

Usporedba kombinacije Ni-Mn-Co oksida i litijevog ferofosfata kao katodnih materijala za litij ionske galvanske članke

Povijač, Zoran

Master's thesis / Diplomski rad

2024

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:566415>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-13**



FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Zoran Povijač
DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA DIPLOMSKE ISPITE

Kandidat **Zoran Povijač**

Predao je izrađen diplomski rad dana: 23. rujna 2024.

Povjerenstvo u sastavu:

Prof. dr. sc. Zoran Mandić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije

Izv. prof. dr. sc. Petar Kassal, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije

Izv. prof. dr. sc. Vladimir Dananić, Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Izv. prof. dr. sc. Jozefina Katić, Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo diplomski rad i odobrilo obranu diplomskog
rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Diplomski ispit održat će se dana: 26. rujna 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Zoran Povijač

USPOREDBA KOMBINACIJE Ni-Mn-Co OKSIDA I LITIJEVOG FEROFOSFATA KAO
KATODNIH MATERIJALA ZA LITIJ IONSKE GALVANSKE ČLANKE

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Zoran Mandić

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

izv. prof. dr. sc. Petar Kassal

izv. prof. dr. sc. Vladimir Dananić

Zagreb, rujan 2024.

Zahvalu upućujem svojem mentoru prof. dr. sc. Zoranu Mandiću na pomoći i razumijevanju tijekom izrade rada.

Također, zahvaljujem Grguru Mihalinecu, mag. appl. chem., na vođenju kroz rad u laboratoriju. Zahvaljujem se obitelji i prijateljima na strpljenju i pomoći.

SAŽETAK

Svrha ovog rada je bila pripremiti elektrode od nikal-mangan-kobalt oksida i litijevog ferofosfata te ih testirati kao pozitivne elektrode u litij ionskim galvanskim člancima. Elektrode su dobivene prevlačenjem paste na strujni kolektor od aluminijske folije. Pasta se sastoji od aktivnog materijala, veziva i aditiva. Litij ionski galvanski članci su priređeni u komercijalnoj El-Cell ćeliji. Elektrokemijska mjerenja su provedena u dvo-elektrodnom i tro-elektrodnom sustavu metodom punjenja/praznjenja članka te cikličkom voltametrijom i elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom u dvo-elektrodnom sustavu. Za određivanje veličine čestica je korišteno dinamičko raspršenje svjetlosti dok se FTIR koristio za detekciju mogućih onečišćenja. Ciklička voltometrija upućuje na dvofaznu reakciju interkalacije kod LFP materijala te stupnjevitu elektrokemijsku reakciju kod NMC materijala. NMC materijal potencijalno postiže veću snagu zbog reakcija pri višim potencijalima. Ciklički voltamogram LFP-a pokazuje jedan elektroaktivan redoks ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) dok NMC ukazuje na dva para sa različitim stupnjem oksidacije ($\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ i $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$). Naponski profil LFP pozitivne elektrode je plato karakterističan za dvofaznu reakciju (de)interkalacije dok je naponski profil NMC elektrode u konstantnom padu. NMC postiže više specifične kapacitete punjenja i pražnjenja, no posjeduje slabiju retenciju kapaciteta na većim strujama punjenja/praznjenja od LFP pozitivne elektrode. Na oba materijala je vidljiv gubitak kapaciteta u prvom ciklusu punjenja zbog SEI sloja, no izraženiji je kod NMC. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija ukazuje na bolju elektronsku i ionsku vodljivost NMC materijala. Dinamičko raspršenje svjetlosti pokazuje bolju uniformnost i optimalniju veličinu čestica kod NMC materijala. Na FTIR spektrima se vidi slabi signal mogućeg sadržaja molekula vode na NMC prahu.

Ključne riječi: litij ionski galvanski članak, nikal-mangan-kobalt oksid, litijev ferofosfat, interkalacija

Abstract

The purpose of this work was to prepare electrodes from nickel-manganese-cobalt oxide and lithium ferrophosphate and test them as positive electrodes in lithium-ion galvanic cells. The electrodes were obtained by applying the paste to the aluminum foil current collector. The paste consists of active material, binders and additives. Lithium-ion galvanic cells were prepared in a commercial El-Cell cell. Electrochemical measurements were carried out in a two-electrode and three-electrode system using the cell charging/discharging method and cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy in a two-electrode system. Dynamic light scattering was used to determine particle size, while FTIR was used to detect possible contaminants. Cyclic voltammetry points to a two-phase intercalation reaction in LFP materials and a stepwise electrochemical reaction in NMC materials. NMC material potentially achieves higher power due to reactions at higher potentials. The cyclic voltammogram of LFP shows one electroactive redox ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$), while NMC indicates two couples with different degrees of oxidation ($\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ and $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$). The voltage profile of the LFP positive electrode is a plateau characteristic of a two-phase (de)intercalation reaction, while the voltage profile of the NMC electrode is in constant decline. NMC achieves higher specific charge and discharge capacities but has weaker capacity retention at higher charge/discharge currents than the LFP positive electrode. Both materials show a loss of capacity in the first charging cycle due to the SEI layer formation, but it is more pronounced in NMC. Electrochemical impedance spectroscopy indicates better electronic and ionic conductivity of NMC material. Dynamic light scattering shows better uniformity and optimal particle size for NMC materials. The FTIR spectra show a weak signal of the possible content of water molecules on the NMC powder.

Key words: Li-ion batteries, nickel-manganese-cobalt oxide, lithium ferrophosphate, intercalation

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO.....	2
2.1 Primarni galvanski članci.....	2
2.2. Sekundarni galvanski članci	3
2.3. Litij ionski galvanski članak	4
2.3.1. Katodni interkalacijski materijali.....	5
2.3.2. NMC kao katodni interkalacijski materijal.....	7
2.3.3. LFP kao katodni interkalacijski materijal.....	8
2.3.4 Anodni interkalacijski materijali.....	9
2.3.5. Elektrolit i separator	11
2.4. Metode ispitivanja i karakterizacije katodnih materijala	12
2.4.1. Ciklička voltometrija	12
2.4.2. Punjenje i pražnjenje članka (naponski profil)	13
2.4.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija	14
2.4.4. Dinamičko raspršenje svjetlosti (DLS)	16
2.4.5. Infracrvena spektroskopija sa Fourierovom transformacijom (FTIR).....	17
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	18
3.1. Materijali.....	18
3.2. Postupak izrade radne elektroda	18
3.3. Tro-elektrodni galvanski članak	19
3.4. Elektrokemijska ispitivanja galvanskog članka	20
3.4.1. Uvjeti elektrokemijskih mjerenja.....	20
3.5. Karakterizacija strukture katodnih materijala.....	21
4. REZULTATI	22
4.1. Ciklička voltometrija	22
4.2. Punjenje i pražnjenje galvanskog članka	23
4.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija	25
4.4. Punjenje i pražnjenje galvanskog članka u tro elektrodnom sustavu	27

4.5. Dinamičko raspršenje svjetlosti	32
4.6. FTIR spektroskopija	36
5. RASPRAVA	37
6. ZAKLJUČAK	45
7. POPIS SIMBOLA I KRATICA	46
8. LITERATURA	48

1. UVOD

Gotovo je općeprihvaćena činjenica u svijetu da emisije plinova koje nastaju izgaranjem fosilnih goriva, ne samo da onečišćuju zrak već i uzrokuju globalno zatopljenje koje bi moglo imati ozbiljne posljedice po ljudsku civilizaciju. Isto tako, ovisnost o uvozu nafte i plina iz stranih država dovodi do ekonomske i socijalne nestabilnosti u društvima. Zbog svega navedenog potrebna je dodatna evaluacija korištenja alternativnih oblika dobivanja i skladištenja energije te zamjena motora s unutarnjim izgaranjem sa bežičnim električnim motorom. Sunčeva energija, energija vjetera i valova su energije koje ovise o dobu dana i vremenu te kao takve zahtijevaju pohranu energije. Jedan od prenositelja energije je i kemijska energija. Prenosiva kemijska energija je jedna od najpraktičnijih oblika prijenosa energije. Baterija pruža prijenos pohranjene kemijske energije i daljnju pretvorbu u električnu energiju sa visokom razinom iskorištenja te bez emisije plinova. Zbog toga je baterija idealan kandidat za električna vozila gdje je važno da baterija bude jeftina, sigurna, sekundarna, visokog napona i kapaciteta te mogućnosti velikog broja ciklusa punjenja i pražnjenja. Volumna i gravimetrijska gustoća energije litijevih baterija je omogućila razvoj mobitela i prijenosnih računala.[1] Upravo zbog razvoja litijeve baterije su John B. Goodenough, M. Stanley Whittingham i Akira Yoshino, 2019. godine dobili Nobelovu nagradu za kemiju, odnosno za tehnologiju koja je revolucionirala današnji način života. Punjive litijeve baterije su transformirale prijenosnu elektroniku te su tehnologija koja se bira za električna vozila. Litijeve baterije imaju ključnu ulogu za komponiranje obnovljive energije, koja nije dostupna u bilo koje dana, u sustav opskrbe energijom kako bi se približili ideji održive budućnosti. [2]

Razvoj litij ionske baterije je rezultat primjene kemije čvrstog stanja na materijale. Otkriće novih materijala i produbljenje fundamentalnog razumijevanja odnosa između strukture, svojstava i performansi je jedna od glavnih uloga u napretku ovog znanstvenog polja. Među mnogim komponentama koje čine litij ionsku bateriju, a o kojima će se govoriti u nastavku, je katoda (pozitivna elektroda) koja ograničava gustoću energije baterije i njezinu cijenu.[3]

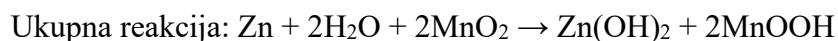
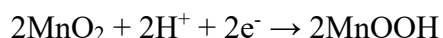
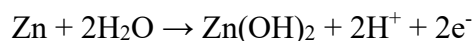
Cilj ovoga rada je izraditi elektrode od NMC i LFP materijala te ih testirati kao katodne materijale u litij ionskom galvanskom članku i usporediti. Korištene elektrokemijske metode su ciklička voltometrija, snimanje naponskih profila (punjenje/pražnjenje) te elektrokemijska impedancijska spektroskopija. Za karakterizaciju ispitivanih elektrodnih materijala je korišteno dinamičko raspršenje svjetlosti i infracrvena spektroskopija sa Fourierovom transformacijom.

2. TEORIJSKI DIO

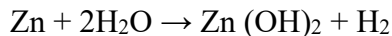
Baterije pretvaraju kemijsku energiju u električnu energiju putem redoks reakcija na anodi i katodi. Svaka baterija se sastoji od dvije elektrode povezane ionski vodljivim materijalom koji se naziva elektrolit. Takve dvije elektrode imaju različiti kemijski potencijal koji ovisi o kemiji koja se događa na njima. Kada se na elektrode spoji neki vanjski uređaj, dolazi do spontanog toka elektrona od negativnijeg prema pozitivnijem potencijalu. Pri tome ioni prolaze kroz elektrolit održavajući ravnotežu naboja dok električnu energiju koristi vanjski strujni krug. Količina električne energije po masi ili volumenu koju baterija može pružiti ovisi o naponu ćelije i kapacitetu koji pak ovisi o kemijskoj prirodi samog sustava. Tri su načina kako se može maksimizirati količina pohranjene energije u bateriji: 1) velika razlika kemijskog potencijala između elektroda; 2) da je masa ili volumen reaktanata po izmijenjenom elektronu čim manja; i 3) kemijske reakcije u bateriji ne uzrokuju promjenu elektrolita. Postoje tri tipa baterija: primarne baterije, sekundarne baterije i gorive ćelije. Primarne baterije su namijenjene za jednokratnu upotrebu. Prva primarna baterija je bila *Leclanche ćelija*, koju je izumio Georges Leclanche 1866. godine. Sekundarne baterije su dizajnirane za višekratnu namjenu pri čemu napon primijenjen u oba smjera puni bateriju. Kod gorive ćelije je kemijska energija za dobivanje električne pohranjena izvan elektrokemijske ćelije za razliku od primarnih i sekundarnih baterija gdje je energija pohranjena u elektrodama.[4]

2.1 Primarni galvanski članci

Leclanche ćelija je najstarija komercijalna primarna baterija. Moderna verzija baterije sadrži cink (Zn) kao anodu pri čemu se Zn oksidira do $Zn(OH)_2$. Elektrolit je NH_4Cl ili $ZnCl_2$ sa malom količinom vode za bolju vodljivost. Potencijal baterije pri otvorenom krugu je 1,5 V. Katodni materijal je MnO_2 pomiješan sa ugljikom te je u bliskom kontaktu sa ugljikovim štapićem koji služi kao strujni kolektor. Reakcije u Leclanche ćeliji su sljedeće:



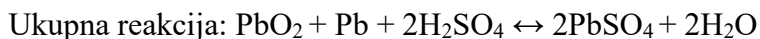
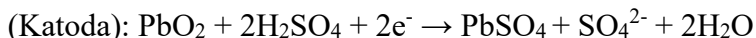
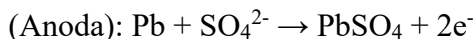
Cink je metal koji korodira u vodenim otopinama oslobađajući vodik prema reakciji



Ova reakcija je štetna za članak jer se troši aktivni materijal te se oslobađa plin koji mehanički uništava ćeliju. Zbog toga se u anodu često dodaje HgO koji djeluje kao inhibitor reakcije razvoja vodika. Mane Leclanche ćelije su mala specifična energija (75 W h kg^{-1}), pad napona pri konstantnom pražnjenju te problemi sa skladištenjem. Prednosti Leclanche ćelija je njihova jeftina cijena. Ako se u Leclanche ćeliju kao elektrolit stavi koncentrirana otopina KOH dobije se alkalna baterija koja razvija bolju snagu zbog bolje vodljivosti elektrolita. Alkalne baterije su najzastupljenije primarne baterije na tržištu. [4]

2.2. Sekundarni galvanski članci

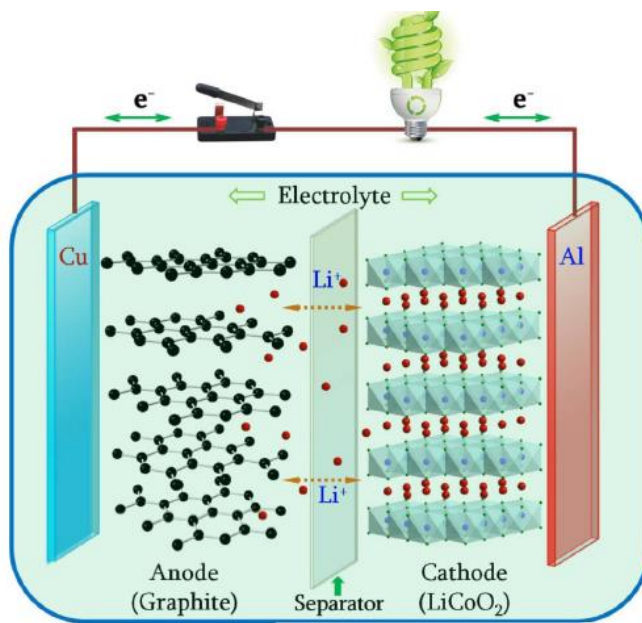
Sekundarni galvanski članci se mogu više puta puniti i prazniti pa samo pražnjenje nije toliko veliki problem kao kod primarnih baterija. Za sekundarne članke je puno bitniji broj ciklusa punjenja i pražnjenja. Efikasnost pohrane energije se kreće od 60-90% što je visoki postotak. Dobra baterija je ona koja može podnijeti više od 1000 ciklusa punjenja i pražnjenja sa malim gubitkom kapaciteta. Specifična energija baterije ovisi o brzini kojom je pražnjena te mora biti definirana za određenu brzinu istog pri čemu veliku ulogu ima aktivacijski prenapon koji opet ovisi o brzini pražnjenja, gubitak potencijala kao rezultat otpora elektrolita te količina dostupnog naboja koja isto tako ovisi o brzini pražnjenja članka. Najpoznatija sekundarna baterija je olovna baterija koju je 1859. godine izumio Gaston Plante. Sastoji se od metalne olovne (Pb) anode i PbO_2 katode utopljene u 25% sumpornu kiselinu. Prilikom pražnjenja se anoda oksidira u PbSO_4 dok se katoda reducira u PbSO_4 . Reakcije u članku su sljedeće:



Napon članka otvorenog kruga je 2,1 V što je najviše od svih baterija sa vodenim elektrolitom zbog toga što je kinetika razvoja vodika na olovu vrlo spora pa je i prenapon velik. Teoretski kapacitet olovne baterije je 171 W h kg^{-1} što je u praksi još i puno manje, a razlog je velika atomska masa olova koja sprječava korištenje olovne baterije u električnim vozilima jer imaju premali kapacitet za efikasnu vožnju. [4]

2.3. Litij ionski galvanski članak

Litij ionski galvanski članak (Li-ion) se sastoji od dvije elektrode, anode (negativna elektroda) i katode (pozitivna elektroda) u elektrolitu odvojene polimernom membranom (separator). Li-ion je sličan ostalim sekundarnim baterijama jer se redoks reakcije zbivaju na međufazi elektroda-elektrolit što je praćeno difuzijom iona u elektrolitu. Na slici 2.1 nalazi se shema konfiguracije sekundarnih Li-ion galvanskih članaka pri čemu se Li^+ ioni ekstrahiraju iz pozitivne elektrode i ugrađuju u negativnu elektrodu prilikom punjenja članka dok se tokom pražnjenja događa suprotna reakcija. Kada se radi o polučlanku koji se sastoji od elektrodnog materijala i metalnog litija, Li^+ ioni se ekstrahiraju sa elektrodnog materijala i deponiraju na površini metalnog litija prilikom punjenja. Li^+ ioni se interkaliraju u dotični elektrodni materijal tijekom pražnjenja.[5]



