

# Priprava i testiranje silicijevih anoda za litij ionske galvanske ćlanke

---

**Petrić, Vedran**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2019**

*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:149:007574>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-12-25**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Vedran Petrić

**DIPLOMSKI RAD**

Zagreb, srpanj 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Vedran Petrić

PRIPRAVA I TESTIRANJE SILICIJEVIH ANODA ZA LITIJ IONSKE  
GALVANSKE ČLANKE

Voditelj rada: prof. dr. sc. Zoran Mandić

Članovi ispitnog povjerenstva: prof. dr. sc. Zoran Mandić

izv. prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

izv. prof. dr. sc. Stjepan Milardović

Zagreb, srpanj 2019.

*Ovaj rad je izrađen na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu, Zavod za elektrokemiju, akademske godine 2018./2019.*

Zahvaljujem se svom mentoru, prof. dr. sc. Zoranu Mandiću na predloženoj temi i prilici za rad u atraktivnom području, također mu se zahvaljujem na uloženom trudu, vremenu i savjetima bez kojih ovaj rad ne bi bio moguć.

Zahvaljujem se mag.appl.chem Matei Raić, dr.sc Lari Mikac, dr.sc Mili Ivandi i dr.sc Krešimiru Kvasteku sa instituta Ruđer Bošković na kvalitetnoj i ugodnoj suradnji te podršci pri izradi ovoga rada.

Također se zahvaljujem kolegama sa Kemijskog instituta u Ljubljani za pruženo vrijeme i opremu bez kojih se eksperimentalni dio rada ne bi mogao provesti.

Naposljetku veliko hvala obitelji, Luciji i prijateljima na motivaciji i podršci kroz sve godine studija.

## Sažetak

Svrha ovog rada bila je pripremiti silicijeve elektrode te ih testirati za primjenu u litij ionskim baterijama. Silicij je zanimljiv kao potencijalni anodni materijal za primjenu u Li-ion baterijama zbog svojeg velikog teorijskog kapaciteta,  $\sim 4000 \text{ mA h g}^{-1}$  i visokog radnog napona od  $0,4 \text{ V vs Li/Li}^+$ .

Elektrode su pripravljene miješanjem praha silicija, PVDF veziva i visoko vodljivog ugljika „*carbon black*“ u omjeru 60:20:20. Od dobivene smjese se napravio tanki film koji je zatim sušen i rezan u konačni oblik elektrode. Dobivene elektrode su spojene kao katode prema litijevoj anodi u „*coffee bag*“ galvanskom članku. Pripravljene su dva članka imenovana „PSi2“ i „PSi4“. Karakterizacija članaka provedena je elektrokemijskim tehnikama cikličke voltametrije (CV) i elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS). Za članak PSi2 proveden je jedan ciklus CV od napona otvorenog kruga (OCV) do  $E=0,1 \text{ V}$  uz brzinu promjene napona  $v=10 \text{ mV s}^{-1}$ . EIS se provodio prilikom litiranja i de-litiranja u koracima od  $0,5 \text{ V}$  od početnog OCV napona do  $E=0,1 \text{ V}$  i nazad. Za članak PSi4 provedeno je 6 ciklusa CV od početnog OCV do  $E=0,1 \text{ V}$ ,  $v=10 \text{ mV s}^{-1}$ . EIS za članak PSi4 proveden je prije cikličke voltametrije te nakon svakoga od šest ciklusa pri OCV-u tako da je nakon svakog mjerenja impedancije proveden ciklus od OCV do  $E=0,1 \text{ V}$  i nazad nakon čega je članak „odmarao“ 3 minute zbog uspostave ravnotežnog stanja. Nakon provedenog ispitivanja snimljene su površine pripremljenih elektroda pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa (SEM).

Rezultati ispitivanja CV pokazali su strujne vrhove u katodnom smjeru koji se povezuju s procesom nastanka SEI sloja i procesom litiranja elektrode. U anodnom smjeru se vide strujni vrhovi koji se povezuju sa de-litiranjem elektrode. Primijećeno je smanjenje katodne struje i porast anodne struje svakim provedenim ciklusom. Rezultati EIS pri visokim naponima,  $E > 1,0 \text{ V}$  prikazuju linearni rast imaginarnog i realnog dijela impedancije sa smanjenjem frekvencije. Pri nižim n,  $E < 0,5 \text{ V}$  se primjećuje ponašanje karakteristično za litij ionske baterije te kinetički polukrug koji se pripisuje nastanku SEI sloja. Karakterizacija površine je pokazala puknuća u strukturi elektrode koja se mogu pripisati promjeni volumena prilikom litiranja i de-litiranja.

**Ključne riječi:** silicij, anoda, galvanski članak, Li-ion, baterija, ciklička voltametrija, elektrokemijska impedancijska spektroskopija.

## Preparation and testing of silicon anodes for Li-ion batteries

### Abstract

The purpose of this paper was to construct and test silicon electrodes for their application in lithium ion batteries. Silicon is an interesting anode material for Li-ion batteries due to its large theoretical capacity,  $\sim 4000 \text{ mA h g}^{-1}$ , and a high working voltage of 0.4 V vs Li/Li<sup>+</sup>.

The electrodes were constructed by mixing silicon powder, PVDF binder and highly conductive “carbon black” in the ratio of 60:20:20. The produced slurry was coated as a thin film on aluminium current collector. The electrodes were then dried and cut into the final circular shape. The prepared electrodes were assembled as cathodes in a galvanic cell against lithium anode in a “coffee bag” housing. Two galvanic cells were made, PSi2 and PSi4. The characterization of the cells was done by the electrochemical techniques of cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The PSi2 cell was cycled once during CV testing from the open circuit voltage (OCV) to  $E=0.1 \text{ V}$  with the scan rate of,  $\nu=10 \text{ mV s}^{-1}$ . EIS was conducted during the processes of lithiation and de-lithiation in a 0.5 V steps, from OCV to  $E=0.1 \text{ V}$  and back. The PSi4 cell was cycled 6 times during CV testing, from the starting OCV to  $E=0.1 \text{ V}$ ,  $\nu=10 \text{ mV s}^{-1}$ . After each cycle EIS measurement was made at the OCV. After the CV and EIS testing, the surface of the electrode was characterized with a scanning electron microscope (SEM).

The CV results show cathodic current peaks that are attributed to the formation of the SEI layer and to the process of lithiation. The anodic current shows peaks attributed to the de-lithiation process. An increase in the anodic current and a decrease in the cathodic current were noticed after every subsequent cycle. The EIS measurements showed a linear increase in the imaginary and real impedance with the decrease of frequency at higher voltages  $E>1.0 \text{ V}$ . The impedance behaviour similar to lithium ion batteries was noticed at lower voltages,  $E<0.5 \text{ V}$ . Also, the formation of a kinetic semicircle that is attributed to the formation of the SEI layer was noticed. Finally, surface characterization showed cracks in the electrode structure that can be attributed to the change in volume during lithiation and de-lithiation.

**Key words:** silicon, anode, galvanic cell, Li-ion, battery, cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy.

## SADRŽAJ:

1.	UVOD .....	1
2.	OPĆI DIO.....	3
2.1.	GALVANSKI ČLANAK (BATERIJA) .....	3
2.2.	OSNOVNI MEHANIZMI RADA BATERIJE .....	6
2.3.	TERMODINAMIKA GALVANSKOG ČLANKA I KINETIKA ELEKTRODNIH REAKCIJA. ....	9
2.4.	PRIMJERI KLASIČNIH PRIMARNIH I SEKUNDARNIH BATERIJA .....	12
2.4.1.	PRIMARNE BATERIJE .....	12
2.4.2.	SEKUNDARNE BATERIJE.....	14
2.5.	LITIJEVE BATERIJE .....	14
2.5.1.	PRIMARNE LITIJEVE BATERIJE.....	16
2.5.2.	SEKUNDARNE LITIJEVE BATERIJE .....	17
2.5.3.	SILICIJ KAO ANODNI MATERIJAL.....	22
2.6.	METODE ISPITIVANJA .....	25
2.6.1.	CIKLIČKA VOLTAMETRIJA (CV).....	25
2.6.2.	ELEKTROKEMIJSKA IMPEDANCIJSKA SPEKTROKOPIJA (EIS) .....	28
3.	EKSPERIMENTALNI DIO .....	34
3.1.	IZRADA SILICIJEVIH ANODA .....	36
3.2.	SASTAVLJANJE GALVANSKOG ČLANKA .....	37
3.3.	KARAKTERIZACIJA GALVANSKIH ČLANAKA .....	40
3.4.	ČLANAK PSI2.....	40
3.5.	ČLANAK PSI4.....	41
3.6.	KARAKTERIZACIJA POVRŠINE ELEKTRODE PRETRAŽNIM ELEKTRONSKIM MIKROSKOPOM (SEM).....	42
4.	REZULTATI I RASPRAVA .....	43
4.1.	CIKLIČKA VOLTAMETRIJA (CV) .....	44
4.2.	ELEKTROKEMIJSKA IMPEDANCIJSKA SPEKTROKOPIJA (EIS).....	49
4.3.	KARAKTERIZACIJA POVRŠINE.....	57
5.	ZAKLJUČAK .....	58
6.	POPIS SIMBOLA I KRATICA.....	59
7.	LITERATURA .....	62



## 1. UVOD

Naglim tehnološkim napretkom moderno društvo je postalo u potpunosti ovisno o električnoj energiji, njenim izvorima te metodama skladištenja. Još uvijek su neobnovljivi izvori energije poput ugljena i prirodnog plina dominantni na tržištu, međutim, zbog njihove ograničene količine, nejednolike distribucije te rastuće svijesti za zaštitu okoliša, fokus sve više prelazi na druge izvore energije poput sunčane energije, energije vjetra, valova itd. Kao važan dio sustava obnovljivih izvora energije vrlo važnu ulogu imaju spremnici energije od kojih najvažnije mjesto zauzimaju elektrokemijski spremnici i pretvornici energije. Među njih pripadaju i galvanski članci, kolokvijalnog naziva baterije, koji se u raznim oblicima koriste preko 100 godina, međutim pravi skok u razvoju modernih električnih uređaja je krenuo razvojem litijevih primarnih baterija koje su omogućile razvoj novih, važnih uređaja poput srčanih „*pacemakera*“.

Sljedeći veliki skok bio je razvoj sekundarnih Li-ion baterija koje je komercijalizirao Sony 1991. Litij ionske baterije su omogućile razvoj razne elektroničke opreme poput mobilnih uređaja i prijenosnih računala te se danas uvelike istražuju i koriste u razvoju električnih automobila. Karakterizira ih visoka gustoća energije, niska razina samo-pražnjenja, mala masa i volumen. Današnje Li-ion baterije uglavnom koriste grafit kao anodni materijal koji na svakih 6 atoma ugljika može vezati jedan atom litija interkalacijskim mehanizmom. Teorijski kapacitet grafitnih anoda je  $372 \text{ mA h g}^{-1}$  i grafit ima radni napon od  $0,05 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$  pa se puno ulaže u pronalazak novih, boljih anodnih materijala. Jedan od njih je silicij.

Silicij ima znatno veći teorijski kapacitet,  $\sim 4000 \text{ mA h g}^{-1}$  zahvaljujući sposobnosti stvaranja legure od 4,4 atoma litija na jedan atom silicija pri čemu nastaje  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ , a radni n vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  mu je puno sigurnijih  $0,4 \text{ V}$ . Pored ovih prednosti, silicij ima i značajne probleme za potencijalni anodni materijal. Za vrijeme ugradnje litija dolazi do znatnog povećanja volumena,  $\sim 400 \%$  u odnosu na  $11 \%$  kod grafita, što dovodi do pucanja elektrode, pada kapaciteta i narušavanja električnog kontakta. Također prilikom punjenja i pražnjenja dolazi do kontinuiranog pucanja i nastajanja SEI sloja što troši litij i elektrolit.

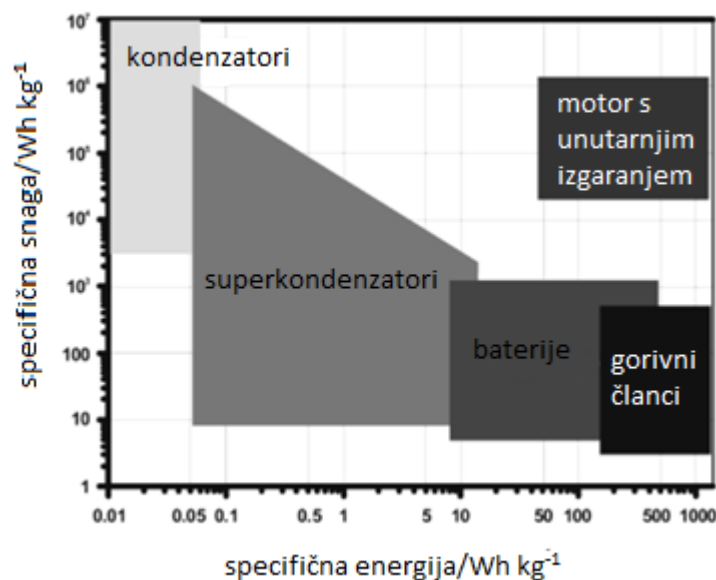
Svrha ovog rada bila je prirediti silicijeve elektrode i testirati mogućnost njihove upotrebe kao anodnog materijala u litijским baterijama- Ponašanje priređenih galvanskih članaka ispitivano je elektrokemijskim tehnikama cikličke voltometrije i elektrokemijske impedancijske

spektroskopije. Na kraju je karakterizirana površina elektrode upotrebom pretražnog elektronskog mikroskopa i uređaja za mjerenje poroznosti.

## 2. OPĆI DIO

Galvanski članci pripadaju skupini elektrokemijskih pretvornika i spremnika energije zajedno s kondenzatorima i gorivnim člancima. U galvanskim i gorivnim člancima se stvara električna energija pretvorbom kemijske energije tijekom redoks reakcija na elektrodama. Razlika je u tome što su galvanski članci zatvoreni sustavi gdje se odvija pretvorba energije, a elektrode osim kao aktivni materijal služe i kao mediji za prijenos naboja. Gorivni članci su otvoreni sustavi gdje su elektrode inertne i služe kao medij za prijelaz naboja, a aktivne tvari se dovode izvana. Kod kondenzatora ne dolazi do kemijske reakcije već prilikom punjenja dolazi do nabijanja dvosloja i razdvajanja naboja na međufaznoj granici elektroda/elektrolit.

Ova tri sustava mogu se usporediti Ragone-ovim dijagramom (slika 2.1) koji prikazuje razlike u specifičnoj gustoći snage ( $\text{W h kg}^{-1}$ ) i specifičnoj gustoći energije ( $\text{W h kg}^{-1}$ ). Iz prikazanog grafa vidljive su razlike u ova tri sustava, ali i činjenica da još uvijek nisu dostigle karakteristike motora sa unutarnjim izgaranjem.



Slika 2.1. Usporedba karakteristika motora sa unutarnjim izgaranjem i elektrokemijskih pretvornika i spremnika energije.

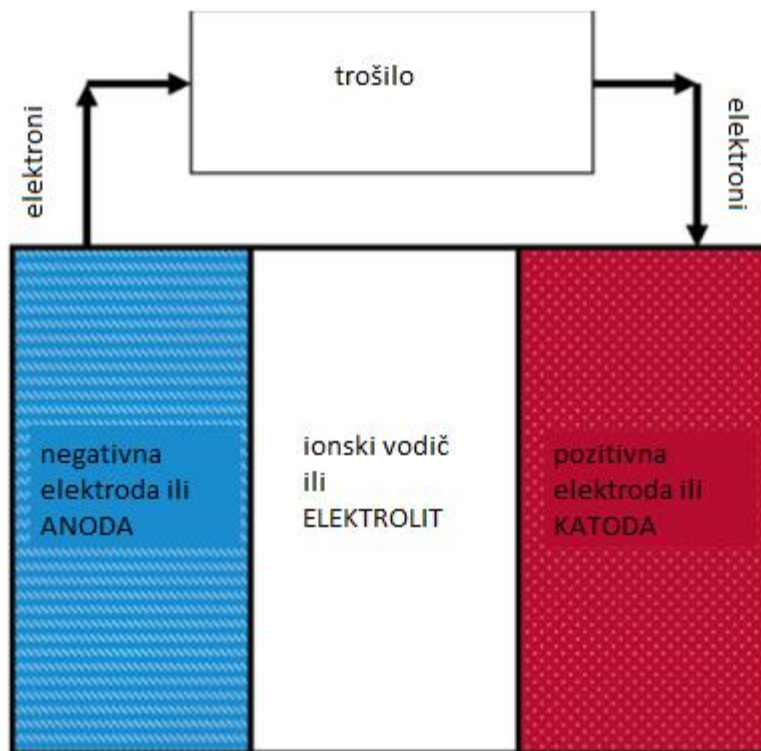
### 2.1. Galvanski članak (baterija)

Galvanski članak je kemijski izvor električne struje u kojem se kemijska energija spontano pretvara u električnu putem elektrokemijskih redukcijskih i oksidacijskih (redoks) reakcija.

Baterija je sustav jednog ili više galvanskih članaka spojenih serijski ili paralelno kako bi se postigli željeni radni naponi i struje.

Na slici 2.1.1. nalazi se shematski prikaz baterije i njenih osnovnih elemenata:

- Anoda: negativna (reducirajuća) elektroda koja se oksidira tijekom elektrokemijske reakcije te otpušta elektrone u vanjski električni krug..
- Katoda: pozitivna (oksidirajuća) elektroda koja prima elektrone iz vanjskog električnog kruga te se pritom reducira.
- Elektrolit: ionsko vodljivi medij koji fizički odvaja elektrode te služi za prijenos naboja unutar ćelije. Najčešće je kapljevinna (vodena ili nevodena), no neki baterijski sustavi koriste i čvrste elektrolite. Vodeni elektroliti su obično soli jakih kiselina ili baza koje su potpuno disocirale. Svaki elektrolit stabilan je samo u određenom rasponu potencijala, a do njegovog raspada dolazi izvan tog raspona. Zato je nužno pažljivo odabrati elektrolit za željeni sustav.
- Separator: fizička barijera između anode i katode koja sprječava nastanak kratkog spoja. Separator može biti gelirani elektrolit, mikro porozni plastični film ili drugi mikro porozni inertni materijal punjen elektrolitom. Separatori moraju biti propusni za ione i inertni u okolišu baterije. Katoda i anoda moraju biti električki vodljivi te mogu, ali ne moraju biti ionski vodljivi. Elektrolit mora biti ionski vodljiv te ne smije biti električki vodljiv kako ne bi došlo do kratkog spoja. Iz istog razloga elektrode moraju biti fizički odvojene, jer bi se u slučaju njihovog dodirivanja i nastanka kratkog spoja sva kemijska energija iz sustava oslobodila u obliku toplinske energije što bi dovelo do zapaljenja baterije i nastanka požara. Elektrode i elektrolit također ne smiju biti međusobno reaktivni. [1-3]



Slika 2.1.1 Shematski prikaz rada baterije.

