

Univerzitet Crne Gore  
Metalurško-tehnološki fakultet

Aleksandra Gezović Miljanić

Ekološki polianjonski katodni materijali na  
bazi fosfata za litijum/natrijum-jonske baterije

Doktorska disertacija

Podgorica, 2024

University of Montenegro  
Faculty of Metallurgy and Technology

Aleksandra Gezović Miljanić

Ecologically polyanionic cathode materials  
based on the phosphates for lithium/sodium-  
ion batteries

Doctoral Dissertation

Podgorica, 2024

**Doktorand**

A. Gezović Miljana

Aleksandra Gezović, 01.01.1995. godine, master fizikohemičar, 2018

**Mentor**

V. Grudić

Dr Veselinka Grudić, redovni profesor, Univerzitet Crne Gore,  
Metalurško-tehnološki fakultet

**Komentor**

Milica Vujković

Dr Milica Vujković, naučni savjetnik, Univerzitet u Beogradu,  
Fakultet za fizičku hemiju i gostujući predavač, Centar za interdisciplinarne i  
multidisciplinarne studije, Univerzitet Crne Gore

**Članovi komisije:**

Ivana Bošković

Dr Ivana Bošković, redovni profesor, Univerzitet Crne Gore,  
Metalurško-tehnološki fakultet

Dr Miloš Milović, viši naučni saradnik, Institut tehničkih nauka, SANU, Beograd

M. Čalasan

Dr Martin Čalasan, vanredni profesor, Univerzitet Crne Gore, Elektrotehnički fakultet

**Datum odbrane:** \_\_\_\_\_

## **Zahvalnica**

*Na početku, veliku zahvalnost dugujem Ministarstvu nauke (2018. godine), sada Ministarstvu prosvjete, nauke i inovacija, koje mi je dodjelom stipendije za doktorska istraživanja omogućilo potpunu finansijsku podršku za izradu doktorske disertacije. Zahvalnost dugujem matičnom, Metalurško-tehnološkom fakultetu, Univerziteta Crne Gore, na svemu pruženom tokom izrade disertacije. Zahvalnost za neizmjernu podršku, razumijevanje, savjete i trud, uz dobro poznatu rečenicu „Aleksandra, ja znam da ćeš ti to uraditi najbolje što možeš“, dugujem mentoru, dr Veselinki Grudić, dekanu i redovnom profesoru Metalurško-tehnološkog fakulteta Univerziteta Crne Gore.*

*Veliku zahvalnost dugujem Fakultetu za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu, na šestomjesečnom boravku u cilju usavršavanja u oblasti disertacije, a posebno za mogućnost izrade eksperimentalnog dijela koje nije bilo moguće realizovati na matičnom fakultetu. Najiskrenije zahvaljujem akademiku Prof. dr Slavku Mentusu i dr Milici Vujković pod čijim mentorstvom sam boravila na spomenutom fakultetu. Komentoru, dr Milici Vujković ujedno dugujem i izuzetnu zahvalnost na prihvatanju, pomoći, razumijevanju, stručnim sugestijama, spremnosti na zajednički rad i ličnim i naučnim diskusijama koje su u najvećoj mjeri doprinijele kvalitetu mog rada.*

*Takođe, zahvalnost dugujem dr Danici Bajuk-Bogdanović, naučnom savjetniku na Fakultetu za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu, na izdvojenom vremenu i karakterizaciji materijala infracrvenom spektroskopijom. Dr Milošu Miloviću, naučnom saradniku Instituta tehničkih nauka SANU, zahvaljujem na izdvojenom vremenu za rendgenostrukturnu analizu, kao i na vremenu uloženom tokom završne faze doktorske disertacije. Veliko hvala na konstruktivnim primjedbama koje su dale veliki doprinos konačnom tekstu disertacije dr Ivani Bošković, redovnom profesoru Metalurško-tehnološkog fakulteta Univerziteta Crne Gore i dr Martinu Čalasan, vanrednom profesoru Elektrotehničkog fakulteta, Univerziteta Crne Gore.*



*Na kraju, voljela bih da izrazim zahvalnost svojoj porodici i prijateljima. Oni su bili i ostali bezrezervna podrška, uvijek uz mene i za mene, oni su ti koji svaki moj uspjeh čine kompletnim.*

*Posebnu zahvalnost za motivaciju, dragocijene sugestije, neizmjereno razumijevanje i bezgraničnu ljubav i pažnju dugujem svom Igoru. A na kraju uvijek ide najslađe, a to je moja ćerka Lenka. Lenka, hvala ti što si mi pružila najveću snagu i energiju onda kada mi je najviše trebala, a posebno ti hvala što si mene izabrala da ti budem majka.*

