



Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Matea Raić

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

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2022.



University of Zagreb

FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY

Matea Raić

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

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2022



Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

MATEA RAIĆ

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

DOKTORSKI RAD

Mentor:

doc. dr. sc. Vilko Mandić

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

Zagreb, 2022.



University of Zagreb

FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY

Matea Raić

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

DOCTORAL THESIS

Supervisor:
doc. dr. sc. Vilko Mandić
dr. sc. Mile Ivanda, senior scientist

Zagreb, 2022.

Bibliografska stranica

- Bibliografski podaci: UDK:
- Znanstveno područje: prirodne znanosti
- Znanstveno polje: kemija
- Znanstvena grana: primijenjena kemija
- Institucija: Institut Ruđer Bošković, Zavod za fiziku materijala, Laboratorij za molekulsku fiziku i sinteze novih materijala
- Voditelj rada: doc. Dr. sc. Vilko Mandić, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu; dr. sc. Mile Ivanda, znanstveni savjetnik u trajnom zvanju, Institut Ruđer Bošković
- Broj stranica:
- Broj slika:
- Broj tablica:
- Broj priloga:
- Broj literaturnih referenci:
- Datum obrane:
- Sastav povjerenstva za obranu:
 - Zamjena:
- Rad je pohranjen u:

[Ova stranica je namjerno ostavljena prazna tako da dokument bude prilagođen za obostrani ispis, a ovaj tekst je potrebno izbrisati prije predaje rada.]

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

[Ova stranica je namjerno ostavljena prazna tako da dokument bude prilagođen za obostrani ispis, a ovaj tekst je potrebno izbrisati prije predaje rada.]

Sadržaj

Sadržaj

SAŽETAK	XI
ABSTRACT	XIII
§ 1. UVOD	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED	4
2.1. Galvanski članci	4
2.2. Litij-ionski galvanski članci	9
2.3. Silicij kao anodni materijal	17
2.4. Metode dobivanja Si	24
2.5. Metode karakterizacije anodnih materijala	29
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	43
3.1. Sinteza aktivnog materijala.....	43
3.2. Priprema elektrodnog materijala	48
3.3. Priprema elektroda	49
3.4. Slaganje galvanskih članaka	50
3.5. Metode karakterizacije.....	52
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	62
4.1 Analiza uzoraka S1, S2 i S3.....	62
4.2 Analiza uzoraka HCSi1, HCSi2 i HCSi10.....	77
4.3 Optimizacija debljine elektrode.....	91
4.4 Utjecaj dodatka elektrolitu.....	105
4.5 In-situ Ramanova spektroskopija.....	110
§ 5. ZAKLJUČAK	115
§ 6. POPIS OZNAKÂ, KRATICÂ I SIMBOLÂ	120
§ 7. LITERATURNI IZVORI	122
§ 8. DODATAK	XVII
§ 9. ŽIVOTOPIS	XVIII

Ova stranica je namjerno ostavljena prazna tako da dokument bude prilagođen za obostrani ispis, a ovaj tekst je potrebno izbrisati prije predaje rada.



Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Doktorska disertacija

SAŽETAK

SINTEZA I KARAKTERIZACIJA SILICIJSKIH ANODA ZA Li-IONSKE ČLANKE

Matea Raić

Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, Zagreb, Hrvatska

Li-ionski galvanski članak je složen sustav pretvorbe i pohrane energije i kao takav predmet je mnogih istraživanja s ciljem upoznavanja mehanizma litijacije i unaprjeđenja elektrokemijskih značajki. U ovom radu istraživani su anodni materijali na bazi silicija za primjenu u Li-ionskim galvanskim člancima. Sintetizirani nanostrukturirani materijal su morfološki i strukturno karakterizirani. Isti materijali ispitani su kao elektrodni materijali za Li-ionske galvanske članke testirane u obliku dvo-elektrodne ćelije posebno dizajnirane i izrađene u Laboratoriju za molekulsku fiziku i sinteze novih materijala. Uzorak „saćastog“ poroznog silicija dodatno unaprijeđenog srebrovim nanočesticama pokazao je superiorna elektrokemijska svojstva visokog kapaciteta od 3333 mAh g⁻¹ pri 0,067 A g⁻¹ i 2400 mAh g⁻¹ pri 0,2 A g⁻¹. U svrhu optimizacije pripravljene su elektrode u tri različite debljine: 20,40 i 60 μm. Metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) detaljno smo ispitali mehanizam vezanja Li⁺ iona čime se pokazalo da je u slučaju tanjih slojeva interkalacija olakšana. Nadalje, kako bismo povećali broj ciklusa punjenja i pražnjenja, elektrolit smo unaprijedili dodatkom fluoretilen karbonata (FEC) čime smo postigli da nakon 60 ciklusa inicijalni kapacitet padne na 50% vrijednosti. *In-situ* Ramanovom spektroskopijom pratili smo proces litijacije u ovisnosti o potencijalu i vremenu čime smo potvrdili promjenu u morfologiji kristalnog silicija kao i stvaranje krute elektrolitne faze (SEI). Ovaj rad daje detaljan pregled cijelog procesa od pripreme do testiranja materijala galvanskih članaka i uvelike doprinosi u razumijevanju mehanizama vezanja i otpuštanja litijevih iona u strukturu poroznog silicija.

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

[Ova stranica je namjerno ostavljena prazna tako da dokument bude prilagođen za obostrani ispis, a ovaj tekst je potrebno izbrisati prije predaje rada.]



University of Zagreb
Faculty of chemical engineering and technology

Doctoral Thesis

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SILICON ANODES FOR Li-ION CELLS

Matea Raić

Ruđer Bošković Institute, Bijenička cesta 54, Zagreb, Croatia

The lithium-ion (Li-ion) cell is a complex energy conversion and storage system that has been the subject of many studies to investigate the lithiation mechanism and improve its electrochemical properties. In this work, silicon-based anode materials were investigated for use in Li-ion cells. Prepared electrodes were tested as electrode materials for Li-ion cells in the form of two-electrode cell specially designed and made in our laboratory. A sample of “honeycomb” porous silicon, additionally enhanced with silver nanoparticles, showed excellent electrochemical properties with capacity of 3333 mAh g⁻¹ at 0.067 A g⁻¹ and 2400 mAh g⁻¹ at 0.2 A g⁻¹. To optimize the electrodes, we prepared three different electrode thicknesses: 20, 40 and 60 μm. Using electrochemical impedance spectroscopy (EIS), we investigated the intercalation mechanism of Li⁺ ions in detail and found that diffusion is facilitated for thinner films. To increase the number of charge and discharge cycles, we improved the electrolyte by adding fluoroethylene carbonate (FEC), which resulted in the capacity fade to 50% of the initial capacity after 60 cycles. Using in-situ Raman spectroscopy, we studied the evolution lithiation as a function of potential and time, which confirmed the change in morphology of the crystalline silicon and formation of a solid electrolyte phase (SEI). This work provides a detailed overview of the entire process from preparation to testing of galvanic cell materials and contributes significantly to the understanding of the mechanisms of alloying and dealloying lithium ions into the structure of porous silicon.

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

[Ova stranica je namjerno ostavljena prazna tako da dokument bude prilagođen za obostrani ispis, a ovaj tekst je potrebno izbrisati prije predaje rada.]

§ 1. UVOD

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

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

Unatoč prednostima, elektrode na bazi silicija podložne su ekspanziji volumena prilikom ciklusa punjenja i pražnjenja ($\approx 400\%$) čime dolazi do naprezanja materijala što naposljetku rezultira lomom elektrodnog materijala i gubitkom električnog kontakta čime je onemogućeno daljnje punjenje i pražnjenje članka. Uslijed kontinuiranog punjenja i pražnjenja stvara se kruta elektrolitna međufaza (eng. *solid electrolyte interphase* - SEI). SEI je zaštitni sloj koji se stvara na negativnoj elektrodi kao rezultat degradacije elektrolita, što uzrokuje pad vodljivosti i brzi gubitak kapaciteta.

Osnovni kriteriji mogli bi se sumirati na pripremu materijala koji neće pucati prilikom ekspanzije volumena i koji će imati dovoljnu električnu vodljivost koja će osigurati veći broj ciklusa punjenja i pražnjenja članka. Postoje dva načina kako smanjiti nedostatke. Prvi način je kombiniranje silicija s različitim vrstama ugljikovih materijala ili metalnim nanočesticama kako bi se povećala vodljivost materijala. Drugi način je dizajniranje nanostrukturiranog silicija čija porozna struktura može kompenzirati ekspanziju volumena silicija prilikom procesa punjenja i pražnjenja i osigurati veću aktivnu površinu za transport litija. Porozne nanočestice silicija mogu se pripremiti elektrokemijskim i kemijskim jetkanjem, mehaničkim mljevenjem (eng. *planetary ball-milling*) ili redukcijom magnezijem (eng. *magnesiothermic reduction*). Trenutno se provode opsežna istraživanja vezana za razvoj nanostrukturiranog silicija u obliku silicijevih nanočestica, silicijevih nanožica i nanocjevčica, nano-ploča i 3D poroznih struktura. Većina znanstvenih istraživanja fokusirana su na optimiziranje strukture elektrodnog materijala, prvenstveno na sintezu nanometrijala, ali i na optimiranje same elektrode.

Stoga smo naša istraživanja usmjerili pripremi nanostrukturiranog silicija čija porozna struktura omogućuje bolju izmjenu naboja. U prvom dijelu bavili smo se sintezom materijala. U sintezi materijala treba voditi računa o veličini čestica. Smanjenjem čestica na nanorazinu smanjuje se put difuzije Li^+ iona što rezultira bržom kinetikom izmjene naboja. Također, u literaturi je poznato da je kritična veličina čestica, ispod koje je smanjen efekt pucanja elektrodnog materijala, 150 nm.

Sintetizirati će se nanostrukturirani silicij kemijskim jetkanjem, kugličnim mljevenjem i redukcijom mezoporoznog SiO_2 magnezijevim prahom. Pošto je silicij poluvodički materijal vodljivosti oko 0.1 S/cm potrebno je unaprijediti materijal kako bi se povećala vodljivost. Stoga će se u ovom radu aktivni materijal dodatno unaprijediti depozicijom srebrnih nanočestica (Ag NČ) u različitim količinama pri čemu ćemo pratiti utjecaj količine Ag NČ na vodljivost i elektrokemijske značajke materijala.

Nakon morfološke i strukturne karakterizacije, svi sintetizirani materijali ispitati će se elektrokemijski. Elektrokemijska karakterizacija dati će nam detaljan uvid u mehanizam i kinetiku vezanja Li^+ iona u elektrodu. Metode cikličke voltametrije, elektrokemijske impedancijske spektroskopije te galvanostatsko punjenje i pražnjenje korištene su za određivanje kinetike reakcije kapaciteta i stabilnosti. Elektrokemijska impedancija spektroskopija je neinvazivna metoda koja može razlučiti različite kinetičke procese od kojih se litijacija sastoji. U slučaju procesa interkalacije Li-ionu u masu silicija, jasno je da postoji

nekoliko procesa koji se odvijaju u nizu: prolaz Li-iona kroz elektrolit, difuzija iona u otopini do međupovršine, migracija iona Li-iona kroz površinski film, difuzija kroz pore materijala, i konačno, akumulacija, koja se manifestira kao kapacitivno ponašanje.

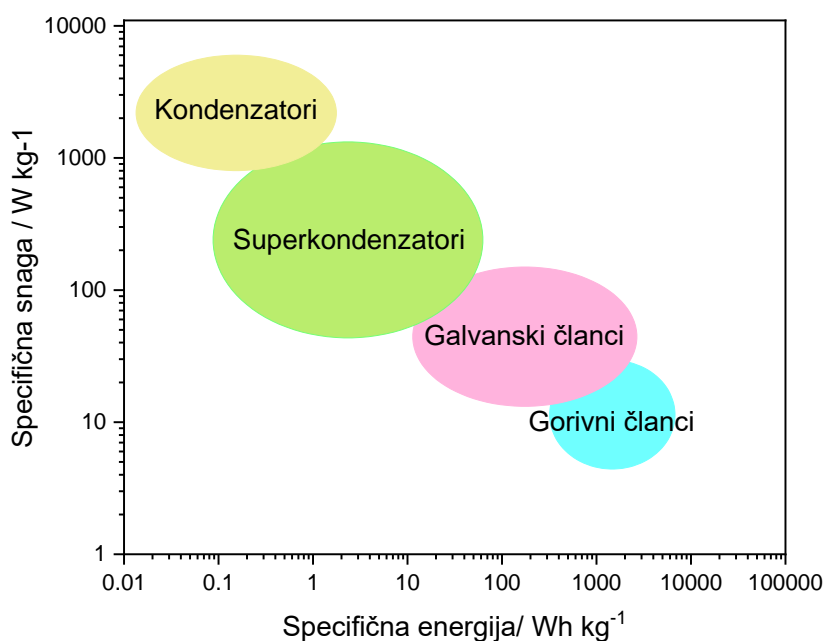
Nakon sinteze materijala, optimizirati ćemo elektrodni materijal na način da ćemo istraživati utjecaj debljine elektrodnog materijala na difuziju Li^+ unutar sloja. Pretpostavka jest da deblji slojevi mogu osigurati veću gustoću energije, ali povećanjem debljine sloja otežana je difuzija Li^+ iona unutar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

Naposlijetku, litijacija materijala ispitati će se *in-situ* Ramanovom spektroskopijom koja bi nam trebala dati uvid u morfološke promjene kristalnog silicija kao i stvaranje krute elektrolitne faze. Ovi rezultati pomoći će u daljnjoj optimizaciji anodnih materijala s naprednim svojstvima povećanog kapaciteta, stabilnosti i broja ciklusa punjenja i pražnjenja galvanskih članaka ali i razumijevanju mehanizama vezanja i otpuštanja litijevih iona.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Galvanski članci

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



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

Galvanski članci mogu biti primarni i sekundarni. U primarnom članku kemijska reakcija koja se odvija na elektrodama nije reverzibilna, pa se stoga takvi članci mogu koristiti samo jednom zbog čega se i nazivaju nepunjive baterije. Sekundarni članci na elektrodama razvijaju

reverzibilne reakcije, pri čemu u jednom smjeru dolazi do punjenja, a u suprotnom smjeru do pražnjenja članka, zbog čega se i naziva punjivi članak.

U svakodnevnom govoru termin „baterija“ je učestaliji, međutim s elektrokemijskog aspekta, aktivna jedinica je članak. Baterija se sastoji od gradivnih jedinica-članaka, spojenih serijski ili paralelno. Pa tako u kontekstu elektrokemijske karakterizacije upotrebljavati ćemo izraz članak, dok je u komercijalnom kontekstu ispravno koristiti i termin „baterija“ [1].

2.1.1. Terminologija galvanskih članaka

Učinkovitost i kvaliteta galvanskih članaka opisuje se raznim veličinama. Stoga su u ovome poglavlju objašnjeni najvažniji termini koje ćemo koristiti u opisivanju i procjeni kvalitete galvanskih članaka.

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

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

Specifični kapacitet (eng. *specific capacity*, C_s) je količina naboja koja prođe kroz elektrokemijski uređaj po jedinici mase aktivnog materijala a izražava se u jedinici mAh g⁻¹.

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

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

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

V_{\max} je najveći potencijal kojeg članak može dosegnuti prilikom punjenja. Najčešće iznosi 4.2 V za Li-ion članke kako bi se izbjeglo stanje prenapunjenosti (eng. *overcharge*).

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

2.1.2. Galvanski članci kroz povijest

Galvanski članak jedan je od najvažnijih izuma čovječanstva s dugom povijesti i zanimljivom budućnošću. Razvoj prvih primarnih galvanskih članka započeo je na kraju 18. stoljeća talijanski fizičar L. Galvani, po kome je i galvanski članak dobio ime, kada je željeznim skalpelom secirao žabu pričvršćenu na mjedenu kuku pri čemu se žablja noga trznula. Takvu pojavu pripisao je živčanim osobinama tkiva. Toj tvrdnji suprotstavio se A. Volta koji je vjerovao da su fenomen uzrokovala dva različita metala i vlažan vodič, što je eksperimentalno potvrdio 1791. [3] Volta je nastavio svoja istraživanja do 1800. godine kada je napravio prvi članak koji se sastojao od bakra (Cu) i cinka (Zn) odvojenih tkaninom namočenom u zasićenu otopinu soli. 1836. britanski kemičar J. F. Daniell kreirao je elektrokemijski članak koji se sastojao od bakra i cinka uronjenim u sulfatne otopine vlastitih iona generirajući napon od 1,1 V. Najpoznatiji primarni galvanski članak izumio je 1866. godine francuski inženjer G. Leclanché. Leclanchéov članak sastojao se od cinkove posudice kao negativne elektrode i grafitnog štapića uronjenog u otopinu manganova (IV) oksida i čađe, kao pozitivne elektrode. Leclanchéov članak generira napon od 1,5 V. Niska cijena Leclanchéova članka bila je velika prednost sve do pojave novih materijala s boljim značajkama (tablica 1.).

Tablica 1. Glavne karakteristike primarnih galvanskih članaka

Sustav	Karakteristike
Zn / ugljik Zn / MnO ₂	Niska cijena, dostupnost u raznim oblicima i veličinama
Mg / MnO ₂	Visoki kapacitet, dugotrajnost
Zn / HgO	Visoki kapacitet po volumenu, rad na visokim temperaturama
Cd / HgO	Dugotrajnost, rad pri niskim i visokim temperaturama, mala gustoća energije

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

2.1.3. Povijest Li-ionskih galvanskih članaka

Istraživanja litij-ionskih (Li-ion) članaka započinje G. N. Lewis već 1912., no značajniji napredak ostvaruje Harris 1958. kada je uočio stabilnost metala litija (Li) u mnogim nevodenim elektrolitima. Proizvodnja primarnih Li-ion članaka odvijala se 1960-ih godina. Članci su bili

sastavljeni od litija kao jedne elektrode i sumporova dioksida (Li//SO_2), manganova dioksida (MnO_2), bakrova oksida (CuO) i joda (I_2) kao druge elektrode. 1970-ih sustavi Li/Li/I_2 napajali su više od četiri milijuna „pace-maker“ [6]. Sredinom 1970-ih kao pozitivna elektroda počeli su se koristiti materijali koji vežu litijeve ione (Li^+) a prototipni članci pokazivali su obećavajuće visoke gustoće energije, čak tri puta veće od MH-Ni galvanskih članaka. Kao negativne elektrode koristile su se litijeve legure (npr. Li-Al). Prva takva komercijalno dostupna baterija bio je sustav Li-MoS_2 (MOLICEL™) proizvedena u Kanadi. Bile su proizvedene za mobilne telefone u Japanu, međutim zbog sigurnosnih razloga povučeni su iz prodaje [7]. Nadalje, američka tvrtka Eveready Battery Co. razvila je galvanski članak koji se sastojao od $\text{Li/halkogenidno staklo/TiS}_2$. Novi napredak ostvaren je 1985-1988. u japanskoj industriji. Tvrtke Sony i Sanyo započele su primjenu novih elektrodnih materijala prema istraživanjima J. B. Goodenougha, Armanda i Touzaina koji su otkrili brzu difuziju Li^+ iona unutar slojevitih struktura, tzv. interkalacijski materijali [8,9]. U lipnju 1991. Sony je patentirao i komercijalizirao Li-ion bateriju koja se sastojala od ugljikove anode i katode od litijeva kobaltova oksida (LiCoO_2) [10]. 1996. tvrtka Mitsubishi Motors koristila je spinelnu katodu od litijeva manganova oksida (LiMnO_4). Neki od najznačajnijih razvijenih materijala prikazani su u tablici 2. Prema istraživanjima, proizvodnja primarnih baterija udvostručila se u periodu od 2002. do 2012. godine. Američka istraživanja predviđaju rast prodaje primarnih i sekundarnih baterija od 4,2 % u godini. 2017. godine izdvojeno je čak 17.1 bilijun dolara [6]. 2019. godine, tri znanstvenika J. B. Goodenough, S. Whittingham i A. Yoshino dobili su Nobelovu nagradu u području kemije za znanstveni doprinos u istraživanju Li-ion članaka. Ustanovljeno na njihovim istraživanjima, Li-ion članci sastava C / LiCoO_2 dominiraju tržištem posljednjih 30 godina [11].

Tablica 2. Različiti sustavi litijevih galvanskih članaka kroz povijest, tablica prilagođena prema izvoru [7].

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

2.2. Litij-ionski galvanski članci

Li-ionski (Li-ion) galvanski članci danas se koriste u širokom rasponu u elektroničkim uređajima i industriji. Posjeduju brojne prednosti (tablica 3.) kao što su visoka gustoća energije (Wh kg⁻¹), specifični kapacitet (mAh g⁻¹) i mogućnost postizanja velikog broja ciklusa punjenja i pražnjenja. Osim toga, ne posjeduje „memory-effect“, što znači da se ne mora prethodno potpuno isprazniti kako bi se ponovno napunila i pritom može raditi u širokom rasponu temperatura. U današnje vrijeme smjer istraživanja ide prema električnim vozilima. U tu svrhu razvijaju se novi katodni (oksidi, fosfati) [12–15] i anodni (grafitne i grafenske strukture, legure i kompoziti) [16–20] materijali, separatori [21–23] i elektroliti (ionske tekućine, polimerni i anorganski elektroliti) [24–26]. Litijevi galvanski članci su kompleksni sustavi i svaka sastavnica je važna. Stoga je u ovome poglavlju detaljno opisan princip rada i karakteristike sastavnica.

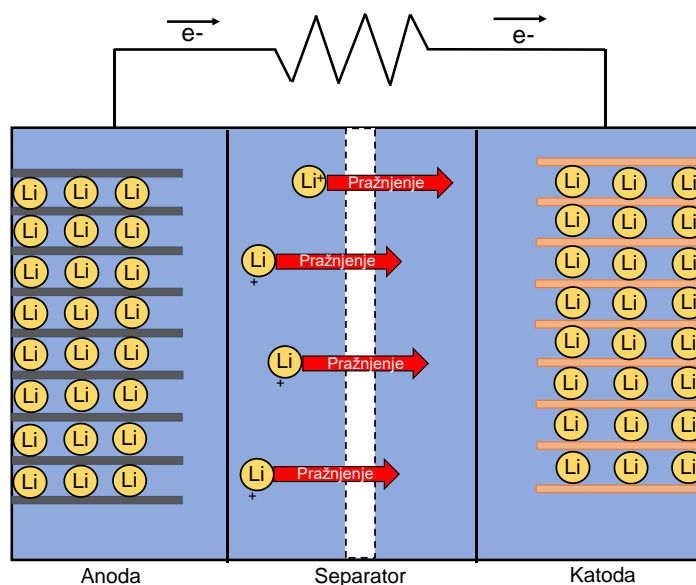
Tablica 3. Prednosti Li-ion galvanskih članaka [5]

Visoki napon	Litijevi članci postižu napon do 3.9 V, ovisno o katodnom materijalu
Visoka gustoća energije i snage	>200 Wh/kg, 2-4 puta više od Zn članaka
Širok temperaturni raspon	70-40 °C, neki čak i niže
Sporo pražnjenje	Gotovo ravna krivulja pražnjenja karakteristična je za većinu litijevih članaka
Mogućnost skladištenja	Li-ion članci mogu se skladištiti čak do 10 godina na sobnoj temperaturi

Li posjeduje brojne prednosti. Osim što je najlakši metal ($6,94 \text{ g mol}^{-1}$) s najmanjim radijusom koji omogućuje veliku gustoću naboja po jedinici mase što rezultira visokim kapacitetima [12], Li je najreduktivniji element s potencijalom od $-3,04 \text{ V}$. Međutim, zbog sigurnosnih problema velika je potreba za pronalaskom novih materijala. Naime, Li je vrlo reaktivan pa depozicijom na elektrodu stvara dendrite koji mogu izazvati kratki spoj. Stoga je nužna potraga za alternativnim anodnim materijalima.

2.2.1 Princip rada Li-ion galvanskog članka

Princip rada Li-ion galvanskih članaka temelji se na mehanizmu interkalacije i shematski je prikazan na slici 2. Nosioči naboja, litijevi ioni (Li^+) pohranjeni su unutar elektrodnog materijala u reduciranom obliku, Li. Prilikom pražnjenja, litij i elektron (e^-) disociraju i prelaze iz anode u katodu. Prilikom punjenja dolazi do obrnutog procesa. Elektrolit je krutina ili tekućina koja omogućuje difuziju Li^+ između anode i katode, a prolazak e^- kroz vanjski strujni krug generira struju koja se manifestira kao električna energija.



Slika 2. Shematski prikaz rada Li-ion galvanskog članka

2.2.2 Komponente Li-ion galvanskih članaka

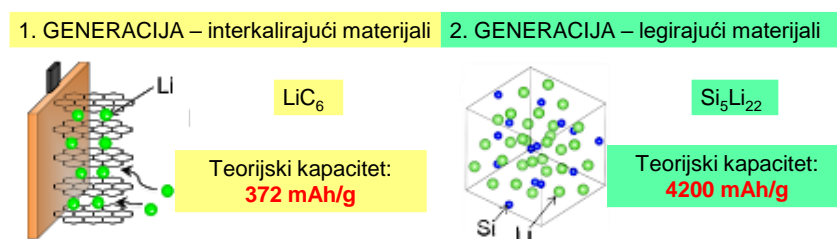
Sekundarne Li-ion baterije sastoje se od gradivnih jedinica-članaka. Svaki članak sastoji se od 4 komponente: pozitivne i negativne elektrode, elektrolita i separatora.

Anodni materijali

Dvije su osnovne karakteristike elektrodnih materijala:

1. visoka učinkovitost, odnosno visoka gustoća naboja po jedinici mase,
2. visok elektrodni potencijal.

Prema svim karakteristikama, metalni litij je idealan anodni materijal. U početku se metalni litij koristio kao anoda, međutim, tijekom ciklusa punjenja i pražnjenja, Li stvara dendrite koji naposljetku dovode do kratkog spoja, što stvara veliki problem po pitanju sigurnosti litija kao anode [27]. Prva generacija anodnih materijala bili su interkalacijski materijali, od kojih je najpoznatiji grafit. Najčešće korištena anoda pripravljena je od grafita čiji spojevi s litijem imaju stabilne faze do stehiometrijskog omjera 1:6, tj. LiC_6 , što odgovara teorijskom specifičnom kapacitetu od 372 mAh g^{-1} [28]. Kako je u današnje vrijeme sve veća potreba za skladištenjem energije, postojeći galvanski članci nisu zadovoljavajući. Stoga je potreban razvoj druge generacije anodnih materijala, tzv. legirajući materijali.



Slika 3. Generacije anodnih materijala (prilagođeno prema [11])

Takvi materijali stvaraju leguru s litijem i omogućuju znatno veće kapacitete. Međutim, kao rezultat vezanja litija u strukturu, dolazi do volumne ekspanzije koja naposljetku dovodi do pucanja materijala i gubitka električnog kontakta. Istraživanja pokazuju da do pucanja materijala dolazi prilikom ekstrakcije litija iz strukture silicija [29–31]. Drastične promjene u morfologiji nadalje utječu na pad kapaciteta. Osim promjene u volumenu i morfologiji, na potencijalima nižim od 1 V vs. Li^+ / Li , dolazi do dekompozicije organskog elektrolita. Takve komponente na površini elektrode stvaraju krutu elektrolitnu međufazu (eng. *solid electrolyte interphase*, SEI). SEI sloj mora biti stabilan električni izolator, ali ionski vodljiv kako bi omogućio daljnju ugradnju litija u silicij. SEI sloj uglavnom se sastoji od karbonata (Li_2CO_3), raznih alkil-karbonata (ROCO_2Li), fluorida (LiF), oksida (Li_2O) i nevodljivih polimera [32,33]. Stabilnost SEI sloja je jedno od ključnih problema u kreiranju baterije koja može postići velik broj ciklusa.

Mnogi metali osim silicija pokazuju mogućnost stvaranja litijevih legura (tablica 3). Međutim silicij je najizgledniji kandidat za sljedeću generaciju anoda zbog svog iznimno visokog teorijskog kapaciteta od $\approx 4200 \text{ mAh g}^{-1}$. Razlog tome jest taj što silicijska anoda može legirati 4.4 Li iona na 1 Si atom, dok se na jedan C atom u grafitnoj anodi može interkalirati 1/6 Li iona. Osim toga, silicij je drugi najrasprostranjeniji element na Zemlji, relativno je jeftin, a sama izvedba članka je mnogo sigurnija. Naime, operativni potencijal Si anode (0.37 V vs. Li^+ / Li) nešto je viši od operativnog potencijala grafitne elektrode (0.05 V vs. Li^+ / Li) što smanjuje gustoću energije za oko 10 % ali je mnogo sigurnija izvedba ukoliko dođe do zasićenja litijem (eng. *overcharge*) [34–37].

Tablica 4. Generacije anodnih materijala s pripadajućim specifičnim kapacitetima [38, 39]

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

Anoda se pripravlja na način da se na strujni kolektor, koji je najčešće bakrena ili aluminijska folija, nanosi aktivni sloj u mikrometarskim dimenzijama (<100 μm) u obliku paste. Pasta se sastoji se od 3 komponente: aktivni materijal, acetilensko crnilo i vezivo u omjeru 60:20:20. Acetilensko crnilo dodaje se kao bi se povećala vodljivost, dok vezivo omogućuje homogenost koja je veoma važan čimbenik kod pripreme silicijevih anoda koje podliježu promjeni volumena. Optimizacija pripreme anode veoma je važan korak u unaprjeđenju svojstava galvanskih članaka jer je upravo anodni materijal zaslužan za postizanje visokih kapaciteta.

Katodni materijali

Aktivni materijali za katodu Li-ion članaka baziraju se na prijelaznim metalima koji otpuštaju Li⁺ iz strukture oksidacijom kationa prijelaznog metala. Katodni materijali moraju imati što pozitivniji reduksijski potencijal i prilikom redukcije ne smije doći do promjene kristalne strukture. Katodni materijali mogu se podijeliti u 3 klase: 1. slojevite strukture gdje je unutar slojeva redoks-aktivni prijelazni metal. Predstavnici te skupine su V₂O₅, LiTiS₂ i LiCoO₂ [40, 41]. LiCoO₂ je najčešće korišten materijal, međutim njegova nestabilnost limitira kapacitet. Osim toga, cijena i toksičnost materijala na bazi kobalta čine takve elektrode neodrživima [12]. Materijali 2. skupine su modifikacije LiNiO₂, spinelne katode LiMn₂O₄, slojeviti LiMnO₂ i njegove modifikacije [42]. LiNi_{1-y}Co_yO₂ i LiNi_yMn_yCo_{1-2y}O₂ tzv. nikal-mangan-kobalt (NMC)

čine elektrode 3. skupine. Litijem obogaćeni oksidni slojevi ($\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$), gdje je M mješavina prijelaznih metala (Ni, Mn i Co) obećavajući su katodni materijali. Napon im je $>4,5$ V i omogućuju visoke kapacitete, međutim pad napona je vrlo brz što uvelike limitira njihovu uporabu [12,43].

Katodni materijali na bazi fosfata (LiMPO_4 ; M= Fe, Mn, Co ili Ni) vrlo su atraktivni. LiFePO_4 prvi je katodni materijal koji je ekonomski i ekološki prihvatljiv. Zbog niske vodljivosti (10^{-9} S cm^{-1}) miješaju se s komponentama na bazi ugljika [44].

U novije vrijeme razvijaju se materijali na bazi silikata (Li_2MSiO_4 ; M= Fe, Mn) koji pokazuju visoke kapacitete (≈ 333 mAh g^{-1}). U tablici 5. sumarno su prikazani katodni materijali.

Tablica 5. Podjela katodnih materijala s pripadajućim kapacitetima [42]

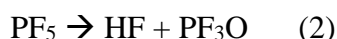
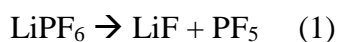
Reducirani oblik	Oksidirani oblik	Specifični kapacitet [mAh g^{-1}]
Katodni materijali		
LiTiS_2	TiS_2	239
$\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$	V_2O_5	442
LiCoO_2	Li_xCoO_2	274
LiNiO_2	Li_xNiO_2	274
LiMnO_2	Li_xMnO_2	285
$\text{Li}(\text{NiMnCo})\text{O}_2$	$\text{Li}_x(\text{NiMnCo})\text{O}_2$	274
LiMnO_4	Li_xMnO_4	213
LiFePO_4	FePO_4	170

Elektrolit

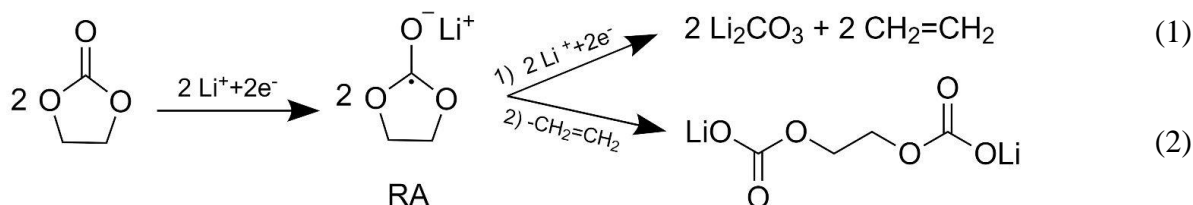
Osnovna funkcija elektrolita u elektrokemijskom sustavu jest osigurati ionsku vodljivost među elektrodama. Elektrolit mora biti inertan prema elektrodama, imati visoku dielektričnu konstantu, i biti termodinamički stabilan. Važno je da je stabilan u širokom temperaturnom rasponu, da je siguran za korištenje i ekonomski isplativ [1]. Elektrolit se najčešće sastoji od organskog otapala i soli koja disocira. Reaktivnost litija u vodenim otopinama uvjetuje uporabu nevodnih otopina. Najčešće korištena organska otapala su mješavine alkil karbonata: etilen karbonata (EC), dimetil (DMC), dietil (DEC) i etil-metil (EMC) karbonata. Litijev

heksafluorofosfat (LiPF_6) koristi se kao disocirajuća sol. Otopina 1M LiPF_6 u EC:DMC=1:1 ima vodljivost od $10,7 \text{ mS cm}^{-1}$ i može se koristiti u temperaturnom rasponu od -20 do $50 \text{ }^\circ\text{C}$.

Alkil karbonati imaju prihvatljivu anodnu stabilnost, visoku dielektričnu konstantu, širok temperaturni raspon i nisku toksičnost. LiPF_6 posjeduje dobru ravnotežu između vodljivosti, sigurnosti i toksičnosti. Osim toga, jedina je prikladna litijeva sol jer ostale imaju previše nedostataka. Raspada se prema reakcijama (1) i (2).



Produkti reakcije (2) vrlo su reaktivni i agresivni što u konačnici utječe na elektrode [45–47]. LiF taloži na elektrodi u obliku SEI sloja i onemogućuje ionsku vodljivost [48]. Postoje dva mehanizma redukcije za otapala na bazi karbonata:

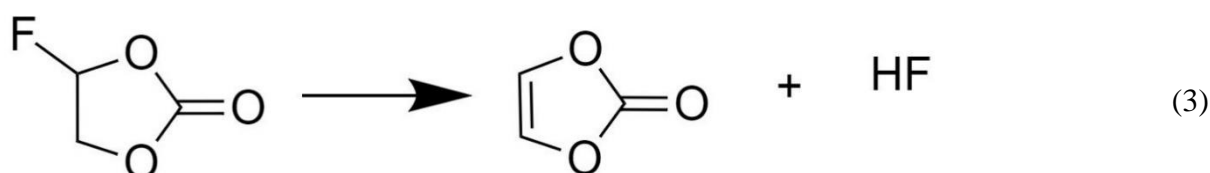


Gdje je RA, radikal anion. Kada mehanizam (1) dominira, redukcija otapala stvara plinovite produkte. Tada u formiranom SEI sloju dominiraju karbonati i čine ga manje stabilnim. Suprotno, kada je favoriziran mehanizam (2) stvara se manje plinovitih produkata. U tom slučaju SEI sloj sastoji se od netopivih produkata rezultirajući stabilnim i kompaktnim slojem. U kojem smjeru će reakcija teći ovisi o morfologiji elektrodnih materijala [49].

Dodavanjem aditiva u elektrolit mogu se unaprijediti elektrokemijske značajke članka. Dodaci elektrolitu usporavaju formaciju SEI sloja na površini elektrode čime se postiže veći broj ciklusa i viši kapaciteti. Osim toga, unaprjeđuju fizikalne značajke elektrolita kao npr. ionsku vodljivost, viskoznost i ostalo. Aditivi djeluju na način da deponiraju u obliku organskog filma na površinu elektrode mehanizmom elektrokemijske redukcije aditiva. Važno svojstvo aditiva jest da ima viši redukcijski potencijal od otapala pa je prioritetna redukcija aditiva pri čemu se stvara organski film. Stoga je uporaba aditiva važna ne samo zbog usporavanju stvaranja SEI

sloja već i destabilizacije istoga. Aditivi se dijele na redukcijska sredstva i monomere koji imaju sposobnost polimerizacije [49].

Fluoretilen karbonat (FEC), vinilen karbonat (VC) i etilen sulfid (ES) su najčešće korišteni aditiva. Pripadaju u grupu aditiva koji imaju sposobnost polimerizacije [50]. Svaki od aditiva na svoj način unaprjeđuje mogućnosti punjenja i pražnjenja članka, no imaju i negativne učinke. Ukoliko dodamo dovoljnu količinu VC možemo očekivati pozitivne učinke, međutim VC u suvišku može izazvati spontano pražnjenje (*eng. high self-discharge rate*) [49]. Dodatkom niskih koncentracija FEC-a otapalu može usporiti stvaranje SEI sloja formirajući Si-F i Li-F koji imaju jaku energiju veze [51–53]. Nadalje, FEC polimerizirajući generira HF formirajući VC kao što je prikazano u reakciji (3) [49]:



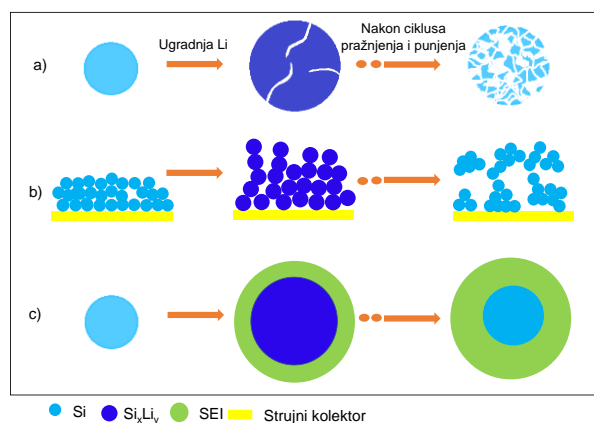
Rezultirajući VC djeluje kao polimerizirajući aditiv dok nastali HF unaprjeđuje elektrokemijske značajke metalnog litija. Stoga je ovaj aditiv posebno važan kada se želi postići veći broj ciklusa punjenja i pražnjenja, međutim točan mehanizam djelovanja još uvijek nije potpuno razjašnjen. Bordes et al. pokazali su da količina dodanog FEC uvelike utječe na elektrokemijske značajke. Dodatkom 5 wt % FEC u $\text{LiPF}_6 / \text{EC} : \text{DEC}$ (1:1 wt %) dobiveni su obećavajući rezultati, dok dodatak većih količina pojačava stvaranje LiF koji veže litijeve ione i time smanjuje kapacitet [54]. Iz svega navedenog možemo zaključiti da u istraživanju elektrolita ima još mnogo prostora za napredak.

Separator

Separator je smješten između anode i katode, i iako nije uključen u elektrokemijsku reakciju, njegova struktura i značajke igraju veliku ulogu u performansama galvanskih članaka. Primarna uloga separatora je onemogućiti fizički kontakt elektroda ali omogućiti izmjenu iona putem elektrolita. Najčešće korišteni separatori su mikroporozne membrane, polimerni gelovi ili kompozitne membrane [55].

2.3. Silicij kao anodni materijal

Istraživanja druge generacije anodnih materijala započinju ranih 1970-ih, točnije 1971., kada je Dey došao do spoznaje da kemijski elementi Sn, Pb, Al, Au, Pt, Zn, Cd, Ag i Mg elektrokemijski stvaraju leguru s litijem [56]. Nešto kasnije, 1976., Sharma i Seefurth uočili su stvaranje legure Li-Si na visokim temperaturama, 400-500 °C [57, 58]. Kasnije su i potvrđene forme $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, $\text{Li}_{14}\text{Si}_6$, $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ i $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ [31,57,59–61]. Upravo forma $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ rezultira najvišim teorijskim kapacitetom od 4200 mAh g⁻¹. Silicij je već dugo subjekt mnogih elektrokemijskih istraživanja, a sve više zaokuplja pažnju mnogih znanstvenika u kontekstu sljedeće generacije anodnih materijala zbog svojih brojnih prednosti nad komercijalno dostupnom grafitnom anodom. Osim što posjeduje najviši teorijski kapacitet, prirodno je rasprostranjen kao drugi najzastupljeniji element na Zemlji, lagan je i jeftin što je veoma važan čimbenik u vidu masovne proizvodnje kakva je potrebna u današnjem svijetu. Osim cijene, sigurnost je ključan čimbenik. Operativni potencijal silicijevih anoda je ≈ 0.4 V vs Li^+ / Li , što je sa sigurnosnog aspekta mnogo povoljnije nego ≈ 0.05 V vs Li^+ / Li kod grafitnih anoda [62]. Unatoč svim prednostima, silicij je podložan promjeni volumena do čak ≈ 300 %. Naprezanje materijala dovodi do mehaničkog pucanja i naposljetku dolazi do gubitka električnog kontakta kako je prikazano na slici 4.



Slika 4. Mehanizmi degradacije Si anoda: a) ekspanzija volumena, b) promjena morfologije, c) stvaranje krute elektrolitne međufaze (SEI), prilagođeno prema [60]

Osim promjena u morfologiji, silicij ima malu električnu vodljivost ($\approx 10^{-3}$ S cm⁻¹) i nizak difuzijski koeficijent (10^{-14} do 10^{-13} cm² s⁻¹) [62]. **Unatoč** svih prednosti i nedostataka, priprava silicijevih anodnih materijala je veoma izazovna ali izvediva.

2.3.1. Razvoj silicijevih anoda

2.3.1.1. *Preliminarna istraživanja silicijevih anoda između 1990. i 2000.*

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

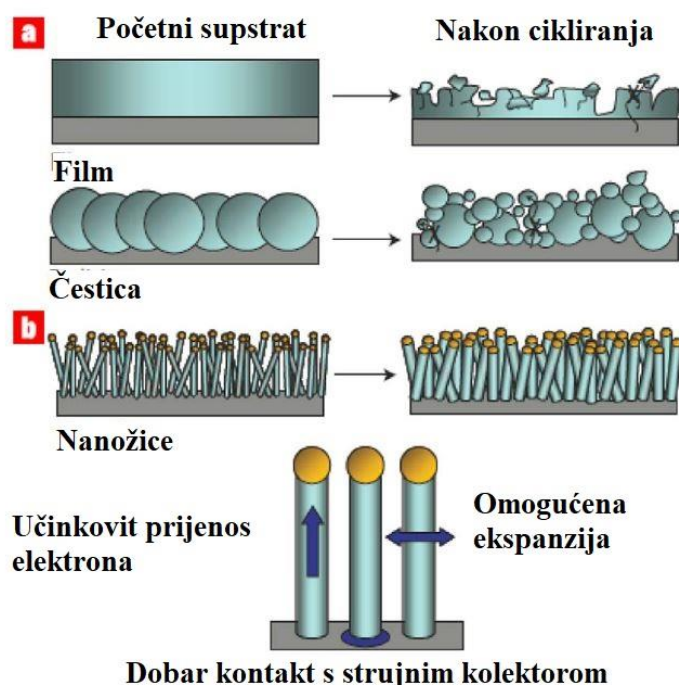
2.3.1.2. *Razvoj silicijevih anoda između 2001. i 2005.*

U ovom periodu koristi se silicij na nano-razini kako bi se umanjio utjecaj volumnih promjena na pucanje materijala. Uvode se novi kompozitni materijali na bazi ugljika, metala i ostalih neaktivnih komponenata. Osim toga, spoj silicija na nano-razini i priprema kompozitnih materijala spojeni su u različite forme, kao što su legure, tanki filmovi i čestice [68–71]. Također, naglasak se stavlja na hrapavost strujnog kolektora [71,72]. Postignuti su kapaciteti od otprilike 1500 mAh g⁻¹ tijekom stotinjak ciklusa.