Kako bi sustav elektroda bio tehnički iskoristiv za uporabu u baterijama, mora zadovoljiti određene uvjete [1]:

- Elektrodne reakcije moraju biti brze kako bi se izbjegao nagli gubitak potencijala/napona. Za sekundarne baterije reakcija punjenja također mora biti brza.
- Ta dva elektrodna procesa moraju imati ravnotežni potencijal svakog polu-članka dovoljno različiti kako bi se postigao upotrebljiv (korisni) potencijal otvorenog kruga. Potencijal bi trebao biti barem 1 V.
- Aktivne komponente trebale bi reagirati samo kada je vanjski krug zatvoren. Ne smije doći do samo pražnjenja.
- Baterija bi trebala imati što veću gustoću energije i snagu.
- Materijali bi trebali biti jeftini i lako dostupni. Ne smiju biti otrovni te bi se baterija trebala moći baciti bez štetnog utjecaja na okoliš.

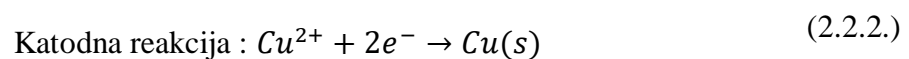
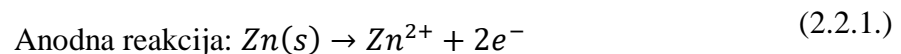
Baterije se u osnovi dijele na primarne i sekundarne. Postoje još rezervne baterije te baterije za specifične namjene. Primarne (jednokratne) baterije su baterije koje se ne mogu jednostavno vratiti u napunjeno stanje te se odbacuju nakon korištenja. Ovakve baterije se najčešće koriste za napajanje jednostavnih elektroničnih uređaja te ih karakterizira velika gustoća energije, umjerena brzina pražnjenja i jednostavnost korištenja.

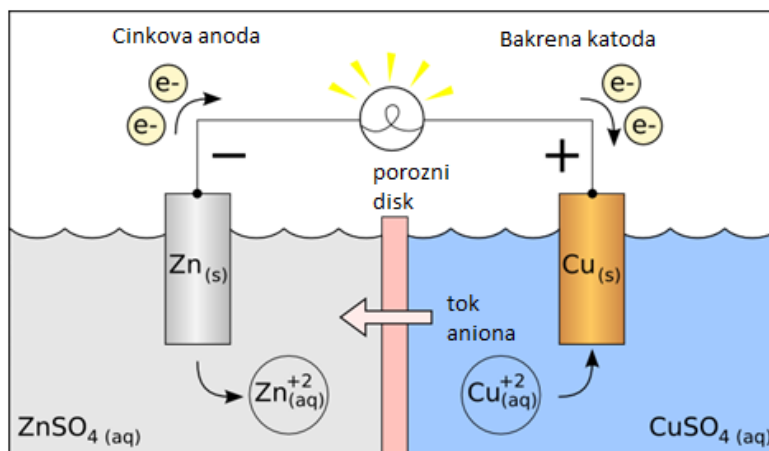
Sekundarne baterije mogu se napuniti tako da se kroz njih pusti električna struja obrnutog smjera u odnosu na pražnjenje. Mogu se koristiti u iste svrhe kao i primarne baterije samo što se nakon pražnjenja pune, a ne odbacuju. Karakterizira ih visoka gustoća energije (iako niža od većine primarnih), velika brzina pražnjenja te stabilna krivulja pražnjenja. [3]

## 2.2. Osnovni mehanizmi rada baterije

Slika 2.2.1. prikazuje Daniell-ov članak i njegov princip rada. Članak se sastoji od cinkove anode i bakrene katode uronjene u otopinu soli svojih metala. Katodni i anodni prostor odijeljeni su poroznom membranom koja sprječava miješanje elektrolita, ali dozvoljava prolaz iona.

Zatvaranjem vanjskog strujnog kruga omogućava se prijelaz elektrona od anode to katode. Na anodi dolazi do reakcije oksidacije cinka te se ona otapa, a sa druge strane katoda prima elektrone te na njenoj površini dolazi do redukcije i taloženja bakra iz otopine. Sulfatni anioni,  $SO_4^{2-}$ , za to vrijeme prolaze kroz propusnu membranu te održavaju ravnotežu naboja.[4]



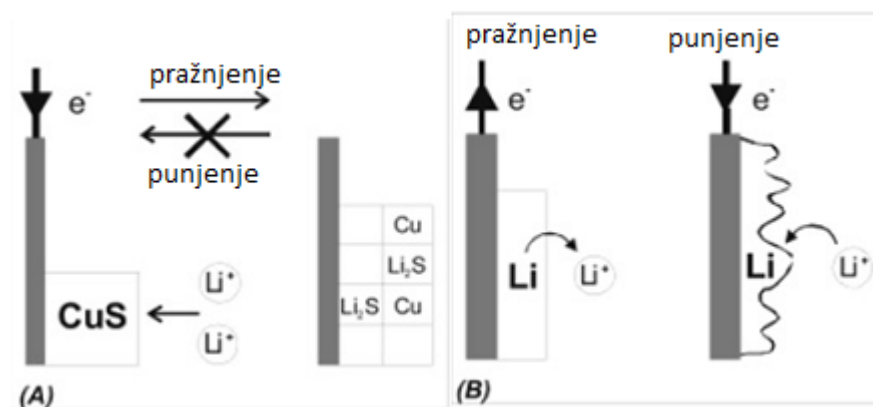


Slika 2.2.1. Mehanizam rada Daniell-ovog članka.

### Elektrodne reakcije:

Danas baterije imaju različite izvedbe i različite mehanizme elektrodnih reakcija koje možemo podijeliti prema anodnim i katodnim reakcijama (slike 2.2.2. A-E)

Slika A prikazuje pražnjenje CuS elektrode u Li-CuS članku mehanizmom zamjene kationa. Tijekom reakcije Cu sa katode se zamjenjuje sa Li i segregira se u odvojenu čvrstu fazu na katodi. Produkti ovakve reakcije,  $\text{Li}_2\text{S}$  i Cu su stabilni i reakcija nije reverzibilna. Zato se baterija ne može napuniti i smatra se primarnom.

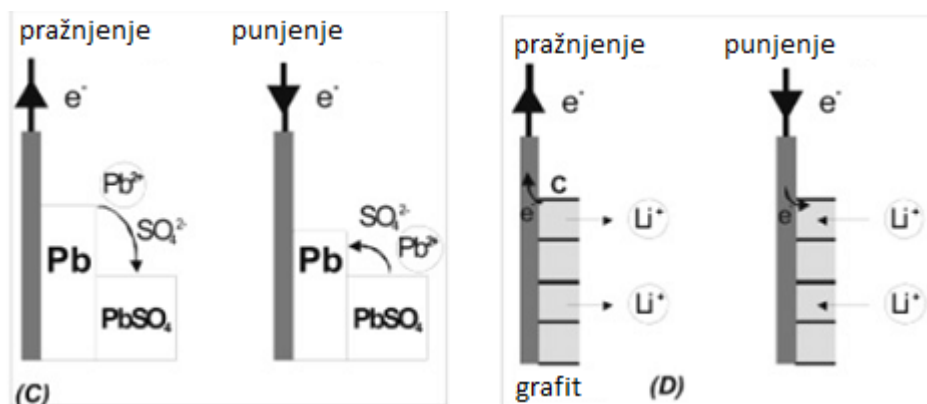


Slike 2.2.2. A i B. Elektrodne reakcije

Slika B prikazuje izdvajanje litija oksidacijom i otapanje metala pri čemu  $\text{Li}^+$  kation ide u otopinu. Reakcija je reverzna jer je moguće postići početno stanje redepozicijom litija. Međutim

redepozicija litija nije jednostavna reakcija jer nastaju različite dendritski oblici koji mogu izazvati kratki spoj u slučaju kontakta sa katodom.

Slika C prikazuje mehanizam anodnog otapanja i taloženja koji se koristi u olovnim akumulatorima. Formirani  $Pb^{2+}$  kation je slabo topljiv u otopini sumporne kiseline te se  $PbSO_4$  taloži na reakcijsko mjesto na površini elektrode. Taj mehanizam se također odvija prilikom ciklusa punjenja gdje se  $PbSO_4$  otapa i nastaje metalno olovo. Prednosti su odsutnost difuzije te velika gustoća struje izmjene i snaga.



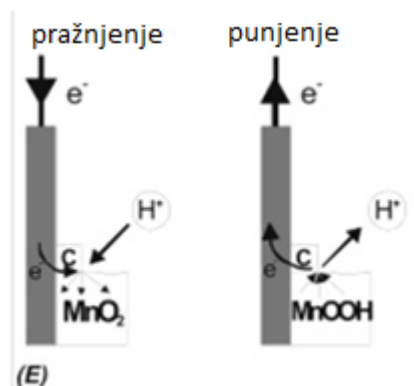
Slike 2.2.2. C i D. Elektrode reakcije

Slika D prikazuje elektrokemijsku reakciju ugradnje (interkalacije) koja se koristi u Li-ion baterijama. To je čvrstofazna redoks reakcija koja uključuje prijenos naboja te ugradnju iona iz elektrolita u čvrstu strukturu elektrode (najčešće grafit) koja je električki i ionski vodljiva. Baterije koje se temelje na mehanizmu ugradnje posjeduju veliku reverzibilnost.

Slika E prikazuje slučaj kadmaterijal ima sa slabu električnu vodljivost, na primjer  $MnO_2$ . Kako bi se takvi materijali iskoristili za sastavljanje dobre baterije potrebno ih je pomiješati sa vrlo vodljivim aditivima poput ugljika. Dolazi do čvrstofazne reakcije u kojoj se vodikovi ioni ugrađuju u  $MnO_2$  kristalnu rešetku [5]:







Slika 2.2.2. E. Elektrodne reakcije

### 2.3. Termodinamika galvanskog članka i kinetika elektrodnih reakcija.

Kada se govori o termodinamici sustava, podrazumijeva se stanje ravnoteže kada se u bateriji ne odvija nikakva reakcija. Dobivene vrijednosti za potencijal baterije i maksimalni sadržaj energije u bateriji su isključivo teoretske. U praksi prilikom rada baterije, kinetički i drugi čimbenici dovode do polarizacije, odnosno nastanka prenapona koji rezultira naponom koji je niži od termodinamskog napona tj. napona otvorenog kruga.

#### Termodinamika galvanskog članka

Temeljna termodinamska jednačba za reverzibilne procese je:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.3.1.)$$

Gdje je  $\Delta G$  (J) slobodna Gibbsova energija koja predstavlja maksimum kemijske energije koja se može pretvoriti u električnu energiju,  $\Delta H$  (J) je reakcijska entalpija koja predstavlja maksimalnu količinu energije koja je otpuštena ili primljena za vrijeme reakcije.  $\Delta S$  (J K<sup>-1</sup>) je reakcijska entropija koja predstavlja reverzibilni gubitak energije za vrijeme reakcije, a  $T$  (K) je termodinamska temperatura.

Gornja reakcija se može prikazati kao:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ \quad (2.3.2.)$$

Gdje je  $n$  broj prenesenih elektrona po molu reaktanata,  $F$  (96500 C) je Faradayeva konstanta,  $E^\circ$  (V) je potencijal članka pri otvorenom krugu (OCV) kada članak ne vrši rad, odnosno elektromotorna sila ( $EMS$ ) koja se dobije prema jednadžbi 2.3.3. Umnožak  $nF$  predstavlja naboj te se može smatrati faktorom kapaciteta, a  $E^\circ$  faktorom intenziteta [2]

$$EMS = Ek - Ea \quad (2.3.3.)$$

Uvođenjem koeficijenta aktiviteta dobiva se:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln\left(\frac{A_p}{A_r}\right) \quad (2.3.4.)$$

Gdje je  $R$  (8,314 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>) opća plinska konstanta, a  $A_p$  i  $A_r$  aktiviteti produkata i reaktanata. Kombinacijom jednadžbi 2.3.2. i 2.3.4. dobiva se Nernstova jednadžba za elektrokemijske reakcije:

$$E = E^\circ + \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln\left(\frac{A_p}{A_r}\right) \quad (2.3.5.)$$

### **Kinetika elektrodnih reakcija**

Kinetika elektrokemijskih reakcija prati kinetiku reakcija u masi otopine, ali se razlikuje u dva aspekta:

1. Utjecaju pada potencijala u električnom dvosloju na površini elektrode.
2. Činjenici da se reakcija na elektrodi odvija u dvije dimenzije.

Tri različita kinetička utjecaja polarizacije se moraju uzeti u obzir. (Slika 2.3.1.):

1. Aktivacijska polarizacija, koja je vezana za kinetiku elektrokemijske redoks reakcije na granici faza elektroda/elektrolit.
2. Ohmska polarizacija, koja je povezana sa otporom pojedinih komponenata baterije i njihovih kontakata
3. Koncentracijska polarizacija zbog ograničenog prijenosa naboja.

Aktivacijska polarizacija je posljedica sporog odvijanja elektrokemijske reakcije na površini elektrode. Osim o brzini reakcije ovisi i o strukturi elektrodnog materijala i aktivacijskoj energiji reaktanata. Ona se može prikazati jednadžbom:

$$\Delta E = a + b \log(j) = \eta_a \quad (2.3.6.)$$

Gdje je  $a$  (V), odsječak Tafelovog pravca,  $b$  (V dec-1), nagib Tafelovog pravca, a  $j$  (Acm<sup>-2</sup>) gustoća struje izmjene.

Ohmska polarizacija posljedica je unutarnjeg otpora elektrolita, elektroda, strujnih kolektora.. Manifestira se trenutno, zatvaranjem strujnog kruga kao  $IR$  pad napona kao što je vidljivo na slici 2.3.1. te se povećava i smanjuje promjenom struje pražnjenja.

Koncentracijska polarizacija posljedica je limitiranog prijenosa tvari u bateriji. S protekom vremena pražnjenja baterije dolazi do smanjenja slobodne aktivne tvari u masi otopine čime je usporena dostava do površine elektrode.

Koncentracijska polarizacija može se dati izrazom:

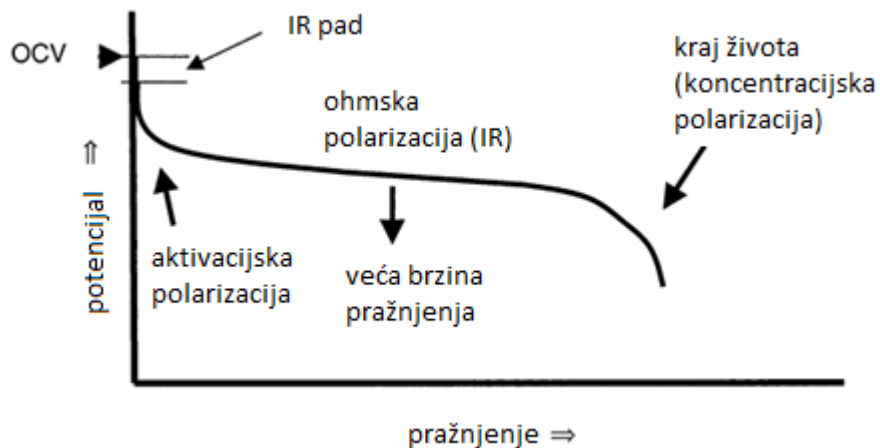
$$\eta_c = \left(\frac{RT}{n}\right) \ln\left(\frac{C}{C_0}\right) \quad (2.3.7.)$$

Gdje je  $C$  (mol L<sup>-1</sup>) koncentracija na površini elektrode, a  $C_0$  (mol L<sup>-1</sup>) koncentracija u masi elektrolita.

Ukupna polarizacija može se dati izrazom :

$$E = E_0 - [(\eta_{ct})_a + (\eta_c)_a] - [(\eta_{ct})_c + (\eta_c)_c] - IR_i = IR \quad (2.3.8.)$$

Gdje je  $E_0$  (V) elektromotorna sila ćelije pri otvorenom krugu. Prva zagrada su aktivacijske polarizacije, odnosno prenapon prijelaza naboja na anodi i katodi. Druga zagrada su koncentracijske polarizacije na anodi i katodi.  $I$  je struja pri opterećenju, a  $RI$  je unutarnji otpor ćelije. [2-4, 6]



Slika 2.3.1. Prikaz utjecaja polarizacija na krivulju pražnjenja.

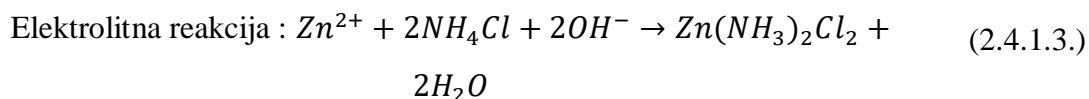
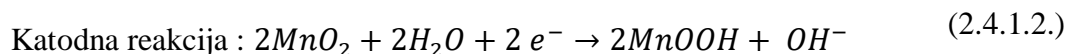
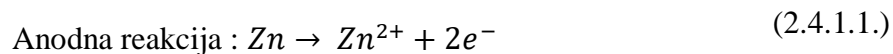
## 2.4. Primjeri klasičnih primarnih i sekundarnih baterija

Baterije se mogu proizvesti od velikog broja kombinacija elektroda i elektrolita, međutim samo je mali broj bio u značajnoj komercijalnoj upotrebi kroz povijest, a i danas. Povijesno najznačajniji sustavi su primarna cink-mangan baterija, olovni akumulator te sekundarna alkalna nikal-kadmij ili nikal-željezo baterija. Danas najveći značaj imaju litijeve baterije o kojima će više biti napisano u poglavlju 2.5.[5]

### 2.4.1. Primarne baterije

**Leclanche (cink-ugljik)** baterija je najdugovječnija primarna baterija koja je u uporabi preko 100 godina. Anoda joj je elementarni cink, a katoda se, zbog slabe vodljivosti  $MnO_2$ , dobije miješanjem  $MnO_2$  u obliku poroznog mikrokristaličnog praha sa grafitom i elektrolitom kako bi se dobila dobro vodljiva pasta. Elektrolit je  $pH$  neutralna vodena otopina  $NH_4Cl$ . Većinom su

manjih dimenzija sa kapacitetima do 4 Ah i potencijalom otvorenog kruga između 1.55 i 1.85 V. [1, 5]

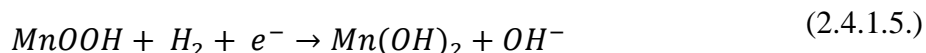
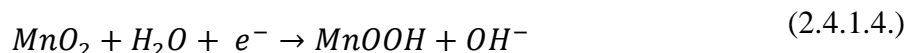


Katodna reakcija je čvrstofazna reakcija koja se može promatrati kao interkalacija vodikovih iona u rešetku MnO<sub>2</sub>. Kao posljedica okolni elektrolit blizu katode postaje alkaln, a amonijevi ioni se razgrađuju pri čemu nastaje slobodan amonijak.

