpostavlja da je zbog promjene u električnoj vodljivosti uzorka nakon procesa litijacije.

7. POPIS KRATICA I SIMBOLA

KRATICE

CV – ciklička voltometrija

EC/DEC - etil karbonat/dietil karbonat

IUPAC – Međunarodna unija za čistu i primijenjenu kemiju

LMO – Litij manganov oksid

LTO – litijev titanat

N.A. – numerička apertura

NMC - Litij-nikal-mangan-kobalt-oksid

PVDF - poliviniliden fluorid

SEI - solid electrolyte interphase

SIMBOLI

ΔE_p – razdvojenost vrhova [V]

E – potencijal [V]

E° - standardni elektrodni potencijal [V]

R – opća plinska konstanta [$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$]

n – broj izmijenjenih elektrona u redoks reakciji

F – Faradeyeva konstanta [C mol^{-1}]

(Ox) – koncentracija oksidirane vrste [mol m^{-3}]

(Red) – koncentracija reducirane vrste [mol m^{-3}]

I – jakost struje [A]

$C\text{-stopa}$ – brzina punjenja/pražnjenja

t – vrijeme [s]

C_{max} – nazivni kapacitet baterije [A h]

C_s – specifický elektrický kapacit [A h g⁻¹]

j – hustota struje [A g⁻¹]

m – masa [kg]

8. LITERATURA

- [1] Nzereogu, P.U., Omah, A.D., Ezema, F.I., Iwuoha, E.I., Nwanya, A.C., Anode materials for lithium-ion batteries: A review, *Applied Surface Science Advances*, **9** (2022) 1-20.
- [2] Sandhya, C.P., John, B., Gouri, C., Lithium titanate as anode material for lithium-ion cells: a review, *Ionics*, **20** (2014) 601-620.
- [3] Petrović, S., *Battery Technology Crash Course*, Springer Cham., Edinburgh, 2020., str.1-2.
- [4] Lower, S.K., *Electrochemistry*, interni udžbenik, Simon Fraser University, Vancouver, 1994., str. 4-8.
- [5] Barsukov, Y., Qian, J., *Battery Power Management for Portable Devices*, Artech House, London, 2013., str. 2.
- [6] Linden, D., Reddy, T.B., *Handbook of Batteries*, McGraw Hill Professional, New York, 2001., str. 1-6.
- [7] Metikoš-Huković, M., *Elektrokemija*, interni udžbenik, FKIT, Zagreb, 2000., str. 54.
- [8] Viswanathan, B., *Energy Sources: fundamentals of chemical conversion processes and applications*, Elsevier, Amsterdam, 2017., str. 265.
- [9] Roy, K., Banarjee, A., Ogale, S., Search for New Anode Materials for High Performance Li-Ion Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **14** (2022) 20326-20348.
- [10] Kebede, M.A., Ezema, F.I., *Electrode Materials for Energy Storage and Conversion*, CRC Press, Boca Raton, 2021., str.1-4.
- [11] Zhang, H., Yang, Y., Xu, H., Wang, L., Lu, X., He, X., $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spinel anode: Fundamentals and advances in rechargeable batteries, *InfoMat*, **4** (2021) 1-29.
- [12] Ghosh, A., Ghamouss, F., Role of Electrolytes in the Stability and Safety of Lithium Titanate-Based Batteries, *Frontiers in Materials*, **7** (2020) 186
- [13] Sawai, K., Iwakoshi, Y., Ohzuku, T., Carbon Materials for lithium-ion (shuttlecock) cells, *Solid State Ionics*, **69** (1994) 273-283.
- [14] Gauthier, N., Courrèges C., Demeaux, J., Tessier, C., Martinez, H., Probing the in-depth distribution of organic/inorganic molecular species within the SEI of LTO/NMC and LTO/LMO batteries: a complementary ToF-SIMS, *Appl Surf Sci*, **501** (2020) 1-27.

- [15] Sun, X., Radovanovic, P.V., Cui, B., Advances in spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode materials for lithium-ion batteries, *New J. Chem.*, **39** (2015) 38-63.
- [16] Ohzuku, T., Ueda, A., Yamamoto, N., Zero-Strain Insertion Material of $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}]\text{O}_4$ for Rechargeable Lithium Cells, *J. Electrochem. Soc.*, **142** (1995) 1431-1435.
- [17] Ge, H., Li, N., Li, D., Dai, C., Wang, D., Study on the Theoretical Capacity of Spinel Lithium Titanate Induced by Low-Potential Intercalation, *J. Phys. Chem. C*, **133** (2009) 6324-6326.
- [18] Elgrishi, N., Rountree, K.J., McCarthy B.D., Rountree, E.S., Eisenhart, T.T., Dempsey, J.L., A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry, *J.Chem.Educ.*, **95** (2018) 197-206.
- [19] Andrienko D., Cyclic Voltammetry, Interni materijal, Indian Institutes of Technology, Kanpur, 2008., str. 11-12.
- [20] URL: <https://pineresearch.com/shop/kb/software/methods-and-techniques/galvanostatic-methods/cyclic-step-chronopotentiometry-cscp/> (pristup 16.8.2023.)
- [21] URL: <https://www.metrohm.com/en/discover.html> (pristup 24.8. 2023.)
- [22] Smith, E., Dent, G., Modern Raman Spectroscopy – A Practical Approach, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2005., str. 3-6.
- [23] URL:
https://www.researchgate.net/post/Why_aluminium_is_used_as_current_collector_at_cathode_side_and_copper_at_anode_side_in_Li_ion_battery (pristup 24.8.2023.)
- [24] URL: <https://el-cell.com/products/test-cells/standard-test-cells/ecc-ref/> (pristup 24.8.2023)
- [25] URL: https://www.basinc.com/manuals/EC_epsilon/Techniques/CycVolt/cv_analysis (pristup 16.8.2023.)
- [26] Sandhya, C.P., John, B., Gouri, C., Synthesis and electrochemical characterisation of electrospun lithium titanate ultrafine fibres, *J Mater Sci*, **48** (2013) 5827-5832.
- [27] URL: <https://www.power-sonic.com/blog/what-is-a-battery-c-rating/> (pristup 19.8.2023.)
- [28] Huynh, L. T. N., Ha, C. T. D., Nguyen, V. D., Nguyen, D. Q., Le, M. L. P., Tran, V. M., Structure and Electrochemical Properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Prepared *via* Low-Temperature Precipitation, *Journal of Chemistry*, **2019** (2019) 1-7.

- [29] Liu, C., Neale, Z. G., Cao, G., Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries, *Materials Today*, **19** (2016) 109-123.
- [30] Mukai, K., Kato, Y., Nakano, H., Understanding the Zero-Strain Lithium Insertion Scheme of $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$: Structural Changes at Atomic Scale Clarified by Raman Spectroscopy, *J. Phys. Chem. C*, **118** (2014) 2992 - 2999
- [31] Dhaiweegan, P., Peng, H. T., Michalska, M., Xiao, Y., Lin, J. Y., Hsieh, C. K., Investigation of carbon coating approach on electrochemical performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ composite anodes for high-rate lithium-ion batteries, *J Solid State Electrochem*, **22** (2018) 1851-1861.