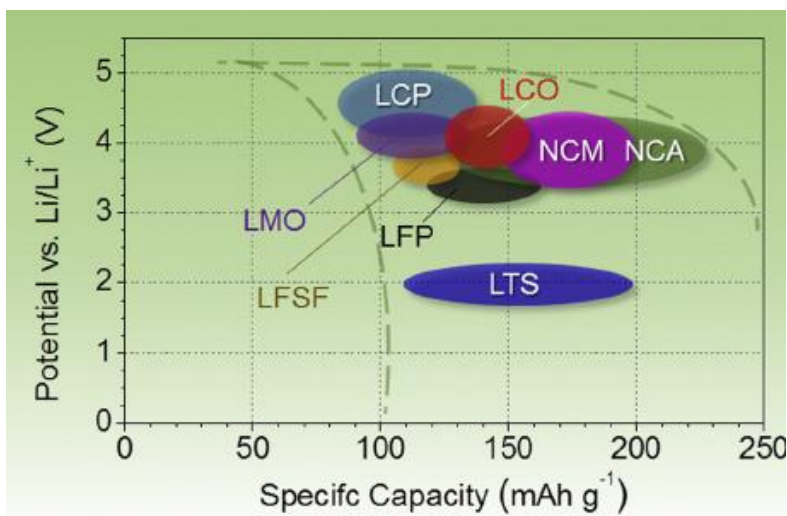
Slika 2.1 Shema konfiguracije sekundarne Li-ion baterije sa grafitom kao anodom i LiCoO_2 kao katodom. [5]

Li^+ ioni su radna komponenta elektrokemijske reakcije i oni se kreću naprijed-nazad kroz elektrolit između anode i katode. Pohrana Li^+ iona u elektrode se odvija elektrokemijskom reakcijom interkalacije u materijale kao što su grafit, LiCoO_2 , LiFePO_4 i V_2O_5 . Interkalacijska reakcija zahtijeva od elektrodnog materijala prostor gdje se Li^+ ioni ali i ostali više valentni ioni mogu ugraditi kako bi se očuvala elektroneutralnost. Interkalacijski materijali za Li^+ ione koji se

najviše istražuju i koriste su spojevi prijelaznih metala sa slojevitom, spinel ili olivinskom strukturom.[5]

2.3.1. Katodni interkalacijski materijali

Interkalacijska elektroda je domaćin koji u svoju strukturnu mrežu prima ione-goste. Ioni-gosti se mogu reverzibilno ugraditi ili maknuti iz strukture elektrode. U litij ionskim baterijama je Li^+ gost-ion dok domaćin može biti neki metal halkogenid, oksid prijelaznog metala ili poli anionski spoj. Najviše se koriste i istražuju oksidi prijelaznih metala i polianionski spojevi. Specifični kapacitet interkalacijskih pozitivnih elektroda je $100\text{-}200 \text{ mAh g}^{-1}$ uz prosječni napon od $3\text{-}5 \text{ V}$ prema Li/Li^+ . Neki od poznatijih interkalacijskih materijala su litij-kobalt-oksidi (LCO), litij-nikal-kobalt mangan-oksidi (NMC), litij-nikal-kobalt-aluminij-oksidi (NCA) te litij-željezo-fosfat (LFP). Na slici 2.2 su prikazani eksperimentalno dobiveni specifični kapaciteti najčešćih interkalacijskih pozitivnih elektrodnih materijala.[6] Kako negativni elektrodni materijali imaju veći kapacitet pohrane litija, pozitivni elektrodni materijali su ti koji su limitirajući faktor u performansama litij ionske baterije.[5]

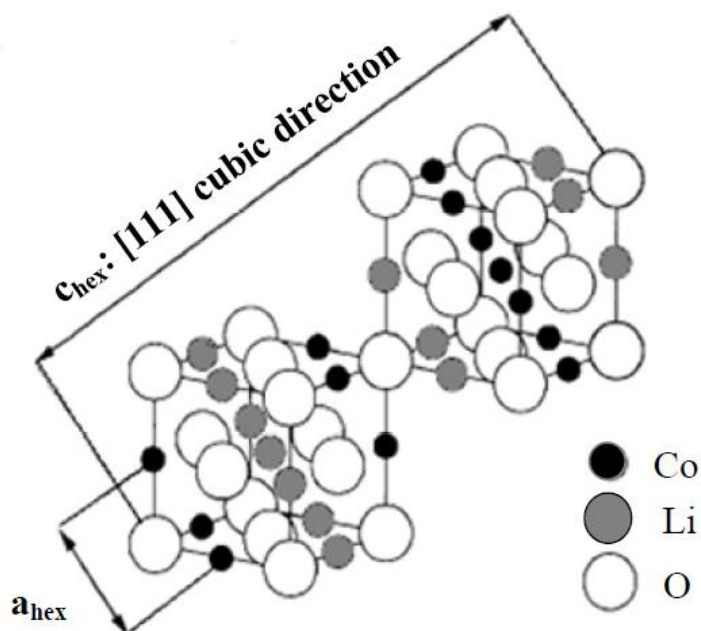


Slika 2.2 Približni raspon potencijala pražnjenja i specifični kapacitet pražnjenja za najčešće katodne interkalacijske materijale[6]

Elektrokemijska interkalacija/deinterkalacija litija ne uzrokuje značajnije promjene u strukturnoj matrici interkalacijskog materijala što zajedno sa dobrom reverzibilnošću omogućava dug vijek samog sustava. Redoks reakcija u materijalu se sastoji od prijenosa elektronskog naboja uparenog sa interkalacijom litijevih iona. Kako bi se postiglo brzo punjenje i pražnjenje, elektrodni

materijal mora imati zadovoljavajući elektronski i ionski prijenos odnosno vodljivost. Difuzija litijevih iona u interkalacijskim materijalima može biti jedno-dimenzionalna (TiS_3), dvo-dimenzionalna (slojeviti oksidi prijelaznih metala LiMO_2) ili tro-dimenzionalna (LiMn_2O_4). Difuzija kod olivina LiFePO_4 je jedno-dimenzionalna iako je struktura materijala tro-dimenzionalna.[7]

Sony je izradio prvu litij ionsku bateriju 1991. godine koja se sastojala od negativne grafitne elektrode i LiCoO_2 pozitivne elektrode koju možemo gledati kao početnu točku u razvoju materijala. Slojevita struktura LiCoO_2 je tipa $\alpha\text{-NaFeO}_2$ plošno centrirane strukture. Priroda ionske veze Li-O i kovalentne veze Co-O uzrokuje sukcesivno slaganje kationa po [111] ravnini što se može vidjeti na slici 2.3. J.B. Goodenough je 1980.g. demonstrirao reverzibilnu deinterkalaciju i reinterkalaciju litija u LiCoO_2 zbog sudjelovanja redoks para $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$. LiCoO_2 se može deinterkalirati i reinterkalirati reverzibilno oko potencijala od 4,2 V prema Li/Li^+ . Mane materijala su mala reverzibilnost ograničena sa 135 mAh g^{-1} i transportom od $0,5 \text{ Li}^+$ po molu Co. Visoka cijena kobalta i termička nestabilnost ograničava upotrebu ovakvog materijala za transport.[7]

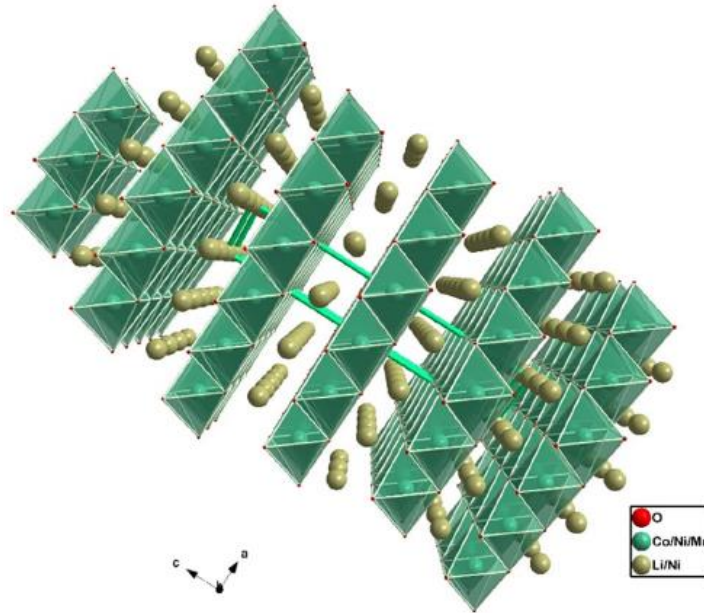


Slika 2.3 Strukturalni opis LiCoO_2 pomoću strukture kristala kamene soli (NaCl)[7]

2.3.2. NMC kao katodni interkalacijski materijal

Dioksidi prijelaznih metala tipa LiCoO_2 su dominantna pozitivna elektroda u Li ionskim baterijama za primjenu u mobilnim uređajima kao što su mobiteli i laptopi. Visoke cijene kobalta i problemi sa nezakonitim iskorištavanjem djece za rad uzrokovali su potrebu zamjene većine kobalta sa velikim količinama nikla kao što su to NMC katodni interkalacijski materijali. Trend prema pozitivnim elektrodama sa sve većim postotkom nikla je izražen zbog njegove manje cijene u odnosu na kobalt, ali jer se i kapacitet povećava sa većim udjelom nikla pri svakoj vrijednosti napona punjenja. NMC-811 ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$) je popularan materijal jer potencijalno ima još veći kapacitet od katodnih interkalacijskih materijala kao što su NMC 622 ($\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$) i NCA ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$). Ovakvi materijali sa velikim udjelom Ni imaju problema sa termičkom stabilnosti gdje na primjer, termička stabilnost NMC 811 materijala pada na $230\text{ }^\circ\text{C}$ u odnosu na NMC 333 koji je na $310\text{ }^\circ\text{C}$. Visoki udjeli nikla uzrokuju i veću reaktivnost sa elektrolitom te osjetljivost na okolinu koja uzrokuje stvaranje površinskih filmova. Kod svih slojevitih oksida dolazi do gubitka Li iona u prvom ciklusu punjenja od oko 12-30%. Vjeruje se da postoje tri razloga zbog kojih se ovo zbiva. Gubitak Li^+ iona dolazi zbog ireverzibilne reakcije sa elektrolitom, gubitak aktivnog materijala zbog ireverzibilnih strukturnih promjena na površini te spora kinetika interkalacije Li^+ iona u kristalnu strukturu materijala koja se nalazi na slici 2.4. [8]

Kod NMC pozitivne elektrode se pomoću limitiranja kobalta smanjuje cijena samog materijala. Ni, Co pruža potrebnu strukturnu stabilnost i električnu provodljivost za dugoročne elektrokemijske performanse. Mangan u NMC materijalu tvori Mn_2O_4 koji je stabilniji od NiO_2 što znači smanjenje ireverzibilnih procesa uzrokovanih kemijskom nestabilnosti katoda sa velikim udjelom nikla koji je pak neophodan za dobivanje visokog specifičnog kapaciteta. Stoga se može reći da je cilj dizajna katodnog (pozitivnog) interkalacijskog materijala da se postigne najbolja kombinacija svojstava uz minimalne nedostatke. [9]



Slika 2.4 Slojevita struktura interkalacijskog katodnog materijala NMC-811.[9]

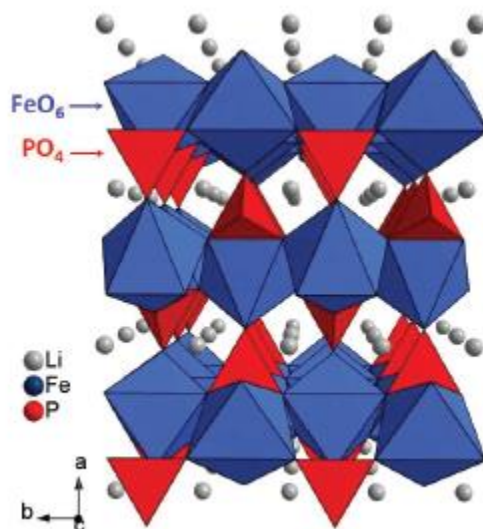
2.3.3. LFP kao katodni interkalacijski materijal

LiFePO_4 (LFP) je obećavajući katodni interkalacijski materijal. Karakterizira ga niska cijena zbog obilnih sirovina materijala, mala toksičnost, siguran rad i niska razina smanjenja kapaciteta prilikom više ciklusa punjenja i pražnjenja. LFP ima ravan naponski profil pri potencijalu od 3,4 V dok mu je specifični kapacitet 170 mAh g^{-1} što je blizu teorijskog kapaciteta. [10]

Olivinska struktura LFP je prikazana na slici 2.5. Struktura se sastoji od FeO_6 oktaedara i PO_4 tetraedara povezanih preko bridova i kuteva dok se sama difuzija Li^+ iona odvija po b osi strukture. Vodljivost se poboljšava smanjenjem veličine čestica na desetke nanometara što osigurava smanjenje difuzijski put litijevih iona kao i elektronsku pokretljivost. Deinterkalacija litija se zbiva pri dvofaznoj reakciji $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ na potencijalima oko 3,45 V prema Li^+/Li . Velika koncentracija nosioca naboja (elektronske i Li^+ praznine) između $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ faza omogućavaju vrlo brzu kinetiku interkalacije na međufazi.[7]

LFP katodni materijal iskazuje odličan ciklus punjenja/pražnjenja pri velikim strujama rada kao i kemijsku te termičku stabilnost u napunjenom stanju. Za razliku od slojevitih oksida koji zbog oslobađanja kisika i egzotermnom reakcijom sa otopinom elektrolita imaju problema sa

sigurnosti ($<300^{\circ}\text{C}$), LFP je kemijski stabilan do temperatura iznad 350°C . Takva stabilnost leži u jakim kovalentnim vezama (P-O) u $(\text{PO}_4)^{3-}$ skupini te u prirodni redoks para $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ koji je puno stabilniji od većine $\text{M}^{4+}/\text{M}^{3+}$ redoks parova kod slojevitih oksida. Nedostatak LFP materijala je niži potencijal što rezultira nižom energijom dobivenih iz baterija koje sadrže LFP kao katodni interkalacijski materijal. [7]



Slika 2.5 Olivinska struktura LiFePO_4 . [10]

2.3.4 Anodni interkalacijski materijali

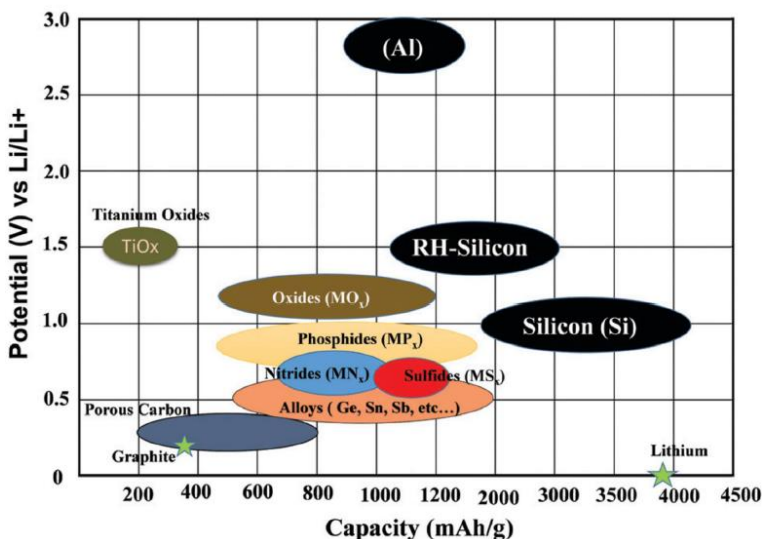
Sa anode (govori se o negativnoj elektrodi) se prilikom pražnjenja litij ionskog galvanskog članka otpuštaju odnosno deinterkaliraju Li^+ ioni. Priroda i svojstva anodnog materijala su od velikog značaja za općenite performanse baterije. Novi anodni materijali koji se istražuju mogu se podijeliti u četiri osnovne skupine: legure, konverzijski tip spojeva prijelaznih materijala, silicijski spojevi i ugljikovi spojevi.[11]

Najčešći anodni interkalacijski materijali koji se primjenjuju u litij ionskim baterijama su materijali bazirani na ugljiku kao što je to grafen, nanovlakna, ugljikove nanocijevi i grafit te titanijevi spojevi kao što je litijev titanat ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) i titanijev dioksid (TiO_2). Ugljikovi materijali se široko primjenjuju kao anode u litij ionskim baterijama. Pružaju svojstva kao što je kulonska učinkovitost, specifični kapacitet i produljeni vijek ciklusa punjenja i pražnjenja. [12]

Grafit je najšire korišten anodni interkalacijski materijal od pojave prvih litij ionskih baterija, 1994. godine. Tome je pridonijela mala cijena i rad pri niskom potencijalu od 0,1 V prema Li/Li^+ . U procesu interkalacije, Li^+ ioni ulaze u praznine između slojeva grafena stvarajući fazu bogatu litijem u strukturi grafita. Takva faza daje teorijski specifični kapacitet od 372 mAhg^{-1} . Grafit ima loše elektrokemijske karakteristike pri niskim temperaturama. [12]

Titanijevi oksidi su dobili na popularnosti jer omogućuju precizne prilagodbe koje su praćene minimalnim sigurnosnim rizikom. Posjeduju svojstva kao što je niska toksičnost, odlični životni ciklus i minimalne promjene u volumenu prilikom interkalacije/deinterkalacije Li^+ iona.[12]

Litijev titanat (LTO) se nameće kao dobar izbor za skladištenje litija među anodnim materijalima zbog izrazito dobre reverzibilnosti litij ionskih reakcija te visokog potencijala od 1,55 V prema Li/Li^+ . Interkalacija Li^+ u LTO strukturu pretvara spinel strukturu $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ u $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ strukturu kristalne soli. Specifični kapacitet je limitiran na oko 175 mAh g^{-1} što uz manju električnu vodljivost od $10\text{-}13 \text{ Scm}^{-1}$ limitira LTO kao interkalacijski anodni materijal. Na slici 2.6 je prikazana usporedba različitih anoda korištenih u litij ionskim galvanskim člancima na temelju potencijala i specifičnog kapaciteta. [12]



Slika 2.6 Graf za usporedbu potencijala i specifičnog kapaciteta različitih anodnih materijala.[12]