Anodna oksidacija cinka tvori Zn<sup>2+</sup> katione te je praćena raznim popratnim reakcijama koje dovode do nastanka slabo topljivog kompleksa. Cinkovi ioni difundiraju prema većoj pH vrijednosti gdje se talože tvoreći oksikloride ili hidrokside. Također nastaju kristali cink amonijevog klorida u reakciji sa slobodnim amonijakom te dolazi do blokiranja aktivnog materijala na elektrodama.[5]

### **Alkalna MnO<sub>2</sub> baterija**

Alkalna MnO<sub>2</sub> baterija je unaprijeđena Leclanche baterija. Kao elektrodne materijale i dalje koristi cink i manganov oksid, međutim kao elektrolit uvodi KOH koji omogućuje daljnju redukciju MnO<sub>2</sub> u Mn(II) prema reakcijama 2.4.1.4. i 2.4.1.5. Kao anodni materijal koristi Zn prah suspendiran u KOH gelu umjesto čiste cinkove folije.



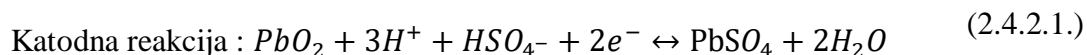
U odnosu na Leclanche bateriju, alkalna MnO<sub>2</sub> baterije pokazuje 50 % veći kapacitet pri malim strujama pražnjenja i do 600 % veći kapacitet pri velikim strujama pražnjenja. Uzrok poboljšanja je bolja vodljivost alkalnog elektrolita i nedostatak taloženja čvrstog Zn<sub>8</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zbog čega je

potreban manji volumen elektrolita zbog čega pri istim dimenzijama baterija može sadržavati više MnO<sub>2</sub>. [1, 5]

## 2.4.2. Sekundarne baterije

### Olovni akumulator

Olovni akumulator je još 1859. godine izumio francuski znanstvenik Gaston Plante no on je i danas najkorištenija sekundarna baterija što je posebno zanimljivo jer je iskoristivost aktivne mase u najboljem slučaju 50 %, budući da je PbSO<sub>4</sub>, koji prilikom pražnjenja nastaje na katodi i anodi, nevodljiv. Također do pada iskoristivosti dolazi zbog velike aktivacijske polarizacije, posebice pri velikim strujama kada stupanj iskoristivosti može pasti i na 5 %. Pri malim strujama pražnjenja dolazi do pasivacije, a kako bi se ona spriječila dodaju se razni aditivi poput barijeva sulfata. [1, 5]



## 2.5. Litijeve baterije

Litij je, uz druge alkalne metale, znanstvenoj zajednici bio zanimljiv element za izradu anodnog materijala u baterijama zbog svojeg vrlo negativnog potencijala od -3,05 V prema standardnoj vodikovoj elektrodi, što znači da litij lagano otpušta elektrone. U kombinaciji s katodnim materijalom umjereno pozitivnog potencijala, koji je dobar primatelj elektrona, može se postići veliki napon otvorenog kruga članka i time visoka energija baterije. Litij se kao anodni materijal koristi kao čisti metal, kao legura sa drugim odgovarajućim metalom te kao interkalacijska komponenta. Alkalni metali su međutim vrlo reaktivni u vodi i drugim polarnim otapalima te potencijal ovakvih baterija daleko nadilazi potencijal pri kojemu se odvija hidroliza vode, 1,23 V. Zbog toga se za njihovu uporabu nisu mogli koristiti prije korišteni vodeni elektroliti, već su se morala upotrijebiti organska otapala [5, 6].

U odnosu na druge baterije, litijeve baterije imaju niz prednosti [6, 7] :

- Visok potencijal članka do 4 V ili više, što dovodi do velikih prednosti u gustoći energije i specifičnoj energiji. Klasične primarne baterije imaju potencijale oko 1,5 V. Često je dovoljna samo jedna ćelija u litijevoj bateriji dok u Leclanche-ovim ili alkalnim baterijama obično trebaju dvije ili tri.
- Specifična energija je između 100 i 500 W h kg<sup>-1</sup>. Klasične olovne baterije imaju oko 35-55 W h kg<sup>-1</sup>, nikal-kadmij oko 50-70 W h kg<sup>-1</sup>. Tako visoke vrijednosti u litijevim baterijama su zasad postignute samo u primarnim sustavima.
- Gustoća energije od 300 do 1300 W h L<sup>-1</sup> zbog čega litijeve baterije zahtijevaju puno manje mjesta od Leclanche-ovih koje imaju 165 W h L<sup>-1</sup> i alkalnih od 330 W h L<sup>-1</sup>.
- Vrlo ravna krivulja pražnjenja koja je potrebna za upotrebu u elektroničkim uređajima koji zahtijevaju stabilne napone pražnjenja.
- Rad pri vrlo niskim temperaturama, čak i do -55 °C te vrlo visokim temperaturama, od 70 °Cpa sve do 150 °C.
- Dugačak vijek trajanja, 10-20 godina sa zanemarivim samo-pražnjenjem. Pri sobnoj temperaturi obično se u 10 godina isprazne samo 5-10 %.
- Litij je manje štetan za okoliš od olova, nikla i kadmija koji su drugi često korišteni metali u baterijama.

Pri odabiru elektrolita potrebno je ispuniti niz uvjeta:

- Imati što veću dielektričnu konstantu. Što je ona veća to je bolje disociran elektrolit.
- Viskoznost mora biti što manja kako bi ioni bili što mobilniji i time se smanjio otpor prijenosu naboja.
- Elektrolit ne smije biti podložan elektrolizi, odnosno raspadu pri određenom potencijalu.
- Reaktivnost elektrolita prema litiju i katodnom materijalu mora biti zanemariva ili mora tvoriti zaštitni pasivirajući sloj sa litijem koji sprječava daljnju reakciju.
- Elektrolit mora biti u tekućem stanju u vrlo širokom temperaturnom rasponu.
- Vodljive soli za upotrebu u elektrolitu bi trebale imati što nižu energiju kristalne rešetke.
- Ne smije biti toksičan i lako zapaljiv te bi trebao biti što stabilniji.

Uglavnom se biraju litijeve soli koje sadrže velike kompleksne anione poput litijeva perklorata ( $\text{LiClO}_4$ ), litijeva tetrafluorborata ( $\text{LiBF}_4$ ), litijeva heksafluorfosfata ( $\text{LiPF}_6$ ) i litijeva tetrakloroaluminata ( $\text{LiAlCl}_4$ ). Vodljivost tih elektrolita je oko  $0,01 \text{ Scm}^{-1}$  pri sobnoj temperaturi dok primjerice vodena otopina KOH ima vodljivost  $0,55 \text{ S cm}^{-1}$ . Pri dizajnu baterije potrebno je smanjiti udaljenost između dvije elektrode kako bi se smanjio omski otpor i otpor prijenosu tvari. S druge strane udaljenost mora biti dovoljno velika kako bi se spriječio kontakt između elektroda. Koriste se i čvrsti elektroliti, oni imaju znatno nižu vodljivost od tekućih elektrolita zbog niske ionske vodljivosti pa su baterije limitirane na upotrebe u uređajima koji daju mala opterećenja. Prednost im je što se popratne reakcije i samo-pražnjenje praktički ne odvijaju pa imaju dug vijek trajanja. [6-9]

Litijeve baterije se također dijele na primarne koje su se prve razvile i sekundarne koje imaju više tehničkih izvedbi, no danas su najpoznatije „Li-ion“ sekundarne litijeve baterije temeljene na interkalacijskom mehanizmu.

### **2.5.1. Primarne litijeve baterije**

Primarne litijeve baterije imaju anodu od metalnog litija te se generalno dijele u tri kategorije: litijeve baterije s topljivom (kapljevitom ili plinovitom) katodom, s čvrstom katodom i s čvrstim elektrolitom.

Kapljevite katode su obično otapala ili elektroaktivne tvari otopljene u elektrolitu. Komercijalni primjer ovakve baterije je primjena tionil klorida ( $\text{SOCl}_2$ ) kao katodnog materijala. Rad im ovisi o stvaranju pasivnog sloja na anodi koji sprječava samopražnjenje. Baterije ovog tipa imaju nominalni napon 3-4 V, temperaturni raspon od  $-80$  do  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ , dolaze sa kapacitetima od 0,5 do 10000 A h te mogu dati visoku snagu.

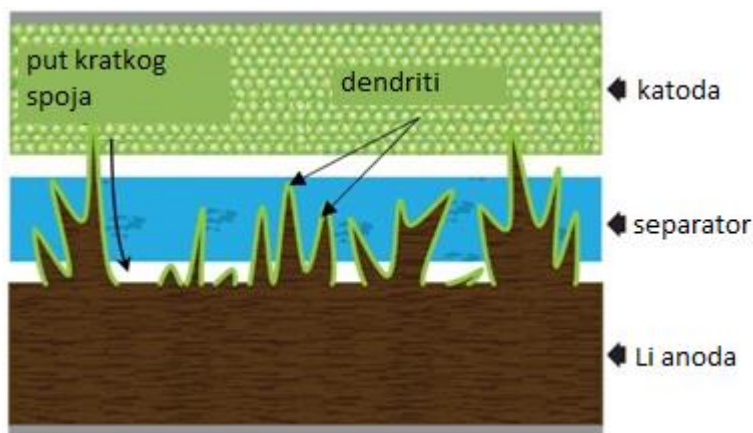
Čvrste katode imaju mnogo izvedbi ( $\text{FeS}$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{MnO}_2$  i drugi..). Prednost takvih je što prilikom izrade ne moraju biti pod tlakom niti nužno u hermetičkim uvjetima, ali daju srednje-nisku snagu pa se koriste u satovima, kalkulatorima i drugim nosivim elektronskim uređajima. Temperaturni raspon im je od  $-40$  do  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  i dolaze sa kapacitetima od 0,03 do 33 A h.

Primarne baterije sa čvrstim elektrolitom karakterizira vrlo dug vijek trajanja (preko 20 godina), ali i niske snage i brzine pražnjenja pa se koriste u srčanim „pacemakerima“. Rade u temperaturnim rasponima od 0 do  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  te dolaze sa kapacitetima od 0,003 do 0,5 A h. Najčešće korištene katode su  $\text{PbI}_2$  i  $\text{PbS}$ . [3]



## 2.5.2. Sekundarne litijeve baterije

Glavni problem izrade sekundarnih litijevih baterija bila je činjenica da se prilikom pražnjenja litijeva anoda otapa. Svaki atom litija otpušta jedan elektron pri čemu nastaje  $\text{Li}^+$  kation koji migrira prema katodi u koju se ugrađuje. Kompenzacija naboja osigurana je prijenosom elektrona kroz vanjski električni krug. Kod prije spomenutih Ni-Cd baterija i olovnih akumulatora ne dolazi do prijenosa iona sa anode na katodu, već metalni ioni obavljaju redoks reakciju tako da ostaju na mjestu i reagiraju sa hidroksidima i sulfidnim ionima iz elektrolita. Zbog takvog otpuštanja iona, u povratnom procesu punjenja ne dolazi do ravnomjernog povratka iona na njihovo originalno mjesto, već dolazi do nejednolike raspodjele i nastanka dendrita (slika 2.5.2.1). Čista litijeva anoda zato se ne može smatrati uistinu reverzibilnom, iako s termodinamskog stajališta je. Drugi značajan problem je to što  $\text{Li}^+$  ion, iako malih dimenzija, pri interkalaciji u anodni materijal dovodi do ekspanzije koja može narušiti morfologiju materijala. [6, 8]



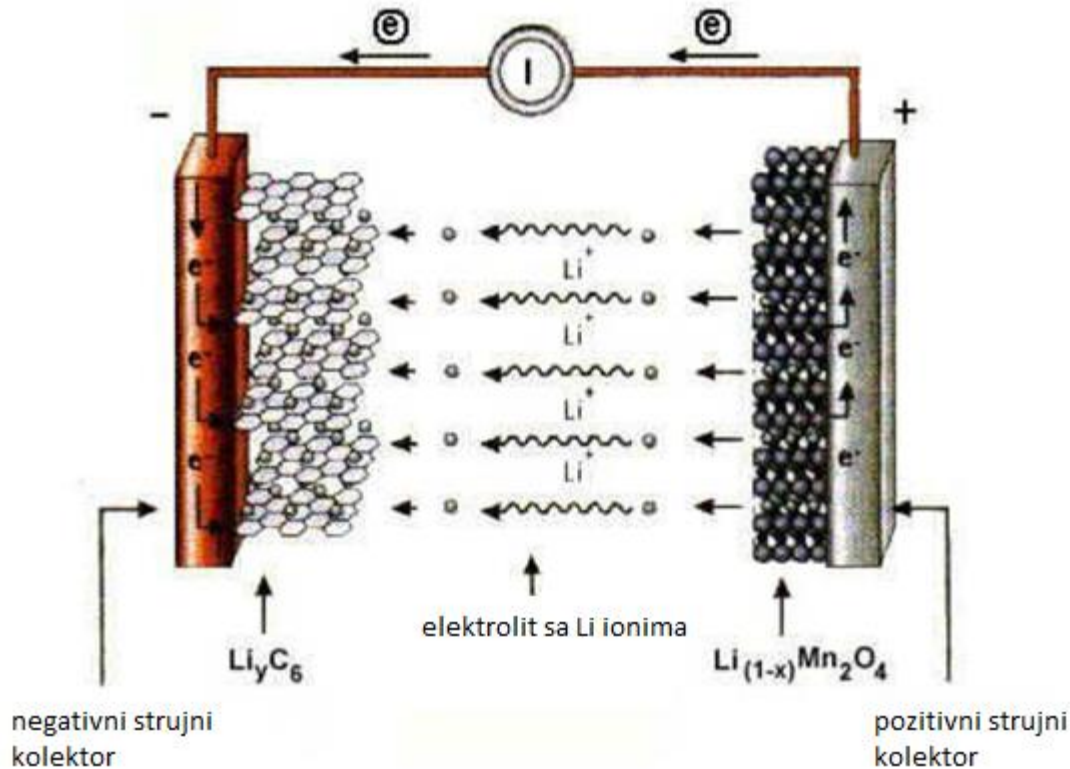
Slika 2.5.2.1. Prikaz rasta dendrita.

Prema izvedbi, uzimajući u obzir odabir elektrodnih materijala i elektrolita, sekundarne punjive baterije mogu se podijeliti u pet kategorija [3]:

- Čvrsta katoda temeljena na interkalacijskom mehanizmu, tekući organski elektrolit i metalna litijeva anoda.
- Čvrsta katoda temeljena na interkalacijskom mehanizmu, polimerni elektrolit i metalna litijeva anoda.
- Katoda i anoda temeljene na interkalacijskom mehanizmu i tekući organski ili polimerni elektrolit (Li-ion baterije).
- Tekući elektrolit koji je ujedno i katodni aktivni materijal te metalni litij kao anodni aktivni materijal.
- Anoda od litijevih slitina, tekući organski ili polimerni elektrolit i niz različitih katodnih materijala.

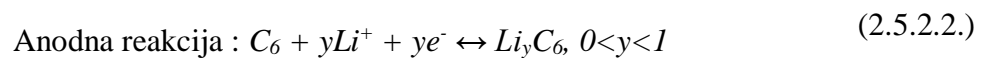
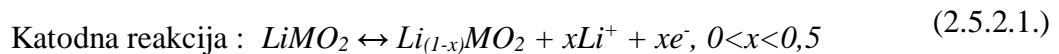
Pri odabiru elektrodnog materijala treba paziti da on ima reverzibilnu reakciju s litijem uz minimalne strukturne promjene prilikom interkalacije ili otpuštanja. Ti procesi bi se trebali odvijati što većom brzinom. Količina litija koja reagira sa elektrodnim materijalom trebala bi biti što veća. Elektrodni materijal mora biti kompatibilan s elektrolitom, mora imati dobru električnu i ionsku vodljivost, treba biti stabilan i siguran za okoliš te bi trebao biti pristupačan, jeftin i jednostavan za proizvesti.[7]

Najčešća izvedba modernih litijevih sekundarnih baterija (Li-ion baterija) je ona koja sadrži grafitnu anodu te katodu od slojevitog metalnog oksida  $\text{LiMO}_2$  (gdje je M tranzicijski metal poput mangana ili kobalta) (Slika 2.5.2.2.), u koje se interkalira litij te polipropilenskog separatora koji je natopljen u elektrolitu litijevih soli otopljenih u organskom otapalu. Elektrode su u pravilu rađene od 70-95 % aktivnog materijala, a ostatak čine polimerna veziva i vodljivi aditivi. [7, 10]



2.5.2.2. Prikaz rada Li-ion baterije.

Na slici je prikazan proces punjenja Li-ion baterije. Elektroni iz vanjskog električnog kruga negativno polariziraju anodu. Dolazi do oksidacije  $Mn^{3+}$  u  $Mn^{4+}$  na katodi i otpuštanja litijevih iona. Ovdje vrijedi napomenuti da u sekundarnim baterijama elektrode mijenjaju polaritet ovisno o tome odvija li se proces punjenja ili pražnjenja. Iako je standardno da se na katodi odvija redukcija, a na anodi oksidacija, kod baterija se dogovorno anodom naziva negativna, a katodom pozitivna elektroda prilikom pražnjenja.  $Li^+$  ioni prolaze kroz elektrolit prema anodi gdje se reduciraju i interkaliraju u strukturu grafita. Prilikom pražnjenja reakcija ide u suprotnom smjeru i spontana je.