2.3.1.3. *Razvoj silicijevih anoda između 2006. i 2010.*

U razdoblju od 2006. do 2010. godine istraživanja se proširuju na nanostrukturiranje silicija pri čemu se misli na pripravu 1D nanožica i nanocijevi i na 3D poroznu strukturu. Takvim iskorakom došlo je do značajnog poboljšanja kapaciteta. Također, interkalacija litijevih iona unutar porozne strukture znatno je olakšana što doprinosi boljem iskorištenju elektrodnog materijala u smislu povećanja broja ciklusa punjenja i pražnjenja. Park i suradnici pripravili su amorfni silicijski film debljine 200 nm čime je postignut kapacitet od 3000 mAh g⁻¹ [73]. Wang

i suradnici pripremili su tanki Si film od 275 nm na hrapavom bakrenom strujnom kolektoru. Postigli su kapacitet od 3134 mAh g^{-1} [74]. Zaključeno je da je veoma važna adhezija između aktivnog materijala i strujnog kolektora. Stoga su Takamura i suradnici pripravili strujni kolektor sačinjen od bakrenih mikro-piramida. Postigli su kapacitet oko 2000 mAh g^{-1} tijekom 50 ciklusa [75]. Cui i suradnici pripravili su anodu koja ne posjeduje strujni kolektor s ciljem smanjenja težine članka [76]. Anoda je sastojala od mreže ugljikovih nanocijevi omotanih oko silicija, pri čemu su nanocijevi služile kao mehanička podrška ali i sredstvo za povećanje električne vodljivosti. Pripravom silicijevih nanožica, Zhu i suradnici postižu inicijalni kapacitet od 3653 mAh g^{-1} , međutim nakon 30 ciklusa pada na 150 mAh g^{-1} [77].



Slika 5. Shematski prikaz morfoloških promjena kod različitih tipova Si elektroda.

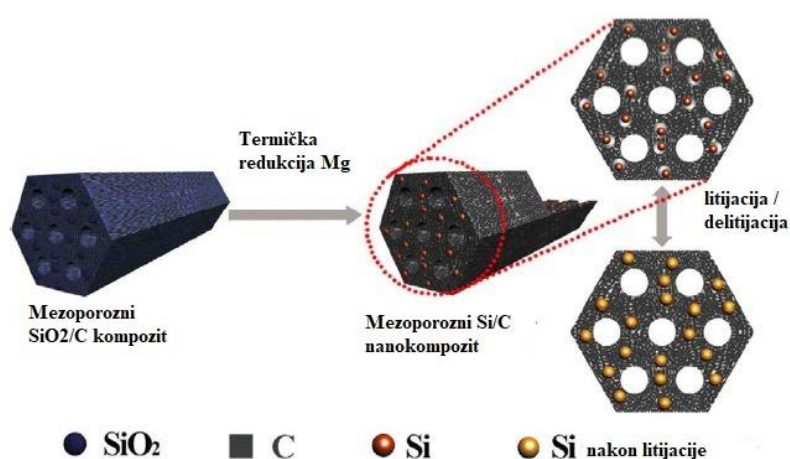
Prilagođeno prema [78]

2.3.1.4.

Razvoj silicijevih anoda između 2011. i 2015. godine

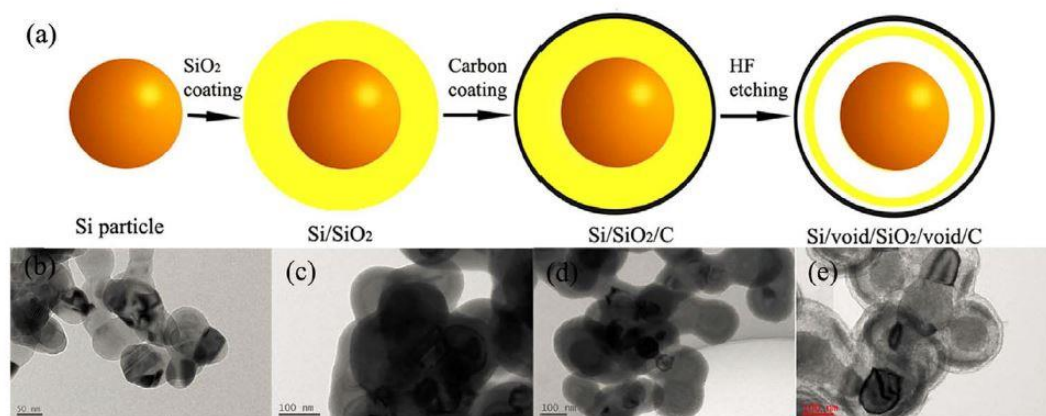
Tijekom ovog razdoblja došlo je do naglog porasta u istraživanjima silicijevih anoda. Postignuta su značajna unaprijeđenja elektrokemijskih značajki smanjenjem veličine čestica, hijerarhijskim strukturama i inkorporacijom čestica unutar matrice. Priprema nanostrukturiranih poroznih materijala potvrđena je najboljim načinom za prevenciju pucanja

strukture uslijed ekspanzije volumena. Istraživani su kompozitni materijali silicija i magnezija, kao na primjer Mg_2Si anodni materijal koji postiže kapacitete od 1095 mAh g^{-1} i iskorištenje od 92 % [79]. Zaključeno je da Mg ireverzibilno veže litijeve ione, zbog čega dolazi do naglog pada kapaciteta. Počinje se koristiti metoda termičke redukcije magnezijem kojom su Kim i suradnici sintetizirali višekomponentni kompozit $FeSi_2@Si@Grafen$ čime su postigli kapacitet od 2806 mAh g^{-1} [80]. U istom periodu, došlo je do razvoja katodnih materijala koji ne sadrže Li pa se fokus istraživanja preusmjerio na anodne materijale zasićene litijem [81]. Nishihara i suradnici osmislili su anodu koja je zapravo legura Li-Si i postiže kapacitet od 1000 mAh g^{-1} [82]. Prilikom litijacije, takva legura rezultira poroznom strukturom, gdje originalne čestice ostaju netaknute i ne dolazi do ekspanzije volumena. Osim binarnih legura, razvijane su i tercijarne koristeći nikal-titanij (NiTi) koji je elastičan. Pripremom kompozita gdje su čestice silicija raspršene u $Ti_4Ni_4Si_7$ matricu postiže se kapacitet od 1325 mAh g^{-1} [83]. Osim unaprjeđenja materijala, istraživanja su se bazirala i na unaprjeđenju strujnih kolektora. Sun i suradnici su metodom elektrodepozicije nanijeli tanki Si film na spužvasti Ni što je rezultiralo kapacitetom od 2800 mAh g^{-1} tijekom 80 ciklusa [84]. Park i suradnici pripravili su višestijene ugljikove nanocjevčice (eng. *multi-walled carbon nanotubes, MWCNT*) kao matricu za Si nanočestice čime postižu kapacitet od 2900 mAh g^{-1} [85]. 2011. godine Yan i suradnici sintetizirali su ultra tanke nanolistove (eng. *nanosheet, NS*) silicija međutim nisu postigli značajan kapacitet [86]. Metodom termičke redukcije magnezijem, Hong i suradnici su pripravili Si NS redukcijom prirodnog pijeska čime postižu kapacitet od čak 3563 mAh g^{-1} [87].



Slika 6. Shematski prikaz sinteze metodom termičke redukcije magnezijem. Prilagođeno prema [88]

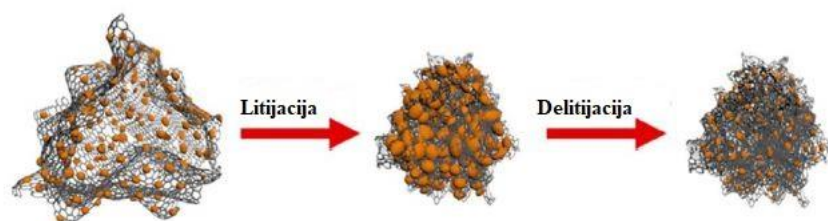
Nadalje, istraživanja se proširuju na pripremu struktura u obliku jezgre s korom (eng. *core-shell*, CS) i šupljih jezgri s korom (eng. *hollow core-shell*, HCS). Cui i suradnici pripravili su kompozit Si/C u obliku CS, gdje su čestice Si bile omotane ljuskom na bazi ugljika [89]. Takva struktura postiže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



Slika 7. Shematski prikaz sinteze silicijevih anoda u obliku jezgri s korom (eng. *core-shell*).

Prilagođeno prema [90]

U istom periodu, veliku pažnju znanstvenika zaokuplja grafen, monoatomni sloj grafita s izvrsnim električnim karakteristikama. Upravo zbog dobrih električnih svojstava koristio se kompozit siliciju [91–93]. Osim grafena i ostalih materijala na bazi ugljika, u svrhu povećanja vodljivosti koristili su se metali i metalni oksidi kao i vodljivi polimeri. Zhang i suradnici pripravili su CS strukturu Si@TiO₂ metodom hidrolize i termičke redukcije magnezijem. Postigli su kapacitet od 1911 mAh g^{-1} . Wang i suradnici ugradili su Si nanočestice unutar litij-ion vodljivog polimera (N-dopirani parafenilen) metodom kugličnog mljevenja čime postižu kapacitet od 3184 mAh g^{-1} uz iskorištenje od 78 %. Nešto kasnije, Ozkan i suradnici su metodom termičke redukcije magnezijem sintetizirali porozne nanočestice, koristeći 200 nanometarske SiO₂ čestice dobivene Stöber metodom čime postižu kapacitet od 3105 mAh g^{-1} [94]. U ovom periodu znanstvenici počinju razmišljati o praktičnoj primjeni ovakvih anoda, stoga se usmjeravaju prema jeftinijim i ekonomski isplativijim načinima sinteze ovakvih materijala.



Slika 8. Shematski prikaz kompozitnog materijala silicija i grafena. Prilagođeno prema [95]

2.3.1.5.

Razvoj silicijevih anoda između 2016. i danas

Znanstvenici nastavljaju razvoj kompozitnih materijala silicija i grafena [96]. Kang i suradnici pripravili su slojevitú strukturu jednostavnom metodom miješanja i vakumske filtracije. Slojevita struktura sastojala se od Si čestica, ugljikovih nanočestica i reduciranog grafenova oksida [97]. Postiže kapacitet od 1001 mAh g⁻¹ s iskorištenjem 93 % tijekom 400 ciklusa. Iako silicijeve anode pokazuju dobre značajke, još uvijek nisu u fazi široke komercijalizacije. Kako bi se omogućila komercijalizacija ovakvih anoda potrebno je povećati iskorištenje, kako bi se postigao veći broj punjenja i pražnjenja. Trenutno za silicijeve anode iskorištenja se kreću u rasponu od 65 do 85 %, dok za grafitne anode iznosi 90 do 94 %. U posljednje vrijeme, znanstvenici dolaze do iskorištenja silicijevih anoda od 98 do 99,7 %, međutim za komercijalnu uporabu trebalo bi doseći 99,9 %. Osim iskorištenja, problem predstavlja skupi procesi proizvodnje silicijevih nanočestica. Unatoč svemu, postoje neki primjeri gdje se silicijeve anode koriste u industriji. Tvrtka Nexeon patentirala je dva tipa silicijevih anoda s kapacitetima do 1000 mAh g⁻¹ i 3600 mAh g⁻¹. 3M razvili su silicijevu anodu koja posjeduje gustoću energije dvostruko veću od konvencionalne grafitne. Amprius Inc. proizvode silicijeve nanožice visoke gustoće energije, 800 do 1000 Wh L⁻¹. XG Sciences, Inc. predstavili su anodni materijal koji je kompozit grafena i silicija [36].

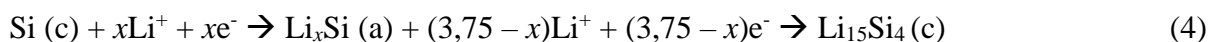
Nastavak istraživanja dovest će i do drugih razvojnih procesa u znanosti i industriji. Iz dosad provedenih istraživanja, evidentno je da silicijske anode pokazuju veliki napredak u pohrani energije.

2.3.2. *Mehanizam punjenja i pražnjenja Si*

Kao što je ranije spomenuto, mehanizam vezanja Si i Li je legiranje. Elektrokemijska reakcija litija i silicija na povišenoj temperaturi pokazuje binarni fazni dijagram, formiranje četiri faza:

$\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, Li_7Si_3 , $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ i $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ [29]. Na sobnoj temperaturi elektrokemijska litijacija silicija pokazuje dvije faze na potencijalima oko 0.1 V vs Li^+ / Li tijekom prvog ciklusa [98]. Nekoliko znanstvenih radova potvrdilo je da silicij prilikom litijacije mijenja kristalnu strukturu u amorfnu i to u dvije faze [99–101].

Pražnjenje se odvija prema reakciji (4):



dok se punjenje odvija prema reakciji (5):



Prijelaz amorfne faze u kristalnu događa se na potencijalima oko 50 mV vs Li^+ / Li . Zbog gubitka električnog kontakta uzrokovanog promjenom volumena, ostaje rezidualni $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ nakon delitijacije koji rezultira gubitkom kapaciteta. Prilikom delitijacije dolazi do porasta unutarnjeg otpora uzrokovanog gubitkom električnog kontakta između silicija i acetilenskog crnila koje djeluje kao dodatak za povećanje vodljivosti [29]. Najzasićenija faza $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$,dobivena pri temperaturi 415 °C , rezultira kapacitetom od 4200 mAh g^{-1} ali i promjenom volumena oko 310 %. Najzasićenija faza dobivena pri sobnoj temperaturi je $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ s kapacitetom od 3579 mAh g^{-1} i širenjem od 280 % u odnosu na prvotni volumen [102].

Sumarno, tri su glavna problem silicijevih anoda:

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

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

2.4. Metode dobivanja nanostrukturiranog Si

Elektrodni materijali na nanoskali gotovo su potpuno zamijenili tradicionalne materijale u pohrani energije. Nanostrukturirani materijali su u posljednje vrijeme istraživani kao nova generacija anoda jer mogu podnijeti ekspanziju volumena bez pucanja elektrode i gubitka električnog kontakta. Na taj način usporava se pad kapaciteta s brojem ciklusa što rezultira većom stabilnošću baterije [102]. Postavlja se pitanje kako pripremiti odgovarajući nanostrukturirani materijal. Prema pregledu literature nedostatke silicija možemo riješiti:

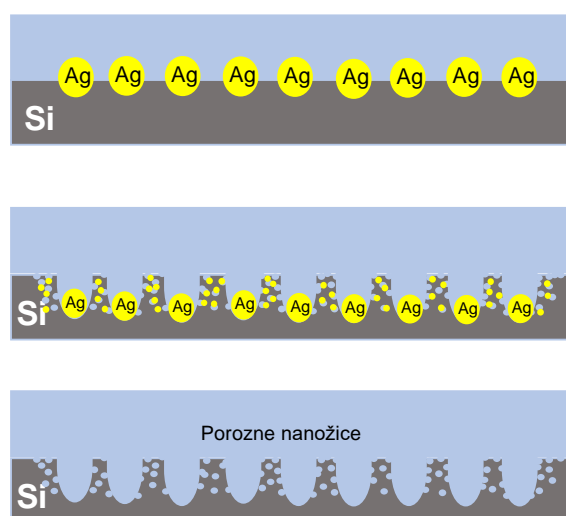
- a) pripravom Si čestica čiji je promjer manji od nekoliko stotina nanometara,
- b) zbog niske vodljivosti Si treba biti pomiješan s vodljivim aditivom,
- c) zbog spore difuzije Li^+ materijal treba biti porozan.

Porozni silicij ima drastično različita svojstva od kristalnog silicija, matičnog materijala od kojega je rađen. Upravo u širenju granica primjene silicija kao materijala leži veliki značaj poroznog silicija. Porozni silicij koji posjeduje visoku aktivnu površinu može povećati učinkovitost baterije zbog mogućnosti protoka elektrolita, skraćuje put difuzije Li^+ iona i na taj način povećava kapacitet baterije [103, 104]. Međutim, visoka aktivna površina potiče stvaranje više SEI sloja zbog velike izloženosti elektrolitu.

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

2.4.1. Kemijsko jetkanje

Kemijsko jetkanje je postupak kojim se na površinu metala djeluje razrijeđenom kiselinom koja nagrizava površinu metala. Jedna od metoda pripreme silicijskih nanožica je metal-potpomognuto kemijsko jetkanje (eng. *metal-assisted chemical etching*, MACE). MACE predstavlja alternativni način pripreme silicijskih nanožica bez uporabe visokih temperatura i niskih tlakova. U usporedbi s ostalim metodama, MACE je jednostavna i jeftina metoda koja omogućuje bolju kontrolu strukture nanožica kao što je promjer, duljina, orijentacija, morfologija, i ono što je za baterije najvažnije, poroznost. Upravo ova metoda koristi se u pripravi poroznog materijala visoke aktivne površine koja omogućuje lakšu difuziju litijevih iona i na taj način povećava specifični kapacitet [105, 106].

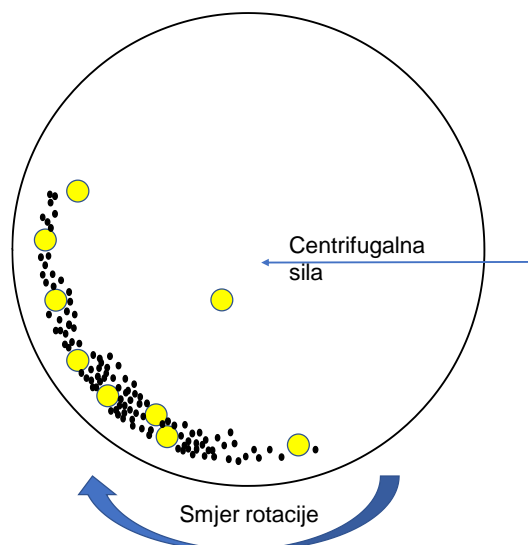


Slika 9. Shematski prikaz metal-potpomognutog kemijskog jetkanja (prilagođeno prema [107])

MACE proces sastoji se od dva koraka prikazana na slici 9, nukleacija metalnog katalizatora te anizotropno jetkanje. Klasificiran je kao „two-step MACE“. Ovakav proces može se sažeti i u samo jedan korak („one-step MACE“), gdje se 2 procesa objedinjuju u otopini za jetkanje. Češće korištena metoda je „two-step MACE“ gdje se najprije metalni katalizator, najčešće Ag^+ (ostali su Au^{3+} , Fe^{3+} ...), deponira na površinu silicijskog wafera, i nakon toga se jetka u otopini HF/oksidans (oksidans= H_2O_2 , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) [105,108]. Tip dopanta, koncentracija, metoda proizvodnje wafera i temperatura jetkanja neki su od parametara koji značajno utječu na morfologiju nanožica [109]. „Two-step MACE“ poznati je mehanizam pripreve poroznih nanožica (PSiNWs) [110,111] ili poroznih nanočestica (PSiNPs) [112]. Takve vertikalno usmjerene nanožice s visokim stupnjem poroznosti mogu imati veliku aktivnu površinu i poslužiti kao anodni materijal.

2.4.2. Mehanokemijsko mljevenje

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



Slika10. Shematski prikaz mehanokemijskog mljevenja (prilagođeno prema [113])

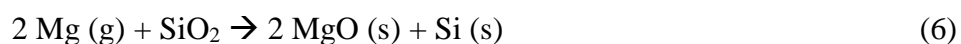
Postoje razne metode mljevenja ovisno o kretanju posude i kuglica, vibracijsko, magnetno i planetarno mljevenje. Planetarno mljevenje je najčešći oblik koji se koristi pri usitnjavanju čestica. Osim usitnjavanja, može doći i do deformiranja kristalne strukture i površine pa se stoga koristi izraz „mehanokemijsko“ mljevenje [114]. Mehanokemijsko mljevenje zbog svoje jednostavne i jeftine izvedbe veoma često koristi u sintezi silicijevih nanočestica.

Svjetska proizvodnja Si u 2014. godini iznosila je 1 766 400 tona, a 10 % jest visokog stupnja čistoće za Si wafere koji se koriste u poluvodičkoj industriji koja obuhvaća integrirane krugove i fotonaponske ćelije. Proizvodnja wafera je veoma energetski zahtjevna i ekološki neprihvatljiva metoda koja zahtjeva visoke temperature, što povećava cijenu proizvoda. Stoga je neprihvatljiv podatak da se čak 45-55 % Si wafera visoke čistoće gubi u obliku prašine tijekom procesa rezanja wafera. Takav gubitak rezultira i velikim gubitkom energije koja se koristila u proizvodnji wafera. Jedna od potencijalnih primjena takvog otpada jest anoda za litij-ionsku bateriju, čiji je aktivni materijal otpad koji nastaje rezanjem wafera visoke čistoće. U 2015. svjetska zaliha grafita potrebnog za litijske baterije procijenjena je na 125 000 tona. Ukoliko bi se grafit zamijenio silicijem, 88 320 tona otpadne silicijske prašine, tj. otpada bilo bi upotrijebljeno za proizvodnju litij-ionskih baterija [115]. Mljevenjem se zamjenjuje tradicionalni način proizvodnje nanočestica koji uključuje visoke temperature. Nedostatak je što sitne čestice imaju tendenciju aglomeracije, a povećanjem brzine rotacije stvaraju se defekti u kristalnoj strukturi, stoga je potrebna optimizacija uvjeta.

2.4.3. Termička redukcija magnezijem

Industrijska sinteza metalurškog silicija postiže se redukcijom silicijeva dioksida (SiO_2) ugljikom u električnim pećima na temperaturama iznad $2000\text{ }^\circ\text{C}$ [116]. Sinteze nanostrukturiranih materijala pružaju visok stupanj preciznosti, no često uključuju agresivne reagense i visoke temperature i na taj način generiraju visoku cijenu. Termička redukcija magnezijem je jednostavna i jeftina metoda sinteze poroznog silicija iz SiO_2 pri nižim temperaturama nego što je to uobičajeno za sintezu silicija. Prvi puta je upotrijebljena prema radu Bao et. al iz 2007. godine u svrhu pripreme anodnog materijala za Li-ion bateriju [117]. Od tada postoje mnogi radovi koji su unaprijedili takvu metodu [118–120].

Metoda se odvija prema reakciji (6):



Reakcija se odvija na temperaturama od $500\text{--}950\text{ }^\circ\text{C}$. Temperatura taljenja Mg je $650\text{ }^\circ\text{C}$, a tlak para magnezija na $428\text{ }^\circ\text{C}$ je 1 Pa što omogućuje da Mg u plinovitom stanju reducira SiO_2 . Gibbsova energija ove reakcije je negativna, što ukazuje na činjenicu da je reakcija egzotermna. Magnezijev oksid koji nastaje uklanja se klorovodičnom kiselinom (HCl) pri čemu kao produkt ostaje silicij dizajniran prema polaznom supstratu. Osnovni parametri koji kontroliraju redukciju su reakcijsko vrijeme, temperatura, brzina promjene temperature (eng. *ramp rate*), morfologija supstrata te omjer reaktanata.

Brzina promjene temperature

Brzina promjene temperature može znatno utjecati na morfologiju dobivenog silicija zbog veoma negativne entalpije koja generira veliku količinu topline koja se oslobađa. Velika brzina promjene temperature ne dopušta dovoljno vremena da se toplina rasporedi po uzorku, već se odvija lokalno zagrijavanje. Osim toga, uzrokuje fuziju silicija pa se gubi mogućnost nastanka sitnih pora. Liu i suradnici uspoređivali su razliku između brzine zagrijavanja $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ i $40\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Veća brzina zagrijavanja rezultirala je makroporoznim silicijem s česticama površine $54\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ i veličinom pora ispod 20 nm , dok je rezultat niže brzine zagrijavanja isprepleteni mezoporozni silicij čije nanočestice imaju aktivnu površinu $245\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ [89].

Temperatura

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

Reakcijsko vrijeme

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

Molarni omjer

Povećanje relativnog omjera Mg : Si iznad stehiometrijskog omjera 2 : 1 smanjuje prinos silicija, a pogoduje stvaranju faze Mg₂Si [125, 126]. Usporedbom raznih omjera zaključeno je da je optimalni omjer Mg/SiO₂ = 1 [122].

Miješanje

Studije pokazuju da homogena reakcijska smjesa reaktanata daje iskorištenje reakcije 64 % bez zaostataka. Kada se reaktanti nisu miješali, iskorištenje reakcije iznosilo je 4.2 % što ukazuje da je značajna količina SiO₂ ostala neizreagirana. Također je zabilježeno da reakcije uz miješanje vođene prilikom 2 h pokazuju veće iskorištenje negoli reakcije bez miješanja vođene 7 h. Miješanje reaktanata kuglicama (eng. *ball milling*) omogućava dovoljnu kinetičku energiju da bi se postigla energija aktivacije [127].

Veličina kristalita

Veličina kristalita može se odrediti XRD metodom pomoću Scherrer jednadžbe ili pomoću TEM slika. Za litij-ionske baterije poznato je smanjenje veličine kristalita smanjuje put difuzije litijevih iona i tako povećava učinkovitost baterije. Smanjenje veličine kristalita postiže se

smanjenjem temperature reakcije i reakcijskog vremena. Visoke temperature i dugo reakcijsko vrijeme pogoduju sinteriranju silicijskih kristalita [128]. Xing i suradnici dobili su manje kristalite (19.9 nm) koristeći visoko porozni SiO₂ kao polazni reaktant [129].

2.5. Metode karakterizacije anodnih materijala

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

2.5.1. Morfološka i strukturna karakterizacija

2.5.1.1.

Elektronska mikroskopija

Nanomaterijali mogu imati razne veličine i oblike koje određujemo morfološkom analizom. U tu svrhu koristi se elektronska mikroskopija. Elektronska mikroskopija omogućuje vizualizaciju nanomaterijala. Prema kvantnoj mehanici, elektroni pokazuju dualnu prirodu čestice i vala. Stoga ako koristimo elektronsku zraku koja akcelerira pri visokom naponu, elektronska zraka imati će manju valnu duljinu. Na ovome principu zasniva se elektronska mikroskopija. Najčešće korišteni su transmisijski elektronski mikroskop (TEM) i pretražni elektronski mikroskop (SEM). Osnovna razlika među njima je u principu rada gdje u TEM-u sliku stvaraju primarni elektroni koji prolaze kroz uzorak, dok kod SEM-a sliku stvaraju sekundarni elektroni male energije nastali na površini uzorka [130]. Pri ispitivanju anodnih materijala veličina čestica i homogenost je veoma važna. Kritična veličina čestica Si koje se koriste u pripravi anodnih materijala određena je TEM mikroskopom na <150 nm kako bi se smanjio utjecaj promjene volumena tijekom litijacije [98]. Osim veličine, može se računati raspodjela veličine čestica koja nam daje podatak o homogenosti površine. Homogena raspodjela čestica pozitivno utječe na ionsku i električnu vodljivost elektrode [131]. Ukoliko je difuzija Li⁺ iona nejednolika dolazi do nehomogene litijacije i promjene volumena koja još više razara strukturu [132].

2.5.1.2.

Spektroskopske metode

Strukturna karakterizacija daje informacije o morfologiji i broju različitih faza, kemijskoj kompoziciji i kristalografskim defektima. Spektroskopske tehnike baziraju se na interferenciji elektromagnetskog zračenja i tvari na temelju čega omogućuju pouzdanu i brzu identifikaciju i karakterizaciju tvari kako u kvalitativne tako i kvantitativne svrhe analize. Spektroskopska istraživanja prijelaza među raznim rotacijskim i vibracijskim nivoima pokrivaju vrlo široko spektralno područje od vidljivog do dalekog infracrvenog i mikrovalnog područja frekvencija, tj. valne duljine elektromagnetskog zračenja od 400 nm do nekoliko centimetara. Ramanovo raspršenje je vibracijska spektroskopska tehnika koja omogućava identifikaciju supstancija detekcijom neelastičnog raspršenja svjetla na molekuli pobuđenoj laserskom zrakom. Pomak u energiji opaža se spektrometrom i daje informaciju o fononskim modovima u sustavu. *In situ* Ramanova spektroskopija je direktna metoda za vremensko praćenje elektrokemijske reakcije. Može se pratiti pojava novih vrpci, pomak ili vibracija postojećih vrpci te promjene intenziteta vrpci. *In situ* RS koristi se za praćenje strukturnih promjena na razini kemijskih veza u elektrodnim materijalima za Li-ion članke tijekom litijacije i delitijacije. U literaturi je poznato i praćenje kinetike ugradnje i ekstrakcije litija, kao i promjene koje se odvijaju na granici faza elektroda/elektrolit i stvaranje SEI sloja [133–135].

Infracrvena spektroskopija pruža sličnu, no komplementarnu informaciju. FTIR je spektroskopska metoda za identifikaciju tvari koja se temelji na međudjelovanju infracrvenog zračenja i molekula koje apsorbiraju infracrveno elektromagnetsko zračenje određenih valnih duljina, a odgovaraju vibracijskim energijama kemijskih veza karakterističnih za tu vrstu veze i skupinu koja vibrira [136, 137]. Osim strukture i morfologije, važna je i električna vodljivost uzoraka. Metodom UV-VIS spektroskopije mogu se dobiti difuzijski reflektancijski spektri, koji nam daju informaciju o energetsom procjepu. Energetski procjep (eng. *band gap*) važno je svojstvo poluvodiča koje nam govori o razlici između valentne i vodljive vrpce i povezana je s električnom vodljivošću materijala. Vrijednost energetske procjepa moguće je odrediti iz reflektancijskog spektra Kubelka-Munk funkcijom [138] gdje je vertikalna os $F(R_\infty)hv$, a $F(R_\infty)$ je proporcionalna apsorpcijskom koeficijentu i izračunat prema jednadžbi (2):

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

R je reflektancija pri danoj valnoj duljini. Koristeći izračunate vrijednosti ekstrapolacijom ovisnosti $F(R_\infty) hv^2$ o hv , dobije se vrijednost energetskog procjepa. U pravilu je poznato da se energetski procjep povećava smanjenjem veličine čestica zbog efekta elektronskog zatočenja na nano-skali [139].

2.5.1.3. Rendgenska difrakcija

Rendgenska difrakcija (eng. X-ray diffraction, XRD) je također jedna od tehnika za detekciju strukturnih promjena elektrodnih materijala. Općenito, difrakcija na polikristalnom materijalu (PXRD) je metoda koja se temelji na difrakciji rendgenskog zračenja za strukturnu karakterizaciju materijala. Analiza difraktograma praha rezultira kvantitativnim i kvalitativnim informacijama o materijalu. Usporedbom difrakcijskih maksimuma s karticama iz baze podataka poput PDF (engl. *Powder Diffraction File*) moguće je odrediti fazni sastav uzorka budući da svaki materijal posjeduje jedinstven difraktogram. Ako se uzorak sastoji od više različitih faza, moguće je odrediti kvantitativni udio pojedine faze metodom poput Rietveldovog utočnjavanja [140]. Iz difraktograma praha se također može dobiti informacija o prosječnoj veličini kristalita. Zbog svoje jednostavnosti, najčešće korištena metoda za računanje veličine kristalita temelji se na Scherrerovoj jednadžbi (1) [141]:

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta} \quad (1)$$

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

2.5.1.4. Određivanje specifične površine

Svojstva poroznih materijala mogu se odrediti porozimetrijom. U procesu fizisorpcije pri niskim tlakovima odvija se kapilarna kondenzacija molekula dušika na površinu uzorka van der Waals-ovim silama, a kao rezultat dobivamo adsorpcijske izoterme [142]. Brunauer, Emmet i

Teller (BET), 1938. iznijeli su teoriju višeslojne adsorpcije pomoću koje se može izračunati specifična površina uzorka [143]. Za izračunavanje distribucije i veličine pora koristi se model Barrett, Joyner i Halenda (BJH) koji modelira adsorpcijsku izotermu [144]. Cook i suradnici [145] pokazali su da mikrostrukturni parametri utječu na mehanizam litijacije silicija, pa je tako uzorak manjih pora rezultirao većim kapacitetom i stabilnošću. U pravilu, materijali manjih pora, visoke poroznosti i specifične površine pokazuju bolje kapacitete. Međutim, pokazano je da visoka specifična površina i nije pogodna za anodni materijal jer većom izloženošću elektrolitu dolazi do stvaranja veće količine SEI sloja, što smanjuje broj ciklusa članka. Stoga je potreba optimizacija ovih uvjeta.

2.5.2. Elektrokemijska karakterizacija

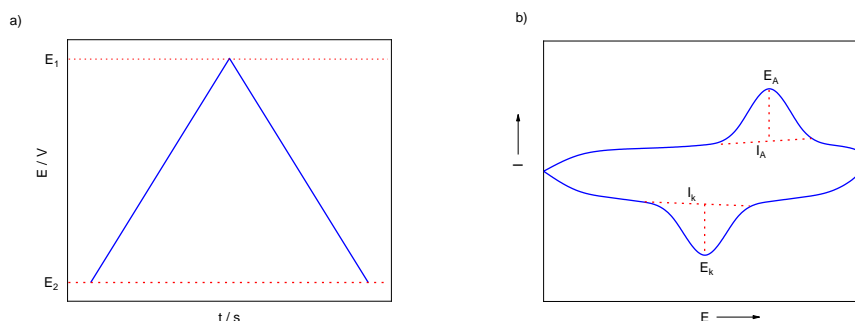
Elektrokemijska karakterizacija omogućuje proučavanje elektrokemijskog ponašanja materijala, a može se odvijati u dvo- ili tro-elektrodnom sustavu. Svaki elektrokemijski članak sastoji se od radne (eng. *working*, WE) i protu-elektrode (eng. *count*, CE). Potencijal radne elektrode osjetljiv je na koncentraciju analita. Protu-elektroda služi za zatvaranje strujnog kruga. Često je neophodno da potencijal radne elektrode bude kontroliran, tada se u sustav uvodi treća, referentna (REF) elektroda koja ima konstantan i neovisan potencijal. Tada je potencijal radne elektrode mjereno prema referentnoj elektrodi, a neovisan je o protu-elektrodi. U galvanskim člancima dolazi do promjene kemijske u električnu energiju. Signal pobude jest upravo razlika potencijala između anode i katode koja je rezultat termodinamike. Promjenom potencijala dolazi do odmak od ravnotežnog stanja što rezultira prolaskom struje kroz sustav. Elektrokemijska karakterizacija važna je u proučavanju nanomaterijala jer smanjenje veličine čestica na nanorazinu dovodi do promjene u termodinamici reakcija kao npr. poboljšanje ionske izmjene zbog smanjenja puta difuzije ali i povećanja elektronske vodljivosti [146].

2.5.2.1.

Ciklička voltametrija

Ciklička voltametrija (CV) je brza elektroanalitička tehnika i jedna od najčešće korištenih elektrokemijskih metoda. Koristi se u svrhu proučavanja fizikalno-kemijskih procesa povezanih s prijenosom elektrona na granici faza elektroda/elektrolit. Princip rada sastoji se od primjene vremenski promjenjivog potencijala na radnu elektrodu (slika 11a), a signal odziva je

struja. Strujni odziv ovisi o kinetici i mehanizmu elektrodnih procesa. Grafički prikaz naziva se ciklički voltamogram koji prikazuje ovisnost struje o potencijalu kao što je prikazano na slici 11b [147].



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

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

- i) Granice i smjer promjene potencijala, E_p i E_k
- ii) Brzina promjene potencijala, v

Brzina promjene potencijala, v [$V s^{-1}$] jedan je od važnih parametara za karakterizaciju ispitivanog sustava, a definira se kao nagib linearne promjene potencijala s vremenom. Ukoliko strujni vrh raste porastom brzine promjene potencijala tada sustav pokazuje pseudokapacitivno ponašanje. Povećanjem brzine promjene potencijala dolazi do povećanja broja redoks reakcija i izostanak pikova nekih elektroaktivnih vrsta koje imaju sporu kinetiku [146]. Ovisnost strujnog odziva i brzine promjene potencijala dana je Randles-Sevcikovom jednačbom (3):

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

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

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

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

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

Osim reverzibilnosti iz cikličkog voltamograma može se odrediti i kapacitivno ponašanje što je u sustavu galvanskog članka vrlo važno. Specifični kapacitet može se izračunati integrirajući površinu unutar cikličkog voltamograma iz jednadžbe (5):

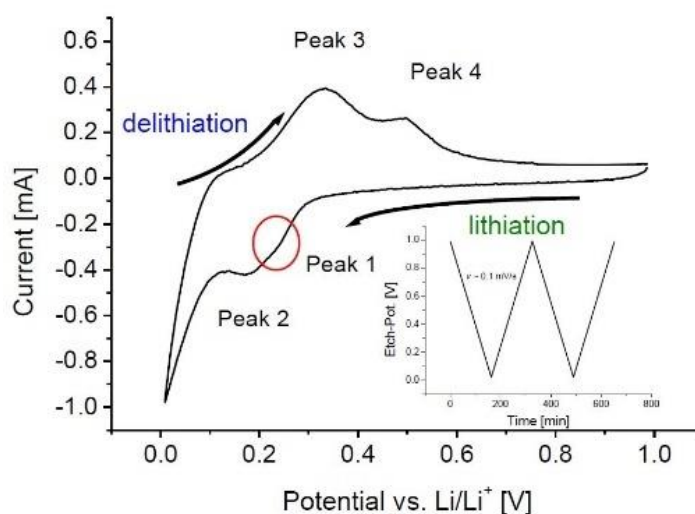
$$C_s = \frac{\int IdV}{vm\Delta V} \quad (5)$$

Gdje je ΔV razlika potencijala (V), m je masa elektroaktivnog materijala (g), v je brzina promjene potencijala (mV s^{-1}), a $\int IdV$ je površina [146, 148]. Ostale informacije koje se dobivaju iz cikličkog voltamograma mogu se uočiti mijenjanjem brzine promjene potencijala. Tako iz položaja strujnog vrha i veličina struja možemo dobiti informacije o morfologiji [149]. U slučaju porozne ili nehomogene strukture, reakcije se ne mogu odvijati istim brzinama. Položaj vrhova daje nam informacije o kinetici sustava. Ako se promjenom brzine potencijala uoči pomak strujnih vrhova znači da je kinetika prijenosa elektrona spora.

2.5.2.2.

CV u karakterizaciji anodnih materijala

Elektrokemijska karakterizacija litijevih galvanskih članaka sastoji se od praćenja litijacije i delitijacije elektrodnih materijala, odnosno punjenja i pražnjenja elektroda. Dobiveni strujni vrhovi predstavljaju moguće fazne transformacije, redoks reakcije među elektrodama ili, u slučaju silicijevih anoda, formiranje legura. Tipičan voltamogram prikazan je na slici 12. Sastoji se od 4 strujna vrha, od kojih dva prikazuju litijaciju, a dva delitijaciju.



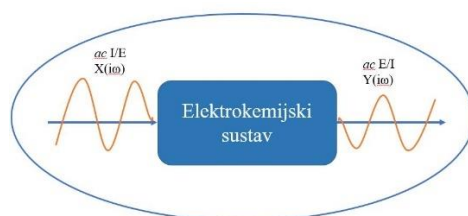
Slika 12. Tipičan ciklički voltamogram za Si nanožice [150]

Najviši stupanj litijacije silicija pri sobnoj temperaturi je $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$. Delitijacija te faze rezultira dvo-faznom prijelazu u kojemu se formira amorfni silicij. Brzina promjene potencijala igra važnu ulogu. Naime, interkalacija Li^+ iona potpuno je reverzibilan proces u dva koraka [151]. Brzina promjene potencijala treba biti mala kako bi se omogućilo uspostavljanje ravnoteže među aktivnim vrstama. Povećanje brzine uzrokovalo bi povećanje struje uzrokovano nabijanjem elektrokemijskog dvosloja istovremeno onemogućujući identifikaciju faznih prijelaza. Prvi vrh litijacije predstavlja djelomičnu litijaciju koja vodi prema leguri amornog $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$. Daljnja litijacija, odnosno pomicanje prema reduktivnijim potencijalima, vodi ka potpunoj litijaciji $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$, koje odgovara vrhu 2, iako ta faza nije još u potpunosti dokazana [152, 153]. Široka strujna vrpca koja se prisutna na oko 1,5 V (vs. Li^+/Li) odgovara formiranju SEI sloja i popratnih reakcija, a najčešće je prisutna u prvom ciklusu [154]. Međutim, za detaljno proučavanje mehanizma legiranja potrebno je kombinirati više metoda kao što su galvanostatska i potenciostatska mjerenja te elektrokemijska impedancijska spektroskopija.

2.5.2.3.

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

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







Slika 13. Shematski prikaz mjerenja EIS

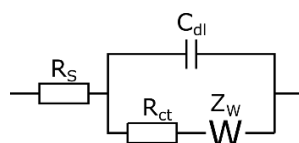
Koristi se nisko-amplitudni sinusni pobudni strujni ili potencijalni signal kako bi se osigurao mali pomak od ravnotežnog stanja, a prati odzivni sinusni signal koji mora biti linearan. Također je važno da je sustav stabilan, tj. da se uklanjanjem stimulansa sustav vraća u prvotno stanje [155, 156]. Omjer ac pobudnih signala manifestiraju se kao impedancija, a prikazuje se u obliku kompleksne veličine. Kada je potenciostatska ili galvanostatska pobuda primijenjena u rasponu frekvencija, kao rezultat dobivamo impedancijske spektre, tj. prikaz promjene električnih karakteristika sustava s promjenom frekvencije. Impedancijski spektri prikazuju se u kompleksnoj impedancijskoj ravnini, tzv. Nyquist prikazu koji se sastoji od realne i imaginarne komponente. Drugi prikaz impedancijskog spektra je tzv. Bode prikaz koji pokazuje ovisnost logaritma $|Z|$ i faznog kuta, ϕ , o logaritmu frekvencije. Za analizu neophodno je koristiti modele koji aproksimiraju ponašanje mjerenih sustava kako bismo dobili procjenu pojedinih parametara. Modeliranje se odvija putem električnih ekvivalentnih krugova (EEC) koji podrazumijeva kombinaciju električnih elemenata koji aproksimiraju svojstva ispitivanog sustava. U slučaju elektrokemijskih članaka, zbog prisustva elektroda, elektrolita i više međufaza, ukupna impedancija ima više doprinosa [157]. Od jednostavnih električnih elemenata najčešće se koriste otpornik, kondenzator i zavojnica a u našem slučaju i konstantni

fazni element (CPE). Ovi električni elementi i njihove pripadajuće impedancije prikazane su u tablici 6.