2.3.5. Elektrolit i separator

Radno područje elektrolita je određeno njegovom najnižom nepopunjenom LUMO orbitalom (engl. *Lowest unoccupied molecular orbital*) i najvišom popunjenom HOMO (engl. *Highest occupied molecular orbital*) orbitalom koje treba biti više od elektrokemijskog potencijala anode (μ_a) i niže od elektrokemijskog potencijala katode (μ_c), ($LUMO > \mu_a$, $HOMO < \mu_c$). Ukoliko je $LUMO < \mu_a$ ili $HOMO > \mu_c$, mora doći do formiranja stabilnog pasivacijskog sloja ili skraćeno SEI (engl. *solid electrolyte interface*) na granici faza između anode i katode. Stvaranje stabilnog SEI sloja je omogućilo praktičnu primjenu grafitne anode.[2] SEI sloj omogućava upotrebu elementarnog litija kao negativne elektrode u polu ćelijama. Uništavanje SEI sloja kroz više ciklusa punjenja i pražnjenja dovodi do razvoja dendrita na elektrodama koji mogu dovesti ćeliju do kratkog spoja što je ozbiljna sigurnosna prijetnja. SEI sloj mora omogućavati brzi prijenos Li^+ iona između elektrode i elektrolita bez da blokira prijenos elektrona između aktivnih čestica i strujnih kolektora.[1]

Uz široko radno područje potencijala, elektrolit mora zadovoljavati nekoliko važnih uvjeta kao što su:

- Očuvanje međufaze elektroda/elektrolit tijekom punjenja/pražnjenja članka kada se mijenja volumen čestica
- Vodljivost Li^+ iona veća od $10^{-4} S cm^{-1}$ u rasponu temperature rada članka
- Električna vodljivost $< 10^{-10} S cm^{-1}$
- transportni broj Li^+ iona približno jednak jedinici
- kemijska stabilnost pri temperaturi velikih opterećenja
- mogućnost brzog formiranja SEI sloja radi kinetičke stabilnosti jer je potencijal elektrode izvan radnog područja elektrolita
- sigurni, po mogućnosti slabo zapaljivi ili ne eksplozivni materijali
- mala toksičnost i cijena

U praksi se elektrolit specifično dizajnira za određenu bateriju i njezinu primjenu. Neke od vrsta elektrolita su organski tekući elektroliti, ionske tekućine, anorganski tekući elektroliti, čvrsti polimerni elektroliti, anorganski čvrsti elektroliti i hibridni elektroliti.[1]

Organske tekućine kao što su karbonati, dobra su otapala za litijeve soli ($LiPF_6$) kako bi dobili pogodan elektrolit. Imaju oksidacijski potencijal na 4,7 V i redukcijski potencijal blizu 1 V

prema Li/Li^+ . Niska viskoznost karbonatnih otapala pogoduje difuziji Li^+ kroz elektrolit. Najčešće korištena otapala ili mješavine otapala su propilen karbonat (PC), etilen karbonat (EC), dietil karbonat (DEC), dimetil karbonat (DMC) ili etil-metil karbonat (EMC). Otapala najčešće sadrže EC jer osigurava formiranje SEI sloja za sprječavanje daljnje dekompozicije elektrolita. LiPF_6 je preferirana litijeva sol iako se može autokatalitički raspasti na LiF i PF_6 koji reagira ireverzibilno sa vodom što degradira bateriju. [1]

Separator je tanak komad polimera ili keramike koji odvaja negativnu i pozitivnu elektrodu kako ne bi došlo do kratkog spoja koji bi uzrokovao zatajenje ćelije. Zbog korozivnih elektrolita, separator mora biti kemijski otporan na takve uvjete. Koriste se većinom poli-propilenski ili poli-etilenski separatori koji propuštaju Li^+ ione.[13]

2.4. Metode ispitivanja i karakterizacije katodnih materijala

Za karakterizaciju i ispitivanje katodnih (pozitivnih) interkalacijskih materijala (LFP i NMC-811) korištene su sljedeće elektrokemijske tehnike: ciklička voltametrij (CV), punjenje i pražnjenje članka (naponski profili) i elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS). Za strukturnu karakterizaciju se koristi dinamičko raspršivanje svjetlosti (DLS) te infracrvena spektroskopija sa Fourierovom transformacijom (FTIR). U nastavku će se ukratko opisati navedene metode.

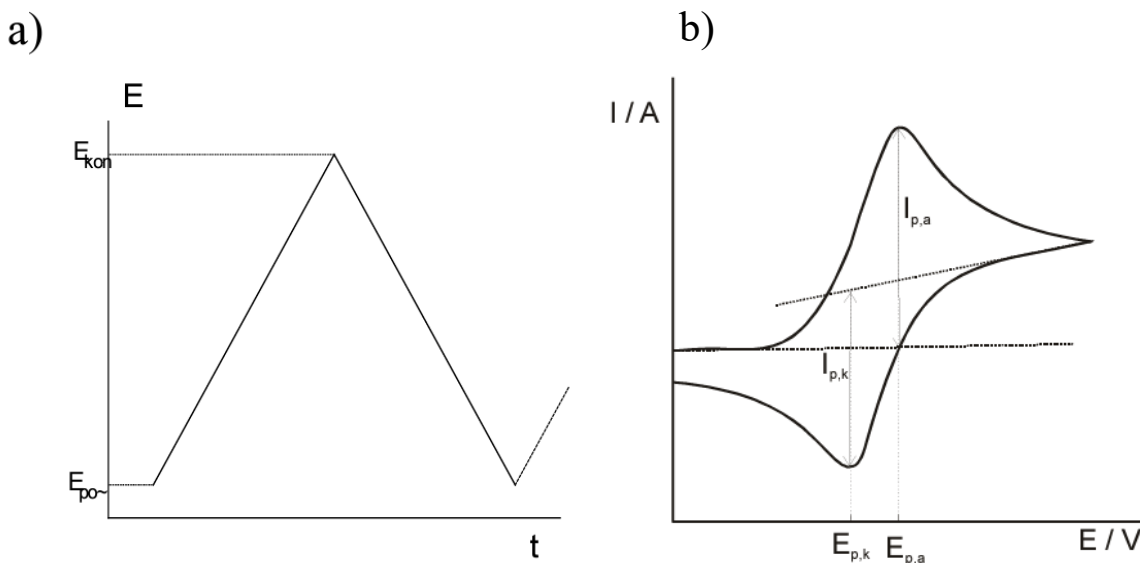
2.4.1. Ciklička voltametrij

Ciklička voltametrij (CV) je elektroanalitička tehnika kojoj je signal pobude linearno promjenjivi potencijal (slika 2.7a) dok je signal odziva struja (slika 2.7b) koje je funkcija narinutog potencijala. Osnovni princip cikličke voltametrije je da se potencijal radne elektrode linearno mijenja s vremenom od nekog početnog potencijala E_{po} do konačnog potencijala E_{kon} i natrag (slika 2.7a). Rezultat pobude je elektrokemijska reakcija na elektrodi koja se registrira kao krivulja struja-potencijal. Brzina promjene potencijala (v) se iskazuje u V s^{-1} i može se mjeriti u širokom opsegu pa se stoga mogu ispitivati spore i brze elektrodne reakcije.[14]

Struja koja se dobije kao rezultat pobude linearno promjenjivim potencijalom je mjera brzine redukcije ili oksidacije nekog kemijskog spoja na površini elektrode. Iznos struje je ograničen koncentracijom kemijskog spoja u redoks reakciji koja se zbiva na elektrodi kao i

brojem elektrona koji sudjeluju u reakciji. Nernstova i Butler-Volmerova jednađba nam govori da narinuti potencijal kontrolira koncentraciju aktivnih redoks vrsta na elektrodnoj površini kao i brzinu redoks reakcije. Važni parametri cikličkog voltamograma su katodni ili redukcijski ($I_{p,k}$) i anodni ili oksidacijski ($I_{p,a}$) vrh te pripadni potencijali kod kojih se javljaju strujni vrhovi, $E_{p,k}$ i $E_{p,a}$. [15] Anodni i katodni strujni vrhovi su odvojeni zbog difuzije aktivnih vrsta od i prema elektrodi. Redukcijski proces je kemijski i elektrokemijski reverzibilan ako je razlika (ΔE_p) između vrhova 57 mV pri 25°C. [16]

Ciklička voltametrijia se provodi u elektrokemijskoj ćeliji sa radnom, referentnom i protu elektrodom. Radna elektroda je ona na kojoj se potencijal kontrolira i mjeri struja. Na njoj se zbivaju elektrokemijske reakcije (oksidacija ili redukcija) koje se žele proučiti. Za provođenje CV se koriste komercijalno dostupni potenciostati. [15]

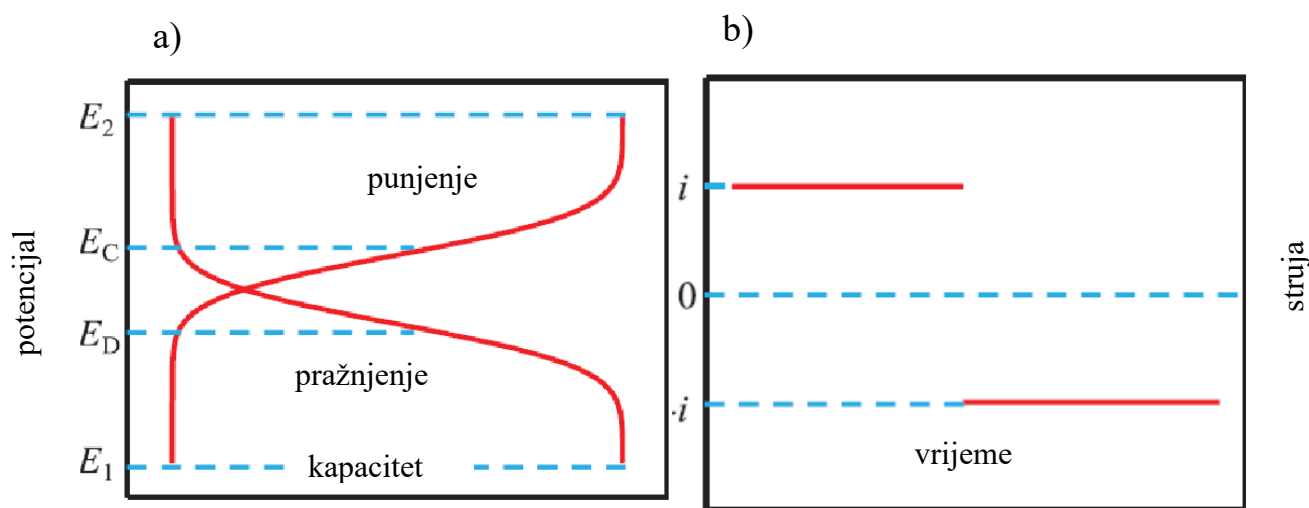


Slika 2.7 Signal pobude a) i signal odziva b) kod cikličke voltametrije. [14]

2.4.2. Punjenje i pražnjenje članka (naponski profil)

Galvanostatska mjerenja punjenja i pražnjenja članka bilježe potencijal kao odziv uz konstantnu vrijednost primijenjene struje. Ova tehnika je najpraktičniji način za određivanje

kapaciteta i njegove stabilnosti s obzirom na različite vrijednosti struje. Da bi se odredio praktični kapacitet i naponski profil, odabiru se male vrijednosti struje kako bi se smanjila polarizacija. Ciklus punjenja ili pražnjenja se prekida kada baterija postigne zadani napon što sustavi za testiranje omogućavaju. Na slici 2.8a se nalazi primjer naponskog profila elektrokemijskog članka koji se sastoji od krivulje punjenja i pražnjenja. Tijek mjerenja je ograničen potencijalima E_1 i E_2 . Punjenje se provodi od potencijala E_1 do E_2 dok pražnjenje ide od E_2 do E_1 . Na x-osi se nalazi kapacitet. Punjenje i pražnjenje se provodi pri dvije konstantne vrijednosti struje različitih smjerova (slika 2.8b).[17]



Slika 2.8 Tipične krivulje punjenja i pražnjenja galvanskog članka a) i narinuta struja b) . [17]

Općenito se smatra da ravan plato na krivulji punjenja ili pražnjenja predstavlja dvofaznu reakciju dok nakošeni plato predstavlja promjenu u koncentraciji aktivnih vrsta. Strmi pad potencijala na krivulji označava kinetičko ograničenje pri čemu se reakcija više ne može odvijati kod struje koja je narinuta prema ili od elektrode. [18]

2.4.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) daje informacije o kinetici i mehanizmu procesa u istraživanju baterija. Prednost EIS-a je mogućnost predodžbe

elektrokemijske ćelije elektroničkim modelom. Međufazna granica elektroda/elektrolit je ekvivalentna električnom krugu koji se sastoji od kombinacije otpora i kapaciteta pa se stoga elektrokemijski sustav može karakterizirati pomoću ekvivalentnog kruga.[19]

Elektrokemijska impedancija je grana teorije izmjenične struje (*ac*), koja opisuje odziv strujnog kruga na izmjeničnu struju ili napon kao funkciju frekvencije. Kod istosmjerne struje je otpor *R* definiran definiran Ohmovim zakonom:

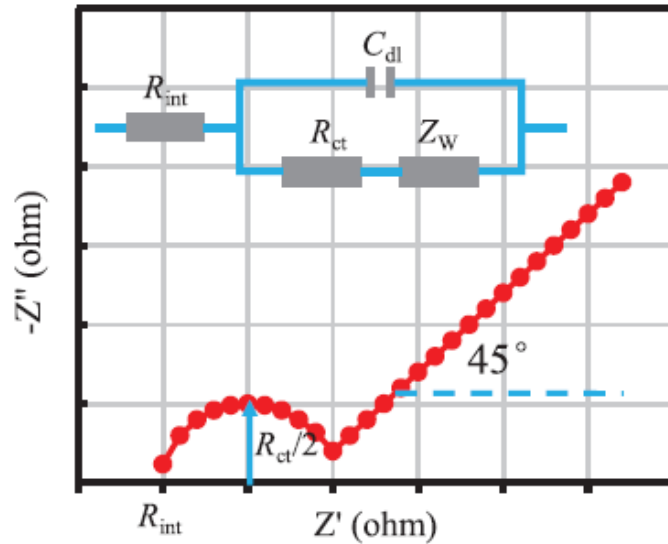
$$R(\Omega) = \frac{E(V)}{I(A)} \quad (1)$$

Kod izmjenične struje frekvencija nije jednaka nuli i vrijedi analogna ovisnost:

$$Z(\Omega) = \frac{E(V)}{I(A)} \quad (2)$$

Z je definiran kao impedancija koja je ekvivalentna otporu *R*. U *ac* krugu uz otpor, tok elektrona ometaju još induktivitet i kapacitet. [19]

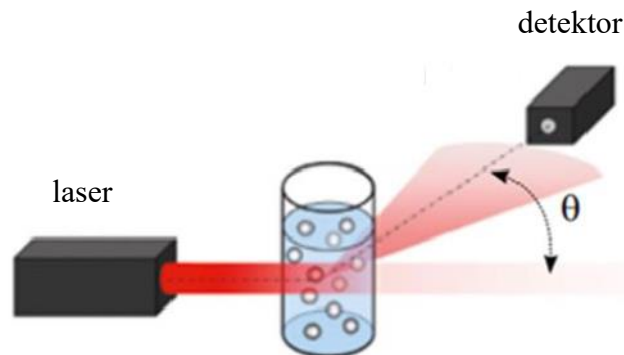
EIS spektri se najčešće prikazuju prema Nyquistovom prikazu kao realni dio impedancije (*Z'*) prema imaginarnom (*Z''*). Na slici 2.9 je prikazan tipičan Nyquistom graf te korespondirajući ekvivalentni električni sklop (Randlesov sklop) pri čemu je *R_{int}* unutarnji otpor, *C_{dl}* je kapacitet dvosloja, *R_{ct}* je otpor prijelazu naboja i Warburgov element *Z_w* koji predstavlja difuziju aktivnih tvari. U istraživanju baterija, impedancija se najčešće mjeri kod sinusoidalnog potencijala male amplitude na širokom rasponu frekvencija od 10⁻² do 10⁵ Hz. Ukoliko dobiveni Nyquistov graf ima više od jednog polukruga, smatra se da ekvivaletni krug ima više od jednog kapacitora. U području visokih frekvencija ulaznog signala nema doprinosa Warburgovog elementa. Kada je frekvencija ulaznih signala niska, grana strujnog kruga sa kapacitorom se može zanemariti te se javlja Warburgov element *Z_w*. Zbog toga Nyquistov dijagram, kod niskih frekvencija, poprima izgled kuta od 45°. [17]



Slika 2.9 Randlesov model ekvivalentnog strujnog kruga (plavo) i pripadni EIS spektar (crveno).[17]

2.4.4. Dinamičko raspršenje svjetlosti (DLS)

Dinamičko raspršenje svjetlosti se temelji na Brownovom gibanju disperziranih čestica. Princip Brownovog gibanja govori da se suspendirane čestice konstantno sudaraju sa molekulama otapala. Takvi sudari uzrokuju prijenos energije koja inducira gibanje čestica. Prijenos energije ima veći utjecaj na manje čestice nego li veće. Zbog toga se manje čestice kreću većim brzinama nego veće čestice. Mjerenjem brzine gibanja čestica se može odrediti hidrodinamički promjer čestica. Hidrodinamički promjer se odnosi na glatku sfernu česticu koja difundira brzinom jednakom kao čestice u uzorku. Ovisnost između brzine čestica i veličine čestica je dana Stokes-Einstein jednačbom. [20]

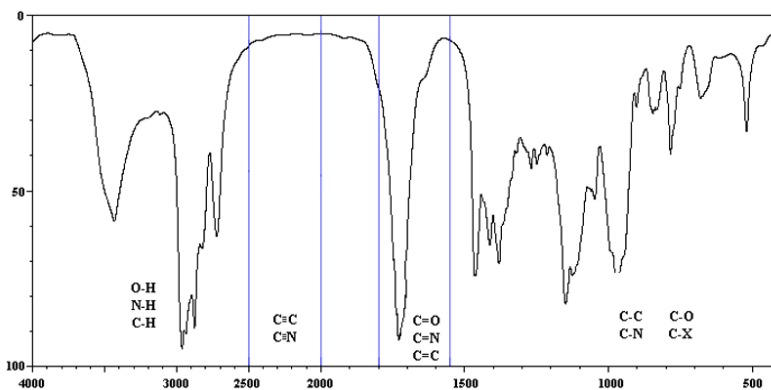


Slika 2.10 Osnovna konfiguracija DLS sustava za mjerenje. [20]

Na slici 2.10 se nalazi osnovna konfiguracija za provedbu DLS mjerenja. Ulazno svjetlo lasera koje se raspršuje od čestica se detektira pod određenim kutom te se takav signal koristi za određivanje difuzijskog koeficijenta i veličine čestice pomoću Stokes-Einstein jednadžbe. Intenzitet raspršene svjetlosti nije konstantan te se mijenja u vremenu zbog različite veličine čestica. Rezultati DLS mjerenja su bazirani na intenzitetu što se može pretvoriti u volumnu ili brojčanu distribuciju. [20]

2.4.5. Infracrvena spektroskopija sa Fourierovom transformacijom (FTIR)

Infracrvena spektroskopija je instrumentalna metoda za detekciju i identifikaciju funkcionalnih skupina na materijalu. Infracrveni (IR) spektar je snimka apsorbiranog svjetla kao funkcija valne duljine. Frekvencija apsorbiranog svjetla se podudara sa frekvencijom vibracija veza u ispitivanoj molekuli. Apsorpcijski položaj na IR spektru određuje jačina veze i masa atoma u molekuli. IR spektar na slici 2.11 prikazuje karakteristične vrhove funkcionalnih skupina na definiranom području valnih brojeva. Na x-osi se uvijek nalazi valni broj (cm^{-1}). [21] Na y-osi može biti apsorbancija (%) ili transmitacija (%). Apsorbancija je mjera apsorbiranog IR zračenja dok je transmitacija postotak ulaznog IR zračenja koje prolazi kroz uzorak bez apsorpcije. [22]



Slika 2.11 Primjer infracrvenog spektra sa funkcionalnim skupinama na pripadajućim valnim duljinama. [21]

IR spektroskopija sa Fourierovom transformacijom ubrzava proces mjerenja IR spektra zbog korištenja interferometra koji radi na principu konstruktivne i destruktivne interferencije. [23]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

Za izradu radne elektrode koja služi kao pozitivna elektroda u galvanskom članku korišteni su NMC811 (LiNiMnCoO_2) od proizvođača TMAX CN, Kina, Xiamen i LFP (LiFePO_4) od istog proizvođača, poli(viniliden-fluorid) (Arkema) (vezivo), ugljikovo crnilo (Timcal) (vodljivi aditiv), N-metil-2-polidon (Sigma-Aldrich) (otapalo) te aluminijska folija. Za referentnu elektrodu je korišten litij (folija). Elektrolit u članku je 1 M otopina LiPF_6 (Sigma-Aldrich) u otapalu koji se sastoji od smjese etilen karbonat:dietil karbonat 1:1.