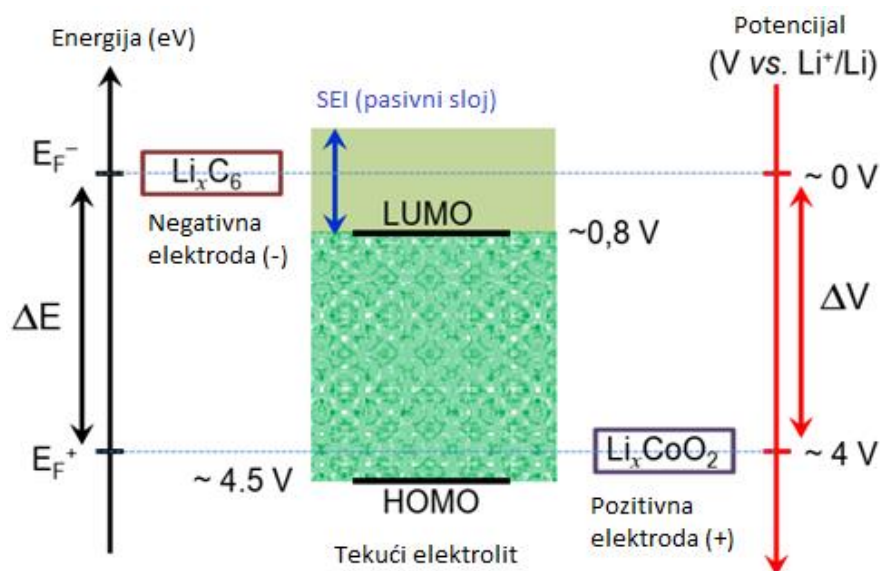
U gornjoj reakciji se računa da je  $C=6$  jer se grafitni prsten gleda kao jedinica ugljika u matrici. Interkalat  $Li_yC_6$ , gdje je  $y$  blizu 1, ima samo za 0,05 V veći potencijal od čistog litija zbog

čega je litij u matrici i dalje vrlo reaktivan. Prilikom pražnjenja litijevi ioni prolaze kroz anodnu reakciju deinterkalacije sve dok svi litijevi ioni ne izađu iz matrice. Velika prednost ovakve anode je i u tome što ne dolazi do formiranja slobodnog „spužvastog“ litija prilikom punjenja te kao posljedicu ovakve elektrode imaju dugačak vijek trajanja, odnosno mogu proći kroz puno ciklusa punjenja i pražnjenja i to preko 1000 ciklusa bez značajnih gubitaka u kapacitetu.

Kao katodni materijal se biraju materijali koji mogu interkalirati litijeve ione prilikom anodne polarizacije, odnosno pražnjenja te pritom zadržati pozitivne vrijednosti potencijala. Najčešće su korišteni djelomično „litirani“ oksidi nikla, kobalta i mangana :  $\text{Li}_y\text{NiO}_2$ ,  $\text{Li}_y\text{CoO}_2$  i  $\text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$ . [5]

### Pasivni sloj na granici faza litijevih elektroda, SEI (engl. *Solid electrolyte interphase*)

Elektrodni materijali, pozitivni i negativni su okarakterizirani svojim Fermijevim nivoima  $E_f^+$  i  $E_f^-$ . Pozitivna elektroda s najvećim potencijalom je materijal čiji je Fermijev nivo najniže energije jer je on taj koji će prihvatiti elektrone koji dolaze od negativne elektrode prilikom pražnjenja baterije. S druge strane, negativna elektroda odgovara materijalu sa najvišom energijom Fermijevog nivoa. Energetska skala i skala potencijala su obrnute.



Slika 2.5.2.3. Prikaz energije i potencijala elektroda i elektrolita u Li-ion baterijama.

Elektrodni materijali su u direktnom kontaktu s tekućim elektrolitom te njegov okoliš čine molekularne vrste okarakterizirane molekularnim orbitalama najviše energije koje su popunjene (HOMO) i molekularnim orbitalama najniže energije koje nisu popunjene (LUMO). Dodavanjem elektrona u LUMO elektrolita dovodi do njegove redukcije i obrnuto oduzimanjem elektrona iz njegove HOMO orbitale dovodi do njegove oksidacije. Dokle god je Fermijev nivo pozitivne elektrode iznad HOMO orbitale elektrolita neće doći do prijenosa elektrona sa elektrolita na pozitivnu elektrodu te elektrolit ostaje kemijski stabilan jer se ne oksidira u kontaktu sa elektrodom. To vrijedi za pozitivne elektrodne materijale čiji potencijal ne prelazi  $\sim 4.5$  vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  kao primjerice  $\text{LiCO}_2$ . S druge strane, Fermijev nivo negativne elektrode mora biti ispod LUMO nivoa elektrolita kako ne bi došlo do prijelaza elektrona s negativne elektrode na elektrolit te elektrolit ostaje kemijski stabilan jer se ne reducira u kontaktu s elektrodom. Većina negativnih elektrodnih materijala u napunjenom stanju, odnosno kada sadrži interkalirani litij, ima Fermijev nivo iznad LUMO nivoa elektrolita, dakle, elektrolit se reducira u kontaktu sa elektrodom.

Nastanak pasivnog sloja SEI na površini negativne elektrode pomiče granicu redukcije elektrolita tako što daje kinetičku stabilnost litijevoj elektrodi. SEI elektronski izolira materijal od kontakta sa elektrolitom te zaustavlja proces redukcije, ali i dalje dozvoljava prolaz  $\text{Li}^+$  iona te omogućava neometani rad baterije.

Pretpostavlja se da je glavni mehanizam nastanka SEI-a redukcija molekula elektrolita (uglavnom otapala) na površini negativne elektrode prilikom prvog punjenja što dovodi do depozicije reduciranih vrsta na površinu elektrode te također dolazi do potrošnje dijela litija iz elektrolita. Smatra se da je nastanak SEI-a jedan od glavnih faktora koji omogućuju funkcioniranje Li-ionskih baterija.[7]

## **Katodni materijali**

Katodni materijali u Li-ion baterijama se temelje na interkalacijskom mehanizmu te su u pravilu metalni oksidi sa značajnim udjelom litijevih soli, slojeviti ( $\text{LiCoO}_2$  i  $\text{LiNiO}_2$ ) ili strukture spinela ( $\text{LiMnO}_4$ ). Moraju moći lako reagirati sa litijem i interlakirati velike količine u svoju strukturu. Interkalacija mora biti reverzibilna i ne smije uzrokovati strukturalne promjene materijala. Moraju imat dobru elektronsku vodljivost i difuzivnost za  $\text{Li}^+$  ion, trebaju biti netopljivi u elektrolitu te je poželjno da budu jeftini za izradu. [3, 12]

Tablica 2.5.2.1. Prikaz karakteristika Li-ion baterija sa često korištenim katodnim materijalima uz standardnu ugljikovu anodu.

Katodni materijal	Specifični kapacitet (mA h g <sup>-1</sup> )	Potencijal baterije vs Li (V)
LiCoO <sub>2</sub>	155	3,88
LiNiO <sub>2</sub>	200	3,55
LiMnO <sub>4</sub>	120	4,00

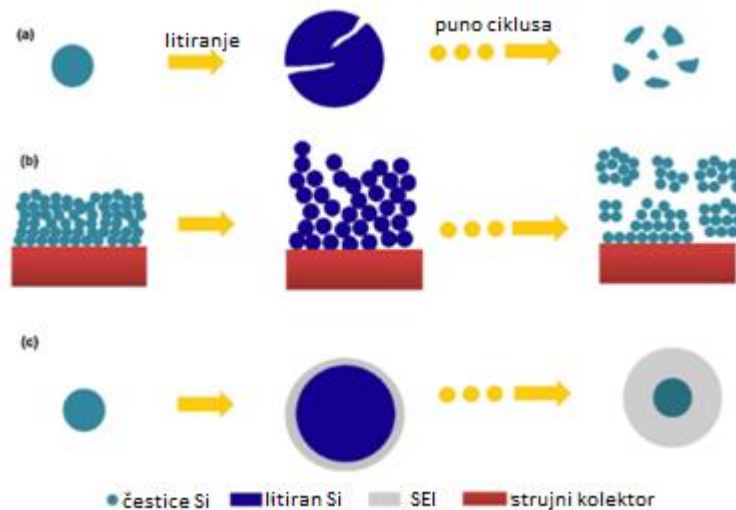
### Anodni materijali

Dosadašnji napredak u specifičnoj energiji Li-ion baterija posljedica je napretka u proizvodnom procesu uz korištenje sve lakših materijala za kućište baterije i optimizacija dizajna elektroda i elektrolita. Značajan daljnji napredak u području anodnog materijala se očekuje u razvoju Li-metal slitina poput Li-Si i Li-Sn. Silicij i kositar potencijalno pružaju značajno veće gravimetrijske kapacitete od ~ 4000 mA h g<sup>-1</sup> i ~ 990 mA h g<sup>-1</sup> u odnosu na 370 mA h g<sup>-1</sup> za Li-C. Također se istražuju drugi elementi četvrte i pete skupine, zatim metali poput srebra i magnezija s kojima se tvore litijeve slitine te se istražuju i oksidi tranzicijskih metala poput titana, željeza i molibdena. [10, 13]

### 2.5.3. Silicij kao anodni materijal

Pored velikog teorijskog gravimetrijskog i volumetrijskog kapaciteta, silicij je zanimljiv jer je drugi najzastupljeniji element u zemljinoj kori, jeftin je i ekološki prihvatljiv. Radni potencijal mu je oko 0,4 V vs Li<sup>+</sup>/Li što je sa stajališta sigurnosti prihvatljivije od grafita koji ima potencijal od 0,05 vs Li<sup>+</sup>/Li koji je vrlo blizu potencijalu od 0 V pri kojemu bi došlo do taloženja litija i rasta dendrita. Glavni problem upotrebe silicija kao anodnog materijala je velika promjena u volumenu prilikom vezanja litija, 300-400 % za silicij u odnosu na ~11 % za ugljik. Takve velike promjene volumena dovode do mehaničkog pucanja i mrvljenja aktivnog materijala te prilikom opetovanih ciklusa punjenja i pražnjenja dolazi do odvajanja silicija od strujnog

kolektora i do kontinuirane potrošnje litija u nastanku SEI sloja (vidi sliku 2.5.2.4). SEI pod utjecajem volumnih promjena također puca te se ponovno stvara zbog čega se troši litij te se dodatno gubi na kapacitetu baterije.[14-16]

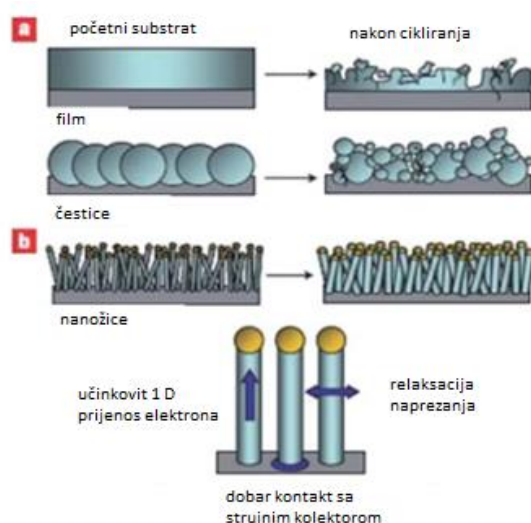


Slika 2.5.2.4. Prikaz 3 mehanizma raspada silicijeve anode. a) mrvljenje elektrode, b) raspad cijele elektrode, c) kontinuirano pucanje i rast SEI-sloja.

Kako bi se spomenuti problemi riješili, istraživanja se kreću u više smjerova. Pretežito se istražuju kompoziti silicija i ugljika s nizom različitih metoda pripreme, veziva i dimenzija čestica pri čemu se uvelike ulaže u nano-dimenzionirani silicij. Također se istražuju kompoziti silicija i metala poput srebra, magnezija nikla i titana. Općenito se pristupi izradi silicijevih anoda mogu podijeliti u pet kategorija [17]:

- Anode od čistog silicijevog praha mikro ili nano dimenzija.
- Silicij dispergiran u neaktivnoj matrici.
- Silicij dispergiran u aktivnoj matrici.
- Si anode sa različitim vezivima.
- Si tanki filmovi.

Sinteza nanometarskih čestica silicija zasada pokazuje donekle dobre rezultate, ali i dalje ne može u potpunosti zaustaviti pad kapaciteta. Omjer površine i volumena nanočestica može biti limitiran zbog velikog prostora između čestica što dovodi do sniženog površinskog i volumetrijskog kapaciteta.[18] Najbolje rezultate pokazuju silicijeve nanožice s kojima je postignut kapacitet od  $\sim 3150 \text{ mA h g}^{-1}$  uz minimalan gubitak naboja prilikom opetovanog punjenja i pražnjenja.[19]. 1D Si omogućuje širenje silicija pri naprezanju bez pucanja (slika 2.5.2.5.), pruža dobar kontakt sa strujnim kolektorom i kratak put interkalacije litija te omogućava sintezu direktno na strujnom kolektoru.



Slika 2.5.2.5. Prikaz promjene strukture elektrodnog materijala ovisno o metodi pripreve.

Ni-Si/grafit anoda postigla je reverzibilni kapacitet od  $830 \text{ mA h g}^{-1}$  koji se smanjio na  $730 \text{ mA h g}^{-1}$  nakon 40 ciklusa [20]. Si/C kompozitna anoda pripravljena kemijskom depozicijom para (CVD) pokazala je reverzibilni kapacitet od  $900 \text{ mA h g}^{-1}$  preko 100 ciklusa [21], a Si-C anoda pripravljena dispergiranjem Si u ugljičnom aerogelu je pokazala kapacitet od  $1450 \text{ mA h g}^{-1}$  kroz 50 ciklusa [22]. Najbolji rezultat od  $3600 \text{ mA h g}^{-1}$  preko 200 ciklusa pokazala je anoda pripravljena depozicijom tankog filma (50 nm) amorfnog n-tipa silicija [23]. Tanki filmovi pokazuju veliku stabilnost cikliranja zbog jake adhezije na površinu strujnog kolektora, njihove mikrostrukturne stabilnosti i kratkog difuzijskog puta litija. Međutim, sinteza tankih filmova je vrlo skupa i neprihvatljiva na industrijskom nivou.

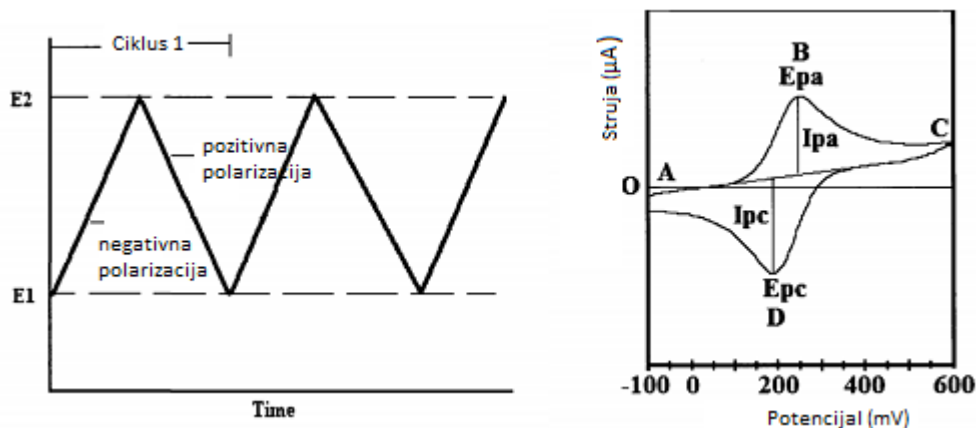


Neke od dostupnijih metoda pripreve Si/grafit kompozitnih anoda za industrijsku primjenu su: kuglično mljevenje (engl. *ball milling*), piroliza i „*spray drying*“.[15]

## 2.6. Metode ispitivanja

### 2.6.1. Ciklička voltametrija (CV)

Ciklička voltametrija (CV) je jedna od temeljnih elektrokemijskih analitičkih metoda. Omogućuje nam da jednostavnom kontrolom promjene potencijala pratimo odziv struje, odnosno elektrokemijsko ponašanje pojedinih molekularnih vrsta u sustavu koji promatramo. Temelj metode je linearna promjena potencijala radne elektrode u vremenu od početnog  $E_{\text{poč}}$  do konačnog  $E_{\text{kon}}$  uz stalnu i definiranu brzinu promjene potencijala nakon čega se smjer promjene potencijala obrne te idemo od konačnog prema početnom. Slika (2.6.1.1.) pokazuje osnovni trokutasti signal pobude i signal odziva.[24]



Slika 2.6.1.1. Signal pobude (lijevo) i signal odziva (desno).

Kako potencijal prelazi preko formalnog  $E^\circ$  potencijala analita, on se oksidira ili reducira, ovisno o smjeru promjene potencijala. Kretanje potencijala prema višim vrijednostima dovodi do reakcije oksidacije, a prema nižim do reakcije redukcije. Reakcija oksidacije ili redukcije se detektira kao

promjena u odzivu struje, a intenzitet tog odziva direktno je povezan sa koncentracijom analita u otopini.

Glavni parametri cikličkog voltamograma (slika 2.6.1.1. desno) su jakosti strujnih vrhova pri oksidaciji,  $I_{pa}$  i redukciji,  $I_{pc}$  te vrijednosti potencijala kod tih vrhova  $E_{pa}$  i  $E_{pc}$ . Ako pratimo voltamogram i krećemo od točke A možemo zaključiti da se u otopini nalazi samo reducirani oblik analita. Povećanjem potencijala prema točki B dostižemo redoks potencijal analita, dolazi do oksidacije reduciranog u oksidirani oblik te tu promjenu vidimo rastom anodne struje. U točki B dolazi do trenutne oksidacije svakog reduciranog oblika analita koji dođe u kontakt sa elektrodom. Ovdje jakost struje ovisi isključivo o brzini prijenosa tvari. Obrtanjem smjera kretanja potencijala od točke C prema točki A se odvija obrnuti proces u kojemu dolazi do redukcije oksidiranog oblika.[24]

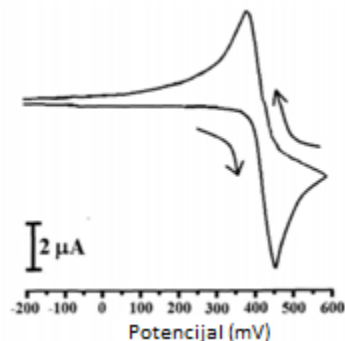
Elektrodni procesi koji se odvijaju između elektrode i analita u otopini se mogu definirati prema brzini prijenosa tvari na:

- Reverzibilne procese.
- Ireverzibilne procese.
- Kvazi-reverzibilne procese.