Tablica 6. Električni elementi i pripadajuće impedancije

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

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



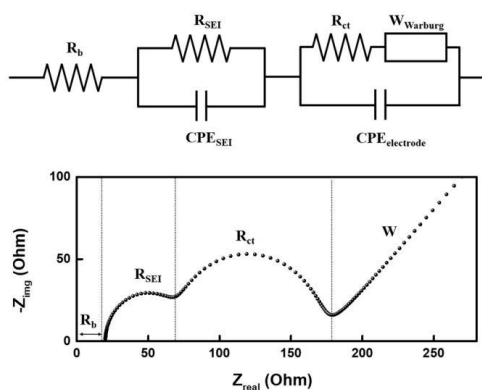
Gdje je R_s otpor elektrolita ili omski otpor, R_{ct} je otpor prijenosu naboja (eng. *charge transfer*), C je kapacitet dvosloja na granici faza, a Z_w je Warburg impedancija [157]. Warburg impedancija povezana je s prijenosom mase difuzijom a definirana je jednadžbom (6) :

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

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

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

EIS je elektroanalitička tehnika koja nam daje informaciju o kinetici elektroda Li-ion članaka. Posebno je zanimljiva jer nam opisuje pojedini proces tijekom elektrokemijske reakcije ukoliko je uzeta u obzir vremenska konstanta. Stoga, se iz EIS podataka mogu dobiti fizikalne i kemijske značajke [159]. Prilikom stvaranja legure Li_xSi_y dolazi do više polarizacija. Li^+ ioni iz elektrolita dolaze do površine silicija koja ima inicijalni SEI stvarajući ohmsku polarizaciju, odnosno otpor elektrolita R_s . Zatim ulaze u SEI sloj difundirajući do silicija što rezultira aktivacijskim polarizacijama pojedinog koraka (R_{SEI} , R_{CT}). Nakon legiranja, litijevi ioni dalje difundiraju kroz silicij pokretani koncentracijskim gradijentom, što uzrokuje koncentracijsku polarizaciju. Svaki od navedenih procesa zabilježen je EIS tehnikom [157, 159–162]. Tipičan Nyquist prikaz za Li-ionski članak sastoji se najjednostavnije od dva polukruga i jedne linearne difuzije pod kutem od 45° kao što je prikazano na slici 14.



Slika 14. a) Ekvivalentni električni krug i b) Nyquist-ov prikaz za Li-ion galvanse članke (preuzeto iz [163])

U interpretaciji spektra na slici 14b, R_b sastoji se uglavnom od otpora elektrolita i otpora separatora i njegova se vrijednost ne mijenja značajno s stanjem napunjenosti (eng. *state of charge*, SOC). Međutim, do promjene dolazi uzastopnim punjenjem i pražnjenjem zbog potrošnje elektrolita i stvaranjem mikropukotina na površini elektrode. Stoga se vrijednost R_b uzima kao indikator SOH (eng. *state of health*) galvanškog članka. Nadalje, prvi polukrug dolazi od impedancije inicijalnog SEI sloja koji je nastao na međufazi elektroda/elektrolit. Praćenjem vrijednosti R_{SEI} možemo dobiti informacije o stvaranju organskog sloja i definirati karakteristike SEI sloja. Sljedeći polukrug povezan je s otporom prijenosu naboja, R_{CT} koji je pokazatelj kinetike elektrokemijske reakcije. Također daje informaciju o promjenama u morfologiji i na površini elektrode, faznim prijelazima i vodljivosti. Istraživanja pokazuju da

R_{CT} ovisi o promjeni temperature, i to obrnuto proporcionalno. Također je pokazano da otpor prijenosu naboja ponajviše utječe na ukupnu impedanciju sustava. R_{CT} vrijednost ovisi i o debljini elektrode. Stoga, u slučaju debljih elektroda smanjuje se utjecaj otpora prijenosu naboja, dok raste otpor povezan s difuzijom litijevih iona. Ovaj parametar je je ključan ne samo u razumijevanju reakcijskog mehanizma, nego i u optimizaciji i dizajnu elektroda. Linija nakon dvaju polukrugova predstavlja Warburg impedanciju direktno povezanu s difuzijom litijevih iona u elektrodnom materijalu i daje informaciju o difuzijskom koeficijentu. Kalkulacija difuzijskog koeficijenta (D_{Li^+}) predložena je u radu Ho et al. jednadžbom (7)[164].

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

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

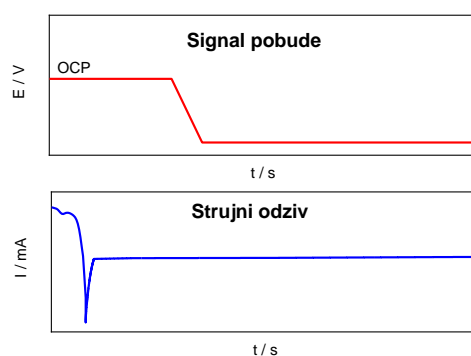
Dobiveni rezultati uvelike ovise o načinu mjerenja. Impedancijski spektri najčešće su dobiveni metodom potenciostatske elektrokemijske impedancijske spektroskopije (PEIS) gdje se mjerenje odvija na fiksnom potencijalu nakon postizanja stacionarnog stanja. Međutim, prilikom galvanostatske litijacije i delitijacije dolazi do značajnih promjena na granici faza elektroda/elektrolit. Iz tog razloga, PEIS nije u mogućnosti opisivati SOC jer reakcija na elektrodama ne ovise samo o potencijalu nego i o stopi litijacije odnosno delitijacije. Stoga je pravilnije snimati *in-situ* mjerenja primjenjujući strujni sinusoidalni signal jer omogućuje veću kontrolu sustava. Galvanostatska elektrokemijska impedancijska spektroskopija (GEIS) uspješno opisuje kinetičke parametre Li galvanskih članaka.

2.5.2.5.

Kronoamperometrija

Kronoamperometrija je elektrokemijska metoda u kojoj se radna elektroda polarizira na konstantan potencijal, a strujni odziv prati se kao funkcija vremena. Ovisno o razlici potencijala na koji se polarizira, strujni odziv može biti velik, ali eksponencijalno opada tijekom vremena. Kronoamperometrija se koristi kako bi se karakterizirala elektroda na potencijalu koji je ključan

u elektrokemijskoj reakciji. Prije polarizacije, koncentracija analita na elektrodi i u unutar materijala je stalna, a potencijal odgovara OCP-u. Polarizacijom dolazi do redukcije koncentracije analita na površini, što rezultira rezultira koncentracijskim gradijentom između površine i materijala [146, 166]. Grafički prikaz pobude i odziva prikazan je na slici 15.

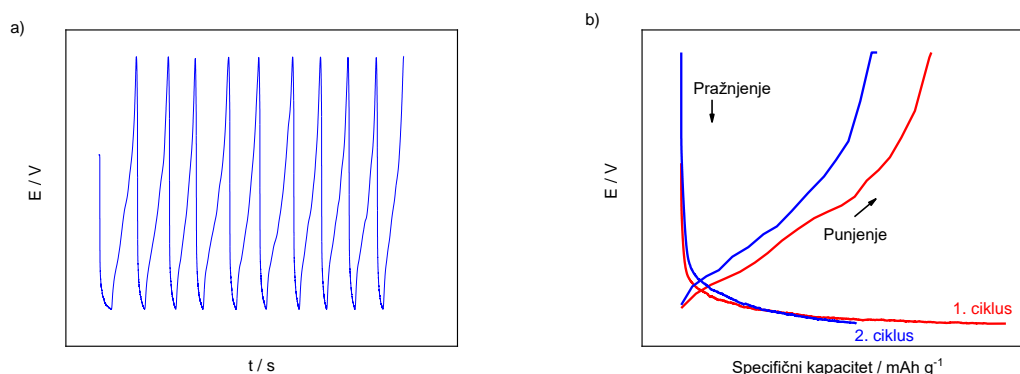


Slika 15. Signal pobude i odziva u kronoamperometrijskim mjerenjima

2.5.2.6.

Galvanostatsko pražnjenje i punjenje

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



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

2.5.3. Mjerenje električne provodnosti

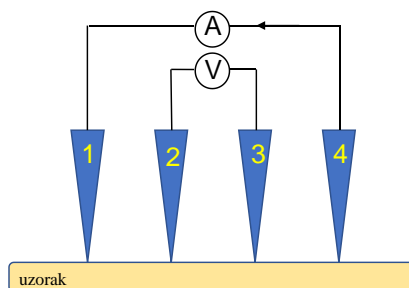
Sposobnost materijala da provodi električnu struju naziva se električna provodnost, σ , recipročna je vrijednosti električne otpornosti. Mjerenje se izvodi pomoću ohmmetra, povezanim s uzorkom na dva mjesta. Ukoliko je uzorak nehomogen, preferira se metoda preko četiri točke (eng. *four point probe*,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

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

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

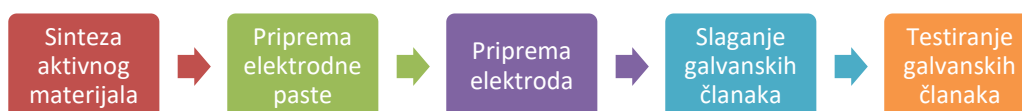
$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (9)$$

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



Slika 17. Shematski prikaz sonde za mjerenje vodljivosti metodom FPP

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO



3.1. Sinteza aktivnog materijala

3.1.1. Popis kemikalija korištenih za sintezu

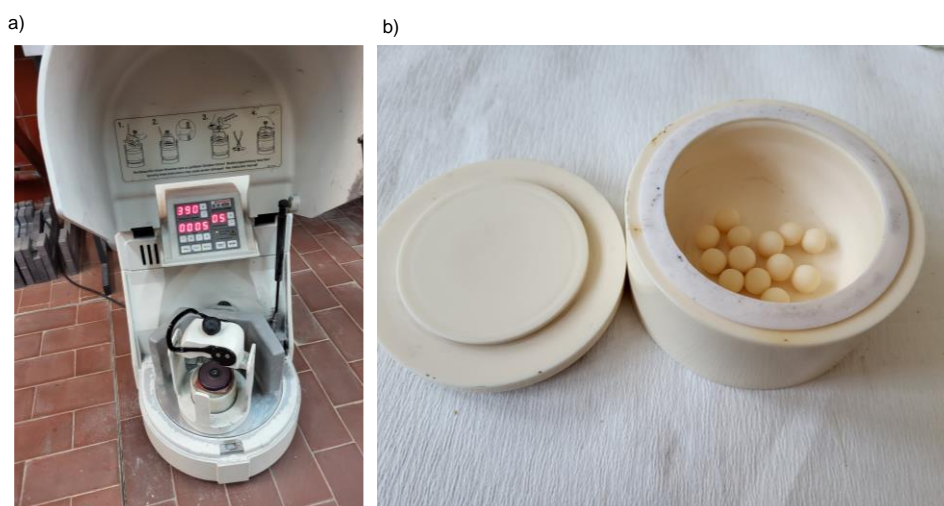
Kemikalije korištene za sintezu aktivnog materijala dane su u tablici 7 i sve korištene kemikalije su analitičke čistoće. U svim eksperimentima korištena je MQ H₂O.

Tablica 7. Popis kemikalija za sintezu aktivnog materijala

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

3.1.2. Mehanokemijska sinteza

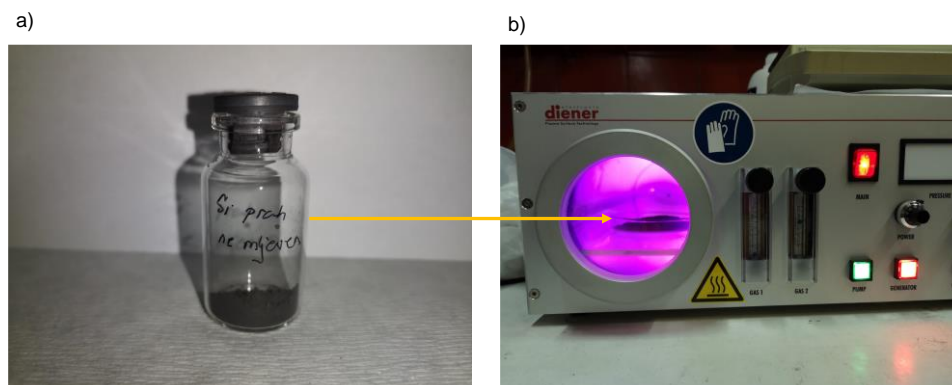
Uzorak komercijalnog Si praha dobiven je rezanjem oblandi (eng. *wafers*) u poluvodičkoj industriji, gdje je prah Si ostao kao otpadni materijal. Korišten je kao polazni materijal i nazvan S1. Uzorak S2 pripremljen je kugličnim mljevenjem uzorka S1 u svrhu dobivanja nanočestica. Sinteza u krutom stanju provodila na zraku koristeći metodu visokoenergetskog kugličnog mljevenja na uređaju Fritsch „Pulverisette 6“ prikazanom na slici 18a. Uzorak se usitnjavao u posudi napravljenoj od korunda (Al_2O_3) s kuglicama istog sastava kao što je prikazano na slici 18b. Brzina rotacije iznosila je 400 rpm. Omjer uzorka prema kuglicama iznosio je 1:10, pri čemu je masa jedne kuglice iznosila $\approx 1,16$ g. Mljevenje se odvijalo tijekom 30 minuta.



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

3.1.3. Metal-potpomognuto kemijsko jetkanje

Uzorak poroznih Si nanožica, S3, sintetiziran je metodom metal-potpomognutog kemijskog jetkanja (MACE). Metoda je prilagođena prema radu Zhang et. al [167] koristeći uzorak S1 kao polazni materijal. Uzorak silicijeva praha, S1 najprije smo detaljno očistili koristeći plazma čistač Diener Zepto u struji kisika tijekom 5 minuta. Čišćenje uzorka prikazano je na slici 19b.



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

Čestice sastavljene od poroznih Si nanožica pripremljeni su metodom „two-step“ MACE, gdje se kao izvor metalnih čestica koristi otopina koja sadrži fluorovodičnu kiselinu i srebrov nitrat. 1 g uzorka S1 dispergirani je u otopini koja je sastojala od 75 mL H₂O, 25 mL (5 M) HF i 0,344 g AgNO₃. Čestice uzorka S1 urone se u otopinu u trajanju od 5 minuta. Tijekom procesa može se vidjeti stvaranje čestica Ag na površini silicija. Nakon procesa čestice su prekrivene slojem srebra. Daljnje jetkanje odvija se u otopini HF / H₂O₂ gdje Ag⁺ ioni prodiru u čestice Si tvoreći dendrite, tj. poroznu strukturu. Proces jetkanja prikazan je na slici 20a. Otopina za jetkanje sastojala se od 5M HF i 0,3 M H₂O₂ na sobnoj temperaturi. Jetkanje se odvijalo u ultrazvučnoj kupelji tijekom 8 minuta. Proces jetkanja zaustavlja se dodavanjem veće količine H₂O. Uzorak je filtriran kroz mikroporozni filter papir i ispran nekoliko puta. Zaostali Ag⁺ uklonio se otopinom NH₄OH:H₂O₂ u volumnom omjeru 3:1. Burnom reakcijom otopljeni su ioni Ag⁺, a na površini ostaje šuma nanožica silicija. Dobiveni uzorak S3 nekoliko je puta ispran H₂O te je potom osušen.



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

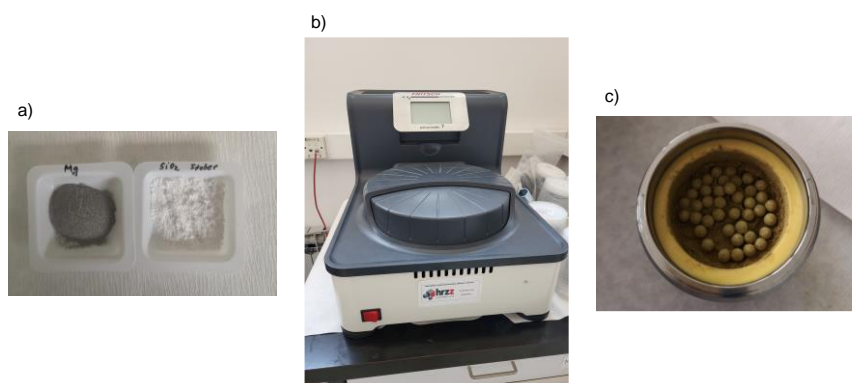
3.1.4. Termička redukcija magnezijem

3.1.4.1. Sinteza čestica SiO_2

Čestice silicijeva dioksida (SiO_2) koriste se kao prekursor u sintezi poroznog silicija. Pažljivom sintezom SiO_2 čestica možemo kontrolirati svojstva i morfologiju konačnog produkta. U sintezi SiO_2 čestica koristili smo modificiranu Stöber metodu [168]. Otopina A sastojala se od 50 mL H_2O , 18 mL NH_4OH i 32 mL EtOH. Otopina B dobivena je miješanjem 9 mL TEOS i 30 mL EtOH. Naposljetku, miješanjem otopine A i B preko noći na 700 rpm dobivena je bijela otopina. Centrifugiranjem je odijeljen produkt koji je ispran 4 puta etanolom i osušen.

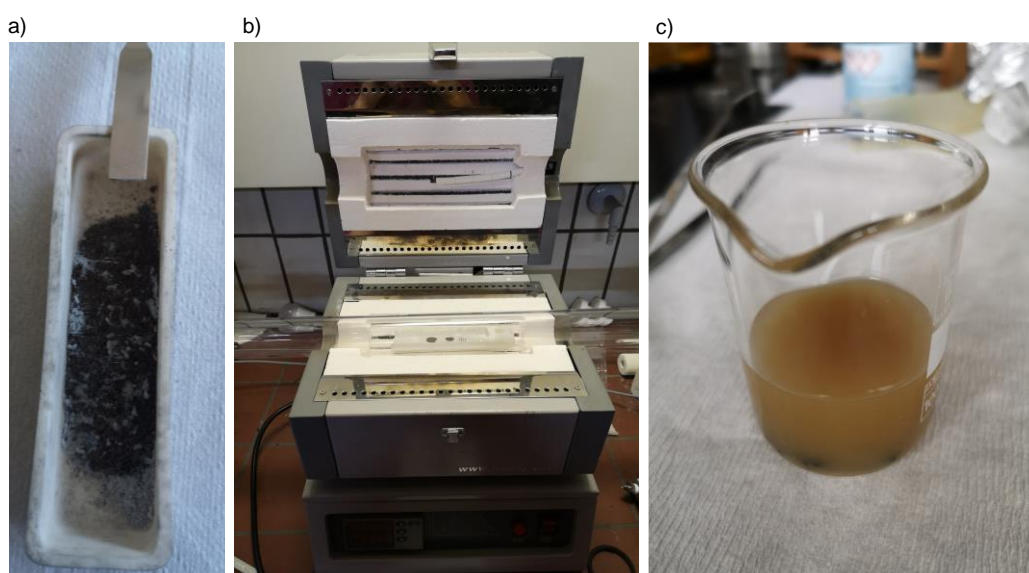
3.1.4.2. Termička redukcija magnezijem

Prethodno dobivene čestice silicijeva dioksida (SiO_2) koriste se kao polazni materijal. Čestice SiO_2 najprije se miješaju mehaničkim mljevenjem s prahom magnezija u omjeru 1:1 u struji zraka koristeći planetarni mlin Fritsch „Pulverisette 7 premium line“ tijekom 5 minuta. Mljevenje je važno kako bi se uzorak dobro izmiješao te kako bi iskorištenje reakcije bilo veće.



Slika 21. a) Dobivene čestice SiO_2 i Mg u omjeru 1:1, b) planetarni mlin Fritsch „Pulverisette 7 premium line“, c) dobivena smjesa

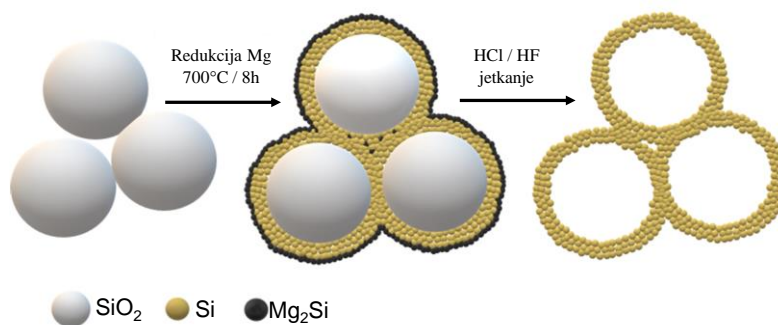
Dobivena smjesa prebačena je u posudicu napravljenu od korunda kao što je prikazano na slici 22a. Termička redukcija odvijala se u uređaju za kemijsku depoziciju parom (eng. *chemical vapour deposition*, CVD) NBD-O1200 koji ima ugrađen kontroler temperature do $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Prije zagrijavanja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



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

Nakon zagrijavanja, smjesa je ohlađena u vakuumu do sobne temperature. Dobiveni smeđi prah uronjen je u 4M otopinu HCl i ostavljeno preko noći kako bi se uklonili nusprodukti u obliku

MgO i Mg_2Si kako je prikazano na slici 22c. Dolazi do procesa stvaranja mjehurića vodika pa dolazi do pucketanja. Dobiven je žuti prah koji je centrifugiran i ispran tri puta s H_2O i tri puta s EtOH. Osušeni žuti prah potopljen je u 6 %-tnu otopinu HF kako bi se uklonio neizreagirani i novonastali SiO_2 . Konačno, dobivena „sačasta struktura“ (eng. *honeycomb structure*) nazvana je HCSi. Shematski prikaz reakcije prikazan je na slici 23.



Slika 23. Shematski prikaz reakcije termičke redukcije

3.1.4.3.

Depozicija srebra na uzorak HCSi

Prethodno sintetizirana HCSi struktura dodatno je dekorirana depozicijom srebra (Ag) s ciljem povećanja vodljivosti silicija. Uzorak HCSi uronjen je u 75 mL 0,1 mM vodene otopine $AgNO_3$ i NH_4OH (0,01 wt %). Smjesa je miješana tijekom 2h na sobnoj temperaturi. Nakon 2h, u smjesu je postepeno dodano 150 μL 2 %-tne otopine formaldehida i miješano dodatnih 2 h. Dobiveni uzorak sakupljen je centrifugiranjem, ispran dva puta s H_2O , te osušen. Srebrom dekorirani HCSi nanokompozit nazvan je HCSi1. Isti postupak ponovljen je još dva puta s 0,2 mM i 1 mM otopinom $AgNO_3$ s ciljem dobivanja veće količine srebra na HCSi strukturi. Uzorci su nazvani HCSi2 i HCSi10.

3.2. Priprema elektrodnog materijala

3.2.1. Popis kemikalija korištenih za pripremu elektrodnog materijala

Kemikalije korištene za pripremu elektrodnog materijala dane su u tablici 8 i sve korištene kemikalije su analitičke čistoće. U svim eksperimentima korištena je MQ H_2O .

Tablica 8. Popis kemikalija za sintezu aktivnog materijala

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

3.2.2. Priprema elektrodne paste

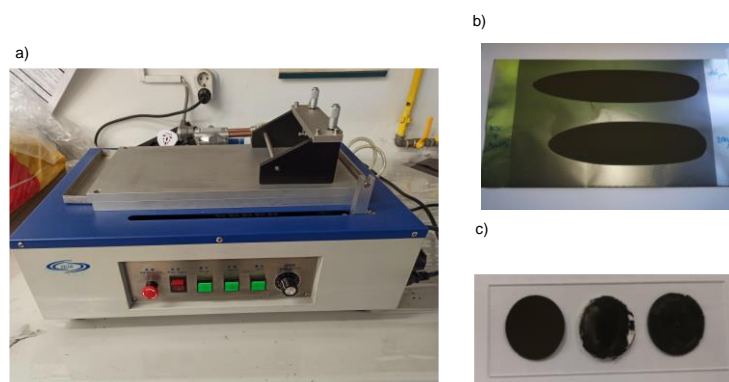
Kako bismo pripremili elektrodu, najprije je potrebno napraviti pastu. Vrlo je važno dobro homogenizirati pastu kako bi se sve komponente dobro pomiješale. Pasta se najčešće sastoji od aktivnog materijala, polimernog veziva i acetilenskog crnila (CB). Uzorci pasta s aktivnim materijalima S1, S2 i S3 pripremljeni su miješanjem aktivnog materijala, PVDF-a i CB u omjeru 60:20:20. Kao otapalo korišten je NMP. Uzorci HCSi1, HCSi2 i HCSi10. umjesto polimernog veziva PVDF i organskog otapala, koristili smo CMC pri čemu se kao otapalo koristila H₂O što je ekološki prihvatljivije rješenje. Tablica 9 prikazuje kombinacije korištene u pripremi pasta. Kod same pripreme, najprije se pomiješaju PVDF i NMP, odnosno CMC i H₂O, pri čemu se dobije gusta viskozna otopina. Posebno se pomiješa aktivni materijal i CB, te se sve zajedno sjedini. Paste smo ostavili da se miješaju na 600 rpm preko noći na sobnoj temperaturi.

Tablica 9. Komponente pripremljenih elektrodnih materijala

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

3.3. Priprema elektroda

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



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

Pripremljeni slojevi na Al foliji sušeni su u vakuum sušioniku na 60 °C tijekom 12 h. Suhi sloj rezan je cirkularno s promjerom 18 mm kao što prikazuje slika 24c. Masa elektroda je u prosjeku iznosila 15 mg, od čega je masa aktivnog materijala oko 1.5 mg.

3.4. Slaganje galvanskih članaka

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



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

U svrhu brže pripreve galvanskih članaka, u našem laboratoriju smo osmislili i napravili 2-elektrodnu ćeliju za elektrokemijska ispitivanja prikazanu na slici 26.



Slika 26. 2-elektrodna ćelija za elektrokemijska ispitivanja dizajnirana u Laboratoriju za molekulska fiziku i sinteze novih materijala, Instituta Ruđer Bošković

Nadalje dobiveni materijali HCSi1, HCSi2 i HCSi10, kao i optimizacije debljine elektroda ispitane su u *home-made* elektrokemijskoj ćeliji. *In-situ* Ramanova spektroskopija snimana je u posebno dizajniranoj 3-elektrodnoj ćeliji koja sadrži safirno staklo propusno za lasersku zraku. Ćelija je prikazana na slici 30b.

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



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

Prije same upotrebe, glovebox smo regenerirali kako bi koncentracije O_2 i H_2O bile <0.1 ppm. Regeneracija se odvijala pod utjecajem formir plina (90 % Ar i 10 % H_2) u trajanju od 12 h nakon čega su senzori bili pročišćeni. Članci se sastoje od Si bazirane anode, separatora od staklastih vlakana (eng. glass fiber, GF, El-cell, 18 x 1.55 mm) koji je natopljen elektrolitom, i Li folijom kao protu-elektrodom. Kao elektrolit korišten je komercijalno dostupan LP30 (1M $LiPF_6$ in 1:1 etilen karbonatu (EC): dimetil karbonatu (DMC)).

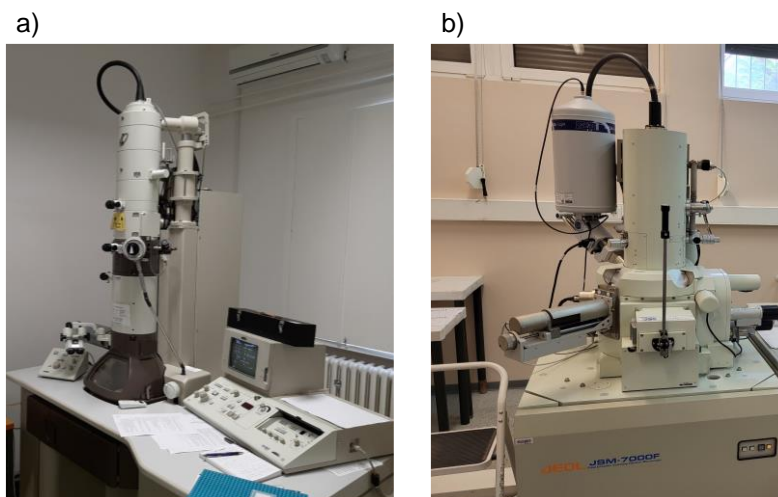
3.5. Metode karakterizacije

3.5.1. Karakterizacija aktivnog materijala

3.5.1.1. Elektronska mikroskopija

Morfologija aktivnog materijala i elektroda ispitana je pretražnom (eng. *scanning electron microscopy*, SEM) i transmisijskom (eng. *transmission electron microscopy*, TEM) elektronskom mikroskopijom. SEM mikroskopija snimana je na *Jeol JSM-7000F* pretražnom elektronskom mikroskopu s emisijom elektrona poljem kao izvorom elektrona (eng. *field emission scanning electron microscopy*, FE-SEM) prikazanom na slici 28b. TEM mikroskopija snimana je na *Jeol JEM 1010* transmisijskom elektronskom mikroskopu prikazanom na slici 28a. Uređaj je smješten na Zavodu za patologiju Medicinskog fakulteta u Zagrebu. Kao izvor

elektrona uređaj koristi termoemisiju iz volframovog filameta spojenog na maksimalni radni napon od 100 kV čime se omogućava povećanje od 600 000 puta. Za potrebe snimanja SEM analize uzorci su nanoseni na vodljivu grafitnu traku, dok su za TEM analizu uzorci dispergirani u vodi i nanoseni na bakrene mrežice. Pomoću računalnog programa ImageJ analizirana je veličina čestica.



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

3.5.1.2.

Rendgenska difrakcija

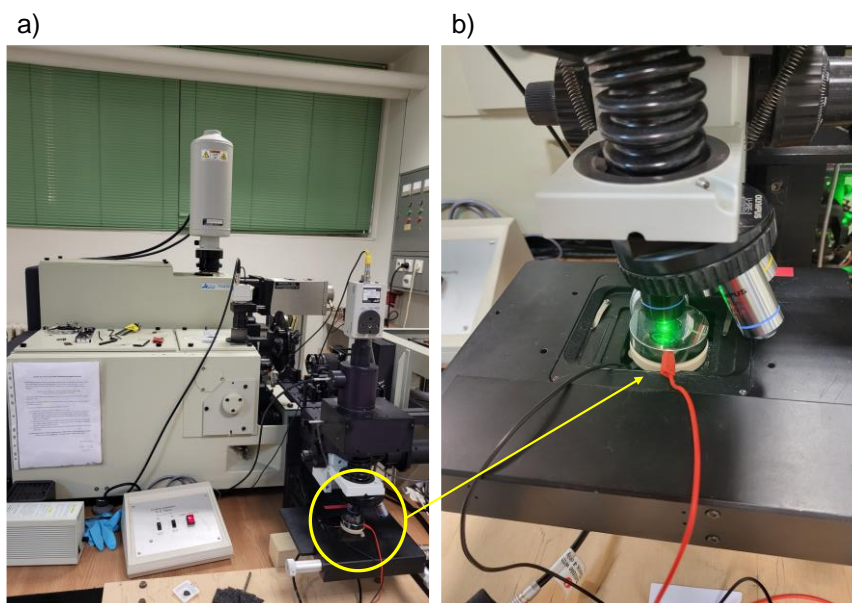
Difraktogrami aktivnih materijala prikupljani su na dva različita uređaja: *ItalStructures* APD2000 i *Panalytical Aeris*. Difraktometri su opremljeni Cu anodom. Analiza je provedena u kutnom području 2θ od 3° do 80° . Vrijeme po koraku iznosilo je 15s. Uzorci su u praškastom obliku nanoseni na Si *zero-background* nosač. U uzorcima koji su imali više kristalnih faza, provedena je kvalitativna analiza pomoću računalnog programa Match! 3 metodom Rietveld, a za prilagodbu difraktograma korišten je računalni program MAUD [138, 169]. Za izračun veličine kristalita korištena je ranije spomenuta, Scherrerova jednačba (1).



Slika 29. Difraktometar *ItalStructures* APD2000 dostupan u Zavodu za kemiju materijala na Institutu Ruđer Bošković

3.5.1.3. Spektroskopske metode

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



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

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



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

UV-Vis spektri snimani su na Shimadzu UV/VIS/NIR spektrometru, model UV-3600 u području valnih duljina 2000 do 400 nm . Iz reflektancijskog UV-Vis spektra izračunata je

vrijednost energetskog procjepa Kubelka-Munk funkcijom koja je detaljnije opisana u poglavlju (2.5.1.).



Slika. Shimadzu UV/VIS/NIR spektrometru, model UV-3600 dostupan u Zavodu za kemiju materijala na Institutu Ruđer Bošković

3.5.1.4. Određivanje specifične površine

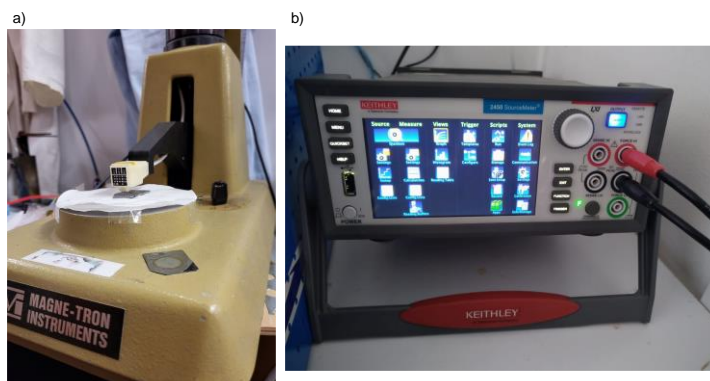
Parametri površine uzoraka određeni su metodom fizisorpcije iz adsorpcijskih izoterma. Izoterme su dobivene adsorpcijom i desorpcijom dušika na uređaju Quantachrome Autosorb iQ na 77 K. Brunauer-Emmet-Teller (BET) metoda korištena je za izračunavanje specifične aktivne površine, a za izračunavanje distribucije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



Slika. Quantachrome Autosorb uređaj za mjerenje specifične površine i poroznosti

3.5.1.5. Mjerenje električne vodljivosti

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



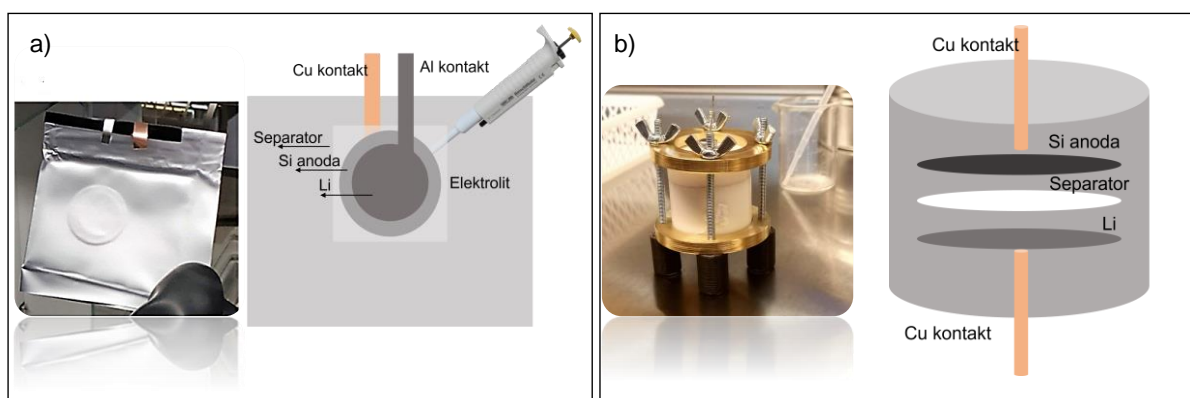
Slika 32. a) sonda za FPP, b) ohmmetar marke *Keithley*

3.5.2. Testiranje galvanskih članaka

Sva elektrokemijska mjerenja provedena su u dvo-elektrodnom elektrokemijskom članku sastavljenom od:

1. Radne silicijeve elektrode (promjera 18 mm)
2. Litijeve elektrode (promjera 16 mm)
3. Separatora od staklastih vlakana (promjera 18 mm)
4. LP30 elektrolita (sa i bez dodatka FEC)

U radu su korištene dvije vrste elektrokemijskog članka, *coffee bag*- tip članka prikazan na slici 33a i dvo-elektrodni članak vlastite izrade prikazana na slici 33b.



Slika 33. a) *Coffee bag* tip članka, b) članak vlastite izrade za elektrokemijska mjerenja

3.5.2.1.

Ciklička voltometrija

Mjerenja cikličkih voltamograma provedena su na potenciostatu ECI *Solartron* modela 1286 SI uz softversku kontrolu C_{corr} i C_{view} proizvođača *Scribner Assoc., Inc.* 2001. CV mjerenja

provedena su u području potencijala od 2,0 V do 0,05 V, brzinom promjene potencijala 0,1 ili 0,05 mV s⁻¹.

3.5.2.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Korištenjem potenciostata ECI *Solartron*, modela 1287 SI i analizatora frekvencijskog odgovora FRA *Solartron*, modela 1255 B provedena su mjerenja EIS. Softverska kontrola provedena je korištenjem Z_{plot} i Z_{view} programa proizvođača *Scribner Assoc., Inc.* 2001. Korišten je sinusni pobudni signal amplitude 10 mV (PEIS) ili sinusni strujni signal AC (GEIS). Mjerenje se odvijalo u frekvencijskom području od 10⁵ do 10⁻² Hz s 10 mjernih frekvencija po dekadi i integracijskim vremenom od 10 s.

2.5.2.2.1. Analiza impedancijskih spektara

Impedancija elektrokemijskog članka, koji se sastoji od dvije elektrode i elektrolita, jednaka je sumi otpora elektrolita između elektroda R_s i sume impedancije tih dviju elektroda, tj.

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

Najčešće se želi istraživati impedancija jedne od elektroda povezana s procesima koji se odvijaju na njenoj površini i međufazi, te unutar materijala od kojeg je ta elektroda napravljena. Tada se ova elektroda označava kao radna elektroda (WE), dok druga elektroda služi kao izvor ili akumulator elektrona i naziva se protu-elektroda (CE).

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

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

Često je za istraživanje karakteristika radne elektrode neophodno odrediti koji je dio od ukupnog potencijala elektrokemijskog članka povezan s polarizacijom radne elektrode. U tom

slučaju, u ćeliju se dodaje tzv. referentna elektroda koja ima dobro definiran potencijal. Tada imamo definiran potencijal radne elektrode prema referentnoj elektrodi i govorimo o tro-elektrodnom sustavu. U takvoj konfiguraciji referentna elektroda, ovisno o njenom položaju prema radnoj elektrodi, može utjecati na mjerenu impedanciju radne elektrode. Taj utjecaj istraživan je u mnogim radovima, npr. REF R1, R2, R3, gdje su analizirani utjecaji položaja referentne elektrode prema radnoj i protu elektrodi.

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

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

U našem sustavu galvanskog članka nismo u mogućnosti značajno povećati površinu jedne od elektroda kako bi se njena impedancija značajno smanjila te kako bi uz otpor elektrolita i separatora mjerili samo impedanciju druge elektrode.

Kod istraživanja anodnih i katodnih materijala za Li-ion galvanske članke često se kao protu-elektroda koristi litij, dok se u tro-elektrodnj kombinaciji također kao referentna elektroda koristi posebno izoliran litij. U literaturi postoji velik broj radova gdje je istraživan utjecaj položaja i oblika referentne elektrode kako bi se smanjio njen utjecaj na mjerenu impedanciju. Naime, ovisno o položaju i obliku referentne elektrode dolazi do poremećaja u homogenosti električnog polja između radne i protu-elektrode, što se onda reflektira i na mjerenu impedanciju. Nehomogenost električnog polja mijenja se toku mjerenja impedancije, budući da se nehomogenost mijenja kako se mijenja mjerna frekvencija. U takvom uvjetima teško je definirati koja je prava impedancija radne elektrode i koliko na nju utječe impedancija protu-elektrode i artefakti uzrokovani preko referentne elektrode. U literaturi postoji veliki broj radova koji pokušavaju pronaći položaj i oblik referentne elektrode kojim bi smanjili utjecaj na mjerene vrijednosti impedancije radne elektrode. REF R4,R5,R6,R7

U slučajevima kada se litij koristi kao protu-elektroda, impedancija Li elektrode povezana je s reakcijom:



Impedancija Li elektrode može se jednostavno opisati Randlesovim modelom gdje je kapacitet dvostrukog sloja C_{dl} u paraleli s otporom prijenosa naboja R_{ct} , za gore prikazanu reakciju, koji je u seriji s impedancijom koja opisuje difuziju (Warburgova impedancija Z_w). Zbog višeslojne strukture i poroznosti Li elektrode Aurbach i suradnici **REF R8, R9, R10** predlažu kompleksniji model koji uz standardni Randlesov model ima u seriji 2-5 paralelne R II C kombinacije koje povezuju s višeslojnosti.

3.5.2.3.

Potenciostatska i galvanostatska mjerenja

Potenciostatska i galvanostatska mjerenja provedena su na potenciostatu ECI *Solartron* modela 1286 SI uz softversku kontrolu C_{corr} i C_{view} proizvođača *Scribner Assoc., Inc.* 2001. Galvanostatska mjerenja rađena su strujom od +/- 100 μA i +/- 300 μA .

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Analiza uzoraka S1, S2 i S3

U ovom dijelu doktorata detaljno su karakterizirani materijali čija je sinteza opisana u poglavlju 3.1.2 i 3.1.3. Kako bi uzorak bio dobar anodni materijal mora zadovoljavati određene značajke. U tu svrhu napravljena je morfološka i strukturna analiza kako bi se optimizirao anodni materijal koji se nadalje ispituje elektrokemijski. Stoga smo uzorak S1 promatrali kao polazni materijal, S2 kao čestice dobivene mehaničkim kugličnim mljevenjem, a uzorak S3 kao nanožice dobivene kemijskim jetkanjem polaznog materijala. Rezultati ovog poglavlja objavljeni su u radu Raić i suradnici [17].

Tablica X. Uzorci korišteni za analizu u ovom dijelu doktorata

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

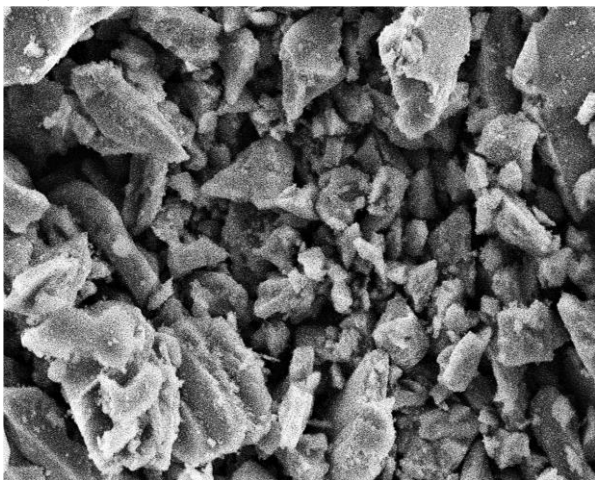
4.1.1 Morfološka analiza

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

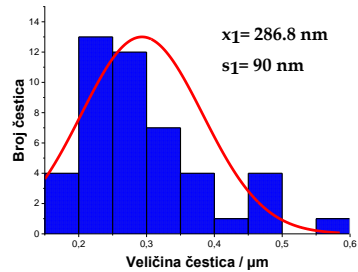
4.1.1.1. Karakterizacija SEM mikroskopijom

Slika 34 prikazuje mikrografe SEM uzoraka S1, S2 i S3 s pripadajućim distribucijama veličine čestica.