3.2. Postupak izrade radne elektrode

Za pripremu pozitivne elektrode pripremane su paste koje su se nanosile na aluminijsku foliju. Pasta se sastoji od aktivnog materijala (NMC ili LFP), vodljivog aditiva (ugljikovo crnilo) i vezivo (PVDF). Sastojci paste su se miješali u omjeru 8:1:1, odnosno izvagalo se 2,4 g aktivnog materijala te po 0,3 g veziva i aditiva čime se ukupno dobilo 3 g paste za pripremu svake pozitivne elektrode. Stoga je udio aktivnog materijala u elektrodi jednak 80%. Izvagane komponente su se dodale u Erlenmeyerovu tikvicu te se dodalo 6 mL otapala. Nakon toga se smjesa homogenizirala magnetnim mješalom i zatvorila para-filmom kako bi se spriječilo hlapljenje otapala. Miješanje se provodilo 5 sati. Nakon miješanja je dobivena crna viskozna pasta koja se izlila na aluminijsku foliju presvučenu slojem vodljivog ugljika te se pomoću uređaja „*Doctor Blade*“ (slika 3.1) ravnomjerno raspoređuje po foliji na debljinu od 100 μm .



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

Pripremljeni tanki filmovi su se zatim sušili 24 sata na 60 °C pod vakuumom kako bi višak otapala ishlapio. Nakon što su se paste na foliji osušile, cirkularnog oblika su se izrezale pomoću primjerenog alata promjera 18 mm. Dobivene elektrode su se stavile pod atmosferu argona te su se izvagale na analitičkoj vagi. Masa cijele NMC elektrode je bila 26,6 mg, a sama masa folije je 11,6 mg što znači da je masa aktivne elektrodne mase 15 mg odnosno masa aktivnog materijala (NMC) je 12 mg (80% paste). Masa cijele LFP elektrode je bila 22,9 mg a, sama masa folije je 11,7 mg pa je tako masa aktivne elektrodne mase 11,2 mg odnosno masa aktivnog materijala (LFP) je 8,96 mg. Nakon vaganja elektroda, galvanski članak za ispitivanje se sastavi u komori (slika 3.2) sa atmosferom argona na sobnoj temperaturi te se kreće sa elektrokemijskim mjerenjima.

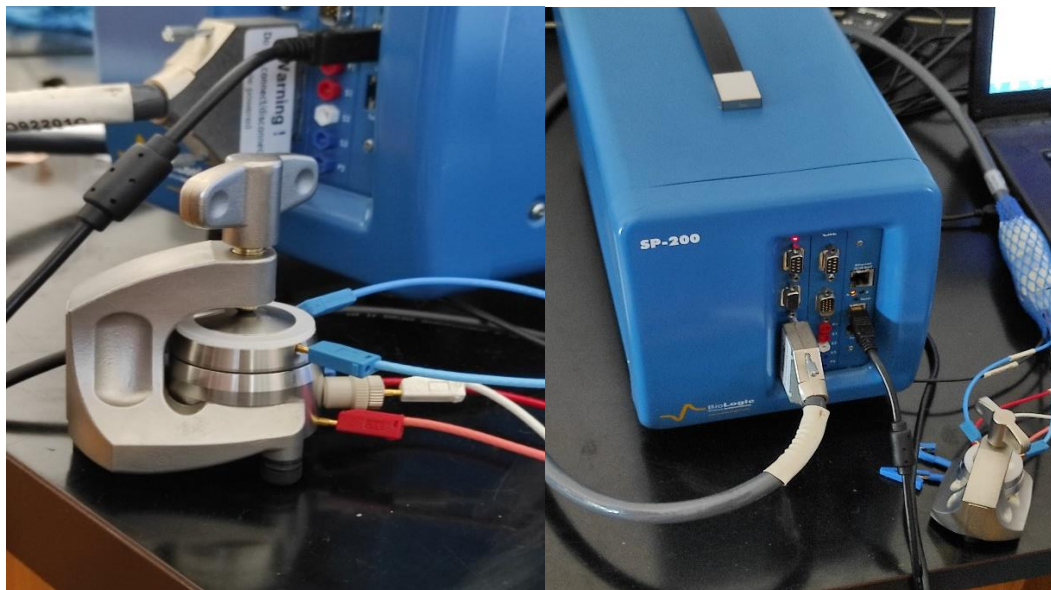


Slika 3.2 Komora sa atmosferom argona (*Glove Box*), SG1200/750 TS, Vigor Technologies, Kina

3.3. Tro-elektrodni galvanski članak

Za istovremeno elektrokemijsku karakterizaciju odnosno mjerenje na pozitivnoj i negativnoj elektrodi potrebno je sastaviti tro-elektrodni galvanski članak sa dodatnom trećom referentnom elektrodom. U našem slučaju se sastavio članak u El-Cell ćeliji (slika 3.3a) sa umetnutim litijem kao referentnom elektrodom i litijevom folijom kao negativnom elektrodom. Masa elektrodne paste na aluminijskoj foliji za NMC elektrodu bila je 14,7 mg odnosno 11,76 mg

aktivnog ispitivanog materijala (NMC). Za LFP elektrodu je masa elektrodne paste bila 10,7 mg odnosno 8,56 mg aktivnog ispitivanog materijala (LFP).



Slika 3.3 (a) Sastavljeni galvanski članak u El-Cell ćeliji sa trećom referentnom litij-
elektrodom, *(b)* Potenciostat SP-200, BioLogic, Francuska

3.4. Elektrokemijska ispitivanja galvanskog članka

Za elektrokemijsku karakterizaciju ispitivanih pozitivnih elektrodnih materijala korištene su sljedeće metode: ciklička voltometrija (CV), punjenje/pražnjenje galvanskog članka (dvo-elektrodno i tro-elektrodno) te elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS). Elektrokemijska mjerenja su se radila na potenciostatu SP-200 (slika 3.3b). Sva elektrokemijska ispitivanja su rađena u polućelijama sa elementarnim litijem kao protuelektrodom.

3.4.1. Uvjeti elektrokemijskih mjerenja

Ciklička voltometrija se provodila za NMC u rasponu potencijala od 4,5 V do 3,0 V dok se za LFP provodila u rasponu od 4,2 V do 2,8 V. Brzina promjene potencijala je 1 mVs^{-1} te se ciklus proveo jedan put na oba materijala.

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija je provedena u rasponu frekvencija od 200 kHz do 100 mHz kod potencijala otvorenog kruga prije i poslije provedbe cikličke voltometrije.

Punjenje i pražnjenje galvanskog članka sa ispitivanim pozitivnim elektrodama se provodilo dvo-elektrodno i tro-elektrodno pri četiri vrijednosti konstantne struje: $I_1 = 100 \mu\text{A}$ $I_2 = 500 \mu\text{A}$ $I_3 = 1 \text{ mA}$ $I_4 = 2 \text{ mA}$. Rasponi potencijala su bili jednaki kao i kod CV. Uz punjenje i pražnjenje članka se u isto vrijeme mjerio i kapacitet kako bi se odredio specifični kapacitet materijala pomoću mase aktivnog materijala koji se prije izračunao (3.2.).

3.5. Karakterizacija strukture katodnih materijala

U svrhu karakterizacije ispitivanih materijala korišteno je dinamičko raspršenje svjetlosti (DLS) kako bi se dobila raspodjela veličine čestica praša pozitivnih elektodnih materijala (NMC i LFP). Praš NMC i LFP aktivnog materijala se otopi u vodi te se dobiveni koloid homogenizira pomoću uređaja XO-650D Ultrasonic cell crusher (slika 3.4a) kako bi se dobila homogena suspenzija. Raspodjela veličina čestica prema intenzitetu, volumenu i broju se provodi pomoću uređaja za DLS, Zetasizer Ultra (slika 3.4b).

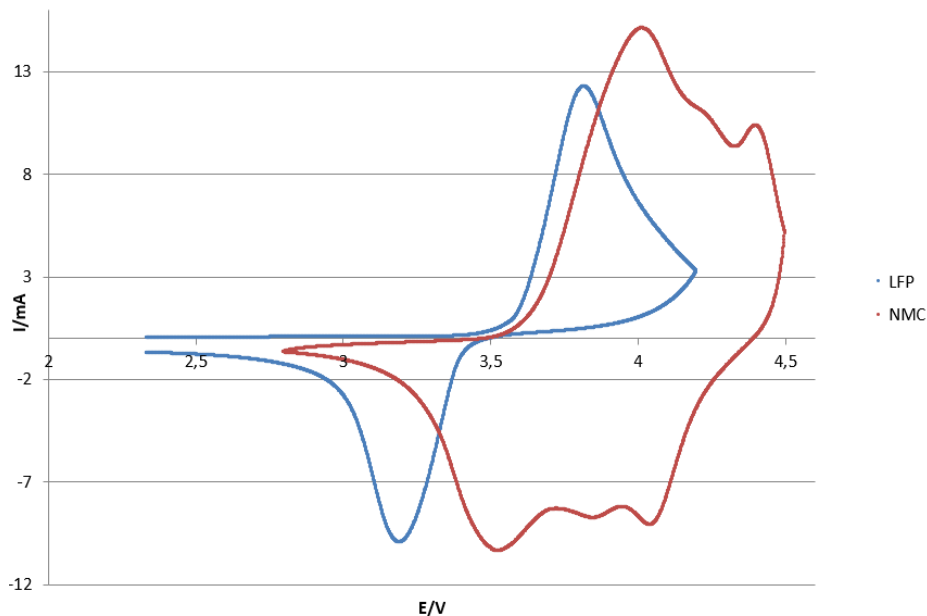


Slika 3.4 (a) XO-650D Ultrasonic cell crusher (Xianou, Kina), **(b)** Zetasizer Ultra (Malvern Panalytical, Ujedinjeno Kraljevstvo)

Uz DLS, snimljen je i FTIR spektar praša aktivnih materijala NMC i LFP kako bi se dokazao materijal ("otisak prsta" materijala) te vidjeli vrhovi određenih funkcionalnih skupina koje bi mogle ukazivati na neka onečišćenja.

4. REZULTATI

4.1. Ciklička voltametrija



Slika 4.1 Ciklički voltamogrami snimljeni za LFP (plavo) i NMC (crveno) katodni materijal, $v = 1 \text{ mVs}^{-1}$

Elektrokemijskom tehnikom cikličke voltametrije dobiven je graf na slici 4.1. Na grafu su uspoređeni ciklički voltamogrami LFP i NMC pozitivne elektrode. Brzina linearne promjene potencijala je $v = 1 \text{ mVs}^{-1}$.

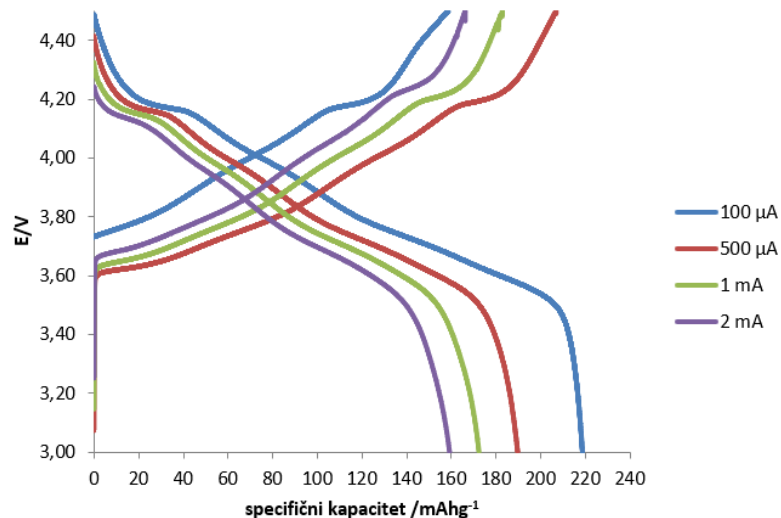
Za LFP, voltamogram je mjerjen u rasponu potencijala od 2,35 V do 4,2 V. Na LFP voltamogramu se mogu primijetiti dva jasna strujna vrha. Anodni strujni vrh (oksidacija) se nalazi na $E_a = 3,84$ V i $I_a = 12,1$ mA. Katodni strujni vrh (redukcija) je $I_c = -9,9$ mA pri $E_c = 3,2$ V. Primjećuje se da LFP ciklički voltamogram nije zatvoren te se početak i kraj mjerenja razlikuju za malu vrijednost struje od 0,73 mA.

Za NMC, voltamogram je mjerjen u rasponu potencijala od 2,82 V do 4,5 V. Na cikličkom voltamogramu se daju primijetiti dva anodna i dva katodna strujna vrha. Prvi anodni strujni vrh je

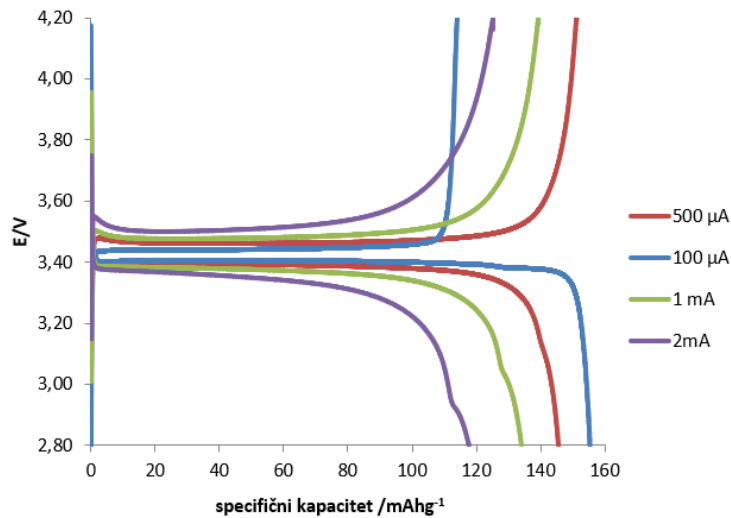
$I_{a1} = 15 \text{ mA}$ na $E_{a1} = 4,03 \text{ V}$ te drugi $I_{a2} = 10,2 \text{ mA}$ na $E_{a2} = 4,42 \text{ V}$. Prvi katodni strujni vrh je $I_{c1} = -10,4 \text{ mA}$ na $E_{c1} = 3,54 \text{ V}$ te drugi $I_{c2} = -9,08 \text{ mA}$ na $E_{c2} = 4,05 \text{ V}$.

4.2. Punjenje i pražnjenje galvanskog članka

Kako bi se dobili naponski profili odnosno specifični kapacitet ispitivanih materijala, provedeni su ciklusi punjenja i pražnjenja galvanskog članka sa NMC i LFP kao radnom elektrodom te elementarnim litijem kao protuelektrodom. Mjerenja su rađena pri četiri različite vrijednosti konstantne struje za oba materijala. Dobiveni su naponski profili te specifični kapacitet podijeljen po izračunatoj masi aktivnog materijala (mA h g^{-1}) za NMC (slika 4.2) i LFP (slika 4.3) dani u poglavlju 3.2.