**Reverzibilni** procesi su oni u kojima je prijenos elektrona brz i ne limitira reakciju. Za takve procese kažemo da su pod kontrolom brzine prijenosa mase jer ovisi o brzini dostave tvari iz mase otopine do elektrode. Ovi procesi prate Nernstovu jednadžbu :

$$E = E^{\circ} + \left(\frac{RT}{nF}\right) * \ln\left(\frac{C_{ox}}{C_{red}}\right) \quad (2.6.1.1.)$$

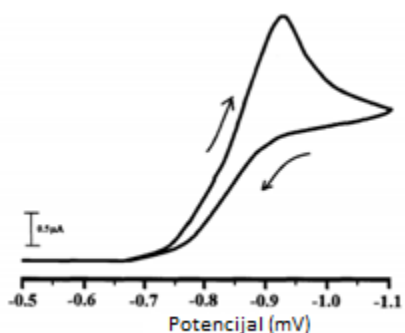
U reverzibilnom procesu  $E_{pa}$  i  $E_{pc}$  ne ovise o brzini promjene potencijala ( $v$ ).  $E_{pa} - E_{pc} = 57/n$  (gdje je  $n$  broj izmjenjenih elektrona) pri 25°C i ne ovisi o  $v$ , Visina strujnih pikova  $I_{pa}$  i  $I_{pc}$  je jednaka i ne ovisi o  $v$ .



Slika 2.6.1.2. Primjer CV za reverzibilni proces.

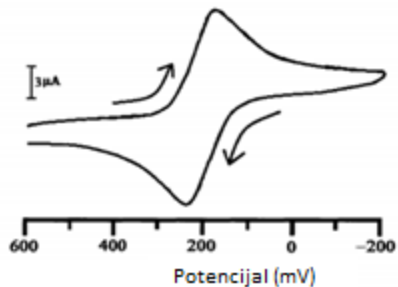
**Ireverzibilni procesi** su oni u kojima reakcija prati Butler-Volmerovu kinetiku te je brzina reakcije pod kontrolom prijelaza naboja.

$E_{pa}$  i  $E_{pc}$  ovise o brzini promjene potencijala. Kod redukcije se pomiče za  $30/\alpha n$  mV prema negativnijim vrijednostima potencijala i obrnuto kod oksidacije.  $\alpha$  je koeficijent prijelaza.



Slika 2.6.1.3. Primjer CV za ireverzibilni proces.

**Kvazireverzibilni procesi** su pod miješanom kontrolom tj. pri niskim brzinama promjene potencijala se ponašaju reverzibilno, a pri visokim odstupaju od reverzibilnog ponašanja. Struja odziva ovisi o kinetici procesa, a oblik i visina strujnih vrhova ovise o brzini promjene potencijala, koeficijentu prijelaza, standardnoj konstanti brzine elektrodne reakcije i difuzijskim koeficijentima oksidiranih i reduciranih vrsta redoks sustava. [24, 25]



Slika 2.6.1.4. Primjer CV za kvazi-reverzibilni proces.

### 2.6.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) je nedestruktivna *in situ* tehnika koja nalazi primjenu u brojnim područjima, od korozije, elektro-platiranja i elektrokemijske organske sinteze do poluvodiča i elektrokemijskih pretvornika i spremnika energije. Temelji se na primjeni izmjenične pobude potencijala širokog raspona frekvencija (1 mHz – 1000 kHz) na granici elektroda/elektrolit i praćenju strujnog odgovora mjernog sustava na tu pobudu.

EIS koristi vrlo niske potencijale pobude (5-10 mV) koji uzrokuju minimalne smetnje promatranog sustava te time smanjuju moguće greške uzrokovane ovom ispitnom metodom. Daje informacije o elektrodnom kapacitetu i kinetici prijenosa naboja te pruža veliku preciznost mjerenja jer ne uključuje linearnu promjenu potencijala pa se mjerenja mogu voditi u sustavima slabe električne provodnosti.[26, 27]

U teoriji istosmjerne struje (*dc*), frekvencija je 0 Hz, a otpor je definiran Ohmovim zakonom :

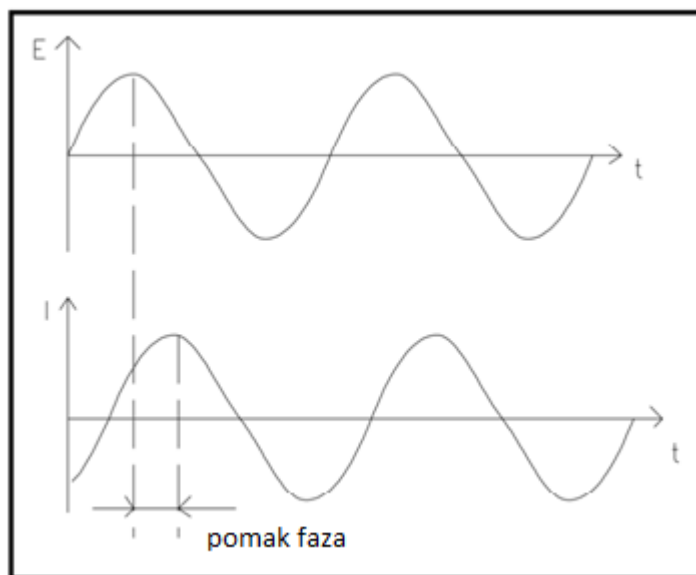
$$E = I * R \quad (2.6.2.1.)$$

Gdje je  $E$  (V) potencijal,  $I$  (A) struja, a  $R$  ( $\Omega$ ) otpor. EIS je grana teorije izmjenične struje (*ac*) gdje je frekvencija različita od nule, a otpor je definiran analognim izrazom :

$$E = I * Z \quad (2.6.2.2.)$$

U *dc* električnom krugu samo otpornik sprječava protok elektrona, a u *ac* teoriji osim otpornika sudjeluju zavojnice i kondenzatori. U *ac* električnom krugu na prijenos naboja mogu utjecati spora elektrodna kinetika, spora reakcija i difuzija te se mogu smatrati analognim otporniku, kondenzatoru i zavojnici, a sumu njihovih utjecaja predstavlja impedancija,  $Z (\Omega)$  [26].

Impedancija se u pravilu mjeri uz slabi pobudni signal kako bi odgovor promatranog sustava bio pseudo-linearan. U linearnim ili pseudo-linearnim sustavima, odgovor struje na sinusoidalni potencijal će biti sinusoidalan pri istoj frekvenciji, ali pomaknutoj fazi (slika 2.6.2.1.).



Slika 2.6.2.1. Prikaz krivulje pobude potencijala i krivulje odgovora struje u linearnom sustavu.

Signal pobude, iskazan kao funkcija vremena :

$$E_t = E_0 \sin (\omega t) \tag{2.6.2.3.}$$

Gdje je  $E_t$  potencijal u vremenu  $t$ ,  $E_0$  amplituda signala, a  $\omega$  ( $\text{rad s}^{-1}$ ) radijalna frekvencija.

Odnos radijalne frekvencije i frekvencije,  $f$  (Hz) je:

$$\omega = 2 * \pi * f \tag{2.6.2.4.}$$

U linearnom sustavu, signal odgovora,  $I_t$  je pomaknut u fazi ( $\phi$ ) i ima amplitudu  $I_0$ :

$$I_t = I_0 \sin(\omega t + \phi) \quad (2.6.2.5.)$$

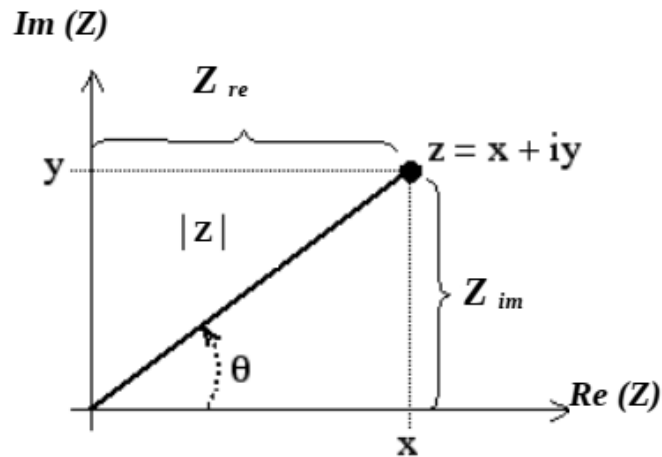
Analogno Ohm-ovom zakonu, izraz za impedanciju se može pokazati kao:

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \phi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)} \quad (2.6.2.6.)$$

Impedancija se može prikazati i kao kompleksni broj što nam omogućuje njezin prikaz u kompleksnoj ravnini impedancije (slika 2.6.2.2.) :

$$|Z| = Z' + iZ'' \quad (2.6.2.7.)$$

gdje je  $Z'$  realna, a  $Z''$  imaginarna komponenta impedancije pri određenoj frekvenciji,  $\omega$ , a  $i = \sqrt{-1}$






Slika 2.6.2.2. Grafički prikaz impedancije u kompleksnoj ravnini.

## Elementi električnog kruga

U EIS se međufazna granica elektroda/elektrolit može prikazati i modelirati ekvivalentnim električnim krugovima koji se sastoje od niza električnih elemenata spojenih u razne serijske i paralelne kombinacije.

Tablica 2.6.2.1. Osnovni električni elementi i njihova impedancija.

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

Impedancija otpornika sadrži samo realnu komponentu impedancije, struja je u fazi sa potencijalom te su struja i potencijal neovisni o frekvenciji.

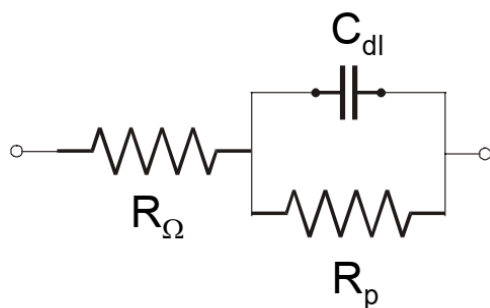
Impedancija kondenzatora sadrži samo imaginarnu komponentu koja je funkcija kapaciteta i frekvencija. Struja mu je  $90^\circ$  van faze i prethodi potencijalu. Impedancija kondenzatora se mijenja obrnuto proporcionalno promjeni frekvencije. Pri visokim frekvencijama se ponaša kao kratki zatvoreni krug kojemu impedancija teži nuli. Pri niskim frekvencijama (blizu nule) se ponaša kao otvoreni krug kojemu impedancija teži beskonačnosti.

Impedancija zavojnice također sadrži samo imaginarnu komponentu te je struja također  $90^\circ$  van faze, ali kasni za potencijalom. Impedancija zavojnice se mijenja proporcionalno sa promjenom frekvencije.

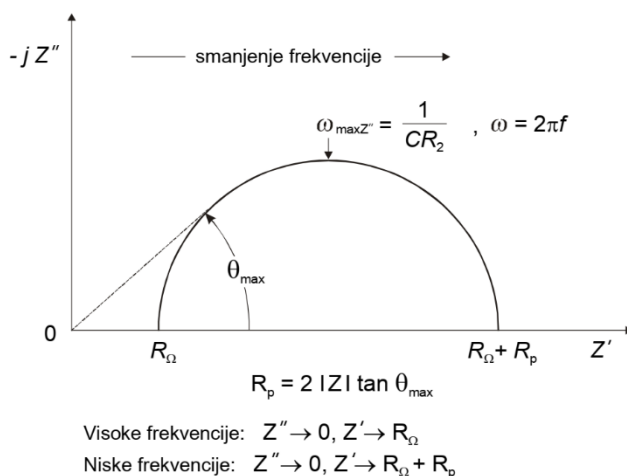
## Impedancijski spektri (IS)

Rezultati impedancijskih mjerenja se prikazuju na impedancijskim spektrima od kojih razlikujemo dva: Nyquistov prikaz i Bodeov prikaz.

Nyquistov prikaz prikazuje ovisnost imaginarne komponente  $Z''$  prema realnoj komponenti  $Z'$  za sve izmjerene frekvencije. Na slici 2.6.2.4. prikazan je impedancijski prikaz Randelsova električnog kruga (slika 2.6.2.3.). Kod najviše frekvencije, impedancija je uvjetovana isključivo ohmskim otporom,  $R_{\Omega}$  koji predstavlja otpor elektrolita, a kod najniže ohmskim i polarizacijskim otporom ( $R_{\Omega}+R_p$ ).



Slika 2.6.2.3. Randelsov električni krug.

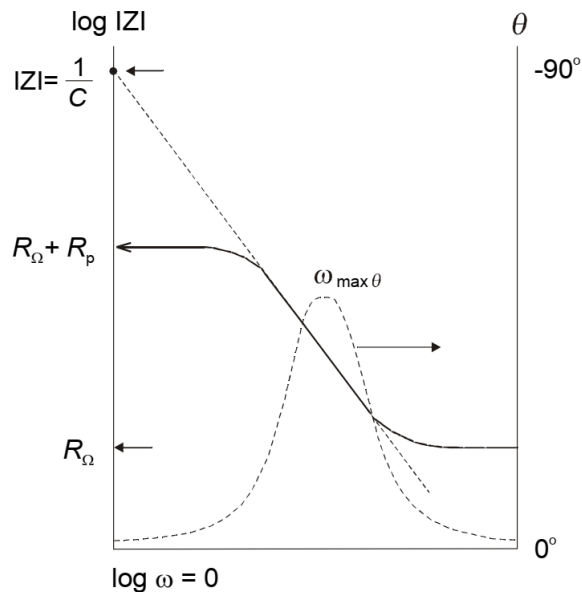


Slika 2.6.2.4. Nyquistov impedancijski spektar za Randelsov električni krug.

Prednost Nyquistovog prikaz je što naglašava utjecaj omskog otpora i serijski spojenih komponenata električnog kruga pa se oni jednostavno iščitavaju, ali nedovoljno ističe frekvenciju što onemogućava računanje kapaciteta ako nisu poznati frekvencijski podaci.



Bodeov prikaz prikazuje ovisnost logaritma  $|Z|$  i faznog kuta  $\theta$  o logaritmu frekvencije (slika 2.6.2.5). Prikaz je u logaritamskoj skali kako bi se mogao obuhvatiti široki spektar frekvencija.



Slika 2.6.2.5. Bodeov prikaz impedancijskog spektra.

Prednost mu je što se frekvencija pojavljuje na jednoj osi pa je jednostavno grafički očitati ovisnost impedancije o frekvenciji. Također prikazuje i ovisnost faznog kuta,  $\theta$  o frekvenciji pa pri srednjim frekvencijama gdje se  $\theta$  povećava kao i imaginarna komponenta impedancije možemo iz odnosa  $\theta$  vs  $\log \omega$  odrediti  $\omega$  ( $\theta = \max$ ) i izračunati kapacitet dvosloja,  $C_{dl}$  pomoću jednadžbe: [27]

$$\omega_{(\theta=\max)} = \sqrt{\left(\frac{1}{C_{dl}R_p}\right)\left(\frac{1}{1 + R_pR_\Omega}\right)} \quad (2.6.2.8.)$$

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### Kemikalije i aparatura

Tablica 3.1. Popis korištenih kemikalija i materijala.

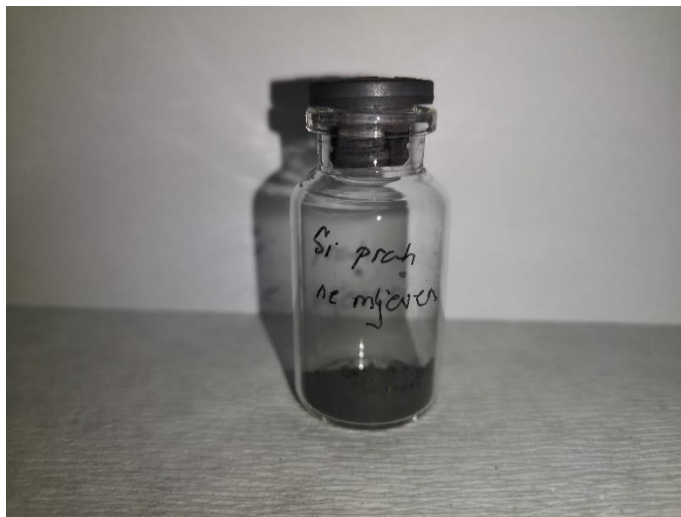
<b>KEMIKALIJE I MATERLIJALI</b>	<b>PORIJEKLO</b>
<b>Silicijev prah</b>	Otpad od rezanja silicijevih wafera
<b>„Carbon black“ u NMP – Timcal super C45</b>	Imerys Graphite & Carbon, Švicarska
<b>PVDF vezivo</b>	Arkema, Francuska
<b>Elektrolit LP30</b>  1M LiPF <sub>6</sub> u 1:1 etilen karbonatu (EC): dimetil karbonatu (DMC)	Pripravljen
<b>Elektrolit LP40</b>  1M LiPF <sub>6</sub> u 1:1 etilen karbonatu (EC): dietil karbonatu (DEC)	Pripravljen

Tablica 3.2. Popis korištenih uređaja i programa.

<b>UREĐAJI I PROGRAMI</b>	<b>PORIJEKLO</b>
<b>Uređaj za nanošenje tankih filmova - Doctor Blade</b>	Gelon Lib, Kina
<b>Vakumski sušionik – EV-50</b>	Raypa, Španjolska
<b>„GLOVE BOX“ - Labmaster Pro glove box workstation</b>	MBraun, Njemačka
<b>Vakumski zavarivač - minivac</b>	Vac-star, Češka
<b>Potenciostat – Bio-logic SP-200</b>	Bio-Logic Science Instruments, Francuska
<b>Software potenciostata – EC-Lab</b>	Bio-Logic Science Instruments, Francuska
<b>SEM – JSM-7500F</b>	Jeol, Japan

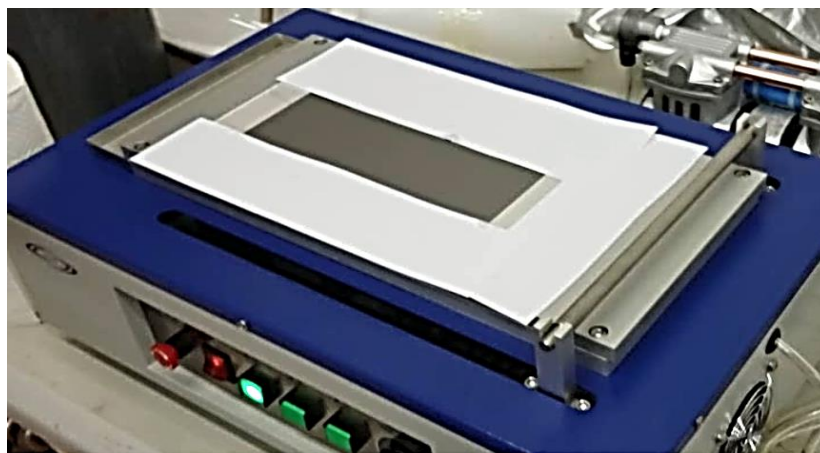
### 3.1. Izrada silicijevih anoda

Prvi korak izrade anoda je bila priprava paste koja se sastojala od praha silicija, veziva i ugljika u masenom omjeru 60:20:20. Korišten je komercijalno dostupan prah silicija dobiven rezanjem silicijskih wafera u poluvodičkoj industriji (slika 3.1.1.) Vezivo je bio poli(viniliden fluorid) (PVDF), a ugljik visoko vodljivi „*carbon black*“ u N-metil-2-pirolidonu (NMP).