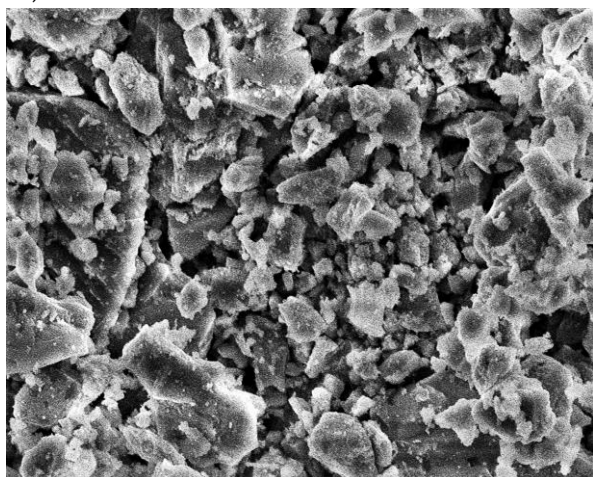
a)



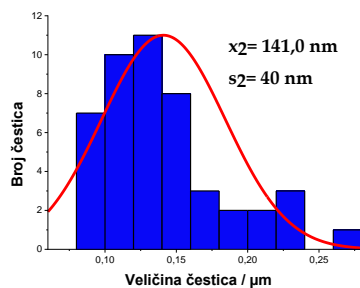
1 μm

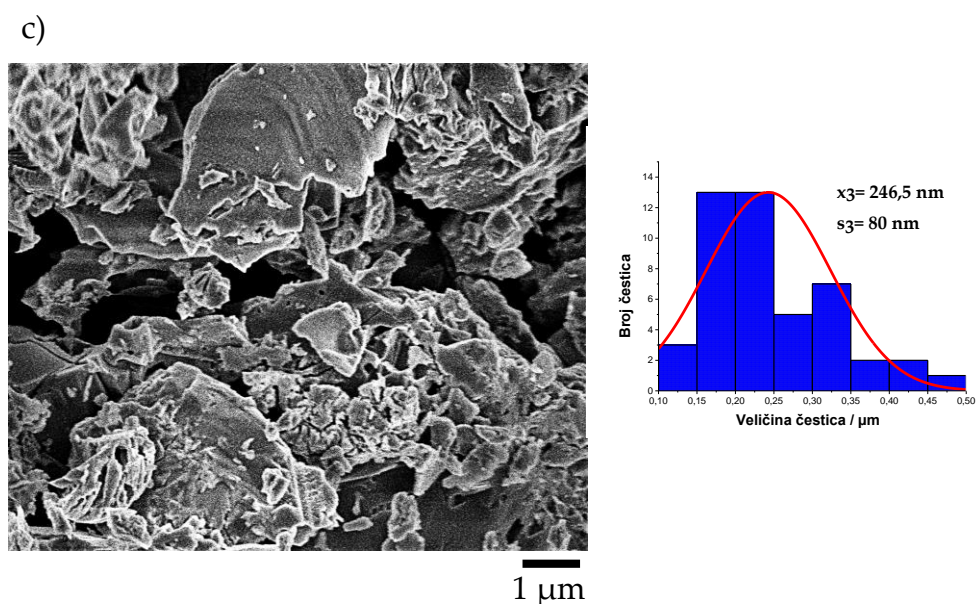


b)



1 μm





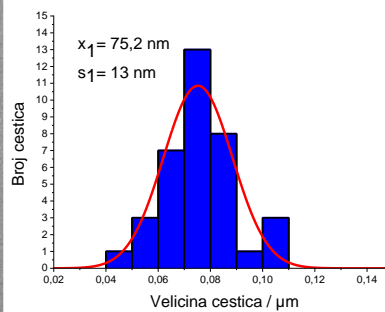
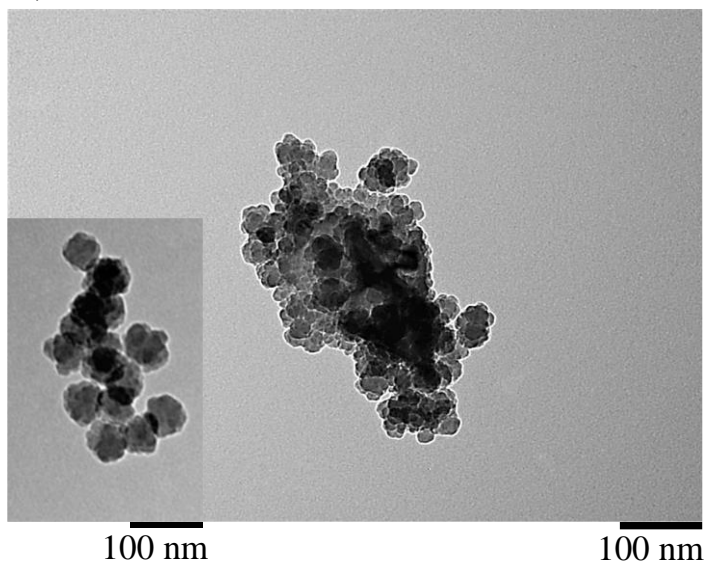
Slika 34. Mikrografije SEM uzoraka i pripadajuće distribucije veličine čestica a) uzorak S1, b) uzorak S2 i c) uzorak S3

Mikrografija SEM prikazana na slici 34a pokazuje nepravilne čestice veličine $\approx 285 \text{ nm}$. Uzorak nije homogen i sastoji se od aglomerata, stoga je veoma teško točno odrediti veličinu pojedine čestice. Mikrografija prikazana na slici 34b prikazuje manje čestice, $\approx 140 \text{ nm}$, što je i za očekivati s obzirom da je uzorak dobiven mehaničkim mljevenjem. Međutim kod uzorka S2 nailazimo na još veći broj aglomerata koji nastaju spajanjem manjih čestica u veće, stoga je i ova veličina čestica poprilično nesigurna. Naposljetku, slika 34c prikazuje mikrografiju uzorka S3. Možemo uočiti da su čestice oštrijih bridova nastale jetkanjem. Kod uzorka S3 razlučivost je loša također zbog pojave aglomerata. U svrhu bolje razlučivosti korištena je TEM mikroskopija čiji su rezultati prikazani u slijedećem poglavlju.

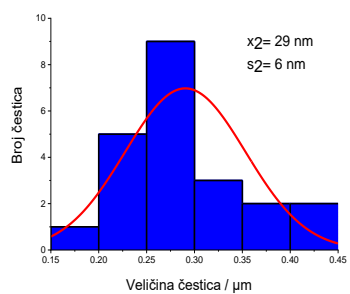
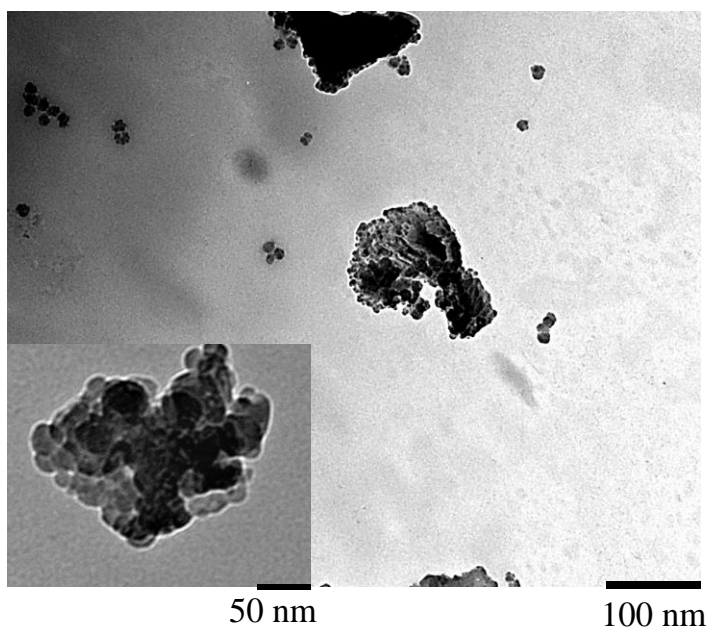
4.1.1.2. Karakterizacija TEM mikroskopijom

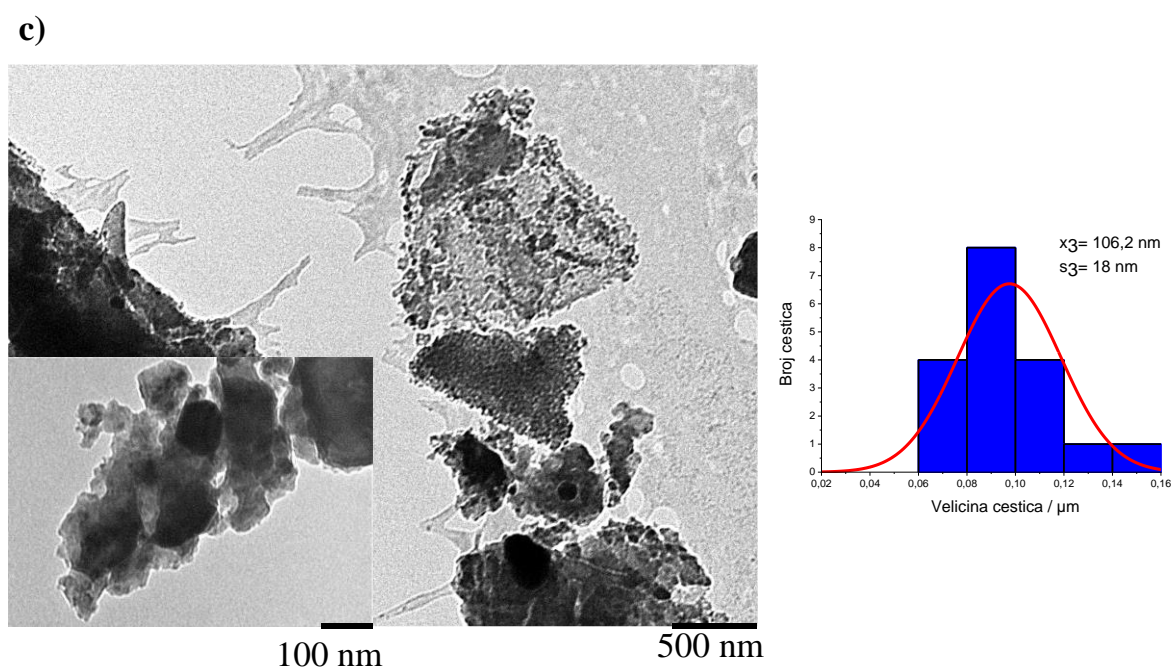
Slika 35 prikazuje mikrografe TEM uzoraka S1, S2 i S3 s pripadajućim distribucijama veličine čestica.

a)



b)





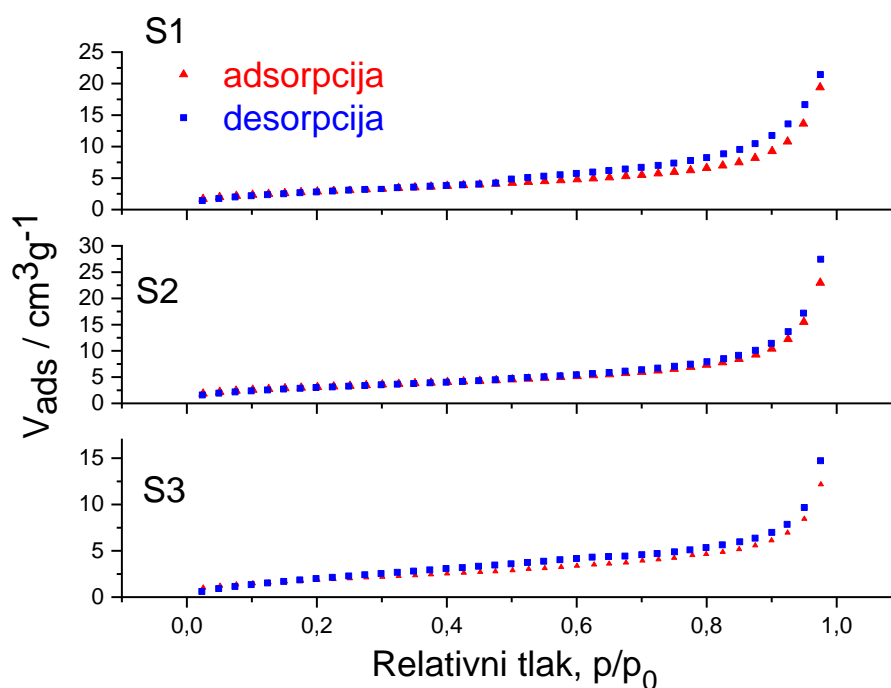
Slika 35. Mikrografije TEM uzoraka i pripadajuće distribucije veličine čestica a) uzorak S1, b) uzorak S2 i c) uzorak S3

Mikrografija TEM uzorka S1 pokazuje aglomerate koji se sastoje od manjih čestica koje nije bilo moguće razlučiti SEM mikroskopijom. Srednja vrijednost veličine manjih čestica za uzorak S1 jest 75,2 nm, sa standardnim odstupanjem $\pm 13 \text{ nm}$, dok veličina aglomerata iznosi oko $\approx 250 \text{ nm}$, približno vrijednosti koja je dobivena SEM mikroskopom. Uzorak dobiven mehaničkim mljevenjem, S2, sastoji se od malih sferičnih čestica veličine 29 nm, sa odstupanjem $\pm 6 \text{ nm}$ i većih aglomerata veličine $\approx 200 \text{ nm}$. Mikrografija TEM uzorka S3 pokazuje nepravilne čestice, s dosta praznog međučestičnog prostora, što ukazuje na poroznu prirodu uzorka. Srednja veličina manjih čestica iznosi 106.2 nm s odstupanjem $\pm 18 \text{ nm}$ i aglomerata od $\approx 500 \text{ nm}$. TEM mikroskopija nam je dala bolju razlučivost, stoga možemo zaključiti da smo SEM mikroskopijom vidjeli aglomerate manjih čestica koje smo nadalje razlučili TEM mikroskopijom.

4.1.2 Strukturna analiza

4.1.2.1. Karakterizacija uzoraka porozimetrijom

Metodom adsorpcije N_2 dobivaju se adsorpcijske izoterme iz kojih se nadalje izračunava ukupni volumen pora i specifična površina. U našim analizama, uzorci su najprije degazirani na $250^\circ C$ a komora je ispunjena dušikom kontroliranim doziranjem počevši od relativnog tlaka od $p/p_0=0.025$ na $T=77 K$, gdje je p_0 zasićeni tlak para tekućeg N_2 na $77 K$. Slika 36. prikazuje adsorpcijske izoterme uzoraka S1, S2 i S3. Izoterme uzorka S1 i S3 mogu biti karakterizirane prema H4 tipu histereze [143]. Ovakav tip histereze nalazimo u materijalima koji posjeduju ravne i uske pore, najčešće u području mikropora ($<2 nm$). Kod uzorka S1, histereza se zatvara na tlaku oko $0.47 p/p_0$ što je indikativno za takozvani efekt vlačne čvrstoće. Suprotno tomu, histereza uzorka S3 vidljiva je u području nižih tlakova što može biti rezultat ireverzibilne adsorpcije dušika u porama. Zbog prisutnosti niskotlačne histereze, za uzorak S3 nije moguće točno odrediti veličinu i volumen pora. Uzorak S2 pokazuje tip II fizisorpcijske izoterme, karakteristične za neporozne ili makroporozne materijale ($>50 nm$). Oblik ovakvih izotermi posljedica je nepravilne višeslojne adsorpcije do visokih vrijednosti p/p_0 [170], što je i u skladu s visokim stupnjem aglomeracije prikazanim na TEM mikrografijama. Razlike adsorpcijskih izotermi vjerojatno su posljedica mehanokemijskog mljevenja uzora, koje dovodi do promjena u strukturi, i to na razini mikro i mezopora [171].



Slika 36. Adsorpcijske izoterme (crveni trokutići) i desorpcijske izoterme (plavi kvadrati) uzoraka S1, S2 i S3

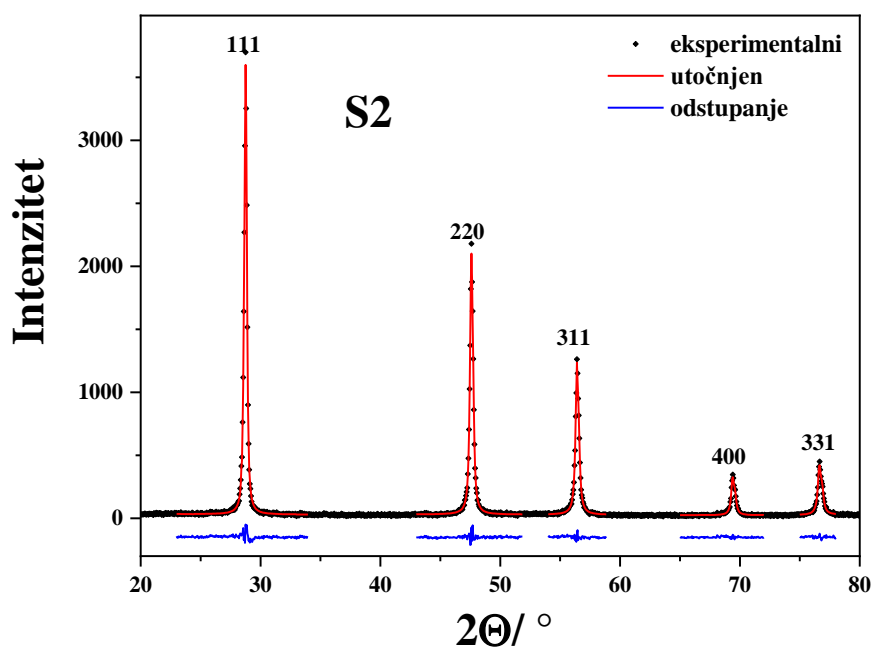
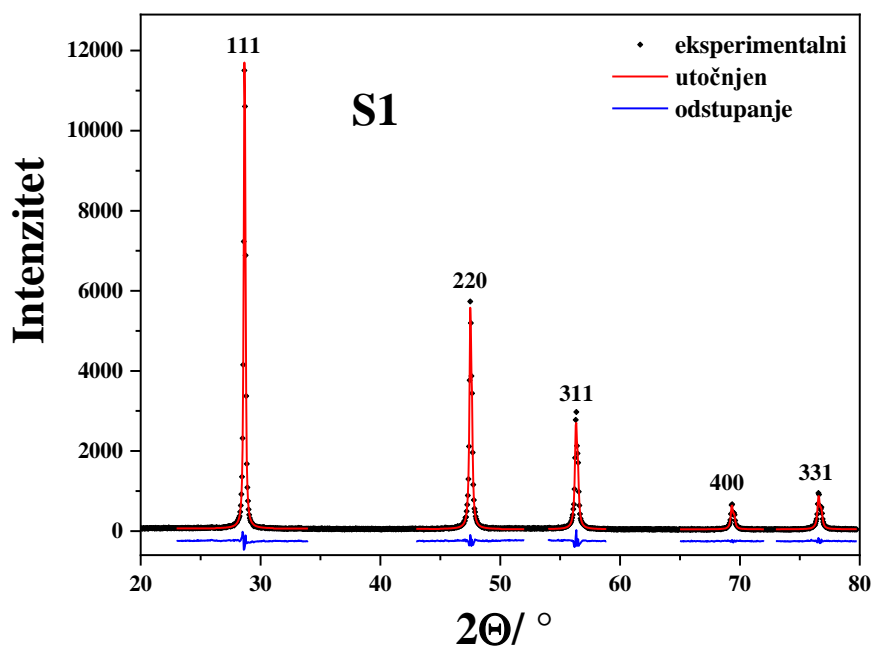
Iz dobivenih podataka BET metodom dobivene su vrijednosti specifične površine. Za uzorak S1 specifična površina iznosila je $10,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, dok je za S2 iznosila $16,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Porast je očekivan jer dolazi do smanjenja veličine čestica. Specifična površina uzorka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

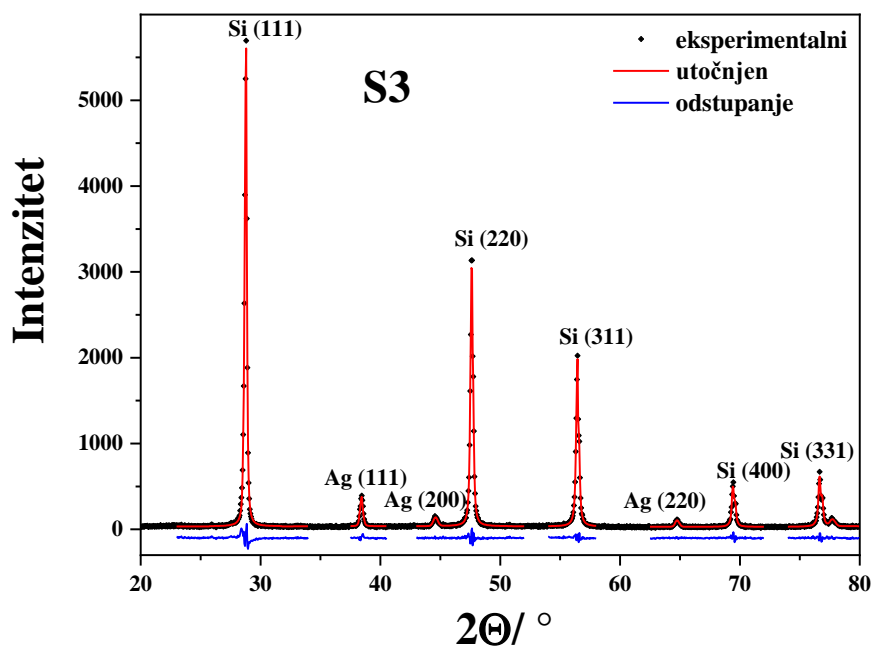
Tablica 10. Prosječna veličina čestica (TEM) i specifična površina (BET metoda) uzoraka S1, S2 i S3

Uzorak	Prosječna veličina čestica / nm	Specifična površina / $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$
S1	75,2 (+/- 13)	10,6
S2	29,0 (+/- 6)	16,7
S3	106,2 (+/- 18)	7,2

4.1.2.2. Karakterizacija uzoraka rendgenskom difrakcijom praha

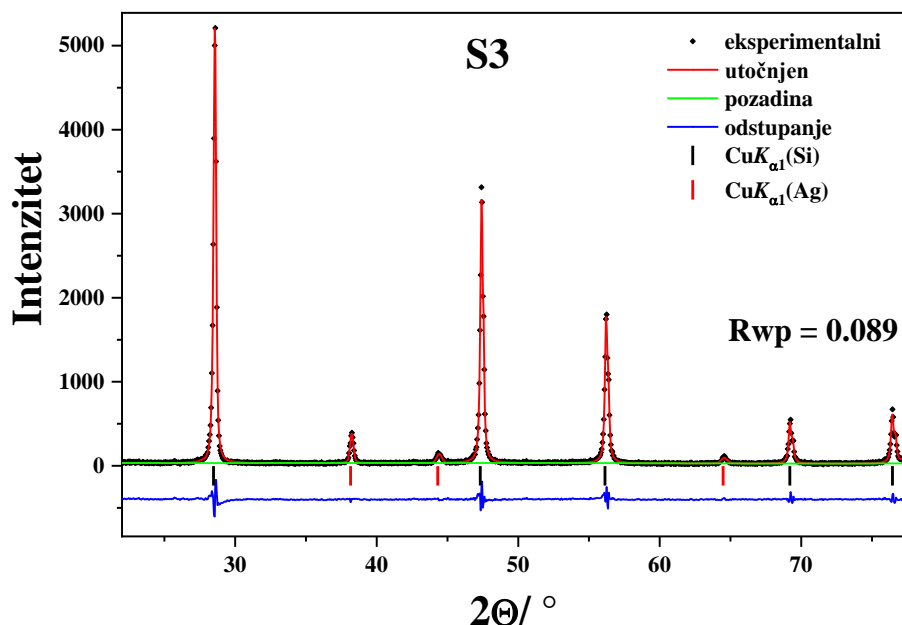
Rendgenskom difrakcijom praškastih uzoraka S1, S2 i S3 dobiveni su difraktogrami prikazani na slici 37.





Slika 37. XRD analiza uzoraka S1, S2 i S3

Slika 37. prikazuje XRD difraktograme praškastih uzoraka S1, S2 i S3. Difraktogrami uzoraka sastoje se samo od tipičnih difrakcijskih linija za silicij (Si, prostorna skupina $Fm\bar{3}m$, $a = 5.43088 \text{ \AA}$; ICDD PDF No. 27-1402). Difraktogram uzorka S1 pokazuje najintenzivnije i najuže linije što ukazuje na kristalnu strukturu uzorka. Mljevenje uzorka, S2, uzrokuje širenje difrakcijskih linija i povećanje pozadinskog šuma kao rezultat smanjenja veličine kristalita i povećanja defekata unutar kristalne strukture. Prilikom procesa mljevenja, osim usitnjavanja čestica i formiranja defekata unutar strukture, može doći do stvaranja metastabilnih faza [172]. Dodatno, može doći do stvaranja područja povišenih tlakova [173]. Difraktogram uzorka S3, osim intenzivnih i uskih linija koje odgovaraju siliciju, posjeduje linije slabijeg intenziteta tipične za srebro (Ag, prostorna skupina $Fm\bar{3}m$, $a = 4.0862 \text{ \AA}$; ICDD PDF No. 4-783). Kako bismo odredili udio kristalnih faza u uzorku upotrijebili smo Rietveld utočnjavanje prikazano na slici 38. Dobiveni rezultati pokazuju da uzorkom dominira silicij ($\approx 99,5 \%$). Udio sekundarne kristalne faze, Ag, procijenjen je na $\approx 0,5 \%$ uz pogrešku (R_{wp}) manju od 9% .



Slika 38. Rietveld utočnjavanje za uzorak S3

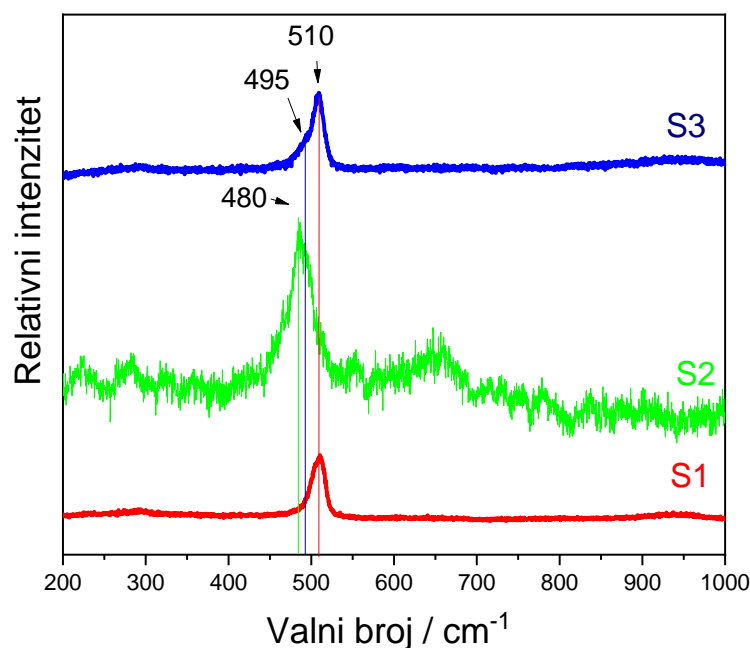
Za izračun veličine kristalita (eng. *domain size*, D_v) i srednje kvadratične vrijednosti (eng. *root-mean-square strain*, RMSS) korištena je metoda “double-Voigt” [174, 175]. U izračunu je korištena vrijednost proširenja difrakcijskih linija (β). Metoda se provodi u računalnom programu BREADTH [176], a Voigt funkcije korištene su za simulaciju doprinosa veličine kristalita i mikronaprezanja unutar strukture vrijednosti proširenja difrakcijskih linija. Utočnjavanje se vrši u programu SHADOW. Rezultati utočnjavanja difrakcijskih linija uzoraka S1, S2 i S3 prikazani su na slici 37. Vrijednosti proširenja difrakcijskih linija prikazane su u tablici 11.

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

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

4.1.2.3. Karakterizacija uzoraka Ramanovom i FT-IR spektroskopijom

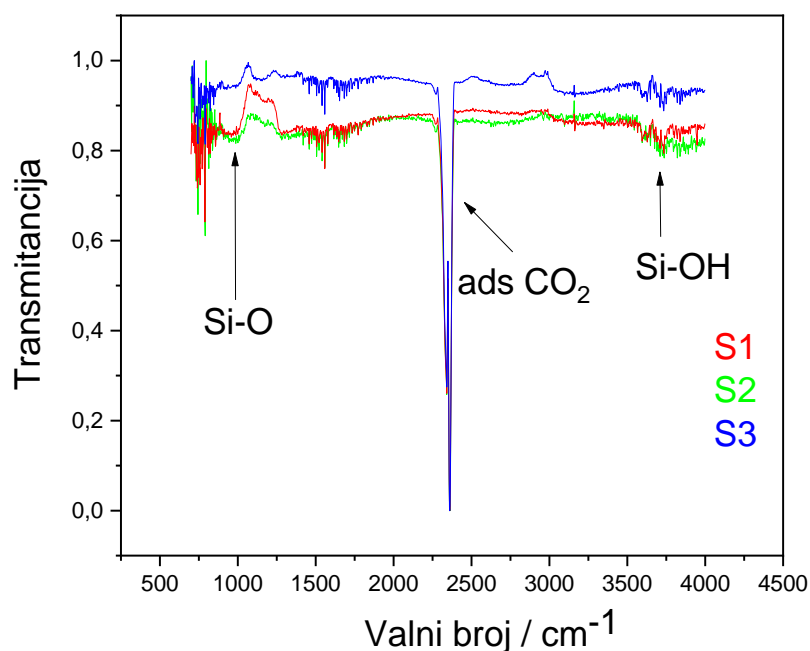
Ramanova i FT-IR spektroskopije dodatno su pridonijele struktornoj analizi i dale informaciju o kvalitativnom sastavu.



Slika 39. Ramanovi spektar uzoraka S1, S2 i S3

Slika 39. prikazuje Ramanov spektar uzoraka S1, S2 i S3. Ramanova vrpca prisutna u uzorku S3 na 510 cm^{-1} ($\approx 40\text{ cm}^{-1}$ širine) karakteristična je za kristalni praškasti silicij (c-Si). Mehaničko mljevenje uzorka dovodi do naprezanja u strukturi i stvaranja dodatnih defekata što dovodi do pomicanja c-Si vrha s 510 cm^{-1} za 30 cm^{-1} prema nižim valnim duljinama. Osim toga dolazi do dodatnog proširenja vrpce za 10 cm^{-1} . Ovakvi pomaci ukazuju na promjene u strukturi koje rezultiraju promjenama u duljini Si-Si veza [177]. Uzorak S2 pokazuje efekt fotoluminiscencije kao rezultat stvaranja Si-O veza što je potvrđeno FT-IR spektroskopijom. Fotoluminiscencija poroznog silicija pripisana je rekombinaciji centara u Si-O vezama. Ramanov spektar uzorka S3 osim vrpce na 510 cm^{-1} pokazuje dodatnu vrpcu (eng. *shoulder peak*) na 495 cm^{-1} . Porijeklo vrpce na 510 cm^{-1} može biti objašnjeno modelom zatočenja fonona (eng. *phonon confinement*) u silicijevim

nanočesticama [178]. Pojava druge, manje vrpce, može biti pripisana stvaranju amorfnih silicijevih slojeva ili površinskih fonona na silicijevim nanočesticama [99]. Efekt fotoluminiscencije kod uzorka S3 nije uočen, što nije bilo niti za očekivati pošto se u postupku MACE oksidni sloj uklanja kemijskim jetkanjem u fluorovodičnoj kiselini.

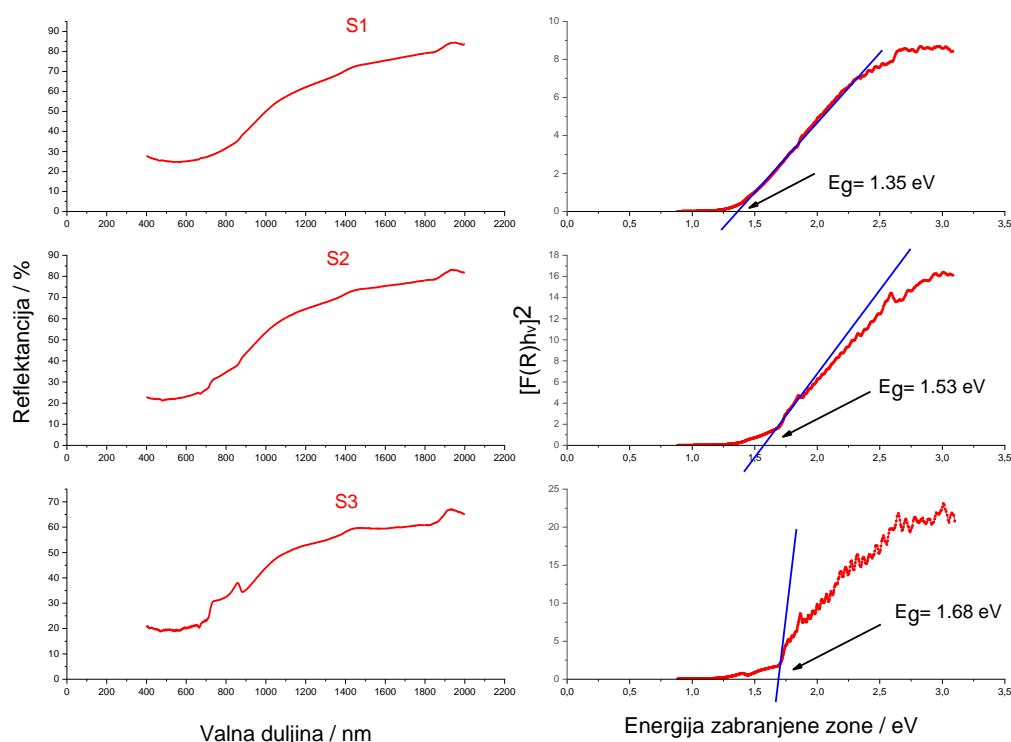


Slika 40. FT-IR spektar uzoraka S1, S2 i S3

Slika 40. prikazuje FT-IR spektar uzoraka S1, S2 i S3. Široka vrpca u području 3700 do 3200 cm⁻¹ karakteristična je za istežanja vodikovih veza u Si-OH skupinama i prisutna je u svim uzorcima. Snažna vrpca na u području valnih brojeva od 2280-2080 cm⁻¹ odgovara vodikovim skupinama u SiH_x (gdje je x=1-3), ali zbog karakterističnog oblika pripisuje se adsorbiranom CO₂. Vrpce u području 1400 do 1100 cm⁻¹ karakteristične su za asimetrična istežanja Si-O veza i prisutne su kod uzoraka S1 i S2 što se slaže s fotoluminiscencijom prisutnom u Ramanovom spektru [179].

4.1.2.4. Karakterizacija uzoraka UV-Vis spektrofotometrijom

Slika 41. prikazuje UV-VIS reflektancijske spektre uzoraka S1, S2 i S3 kao i pripadajuće Kubelka-Munk grafove.



Slika 41. UV-VIS reflektancijski spektri uzoraka S1, S2 i S3 (lijevo) i pripadajuće Kubelka-Munk ovisnosti (desno)

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

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

Gdje je h Plankova konstanta, ν frekvencija, α apsorpcijski koeficijent, E_g energija zabranjene zone a A konstanta proporcionalnosti. Vrijednost eksponenta n predstavlja tip prijelaza, gdje je $n=2$ za indirektan prijelaz, a $n=0.5$ za direktan prijelaz. Naša mjerenja su provedena za indirektan prijelaz, stoga je uzeta vrijednost $n=2$. Prikazana je Kubelka-Munk ovisnost gdje je izračunata vrijednost $F(R_\infty) / hv^2$ prikazana u ovisnosti o $h\nu$. Povlačenjem tangente na linearni dio i ekstrapoliranjem na nultu reflektanciju dobiva se vrijednost zabranjene zone materijala (E_g). Procijenjene vrijednosti iznosile su 1,35 eV za S1, 1,53 eV za S2 i 1,68 eV za S3. Dobivene vrijednosti slažu se s Ramanovim spektrima koji potvrđuju pojavu Si domena na nanoskali kod svih uzoraka. Energija zabranjene zone povećava se smanjenjem veličine čestica zbog efekta elektronskog zatočenja na nanoskali.

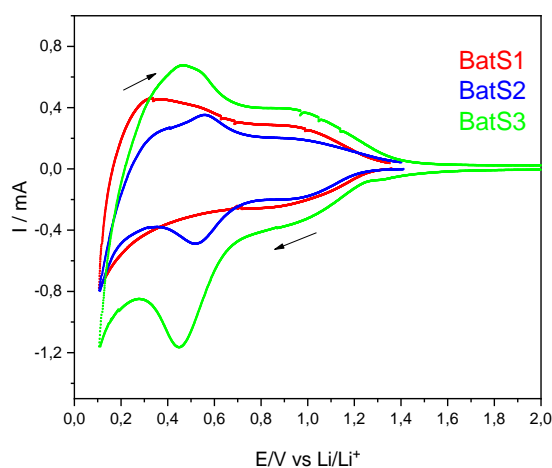
4.1.3 Elektrokemijska analiza

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

Kako bi materijal mogao poslužiti kao anoda mora zadovoljiti neke uvjete:

1. Litijacija i delitijacija- sposobnost vezanja i otpuštanja Li^+ iona
2. Broj ciklusa- postići što veći broj ciklusa punjenja i pražnjenja, tj. litijacije i delitijacije
3. Specifični kapacitet- količina Li^+ iona koje materijal može skladištiti po jedinici mase

Proces litijacije i delitijacije može se pratiti metodom cikličke voltametrije (CV).

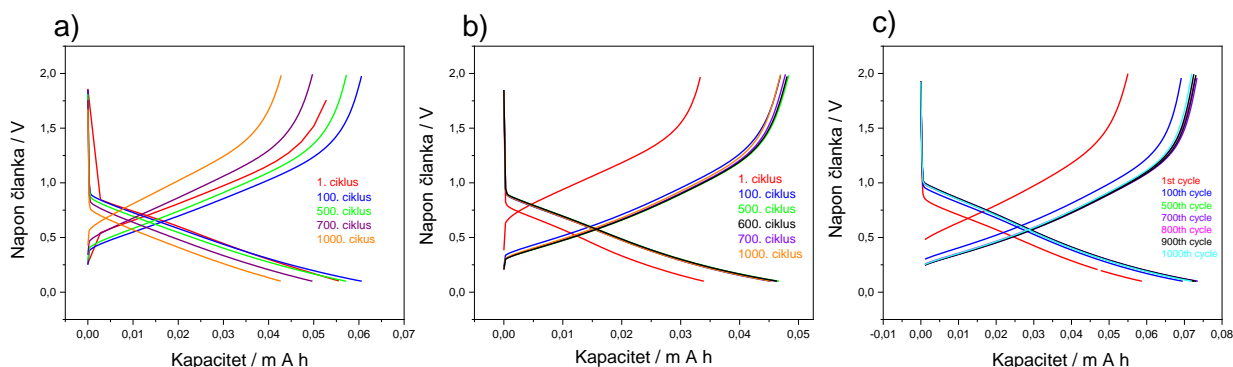


Slika 42. Ciklički voltamogram elektroda S1, S2 i S3 u LP30 elektrolitu s Li folijom kao protuelektrodom sniman na sobnoj temperature u području potencijala 2,0 do 0,1 V vs Li^+ / Li i brzinom promjene potencijala 1 mV s^{-1}

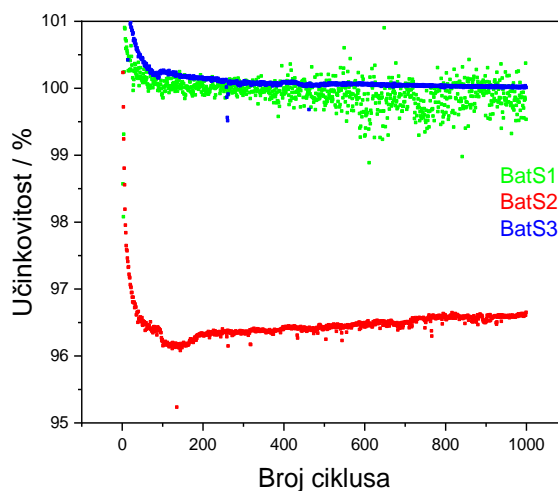
Slika 42. prikazuje ciklički voltammogram elektroda S1, S2 i S3. Uzorak S1 ne pokazuje karakteristične vrhove litijacije i delitijacije. Suprotno tome, uzorci S2 i S3 pokazuju katodni vrh koji odgovara stvaranju litijeve legure. Dolazi do porasta strujnog vrha ispod potencijala 0,5 V vs Li^+ / Li što je povezano s legiranjem Li^+ rezultirajući transformacijom kristalnog Si u nešto amorfniju fazu. U suprotnom procesu, delitijacije, uočen je široki anodni vrh kao rezultat delitijacije, tj. izlaska Li^+ iz Li_xSi [99, 151, 180]. Uzorci S2 i S3 pokazuju dva anodna vrha što

ukazuje na izlazak lijevih iona iz različitih kristalnih faza. Uzorak S3 pokazuje strujne vrijednosti nekoliko redova veličine veće od ostalih uzoraka, što znači da je veća i količina naboja koju materijal može skladištiti.

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



Slika 43. Galvanostatsko punjenje i pražnjenje uzorka strujom +/- 0,1 mA: a) S1, b) S2, c) S3



Slika 44. Ovisnost učinkovitosti galvanskih članaka S1, S2 i S3 o broju ciklusa punjenja i pražnjenja

Galvanostatsko punjenje i pražnjenje vrši se konstantnom strujom, pri čemu sustav odgovara promjenom napona. Ovisno o primijenjenoj struji, potencijal će brže ili sporije padati. Iz literature je poznato da je proces litijacije silicija spor, stoga primjena visokih struja ne omogućuje praćenje tijekom reakcije [165]. U pravilu se proces galvanostatskog punjenja i

pražnjenja odvija uz puštanje konstantne struje od 100 mA po gramu uzorka. U ovom radu uzorci S1, S2 i S3 bili su preliminarni, stoga smo proces punjenja i pražnjenja vršili uz znatno manju struju od $\pm 0,1$ mA, odnosno $0,13 \text{ A g}^{-1}$.

Galvanostatsko punjenje i pražnjenje prikazano na slici 43 pokazuje dobru stabilnost kroz više od 100 ciklusa za uzorak S1, 500 ciklusa za uzorak S2 i 700 ciklusa za uzorak S3. Međutim, prilikom procesa punjenja i pražnjenja dolazi do naglog pada potencijala zbog čega su dobiveni kapaciteti poprilično mali, $\approx 30 \text{ mAh g}^{-1}$ za uzorke S1 i S2 i $\approx 50 \text{ mAh g}^{-1}$ za uzorak S3.

4.1.4 Zaključak

U ovom poglavlju proučavana je morfologija i struktura uzoraka silicija u svrhu pripreve anodnog materijala. Uzorci S1, S2 i S3 pokazali sposobnost litijacije i delitijacije ali s malim kapacitetom. Loša kapacitivna svojstva mogu biti posljedica morfologije, nehomogenosti uzorka, male aktivne površine i same vodljivosti uzoraka. Stoga smo u narednom poglavlju analizirali materijal koji smo unaprijedili prema navedenim zaključcima.

4.2 Analiza uzoraka HCSi1, HCSi2 i HCSi10

U ovom poglavlju analizirani su uzorci silicija sintetizirani termičkom redukcijom magnezijem, HCSi, koji su dodatno dopirani srebrom kako bismo povećali vodljivost materijala. Postupak sinteze detaljno je ranije opisan u poglavlju 3.1.4.2 i 3.1.4.3. Dobiveni uzorci nazvani su HCSi1 (eng. *honeycomb silicon*) s jednostrukim, HCSi2 s dvostrukim i HCSi10 s deseterostrukim dodatkom Ag. Cilj ovog dijela doktorata bio je pripremiti materijal koji će pokazati bolja kapacitivna svojstva u odnosu na prethodne te detaljno ispitati mehanizam i kinetiku vezanja Li^+ iona unutar porozne strukture. Rezultati su objavljeni u radu Raić i suradnici [181].