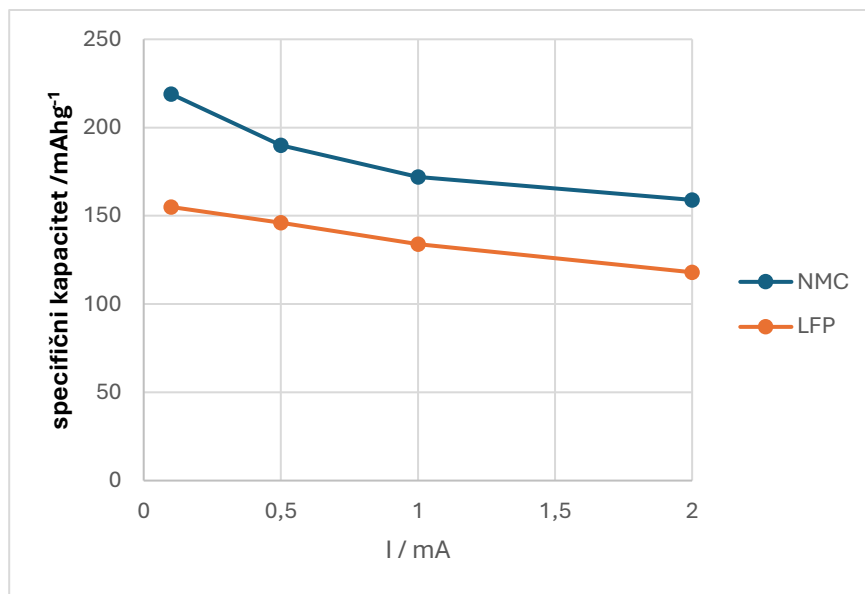


Slika 4.2 Naponski profil punjenja i pražnjenja galvanskog članka (NMC pozitivna elektroda) pri četiri različite struje sa pripadajućim specifičnim kapacitetom.

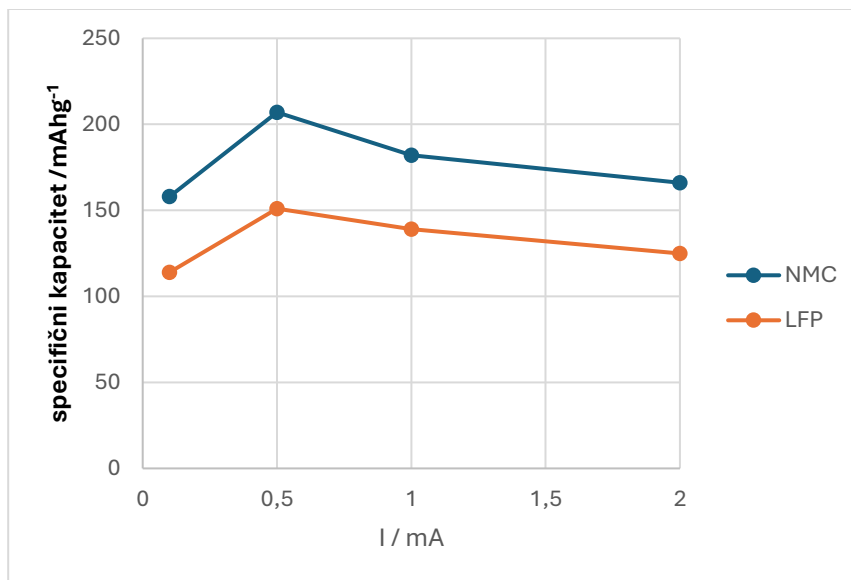


Slika 4.3 Naponski profil punjenja i pražnjenja galvanskog članka (LFP pozitivna elektroda) pri četiri različite struje sa pripadajućim specifičnim kapacitetom punjenja i pražnjenja.

Na slici 4.4 i slici 4.5 je prikazana usporedba ovisnosti specifičnog kapaciteta pražnjenja i punjenja NMC i LFP galvanskog članka o struji pražnjenja i punjenja (0,1 mA, 0,5 mA, 1 mA, 2 mA).



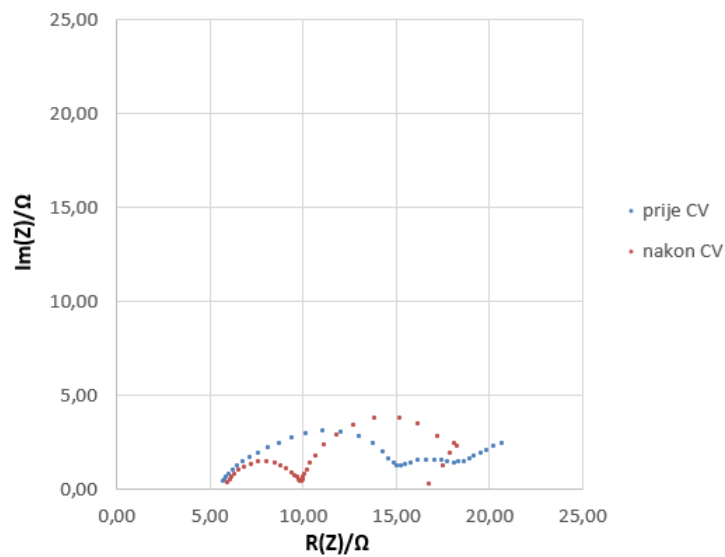
Slika 4.4 Grafički prikaz ovisnosti specifičnog kapaciteta NMC i LFP o jačini struje pražnjenja.



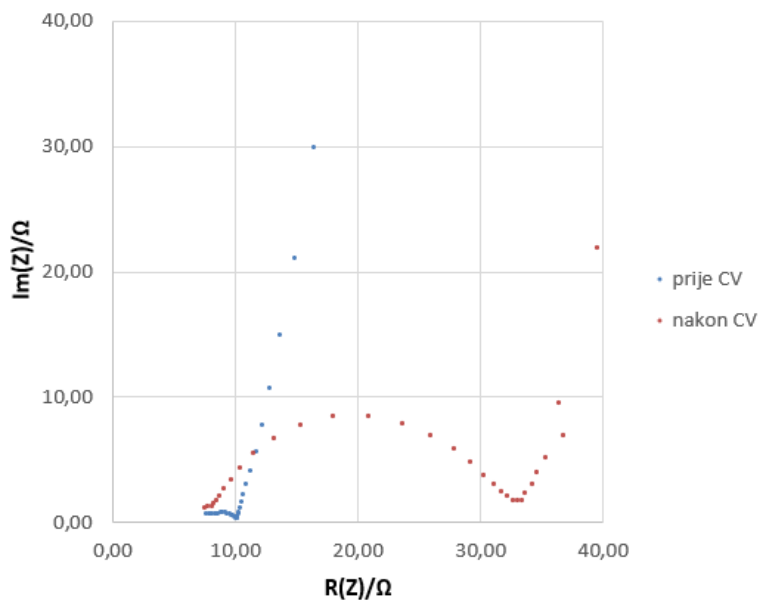
Slika 4.4 Grafički prikaz ovisnosti specifičnog kapaciteta NMC i LFP o jačini struje punjenja.

4.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) se provela prije i nakon cikličke voltometrije galvanskog članka. Mjerenje se provodilo u rasponu frekvencija od 200 kHz do 100 mHz na obje ispitivane pozitivne elektrode pri potencijalu otvorenog kruga za pripadajuće katodne materijale. Rezultati EIS mjerenja su prikazani pomoću Nyquistovog prikaza za NMC (slika 4.5) i LFP (slika 4.6).



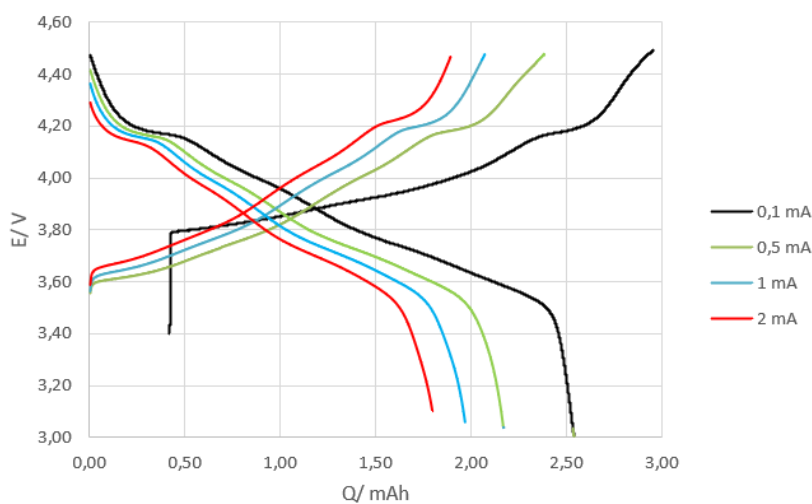
Slika 4.5 Nyquistov prikaz elektrokemijske impedancijske spektroskopije ispitivanog galvanskog članka sa NMC elektrodom prije i poslije CV.



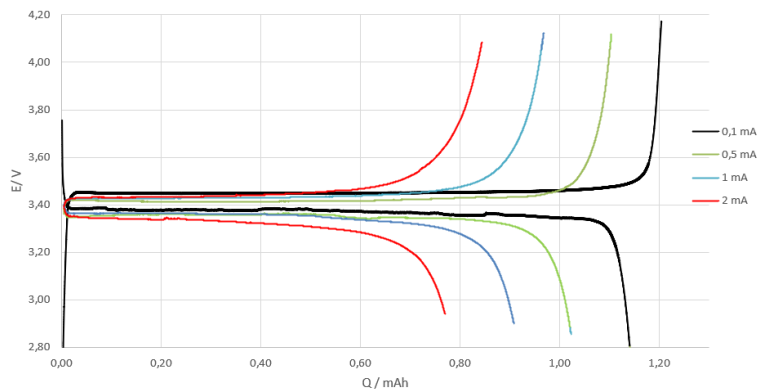
Slika 4.6 Nyquistov prikaz elektrokemijske impedancijske spektroskopije ispitivanog galvanskog članka sa LFP elektrodom prije i poslije CV

4.4. Punjenje i pražnjenje galvanskog članka u tro-elektrodnom sustavu

Provedena su mjerenja naponskih profila odnosno krivulje punjenja i pražnjenja galvanskih članaka u tro-elektrodnom sustavu kako bi se pratio potencijal na radnoj elektrodi (NMC i LFP) te protuelektrodi (litij) uz litij kao referentnu elektrodu. Mjerenja su provedena pri četiri različite vrijednosti struje ($I = 0,1 \text{ mA}$, $I = 0,5 \text{ mA}$, $I = 1 \text{ mA}$ i $I = 2 \text{ mA}$). Na slici 4.7 i slici 4.8 je prikazan naponski profil dobiven od odziva na radnoj elektrodi NMC i LFP.

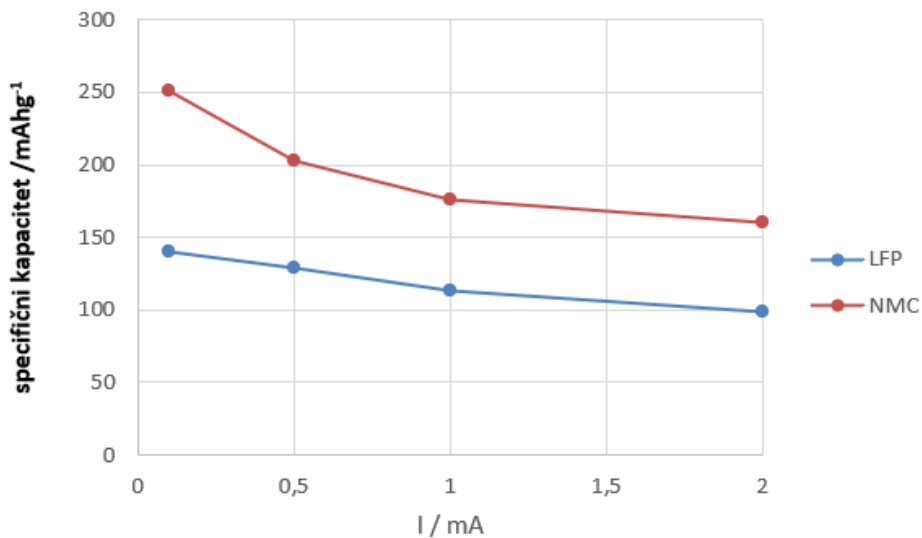


Slika 4.7 Naponski profil NMC radne elektrode mjereno u tro elektrodnom sustavu pri četiri konstantne vrijednosti struje punjenja i pražnjenja

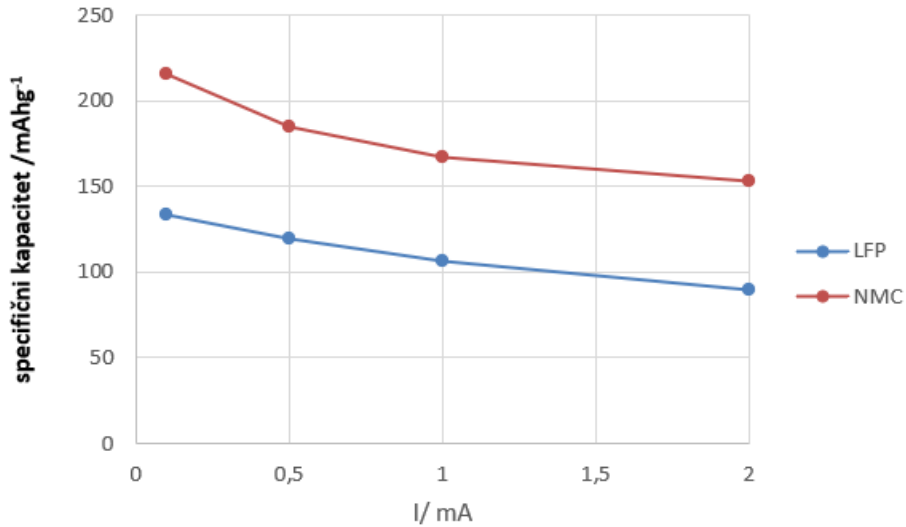


Slika 4.8 Naponski profil LFP radne elektrode mjeren u tro elektrodnom sustavu pri četiri konstantne vrijednosti struje punjenja i pražnjenja

Izračunati su i uspoređeni specifični kapaciteti (mAhg^{-1}) radne elektrode po gramu izvaganog aktivnog materijala (odlomak 3.3.) pri punjenju i pražnjenju galvanskog članka u tro elektrodnom sustavu. Promjena specifičnog kapaciteta pri četiri vrijednosti struje pražnjenja i punjenja je prikazana na slici 4.9 (punjenje) i slici 4.10 (pražnjenje).

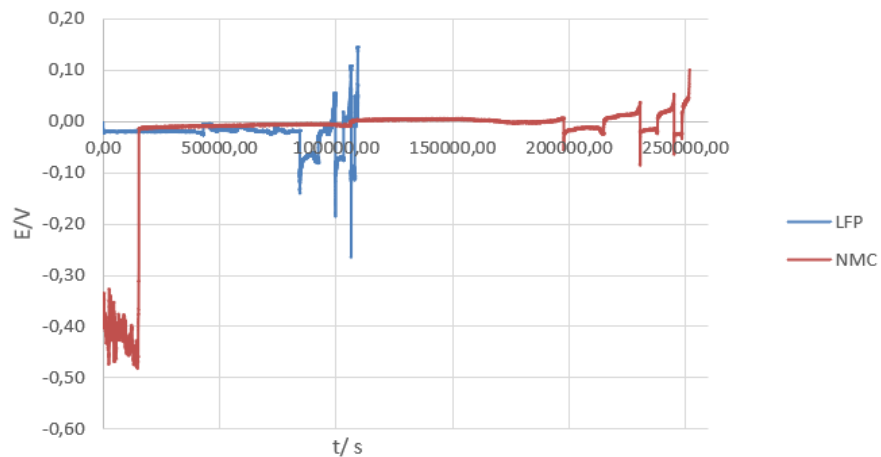


Slika 4.9 Usporedba promjene specifičnog kapaciteta na radnoj elektrodi u tro elektrodnom sustavu pri četiri vrijednosti struje punjenja



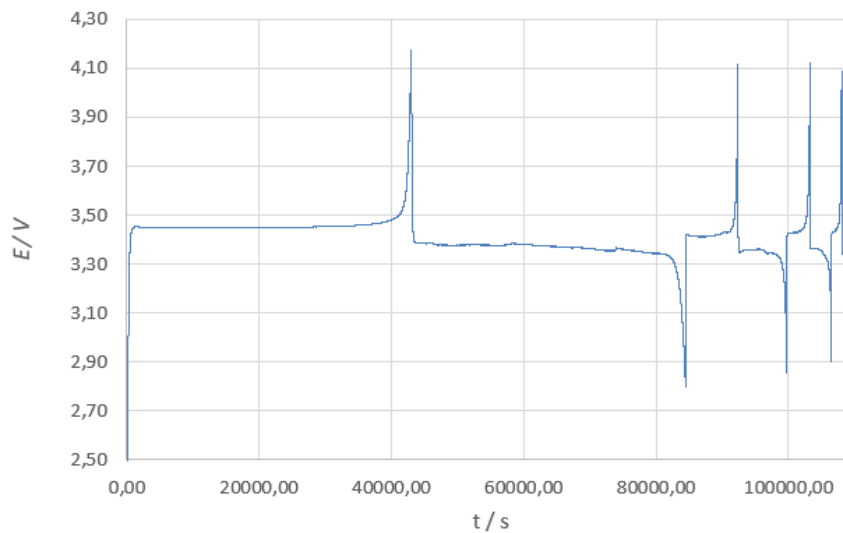
Slika 4.10 Usporedba promjene specifičnog kapaciteta na radnoj elektrodi u tro elektrodnom sustavu pri četiriju vrijednosti struje pražnjenja

U tro elektrodnom sustavu je u isto vrijeme mjerena i promjena potencijala na protu elektrodi (litij). Naponski profili litijeve protu elektrode mjerene kroz četiri struje punjenja i pražnjenja u NMC i LFP galvanskom članku je prikazan na slici 4.11.