Slika 3.1.1. Prah silicija.

Pripremljena pasta se izlila na aluminijsku foliju debljine 20  $\mu\text{m}$  koja sadrži sloj ugljika (Al-C karbid za sprječavanje nastanka oksida) te se pomoću „*Doctor blade*“ uređaja za nanošenje tankih slojeva (slika 3.1.2.) pripremio sloj smjese debljine 200  $\mu\text{m}$  u mokrom stanju.



Slika 3.1.2. „*Doctor blade*“ uređaj za nanošenje tankih slojeva.

Pripremljeni sloj se zatim sušio u vakuumskom sušioniku (slika 3.1.3.) pri 60 °C u trajanju od 12 h. Nakon sušenja, izrezane su kružne površine promjera 2,01 cm<sup>2</sup> te su vraćene u vakuumsku pećnicu preko noći na 50 °C.



Slika 3.1.3. Vakuumski sušionik.

### 3.2. Sastavljanje galvanskog članka

Silicijeva elektroda je sklopljena u galvanski članak u „coffee bag“ kućištu „Coffee bag“ je aluminijska folija koja je rezana je na komade dimenzija 14 x 7 cm te je zatim preklopljena (slika 3.2.1.) i zavarena s jedne strane.



Slika 3.2.1. „Coffee bag“ kućište za galvanski članak.

Narezane su trakice bakrene folije koje su korištene kao anodni strujni kolektori i aluminijske folije koje su korištene kao katodni strujni kolektori (slika 3.2.2.).



Slika 3.2.2. Narezane trakice bakrene i aluminijske folije (a i b).

Pripremljena kućišta, elektrode i strujni kolektori su još jednom ostavljeni u vakuumskoj pećnici na 50 °C preko noći. Nakon sušenja prebačeni su u argonski „glove box“ gdje su sastavljeni galvanski članci.

Pripremljene elektrode prvo su se vagale, a zatim se slagao sustav tako da se na silicijevu elektrodu kapnulo 3 kapi elektrolita, zatim se na nju stavio separator od vlaknastog stakla („fiber glass“) na koji se kapnulo 7 kapi elektrolita, LP30 (1M LiPF<sub>6</sub> u 1:1 etilen karbonatu (EC): dimetil karbonatu (DMC)) ili LP40 (1M LiPF<sub>6</sub> u 1:1 etilen karbonatu (EC): dietil karbonatu (DEC)). Na separator je stavljena elektroda od Li folije. Složeni sustav se pažljivo pincetom stavio u pripremljena „coffee bag“ kućišta (slika 3.2.3.a) tako da je silicijeva elektroda u kontaktu sa bakrenom trakicom, a litijeva elektroda sa aluminijskom trakicom. U ovom sustavu je silicijeva elektroda postavljena kao katoda u odnosu na litij jer on ima viši potencijal.



Slike 3.2.3 a i b. Stavljanje ćelije u kućište (a) , vakuumiranje i zatvaranje kućišta (b).

Složeni galvanski članak se zatim u „mini-vac“ uređaju vakumirao i zavarao. (slika 3.2.3.b)

Ukupno su napravljena dva galvanska članka imenovana „PSi2“ kod kojeg je korišten LP30 elektrolit i „PSi4“ kod kojeg je korišten LP40 elektrolit.



Slika 3.2.4. Gotov galvanski članak.

### 3.3. Karakterizacija galvanskih članaka

Za elektrokemijska ispitivanja galvanskih članaka korišten je potencijostat „*BioLogic SP-200*“ (slika 3.3.1.) koji je kontroliran računalnim programom „*EC-Lab*“.



Slika 3.3.1. Potencijostat „*BioLogic SP-200*“.

### 3.4. Članak PSi2

#### **Ciklička voltometrija (CV):**

CV je provedena od početnog napona koji je bio napon otvorenog kruga,  $E_p \sim 2,6$  V, do konačnog napona,  $E_k = 0,1$  V. Brzina promjene napona bila je  $10 \text{ mV s}^{-1}$ . Proveden je jedan ciklus kako bi se što je više moguće očuvala silicijeva elektroda za daljnja ispitivanja.

#### **Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS):**

EIS je provedena s ciljem promatranja ponašanja članka pri različitim naponima prilikom pražnjenja i punjenja. Proces se odvijao u 4 koraka:

1. Postavljanje početnog napona otvorenog kruga,  $E = 2,0$  V.
2. Provođenje EIS u području frekvencija od 100 kHz do 10 mHz uz amplitudu napona 10 mV. Snimano je 6 točaka po dekadi uz jedno mjerenje za svaku točku.



3. Promjena napona za 0,5 V u odnosu na zadnji potencijal, brzinom promjene napona od 10 mV s<sup>-1</sup>. (Napon je smanjivan od 2,0 do 0,1V prilikom pražnjenja, a povećavan od 0,1 do 1,6 V prilikom punjenja).
4. Povratak na korak 2.

Impedancijska mjerenja ovim procesom su obavljena pri naponima od  $E = (2,0, 1,5, 1,0, 0,5, 0,1, 0,6, 1,1, 1,6)$  V

### 3.5. Članak PSi4

#### Ciklička voltometrija (CV):

CV je provedena od početnog napona koji je bio napon otvorenog kruga,  $E_p \sim 2,3$  V, do konačnog napona,  $E_k = 0,1$  V. Brzina promjene napona bila je 10 mV s<sup>-1</sup>. Provedeno je 5 krugova cikliranja.

#### Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS):

EIS je provedena s ciljem promatranja promjena u ponašanju članka nakon cikliranja.

Proces se odvijao u 4 koraka koja su ponovljena 5 puta:

1. „Odmaranje“ članka pri naponu otvorenog kruga,  $E = 2,3$  V za prvi prolaz.
2. Provođenje EIS u području frekvencija od 100 kHz do 10 mHz uz amplitudu napona 10 mV. Uzimano je 6 točaka po dekadi uz jedno mjerenje za svaku točku.
3. Provođenje CV od zadnjeg izmjerenog napona do napona,  $E = 0,1$  V i nazad do napona  $E = 2,3$  V.
4. Povratak na korak 1.

### 3.6. Karakterizacija površine elektrode pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM)

Površina pripremljenih elektroda skenirana je SEM-om (*FE-SEM, field emission scanning electron microscope, Jeol JSM 7000F*) spojenim sa energijskim disperzivnim spektrometrom (EDS, engl. Energy-dispersive spectroscopy). (Slika 3.6.1.)



Slika 3.6.1. SEM.

#### 4. REZULTATI I RASPRAVA

U ovom radu priređena je elektroda od silicija u svrhu njene elektrokemijske karakterizacije za potencijalnu primjenu kao anoda u litij ionskim baterijama. Elektrode su priređene postupkom koji je opisan u Eksperimentalnom dijelu ovog rada (poglavlje 3.1.), a testirane su tako da su priređeni galvanski članci u kojima je silicijeva elektroda služila kao pozitivna elektroda u sprezi s litijском folijom koja je služila kao negativna elektroda (referentna elektroda) galvanskog članka. Svi naponi u ovom radu dani su kao naponi članka u kojem je silicijeva elektroda spojena kao katoda. Kod rezultata prikazanih u ovom radu pražnjenje članka predstavlja „litijaciju“ tj. punjenje silicijeve elektrode dok punjenje članka predstavlja njeno pražnjenje. U ovom kontekstu se pod punjenjem i pražnjenjem silicijeve elektrode podrazumijeva povratna reakcija redukcije litijevih iona:

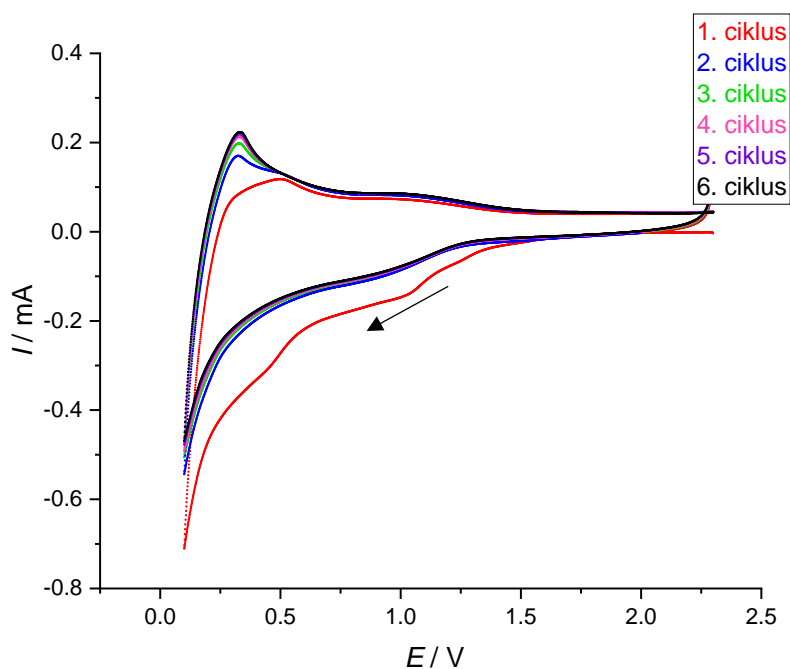


pri čemu  $\text{Li}_x\text{Si}$  koji nastaje pražnjenjem priređenog članka predstavlja slitinu litija i silicija. Struktura i karakteristike nastalog produkta su od iznimne važnosti za stabilnost i sadržaj energije ovih elektroda. Ovisno o tome dolazi li u reakciji do faznog prijelaza i promjene u kristalnoj strukturi, reakcija (4.1.) može se promatrati kao nastanak „čvrsto-fazne otopine“ ili kao adicijska reakcija. U pravilu su čvrsto-fazne otopine prikladnije za primjenu kao elektrodni materijali u baterijama jer njima pripadaju između ostalog i mehanizmi interkalacije litija. Za razliku od mehanizma interkalacije litija, nastajanje slitina najčešće nije povoljno za primjenu jer je vrlo često praćena ekspanzijom i kontrakcijom materijala prilikom punjenja i pražnjenja što dovodi do značajne mehaničke nestabilnosti i degradacije materijala ograničavajući životni vijek takvim uređajima. Osim u pojedinim slučajevima amornog silicija, njegova litijacija/delitijacija predstavlja gotovo uvijek nastanak odgovarajuće slitine [28]. Kao rezultat, visoki teorijski kapacitet i gustoća energije silicijeve elektrode vrlo brzo opada primjenom takvih elektroda kao anoda u litijevim baterijama.

U ovom radu su priređeni galvanski članci testirani s dvije elektrokemijske metode, cikličkom voltametrijom te elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom. Obje metode pružaju uvid u elektrokemijske procese koji se odvijaju na elektrodama te u stanje međufazne površine. Ciklička voltometrija može detektirati fine promjene u strukturi materijala, brzini elektrokemijskih reakcija i nastanka SEI sloja, reverzibilnost elektrokemijskih reakcija i njihovu učinkovitost. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija može dati električni i elektrokemijski „*fingerprint*“ elektrodne površine i na taj način rasvijetliti detaljan mehanizam svih pojedinačnih procesa na elektrodi.

#### 4.1. Ciklička voltometrija (CV)

Rezultati snimanja cikličke voltometrije (CV) za članak PSi2 prikazana je na slici 4.1.1., a za članak PSi4 na slici 4.1.3.



Slika. 4.1.1. Ciklička voltometrija za članak PSi4. Početni napon,  $E_p=2,3 \text{ V}$ , konačni napon,  $E_k=0,1 \text{ V}$ , brzina promjene napona,  $\nu=10 \text{ mV}$ .

Slika 4.1.1. prikazuje šest ciklusa CV za članak „PSi4“ snimanih od napona otvorenog kruga (OCV = 2,3 V) do napona 0,1 V i nazad do 2,3 V. OCV od oko 2,3 V poprima stabilnu vrijednost kod svježeg netestiranog članka, a metoda pripreme različitih članaka nije imala značajan utjecaj na njegovu vrijednost. Navedeni OCV predstavlja ravnotežni napon potpuno „delitirane“ silicijeve elektrode u odnosu na metalnu litijevu elektrodu.

Ciklički voltamogram je sniman s početnim katodnim smjerom pri čemu se, kako je prethodno objašnjeno, katodna struja i katodni smjer smatra negativiranje silicijeve elektrode u odnosu na litijevu elektrodu. Kao konačni napon je odabran 0,1 V da bi se onemogućilo naglo nastajanje elementarnog litija na površini elektrode kod nižih napona što bi moglo imati pogubne posljedice na stabilnost nastalog SEI-a te također da bi se izbjeglo naglo širenje tj. ekspanzija silicija što bi dovelo do njegove razgradnje.

U prvom ciklusu (crvena krivulja) u katodnom smjeru primjećuje se odziv struje već pri naponima od ~1,4 V uz nagli porast struje prema naponu od 0,1 V. Registrirane katodne struje mogu biti posljedica ireverzibilne razgradnje elektrolita na negativnim naponima uz nastanak SEI sloja ili redukcije litijevih iona uz prateću ugradnju u silicijevu elektrodu (litiranje). Prema literaturi, ulazak litija u silicijevu elektrodu se odvija pri naponima <0,3 V što odgovara naglom porastu struje pri niskim naponima (0,7 mA pri 0,1 V) [29]. Raspad elektrolita i formiranje SEI sloja na elektrodi se očekuje pri naponima od ~0,5 V do ~0,8 V što je također vidljivo na grafu. U našem slučaju registrirane struje već kod napona od 1,4 V mogu biti posljedica ili ranog nastanka SEI sloja ili možda redukcija eventualnih nečistoća koje su unesene sa silicijem. Najvjerojatnija mogućnost je da se obje stvari odvijaju paralelno budući da se u prvom katodnom ciklusu može razlučiti nekoliko različitih strujnih vrhova na različitim naponima.

U povratnoj reakciji (oksidacija prema višim naponima) dolazi do oslobađanja litija iz silicijeve elektrode te se primjećuje prošireni anodni strujni vrh od napona ~0,25 V do ~0,5 V što ukazuje na postepeno otpuštanje litija. Relativno široko područje napona u kojem se odvija otpuštanje litijevih iona s elektrode ukazuje na sporu kinetiku ove reakcije u usporedbi s kinetikom ugradnje koja je rezultat naglog porasta katodne struje na naponima nižim od 0,3 V. Također se može primijetiti da je katodni strujni vrh puno veći od anodnog (0,7 mA u odnosu na 0,1 mA) što

ukazuje da je : (i) ugradnja litija u silicij ireverzibilna reakcija pa je puno više litija ugrađeno u elektrodu nego što je izašlo ili (ii) značajnu količinu potrošenog katodnog naboja za nastajanje SEI sloja.

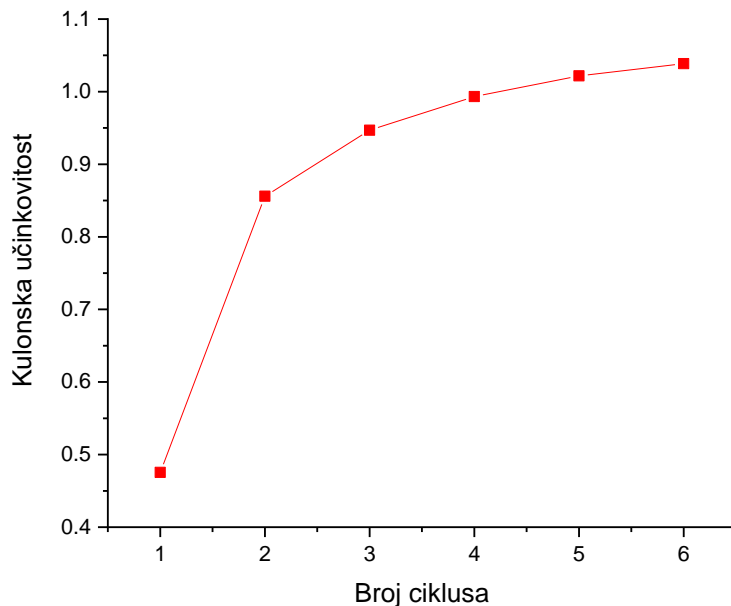
Promatranjem slijedećih 5 ciklusa možemo primijetiti da pri redukciji i dalje dolazi do reakcija kod napona nastajanja SEI filma, ali je njihov strujni odziv manje izražen te se polagano smanjuje svakim ciklusom. Isto ponašanje primjećuje se i pri naponu bliskom 0,1 V što pokazuje da se ulazak litija donekle stabilizirao u odnosu na prvi ciklus, iako se katodna struja postepeno smanjuje svakim sljedećim ciklusom. Međutim, anodna reakcija koja predstavlja otpuštanje litija postaje sve izraženija i anodne struje polako ali kontinuirano rastu s brojem ciklusa. U drugom ciklusu visina strujnog vrha iznosi  $\sim 0,17$  mA, a u šestom ciklusu  $\sim 0,22$  mA što ukazuje na povećani i brži izlazak litija iz elektrode.

Smanjenje ulaska litija ukazuje na ireverzibilni gubitak kapaciteta koji uz degradaciju elektrode može biti i posljedica potrošnje litija prilikom stvaranja SEI sloja. Da bi se odredilo kolika količina naboja se troši na degradaciju i nastanak SEI sloja u odnosu na litijaciju elektrode, iz cikličkih voltamograma sa slike 4.1.1., određeni su katodni ( $Q_k$ , C) i anodni ( $Q_a$ , C) naboji za sve cikluse te je izračunata kulonska učinkovitost ( $Q_a / Q_k$ ) (tablica 4.1.1.).

Tablica 4.1.1. Prikaz katodnog i anodnog naboja te kulonske učinkovitosti za svaki ciklus CV članka PSi4.