Tablica x. Uzorci korišteni za analizu u ovom dijelu doktorata

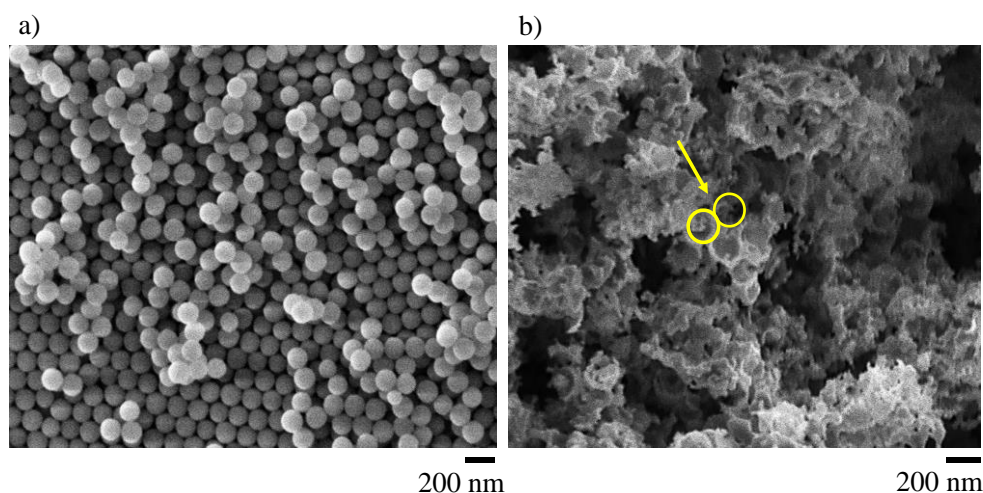
Uzorak	Vrsta uzorka
HCSi	Porozni silicij dobiven metodom termičke redukcije Mg
HCSi1	HCSi dopiran Ag nanočesticama u koncentraciji $\gamma(\text{AgNO}_3) = 0,1 \text{ mM}$

HCSi2	HCSi dopiran Ag nanočesticama u koncentraciji $\gamma(\text{AgNO}_3) = 0,2 \text{ mM}$
HCSi10	HCSi dopiran Ag nanočesticama u koncentraciji $\gamma(\text{AgNO}_3) = 1 \text{ mM}$

4.2.1 Morfološka analiza

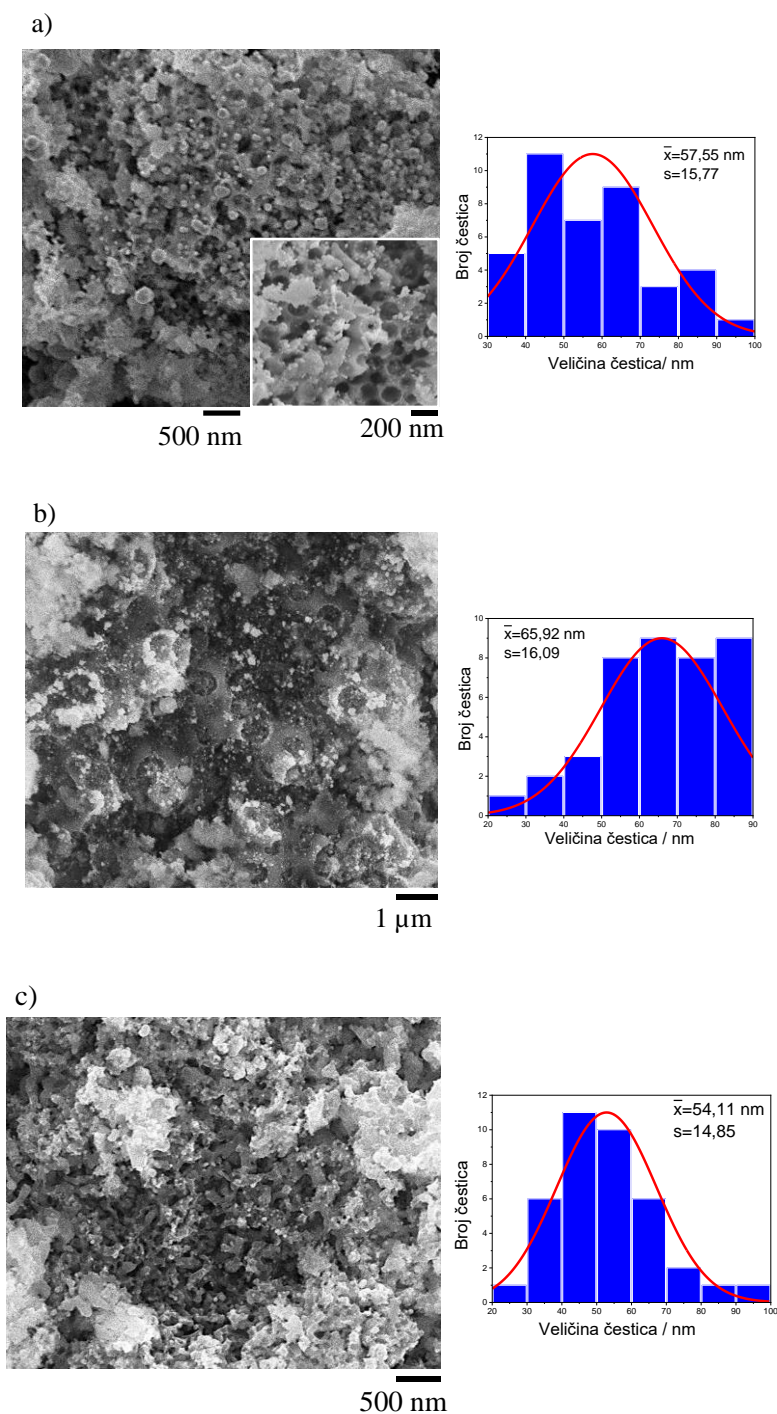
4.2.1.1. Karakterizacija SEM mikroskopijom

Sintetizirana je „sačasta“ (eng. *honeycomb*) struktura metodom termičke redukcije magnezijem. Najprije su pripravljene čestice SiO_2 prema modificiranoj Stöber metodi. Veličina i oblik SiO_2 veoma su važni jer oni definiraju strukturu konačnog produkta.



Slika 45. Mikrografi SEM uzoraka: a) SiO_2 čestice, b) HCSi

Slika 45. prikazuje mikrografe SEM SiO_2 čestica i sintetiziranu poroznu strukturu silicija, HCSi. Prema slici 45a, sintetizirane čestice SiO_2 pokazuju glatku i jednoliku strukturu. Veličina čestica je uniformna i iznosi 180 nm , $\pm 20 \text{ nm}$. Redukcija SiO_2 rezultira „sačastom“, HCSi strukturom prikazanom na slici 45b. Žutom bojom označene su pore koje promjerom odgovaraju veličini SiO_2 čestica. HCSi struktura sastoji se od manjih silicijevih čestica što je kasnije potvrđeno TEM mikroskopijom.

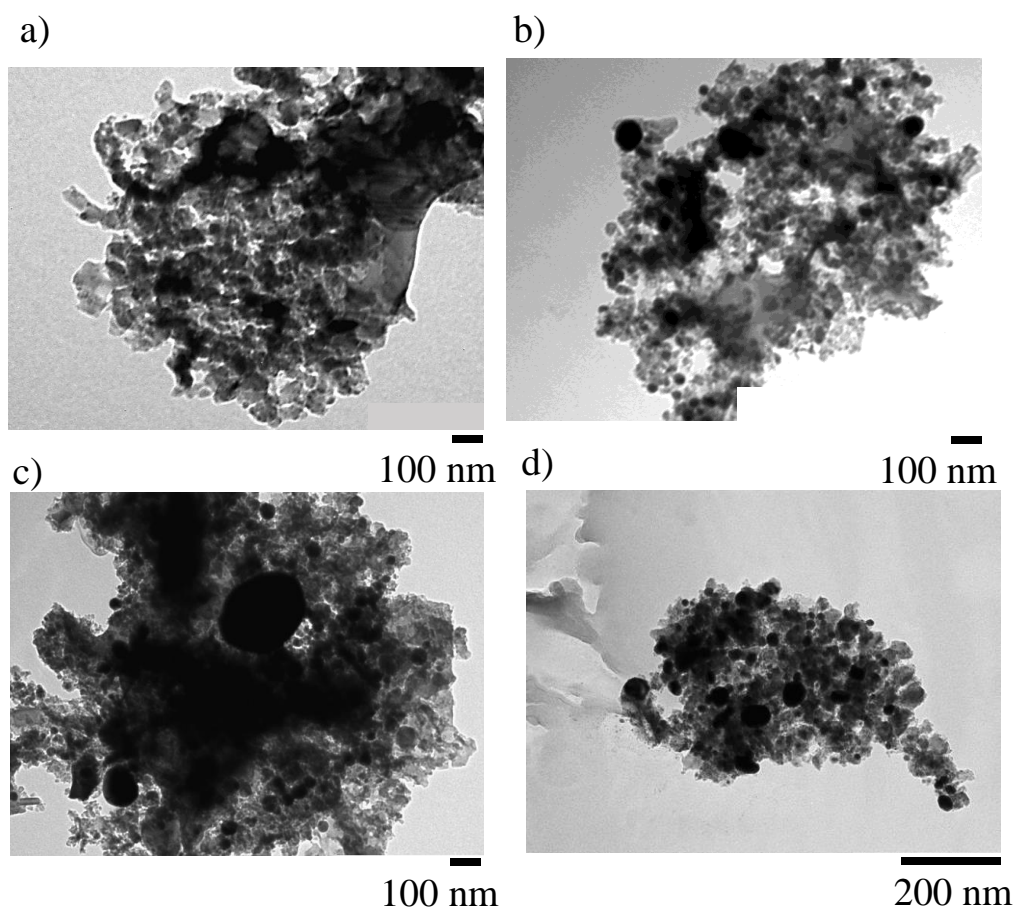


Slika 46. Mikrografi SEM uzoraka i pripadajuće distribucije veličine čestica: a) HCSi1, b) HCSi2, c) HCSi10

Slika 46. prikazuje mikrografe SEM uzoraka HCSi1, HCSi2 i HCSi10. Na slikama možemo uočiti nehomogenu raspodjelu disperziranoga Ag s veličinom čestica od 60 nm, +/- 20 nm.

4.2.1.2. Karakterizacija TEM mikroskopijom

Zbog veće rezolucije, snimane su mikrografije TEM uzoraka HCSi, HCSi1, HCSi2 i HCSi10 kako bismo preciznije odredili veličinu Si i Ag čestica.



Slika 47. Mikrografije TEM uzoraka: a) HCSi, b) HCSi1, c) HCSi2 i d) HCSi10

Slika 47a prikazuje mikrografiju TEM HCSi uzorka gdje je određena veličina Si čestica od 30-40 nm. TEM mikrografije na većim povećanjima pokazuju jasnije i oštrije granice u nanočesticama, stoga je u ostalim slikama 47b, 47c i 47d veličina Ag nanočestica manja negoli na mikrografijama SEM. Svi uzorci, HCSi1, HCSi2 i HCSi10 pokazuju dva tipa Ag nanočestica, manje s promjerom ≈ 40 nm i veće s promjerom ≈ 100 nm, što je vidljivo i na SEM mikrografijama.

4.2.2 Strukturna analiza

4.2.2.1. Karakterizacija uzoraka porozimetrijom

Analiza adsorpcije dušika snimana je u jednakim uvjetima kao kod uzoraka S1, S2 i S3 opisana u ranijem poglavlju 4.1.2.1. Specifična aktivna površina uzoraka izračunata je prema BET metodi, a volumen pora prema BJH metodi. Dobivene vrijednosti prikazane su u tablici 12.

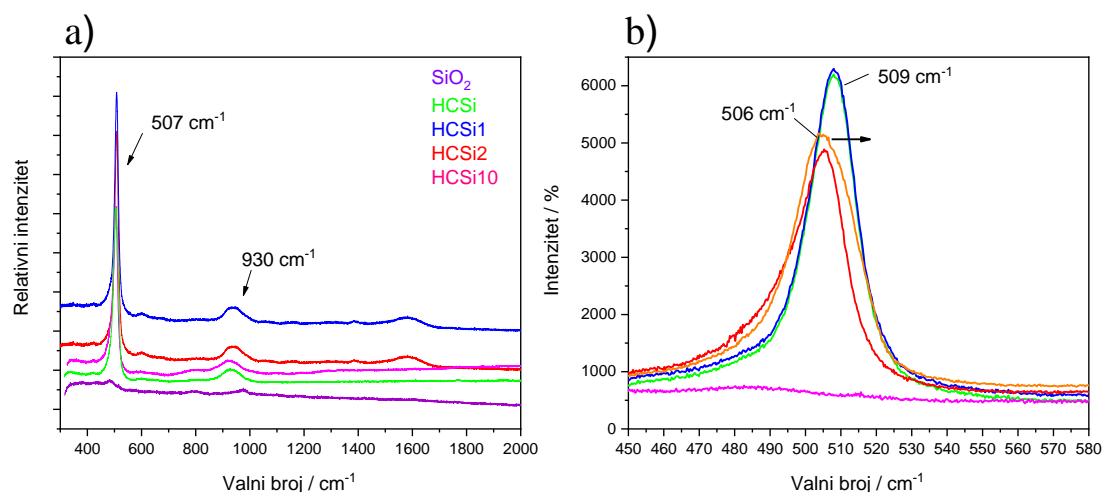
Tablica 12. Vrijednosti specifičnih aktivnih površina (BET) i ukupan volumen pora za uzorke SiO₂, HCSi, HCSi1, HCSi2 i HCSi10

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

Uzorak SiO₂ čestica pokazuje specifičnu površinu od 351,80 m² g⁻¹ i ukupan volumen pora od 0,43 cm³ g⁻¹ što je u skladu s literaturom. Termička redukcija magnezijem rezultira smanjenjem aktivne površine jer dolazi do povećanja poroznosti strukture, čineći materijal pogodnijim za Li-ionske članke. Optimizacija aktivne površine je bitna jer izloženost elektrolitu dovodi do stvaranja više SEI sloja koji posljedično ireverzibilno veže Li⁺ ione što dovodi do brzog pada kapaciteta. Uzorak HCSi pokazuje aktivnu površinu od 102,22 m² g⁻¹ i volumenom pora od 0,70 cm³ g⁻¹. Dodatak Ag nanočestica dovodi do dodatnog smanjenja aktivne površine ali i volumena pora jer na nekim mjestima Ag nanočestice popunjavaju pore. Tako uzorak HCSi1 pokazuje površinu od 64,07 m² g⁻¹ i volumen pora od 0,72 cm³ g⁻¹, uzorak HCSi2 pokazuje površinu od 27,15 m² g⁻¹ i volumen pora od 0,55 cm³ g⁻¹, a uzorak HCSi10 pokazuje površinu od 34,03 m² g⁻¹ i volumen pora od 0,28 cm³ g⁻¹.

4.2.2.2. Karakterizacija uzoraka Ramanovom spektroskopijom

Ramanova spektroskopija uzoraka snimana je kako bismo potvrdili prijelaz iz amorfne SiO₂ strukture u kristalnu Si strukturu te vidjeli utjecaj dodatka srebra na istu kristalnu Si strukturu.

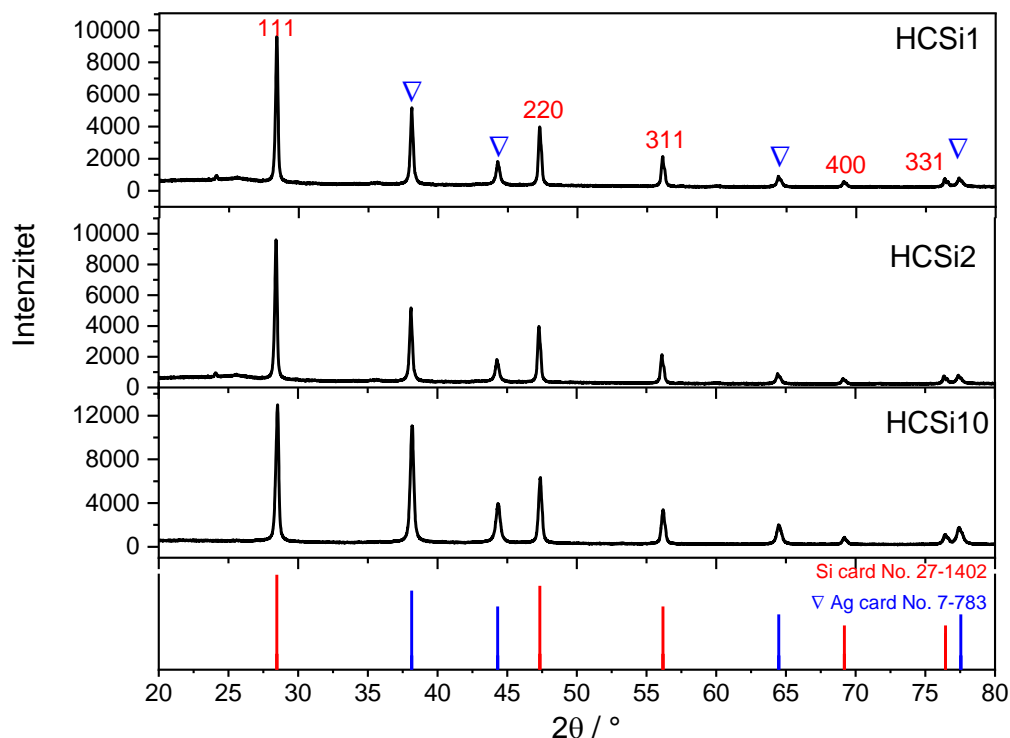


Slika 48. Ramanovi spektri uzoraka: a) SiO₂, HCSi, HCSi1, HCSi2 i HCSi10, b) prikaz vrpce kristalnog Si za iste uzorke

Slika 48 prikazuje Ramanove spektre uzoraka SiO₂, HCSi, HCSi1, HCSi2 i HCSi10. Ramanov spektar uzorka SiO₂ pokazuje široku vrpca na 490 cm⁻¹ karakterističnu za amorfnu strukturu silicija. U literaturi je ta vrpca poznata pod nazivom D1 „defect line“ koja je rezultat vibracija četveročlane prstenaste strukture [182, 183]. Ramanova vrpca na 506 cm⁻¹, prisutna kod uzorka HCSi i HCSi1, i na 509 cm⁻¹, prisutna kod uzorka HCSi2 i HCSi10, karakteristična je za nanokristalni silicijev prah. Navedena vrpca ima sekundarni harmonik na ≈940 cm⁻¹. Značajan crveni pomak TO fonona od 521 cm⁻¹ prema manjim valnim brojevima na 509 i 506 cm⁻¹ može biti rezultat stvaranja šupljina, tj. pora nakon ispiranja s kiselinama (HCl i HF) [120]. Ramanova vrpca na 506 cm⁻¹ prisutna kod uzorka HCSi ukazuje na neuređenost strukture, koja s dodatkom Ag nanočestica postaje sve uređenija pri čemu dolazi do pomaka prema većim valnim brojevima. Manja vrpca, tzv. *shoulder peak*, na 590 cm⁻¹ pripisana je simetričnim vibracijama tročlanih siloksanskih prstenova [184]. Vrpca na 780 cm⁻¹ rezultat je vibracija O-Si-O veza. Kod uzorka HCSi, HCSi1, HCSi2 i HCSi10 nije uočena vrpca karakteristična za amorfni silicij, stoga je potvrđena kristalna struktura HCSi.

4.2.2.3. Karakterizacija uzoraka rendgenskom difrakcijom praha

Rendgenskom difrakcijom praha određivali smo kvalitativni i kvantitativni sastav uzoraka.



Slika 49. prikazuje XRD difraktograme praškastih uzoraka HCSi1, HCSi2 i HCSi10

Difraktogrami svih triju uzoraka sastoje se od karakterističnih difrakcijskih linija za silicij (Si, prostorna skupina $Fm\bar{3}m$, $a = 5,43088 \text{ \AA}$; ICDD PDF No. 27-1402) i srebro (Ag, prostorna skupina $Fm\bar{3}m$, $a = 4,0862 \text{ \AA}$; ICDD PDF). Kako bismo utvrdili kvantitativni sastav, tj. udio srebra i silicija u pojedinom uzorku, koristili smo Rietveld utočnjavanje difraktograma. Dobiveni rezultati pokazali su da je dominantna faza u svim uzorcima silicij, dok je udio srebra u uzorcima HCSi1, HCSi2 i HCSi10 procijenjen na 9,9 %, 13,4 % i 18,3 %. Kako bismo odredili veličinu kristalita dominantnih faza u uzorcima korištena je Scherreova jednažbba (x). Rezultati izračuna prikazani su u tablici 13.

Tablica 13. Rezultati izračuna veličine kristalita dobivenih Scherrerovom jednažbom

Uzorak	Faza	hkl	$2\theta / ^\circ$	$\beta_{hkl} / ^\circ$	D_{hkl} / nm
HCSi1	Si	111	28,4	0,20	40,0
	Ag	111	38,05	0,36	23,4

HCSi2	Si	111	28,5	0,23	35,1
	Ag	111	38,2	0,28	29,6
HCSi10	Si	111	28,4	0,20	41,5
	Ag	111	38,1	0,23	36,4

Iz dobivenih rezultata, zaključili smo da ne postoji značajna razlika između uzoraka HCSi1 i HCSi2, stoga u sljedećim mjerenjima nismo koristili uzorak HCSi1. Dobivene veličine kristalita u skladu su s SEM i TEM mikrografijama uzoraka.

4.2.2.4. Određivanje električne vodljivosti uzoraka

Na uzorke poroznog silicija, HCSi, dodavali smo Ag nanočestice s pretpostavkom da će metalne nanočestice podići električnu vodljivost uzoraka. Kako bismo potvrdili našu pretpostavku, koristili smo metodu četiri točke, FPP. U izračunu kao vrijednost d korištena je debljina elektroda, 100 μm . Dobivene vrijednosti otpora, otpornosti i vodljivosti prikazane su u tablici 14.

Tablica 14. Rezultati dobiveni metodom četiri točke (FPP)

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

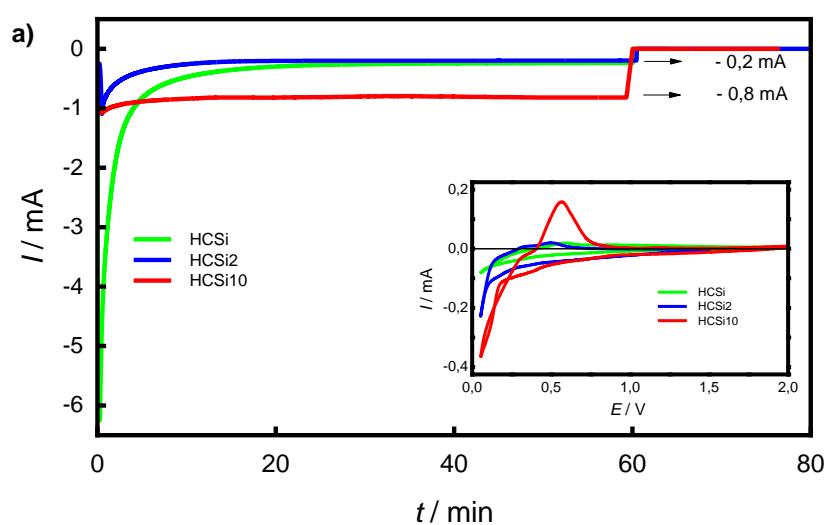
Uzorak HCSi koji nema dodatak Ag pokazuje najmanju vodljivost od $1,149 \times 10^3 \text{ S cm}^{-1}$, kako smo i pretpostavili. Dodatkom Ag nanočestica dolazi do blagog porasta u vodljivosti pa uzorak HCSi2 ima vodljivost od $1,180 \times 10^3 \text{ S cm}^{-1}$, a uzorak HCSi10 $1,379 \times 10^3 \text{ S cm}^{-1}$, čime smo potvrdili našu pretpostavku.

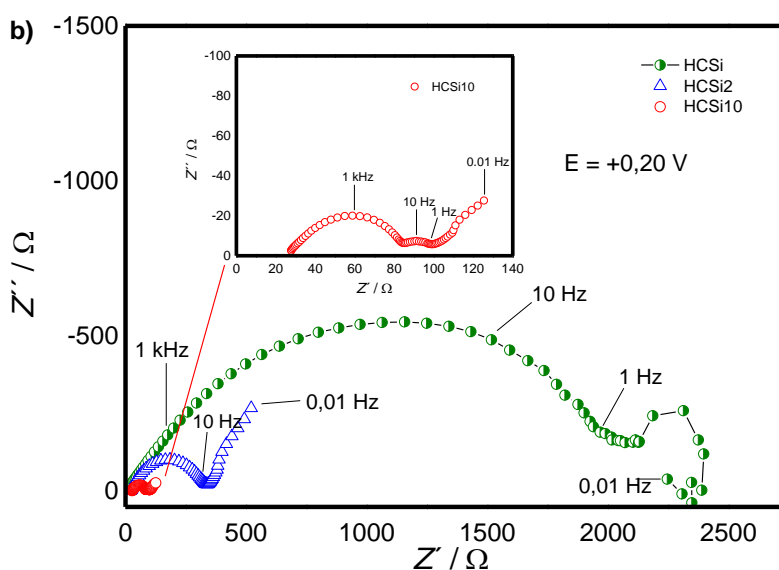
4.2.3 Elektrokemijska analiza

Litijacija uzoraka poroznog silicija istraživana je u 2-elektrodnoj ćeliji vlastite izrade s Li-folijom kao protuelektrodom. Aktivni materijali u elektrodama bili su HCSi, HCSi2 i HCSi10 čija je sinteza detaljno opisana u poglavlju 3.1.4. 2-elektrodna ćelija prikazana na slici 26. korištena je za ispitivanje kinetike i mehanizma legiranja Li^+ iona u strukturu testiranih materijala. Potencijal otvorenog kruga (OCP) iznosio je $\approx +3,0$ V na svježe pripremljenim materijalima. Stabilizacija elektroda trajala je oko 24h.

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

Svježe pripremljeni članci, nakon stabilizacije, polarizirani su s OCP-a na potencijal $+0,05$ V. Na ovaj način, razlika potencijala generira struju, čiji je odziv prikazan na slici 50a u obliku strujnog tranzijenta. Strujni maksimum javlja se u trenutku skoka potencijala s OCP-a na $+0,05$ V što je povezano s stvaranjem elektrokemijskog dvosloja na granici faza elektroda i elektrolita. Najveći strujni maksimum postignut je za uzorak HCSi, što je vjerojatno posljedica najveće aktivne površine materijala u usporedbi s uzorcima HCSi2 i HCSi10 (tablica 12). Ostatak strujnog tranzijenta je praćeno je u ovisnosti o vremenu gdje slijedi stabilizacija struje povezana s litijacijom aktivnog materijal [185]. Najviši intenzitet legiranja povezan je s generiranjem najveće struje, i prisutan je kod uzorka HCSi10. Maksimum struje iznosio je $-0,8$ mA, što je četiri puta veće nego kod uzorka HCSi i HCSi2. Na umanjenoj slici 50a prikazani su ciklički voltamogrami uzorka HCSi, HCSi2 i HCSi10. Uzorak HCSi ne pokazuje karakteristične vrhove litijacije i delitijacije koji su kod uzorka HCSi2 prisutni, ali u manjoj mjeri negoli kod uzorka HCSi10.





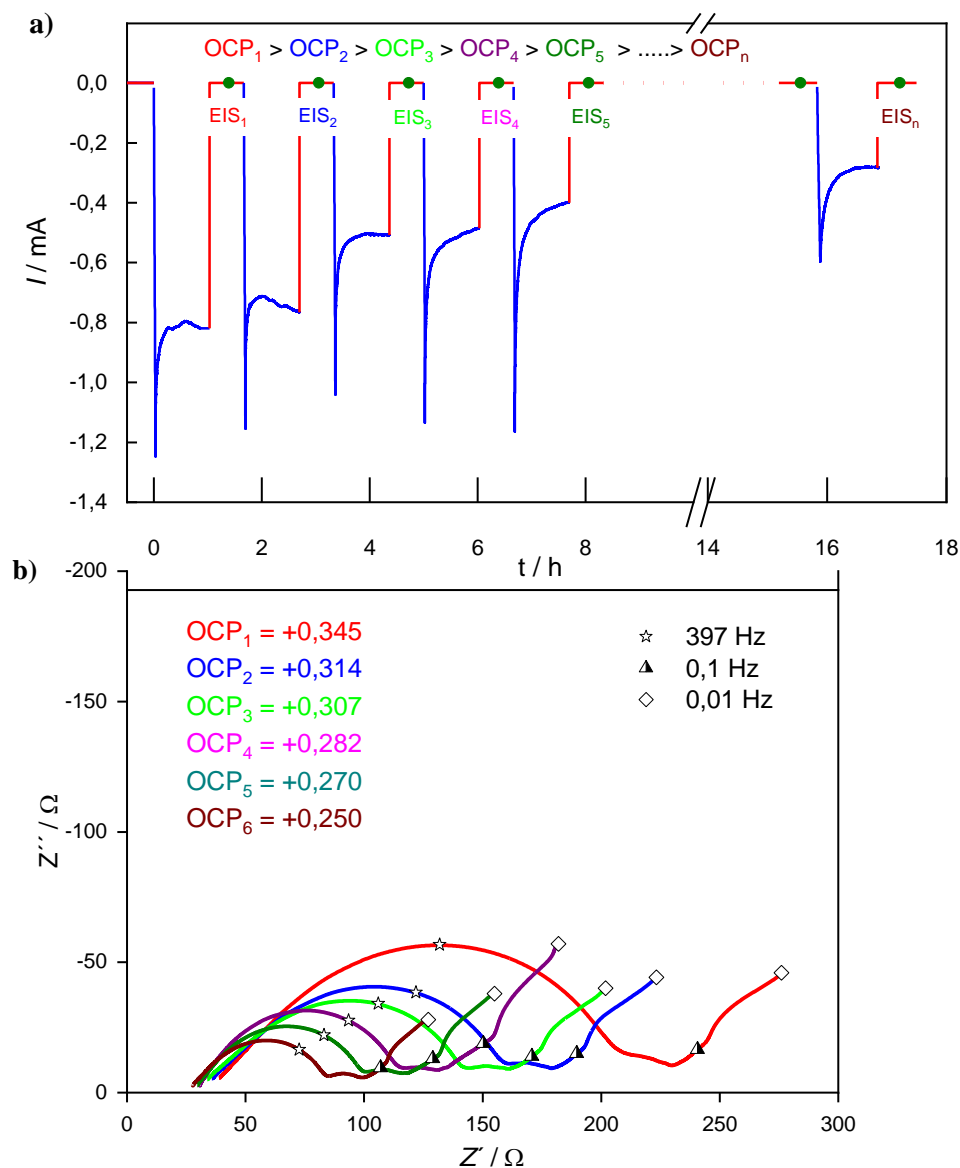
Slika 50. a) Strujni tranzijenti kronoamperometrijskih mjerenja i ciklički voltamogrami uzoraka HCSi, HCSi2 i HCSi10, b) AC impedancijski spektri u obliku Nyquist prikaza za elektrode HCSi, HCSi2 i HCSi10 (prikazano u uvećanom obliku)

Slika 50b prikazuje AC impedancijske spektre uzoraka u obliku Nyquist prikaza. Impedancijski spektri snimani su nakon polarizacije elektrode na potencijal +0.2 V. Iz dobivenih ovisnosti može se uočiti da je najmanja impedancija dobivena za uzorak HCSi10. Iz uvećanog prikaza možemo uočiti dva depresivna polukruga, jedan u području visokih frekvencija (HF) a drugi u srednjem području frekvencija (MF). Ovisnost u niskofrekventnom području povezana je s difuzijskim procesima Li^+ iona u aktivni materijal elektrode. Polukružna ovisnost u intervalu srednjih frekvencija povezana je s elektrokemijskom reakcijom otpora prijenosu naboja, R_{ct} [159, 186]. Detaljna analiza impedancijskih spektara biti će napravljena u narednim poglavljima. Usporedbom dobivenih impedancijskih spektara najniža impedancija dobivena je za uzorak HCSi10 što upućuje na podatak da upravo taj uzorak pokazuje najveći stupanj legiranja Li u aktivni materijal, što je u skladu s rezultatima kronoamperometrijskih mjerenja i cikličke voltametrije prikazanim na slici 50a.

4.2.3.2. Analiza mehanizma legiranja Li u HCSi10

Kinetika stvaranja legure Li_xSi analizirana je serijom potenciostatskih mjerenja. Svježe pripremljen članak, nakon stabilizacije, polariziran je s potencijala OCP-a na +0,05 V tijekom

sat vremena. Nakon toga, članak je stabiliziran do dinamičkog OCP_n -a gdje je na taj OCP_n članak polariziran tijekom 30 minuta. Nakon stabilizacije OCP_n -a, snimani su AC impedancijski spektri članka uz konstantnu polarizaciju na potencijalu trenutnog OCP. Ista procedura ponavljana je tijekom 70 sati. Rezultati mjerenja prikazani su na slikama 51a i 51b.

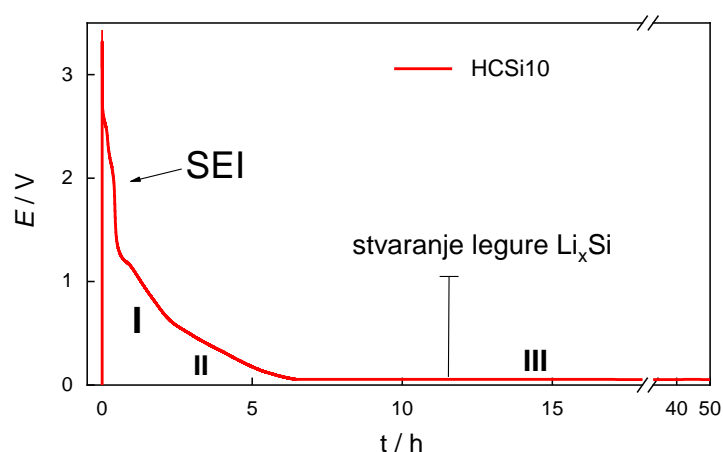


Slika 51. a) Strujni tranzijenti kronoamperometrijskih mjerenja s stabilizacijom na OCP_n za elektrodu HCSi10, b) AC impedancijski spektri u obliku Nyquist prikaza za elektrodu HCSi10 na različitim vrijednostima OCP_n

Slika 51a prikazuje strujne tranzijente za vrijeme polarizacije na konstantni potencijal +0,05 V. Analizom strujnih tranzijenata možemo uočiti da struja polako vremenski pada kako se polarizacija ponavlja. Važno je naglasiti da nakon svake stabilizacije OCP sve manji, $OCP_1 > OCP_2 > \dots OCP_n$. Smanjenje svakog slijedećeg OCP-a mjera je stupnja litijacije aktivnog materijala, pa možemo zaključiti da je nakon svake stabilizacije sve više Li^+ interkalirano u strukturu HCSi10. Integriranjem strujnih tranzijenata dobivena je količina naboja koju materijal može skladištiti. Sumiranjem naboja procijenili smo specifični kapacitet od ≈ 3520 mAh po gramu aktivnog materijala. Uzevši u obzir gubitak litija pri stabilizaciji OCP-a, pretpostavljamo da je stvaran kapacitet nešto manji.

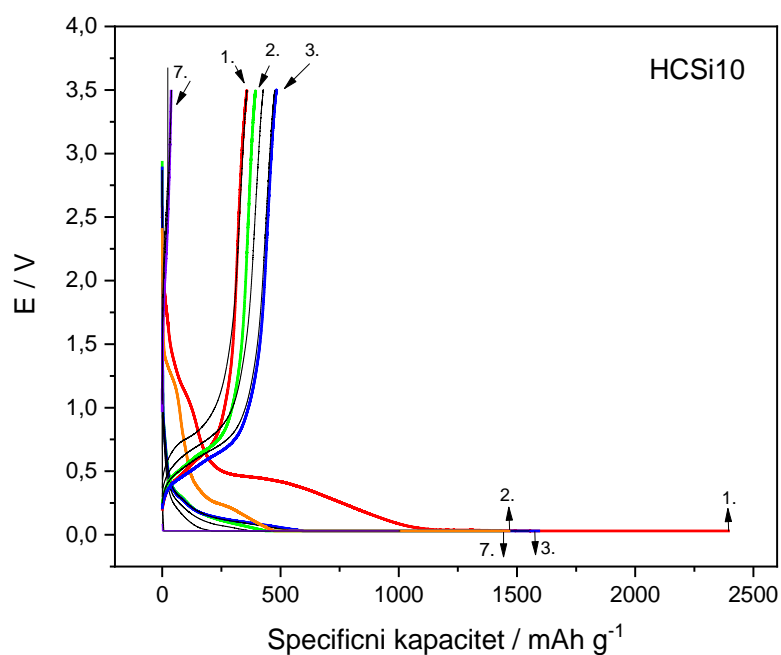
Slika 51b prikazuje AC impedancijske spektre u obliku Nyquist prikaza mjerenih na različitim vrijednostima OCP-a. Kao i u prethodnim mjerenjima, dobivene su dvije polukružne ovisnosti, jedna u HF području, a druga u MF području. Osim polukružnih ovisnosti, dobivene su ovisnosti u niskofrekventnom području vezane uz difuziju Li^+ iona [187]. Važno je naglasiti da se smanjenjem OCP-a smanjuje otpor prijenosu naboja, R_{ct} , što je izravno povezano s povećanjem količine naboja pohranjene u elektrodnom materijalu. U našem slučaju to znači, da je nakon svake serije polarizacije i stabilizacije sve više Li vezano u strukturu HCSi10.

Osim potenciostatskih mjerenja, često se upotrebljavaju i galvanostatska mjerenja koja omogućavaju određivanje ukupne količine naboja koju materijal može skladištiti, tj. određivanje ukupnog kapaciteta elektrode [186]. Slika 52 prikazuje kronopotenciometrijsku ovisnost za HCSi10 elektrodu uz galvanostatski postupak konstantnom strujom od $-100 \mu A$. Dobivena ovisnost pokazuje značajne lomove u rasponu potencijala koji odgovara stvaranju SEI sloja (regija I i II), kao i u rasponu potencijala gdje dolazi do legiranja litijevih iona u strukturu HCSi10 (regija III).



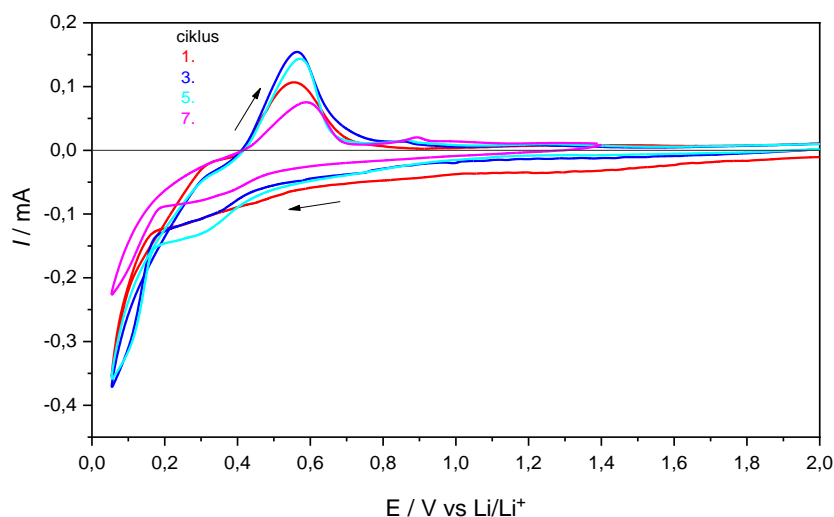
Slika 52. Naponski profil galvanostatskog pražnjenja uzorka HCSi10

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



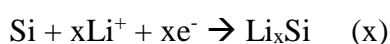
Slika 53. Galvanostatske krivulje punjenja i pražnjenja članka HCSi10 s $0,2 A g^{-1}$

Galvanostatske krivulje punjenja i pražnjenja prikazane su na slici 53. Inicijalni kapacitet pražnjenja iznosi 2400 mAh g⁻¹ postignut strujom od 0,2 A g⁻¹. Već nakon 10 ciklusa, inicijalni kapacitet pada na samo 40 % početne vrijednosti.



Slika 54. Ciklički voltamogram članka HCSi10 u LP30 (LiPF₆ u EC/DMC = 1:1) pri brzini promjene potencijala 0,05 mV s⁻¹

Slika 54 prikazuje ciklički voltamogram uzorka HCSi10. Široki katodni i anodni vrhovi pripisuju se litijaciji i delitijaciji amorfnih silicijskih domena prema jednadžbi (x). Mala brzina promjene potencijala omogućava praćenje stvaranja Li_xSi_y legura [150]. Anodni vrh postepeno raste nakon svakog ciklusa, što ukazuje na pojavu popratnih reakcija. Nakon 6. Ciklusa, anodni vrh se smanjuje, što možemo pripisati stvaranju stabilnog SEI sloja gdje litijevi ioni zaostaju ireverzibilno vezani u strukturu HCSi10.



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

4.2.4 Zaključak

U ovom poglavlju analizirani su uzorci sačaste silicijske strukture HCSi dobiveni metodom termičke redukcije magnezijem kao anodni materijali za Li galvanske članke. U tu svrhu, HCSi struktura dopirana je Ag nanočesticama u različitim omjerima. Posljedično, uzorak s najvećom količinom srebra, HCSi10, postiže najnižu impedanciju, najveći intenzitet litijacije i maksimum struje odziva što rezultira visokim specifičnim kapacitetom od 3333 mAh g⁻¹ pri 0,07 A g⁻¹ i 2400 mAh g⁻¹ pri 0,2 A g⁻¹. Osim toga, uzorak HCSi10 pokazuje najmanju specifičnu površinu, pa je umanjena izloženost aktivne površine elektrolitu zbog čega se usporava stvaranje SEI sloja. Ova metoda pokazala se obećavajućom, međutim postignut je mali broj ciklusa. Stoga je potrebna optimizacija elektroda i elektrolita što je opisano u sljedećem poglavlju.