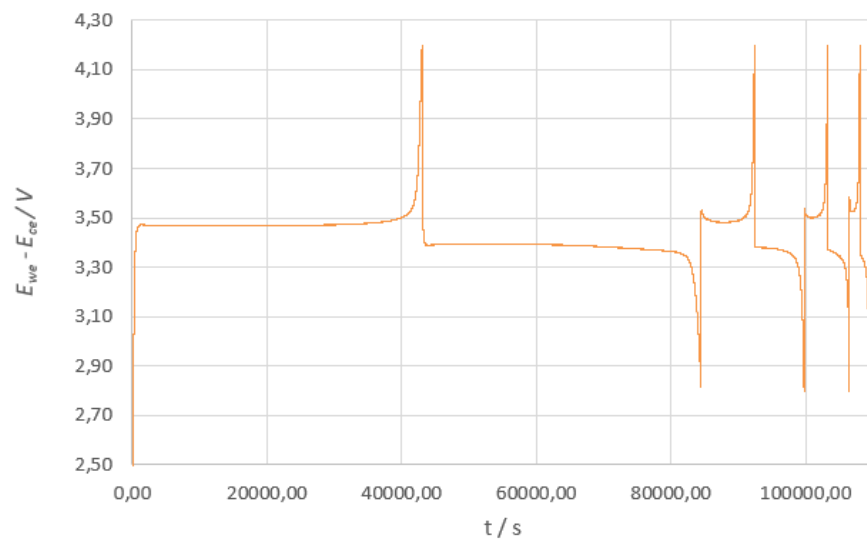


Slika 4.11 Naponski profil litijeve protu elektrode mjerene u tro elektrodnom sustavu sa NMC i LFP radnom elektrodom

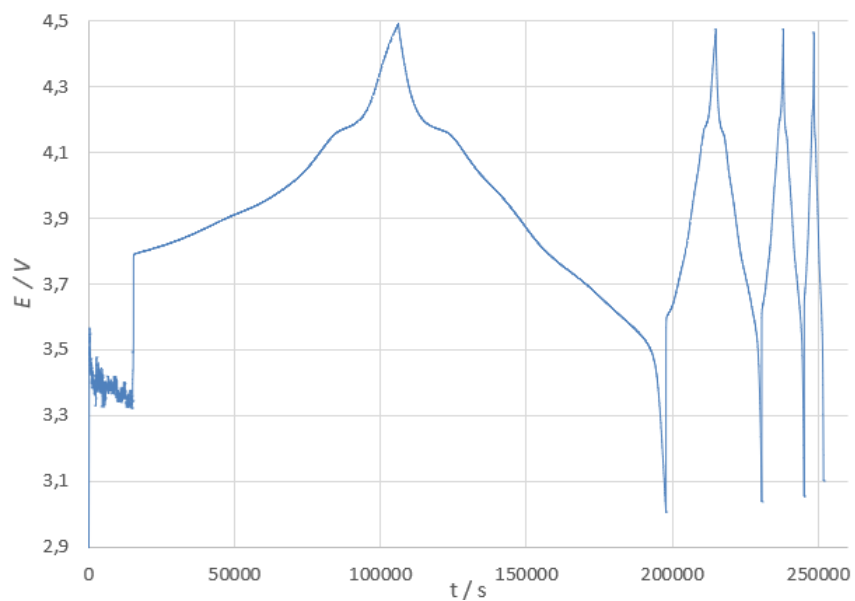
Iz razlike potencijala radne elektrode (E_{we}) i protuelektrode (E_{ce}) dobiveni su naponski profili ukupnog galvanskog članka mjenenog u tro-elektrodnom sustavu pri četiri vrijednosti struje punjenja i pražnjenja ($I = 0,1 \text{ mA}$, $I = 0,5 \text{ mA}$, $I = 1 \text{ mA}$ i $I = 2 \text{ mA}$). Na slici 4.12 je prikazan naponski profili punjenja i pražnjenja tro-elektrodnog galvanskog članka sa odzivom na radnoj elektrodi (LFP) te na slici 4.13 naponski profil cijelog galvanskog članka ($E_{we} - E_{ce}$). Na slici 4.14 se nalazi naponski profili punjenja i pražnjenja tro-elektrodnog galvanskog članka sa odzivom na radnoj elektrodi (NMC) dok je na slici 4.15 naponski profil cijelog galvanskog članka ($E_{we} - E_{ce}$).



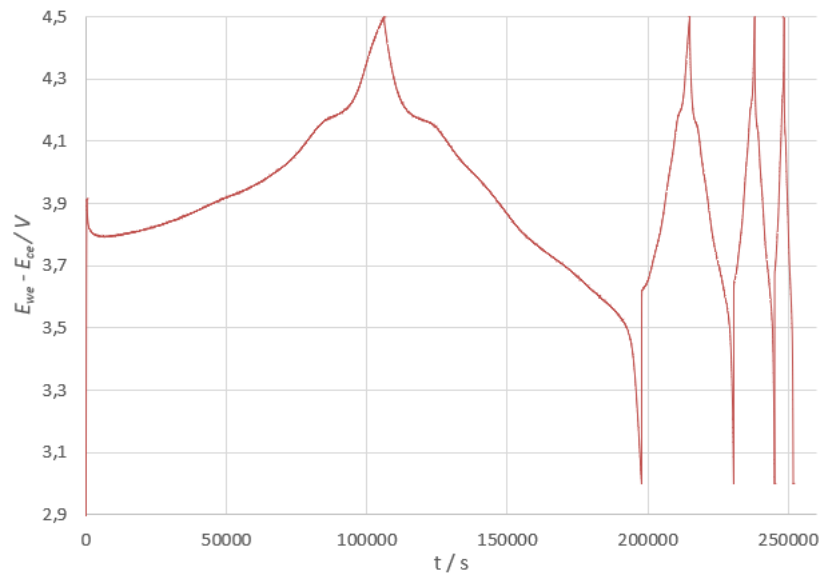
Slika 4.12 Naponski profil LFP radne elektrode u tro-elektrodnom sustavu pri četiri struje punjenja i pražnjenja



Slika 4.13 Promjena razlike potencijala radne elektrode (LFP) i protuelektrode (litij) u tro elektrodnom sustavu pri četiri struje punjenja i pražnjenja



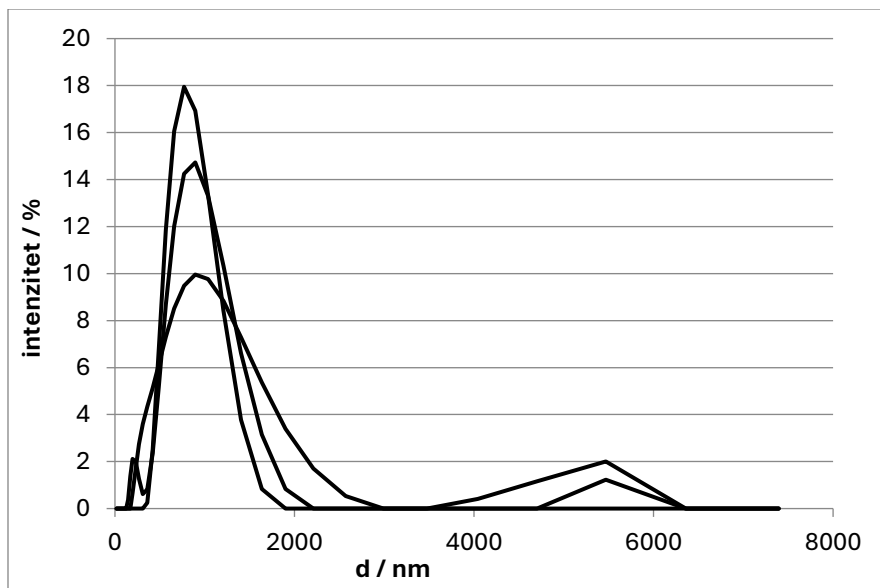
Slika 4.14 Naponski profil NMC radne elektrode u tro-elektrodnom sustavu pri četiri struje punjenja i pražnjenja



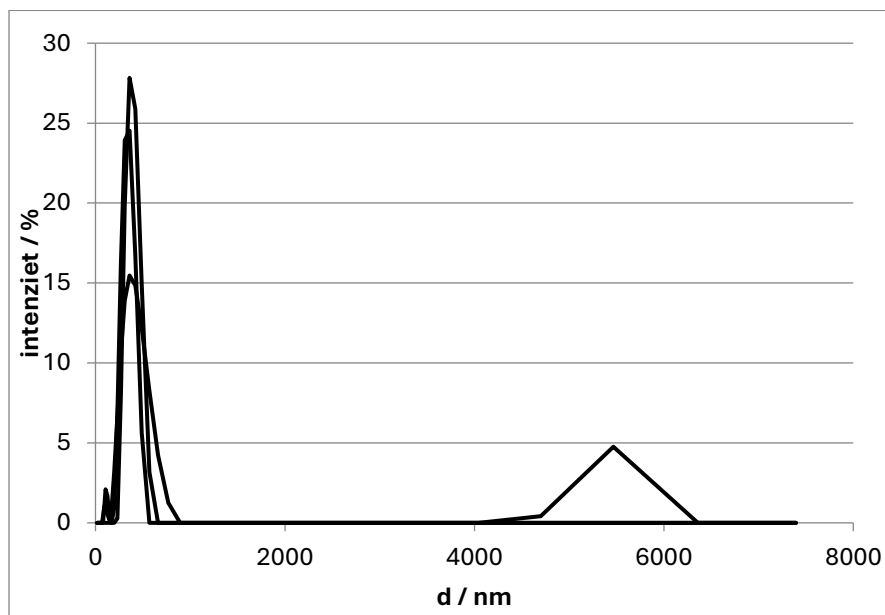
Slika 4.15 Promjena razlike potencijala radne elektrode (NMC) i protuelektrode (litij) u tro elektrodnom sustavu pri četiri struje punjenja i pražnjenja

4.5. Dinamičko raspršenje svjetlosti

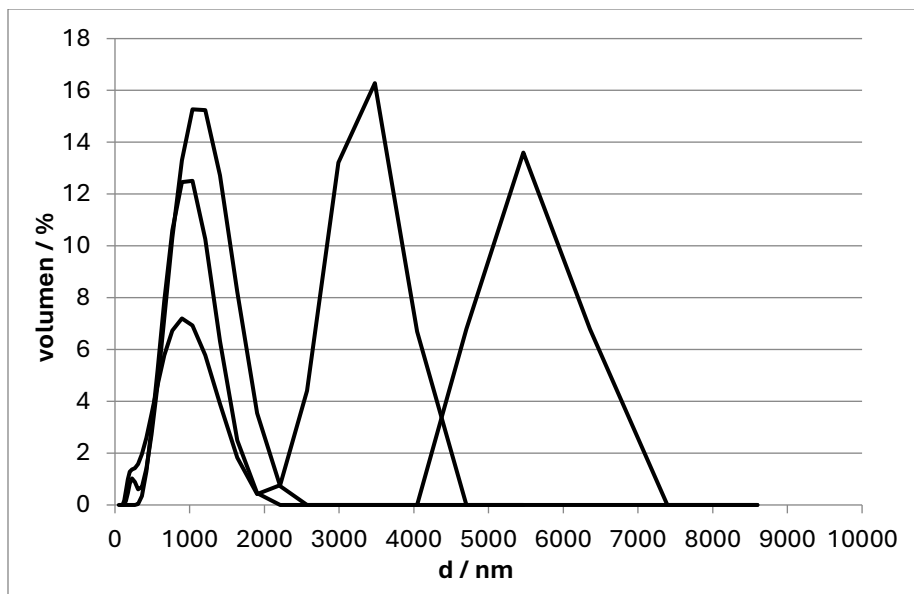
Primjenom metode dinamičkog raspršenja svjetlosti (DLS) dobivena je raspodjela veličine čestica (promjer d /nm) ispitivanih katodnih materijala NMC i LFP u prahu prema intenzitetu, volumenu i broju (postotak %) na slikama 4.16, 4.17, 4.18, 4.19, 4.20 i 4.21.



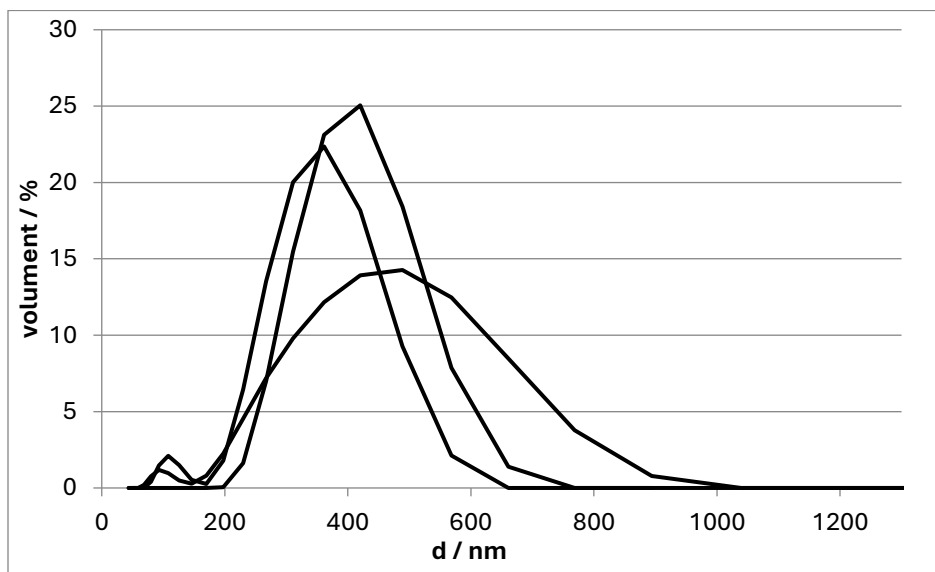
Slika 4.16 Graf raspodjele veličine čestica prema intenzitetu za LFP prah



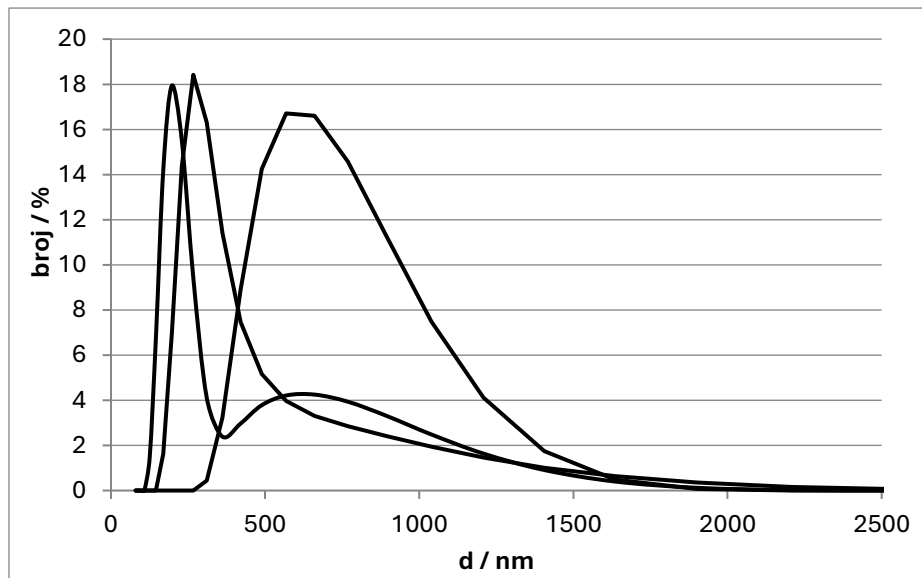
Slika 4.17 Graf raspodjele veličine čestica prema intenzitetu za NMC prah



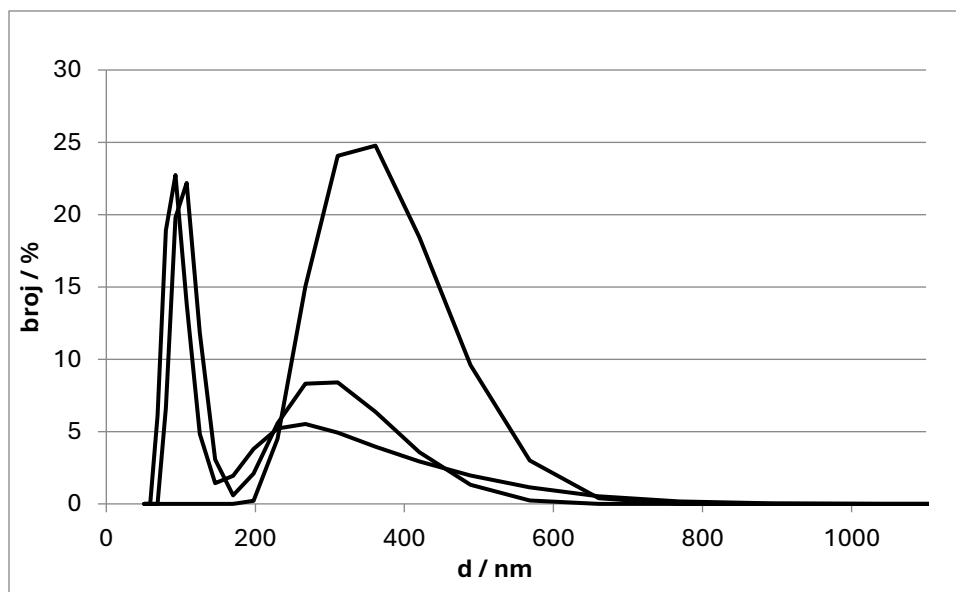
Slika 4.18 Graf raspodjele veličine čestica prema volumenu za LFP prah



Slika 4.19 Graf raspodjele veličine čestica prema volumenu za NMC prah



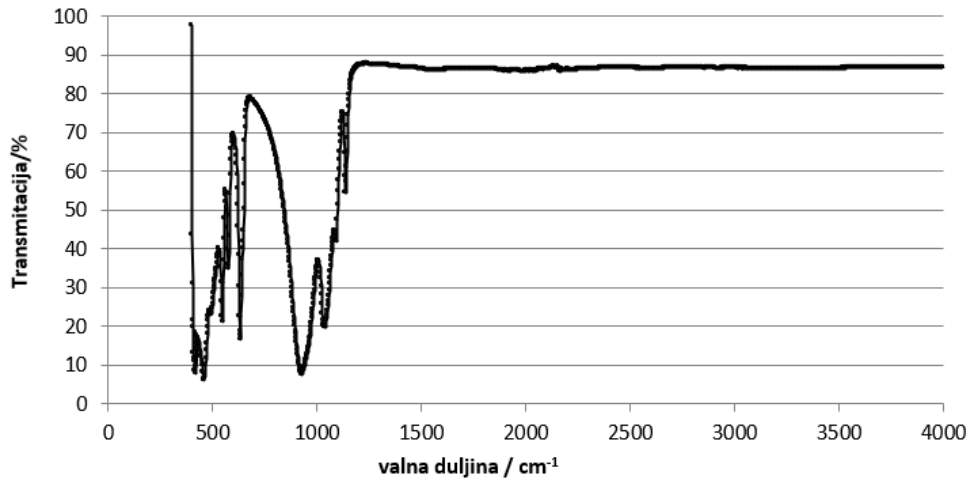
Slika 4.20 Graf raspodjele veličine čestica prema broju za LFP prah



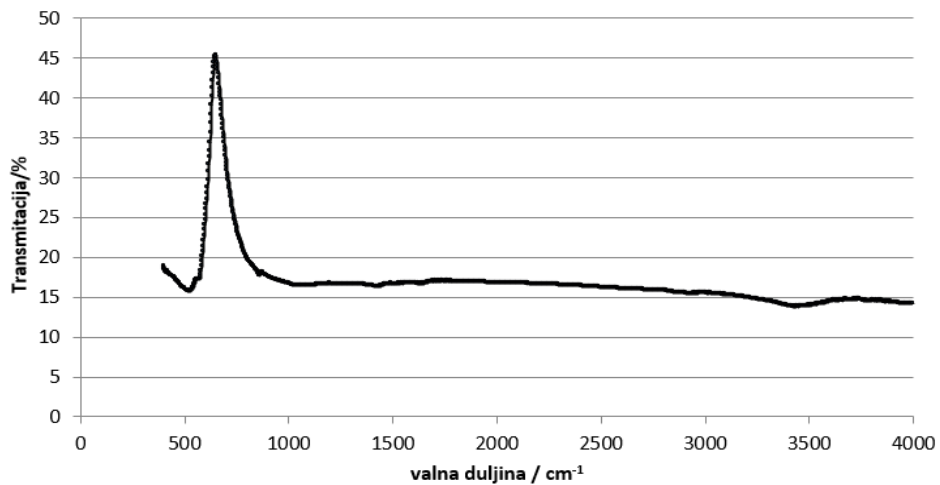
Slika 4.21 Graf raspodjele veličine čestica prema broju za NMC prah

4.6. FTIR spektroskopija

Na slici 4.22 i slici 4.23 prikazani su FTIR spektri ispitivanih materijala iskazanih pomoću transmitacije na ordinati. Na spektrima se mogu vidjeti vrhovi koji odgovaraju "otisku prsta" materijala te određene funkcionalne skupine. Na FTIR spektru LFP praha (slika 4.22) primjećuju se vrhovi na oko 500 cm^{-1} i 1000 cm^{-1} valne duljine. NMC FTIR spektar (slika 4.23) ukazuje na vrhove pri oko 600 cm^{-1} i mali vrh na 3500 cm^{-1} .