CIKLUS	$Q_A / C$	$Q_K / C$	$Q_A/Q_K$
1	0,01261	0,02652	0,48
2	0,01523	0,01779	0,86
3	0,01607	0,01697	0,95
4	0,01643	0,01655	0,99
5	0,01654	0,01619	1,02
6	0,01657	0,01595	1,04

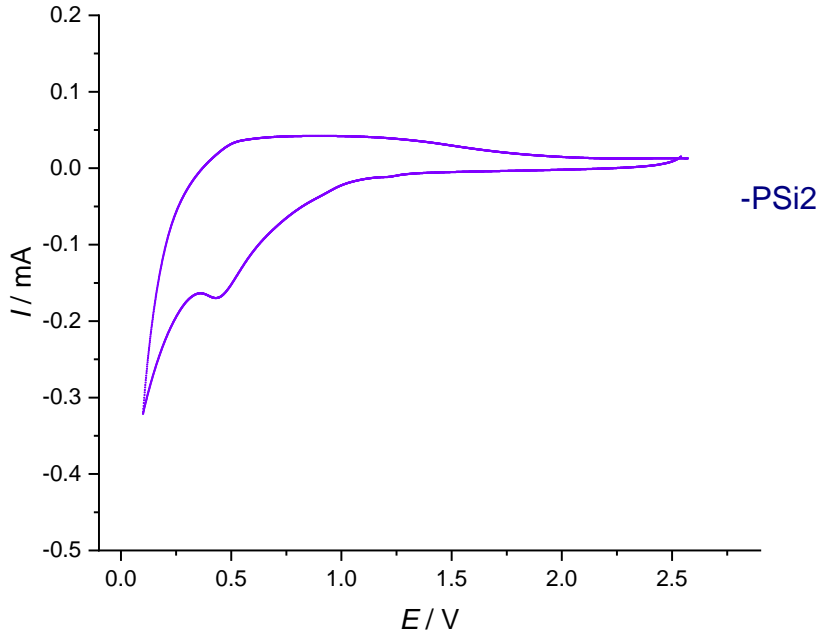
Rezultati kulonske učinkovitosti (slika 4.1.2.) pokazuju kako je katodni naboj prvog ciklusa znatno veći od anodnog naboja ( $Q_k = 2,08 Q_a$ ) što se može objasniti utroškom naboja za inicijalni nastanak SEI sloja i redukciju litijevih iona prilikom ugradnje u silicijevu elektrodu. Već u sljedećem ciklusu primjećuje se nagli porast kulonske učinkovitosti, odnosno pad  $Q_k$  i rast  $Q_a$ . Usporedbom ovih podataka i izgleda CV na slici 4.1.1. može se zaključiti da dolazi do značajnog usporavanja nastanka SEI sloja. Daljnjim cikliranjem dolazi do izjednačavanja i malog povećanja  $Q_a$  u odnosu na  $Q_k$  što ukazuje na daljnje usporavanje nastanka SEI sloja i ugradnje litija, dok je izlazak litija iz elektrode u porastu. Iz ovih rezultata može se zaključiti da je nastajanje SEI sloja na silicijevoj elektrodi spora reakcija te da je potrebno u ovom slučaju barem četiri ciklusa da bi se stvorio stabilan SEI sloj koji štiti silicijevu podlogu od daljnje razgradnje (slika 4.1.2.). Sporost nastajanja SEI na siliciju je vjerojatno posljedica velikih volumnih promjena i mehaničkih naprezanja kristalne rešetke silicija koja prati ugradnju i otpuštanje litija iz svoje strukture. Ovo je jedan od nedostataka koji ograničavaju upotrebu silicijevih elektroda pogotovu kad se uspoređuju s danas komercijalno primjenjivim ugljikovim anodnim materijalima.



Slika 4.1.2. Grafički prikaz ovisnosti kulonske učinkovitosti o broju ciklusa.

Slika 4.1.3. prikazuje rezultat CV za jedan ciklus mjerenja članka P*Si*2. Vidljivo je slično ponašanje kao kod prvog ciklusa članka P*Si*4, ali uz niže odzive struje. Primjećuje se porast struje pri naponima nastajanja SEI sloja, izraženi katodni strujni vrh pri naponima ugradnje litija i prošireni anodni vrh koji ukazuje na postepeno otpuštanje litija iz silicijeve elektrode. Razlika između cikličkih voltamograma ova dva članka može biti posljedica drugačije kinetike nastanka SEI sloja budući da su članci pripremljeni s različitim elektrolitima (LP40 za članak P*Si*2 i LP30 za članak P*Si*4).





Slika. 4.1.3. Ciklička voltometrija za članak PSi2. Početni napon,  $E_p=2,6$  V, konačni napon,  $E_k=0,1$  V, brzina promjene napona,  $v=10$  mV.

Usporedbom ovdje prikazanih rezultata i rezultata CV za klasičnu Li-ion bateriju sa grafitnom anodom [28] može se zaključiti kako je kod silicijeve elektrode proces nastanka SEI sloja znatno sporiji te traje više ciklusa, dok se kod grafitne anode SEI sloj brzo formira u prvom ciklusu. Također grafitna anoda prikazuje malu razliku katodnog i anodnog strujnog vrha u prvom ciklusu te dolazi do njihovog izjednačavanja nakon drugog ciklusa. Takav rezultat ukazuje na mali početni ireverzibilni gubitak kapaciteta. Kod silicijeve elektrode razlika strujnih vrhova je u početku značajna te se postepeno izjednačava što ukazuje na veliki početni gubitak kapaciteta.

#### 4.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)

Za dobivanje detaljnijeg uvida u svojstva konstruiranog galvanskog članka korištena je metoda elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija može dati cjelovitu sliku elektrokemijskih procesa u galvanskom članku te pomoću

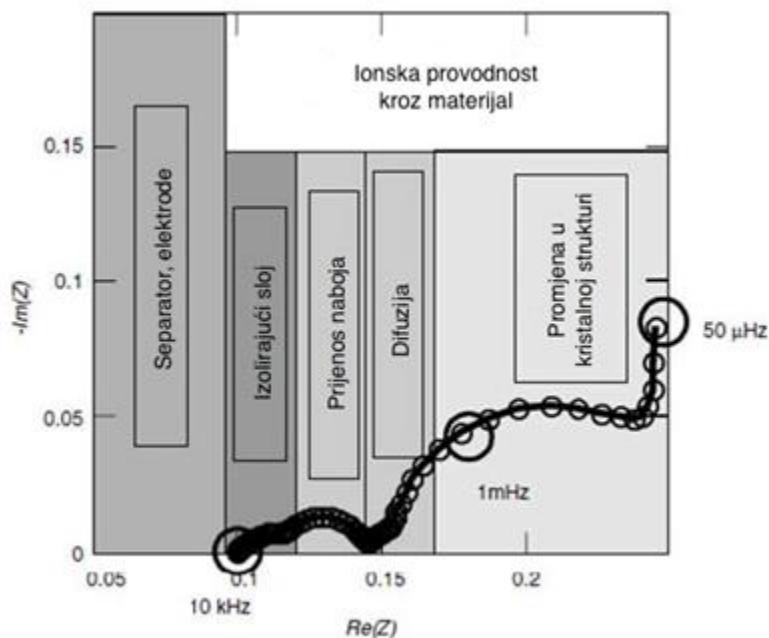
električnih elemenata odrediti stanje elektroda i međufaznih površina. Metoda se temelji na određivanju apsolutne vrijednosti impedancije i faznog kuta između izmjeničnih veličina napona i struje kod određenog narinutog dc napona.

Elektrokemijski procesi koji se odvijaju u pripremljenim člancima ispitivani su u ovom radu elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom na dva načina:

- (i) Na samom početku prije nego što je proveden proces punjenja i pražnjenja snimljena je impedancija članka na naponu otvorenog kruga (OCV). Članak je držan tri minute na naponu otvorenog kruga (OCV= 2,3 V za prvo mjerenje) te je proveden EIS. Nakon toga je članak cikliran do napona od 0,1 V i nazad do OCV kada je ponovno izmjereno EIS. Ukupno je napravljeno šest ciklusa promjene napona i snimljeno šest impedancijskih dijagrama. Svrha ovog pristupa je bilo stjecanje detaljnijeg uvida u promjene stanja članka za vrijeme njegovog rada tj. opetovanim ciklusima punjenja i pražnjenja.
- (ii) Kako se odvija sam proces litijacije/delitijacije ispitivalo se snimanjem impedancije na različitim dc naponima koji se mijenjao od napona otvorenog članka (članak pun, silicij bez prisustva litija) u koracima od po 0,5 V sve do 0,1 V (članak prazan, silicijeva elektroda nabijena s litijem).

Ukoliko je impedancija jedne od elektroda u članku dovoljno mala u usporedbi s drugom elektrodom onda se ona može zanemariti pa se promjena ukupne impedancije članka može pripisati promjeni impedancije elektrode visoke impedancije. Budući da metalna litijeva elektroda ima vrlo brzu elektrokemijsku kinetiku i budući da metalni litij prolazi samo kroz proces otapanja/taloženja pa ne postoje čvrstofazni elektrokemijski difuzijski procesi na litijevoj elektrodi, u ovom radu je pretpostavljeno da je impedancija litijeve elektrode zanemariva u odnosu na silicijevu elektrodu gdje dolazi do kompliciranije reakcije ugradnje litija u strukturu silicija. Osim toga silicij je puno manje provodan materijal od litija. Stoga su sve promjene u impedancijama članka u ovom radu pripisane promjenama u električnim karakteristikama pozitivne elektrode.

Iz brojnih literaturnih navoda može se zaključiti da se elektrokemijski procesi litijevim baterijama odvijaju različitim brzinama pa se stoga mogu detektirati u različitim frekventnim područjima. Općenito se impedancija litijevih baterija može prikazati kao na slici 4.2.1.



Slika 4.2.1. Interpretacija pojedinih segmenata impedancijskog dijagrama Li-ion galvanskog članka.

U vrlo visokom području frekvencija, obično iznad 10 kHz, može se javiti induktivna komponenta impedancije. Induktiviteti vezani za litijeve baterije nisu posljedica odvijanja elektrodnih procesa već nastaju na kontaktima unutar i izvan same baterije. Obično se induktiviteti litijevih baterija zanemaruju osim u slučajevima kad ih je potrebno uzeti u obzir za dobivanje točnih vrijednosti električnih elemenata prilikom matematičkog usklađivanja eksperimentalnih podataka i modela.

U području srednjih frekvencija javlja se polukrug čije središte je najčešće pomaknuto ispod x-osi. Pojava polukruga je posljedica kinetičkih procesa i najčešće se modelira paralelnom kombinacijom otpornika i kondenzatora. Kod tipičnih reakcija prijelaza elektrona kondenzator predstavlja električni dvosloj a otporna komponenta otpor prijelazu naboja. Ukoliko se prijelazi

elektrona na anodi i katodi značajno razlikuju u svojim brzinama vremenske konstante paralelne RC kombinacije će se dovoljno razlikovati da će se na Nyquistovom dijagramu moći primijetiti dva polukruga. Također, u području srednjih frekvencija moguće je dobiti informacije o nastanku SEI sloja.

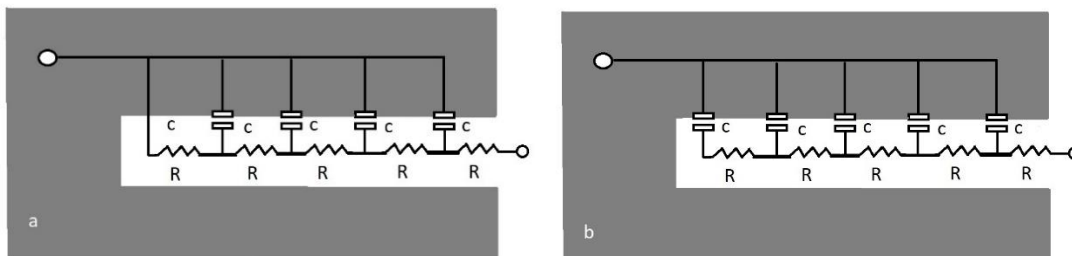
Točka na kojoj kod visokih frekvencija impedancijski dijagram siječe x-os predstavlja unutarnji otpor baterije,  $R_s$ .

Kod najnižih frekvencija pojavljuju se najsporiji procesi a to su u baterijama difuzijski procesi. Na Nyquistovom dijagramu difuzijski procesi daju ovisnost  $\text{Im}(Z)$  o  $\text{Re}(Z)$  pod kutom od  $45^\circ$ . U najjednostavnijem slučaju linearne difuzije na planarnu elektrodu, impedancija se može opisati jednadžbom:

$$|Z_w| = \sqrt{2} \frac{A_w}{\sqrt{\omega}} \quad (4.2.1.)$$

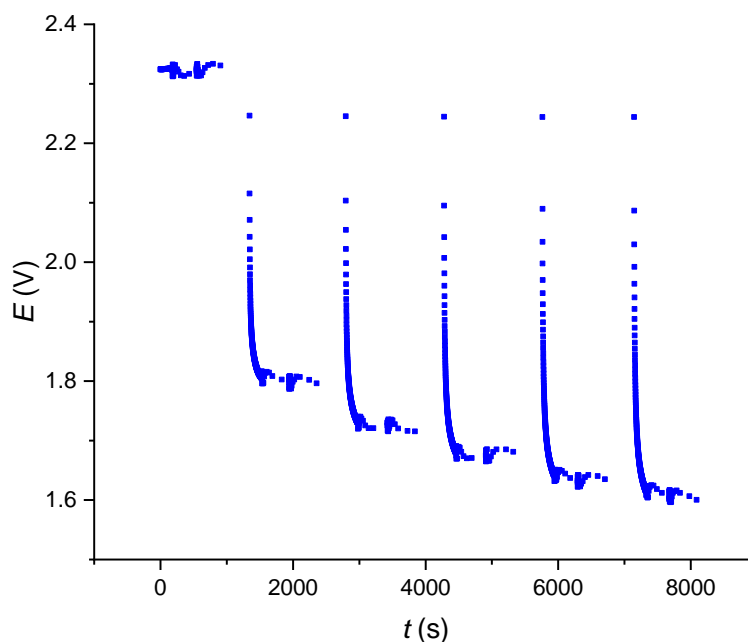
Gdje je  $Z_w$ , Warburg-ova difuzijska impedancija,  $A_w$ , Warburg-ov koeficijent i  $\omega$ , kutna frekvencija.

Međutim, kod svih elektrokemijskih pretvornika energije pa tako i kod litijevih baterija vrlo važnu ulogu imaju porozne elektrode kod kojih se difuzija kroz pore najčešće modelira tzv. transmisijskim linijama (slika 4.2.2.). Ovisno o tome postoji li prijelaz elektrona kao što je slučaj s baterijama transmisijska linija može biti „zatvorena“ (slika 4.2.2.a) ili otvorena kao u slučaju superkondenzatora (slika 4.2.2.b). Odzivi transmisijskih linija pokazuju nagib od  $45^\circ$  na Nyquistovim dijagramima kod viših frekvencija a ovisno o vrsti elektrodnog procesa kod nižih frekvencija odziv može kapacitivno ili otporno limitiran.



Slika 4.2.2. Zatvorena (a) i otvorena (b) transmisijska linija.

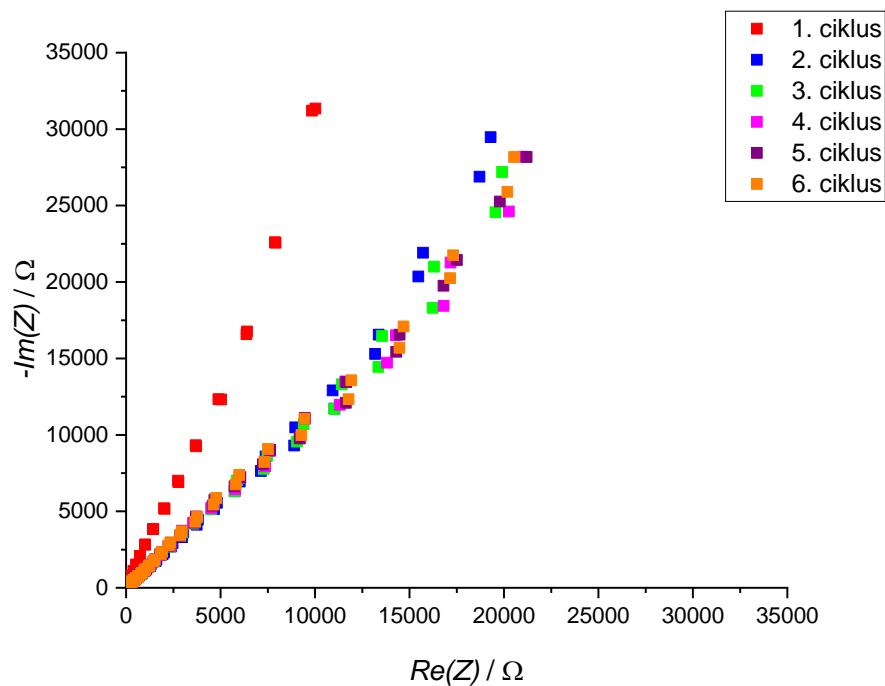
U ovom radu su svi impedancijski rezultati prikazani pomoću Nyquistovih dijagrama. Prva serija impedancijskih mjerenja je obuhvaćala praćenje impedancije litijevog PSi4 članka na otvorenom krugu nakon svakog ciklusa cikličke voltametrije. OCV na novom neupotrebljavanom članku iznosio je oko 2,3 V. Međutim, nakon svakog sljedećeg ciklusa OCV je bio sve niži (slika 4.2.3.) što je logično uzimajući u obzir da reakcija litiranja silicija nije u potpunosti reverzibilna reakcija.



Slika 4.2.3. Ovisnost napona otvorenog kruga o vremenu nakon svakog ciklusa cikličke voltametrije.

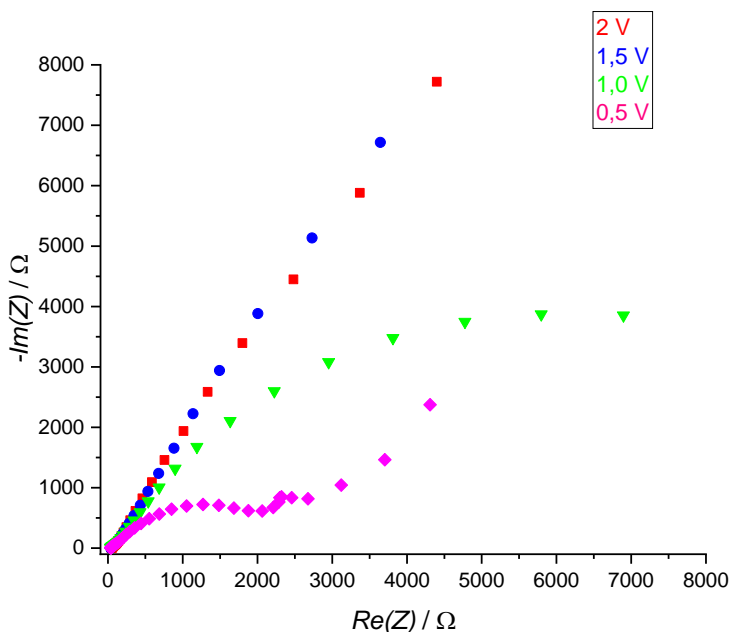
Slika 4.2.4. prikazuje Nyquistov prikaz mjerenja impedancije članka PSi4. Prije prvog ciklusa tj. prije samog testiranja članka cikličkom voltametrijom, na naponu otvorenog kruga nema dominantnih elektrokemijskih reakcija pa članak pokazuje relativno velike otpore pogotovo kod niskih frekvencija. Ponašanje članka je pretežno kapacitivno.