4.3 Optimizacija debljine elektrode

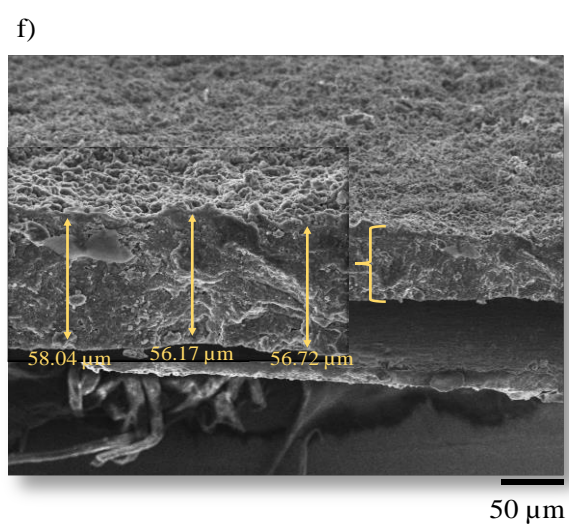
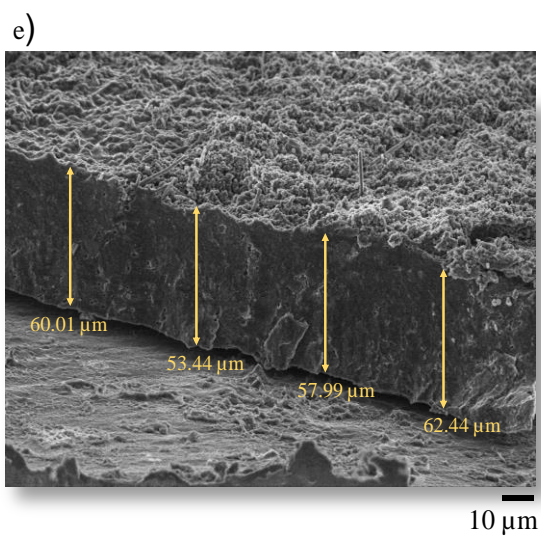
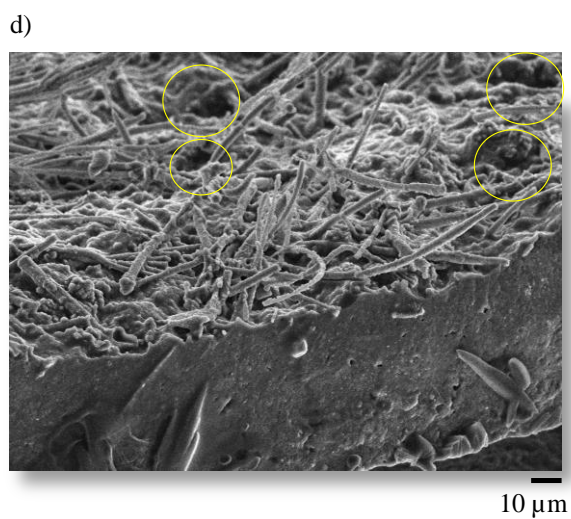
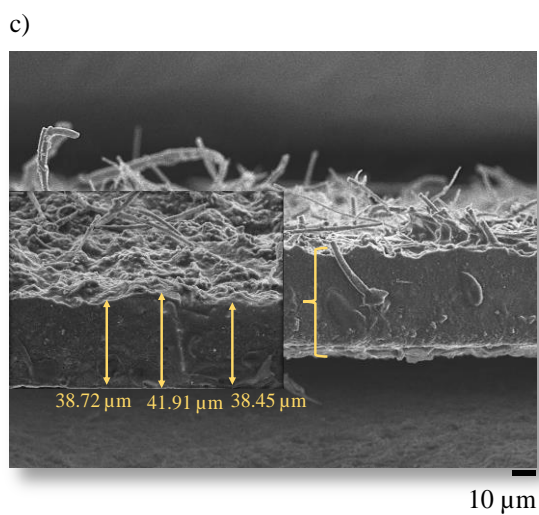
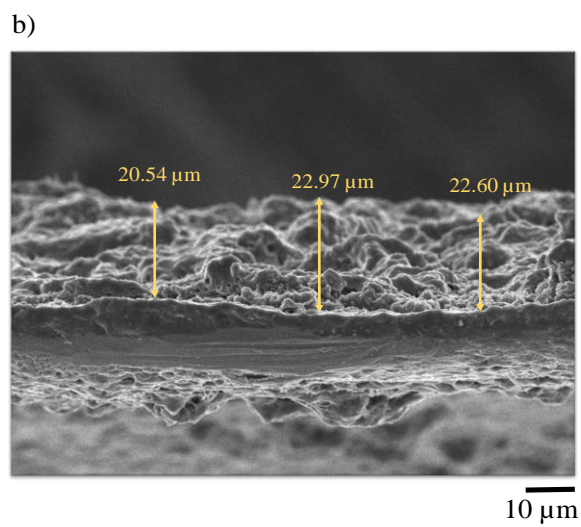
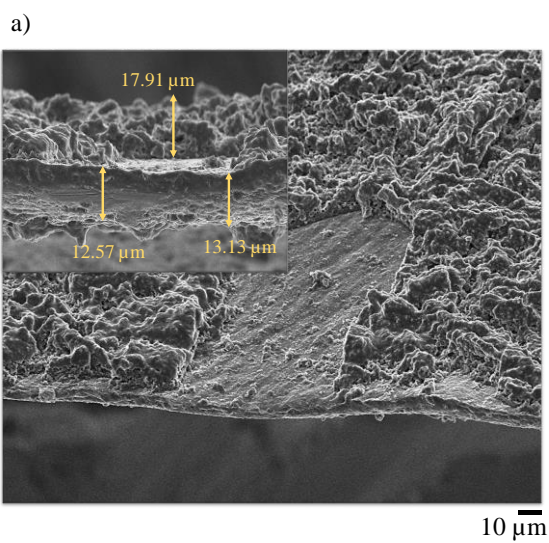
Važan element u optimizaciji elektroda galvanskog članka je njihova debljina. Gustoća energije uvelike ovisi o masi aktivnog materijala. Stoga, kako bismo postigli više kapacitete, najlakši način jest povećati debljinu elektroda. U literaturi postoje mnoge studije komparacije različitih debljina katodnih materijala. U radu Zheng i suradnici [188] pokazano je da deblje elektrode mogu skladištiti veću gustoću energije, ali manju gustoću snage zbog brzog pada kapaciteta. Što se tiče anodnih materijala, studije su napravljene na grafitnim anodama [189–192]. Pošto silicijske anode podliježu ekspanziji volumena, veoma je važna optimizacija debljine. U ovom poglavlju napravljena je komparativna studija tri različite debljine elektrodnog materijala HCSi10. Uzorci elektroda nazvani su HCSi10-20, HCSi10-40 i HCSi10-60. Mase aktivnog materijala u elektrodama dane su u tablici 15.

Tablica 15. Mase aktivnog materijala u elektrodama različitih debljina

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

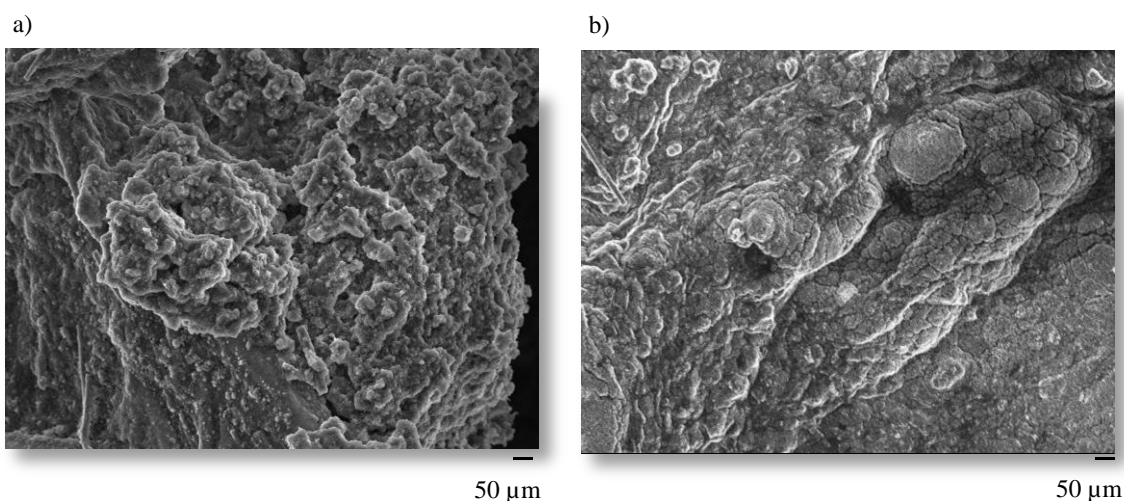
4.3.1. Morfološka analiza

Kako bismo odredili dobivene debljine snimili smo poprečne presjeke elektroda SEM mikroskopijom. Kako bismo dobili pravilan rez poprečnog presjeka, uzorci su stavljeni u tekući N₂ kao bi otvrdnuli. Slike 55a-f prikazuju poprečne presjeke elektroda HCSi10-20 (a,b), HCSi10-40 (c,d) i HCSi10-60 (e, f) nakon testiranja.



Slika 55. Mikrografije SEM poprečnih presjeka elektroda HCSi10-20 (a,b), HCSi10-40 (c,d) i HCSi10-60 (e, f) nakon testiranja

Veličina čestica silicija i srebra određene su u prethodnom poglavlju. Pošto su elektrode izrađene u kontroliranim uvjetima, sa mikrografija SEM možemo uočiti da je debljina kod svih elektroda poprilično jednolična. Debljina Al folije procijenjena je na oko 6 μm . Modifikacije koje se događaju na površini nakon testiranja, posebice vidljivo na slici 55d rezultat su degradacije elektroda, depozicije litija ili oksidacije u reakciji s elektrolitom. Kod elektrode HCSi10-20 dolazi do pukotina koje sežu do folije, što nam ukazuje na dobru difuziju Li^+ iona u najtanjem sloju. Modifikacije i pukotine unutar debljih slojeva nisu izražene, pa se većina litijacije događa samo na površini elektrode. Kako bismo potvrdili našu pretpostavku, dodatno smo snimili SEM mikrografije debljih elektroda, HCSi10-40 i HCSi10-60 prikazane na slici 56 a i b.

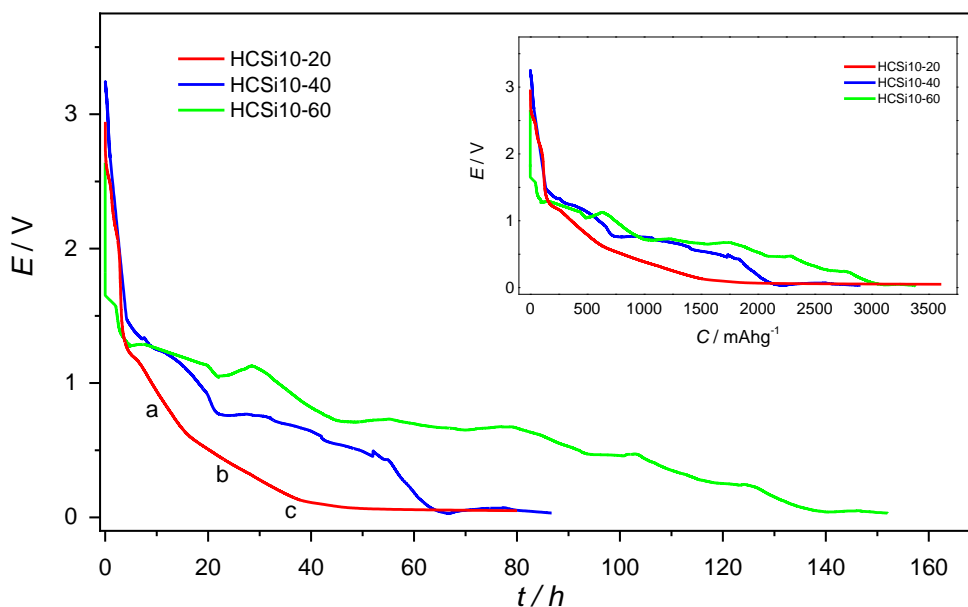


Slika 56. Mikrografije SEM testiranih elektroda a) HCSi10-40 i b) HCSi10-60

Slika 56 prikazuje mikrografije SEM testiranih elektroda HCSi10-40 i HCSi10-60 gdje je evidentna ekspanzija volumena čestica, posebice za uzorak HCSi10-60 prikazan na slici 56b. Morfološka analiza potvrdila je uniformne debljine uzoraka od 20, 40 i 60 μm debljine.

4.3.2. Elektrokemijska analiza

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

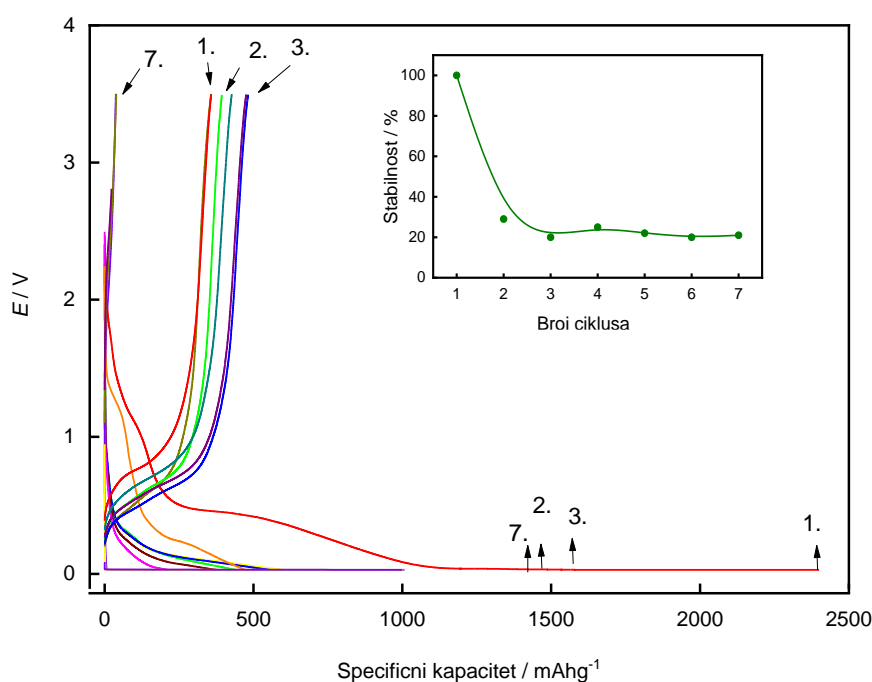


Slika 57. Kronopotenciometrijska ovisnost prilikom galvanostatskog postupka uz konstantnu struju $-100 \mu\text{A}$ elektroda HCSi10-20, HCSi10-40 i HCSi10-60. Umetak: Izračunati specifični kapaciteti

Na slici 57 prikazane su kronopotenciometrijske ovisnosti uz konstantnu struju $-100 \mu\text{A}$ za elektrode HCSi10-20, HCSi10-40 i HCSi10-60. Za sve tri elektrode početni potencijal članka, tj. potencijal otvorenog kruga (OCP) iznosi $\approx +3,5 \text{ V}$. Od početka postupka do potencijala od $1,2 \text{ V}$ javlja se formiranje primarnog SEI, a nakon toga nastupa proces interkalacije Li^+ iona. Mehanizam interkalacije vremenski se modificira što se može uočiti kod kronopotenciometrijske ovisnosti za elektrodu s najtanjim slojem aktivnog materijala, HCSi10-20. Naime, tijekom galvanostatskog postupka mijenja se dinamika promjene potencijala, što se manifestira kao promjena nagiba. Tijekom interkalacije uočena su tri područja potencijala različite dinamike interkalacije Li^+ iona, tj. formiranje raznih formi Li_xSi_y (prikazano na slici 57, označeno a,b,c). Kod debljih slojeva HCSi10-40 i HCSi10-60, ova područja nisu uočena, što ukazuje da je prilikom galvanostatskog postupka interkalacija Li^+ iona u dubinu sloja

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

Na temelju kronopotenciometrijske ovisnosti izračunati su specifični kapaciteti članaka, što je prikazano na slici 57 kao umetak. Kako je prikazano vidimo da su specifični kapaciteti za sve tri debljine približno jednaki, međutim to treba uzeti s rezervom budući da nije poznato da li se dio struje umjesto na interkalaciju, utrošio na formiranje dodatnog SEI. Tijekom galvanostatskog postupka povremeno su izmjereni impedancijski spektri GEIS.



Slika 58. Galvanostatsko punjenje i pražnjenje strujom od $300 \mu\text{A}$ za elektrodu HCSi10-20.

Umetak: Stabilnost članka tijekom 10 ciklusa

Slika 58 prikazuje galvanostatsko punjenje i pražnjenje za elektrodu HCSi10-20 strujom od $300 \mu\text{A}$ tijekom 10 ciklusa. Kapacitet u prvom ciklusu postiže vrijednost od 2400mAh g^{-1} , što je manje nego što je postignuto kronopotenciometrijskim pražnjenjem na slici 57 jer je korištena veća gustoća struje. Već u drugom ciklusu vrijednost inicijalnog kapaciteta pada na samo 20 % i ostaje tako svih 10 ciklusa.

Zbog problema povezanih s položajem referentne elektrode u tro-elektrodnom sustavu, opisanih ranije u poglavlju 2.5.2.2.1. mjerenja impedancije izvršena su u dvo-elektrodnom sustavu.

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

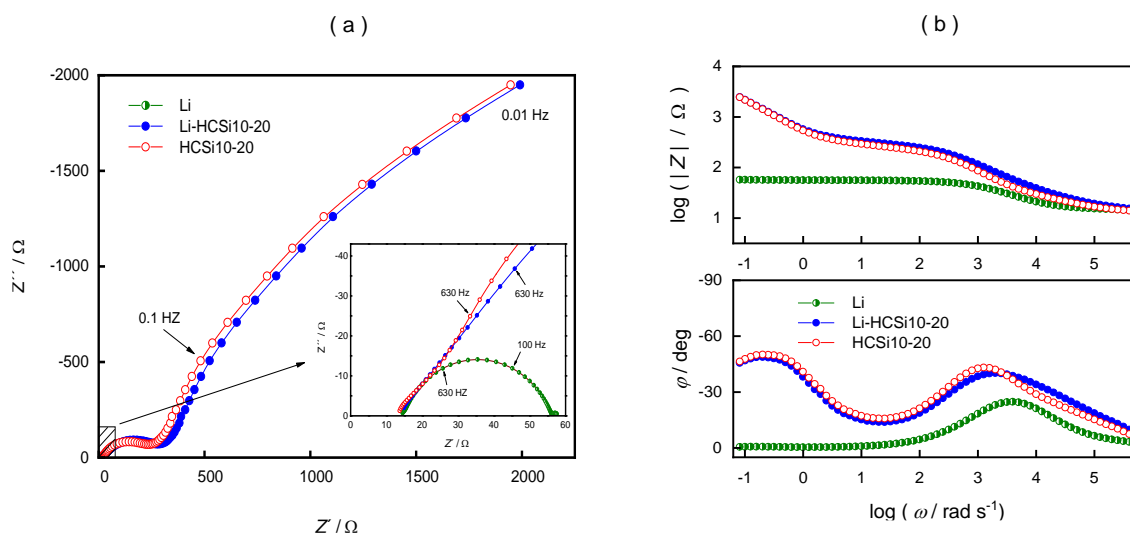
Ovako jednostavan model teško da može opisati impedanciju radne elektrode ako uzmemo u obzir da se prijenos naboja odvija u tri različita procesa i to:

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

Osim toga, u slučaju interkalacije Li-iona u masu HCSi, jasno je da postoji nekoliko procesa koji se odvijaju u nizu: prolaz Li-iona kroz elektrolit, difuzija iona u otopini do međupovršine, migracija iona Li-iona kroz površinski film, difuzija kroz pore materijala, i konačno, akumulacija, koja se manifestira kao kapacitivno ponašanje.

Sve ovo ukazuje na kompleksnost u analizi impedancijskih spektara HCSi.

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



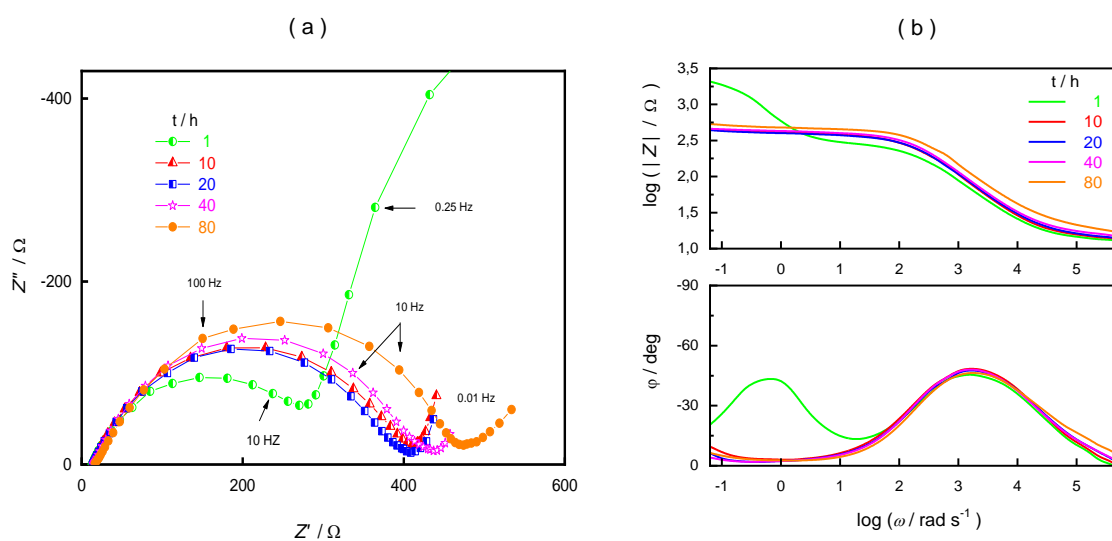
Slika xy. Impedancijski spektri simetričnog (Li-elektrolit-separator-Li) uz OCP 0,0 V i asimetričnog članka (Li-elektrolit-separator-HCSi10-20) uz OCP + 3.5 V?

Impedancijski spektar prikazan je na slici xy. Na istoj slici xy prikazan je i impedancijski spektar asimetričnog članka (Li-elektrolit-separator-HCSi10-20) uz OCP + 3.5 V. Ukupna impedancija asimetričnog članka jednaka je sumi impedancije Z_{Li} , kao protu-elektrode Z_{CE} , i impedancije Z_{HCSi} , kao radne elektrode Z_{WE} , uz standardnu sumu otpora elektrolita i separatora. Kako su oba impedancijska spektra mjerena u uvjetima OCP, tj. bez dodatne polarizacije, pretpostavljamo da je impedancija litijeve elektrode u simetričnom i asimetričnom članku jednaka, budući je Li u jednakoj ravnoteži s korištenim elektrolitom u oba slučaja. Uz ovu pretpostavku, ako od ukupne impedancije asimetričnog članka oduzmemo impedanciju Li elektrode izmjerenu u simetričnom članku, koja predstavlja protu-elektrode, dobiti ćemo impedanciju koja bi trebala biti impedancija radne elektrode. Ova računata impedancija, tj impedancija HCSi10-20 elektrode, prikazana je također na slici xy.

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

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

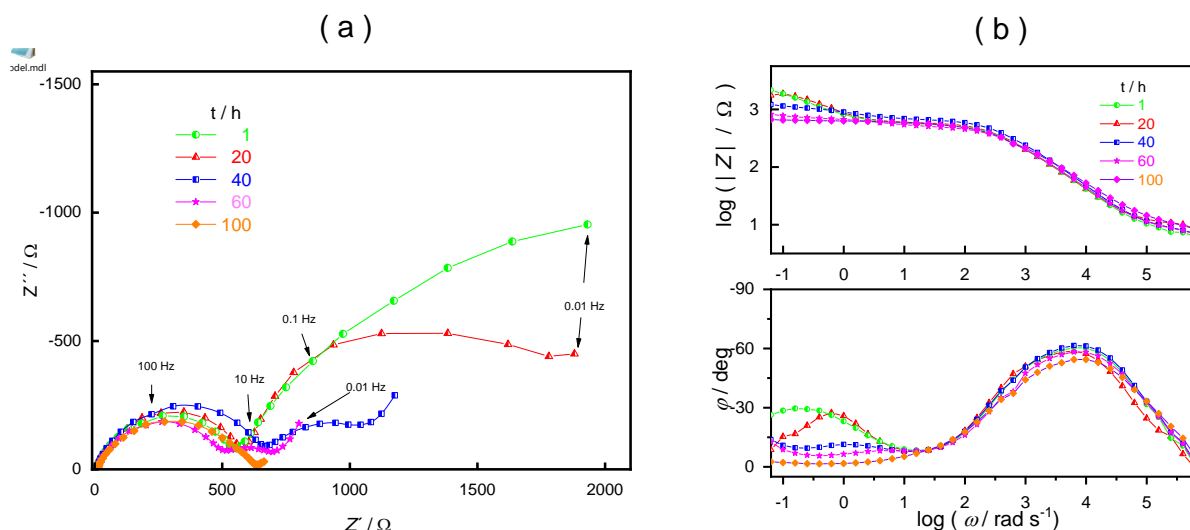
Tijekom galvanostatskih postupaka prikazanih na slici 57 u određenim vremenskim intervalima mjereni su impedancijski spektri (GEIS). Dobiveni impedancijski spektri prikazani su na slikama 58, 59 i 60.



Slika 59. GEIS impedancijski spektar za članak s HCSi10-20 tijekom galvanostatskog postupka uz konstantnu struju od $-100 \mu\text{A}$ prikazan u a) Nyquist- prikazu i b) Bode-prikazu

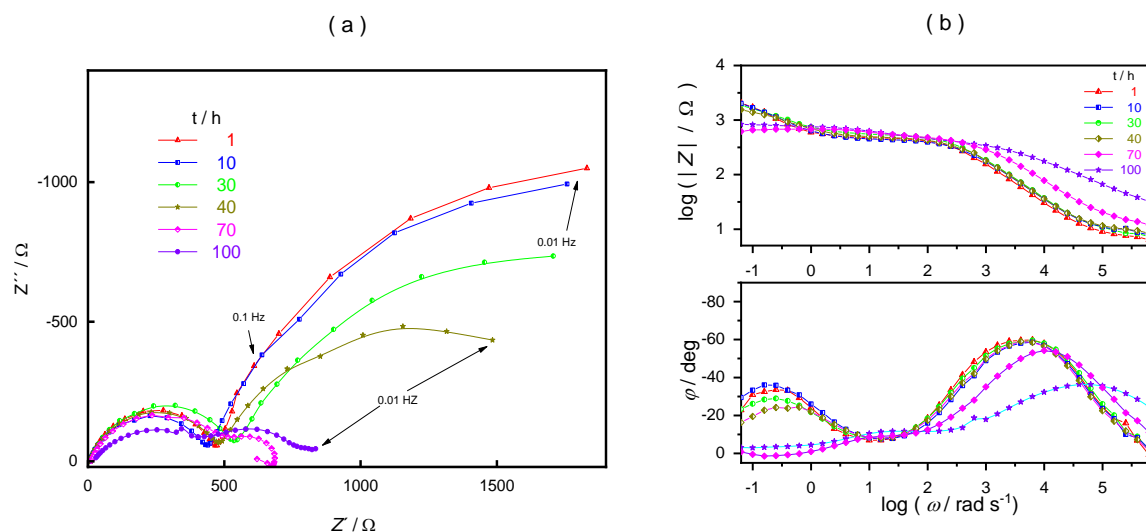
Iz prikazanih ovisnosti vidimo da je jedino kod impedancijskog spektra izmjenjenog nakon sat vremena od početka galvanostatskog postupka, u području niskih frekvencija, registriran krug koji se može povezati sa dodatnom serijom paralelne $R \parallel C$ kombinacije. Treba naglasiti da je ovaj impedancijski spektar, prema kronopotenciometrijskom prikazu iz slike 57, mjereno kod potencijala od $\approx 2.5 \text{ V}$ kada dolazi do formiranja primarnog SEI. Radi toga bismo njegovo formiranje mogli povezati s niskofrekventnim krugom, međutim impedancijski spektri mjereni pri drugim vremenima tu pretpostavku pobijaju. Naime, kod svih drugih vremena mjerenja taj niskofrekventni krug nestaje, tako da je nemoguće formirani primarni SEI povezati s postojanjem tog niskofrekventnog kruga. Prisutnost tog kruga najvjerojatnije možemo povezati sa slojem Si-elektrode i procesima koji se trebaju odvijati unutar sloja tj. interkalacijom Li^+ iona u strukturu sloja. Budući da kod ovog potencijala nisu ispunjeni uvjeti za proces

interkalacije, sloj djeluje kao otpornik prolazu struje. U ostalim impedancijskim spektrima, u vremenu 10 do 80 sati, registriran je polukrug koji je povezan s otporom prijenosa naboja na i unutar sloja elektrode, a povezan je s interkalacijom Li^+ iona. Interkalirani Li^+ čini sloj vodljivim, što neminovno utječe na gubitak polukružne ovisnosti u niskofrekventnom području registriranog kod prvog mjerenja.



Slika 60. GEIS impedancijski spektar za članak s HCSi10-40 tijekom galvanostatskog postupka uz konstantnu struju od $-100 \mu\text{A}$ prikazan u a) Nyquist- prikazu i b) Bode-prikazu

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



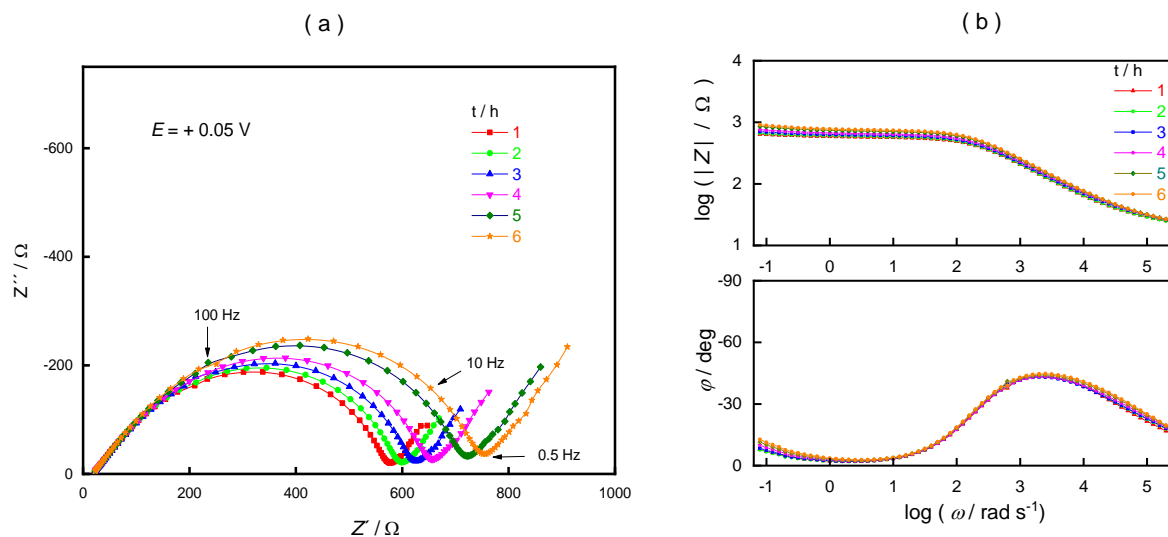
Slika 61. GEIS impedancijski spektar za članak s HCSi10-60 tijekom galvanostatskog postupka uz konstantnu struju od $-100 \mu\text{A}$ prikazan u a) Nyquist- prikaz i b) Bode-prikazu

Na slici 61, gdje su prikazani vremenski GEIS impedancijski spektri za najdeblji sloj HCSi10-60, vidimo da je niskofrekventni polukrug prisutan tijekom cijelog galvanostatskog postupka, što ukazuje da kod ove debljine sloja cijelo vrijeme dominira otporna komponenta. Ovdje je prisutna interkalacija Li^+ iona, međutim teško prodire u dubinu sloja i ne može eliminirati otpornu komponentu sloja. Iz slike 57 za najdeblji sloj, vidimo da se interkalacija odvija jednim procesom, i tek nakon 60 sati dolazi do promjene proces, ali Li^+ ion i dalje teško prodire u dublje slojeve elektrode.

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

Dinamika interkalacije Li^+ iona u sloj Si-elektrode praćena je i u uvjetima konstantnog potencijala. Na slici 61 prikazani su impedancijski spektri članka HCSi10-20 vremenski uz polarizaciju na $E = +0.05 \text{ V}$. Kod svih spektara izražena je polukružna ovisnost koja dominira u frekventnom području do 0.5 Hz , a nakon toga dolazi difuzija. Iz vremenskih ovisnosti impedancijskih spektara možemo zaključiti da se otpor prijenosu naboja, R_{ct} , vremenski mijenja. Otpor prijenosa naboja povezan je s interkalacijom Li^+ iona, međutim taj

proces je kompleksan i nije jednoznačno povezanom s jednom reakcijom, kakav je slučaj kod redoks reakcije u otopini.



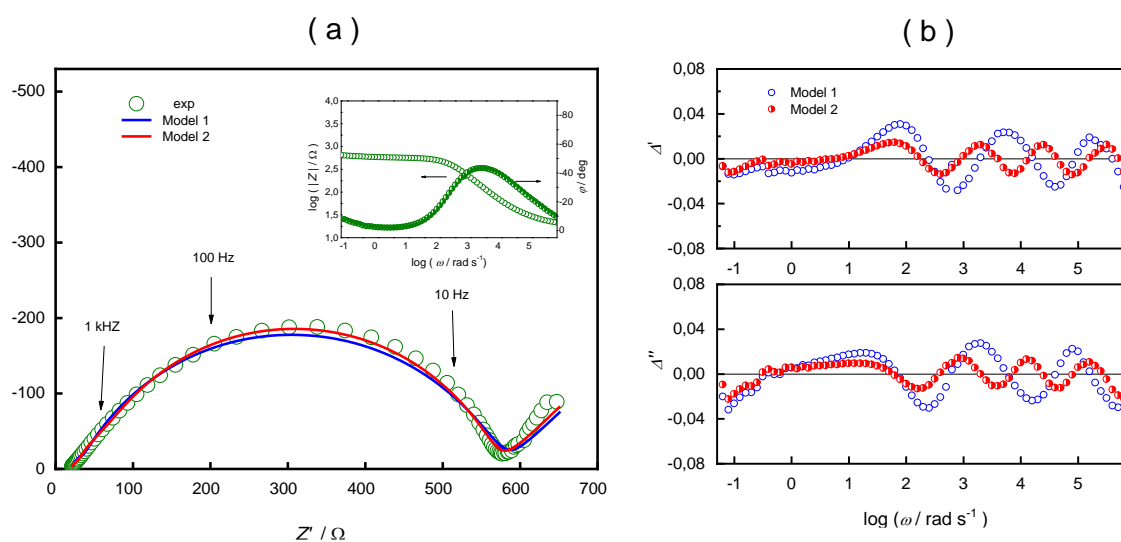
Slika 62. Vremenski PEIS impedancijski spektri za članak s HCSi10-20 prilikom konstantne polarizacije na $E = + 0.05 \text{ V}$

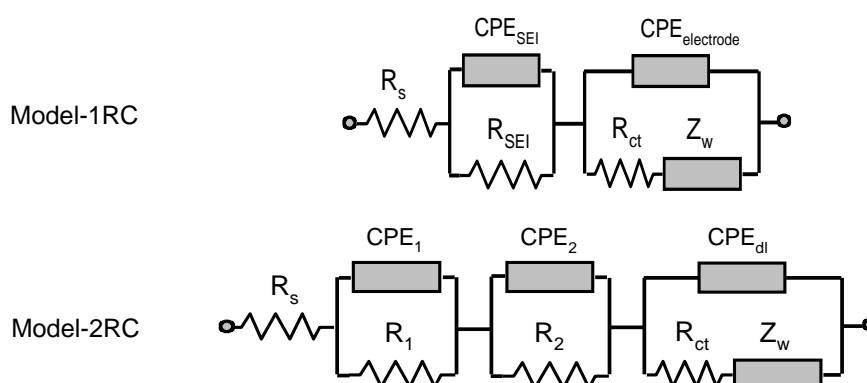
Kod impedancijskih spektara mjerenih u području potencijala kada dolazi do reakcije i interkalacije Li^+ iona u sloj, dominira polukružna ovisnost povezana s reakcijom u kojoj dolazi do izmjene naboja na elektrodi. Ovakva polukružna ovisnost u području viših frekvencija često pokazuje značajnu asimetriju, što je vidljivo i na spektrima prikazanim na slici 62. Ovu asimetriju možemo povezati jedino s mehanizmom interkalacije Li^+ iona. Naime, u slučajevima istraživanja redoks reakcija u vodenim otopinama mjerena polukružna ovisnosti nema asimetrije u području viših frekvencija. Tada se ova ovisnost može prikazati modelom gdje je otpor prijenosu naboja u paraleli s kapacitetom dvostrukog sloja. Zbog čestog odstupanja strukture dvostrukog sloja od idealnog kondenzatora, ova polukružna ovisnost najčešće se prikazuje paralelnom kombinacijom otpora prijenosa naboja, R_{ct} , s konstantnim faznim elementom, C_{pe} . Ukoliko se uključi i difuzija reagirajućih specija, tada se impedancija može opisati tzv. Randlesovim modelom.

U slučaju istraživanja materijala za galvanske članke kada je prisutna interkalacija Li^+ iona u strukturu Si-elektrode postoje procesi koji se odvijaju u nizu jedan za drugim, tako da nakon

prolaza Li^+ iona kroz elektrolit i separator do površine Si-elektrode, dolazi do migracije Li^+ iona kroz površinski film, reakcije prijenosa naboja, difuzije kroz čvrstu fazu elektrode, i konačno do akumulacije iona koja se manifestira kapacitivnim tipom ponašanja. U svakom slučaju, svi ti procesi utječu na ukupnu impedanciju, tako da model koji bi opisao impedancijski spektar treba preko serije uključiti utjecaje tih procesa. Model koji se često primjenjuje i vjerno opisuje utjecaje pojedinih procesa je tzv. Voigtst-model koji se sastoji od više serijskih $R \parallel C$ paralelnih kombinacija. Upotrebom ovakvog modela može se objasniti anomalija polukružne ovisnosti u visokofrekventnom području.

Na slici 63 prikazan je jedan tipičan impedancijski spektar prikazan u Nyquist-ovisnosti (odabran sa slike 62) gdje se vidi anomalija polukružne ovisnosti, također dobro vidljiva i kod ovisnosti faznog kuta u Bode-prikazu. Za analizu frekventne ovisnosti mjerene impedancije uporabljen je Voigtst-model u kojem je klasični Randlesov krug spojen u seriju s jednom ili dvije $R \parallel C$ paralelne kombinacije.





Slika 63. Impedancijski spektar HCSi10-20 elektrode polarizirane na $E = +0,05$ V a) Nyquist-ovisnost, b) residuali prilagođavanja s Model-1 i Model-2

Na slici 63a prikazan je jedan tipičan impedancijski spektar Si-elektrode prikazan u Nyquist-ovisnosti sa izraženom anomalijom polukružne ovisnosti, koja se dobro vidi i ovisnosti faznog kuta u Bode-prikazu. Za analizu frekventne ovisnosti mjerene impedancije uporabljen je Voigtst-model u kojem je klasični Randlesov krug povezan u seriju s jednom ili s dvije $R \parallel C$ paralelne kombinacije. Kvaliteta prilagođavanja modela mjerenoj frekventnoj ovisnosti članka prikazana je na slici 63b kao odstupanja realne i imaginarne komponente između mjerenih vrijednosti i vrijednosti dobivene primjenom modela 1 i 2. Iz dobivenih ovisnosti možemo zaključiti da smo primjenom modela-2 dobili zadovoljavajuću prilagodu frekventne ovisnosti modela-2 i izmjerene frekventne ovisnosti. Ova dva $R \parallel C$ paralelna kruga predstavljaju procese koji imaju direktan utjecaj na anomaliju polukružne ovisnosti. Jedan $R \parallel C$ krug moguće je povezati s formiranjem SEI, dok bi drugi $R \parallel C$ krug mogao biti doprinos impedancije Li-elektrode budući da je mjerenje izvedeno u tzv. dvo-elektrodnoj kombinaciji.

4.3.3. Zaključak

Iz gore prikazanih rezultata vidimo da jedino sloj s najmanjom debljinom, HCSi10-20, tijekom galvanostatskog postupka omogućuje laku interkalaciju Li^+ iona u dubinu sloja, dok deblji slojevi, zbog povećanog otpora sloja, otežavaju nesmetanu interkalaciju. U slučaju istraživanja materijala za galvanске članke kada je prisutna interkalacija Li^+ iona u strukturu Si-elektrode

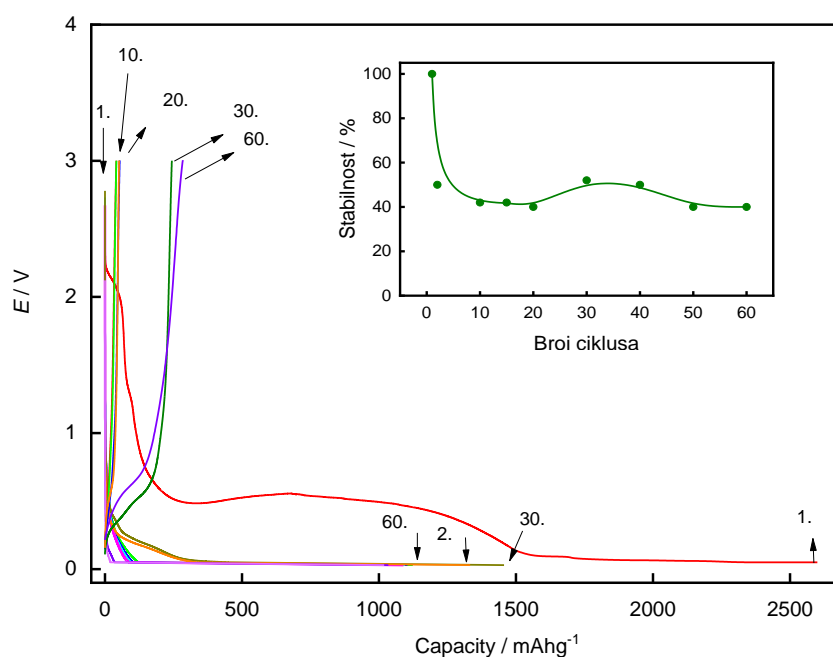
postoje procesi koji se odvijaju u nizu jedan za drugim i utječu na ukupnu impedanciju sustava. Za analizu frekventne ovisnosti mjerene impedancije uporabljen je Voigtst-model u kojem je klasični Randlesov krug spojen u seriju s jednom ili dvije $R \parallel C$ paralelne kombinacije, gdje jedan $R \parallel C$ krug moguće povezati s formiranjem SEI, dok drugi $R \parallel C$ krug može biti doprinos impedancije Li-elektrode budući da je mjerenje izvedeno u tzv. dvo-elektrodnoj kombinaciji.

4.4 Utjecaj dodatka elektrolitu

Na sprječavanje nepovratnog gubitka kapaciteta i utjecaja na vijek trajanja neophodno je istražiti kakav utjecaj na te karakteristike ima sastav elektrolita. Dosadašnja istraživanja, koja su opisana u literaturi [R11](#), [R12](#), naglašavaju da važnu ulogu u dugoročnoj stabilizaciji elektrode ima dinamika formiranja površinskih filmova na njima, a tu glavnu ulogu ima sastav elektrolita. Poznato je da površinski film direktno utječe na elektrokemijsko ponašanje i vijek trajanja elektrodnog materijala, stoga je nužno analizirati strukturu i svojstva površinskih filmova formiranih na ispitivanim Si-elektrodama.

U literaturi se spominje fluor etilen karbonat, FEC, kao jedan od aditiva koji poboljšava karakteristike površinskog filma, a time utječe i na karakteristike elektrode[193]. Mehanizam utjecaja FEC-a nije dovoljno istražen, ali je ustanovljeno da površinski filmovi u prisutnosti FEC-a imaju bolja električna svojstva.

U tu svrhu izvršena su ispitivanja utjecaja FEC-a na karakteristike HCSi10-20 elektrode. U osnovni elektrolit dodan je FEC u koncentraciji 10 % v/v. Formiran je članak koji se sastoji od HCSi10-20 i Li elektrode, te je podvrgnut klasičnom postupku galvanostatskog punjenja i pražnjenja s konstantnom strujom od 300 μ A. Slika 63 prikazuje potencijalni profil punjenja i pražnjenja tijekom 60 ciklusa.