Slika 4.22 FTIR spektar LFP materijala iskazan pomoću transmitacije



Slika 4.23 FTIR spektar NMC materijala iskazan pomoću transmitacije

5. RASPRAVA

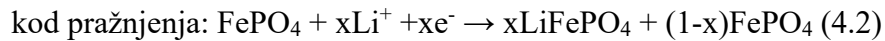
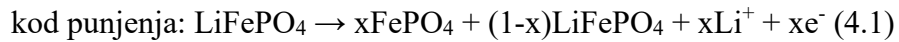
Nakon što su izrađene elektrode od NMC i LFP materijala, sastavljeni su galvanski članci za provedbu elektrokemijskih mjerenja kako bi se usporedilo njihovo elektrokemijsko ponašanje. Elektrode napravljene od NMC i LFP su kod ispitivanja bile pozitivne (radne) elektrode dok je elementarni litij negativna (protu) elektroda. Pri punjenju galvanskog članka, LFP i NMC elektrode su bile ispitivane kao anode dok su kod pražnjenja bile katode. Tijekom pražnjenja se Li^+ ioni interkalacijom ugrađuju u strukturu katode odnosno LFP i NMC materijala dok se prilikom punjenja Li^+ deinterkaliraju iz LFP i NMC elektroda što znači da se tada ponašaju kao anode.

Mehanizam interkalacije Li^+ iona uvelike ovisi o strukturi materijala u koji se ioni ugrađuju. Već i po kemijskom sastavu za LFP (LiFePO_4) i NMC (LiNiMnCoO_2) vidimo da se materijali sastoje od potpuno drugačijih atoma odnosno iona te stoga imaju i drugačije kristalne strukture odnosno ravnine u koje se ioni litija mogu interkalirati. Sastav kristalne rešetke isto tako utječe na difuziju litijevih iona kroz materijal što može bitno utjecati na performanse elektrode u bateriji. U trenutku promjene oksidacijskog stanja metalnih iona dolazi do ugradnje litijevih iona u kristalnu strukturu materijala domaćina što uzrokuje intrinzične promjene u samom materijalu. Ukoliko u materijalu domaćina ima više elektrokemijski aktivnih parova, mogu se očekivati i veće strukturne preraspodjele. Isto tako sama priroda redoks aktivnog para u materijalu će utjecati na kapacitet interkalacije litijevih iona.

Na slici 4.1 su prikazani i uspoređeni dobiveni ciklički voltamogrami dva ispitivana materijala. Izražene vizualne razlike između dva materijala su odmah prisutne. NMC pokazuje više strujnih vrhova na anodnom i katodnom području voltamograma dok LFP samo jedan strujni vrh. NMC voltamogram ima prvi anodni strujni vrh na $I_{a1} = 15 \text{ mA}$ i $E_{a1} = 4,03 \text{ V}$ te drugi na $I_{a2} = 10,2 \text{ mA}$ i $E_{a2} = 4,42 \text{ V}$. Još jedan vrlo mali vrh nalazi se između ta dva vrha. U katodnom području voltamograma je prvi strujni vrh pri $I_{c1} = -10,4 \text{ mA}$ i $E_{c1} = 3,54 \text{ V}$ te drugi $I_{c2} = -9,08 \text{ mA}$ na $E_{c2} = 4,05 \text{ V}$. Između dva katodna strujna vrha je opet manji strujni vrh no ovaj put izraženiji nego je to slučaj kod anodnog vrha. Općenito je poznato da strujni vrhovi ukazuju na redoks reakcije prisutne u materijalu. Činjenica da LFP ima samo jedan par strujnih vrhova ukazuje da se punjenje i pražnjenje odvija kroz jedan elektrodni proces i manje promjena u strukturi dok više strujnih vrhova kod NMC govori da u elektrodnoj reakciji sudjeluje više elektrodnih procesa što može dovesti do značajnijih strukturnih promjena prilikom interkalacije/deinterkalacije litijevih iona.

Isto tako, redoks reakcije aktivnih vrsta kod NMC se događaju pri višim potencijalima nego kod LFP materijala što upućuje na veću energiju odnosno snagu litij ionske baterije sa NMC pozitivnom elektrodom.

Jedan par strujnih vrhova cikličkog voltamograma LFP odgovara dvofaznoj reakciji prijelaza $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$:

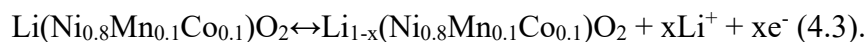


uz uvjet, $0 < \text{x} < 1$.

. Aktivni redoks par koji odgovara strujnom vrhu je $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ koji je po prirodi stabilan.[24] Prilikom punjenja (anodno područje) dolazi do delitiranja LFP elektrode i nastaje FePO_4 koji ne narušava olivinsku strukturu. Strujni vrhovi su manje vrijednosti od NMC voltamograma što znači da na NMC elektrodi imamo više elektrona koji sudjeluju u elektrokemijskim reakcijama nego kod LFP elektrode. [25] Ovakva jednostavna dvofazna promjena ide u prilog stabilnosti LFP kao pozitivne elektrode. U redukcijskom području koje možemo gledati kao pražnjenje članka dolazi do interkalacije Li^+ u kristalnu rešetku LFP. Po izgledu voltamograma se može reći da je $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ reverzibilan proces, no katodni strujni vrh je manje vrijednosti od anodnog strujnog vrha za iznos od 2,2 mA što ukazuje na kulonsku učinkovitost manju od 1, a to može biti posljedica ireverzibilnih promjena kao što je stvaranje SEI sloja u kontaktu sa elektrolitom na elektrodi.

Iz voltamograma se vizualno može zaključiti da je elektrokemija NMC materijala kompleksnija od LFP. Strujni vrhovi se javljaju pri višim potencijalima od LFP materijala što nam govori da će NMC imati veću energiju za istu količinu naboja dok veći iznosi strujnih vrhova idu u prilog većeg kapaciteta.

Na cikličkom voltamogramu NMC elektrode, prvi anodni strujni vrh možemo pripisati redoks reakciji $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{3+}$ dok drugi vrh predstavlja reakcije oksidacije $\text{Ni}^{3+} \rightarrow \text{Ni}^{4+}$ i $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{4+}$ [26] odnosno:



U području redukcije se zbivaju iste reakcije u suprotnom smjeru, no reakcija prijelaza $\text{Ni}^{3+} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$ je dosta manje amplitude nego kod anodnog vrha. Iz cikličkog voltamograma se

zaključuje da je reakcija (1.2) stupnjevita. Može se reći da je kinetika prijelaza naboja kod interkalacije/deinterkalacije kompliciranija nego je to slučaj kod LFP. Redoks vrste $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ i $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ su vrlo bitne za postizanje većeg kapaciteta interkalacije litija iako izazivaju povećanu degradaciju materijala. Izgled cikličkog voltamograma NMC pozitivne elektrode odgovara polifaznim prijelazima koji prate redoks reakcije. Tijekom cikliranja dolazi do pretvorbe heksagonske faze H1 u monoklinsku M, zatim monoklinska M u heksagonsku H2 i heksagonska H2 u heksagonsku H3.[27]

Na slici 4.3 i 4.4 prikazani su naponski profili odnosno krivulje punjenja i pražnjenja galvanskih članaka s NMC i LFP pozitivnom (radnom) elektrodom. Naponski profili su snimani kod četiri različite konstantne struje i ograničenim radnim intervalom napona (poglavlje 3.4.1.). Na x-osi se mogu očitati odgovarajući specifični kapaciteti (mAh g^{-1}) punjenja i pražnjenja radne elektrode. Većina naponskog profila LFP je plato na 3,5 V pri punjenju i 3,4 V pri pražnjenju sve do naglog pada zbog kraja reakcije. Takav ravan plato LFP-a odgovara prisutnosti dvije faze, LiFePO_4 i FePO_4 kod interkalacije/deinterkalacije što se slaže sa dobivenim cikličkim voltamogramom. Kapaciteti pražnjenja padaju u skladu sa povećanjem struje pražnjenja. Kod punjenja članka, kapacitet isto tako opada s povećanjem struje punjenja osim u prvom ciklusu iako je vrijednost struje najniža. Ova pojava se može pripisati reakciji radne elektrode i elektrolita pri čemu dolazi do formiranja SEI sloja na što se troši dobar dio naboja. Kapacitet punjenja je u ostalim ciklusima veći od kapaciteta pražnjenja.

Naponski profil NMC članka je strmog profila kod kojeg potencijal konstantno pada sve do naglog pada što znači da dolazi do promjene koncentracije aktivnih vrsta u elektrodi. Vidljiv je i mali plato kod punjenja i pražnjenja na oko 4,2 V. Smanjenje kapaciteta pražnjenja i punjenja s porastom struje vrijedi i u slučaju NMC-a. Kod prvog ciklusa punjenja imamo prisutan veliki gubitak kapaciteta koji je sličnog uzroka kao i kod LFP. Kapaciteti punjenja kod ostalih struja su i kod NMC veći od kapaciteta pražnjenja. Na slici 4.4 su uspoređeni specifični kapaciteti pražnjenja LFP i NMC pozitivne elektrode pri rastućim strujama. Specifični kapacitet pražnjenja NMC najmanjom strujom od 0,1 mA iznosi 219 mAhg^{-1} dok za LFP iznosi 155 mAhg^{-1} . Ako usporedimo ukupni gubitak kapaciteta pražnjenja NMC i LFP materijala od prvog do zadnjeg ciklusa uz pripadne vrijednosti rastuće struje ($I = 100 \mu\text{A}$, $I = 500 \mu\text{A}$, $I = 1 \text{ mA}$ i $I = 2 \text{ mA}$) dobivamo da apsolutni pad kapaciteta za NMC iznosi 60 mAhg^{-1} dok za LFP on iznosi 37 mAhg^{-1} .

¹. Iako NMC postiže veće kapacitete pražnjenja od LFP materijala, smanjenje kapaciteta je skoro duplo veća nego kod LFP. Situacija je slična i za kapacitete punjenja.

Veći specifični kapacitet punjenja i pražnjenja NMC pozitivne elektrode se može pripisati visokom udjeli nikla u NMC-811 (80%). Više Li^+ iona se može ugraditi u slojevitu strukturu slojevitog oksida nego u olivinsku strukturu LFP materijala što se slaže sa cikličkim voltamogramom. Oksidacija Ni^{2+} sve do Ni^{4+} te Co^{3+} do Co^{4+} se događa pri višim potencijalima što znači veću energiju za iste količine naboja. Posljedično tome, Ni i Co u NMC materijalu omogućuju pohranu veće količine interkaliranog/deinterkaliranog litija u strukturi pri višim potencijalima (4,4 V – 4,5 V). Veće količine interkaliranog Li^+ iona imaju i utjecaj na stabilnost strukture. Na visokim potencijalima dolazi do oksidacije Co i Ni u tetravalentno stanje koje je vidljivo na CV grafu što je povezano sa promjenom heksagonske strukture H2 u H3 što je karakteristično za NMC pri visokim potencijalima. Oksidacijsko stanje Ni^{4+} je nestabilno i može uzrokovati degradaciju strukture tvoreći neaktivne vrste kao što je NiO koja uzrokuje trajni gubitak kapaciteta. Oslobođanje kisika i izlazak metalnih iona iz elektrode su karakteristični sa slojevite okside te su posljedica rada elektrode na visokom potencijalu.[28] Kemijska priroda LFP i NMC materijala utječe na raspon potencijala odnosno elektrokemijski aktivno područje dok sama kristalna struktura utječe na izgled naponskih profila. Elektrokemijski aktivne vrste NMC materijala zbog svoje prirode (veći stupnjevi oksidacije) uzrokuju bržu degradaciju nego je to slučaj kod LFP materijala. Ako usporedimo pad kapaciteta nakon prvog ciklusa punjenja, on je veći kod NMC što ide u prilog činjenici rada pri većim potencijalima što znači i više reakcija sa elektrolitom i gubitkom kapaciteta jer je Ni^{4+} ion koji čini većinu masenog udjela NMC-811 materijala, nestabilniji od željeza u LFP.

U svrhu istovremenog ispitivanja pozitivne i negativne elektrode, mjerenje je provedeno u tro-elektrodnom sustavu u galvanskim člancima s metalnim litijem kao referentnom elektrodom. Uvjeti testiranja su istovjetni dvo-elektrodnom mjerenju samo što se u isto vrijeme prate promjene na radnoj elektrodi (NMC i LFP) i protu elektrodi (litij). Naponski profili radnih elektroda NMC i LFP u tro-elektrodnom sustavu su prikazani na slici 4.8 i 4.9. Profili su vrlo slični dvo-elektrodnom mjerenju što znači da je ponašanje članka najviše ovisi o vrsti radne elektrode dok litijeva protuelektroda ne doprinosi značajnijoj promjeni u ponašanju radne elektrode. U to se možemo uvjeriti na slici 4.12, gdje možemo vidjeti da se potencijal litijeve protuelektrode ne mijenja

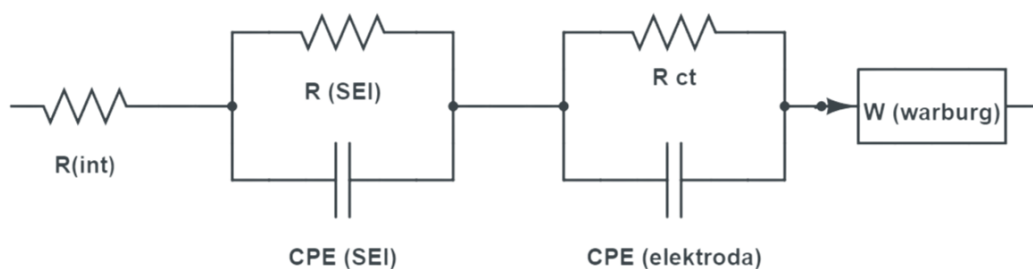
značajno i uglavnom se kreće oko 0 V uz ponegdje prisutnim skokovima napona u trenutku mijenjanja smjera struje članka. Promjena specifičnog kapaciteta za tro-elektrodni sustav je prikazana na slici 4.10 i 4.11 za punjenje i pražnjenje. Dobivene vrijednosti su slične dvo-elektrodnom mjerenju te su i razlozi za to slični. Ukupni naponski profil i ponašanje članka prikazano je na slikama 4.14 i 4.16 kao razlika potencijala između radnih elektroda (LFP i NMC) i litijeve protuelektrode. Ovdje se može primijetiti jasan pad potencijala na prijelazu između područja punjenja i pražnjenja članka. Ovakav nagli pad potencijala je posljedica unutarnjeg otpora (IR) koji uključuje otpor elektrolita, elektrodnog materijala i žica. Posljedica IR-a su gubitak energije, smanjenje efikasnosti i zagrijavanje materijala. S krivulja za LFP je jasno vidljiv nagli pad napona sve do platoa na oko 3,4 V dok se kod NMC materijala registrira kontinuiran pad potencijala. Toplina koja se oslobodi zbog IR-a kod LFP materijala predstavlja sigurnosni rizik za rad članka. LFP ima visoku termičku stabilnost pa je rizik smanjen.

Naponski profil LFP materijala odgovara dvofaznom prijelazu prema reakcijama (4.1) i (4.2) pri čemu je prva faza LiFePO_4 (litirana) te druga (delitirana) faza FePO_4 koje su u ravnoteži tako dugo dok se jedna do kraja ne potroši. Za vrijeme dvofaznog sustava, u reakciji su prisutne obje faze te se potencijal na elektrodi ne mijenja što objašnjava plato kod LFP. LiFePO_4 i FePO_4 faza su izostrukturalne što pridonosi reverzibilnosti procesa. Interkalacija Li^+ iona između ove dvije vrste se zbiva na međufazi koja nastaje u strukturi materijala.[29] Kod NMC materijala nema ovakvog slučaja pa potencijal kontinuirano pada ovisno o koncentraciji litijevih iona kroz strukturu NMC-a.

Testirani galvanski članci su ispitani metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije u dvo-elektrodnom sustavu kako bi se bolje upoznali procesi na granicama faza i elektrodi. Mjerenje se provelo prije i poslije cikličke voltometrije kako bi se ta dva stanja mogla usporediti i vidjeti eventualne promjene na elektrodama. Snimanje je provedeno u rasponu frekvencija od 200 kHz do 100 mHz kod potencijala 4,2 V za LFP i 4,5 V za NMC.