Kod ostalih pet mjerenja nakon što je proveden barem jedan ciklus cikličke voltametrije javlja povećanje otpora smanjenjem frekvencije pri čemu je nagib ovisnosti imaginarne o realnoj komponenti impedancije blizak jedinici što ukazuje na difuzijski karakter procesa. Budući da ovisnosti impedancije s brojem ciklusa kvalitativno odgovaraju promjenama na cikličkim voltamogramima (slika 4.1.1.), logično je za pretpostaviti da je upravo nastanak SEI sloja odgovoran za ovakvu promjenu u impedancijskim dijagramima. Moguće je da je upravo difuzija litijevih iona kroz SEI najsporiji proces koji limitira ukupnu brzinu reakcije koja se odvija u članku.

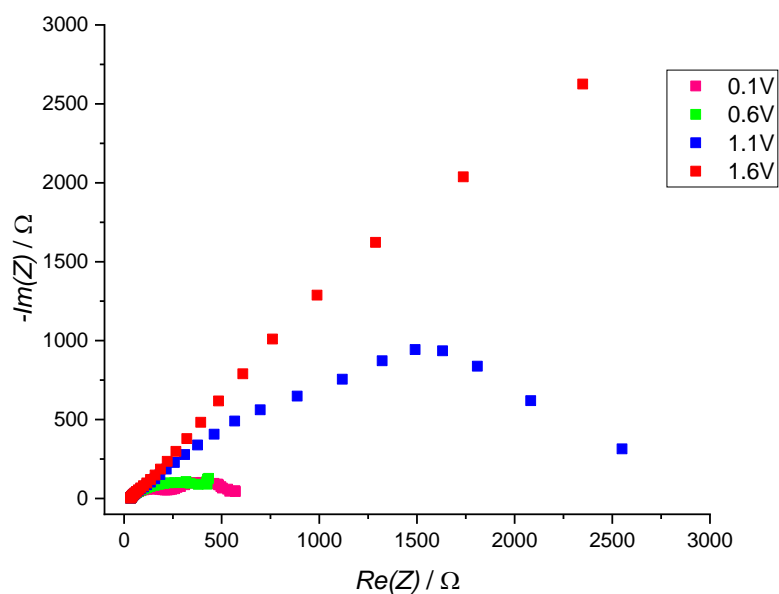


Slika 4.2.4. Nyquistov prikaz EIS-a članka PSi4 pri naponu otvorenog kruga.

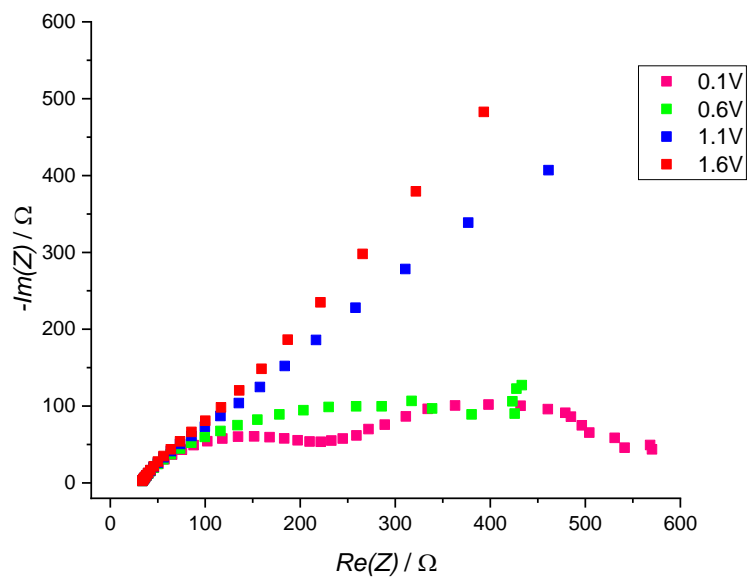
Slike 4.2.5. i 4.2.6. prikazuju rezultate mjerenja EIS-a članka P*Si*2 pri litiranju (slika 4.2.5.) i de-litiranju (slika 4.2.6.) silicijeve elektrode. Pri litiranju elektrode kod visokih napona (2,0 V i 1,5 V) vidimo linearan rast imaginarnog i realnog dijela impedancije što je jednako ponašanju kao na slici 4.2.4. To je i logično budući da se kod tih napona još nisu počele odvijati elektrokemijske reakcije na elektrodama. Pri nižim naponima dolazi do reakcija u sustavu i promjena u ponašanju impedancijskog spektra. Dolazi do smanjenja imaginarnog dijela impedancije, a pri naponu 0,5 V impedancijski odziv poprima oblik karakterističan za litij ionske baterije. Kod visokih frekvencija uočljiv je polukrug koji predstavlja kinetički dio elektrokemijskih procesa dok kod nižih frekvencija pojavljuje se difuzijski „rep“. Kinetički polukrug se u literaturi pripisuje i nastajanju SEI sloja [29]. Prilikom procesa de-litiranja odzivi impedancije pokazuju sličan trend. Na slici 4.2.6. je prikazana ovisnost imaginarne komponente impedancije o realnoj i za napon od 0,1 V. Kod tako niskog napona, kod kojeg se proces ugradnje litija u silicij intenzivno odvija uočena su i dva kinetička polukruga. Ukupni otpori su puno manji od otpora zabilježenih na višim naponima članka. Uvećani prikaz impedancijskog spektra pri višim frekvencijama za proces de-litiranja nalazi se na slici 4.2.7.



Slika 4.2.5. Nyquistov prikaz EIS-a za članak P*Si*2 pri pražnjenju članka (litiranju silicijeve elektrode).



Slika 4.2.6. EIS za članak PSi2 pri punjenju članka (de-litiranju silicijeve elektrode).



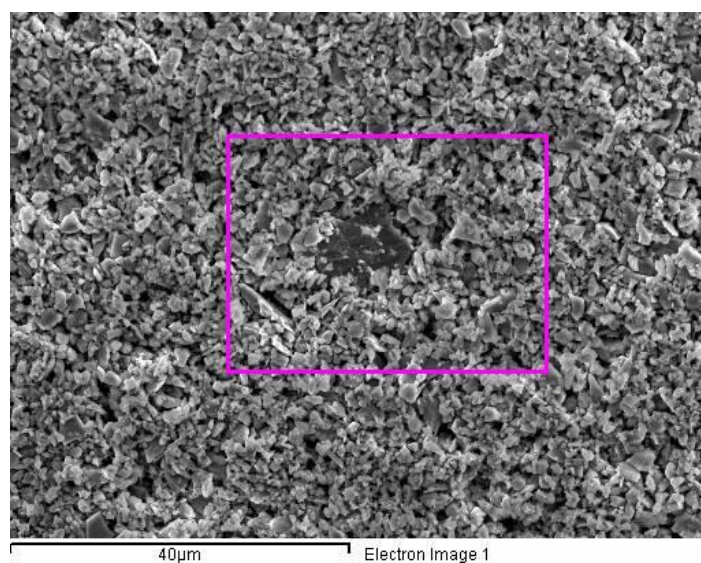
Slika 4.2.7. Uvećani Nyquistov prikaz pri većim frekvencijama EIS-a za članak PSi2 pri pražnjenju članka (de-litiranju silicijeve elektrode).



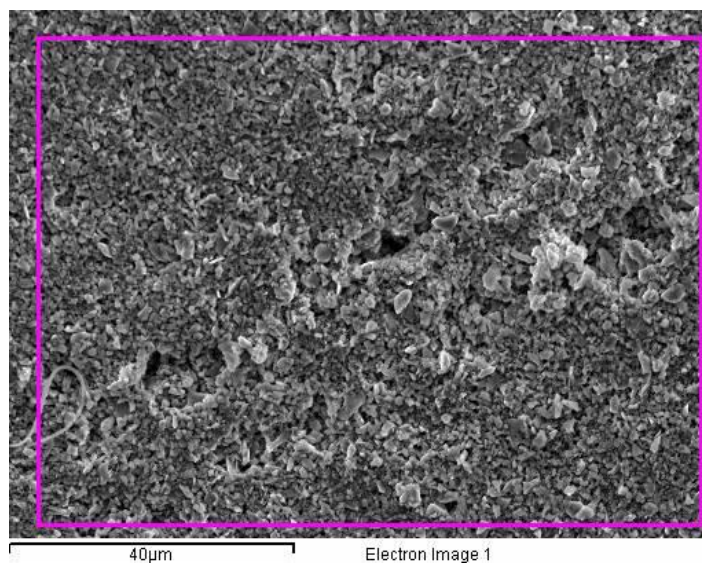
### 4.3. Karakterizacija površine

Slike 4.3.1. i 4.3.2. prikazuju površine elektroda nakon ispitivanja snimljene pretražnim elektronskim mikroskopom. Na slikama su vidljiva oštećenja strukture u obliku pukotina i rupa koje bi mogle biti posljedica promjene volumena zbog ulaska i izlaska litija.

SEM analizom je određena i veličina čestica koja u prosjeku iznosi  $1\mu\text{m}$ .



Slika 4.3.1. SEM površine silicijeve elektrode članka PSi2.



Slika 4.3.2. SEM površine silicijeve elektrode članka PSi4.

## 5. ZAKLJUČAK

- Silicijeve elektrode i galvanski članci u kojima su korištene su uspješno pripravljene te su im ispitana svojstva cikličkom voltametrijom i elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom.
- Ciklička voltometrija za članke PSi2 i PSi4 je pokazala katodne strujne povezane s nastankom SEI sloja i ulaskom litija u silicijevu elektrodu te anodne struje povezane s izlaskom litija iz silicijeve elektrode.
- Ciklička voltometrija za članak PSi4 je dodatno pokazala da se katodne struje smanjuju, a anodne struje povećavaju s brojem ciklusa što može biti posljedica stabilizacije SEI sloja te smanjenja ulaska i povećanje izlaska litija iz elektrode. Smanjenje ulaska litija može biti posljedica degradacije elektrode.
- Elektrokemijska impedancijska spektroskopija članka PSi2 pri visokim naponima, većim od 1 V kod kojih se ne odvija reakcija, pokazuje linearni porast imaginarnog i realnog dijela impedancije sa smanjenjem frekvencije. Pri naponima manjim od 0,5 V članak pokazuje ponašanje slično karakterističnom ponašanju litij ionskih baterija.
- Elektrokemijska impedancijska spektroskopija članka PSi2 pri niskim naponima također prikazuje petlju koja se pripisuje procesu nastanka SEI sloja.
- Članak PSi4 pri OCV-u pokazao je smanjenje OCV nakon svakog ciklusa što s rezultatima CV ukazuje na nepotpunu reverzibilnost reakcije. Također smanjenjem OCV dolazi smanjenja nagiba pravca linearnog odziva impedancije, odnosno do smanjenja imaginarnog dijela impedancije.
- Ispitivanje površine pretražnim elektronskim mikroskopom pokazalo je oštećenja na površini elektrode koja mogu biti posljedica promjene volumena prilikom litiranja i delitiranja elektrode.

## 6. POPIS SIMBOLA I KRATICA

### Simboli:

$\Delta G$  –slobodna Gibbsova energija (J)

$\Delta H$  – reakcijska entalpija (J)

$\Delta S$  – reakcijska entropija ( $\text{Jk}^{-1}$ )

$\mu$  - prenapon (V)

$A_p$  – aktivitet produkata

$A_r$  – aktivitet reaktanata

$C$  – koncentracija na površini elektrode ( $\text{mol L}^{-1}$ )

$C_b$  – koncentracija u masi elektrolita ( $\text{mol L}^{-1}$ )

$C_{dl}$  – kapacitet dvosloja (F)

$E$  – električni potencijal/napon (V)

$E^\circ$  - električni potencijal/napon članka pri otvorenom krugu (V)

$E_0$  – amplituda signala kod EIS (V)

$E_a$  – električni potencijal/napon anode (V)

$E_{f^-}$  - fermijev nivo negativne elektrode (eV)

$E_{f^+}$  - fermijev nivo pozitivne elektrode (eV)

$E_k$  – električni potencijal/napon katode (V)

$E_{pa}$  – potencijal/napon kod  $I_{pa}$  strujnog vrha (V)

$E_{pc}$  – potencijal/napon kod  $I_{pc}$  strujnog vrha (V)

$E_t$  – električni potencijal/napon u vremenu  $t$  (V)

$F$  – Faradayeva konstanta (96500 C)

$f$  – frekvencija (Hz)

$I$  – električna struja (A)

$I_{pa}$  – visina strujnog vrha pri oksidaciji (A)

$I_{pc}$  – visina strujnog vrha pri redukciji (A)

$IR$  – ohmska polarizacija ( $\Omega$ )

$I_t$  – električna struja u vremenu  $t$  (A)  
 $J$  – gustoća električne struje ( $\text{Acm}^{-2}$ )  
 $n$  – broj prenesenih elektrona  
 $R$  – električni otpor ( $\Omega$ )  
 $R$  – opća plinska konstanta ( $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )  
 $R_p$  – polarizacijski otpor ( $\Omega$ )  
 $R_\Omega$  – ohmski otpor ( $\Omega$ )  
 $T$  – termodinamska temperatura (K)  
 $v$  – brzina promjene potencijal/napon ( $\text{V s}^{-1}$ )  
 $Z''$  - imaginarna komponenta impedancije ( $\Omega$ )  
 $Z'$  - realna komponenta impedancije ( $\Omega$ )  
 $\eta_a$  – aktivacijska polarizacija (V)  
 $\eta_c$  – koncentracijska polarizacija (V)  
 $\Phi$  – fazni kut  
 $\omega$  – radijalna frekvencija ( $\text{rad s}^{-1}$ )

### **Kratice:**

1D – jedna dimenzija  
ac – izmjenična električna struja  
CV – ciklička voltometrija  
CVD – kemijska depozicija para  
dc – istosmjerna električna struja  
EIS – elektrokemijska impedancijska spektroskopija  
EMS – elektromotorna sila  
LP30 – elektrolit korišten pri izradi članka PSi4

LP40 – elektrolit korišten pri izradi članka P*Si*2

OCV – električni potencijal/napon otvorenog kruga

SEI – pasivni sloj na granici faza elektroda/elektrolit

SEM – pretražni elektronski mikroskop

## 7. LITERATURA

1. Hamman, C.H., H. Andrew, and V. Wolf, *Electrochemistry*. 1997: p. 338-400.
2. Winter, M. and R.J. Brodd, *What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?* Chemical Reviews, 2004. 104(10): p. 4245-4269.
3. David, L. and R.T. B., *Handbook of batteries*. 1955: p. 164-183, 327-433, 1011-1167.
4. K., L.S., *Electrochemistry a Chem 1 Supplement Text*. 1994: p. 39.
5. V.S., B., *Fundamentals Of Elektrochemistry, second edition*. 2005: p. 33-51, 343-361.
6. A., K.H., *Battery Technology Handbook, second edition*. 2003: p. 418-483.
7. Laure, M., C. Laurence, and D. Remi, *Electrodes for Li-ion Batteries, volume 2*. 2015: p. 13-47.
8. Truls, N., *Materials for Eletrochemical Energy Conversion and Storage*. 2013: p. 63.
9. Allebrod, F., et al., *Electrical conductivity measurements of aqueous and immobilized potassium hydroxide*. International Journal of Hydrogen Energy, 2012. 37(21): p. 16505-16514.
10. Scrosati, B. and J. Garche, *Lithium batteries: Status, prospects and future*. Journal of Power Sources, 2010. 195(9): p. 2419-2430.
11. Goodenough, J.B. and K.S. Park, *The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective*. Journal of the American Chemical Society, 2013. 135(4): p. 1167-1176.
12. Tarascon, J.M. and M. Armand, *Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries*. Nature, 2001. 414(6861): p. 359-367.
13. Park, C.M., et al., *Li-alloy based anode materials for Li secondary batteries*. Chemical Society Reviews, 2010. 39(8): p. 3115-3141.
14. Etacheri, V., et al., *Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review*. Energy & Environmental Science, 2011. 4(9): p. 3243-3262.
15. Li, P., et al., *Recent progress on silicon-based anode materials for practical lithium-ion battery applications*. Energy Storage Materials, 2018. 15: p. 422-446.
16. Zuo, X.X., et al., *Silicon based lithium-ion battery anodes: A chronicle perspective review*. Nano Energy, 2017. 31: p. 113-143.

17. Kasavajjula, U., C.S. Wang, and A.J. Appleby, *Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells*. Journal of Power Sources, 2007. 163(2): p. 1003-1039.
18. Jin, Y., et al., *Challenges and Recent Progress in the Development of Si Anodes for Lithium-Ion Battery*. Advanced Energy Materials, 2017. 7(23): p. 17.
19. Chan, C.K., et al., *High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires*. Nature Nanotechnology, 2008. 3(1): p. 31-35.
20. Park, M.S., et al., *Electrochemical properties of Si/Ni alloy-graphite composite as an anode material for Li-ion batteries*. Electrochimica Acta, 2005. 50(28): p. 5561-5567.
21. Holzapfel, M., et al., *A new type of nano-sized silicon/carbon composite electrode for reversible lithium insertion*. Chemical Communications, 2005(12): p. 1566-1568.
22. Wang, G.X., et al., *Nanostructured Si-C composite anodes for lithium-ion batteries*. Electrochemistry Communications, 2004. 6(7): p. 689-692.
23. Takamura, T., et al., *A vacuum deposited Si film having a Li extraction capacity over 2000 mAh/g with a long cycle life*. Journal of Power Sources, 2004. 129(1): p. 96-100.
24. [https://shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603/88264/10/10\\_chapter%201.pdf](https://shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603/88264/10/10_chapter%201.pdf) (pristup 05.lipnja.2019).
25. Ivan, P., *Senzori Fizikalnih Veličina i Elektroanalitičke Metode*. 1995: p. 414-504.
26. Magdić, K. and V. Horvat-Radošević, *Uloga elektrokemijske impedancijske spektroskopije u karakterizaciji elektroda i uređaja za pretvorbu i skladištenje energije*. Kemija u industriji, 2013. 62(3-4): p. 81-91.
27. Reseaerch, E.G.P.A., *Application Note AC-1*. 1989: p. 13.
28. Wu, J.J., B.W. R, and E.B. NASA Glenn Research Center, *Fundamental Investigation of Si Anode in Li-Ion Cells*. 2013.
29. Radvanyi, E., et al., *Study and modeling of the Solid Electrolyte Interphase behavior on nano-silicon anodes by Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Electrochimica Acta, 2014. 137: p. 751-757.