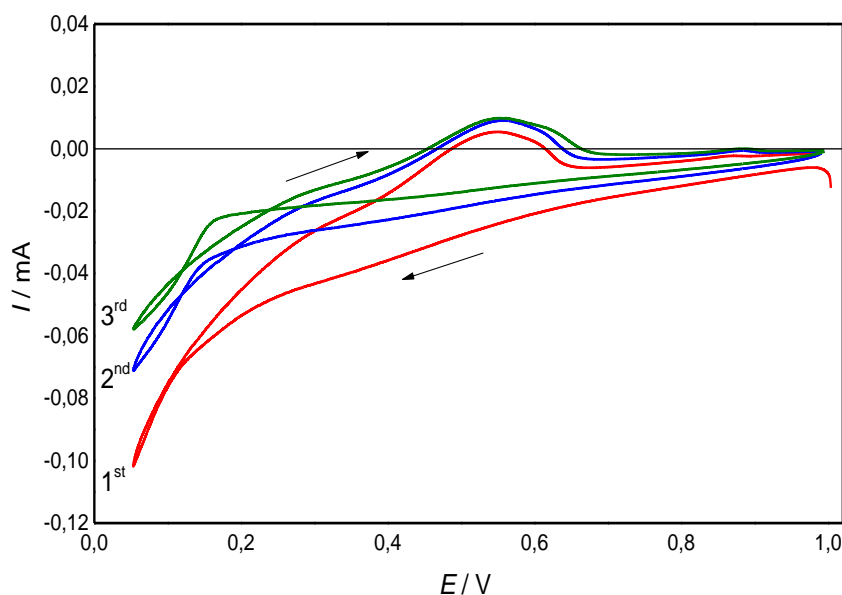


Slika 64. Potencijalni profil punjenja i pražnjenja HCSi10-20 elektrode s dodatkom elektrolitu uz konstantnu struju od $300 \mu\text{A}$

Iz prikazanih potencijalnih profila određena je stabilnost elektrodnog materijala prilikom galvanostatskog punjenja i pražnjenja koja je prikazana na umetnutoj slici 64 i iznosi 40-50 %, što je značajno više nego u članku koji sadrži elektrolit bez FEC (Slika 58).

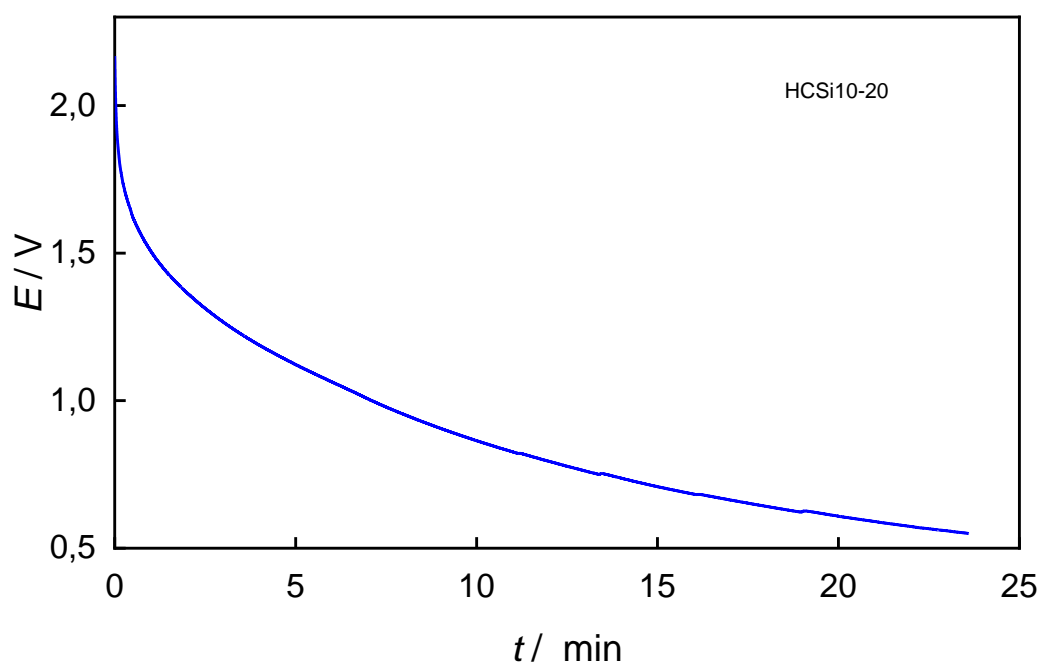
Interesantno je uočiti da je tijekom dužeg perioda litijacije potencijal konstantan oko 0,50 V, što nije uočeno kod procesa litijacije u slučaju s elektrolitom bez FEC (vidi sliku 57).

Na slici 65 prikazani su ciklički voltamogrami za HCSi10-20 u elektrolitu s dodatkom FEC u području potencijala +1,0 V do + 0,05 V. U prikazanim voltamogramima izražen je anodni strujni vrh u procesu delitijacije kod potencijala od + 0,55 V. Strujni vrh se povećava tijekom ciklizacije, što ukazuje da je tijekom ciklizacije u katodnom smjeru naglašen proces litijacije. Također, interesantno je da su u anodnom smjeru do potencijala + 0,45 V struje negativne, što možemo povezati s intenzitetom litijacije, tj. interkalacijom Li^+ iona u strukturu elektrodnog materijala.



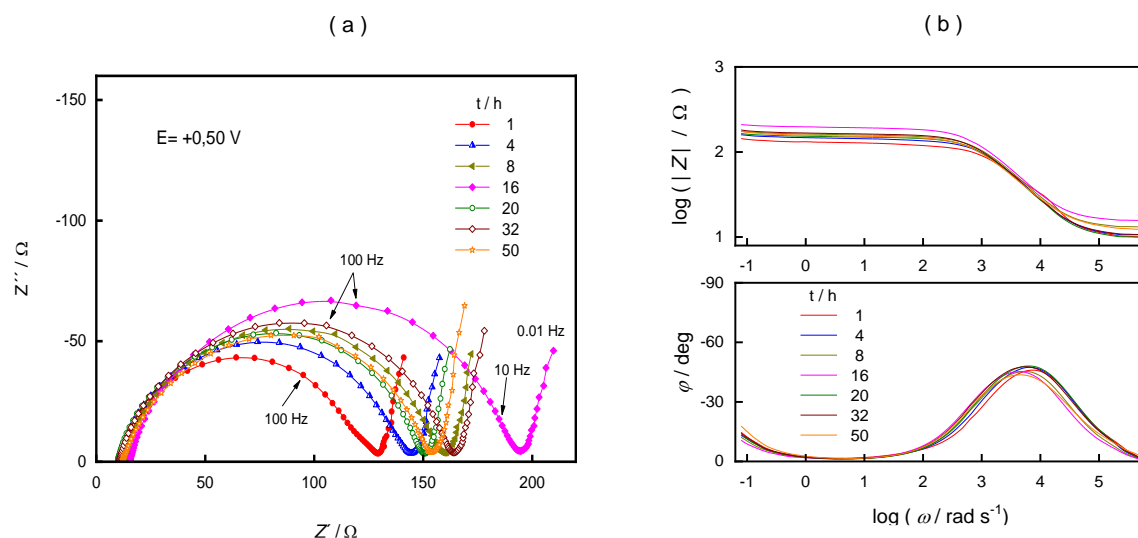
Slika 65. Ciklički voltamogrami članka HCSi10-20 u LP30 (LiPF_6 u EC/DMC = 1:1) s dodatkom 10 % v/v FEC, pri brzini promjene potencijala $0,1 \text{ mV s}^{-1}$

Kako je kod procesa punjenja i pražnjenja, kao i iz cikličkih voltamograma, interesantno područje kod potencijala 0,5 V, potrebno je istražiti procese koji dominiraju u tom području potencijala. Zbog toga je galvanostatskim postupkom uz konstantnu struju od $-300 \mu\text{A}$, prikazanog na kronopotenciogramu na slici 66, HCSi10-20 elektroda litizirana sve do potencijala +0,5 V, kada je prekinut galvanostatski postupak, a elektroda polarizirana uz konstantan potencijal od 0,5 V. Tada su tijekom polarizacije vršena impedancijska mjerenja.



Slika 66. Kronopotenciogram HCSi10-20 elektrode uz konstantnu struju $-300 \mu A$

Na slici 67 prikazani su vremenski impedancijski spektri HCSi10-20 elektrode pri konstantnom potencijalu od $+0.50 V$. Može se uočiti da je kod svih mjerenih spektara izražena polukružna ovisnost povezana s otporom prijenosu naboja, tj. interkalaciji Li^+ iona, dok kod niskih frekvencija dominira proces difuzije. Otpor prijenosu naboja uz konstantnu polarizaciju vremenski postepeno raste, međutim nakon 16 sati polarizacije, otpor prijenosu naboja se smanjuje, da bi u vremenu polarizacije od 20 do 50 sati taj otpor uglavnom bio konstantan. Ove oscilacije otpora prijenosu naboja možemo povezati s morfologijom elektrodnog materijala i nehomogenosti koja je neminovna prilikom pripreme elektrode.

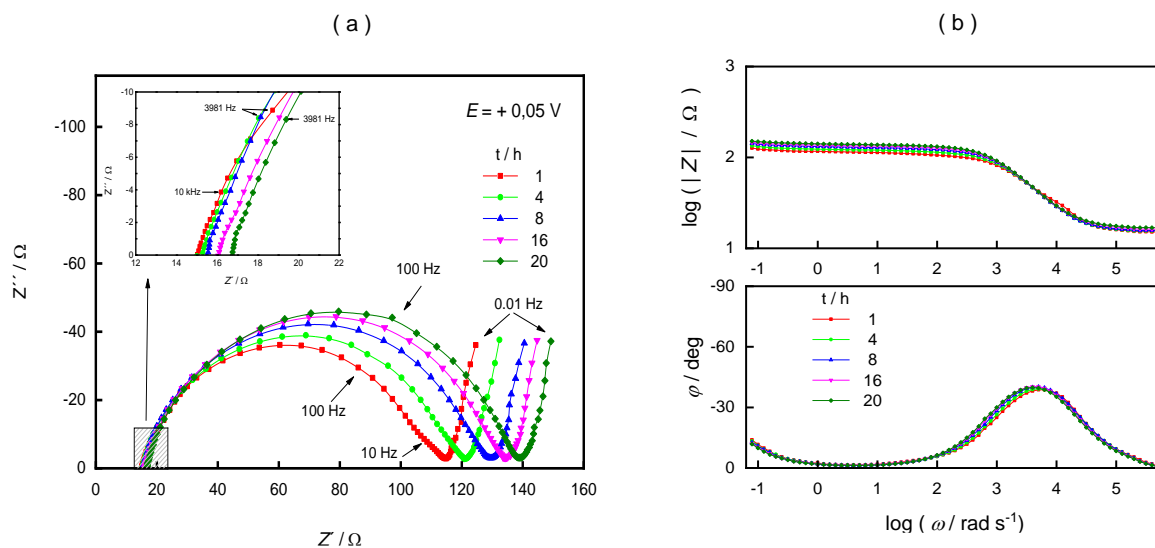


Slika 67. Impedancijski spektri HCSi10-20 elektrode s dodatkom FEC u ovisnosti o vremenu polarizacije na $E = +0,50$ V prikazanu u a) Nyquist-ovisnosti, b) Bode-ovisnosti

Nakon 50 sati polarizacije na $+0,50$ V, polarizacija članka je promijenjena na $+0,05$ V. Tijekom konstantnog potencijala mjerena je impedancija. Na slici 68 prikazani su impedancijski spektri tijekom vremena polarizacije. I u ovim spektrima u visokom i srednje frekventnom području dominira polukružna ovisnost, dok je kod niskih frekvencija izražen utjecaj difuzije. Otpor prijenosa naboja, koji je povezan s polukružnom ovisnosti, vremenski postepeno raste, međutim ne značajno, tako da je cijelo vrijeme omogućena litijacija elektrode. Ako usporedimo ove spektre s impedancijskim spektrima dobivenim s elektrolitom bez dodatka FEC, vidimo da su vrijednosti impedancije s elektrolitom s FEC značajno manji. To znači da je u ovom slučaju značajno manji otpor prijenosa naboja, što posljedično ukazuje da je proces litijacije u elektrolitu s FEC značajno intenzivniji.

Iz impedancijskih spektara, kod najviših frekvencija, određen je otpor koji se vremenski slabo povećava. Kako se ovaj otpor najčešće povezuje s otporom elektrolita između elektroda i otporom separatora, povećanja otpora koja su registrirani, mogli bi biti povezani s promjenom sastava elektrolita, vezano s reakcijama elektrolita na površini elektrode, međutim to povećanje moglo bi se povezati i s postepenim povećanjem formiranog sloja SEI. Budući da kod prikazanih impedancijskih spektara, u visokofrekventnom području, nema karakteristične polukružne ovisnosti niti polukružne anomalije, pretpostavljamo da bi se zbog električnih karakteristika formiranog sloja, njegov utjecaj mogao manifestirati kao povećanje otpora. Za

potvrdu ove pretpostavke neophodno je provesti istraživanja primjenom drugih površinskih tehnika što je i napravljeno u narednom poglavlju.



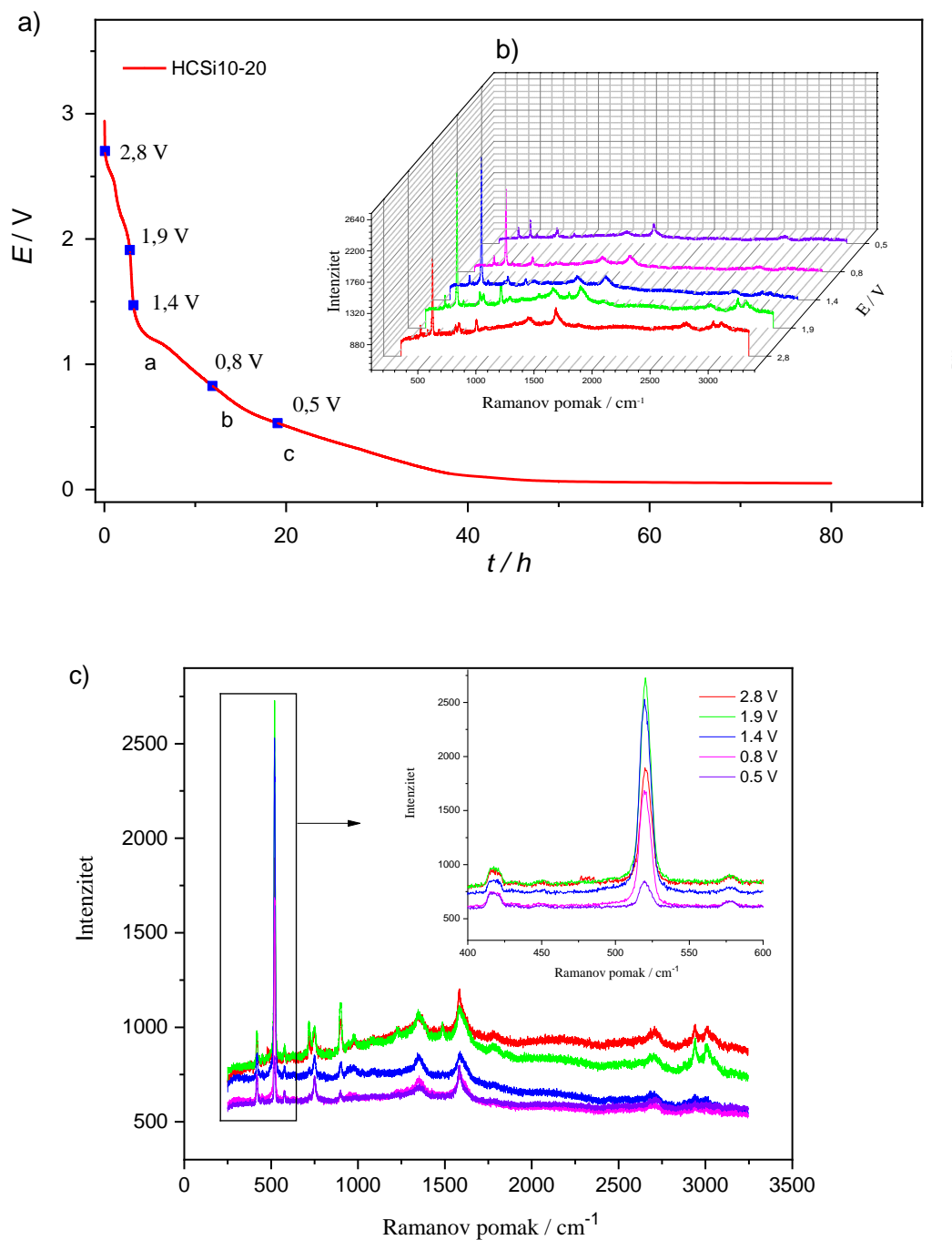
Slika 68. Impedancijski spektri HCSi10-20 elektrode s dodatkom FEC u ovisnosti o vremenu polarizacije na $E = +0.05$ V prikazanu u a) Nyquist-ovisnosti, b) Bode-ovisnosti

Zaključak

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

4.5 In-situ Ramanova spektroskopija

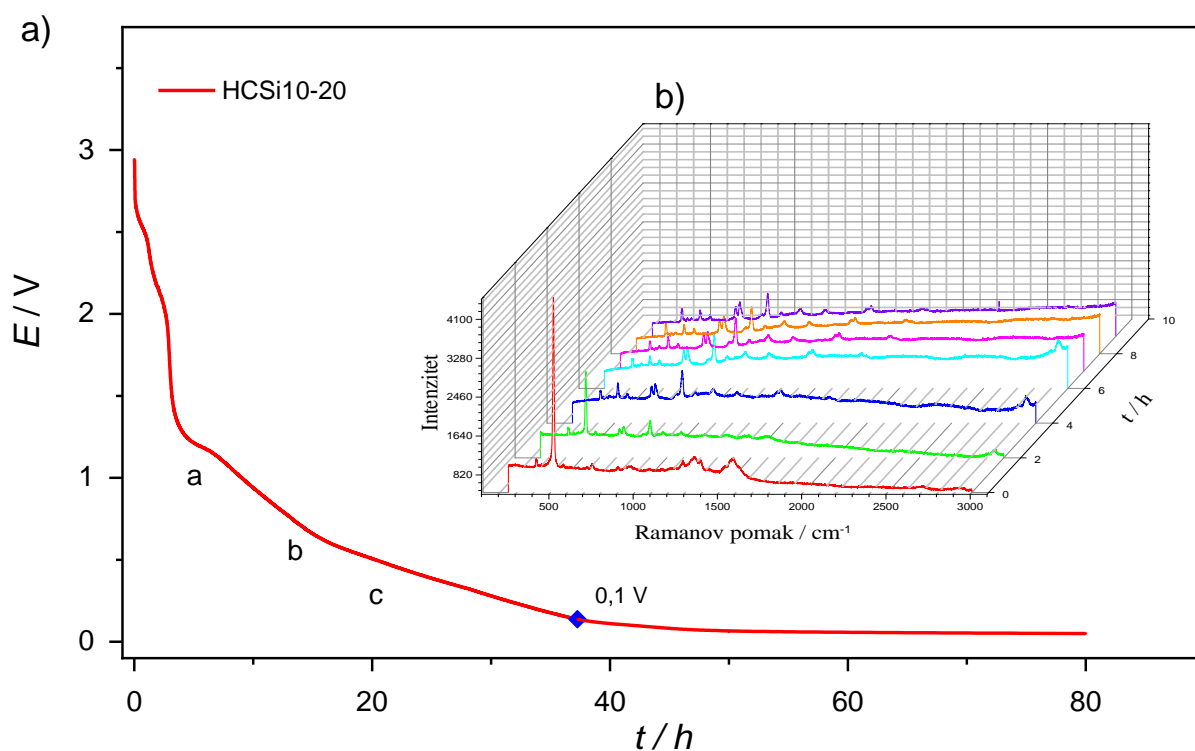
In-situ Ramanova spektroskopija je jedna od najosjetljivijih metoda za proučavanje strukturnih i elektrokemijskih promjena tijekom procesa litijacije i delitijacije. U literaturi postoje mnoge studije ispitivanja grafitnih anoda na ovaj način. U slučaju silicijevih anoda, ova metoda je još korisnija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

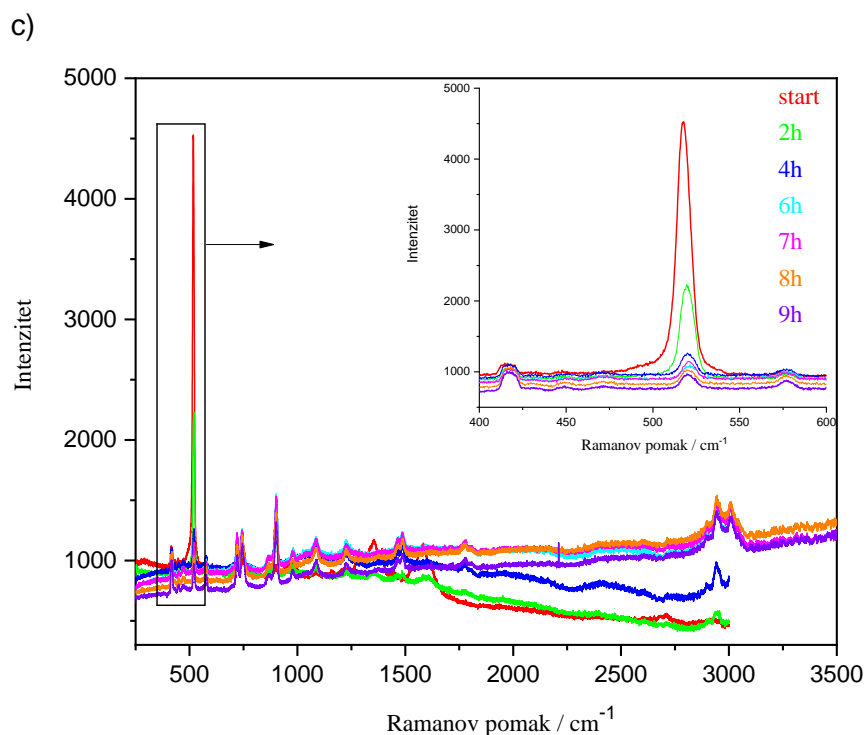


Slika 69. a) Kronopotenciometrijska ovisnost prilikom galvanostatskog postupka uz konstantnu struju $-100 \mu\text{A}$ elektrode HCSi10-20, b) umetak: 3D prikaz *in-situ* Ramanova spektroskopije pri različitim potencijalima, c) 2D prikaz *in-situ* Ramanova spektroskopije pri različitim potencijalima. Umetak: Uvećani prikaz vrpce kristalnog silicija

Slika 69 prikazuje 3D i 2D Ramanove spektre dobivene *in-situ* tijekom prvog ciklusa litijacije, tj. pražnjenja. Ramanov vrpca prisutna na $\approx 520 \text{ cm}^{-1}$ karakteristična je za kristalnu strukturu

silicija [194]. Na potencijalu otvorenog kruga, 2,8 V, reakcija litijacije još uvijek nije prisutna. Na potencijalu 2,8 V vrpca kristalnog silicija je manjeg intenziteta jer je članak još u procesu stabilizacije. Tijekom galvanostatskog pražnjenja strujom od $-100 \mu\text{A}$ snimani su Ramanovi spektri na različitim potencijalima. Kako napreduje litijacija, tako dolazi do smanjenja Ramanove vrpce kristalnog silicija, što je indikativno za proces legiranja. Pri potencijalu od 0,5 V dolazi do drastičnog smanjenja što ukazuje na amorfizaciju silicija. Vrpce koje odgovaraju amorfnim fazama su niskog intenziteta, a zbog korištenja male snage lasera, teško je razlučiti takve vrpce. Vrpce na oko $800\text{-}900 \text{ cm}^{-1}$ pripadaju karbonatima EC/DMC iz elektrolita [194, 195]. Iz 3D prikaza može se uočiti da intenziteti tih vrpca opadaju kako dolazi do kompozicije elektrolita. Pirolitički ugljik pokazuje karakteristične vrpce D i G moda na pozicijama 1300 i 1600 cm^{-1} . Položaj G vrpce ukazuje na pojavu sp^2 vibracijskih modova iz nanokristalnog ugljika [197].





Slika 70. a) Kronopotenciometrijska ovisnost prilikom galvanostatskog postupka uz konstantnu struju $-100 \mu\text{A}$ elektrode HCSi10-20, b) umetak: 3D prikaz *in-situ* Ramanove spektroskopije praćene u različitim vremenima na potencijalu 0,1 V, c) 2D prikaz *in-situ* Ramanove spektroskopije praćene u različitim vremenima. Umetak: Uvećani prikaz vrpce kristalnog silicija tijekom vremena litijacije na potencijalu 0,1 V

Slika 70 prikazuje 3D i 2D prikaz *in-situ* Raman spektroskopije na potencijalu 0,1 V u ovisnosti o vremenu. Prije početka litijacije, može se uočiti oštra vrpca kristalnog silicija na oko 520 cm^{-1} . Nakon polarizacije na potencijal 0,1 V dolazi do postupnog procesa litijacije. Iz 3D prikaza možemo vidjeti da prilikom litijacije, već nakon 4 h, dolazi do drastičnog smanjenje vrpce kristalnog silicija. Dvostruka vrpca na $700\text{-}750 \text{ cm}^{-1}$ i vrpca na 900 cm^{-1} odgovaraju komponentama u elektrolitu LP30, koje s vremenom postaju sve izraženije [194, 195]. Kako teče litijacija, dolazi do stvaranja komponenata SEI sloja [198]. Tako uz jačanje vrpce na 900, dolazi do stvaranja vrpce na $\approx 980 \text{ cm}^{-1}$ koja odgovara litijevu acetatu ($\text{C}_2\text{H}_3\text{LiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Na oko 430 cm^{-1} nalazi se vrpca litijeva fluorida (LiF) prisutna u inicijalnom SEI [198]. Nakon litijacije dolazi do stvaranja litijeva hidroksida, LiOH, koje se nalazi u istom području, tako da u kasnijoj fazi litijacije ta vrpca se pripisuje hidroksidu [199]. Prije početka litijacije vidljive su D i G vrpce na oko 1300 i 1550 cm^{-1} . Prilikom litijacije, D vrpca se smanjuje, a G vrpca se

dijeli na 2 moda koja se pripisuju fluoriniranom ugljiku [197]. Na valnim brojevima 1100, 1450 i 1500 cm^{-1} dolazi do stvaranja vrpce koje su karakteristične za litijev karbonat (Li_2CO_3) [200]. Dolazi i do pojave vrpce na $\approx 1850 \text{ cm}^{-1}$, u literature poznata kao komponenta SEI sloja, ali dosada još nije utvrđeno točno kojoj komponenti pripada [198]. Na području viših valnih brojeva, 2800-3000 cm^{-1} nalaze se komponente iz elektrolita, koje kasnije prelaze u litijev hidroksid [199].

Zaključak

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

§ 5. ZAKLJUČAK

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

- Dizajniranje nanostrukturiranog silicija za primjenu u Li-ionskim galvanskim člancima je zahtjevan proces koji obuhvaća neke kriterije kao što su:
 1. porozna struktura koja može kompenzirati ekspanziju volumena silicija prilikom procesa punjenja i pražnjenja i osigurati veću aktivnu površinu za transport litija,
 2. vodljivost uzorka kako bi se postigla bolja izmjena naboja i veći broj ciklusa,
 3. homogenost elektrodnog materijala kako bi se osigurala što homogenija litijacija.
- Proučavana je morfologija i struktura uzoraka silicija u svrhu pripreme anodnog materijala. Uzorak komercijalnog Si praha, S1, S2 pripremljen kugličnim mljevenjem uzorka S1 i uzorak S3 pripremljen metodom kemijskog jetkanja pokazali su sposobnost litijacije i delitijacije, ali s malim intenzitetom interkalacije što je rezultiralo malim kapacitetom. Loša kapacitivna svojstva mogu biti posljedica morfologije, nehomogenosti uzorka, male aktivne površine i same vodljivosti uzoraka.

- Analizirani su uzorci sačaste silicijske strukture HCSi dobiveni metodom termičke redukcije magnezije. HCSi struktura dopirana je Ag nanočesticama u različitim omjerima s pretpostavkom da će Ag nanočestice povećati vodljivost materijala. Posljedično, uzorak s najvećom količinom srebra, HCSi10, postiže najnižu impedanciju, najveći intenzitet litijacije i maksimum struje odziva što rezultira visokim specifičnim kapacitetom od 3333 mAh g⁻¹ pri 0,07 A g⁻¹ i 2400 mAh g⁻¹ pri 0,2 A g⁻¹. Osim toga, uzorak HCSi10 pokazuje najmanju specifičnu površinu, pa je umanjena izloženost aktivne površine elektrolitu zbog čega se usporava stvaranje SEI sloja. Ovim načinom pripreme potvrdili smo naše pretpostavke i postigli kapacitet čak blizak teorijskom, međutim postignut je mali broj ciklusa. Stoga je potrebna optimizacija elektroda i elektrolita.
- Sustavnom komparacijom triju različitih debljina elektroda zaključili smo da se mehanizam interkalacije vremenski modificira što se može uočiti kod kronopotenciometrijske ovisnosti za elektrodu s najtanjim slojem aktivnog materijala, HCSi10-20. Naime, tijekom galvanostatskog postupka mijenja se dinamika promjene potencijala, što se manifestira kao promjena nagiba. Tijekom interkalacije uočena su tri područja potencijala različite dinamike interkalacije Li⁺ iona, tj. formiranje raznih formi Li_xSi_y. Kod debljih slojeva HCSi10-40 i HCSi10-60, ova područja nisu uočena, što ukazuje da je prilikom galvanostatskog postupka interkalacija Li⁺ iona u dubinu sloja otežana. Jedan od razloga otežane interkalacije mogao bi biti povezan s povećanjem otpora kako se povećava debljina sloja.
- U svrhu analize impedancijskih spektara rađeni su modeli koji opisuju kinetičke parametre sustava te je praćeno odstupanje pojedine komponente od mjerene vrijednosti, reziduali. Impedancija radne elektrode, u našem slučaju HCSi-10, koja je povezana s prolazom oslobođenih Li⁺-iona iz Li protu-elektrode možemo opisati modelom u kojemu je kapacitet dvostrukog sloja, C_{dl}, u paraleli s otporom prijenosa naboja R_{ct} u zbroju s interkalacijskim kapacitetom koji je povezan s količinom akumuliranog Li⁺-iona na površini i u masi radne elektrode. U tom modelu odijeljen je kinetički utjecaj (R_{ct}) od termodinamike kontrole-difuzija-kapacitet.

- U slučaju procesa interkalacije Li-ionu u masu HCSi, jasno je da postoji nekoliko procesa koji se odvijaju u nizu: prolaz Li-ionu kroz elektrolit, difuzija ionu u otopini do međupovršine, migracija ionu Li-ionu kroz površinski film, difuzija kroz pore materijala, i konačno, akumulacija, koja se manifestira kao kapacitivno ponašanje.
- Iz dobivenih rezultata zaključujemo da jedino sloj s najmanjom debljinom, HCSi10-20, tijekom galvanostatskog postupka omogućuje laku interkalaciju Li^+ ionu u dubinu sloja, dok deblji slojevi, zbog povećanog otpora sloja, otežavaju nesmetanu interkalaciju
- Kod impedancijskih spektara mjerenih u području potencijala kada dolazi do reakcije i interkalacije Li^+ ionu u sloj, dominira polukružna ovisnost povezana s reakcijom u kojoj dolazi do izmjene naboja na elektrodi. Iz dobivenih ovisnosti zaključujemo da polukružna ovisnost u području viših frekvencija često pokazuje značajnu asimetriju. Za analizu frekventne ovisnosti mjerene impedancije uporabljen je Voigt-model u kojem je klasični Randlesov krug spojen u seriju s jednom ili dvije $R \parallel C$ paralelne kombinacije.
- Iz dobivenih ovisnosti možemo zaključiti da smo primjenom modela-2, koji sadrži dva $R \parallel C$ paralelna kruga, dobili zadovoljavajuću prilagodu frekventne ovisnosti modela-2 i izmjerene frekventne ovisnosti. Ova dva $R \parallel C$ paralelna kruga predstavljaju procese koji imaju direktan utjecaj na anomaliju polukružne ovisnosti. Zaključujemo da je jedan $R \parallel C$ krug moguće povezati s formiranjem SEI, dok bi drugi $R \parallel C$ krug mogao biti doprinos impedancije Li-elektrode budući da je mjerenje izvedeno u tzv. dvo-elektrodnoj kombinaciji.
- Izvršena su ispitivanja utjecaja FEC-a na karakteristike HCSi10-20 elektrode. Iz prikazanih potencijalnih profila određena je stabilnost elektrodnog materijal prilikom galvanostatskog punjenja i pražnjenja i iznosi 40-50 %, što je značajno više nego u članku koji sadrži elektrolit bez FEC.

- Kod svih potenciostatskih mjerenja na potencijalu +0.5 V, u elektrolitu s dodatkom FEC, kod impedancijskih mjerenja izražena polukružna ovisnost povezana s otporom prijenosu naboja, tj. interkalacije Li^+ iona, dok kod niskih frekvencija dominira proces difuzije. Otpor prijenosu naboja uz konstantnu polarizaciju oscilira iz čega dolazimo do zaključka da se vjerojatno mijenja morfologija elektrodnog materijala koja je dodatni problem uz nehomogenost koja je neminovna prilikom pripreme elektrode.
- Usporedbom impedancijskih spektara dobivenih s elektrolitom bez dodatka FEC, vidimo da su vrijednosti impedancije s elektrolitom s FEC značajno manji. Stoga zaključujemo je u ovom slučaju značajno manji otpor prijenosa naboja, što posljedično ukazuje da je proces litijacije u elektrolitu s FEC značajno intenzivniji.
- Iz impedancijskih spektara, kod najviših frekvencija, određen je otpor koji vremenski slabo povećava. Kako se ovaj otpor najčešće povezuje s otporom elektrolita između elektroda i otporom separatora, povećanje otpora koji su registrirani, mogli bi biti povezani s promjenom sastava elektrolita, vezano s reakcijama elektrolita na površini elektrode, međutim to povećanje moglo bi se povezati i s postepenim povećanjem formiranog sloja SEI. Promjena aktivne površine može biti uzrok ove promjene. Za potvrdu ove pretpostavke neophodno je provesti dodatna istraživanja primjenom drugih površinskih tehnika
- Prilikom snimanja *in-situ* Ramanovih spektara zaključili smo da kako napreduje litijacija, tako dolazi do smanjenja Ramanove vrpce kristalnog silicija, što je indikativno za proces legiranja i što potvrđuje našu pretpostavku o promjeni morfologije elektrodnog materijala. Pri potencijalu od 0,5 V dolazi do drastičnog smanjenja što ukazuje na amorfizaciju silicija.
- Iz dobivenih Ramanovih spektara možemo potvrditi da litijacija kristalnog silicija u uzorku HCSi10 kreće na potencijalima od 0,5 V. Nadalje, iz vremenske ovisnosti može se potvrditi litijacija na potencijalu od 0,1 V već nakon 2 h. Pojava komponenata SEI

sloja potvrđena je nakon 4 h litijacije na potencijalu od 0,1 V. Ovi spektri potvrđuju da materijal HCSi10 može poslužiti kao anodni materijal jer uspješno legira litijeve ione.

§ 6. POPIS OZNAKÂ, KRATICÂ I SIMBOA

SEI – kruta elektrolitna faza (eng. *solid electrolyte interphase*)

FEC – fluor etilen karbonat

OCP – potencijal otvorenog kruga (eng. *open-circuit potential*)

C – kapacitet

C_S – specifični kapacitet

C-rate – C-parametar

SOC – stanje napunjenosti (eng. *state of charge*)

LP30 – elektrolit, otopina litijeva heksafluorofosfata

RA – radikal anion

MACE – metal-potpomognuto kemijsko jetkanje (eng. *metal-assisted chemical etching*)

PSiNWS – porozne nanožice

PSiNPs – porozne nanočestice

XRD – rendgenska difrakcija (engl. *X-ray diffraction*)

PXRD – rendgenska difrakcija na polikristalnom materijalu

TEM – transmisijska elektronska mikroskopija (engl. *transmission electron microscopy*)

SEM – pretražna elektronska mikroskopija (engl. *scanning electron microscopy*)

FTIR – infracrvena spektroskopija s Furierovom transformacijom

BET – Brunauer, Emmet i Teller

BJH – model Barrett, Joyner i Halenda

UV-VIS – ultraljubičasto-vidljiva (engl. *ultraviolet-visible*)

WE – radna elektroda (engl. *working electrode*)

CE – protu-elektroda (engl. *count electrode*)

REF – referentna elektroda (engl. *reference electrode*)

CV – ciklička voltometrija

EIS – elektrokemijska impedancijska spektroskopija

PEIS – potenciostatska elektrokemijska impedancijska spektroskopija

GEIS – galvanostatska elektrokemijska impedancijska spektroskopija

CPE – konstantno fazni element

GCD – galvanostatsko punjenje i pražnjenje (engl. *galvanostatic charge-discharge*)

FPP – metoda preko četiri točke (eng. *four point probe*)

ECI – potenciostat (engl. *electrochemical interphase*)

HF – visokofrekventno područje

MF – srednjefrekventno područje

§ 7. LITERATURNI IZVORI

- [1] T.B. Linden, D., Reddy, Handbook of batteries -third edition, McGraw-Hill Book Company, 2002.
- [2] D. Linden, T.B. Reddy, [3rd edition] Handbook_Of_Batteries.pdf, 2015.
- [3] K. Kordesch, W. Taucher-Mautner, History | Primary Batteries, *Encycl. Electrochem. Power Sources*. (2009) 555–564. <https://doi.org/10.1016/B978-044452745-5.00003-4>.
- [4] P. Kurzweil, History | Secondary Batteries, *Encycl. Electrochem. Power Sources*. (2009) 565–578. <https://doi.org/10.1016/B978-044452745-5.00004-6>.
- [5] David Linden, Handbook of batteries and fuel cells, McGraw-Hill Book Company, 1984.
- [6] C. Julien, A. Mauger, A. Vijn, K. Zaghbi, Lithium Batteries: Science and Technology, 2015. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-19108-9>.
- [7] A. Yoshio, M. Brodd, R.J., Kozawa, Lithium batteries, science and technologies, in: Springer US, New York, 2009: pp. 10–27.
- [8] K. Mogalhalli V. Reddy, Mauger A., Julien C. M., Paoella A., Zaghbi, Brief history of early lithium-battery development, *Materials (Basel)*. 13 (2020). <https://doi.org/https://doi.org/10.3390/ma13081884>.
- [9] J.B. Mizushima, K., Jones, P. C., Wiseman, P. J., Goodenough, A new cathode material for batteries of high energy density, *Mat. Res. Bull.* 15 (1980) 783–789. <https://doi.org/10.1143/jjap.42.6131>.
- [10] K. Wang, J. Wan, Y. Xiang, J. Zhu, Q. Leng, M. Wang, L. Xu, Y. Yang, Recent advances and historical developments of high voltage lithium cobalt oxide materials for rechargeable Li-ion batteries, *J. Power Sources*. 460 (2020) 228062. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228062>.
- [11] Y.F. Yang, J.L. Yang, F. Pan, Y. Cui, From intercalation to alloying chemistry: Structural design of silicon anodes for the next generation of lithium-ion batteries, *Jiegou Huaxue*. 39 (2020) 16–19. <https://doi.org/10.14102/j.cnki.0254-5861.2011-2715>.
- [12] N. Mohamed, N.K. Allam, Recent advances in the design of cathode materials for Li-

- ion batteries, *RSC Adv.* 10 (2020) 21662–21685. <https://doi.org/10.1039/d0ra03314f>.
- [13] B. Larhrib, G. Nikiforidis, M. Anouti, Safe and efficient phosphonium ionic liquid based electrolyte for high-potential LiMn_2O_4 and $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ cathodes for Li-ion batteries, *Electrochim. Acta.* 371 (2021) 137841. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.137841>.
- [14] J.K. Papp, N. Li, L.A. Kaufman, A.J. Naylor, R. Younesi, W. Tong, B.D. McCloskey, A comparison of high voltage outgassing of LiCoO_2 , LiNiO_2 , and Li_2MnO_3 layered Li-ion cathode materials, *Electrochim. Acta.* 368 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137505>.
- [15] P. Zhang, X. Zhai, H. Huang, J. Zhou, X. Wang, B. Chen, Z. Guo, Y. He, In-situ reconstruction of spinel interface on Li-rich layered cathode with improved electrochemical performances, *J. Power Sources.* 499 (2021) 229966. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229966>.
- [16] Y. Zhang, B. Wu, G. Mu, C. Ma, D. Mu, F. Wu, Recent progress and perspectives on silicon anode: Synthesis and prelithiation for LIBs energy storage, *J. Energy Chem.* 64 (2022) 615–650. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2021.04.013>.
- [17] M. Raić, L. Mikac, I. Marić, G. Štefanić, M. Škrabić, M. Gotić, M. Ivanda, Nanostructured silicon as potential anode material for Li-ion batteries, *Molecules.* 25 (2020). <https://doi.org/10.3390/molecules25040891>.
- [18] C. Yue, S. Zhang, Y. Yu, F. Hu, Q. Zhang, D. Qi, J. Shu, J. Li, Laser-patterned Si/TiN/Ge anode for stable Si based Li-ion microbatteries, *J. Power Sources.* 493 (2021) 229697. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229697>.
- [19] H. Aghamohammadi, N. Hassanzadeh, R. Eslami-Farsani, A review study on the recent advances in developing the heteroatom-doped graphene and porous graphene as superior anode materials for Li-ion batteries, *Ceram. Int.* 47 (2021) 22269–22301. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.05.048>.
- [20] H. Tang, J. Zhang, Y.J. Zhang, Q.Q. Xiong, Y.Y. Tong, Y. Li, X.L. Wang, C.D. Gu, J.P. Tu, Porous reduced graphene oxide sheet wrapped silicon composite fabricated by steam etching for lithium-ion battery application, *J. Power Sources.* 286 (2015) 431–437. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.03.185>.
- [21] S. Zhong, B. Yuan, Z. Guang, D. Chen, Q. Li, L. Dong, Y. Ji, Y. Dong, J. Han, W. He, Recent progress in thin separators for upgraded lithium ion batteries, *Energy Storage*

- Mater. 41 (2021) 805–841. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.07.028>.
- [22] L. Zhang, X. Li, M. Yang, W. Chen, High-safety separators for lithium-ion batteries and sodium-ion batteries: advances and perspective, *Energy Storage Mater.* 41 (2021) 522–545. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.06.033>.
- [23] Q.Q. Gu, H.J. Xue, Z.W. Li, J.C. Song, Z.Y. Sun, High-performance polyethylene separators for lithium-ion batteries modified by phenolic resin, *J. Power Sources.* 483 (2021) 229155. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.229155>.
- [24] C. Li, Y. Huang, C. Chen, X. Feng, Z. Zhang, High-performance polymer electrolyte membrane modified with isocyanate-grafted Ti³⁺ doped TiO₂ nanowires for lithium batteries, *Appl. Surf. Sci.* 563 (2021) 150248. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150248>.
- [25] X. Song, H. Zhang, D. Jiang, L. Yang, J. Zhang, M. Yao, X. Ji, G. Wang, S. Zhang, Enhanced transport and favorable distribution of Li-ion in a poly(ionic liquid) based electrolyte facilitated by Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃ nanoparticles for highly-safe lithium metal batteries, *Electrochim. Acta.* 368 (2021) 137581. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137581>.
- [26] W. Kim, D. Jang, H.J. Kim, Understanding electronic and Li-ion transport of LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ electrodes affected by porosity and electrolytes using electrochemical impedance spectroscopy, *J. Power Sources.* 510 (2021) 230338. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230338>.
- [27] U. Kasavajjula, C. Wang, A.J. Appleby, Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells, *J. Power Sources.* 163 (2007) 1003–1039. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.09.084>.
- [28] M. Broussely, P. Biensan, B. Simon, Lithium insertion into host materials: the key to success for Li ion batteries, *Electrochim. Acta.* 45 (1999) 3–22. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(99\)00189-9](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00189-9).
- [29] C.M. Park, J.H. Kim, H. Kim, H.J. Sohn, Li-alloy based anode materials for Li secondary batteries, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 3115–3141. <https://doi.org/10.1039/b919877f>.
- [30] G.K. Simon, T. Goswami, Improving anodes for lithium ion batteries, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 42 (2011) 231–238. <https://doi.org/10.1007/s11661-010-0438-5>.