Za jednostavnije tumačenje rezultata mjerenja EIS-a koristi se metoda ekvivalentnih strujnih krugova. Ekvivalentni strujni krug sadrži element R_{int} koji se nalazi u području visoke frekvencije te predstavlja unutarnji otpor članka u što spada i otpor elektrolita, unutarnji otpor elektrode, strujni kolektori i žice. U području srednje frekvencije su R_{SEI} i R_{ct} koji predstavljaju otpor međufaznog sloja (SEI) elektroda/elektrolit i otpor prijelazu naboja. S njima u paralelnom

spoju su CPE_{SEI} i $CPE_{elektroda}$ koji predstavljaju kapacitivnost SEI sloja i prijelaza naboja u aktivnom materijalu ispitivane pozitivne elektrode (NMC i LFP). CPE je konstantni fazni element koji zamjenjuje ulogu idealnog kondenzatora zbog neidealnosti elektrokemijskih procesa što može biti uzrokovano veličinom i poroznošću samih elektroda. U ekvivalentni električni krug se ubacuje i Warburgov difuzijski element (W) koji se pojavljuje na niskim frekvencijama najčešće pod kutom od 45° . Warburgov difuzijski element označava difuziju Li^+ iona u aktivnom materijalu elektrode. Na slici 5.1 nalazi se model ekvivalentnog strujnog kruga ispitivanog litij ionskog galvanskog članka načinjen od gore opisanih elemenata.



Slika 5.1 Model ekvivalentnog strujnog kruga polučlanka za ispitivanje radne elektrode u litij ionskom galvanskom članku

Na realnoj osi se pri visokim frekvencijama očitava R_{int} na mjestu gdje započinje prvi polukrug na Nyquistovom prikazu EIS spektra. Za NMC, prije prvog ciklusa CV, unutarnji otpor iznosi $5,76 \Omega$ dok se nakon CV otpor nije značajnije mijenjao. Iznos unutarnjeg otpora za LFP prije CV iznosi $7,72 \Omega$ te se nije značajno promijenio poslije CV. Stabilne vrijednosti unutarnjeg otpora nakon jednog ciklusa kod oba materijala govore da nije došlo do značajnijih promjena u masi materijala prilikom jednog ciklusa (de)interkalacije litija. Sljedeće područje EIS spektra pripada srednjim iznosima frekvencije. Polukrugovi koji se pojavljuju u ovom području su posljedica elektrokemijskih procesa na međufazi elektroda/elektrolit, a sastoje se od omskih i kapacitativnih učinaka. Polukrugova na ovom području može biti više. Prvi polukrug se javlja zbog impedancije SEI sloja (R_{SEI}) na međufazi elektroda/elektrolit koji se odvija paralelno sa polarizacijom električnog dvosloja. Drugi polukrug je posljedica otpora prijelazu naboja (R_{ct}) na elektrodi kod (de)interkalacije Li^+ iona u materijalu koji je paralelan sa kapacitetom dvosloja kod

punjenja i pražnjenja ($CPE_{\text{elektroda}}$). Ova dva polukruga ne moraju biti vidljiva kako je slučaj kod LFP pozitivne elektrode, nego je prisutan samo jedan polukrug što ne znači da utjecaj impedancije SEI sloja nije prisutan. Širina polukruga ili luka na realnoj osi daje procjenu R_{SEI} odnosno R_{ct} . R_{SEI} (NMC) iznosi 9,35 Ω prije i 4,01 Ω poslije ciklusa CV. Ovaj pad impedancije SEI sloja može značiti da se SEI sloj formiran prije CV i SEI sloj poslije razlikuju po vodljivosti, sastavu ili debljini. R_{ct} (NMC) je iznosio 3,32 Ω prije i 8,28 Ω nakon CV što znači da je doprinos impedancije prijelaza naboja puno dominantniji kod NMC elektrode nakon jednog ciklusa CV nego R_{SEI} . Kod LFP pozitivne elektrode, R_{ct} iznosi 2,48 Ω prije i 25,92 Ω poslije CV. Kod LFP se ne mogu razaznati polukrugovi impedancije R_{SEI} i R_{ct} tako da i R_{SEI} doprinosi velikom porastu R_{ct} . Ako usporedimo R_{ct} od NMC i LFP materijala onda se zaključuje da NMC posjeduje bolju vodljivost što rezultira smanjenjem polarizacije prilikom prijelaza naboja kroz materijal elektrode. Manji R_{ct} kod NMC se slaže sa činjenicom da veliki udio nikla (80%) u strukturi materijala, pozitivno utječe na vodljivost elektrona tokom elektrokemijskih procesa na elektrodi.

Na niskim frekvencijama se javlja Warburgova impedancija koja je prikazana Warburgovim elementom u ekvivalentnom strujom krugu. LFP EIS spektar prije CV pokazuje difuziju čiji je kut puno veći od 45° što upućuje na kapacitativno ponašanje Warburgovog elementa impedancije odnosno da je difuzijski sloj ograničen nekom nepropusnom granicom. Nakon CV, difuzija počinje pod kutom od 45° nakon čega kut pada i kao da prelazi u luk što znači da je difuzijski sloj ograničen propusnom granicom. Možemo reći da je difuzija Li^+ iona lakša nakon jednog ciklusa punjenja i pražnjenja zbog veće količine litija u materijalu. NMC EIS spektar prije i poslije CV, pokazuje blagi rast kuta difuzije što upućuje na kapacitativno ponašanje Warburgovog elementa.[30]

Veličina čestica ima znatan utjecaj na ponašanje pozitivne elektrode u litij ionskom galvanskom članku. LFP ima problem sa niskom ionskom vodljivošću pa stoga manje čestice materijala smanjuju put elektrona i Li^+ iona. Ako su čestice male (30-50 nm), za njih je potrebno puno više vezivnih materijala te su osjetljivije na neželjene reakcije sa elektrolitom. Optimalni raspon veličine čestica za aplikacije je 200-400 nm. Kod NMC materijala, veće čestice smanjuju parazitske reakcije sa elektrolitom te smanjen broj granica zrna materijala poboljšava difuziju Li^+ iona, no isto tako ne smiju biti prevelike jer veći put opet otežava difuziju. Idealna veličina čestica za rad NMC članaka pri 4,3 V je 400 nm dok je pri višim potencijalima 200 nm.[25,31]

DLS mjerenja su pokazala da srednja veličina (promjer sfere) čestica LFP materijala (slika 4.16) otprilike iznosi 948 nm dok za NMC 380 nm. Kada usporedimo raspodjelu čestica po broju i volumenu primjećujemo da čestice LFP materijala nisu uniformirane veličine. Po broju ima najviše čestica manjih od 600 nm, no prema volumenu prevladavaju čestice po vrstama od 1200, 3500 i 5400 nm. NMC materijal ima puno bolju uniformiranost čestica od LFP materijala. Po volumenu ima najviše čestica oko 400 nm dok prema broju prevladavaju vrste oko 100 nm i 360 nm. Iz navedenog se može zaključiti da NMC ima puno bolju uniformiranost veličine čestica. Veličina čestica LFP je puno veće od optimalne što negativno utječe na kapacitet i vodljivost materijala. Veličine čestica NMC materijala su optimalnije od LFP iako se pri većim potencijalima preferira veličina od oko 200 nm.

FTIR spektar NMC i LFP praha je napravljen kako bi se utvrdila prisutnost nepoželjnih molekula kao što je to voda. Na LFP spektru se ne primjećuju nikakva izražena zagađenja. Na NMC spektru (slika 4.23) se primjećuje mali vrh na otprilike 3500 cm^{-1} što može upućivati na izrazito malu količinu prisutne vode koja može uzrokovati trajni gubitak kapaciteta kroz parazitske reakcije.

6. ZAKLJUČAK

Nakon provedenih elektrokemijskih mjerenja dobivene su informacije o LFP i NMC kao katodnim interkalacijskim materijalima te su navedeni materijali uspoređeni shodno dobivenim rezultatima. Ciklička voltometrija je pokazala da se elektrokemijske reakcije kod interkalacije Li^+ iona kod NMC materijala odvijaju na višim potencijalima nego kod LFP što upućuje na veću energiju za istu količinu naboja što daje veću snagu bateriji. Viši strujni vrhovi na CV kod NMC upućuju na veću količinu izmijenjenog naboja prilikom interkalacije Li^+ . Izgled CV LFP materijala upućuje na elektrokemijsku reakciju u jednom stupnju dok se kod NMC radi o stupnjevitijoj elektrokemijskoj reakciji uz više promjene oksidacijskih brojeva. Elektrokemija interkalacije NMC materijala je stoga kompleksnija od LFP te može imati puno više neželjenih reakcija sa elektrolitom kao i promjene unutar same strukture aktivnog materijala. Dvostupanjski prijelaz iz Ni^{2+} u Ni^{4+} najviše pridonosi većem kapacitetu kod NMC materijala, ali i bržoj degradaciji dok jednostavna dvofazna reakcija kod LFP osigurava bolju retenciju kapaciteta. Krivulje punjenja i pražnjenja LFP materijala ukazuju na ravan naponski profil (plato) sve do naglog pada kada se dvofazna reakcija ne završi. NMC naponski profil je u konstantnom padu što znači da imamo stalnu promjenu koncentracije elektroaktivnih vrsta kroz strukturu materijala. Oba materijala gube kapacitet pri prvom punjenju što se pripisuje stvaranju SEI sloja na elektrodama, no kod NMC je taj gubitak veći. Punjenje i pražnjenje kod četiri različite vrijednosti struje je pokazalo da NMC ima veći specifični kapacitet punjenja i pražnjenja, ali sa druge strane pokazuje duplo veći apsolutni pad specifičnog kapaciteta sa porastom struje od LFP. EIS spektar LFP i NMC materijala nam govori da NMC posjeduje bolju vodljivost što rezultira smanjenjem polarizacije prilikom prijelaza naboja kroz materijal elektrode što ide u prilog velikom udjelu nikla u NMC-811 (80%). Nakon jednog ciklusa CV, kod NMC dolazi do velikog povećanja impedancije prijelaza naboja dok impedancija SEI sloja pada. Kod LFP EIS spektra, impedancija SEI sloja i prijelaza naboja se ne razaznaje, no postiže veće vrijednosti nego je to slučaj kod NMC. DLS je pokazao da prah NMC aktivnog materijala ima puno optimalniju veličinu i uniformnost čestica od LFP materijal što jednim dijelom utječe i na performanse.

7. POPIS SIMBOLA I KRATICA

SIMBOLI

μ_a – elektrokemijski potencijal anode [eV]

μ_c – elektrokemijski potencijal katode [eV]

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

$I_{p,k}$ – katodni strujni vrh [A]

$I_{p,a}$ – anodni strujni vrh [A]

$E_{p,k}$ – potencijal katodnog vrha [V]

$E_{p,a}$ – potencijal anodnog vrha [V]

ΔE_p – razlika potencijala anodnog i katodnog vrha [V]

E – napon [V]

R – otpor [Ω]

I – struja [A]

Z – impedancija [Ω]

Z' - realni dio impedancije [Ω]

Z'' - imaginarni dio impedancije [Ω]

R_{int} – unutarnji otpor [Ω]

C_{dl} – kapacitet električnog dvosloja [F]

R_{ct} – otpor prijelazu naboja [Ω]

Z_W – Warburgova impedancija [Ω]

E_{we} – potencijal radne elektrode [V]

E_{ce} – potencijal protuelektrode [V]

KRATICE

NMC – nikal-mangan-kobalt oksid (LiNiMnCoO_2)

LFP – litijev ferofosfat (LiFePO_4)

CV – ciklička voltometrija

EIS – elektrokemijska impedancijska spektroskopija

DLS – dinamičko raspršenje svjetlosti

FTIR – infracrvena spektroskopija sa Fourierovom transformacijom

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

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

LUMO – najniža nepopunjena molekulska orbitala (engl. *lowest unoccupied molecular orbital*)

HOMO – najviša popunjena molekulska orbitala (engl. *highest occupied molecular orbital*)

EC – etilen karbonat

DMC – dimetil karbonat

PVDF - poli(viniliden-fluorid)

ac – izmjenična struja

dc – istosmjerna struja

8. LITERATURA

- [1] Goodenough B. John, Kim Youngsik, Challenges for Rechargeable Li Batteries, *Chem. Mater.* 22 (2010), str. 587-603
- [2] Xie, J., Lu, YC. A retrospective on lithium-ion batteries. *Nat Commun* 11, 2499 (2020)
- [3] Manthiram, A. A reflection on lithium-ion battery cathode chemistry. *Nat Commun* 11, 1550
- [4] Eliaz N., Gileadi E., Physical Electrochemistry Fundamentals, Techniques, and Applications. Second Edition, Wiley-VCH, Weinheim, 2019., str. 388
- [5] Chaofeng Liu, Zachary G. Neale, Guozhong Cao, Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries, *Materials Today*, Volume 19, Issue 2, 2016, str. 109-123
- [6] Naoki Nitta, Feixiang Wu, Jung Tae Lee, Gleb Yushin, Li-ion battery materials: present and future, *Materials Today*, Volume 18, Issue 5, 2015, str. 252-264
- [7] Monconduit L., Croguennec L., Dedryvere R., Elektrodes for Li-ion Batteries Materials, Mechanisms and Performance, John Wiley & Sons, Inc, SAD, 2015
- [8] Zhou, Hui and Xin, Fengxia and Pei, Ben and Whittingham, M. Stanley, What Limits the Capacity of Layered Oxide Cathodes in Lithium Batteries, *ACS Energy Letters*, Volume 4, str. 902-1906, 2019
- [9] Salgado, R.M.; Danzi, F.; Oliveira, J.E.; El-Azab, A.; Camanho, P.P.; Braga, M.H. The Latest Trends in Electric Vehicles Batteries. *Molecules* 2021, 26, 3188
- [10] Claus Daniel, Debasish Mohanty, Jianlin Li, David L. Wood; Cathode materials review. *AIP Conf. Proc.* 16 June 2014; 1597 (1): 26–43
- [11] P.U. Nzereogu, A.D. Omah, F.I. Ezema, E.I. Iwuoha, A.C. Nwanya, Anode materials for lithium-ion batteries: A review, *Applied Surface Science Advances*, Volume 9, 2022
- [12] Md. Helal Hossain, Mohammad Asaduzzaman Chowdhury, Nayem Hossain, Md. Aminul Islam, Md Hosne Mobarak, Advances of lithium-ion batteries anode materials—A review, *Chemical Engineering Journal Advances*, Volume 16, 2023
- [13] *The Handbook of Lithium-Ion Battery Pack Design*, John Warner, Elsevier, 2015., str.81-82
- [14] Kraljić Roković, M., Vježba 1. Ciklička voltometrija, Elektrokemijsko inženjerstvo i proizvodi, interni material, FKIT, Zagreb
- [15] Joshi, Preeti & Sutrave, D.S., A Brief Study of Cyclic Voltammetry and Electrochemical Analysis. *International Journal of ChemTech Research.*, 2018, 11. 77-88

- [16] Noémie Elgrishi, Kelley J. Rountree, Brian D. McCarthy, Eric S. Rountree, Thomas T. Eisenhart, and Jillian L. Dempsey, A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry, *Journal of Chemical Education* 2018 95 (2), 197-206
- [17] X. Yang, A. L. Rogach, Electrochemical Techniques in Battery Research: A Tutorial for Nonelectrochemists. *Adv. Energy Mater.* 2019, 9, 1900747
- [18] Elahe Talaie, Patrick Bonnick, Xiaoqi Sun, Quan Pang, Xiao Liang, and Linda F. Nazar, Methods and Protocols for Electrochemical Energy Storage Materials Research, *Chemistry of Materials* 2017 29 (1), 90-105
- [19] Petrović, Ž., Vježba 4., Elektrokemijska impedancijska spektroskopija, Zavod za elektrokemiju, FKIT (2015)
- [20] <https://wiki.anton-paar.com/en/the-principles-of-dynamic-light-scattering/> (pristup 2.9.2024.)
- [21] Škorić I., Molekulska spektroskopija-nastavni tekst, interni materijal, FKIT
- [22] <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-ir-routine-spectrometer/what-is-ft-ir-spectroscopy/difference-ir-vs-ftir.html> (pristup 2.9.2024.)
- [23] <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-ir-routine-spectrometer/what-is-ft-ir-spectroscopy/difference-ir-vs-ftir.html> (pristup 2.9.2024.)
- [24] Di Lecce, D., & Hassoun, J. (2015). Lithium Transport Properties in LiMn_{1-α}Fe_αPO₄ Olivine Cathodes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(36), 20855–20863
- [25] Zhang, W.-J. (2011). Structure and performance of LiFePO₄ cathode materials: A review. *Journal of Power Sources*, 196(6), 2962–2970
- [26] Alqahtani, Y.M.;Williams, Q.L. Reduction of Capacity Fading in High-Voltage NMC Batteries with the Addition of Reduced Graphene Oxide. *Materials* 2022, 15, 2146
- [27] Zhiguo Wang, Huang Luo, Hui Liu, Fangfang Wu, Chun Zhang, Zhixing Wang, Peng Yu, Electrochemical performance and structural stability of layered Li–Ni–Co–Mn oxide cathode materials in different voltage ranges, *Ceramics International*, Volume 47, Issue 6, 2021, Pages 8490-8497
- [28] Kim, T., Ono, L. K., Fleck, N., Raga, S. R., & Qi, Y. (2018). Transition metal speciation as a degradation mechanism with the formation of a solid-electrolyte interphase (SEI) in Ni-rich transition metal oxide cathodes. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(29), 14449–14463
- [29] A. K. Padhi *et al* 1997 *J. Electrochem. Soc.* 144 1188

[30] Simone Barcellona, Silvia Colnago, Lorenzo Codecasa, Luigi Piegari, Unified model of lithium-ion battery and electrochemical storage system, *Journal of Energy Storage*, Volume 73, Part C, 2023., 109202

[31] Adrien Soloy, Delphine Flahaut, Joachim Allouche, Dominique Foix, Germain Vallverdu, et al. Effect of particle size on $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ layered oxide performance in Li-Ion batteries. *ACS Applied Energy Materials*, 2022, 5 (5), pp.5617-5632