- [31] W.J. Zhang, A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*. 196 (2011) 13–24.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.07.020>.
- [32] P. Verma, P. Maire, P. Novák, A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries, *Electrochim. Acta*. 55 (2010) 6332–6341.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.05.072>.
- [33] C.K. Chan, R. Ruffo, S.S. Hong, Y. Cui, Surface chemistry and morphology of the solid electrolyte interphase on silicon nanowire lithium-ion battery anodes, *J. Power Sources*. 189 (2009) 1132–1140. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.01.007>.
- [34] W. Luo, X. Chen, Y. Xia, M. Chen, L. Wang, Q. Wang, W. Li, J. Yang, Surface and Interface Engineering of Silicon-Based Anode Materials for Lithium-Ion Batteries, *Adv. Energy Mater.* 7 (2017) 1–28. <https://doi.org/10.1002/aenm.201701083>.
- [35] M.N. Obrovac, V.L. Chevrier, Alloy negative electrodes for Li-ion batteries, *Chem. Rev.* 114 (2014) 11444–11502. <https://doi.org/10.1021/cr500207g>.
- [36] X. Zuo, J. Zhu, P. Müller-Buschbaum, Y.J. Cheng, Silicon based lithium-ion battery anodes: A chronicle perspective review, *Nano Energy*. 31 (2017) 113–143.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.11.013>.
- [37] M. Ashuri, Q. He, L.L. Shaw, Silicon as a potential anode material for Li-ion batteries: Where size, geometry and structure matter, *Nanoscale*. 8 (2016) 74–103.
<https://doi.org/10.1039/c5nr05116a>.
- [38] P. Winter, M., Besenhard, J. O., Spahr, M. E., Novak, Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries, *Adv. Mater.* 10 (1996) 265–270.
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/%28SICI%291521-4095%28199807%2910%3A10%3C725%3A%3AAID-ADMA725%3E3.0.CO%3B2-Z>.
- [39] T. Ohzuku, A. Ueda, N. Yamamoto, Zero-Strain Insertion Material of Li [Li₁ / 3Ti₅ / 3] O₄ for Rechargeable Lithium Cells, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 1431–1435.
<https://doi.org/10.1149/1.2048592>.
- [40] K. Ozawa, Lithium-ion rechargeable batteries with LiCoO₂ and carbon electrodes: the LiCoO₂/C system, *Solid State Ionics*. 69 (1994) 212–221.
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(94\)90411-1](https://doi.org/10.1016/0167-2738(94)90411-1).
- [41] J.O. Besenhard, R. Schöllhorn, BESENHARD Anorganisch-chemisches Institut der

- Technischen Universität Miinchen, Munich (F.R.G.) R. SCHOLLHORN
Anorganisch-chemisches Institut der Universität Miinster, Miinster (F.R.G.), *J. Power Sources*. 1 (1976) 267–276.
- [42] M.S. Whittingham, Lithium batteries and cathode materials, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4271–4301. <https://doi.org/10.1021/cr020731c>.
- [43] M. Yoshio, H. Noguchi, J. Ichi Itoh, M. Okada, T. Mouri, Preparation and properties of $\text{LiCo}_y\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}_2$ as a cathode for lithium ion batteries, *J. Power Sources*. 90 (2000) 176–181. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(00\)00407-9](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(00)00407-9).
- [44] A.K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough, Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries A., *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997).
- [45] D. Aurbach, Y. Talyosef, B. Markovsky, E. Markevich, E. Zinigrad, L. Asraf, J.S. Gnanaraj, H.J. Kim, Design of electrolyte solutions for Li and Li-ion batteries: A review, *Electrochim. Acta.* 50 (2004) 247–254. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.01.090>.
- [46] D. Aurbach, K. Gamolsky, B. Markovsky, G. Salitra, Y. Gofer, U. Heider, R. Oesten, M. Schmidt, The Study of Surface Phenomena Related to Electrochemical Lithium Intercalation into $\text{Li}_{[x]}\text{MO}_{[y]}$ Host Materials (M = Ni, Mn), *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 1322. <https://doi.org/10.1149/1.1393357>.
- [47] D. Aurbach, B. Markovsky, A. Rodkin, E. Levi, Y.S. Cohen, H.J. Kim, M. Schmidt, On the capacity fading of LiCoO_2 intercalation electrodes: The effect of cycling, storage, temperature, and surface film forming additives, *Electrochim. Acta.* 47 (2002) 4291–4306. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00417-6](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00417-6).
- [48] D. Aurbach, Y. Ein-Ely, A. Zaban, The Surface Chemistry of Lithium Electrodes in Alkyl Carbonate Solutions, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) L1–L3. <https://doi.org/10.1149/1.2054718>.
- [49] S.S. Zhang, A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*. 162 (2006) 1379–1394. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.07.074>.
- [50] R. Mogi, M. Inaba, S.-K. Jeong, Y. Iriyama, T. Abe, Z. Ogumi, Effects of Some Organic Additives on Lithium Deposition in Propylene Carbonate, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) A1578. <https://doi.org/10.1149/1.1516770>.
- [51] J.S. Kim, D. Byun, J.K. Lee, Electrochemical characteristics of amorphous silicon thin

- film electrode with fluoroethylene carbonate additive, *Curr. Appl. Phys.* 14 (2014) 596–602. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2014.02.008>.
- [52] V. Etacheri, O. Haik, Y. Goffer, G.A. Roberts, I.C. Stefan, R. Fasching, D. Aurbach, Effect of fluoroethylene carbonate (FEC) on the performance and surface chemistry of Si-nanowire li-ion battery anodes, *Langmuir*. 28 (2012) 965–976. <https://doi.org/10.1021/la203712s>.
- [53] C. Xu, F. Lindgren, B. Philippe, M. Gorgoi, F. Björefors, K. Edström, T. Gustafsson, Improved performance of the silicon anode for li-ion batteries: Understanding the surface modification mechanism of fluoroethylene carbonate as an effective electrolyte additive, *Chem. Mater.* 27 (2015) 2591–2599. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b00339>.
- [54] A. Bordes, K.S. Eom, T.F. Fuller, The effect of fluoroethylene carbonate additive content on the formation of the solid-electrolyte interphase and capacity fade of Li-ion full-cell employing nano Si-graphene composite anodes, *J. Power Sources*. 257 (2014) 163–169. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.12.144>.
- [55] S. Luiso, P. Fedkiw, Lithium-ion battery separators: Recent developments and state of art, *Curr. Opin. Electrochem.* 20 (2020) 99–107. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.05.011>.
- [56] A.N. Dey, Electrochemical Alloying of Lithium in Organic Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.* 118 (1971) 1547. <https://doi.org/10.1149/1.2407783>.
- [57] S.N. Sharma, Ram A., Thermodynamic Properties of the Lithium-Silicon System, 123 (1976) 1763.
- [58] R.N. Seefurth, R.A. Sharma, Investigation of Lithium Utilization from A Lithium-Silicon Electrode, *J. Electrochem. Soc.* 124 (1977) 1207–1214. <https://doi.org/10.1149/1.2133529>.
- [59] B.A. Boukamp, G.C. Lesh, R.A. Huggins, J.E. Soc, All – Solid Lithium Electrodes with Mixed – Conductor Matrix Tetra Acknowledgment All-Solid Lithium Electrodes with Mixed-Conductor Matrix, *J. Electrochem. Soc.* 128 (1981) 725–729. <http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.2127495>.
- [60] H. Wu, Y. Cui, Designing nanostructured Si anodes for high energy, *Nano Today*. 7 (2012) 414–429.
- [61] V. Marel, C., Vinke, G. J. B., Lugt, The phase diagram of the system lithium-silicon,

- 54 (1985) 917–919.
- [62] M. Salah, P. Murphy, C. Hall, C. Francis, R. Kerr, M. Fabretto, Pure silicon thin-film anodes for lithium-ion batteries: A review, *J. Power Sources*. 414 (2019) 48–67. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.12.068>.
- [63] W. Xing, A.M. Wilson, K. Eguchi, G. Zank, J.R. Dahn, Pyrolyzed Polysiloxanes for Use as Anode Materials in Lithium-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 2410–2416. <https://doi.org/10.1149/1.1837828>.
- [64] J.S. Xue, K. Myrtle, J.R. Dahn, An Epoxy-Silane Approach to Prepare Anode Materials for Rechargeable Lithium Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 2927–2935. <https://doi.org/10.1149/1.2048667>.
- [65] A.M. Wilson, J.N. Reimers, E.W. Fuller, J.R. Dahn, Lithium insertion in pyrolyzed siloxane polymers, *Solid State Ionics*. 74 (1994) 249–254. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(94\)90217-8](https://doi.org/10.1016/0167-2738(94)90217-8).
- [66] C.S. Wang, G.T. Wu, X.B. Zhang, Z.F. Qi, W.Z. Li, Lithium Insertion in Carbon-Silicon Composite Materials Produced by Mechanical Milling, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 2751–2758. <https://doi.org/10.1149/1.1838709>.
- [67] H. Li, X. Huang, L. Chen, Z. Wu, Y. Liang, High capacity nano-Si composite anode material for lithium rechargeable batteries, *Electrochem. Solid-State Lett.* 2 (1999) 547–549. <https://doi.org/10.1149/1.1390899>.
- [68] G.A. Roberts, E.J. Cairns, J.A. Reimer, Magnesium silicide as a negative electrode material for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*. 110 (2002) 424–429. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00207-0](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00207-0).
- [69] J. Wolfenstine, CaSi₂ as an anode for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*. 124 (2003) 241–245. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00731-6](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00731-6).
- [70] H. Dong, R.X. Feng, X.P. Ai, Y.L. Cao, H.X. Yang, Structural and electrochemical characterization of Fe-Si/C composite anodes for Li-ion batteries synthesized by mechanical alloying, *Electrochim. Acta*. 49 (2004) 5217–5222. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.07.003>.
- [71] M. Uehara, J. Suzuki, K. Tamura, K. Sekine, T. Takamura, Thick vacuum deposited silicon films suitable for the anode of Li-ion battery, *J. Power Sources*. 146 (2005) 441–444. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.03.097>.
- [72] K.L. Lee, J.Y. Jung, S.W. Lee, H.S. Moon, J.W. Park, Electrochemical characteristics

- of a-Si thin film anode for Li-ion rechargeable batteries, *J. Power Sources*. 129 (2004) 270–274. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.10.013>.
- [73] T. Moon, C. Kim, B. Park, Electrochemical performance of amorphous-silicon thin films for lithium rechargeable batteries, *J. Power Sources*. 155 (2006) 391–394. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.05.012>.
- [74] L.B. Chen, J.Y. Xie, H.C. Yu, T.H. Wang, An amorphous Si thin film anode with high capacity and long cycling life for lithium ion batteries, *J. Appl. Electrochem.* 39 (2009) 1157–1162. <https://doi.org/10.1007/s10800-008-9774-1>.
- [75] T. Takamura, M. Uehara, J. Suzuki, K. Sekine, K. Tamura, High capacity and long cycle life silicon anode for Li-ion battery, *J. Power Sources*. 158 (2006) 1401–1404. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.10.081>.
- [76] Cui, L. F., Hu, L., Choi, W. J., Cui, Y., Light-Weight Free-Standing Carbon Lithium Ion Batteries, 4 (2010) 3671–3678.
- [77] R. Huang, J. Zhu, Silicon nanowire array films as advanced anode materials for lithium-ion batteries, *Mater. Chem. Phys.* 121 (2010) 519–522. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.02.017>.
- [78] C.K. Chan, H. Peng, G. Liu, K. McIlwrath, X.F. Zhang, R.A. Huggins, Y. Cui, High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires, *Nat. Nanotechnol.* 3 (2008) 31–35. <https://doi.org/10.1038/nnano.2007.411>.
- [79] R. Ma, Y. Liu, Y. Yang, M. Gao, H. Pan, Mg₂Si anode for Li-ion batteries: Linking structural change to fast capacity fading, *Appl. Phys. Lett.* 105 (2014). <https://doi.org/10.1063/1.4902510>.
- [80] X. Jin, K. Adpakpang, I. Young Kim, S. Mi Oh, N.S. Lee, S.J. Hwang, An effective way to optimize the functionality of graphene-based nanocomposite: Use of the colloidal mixture of graphene and inorganic nanosheets, *Sci. Rep.* 5 (2015) 1–13. <https://doi.org/10.1038/srep11057>.
- [81] X. Ji, L.F. Nazar, Advances in Li-S batteries, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 9821–9826. <https://doi.org/10.1039/b925751a>.
- [82] S. Iwamura, H. Nishihara, Y. Ono, H. Morito, H. Yamane, H. Nara, T. Osaka, T. Kyotani, Li-Rich Li-Si Alloy As A Lithium-Containing Negative Electrode Material Towards High Energy Lithium-Ion Batteries, *Sci. Rep.* 5 (2015) 25–27. <https://doi.org/10.1038/srep08085>.

- [83] S.B. Son, S.C. Kim, C.S. Kang, T.A. Yersak, Y.C. Kim, C.G. Lee, S.H. Moon, J.S. Cho, J.T. Moon, K.H. Oh, S.H. Lee, A highly reversible nano-si anode enabled by mechanical confinement in an electrochemically activated $\text{Li}_x\text{Ti}_4\text{Ni}_4\text{Si}_7$ matrix, *Adv. Energy Mater.* 2 (2012) 1226–1231. <https://doi.org/10.1002/aenm.201200180>.
- [84] G. Zhao, Y. Meng, N. Zhang, K. Sun, Electrodeposited Si film with excellent stability and high rate performance for lithium-ion battery anodes, *Mater. Lett.* 76 (2012) 55–58. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.02.064>.
- [85] K.S. Park, K.M. Min, S.D. Seo, G.H. Lee, H.W. Shim, D.W. Kim, Self-supported multi-walled carbon nanotube-embedded silicon nanoparticle films for anodes of Li-ion batteries, *Mater. Res. Bull.* 48 (2013) 1732–1736. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.12.067>.
- [86] Z. Lu, J. Zhu, D. Sim, W. Zhou, W. Shi, H.H. Hng, Q. Yan, Synthesis of ultrathin silicon nanosheets by using graphene oxide as template, *Chem. Mater.* 23 (2011) 5293–5295. <https://doi.org/10.1021/cm202891p>.
- [87] W.S. Kim, Y. Hwa, J.H. Shin, M. Yang, H.J. Sohn, S.H. Hong, Scalable synthesis of silicon nanosheets from sand as an anode for Li-ion batteries, *Nanoscale*. 6 (2014) 4297–4302. <https://doi.org/10.1039/c3nr05354g>.
- [88] R. Zhang, Y. Du, D. Li, D. Shen, J. Yang, Z. Guo, H.K. Liu, A.A. Elzatahry, D. Zhao, Highly reversible and large lithium storage in mesoporous Si/C nanocomposite anodes with silicon nanoparticles embedded in a carbon framework, *Adv. Mater.* 26 (2014) 6749–6755. <https://doi.org/10.1002/adma.201402813>.
- [89] N. Liu, K. Huo, M.T. McDowell, J. Zhao, Y. Cui, Rice husks as a sustainable source of nanostructured silicon for high performance Li-ion battery anodes, *Sci. Rep.* 3 (2013) 1–7. <https://doi.org/10.1038/srep01919>.
- [90] L.Y. Yang, H.Z. Li, J. Liu, Z.Q. Sun, S.S. Tang, M. Lei, Dual yolk-shell structure of carbon and silica-coated silicon for high-performance lithium-ion batteries, *Sci. Rep.* 5 (2015) 1–9. <https://doi.org/10.1038/srep10908>.
- [91] Y. Du, G. Zhu, K. Wang, Y. Wang, C. Wang, Y. Xia, Si/graphene composite prepared by magnesium thermal reduction of SiO_2 as anode material for lithium-ion batteries, *Electrochem. Commun.* 36 (2013) 107–110. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2013.09.019>.
- [92] Y. Wen, Y. Zhu, A. Langrock, A. Manivannan, S.H. Ehrman, C. Wang, Graphene-

- bonded and -encapsulated Si nanoparticles for lithium ion battery anodes, *Small*. 9 (2013) 2810–2816. <https://doi.org/10.1002/sml.201202512>.
- [93] K. Adpakpang, J.E. Park, S.M. Oh, S.J. Kim, S.J. Hwang, A magnesiothermic route to multicomponent nanocomposites of FeSi₂@Si@graphene and FeSi₂@Si with promising anode performance, *Electrochim. Acta*. 136 (2014) 483–492. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.05.121>.
- [94] W. Wang, Z. Favors, R. Ionescu, R. Ye, H.H. Bay, M. Ozkan, C.S. Ozkan, Monodisperse porous silicon spheres as anode materials for lithium ion batteries, *Sci. Rep.* 5 (2015) 2–7. <https://doi.org/10.1038/srep08781>.
- [95] M. Park, M. Noh, S. Lee, M. Ko, S. Chae, S. Sim, S. Choi, H. Kim, H. Nam, S. Park, J. Cho, Flexible High-Energy Li-Ion Batteries with Fast-Charging Capability, (2014).
- [96] Y. Li, K. Yan, H.W. Lee, Z. Lu, N. Liu, Y. Cui, Growth of conformal graphene cages on micrometre-sized silicon particles as stable battery anodes, *Nat. Energy*. 1 (2016). <https://doi.org/10.1038/nenergy.2015.29>.
- [97] D.A. Agyeman, K. Song, G.H. Lee, M. Park, Y.M. Kang, Carbon-Coated Si Nanoparticles Anchored between Reduced Graphene Oxides as an Extremely Reversible Anode Material for High Energy-Density Li-Ion Battery, *Adv. Energy Mater.* 6 (2016). <https://doi.org/10.1002/aenm.201600904>.
- [98] J. Hou, S. Qu, M. Yang, J. Zhang, Materials and electrode engineering of high capacity anodes in lithium ion batteries, *J. Power Sources*. 450 (2020) 227697. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227697>.
- [99] H. Li, X. Huang, L. Chen, G. Zhou, Z. Zhang, D. Yu, Y. Jun Mo, N. Pei, Crystal structural evolution of nano-Si anode caused by lithium insertion and extraction at room temperature, *Solid State Ionics*. 135 (2000) 181–191. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00362-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00362-3).
- [100] P. Limthongkul, Y. Il Jang, N.J. Dudney, Y.M. Chiang, Electrochemically-driven solid-state amorphization in lithium-silicon alloys and implications for lithium storage, *Acta Mater.* 51 (2003) 1103–1113. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(02\)00514-1](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00514-1).
- [101] A. Netz, R.A. Huggins, W. Weppner, The formation and properties of amorphous silicon as negative electrode reactant in lithium systems, *J. Power Sources*. 119–121 (2003) 95–100. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00132-0](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00132-0).
- [102] W. Qi, J.G. Shapter, Q. Wu, T. Yin, G. Gao, D. Cui, Nanostructured anode materials

- for lithium-ion batteries: Principle, recent progress and future perspectives, *J. Mater. Chem. A*. 5 (2017) 19521–19540. <https://doi.org/10.1039/c7ta05283a>.
- [103] P. Gao, H. Tang, A. Xing, Z. Bao, Porous silicon from the magnesiothermic reaction as a high-performance anode material for lithium ion battery applications, *Electrochim. Acta*. 228 (2017) 545–552. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.01.119>.
- [104] V. Lehmann, *Electrochemistry of Silicon Etching*, 2007. <https://doi.org/10.1002/9783527610426.bard050011>.
- [105] W.K. To, C.H. Tsang, H.H. Li, Z. Huang, Fabrication of n-type mesoporous silicon nanowires by one-step etching, *Nano Lett.* 11 (2011) 5252–5258. <https://doi.org/10.1021/nl202674t>.
- [106] Lithiation Behavior of Silicon Nanowire Anodes for Lithium-Ion Batteries -Impact of Functionalization and Porosity Schmerling_et_al-2018-ChemPhysChem.pdf, (n.d.).
- [107] Z. Liu, W. Xu, M. Sajjad, Y. Ren, Q. Bi, X. Zhou, X. Wang, X. Chen, One-Dimensional Porous Silicon Nanowires with Large Surface Area for Fast Charge–Discharge Lithium-Ion Batteries, *Nanomaterials*. 8 (2018) 285. <https://doi.org/10.3390/nano8050285>.
- [108] C. Chartier, S. Bastide, C. Lévy-Clément, Metal-assisted chemical etching of silicon in HF-H₂O₂, *Electrochim. Acta*. 53 (2008) 5509–5516. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.03.009>.
- [109] S. Li, W. Ma, Y. Zhou, X. Chen, Y. Xiao, M. Ma, W. Zhu, F. Wei, Fabrication of porous silicon nanowires by MACE method in HF/H₂O₂/AgNO₃ system at room temperature, *Nanoscale Res. Lett.* 9 (2014) 1–8. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-196>.
- [110] C. Li, K. Fobelets, C. Liu, C. Xue, B. Cheng, Q. Wang, Ag-assisted lateral etching of Si nanowires and its application to nanowire transfer, *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013). <https://doi.org/10.1063/1.4826930>.
- [111] X. Zhong, Y. Qu, Y.C. Lin, L. Liao, X. Duan, Unveiling the formation pathway of single crystalline porous silicon nanowires, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 3 (2011) 261–270. <https://doi.org/10.1021/am1009056>.
- [112] Y. Liu, B. Chen, F. Cao, H.L.W. Chan, X. Zhao, J. Yuan, One-pot synthesis of three-dimensional silver-embedded porous silicon micronparticles for lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 17083–17086. <https://doi.org/10.1039/c1jm13048j>.

- [113] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, *Prog. Mater. Sci.* 46 (2001) 1–184. [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(99\)00010-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(99)00010-9).
- [114] C. Thambiliyagodage, R. Wijesekera, Ball milling – A green and sustainable technique for the preparation of titanium based materials from ilmenite, *Curr. Res. Green Sustain. Chem.* 5 (2022) 100236. <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2021.100236>.
- [115] T. Kasukabe, H. Nishihara, K. Kimura, T. Matsumoto, Beads-Milling of Waste Si Sawdust into High-Performance Nanoflakes for Lithium-Ion Batteries, *Nat. Publ. Gr.* (2017) 1–10. <https://doi.org/10.1038/srep42734>.
- [116] J. Entwistle, A. Rennie, S. Patwardhan, A review of magnesiothermic reduction of silica to porous silicon for lithium-ion battery applications and beyond, *J. Mater. Chem. A.* 6 (2018) 18344–18356. <https://doi.org/10.1039/c8ta06370b>.
- [117] Z. Bao, M.R. Weatherspoon, S. Shian, Y. Cai, P.D. Graham, S.M. Allan, G. Ahmad, M.B. Dickerson, B.C. Church, Z. Kang, H.W. Abernathy, C.J. Summers, M. Liu, K.H. Sandhage, Chemical reduction of three-dimensional silica micro-assemblies into microporous silicon replicas, *Nature.* 446 (2007) 172–175. <https://doi.org/10.1038/nature05570>.
- [118] Q. Wei, G.C. Liu, C. Zhang, X.J. Hong, C.L. Song, Y. Yang, M. Zhang, W. Huang, Y.P. Cai, Novel honeycomb silicon wrapped in reduced graphene oxide/CNT system as high-stability anodes for lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta.* 317 (2019) 583–593. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.06.024>.
- [119] J. Xie, G. Wang, Y. Huo, S. Zhang, G. Cao, X. Zhao, Nanostructured silicon spheres prepared by a controllable magnesiothermic reduction as anode for lithium ion batteries, *Electrochim. Acta.* 135 (2014) 94–100. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.05.012>.
- [120] A. Darghouth, S. Aouida, B. Bessais, High Purity Porous Silicon Powder Synthesis by Magnesiothermic Reduction of Tunisian Silica Sand, *Silicon.* 13 (2021) 667–676. <https://doi.org/10.1007/s12633-020-00433-1>.
- [121] Y. Lai, J.R. Thompson, M. Dasog, Metallothermic Reduction of Silica Nanoparticles to Porous Silicon for Drug Delivery Using New and Existing Reductants, *Chem. - A Eur. J.* 24 (2018) 7913–7920. <https://doi.org/10.1002/chem.201705818>.
- [122] H. Torkashvand, M.M. Bagheri-Mohagheghi, The effect of stoichiometric ratio of Mg/SiO₂ and annealing on physical properties of silicon nanoparticles by magnesium-

- thermic chemical reduction process using the SiO₂ precursor, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 126 (2020) 1–11. <https://doi.org/10.1007/s00339-019-3223-3>.
- [123] D. Cho, M. Kim, J. Hwang, J.H. Park, Y.L. Joo, Y. Jeong, Facile Synthesis of Porous Silicon Nanofibers by Magnesium Reduction for Application in Lithium Ion Batteries, *Nanoscale Res. Lett.* 10 (2015) 0–7. <https://doi.org/10.1186/s11671-015-1132-8>.
- [124] H. Wu, N. Du, X. Shi, D. Yang, Rational design of three-dimensional macroporous silicon as high performance Li-ion battery anodes with long cycle life, *J. Power Sources.* 331 (2016) 76–81. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.09.046>.
- [125] M. Waitzinger, M.S. Elsaesser, R.J.F. Berger, J. Akbarzadeh, H. Peterlik, N. Hüsing, Self-supporting hierarchically organized silicon networks via magnesiothermic reduction, *Monatshefte Fur Chemie.* 147 (2016) 269–278. <https://doi.org/10.1007/s00706-015-1611-8>.
- [126] Y. Zhang, J. Huang, Hierarchical nanofibrous silicon as replica of natural cellulose substance, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 7161–7165. <https://doi.org/10.1039/c1jm10282f>.
- [127] L. Shi, W. Wang, A. Wang, K. Yuan, Y. Yang, Understanding the impact mechanism of the thermal effect on the porous silicon anode material preparation via magnesiothermic reduction, *J. Alloys Compd.* 661 (2016) 27–37. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.11.196>.
- [128] S. Liu, B. Liu, Y. Yao, P. Dong, S. Zhao, Effect of pore structures on the electrochemical performance of porous silicon synthesized from magnesiothermic reduction of biosilica, *J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.* 31 (2016) 965–971. <https://doi.org/10.1007/s11595-016-1476-7>.
- [129] A. Xing, S. Tian, H. Tang, D. Losic, Z. Bao, Mesoporous silicon engineered by the reduction of biosilica from rice husk as a high-performance anode for lithium-ion batteries, *RSC Adv.* 3 (2013) 10145–10149. <https://doi.org/10.1039/c3ra41889h>.
- [130] A. Mayeen, L.K. Shaji, A.K. Nair, N. Kalarikkal, Morphological characterization of nanomaterials, Elsevier Ltd., 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101973-3.00012-2>.
- [131] L.H. Huang, C.C. Li, Effects of interactions between binders and different-sized silicons on dispersion homogeneity of anodes and electrochemistry of lithium-silicon batteries, *J. Power Sources.* 409 (2019) 38–47. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.10.087>.

- [132] L. Li, C. Fang, W. Wei, L. Zhang, Z. Ye, G. He, Y. Huang, Nano-ordered structure regulation in delithiated Si anode triggered by homogeneous and stable Li-ion diffusion at the interface, *Nano Energy*. 72 (2020) 104651.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.104651>.
- [133] R. Lei, J.; McLarnon, F.; Kostecki, In situ Raman microscopy of Individual LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ Particles in a Li-Ion Battery Composite Cathode, *J. Phys. Chem. B* 2005,. 109 (2005) 952–957. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp046027c>.
- [134] H.Y. Song, T. Fukutsuka, K. Miyazaki, T. Abe, In situ Raman investigation of electrolyte solutions in the vicinity of graphite negative electrodes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 27486–27492. <https://doi.org/10.1039/c6cp05489g>.
- [135] C.M. Julien, A. Mauger, In situ Raman analyses of electrode materials for Li-ion batter, *AIMS Mater. Sci.* 5 (2018) 650–698. <https://doi.org/10.3934/matersci.2018.4.650>.
- [136] J.M. Fuhrman Kirk; Davis, Allinson, ²»ÉŒĪ,ĐŒμÄ © 19 9 2 Nature Publishing Group, *Nature*. 359 (1992) 710–713. [file:///C:/Users/ASUS/Desktop/Rujukan PhD/p21/xiong1993.pdf](file:///C:/Users/ASUS/Desktop/Rujukan%20PhD/p21/xiong1993.pdf).
- [137] M. Dendisová, A. Jenišťová, A. Parchaňská-Kokaislová, P. Matějka, V. Prokopec, M. Švecová, The use of infrared spectroscopic techniques to characterize nanomaterials and nanostructures: A review, *Anal. Chim. Acta.* 1031 (2018) 1–14.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.05.046>.
- [138] P.P. Brimmer, P. J.; Griffiths, Angular dependence of diffuse reflectance infrared spectra. Part III: Linearity of Kubelka-Munk plot, *Appl. Spectrosc.* 42 (1988).
- [139] M. Singh, M. Goyal, K. Devlal, Size and shape effects on the band gap of semiconductor compound nanomaterials, *J. Taibah Univ. Sci.* 12 (2018) 470–475.
<https://doi.org/10.1080/16583655.2018.1473946>.
- [140] H.M. Rietveld, The Rietveld method, *Phys. Scr.* 89 (2014).
<https://doi.org/10.1088/0031-8949/89/9/098002>.
- [141] A.L. Patterson, Scherrer Formula.pdf, *Phys. Rev.* 56 (1939) 978.
- [142] Peter Atkins - Atkins' Physical Chemistry (2006, Oxford University Press) - libgen.lc.pdf, (n.d.).
- [143] S. Lowell, J.E. Shields, J.E. Morral, Powder Surface Area and Porosity, 2nd Edition, 1985. <https://doi.org/10.1115/1.3225796>.
- [144] Barrett, Joyner, Halenda, BJH analysis, Vol. Area Distrib. Porous Subst. 73 (1951)

- 373–380.
- [145] J.B. Cook, H.S. Kim, T.C. Lin, S. Robbennolt, E. Detsi, B.S. Dunn, S.H. Tolbert, Tuning Porosity and Surface Area in Mesoporous Silicon for Application in Li-Ion Battery Electrodes, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 9 (2017) 19063–19073. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b16447>.
- [146] Y.S. Choudhary, L. Jothi, G. Nageswaran, *Electrochemical Characterization*, Elsevier Inc., 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-46140-5.00002-9>.
- [147] C.E. Compton, R.G.; Banks, *Understanding voltammetry*, (2006) 113–150.
- [148] R.S. Nicholson, *Theory and Application of Cyclic Voltammetry for Measurement of Electrode Reaction Kinetics*, *Anal. Chem.* 37 (1965) 1351–1355. <https://doi.org/10.1021/ac60230a016>.
- [149] T.J. Davies, R.R. Moore, C.E. Banks, R.G. Compton, The cyclic voltammetric response of electrochemically heterogeneous surfaces, *J. Electroanal. Chem.* 574 (2004) 123–152. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2004.07.031>.
- [150] S.N.E.Q.-G.J.C.H. Föll;, Size-dependent cyclic voltammetry study of silicon microwire anodes for lithium ion batteries, (2016) 283–291. <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.electacta.2016.09.088>.
- [151] L.J. Obrovac, M. N.; Krause, Reversible cycling of crystalline silicon powder, (2007) A103–A108. <https://doi.org/DOI:10.1149/1.2402112>.
- [152] C.K. Chan, R. Ruffo, S.S. Hong, R.A. Huggins, Y. Cui, Structural and electrochemical study of the reaction of lithium with silicon nanowires, *J. Power Sources*. 189 (2009) 34–39. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.12.047>.
- [153] K. Kang, H.S. Lee, D.W. Han, G.S. Kim, D. Lee, G. Lee, Y.M. Kang, M.H. Jo, Maximum Li storage in Si nanowires for the high capacity three-dimensional Li-ion battery, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010). <https://doi.org/10.1063/1.3299006>.
- [154] H. Zhao, F. Yang, C. Li, T. Li, S. Zhang, C. Wang, Z. Zhang, R. Wang, Progress and perspectives on two-dimensional silicon anodes for lithium-ion batteries, *ChemPhysMater.* (2022). <https://doi.org/10.1016/j.chphma.2022.03.005>.
- [155] J.R. Macdonald, a J. Wiley, *Theory , Experiment , and*, n.d.
- [156] B. Orazem, M.E.; Tribollet, *Electrochemical impedance spectroscopy*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2008.
- [157] J.R. Barsoukov, E.; Macdonald, *Theory , Experiment , and*, John Wiley & Sons, Inc.,

- New Jersey, 2005.
- [158] G.J. Brug, A.L.G. van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters, The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element, *J. Electroanal. Chem.* 176 (1984) 275–295. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(84\)80324-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(84)80324-1).
- [159] J. Guo, A. Sun, X. Chen, C. Wang, A. Manivannan, Cyclability study of silicon-carbon composite anodes for lithium-ion batteries using electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochim. Acta.* 56 (2011) 3981–3987. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.02.014>.
- [160] T. Piao, S. Park, C. Doh, S. Moon, Intercalation of Lithium Ions into Graphite Electrodes Studied by AC Impedance Measurements, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 2794–2798. <https://doi.org/10.1149/1.1392010>.
- [161] R. Ruffo, S.S. Hong, C.K. Chan, R.A. Huggins, Y. Cui, Impedance analysis of silicon nanowire lithium ion battery anodes, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 11390–11398. <https://doi.org/10.1021/jp901594g>.
- [162] K. Younghoon, H. Chihyun, S. Hyun-Kon, Investigation on silicon alloying kinetics during lithiation by galvanostatic impedance spectroscopy, (2016) 145–151.
- [163] W. Choi, H.C. Shin, J.M. Kim, J.Y. Choi, W.S. Yoon, Modeling and applications of electrochemical impedance spectroscopy (Eis) for lithium-ion batteries, *J. Electrochem. Sci. Technol.* 11 (2020) 1–13. <https://doi.org/10.33961/jecst.2019.00528>.
- [164] C. Ho, I.D. Raistrick, R.A. Huggins, Application of A-C Techniques to the Study of Lithium Diffusion in Tungsten Trioxide Thin Films, *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 343–350. <https://doi.org/10.1149/1.2129668>.
- [165] N. Ding, J. Xu, Y.X. Yao, G. Wegner, X. Fang, C.H. Chen, I. Lieberwirth, Determination of the diffusion coefficient of lithium ions in nano-Si, *Solid State Ionics.* 180 (2009) 222–225. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.12.015>.
- [166] F. Scholz, *Electroanalytical Methods Guide to Experiments and Applications* 2nd, revised and extended edition, 2009.
- [167] F. Zhang, L. Wan, J. Chen, X. Li, X. Yan, Crossed carbon skeleton enhances the electrochemical performance of porous silicon nanowires for lithium ion battery anode, *Electrochim. Acta.* 280 (2018) 86–93. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.05.111>.
- [168] W. Stober, Fink, Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size

- range, *J. Colloid Interface Sci.* 26 (1968) 62–69. <https://doi.org/10.1589/jpts.29.112>.
- [169] H.M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J. Appl. Crystallogr.* 2 (1969) 65–71. <https://doi.org/10.1107/s0021889869006558>.
- [170] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- [171] V.M. Gun'ko, E.F. Voronin, I.F. Mironyuk, R. Lebeda, J. Skubiszewska-Zięba, E.M. Pakhlov, N. V. Guzenko, A.A. Chuiko, The effect of heat, adsorption and mechanochemical treatments on stuck structure and adsorption properties of fumed silicas, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 218 (2003) 125–135. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(02\)00598-8](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(02)00598-8).
- [172] T. Klassen, M. Oehring, R. Bormann, Microscopic mechanisms of metastable phase formation during ball milling of intermetallic TiAl phases, *Acta Mater.* 45 (1997) 3935–3948. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(97\)00051-7](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(97)00051-7).
- [173] B. Kulnitskiy, M. Annenkov, I. Perezhogin, M. Popov, D. Ovsyannikov, V. Blank, Mutual transformation between crystalline phases in silicon after treatment in a planetary mill: HRTEM studies, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* 72 (2016) 733–737. <https://doi.org/10.1107/S2052520616011422>.
- [174] D. Balzar, H. Ledbetter, Voigt-function modeling in Fourier analysis of size- and strain-broadened X-ray diffraction peaks, *J. Appl. Crystallogr.* 26 (1993) 97–103. <https://doi.org/10.1107/S0021889892008987>.
- [175] G. Štefanić, S. Krehula, I. Štefanić, Phase development during high-energy ball-milling of zinc oxide and iron—the impact of grain size on the source and the degree of contamination, *Dalt. Trans.* 44 (2015) 18870–18881. <https://doi.org/10.1039/c5dt02498f>.
- [176] D. Balzar, BREADTH – a program for analyzing diffraction line broadening, *J. Appl. Crystallogr.* 28 (1995) 244–245. <https://doi.org/10.1107/s0021889894014172>.
- [177] P. Unifantowicz, S. Vaucher, M. Lewandowska, K.J. Kurzydłowski, Structural changes of silicon upon high-energy milling investigated by Raman spectroscopy, *J. Phys. Condens. Matter.* 20 (2008). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/02/025205>.
- [178] D. Ristić, M. Ivanda, K. Furić, A. Chiasera, E. Moser, M. Ferrari, Thermal

- decomposition of silicon-rich oxides deposited by the LPCVD method, *Croat. Chem. Acta.* 85 (2012) 91–96. <https://doi.org/10.5562/cca1969>.
- [179] J.T. Mawhinney, D. B.; Glass, J. A.; Yates, FTIR study of the oxidation of porous silicon, *J. Phys. Chem.* (1996).
- [180] M.N. Obrovac, Si-alloy negative electrodes for Li-ion batteries, *Curr. Opin. Electrochem.* 9 (2018) 8–17. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2018.02.002>.
- [181] M. Raić, L. Mikac, M. Gotić, M. Škrabić, N. Baran, M. Ivanda, Ag decorated porous Si structure as potential high-capacity anode material for Li-ion cells, *J. Electroanal. Chem.* 922 (2022) 116743. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.116743>.
- [182] V.K. Malinovsky, V.N. Novikov, N. V. Surovtsev, A.P. Shebanin, Investigation of amorphous states of SiO₂ by raman scattering spectroscopy, *Phys. Solid State.* 42 (2000) 65–71. <https://doi.org/10.1134/1.1131169>.
- [183] A. Pasquarello, R. Car, Identification of raman defect lines as signatures of ring structures in vitreous silica, *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998) 5145–5147. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.5145>.
- [184] A. K. Yadav; P. Singh, A Review of Structure of Oxide Glasses by Raman Spectroscopy, *R. Soc. Chem.* 5 (2015) 67583–67609. <https://doi.org/10.1039/c0xx00000x>.
- [185] L. Zhang, Z. Wang, X. Hu, F. Sun, D.G. Dorrell, A comparative study of equivalent circuit models of ultracapacitors for electric vehicles, *J. Power Sources.* 274 (2015) 899–906. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.10.170>.
- [186] Y.F. Pulido, C. Blanco, D. Anseán, V.M. García, F. Ferrero, M. Valledor, Determination of suitable parameters for Battery Analysis by Electrochemical Impedance Spectroscopy, (2017) 1–11.
- [187] Y. Yamada, Y. Iriyama, T. Abe, Z. Ogumi, Kinetics of Electrochemical Insertion and Extraction of Lithium Ion at SiO, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) A26. <https://doi.org/10.1149/1.3247598>.
- [188] H. Zheng, J. Li, X. Song, G. Liu, V.S. Battaglia, A comprehensive understanding of electrode thickness effects on the electrochemical performances of Li-ion battery cathodes, *Electrochim. Acta.* 71 (2012) 258–265. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.03.161>.
- [189] J. Bisquert, Influence of the boundaries in the impedance of porous TiO_2

- electrodes.pdf, (2000).
- [190] M. Umeda, K. Dokko, Y. Fujita, M. Mohamedi, I. Uchida, J.R. Selman, Electrochemical impedance study of Li-ion insertion into mesocarbon microbead single particle electrode: Part I. Graphitized carbon, *Electrochim. Acta.* 47 (2001) 885–890. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00799-X](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00799-X).
- [191] M.D. Levi, D. Aurbach, The mechanism of lithium intercalation in graphite film electrodes in aprotic media. Part 1. High resolution slow scan rate cyclic voltammetric studies and modeling, *J. Electroanal. Chem.* 421 (1997) 79–88. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(96\)04832-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(96)04832-2).
- [192] M.D. Levi, E.A. Levi, D. Aurbach, The mechanism of lithium intercalation in graphite film electrodes in aprotic media. Part 2. Potentiostatic intermittent titration and in situ XRD studies of the solid-state ionic diffusion, *J. Electroanal. Chem.* 421 (1997) 89–97.
- [193] X.Q. Zhang, X.B. Cheng, X. Chen, C. Yan, Q. Zhang, Fluoroethylene Carbonate Additives to Render Uniform Li Deposits in Lithium Metal Batteries, *Adv. Funct. Mater.* 27 (2017) 1–8. <https://doi.org/10.1002/adfm.201605989>.
- [194] R. ping Wang, G. wen Zhou, Raman spectral study of silicon nanowires: High-order scattering and phonon confinement effects, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 61 (2000) 16827–16832. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.16827>.
- [195] R. Aroca, M. Nazri, G.A. Nazri, A.J. Camargo, M. Trsic, Vibrational spectra and ion-pair properties of lithium hexafluorophosphate in ethylene carbonate based mixed-solvent systems for lithium batteries, *J. Solution Chem.* 29 (2000) 1047–1060. <https://doi.org/10.1023/A:1005151220893>.
- [196] J.E. Katon, M.D. Cohen, The Vibrational Spectra and Structure of Dimethyl Carbonate and its Conformational Behavior, *Can. J. Chem.* 53 (1975) 1378–1386. <https://doi.org/10.1139/v75-191>.
- [197] V. Gupta, T. Nakajima, Y. Ohzawa, B. Žemva, A study on the formation mechanism of graphite fluorides by Raman spectroscopy, *J. Fluor. Chem.* 120 (2003) 143–150. [https://doi.org/10.1016/S0022-1139\(02\)00323-8](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(02)00323-8).
- [198] A. Krause, O. Tkacheva, A. Omar, U. Langklotz, L. Giebeler, S. Dörfler, F. Fauth, T. Mikolajick, W.M. Weber, In Situ Raman Spectroscopy on Silicon Nanowire Anodes Integrated in Lithium Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 166 (2019) A5378–A5385. <https://doi.org/10.1149/2.0541903jes>.

- [199] I. Hase, Yoshiyuki, Pagotto Yoshida, The raman active vibrational modes and isotopic effects of four isotopically substituted lithium hydroxides, *Chem. Phys. Lett.* 65 (1979) 2–5. <https://doi.org/10.1515/9783112557129>.
- [200] P. Pasierb, S. Komornicki, M. Rokita, M. Rękas, Structural properties of Li₂CO₃-BaCO₃ system derived from IR and Raman spectroscopy, *J. Mol. Struct.* 596 (2001) 151–156. [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(01\)00703-7](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(01)00703-7).