**Naziv doktorskih studija:** Hemijska tehnologija

**Naslov doktorske disertacije:** Ekološki polianjonski katodni materijali na bazi fosfata za litijum/natrijum-jonske baterije

### **Rezime**

Velika potrošnja fosilnih goriva predstavlja ozbiljan ekološki i ekonomski problem za društvo, te se stoga povećava obim istraživanja u oblasti alternativnih izvora energije. Alternativni izvori energije, koji istovremeno imaju mogućnost i skladištenja energije, jesu elektrohemijski izvori energije u koje spadaju baterije, gorivne ćelije i elektrohemijski kondenzatori, od kojih su baterije našle najširu primjenu. O važnosti baterija najbolje govori činjenica da je Evropska komisija u Briselu 10. decembra 2020. godine, kao glavnog konkurenta ka postizanju klimatske neutralnosti do 2050. godine, upravo predstavila baterije. Potražnja za ovim tipom izvora struje je izuzetna, a brojčano se očekuje povećanje za 14 puta do 2030. godine. Među punjivim baterijama, litijum-jonske baterije su preuzele suštinsku ulogu u kvalitetu života modernog društva. Ono što opravdava opsežna istraživanja u oblasti litijum-jonskih baterija jesu odlične osobine litijuma, koje se prije svega odnose na veliki sadržaj energije i visok negativni potencijal, kao i činjenica da je Li najlakši metal sa najvećim specifičnim kapacitetom. Dakle, kao tehnološka komponenta, litijum-jonske baterije predstavljaju ogroman globalni potencijal u pogledu energetske održivosti. Sa druge strane, natrijum jonske baterije predstavljaju novu eru punjivih baterija, izbjegavajući litijum zbog svojih ograničenih resursa, visoke cijene i poteškoća u postupcima ekstrakcije i recikliranja. Razvoj natrijum-jonskih baterija strogo zavisi od razvoja jedinjenja sa strukturom koja omogućava brzo umetanje/ekstrakciju natrijuma. Među njima, polianjonska jedinjenja su široko istraživana kao katodni materijali, gdje se efikasno takmiče sa slojevitim oksidima. U ovom radu su izabrana izostrukturalna polianjonska jedinjenja, opšte formule  $\text{Na}_4\text{M}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Na osnovu eksperimentalnih i teorijskih rezultata uključena je sveobuhvatna retrospektiva njihovih postupaka dobijanja, kinetike i mehanizma reakcija sodijacije/desodijacije. Preciznije, napravljen

je pregled svojstava različitih jedinjenja u pogledu njihovih električnih, vibracionih i površinskih osobina, praćeno metodama sinteze i performansama skladištenja jona Na/Li.

Detaljnije, u ovom radu je obrađeno pitanje uticaja pH vrijednosti na  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  (NFPP) metodu sagorijevanja gela kada i fosfati i pirofosfati djeluju kao reaktanti. Uočeno je da spontana reakcija sagorijevanja gela, potpomognuta limunskom kiselinom, koja se javlja pri pH od  $\approx 3$  (po NFPP stehiometriji), dovodi do stvaranja pirofosfata ( $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ , NFP) sa određenom količinom NFPP faze. Utvrđeno je da je koordinacija Fe-oksalata dominantna pri niskom pH, dok protonacija limunske kiseline potiskuje direktno kompleksiranje Fe-citrata. Podešavanje pH na neutralnu vrijednost mijenja kompleksiranje i put reakcije. Ovo omogućava direktnu koordinaciju Fe(II)-citrata i naknadnu oksidaciju, formirajući NFPP kao dominantnu fazu, oslobođene od NFP. Štaviše, serija uzoraka, razvijena variranjem molarnog odnosa limunske kiseline prema Fe(II)-oksalatu uz kontrolu pH vrijednosti (2-6), poslužila je kao platforma za identifikaciju i rješavanje problema u vezi sa nedvosmislenim tumačenjima IC spektara za NFPP fazu. FTIR i CV metode su predložene kao pomoćni alati pored XRD za identifikaciju NFP primjesa. Konačno, i što je najvažnije, NFPP faza formirana pod neutralnim pH ima veći kapacitet sodacije/desodijacije od NFPP/NFP heterostruktura pri svim vrijednostima pH (od 2 do 6) u oba elektrolita (6 M vodeni rastvori  $\text{NaNO}_3$  i  $\text{LiNO}_3$ ), dostižući teorijsku vrijednost specifičnog kapaciteta pri prilično visokoj gustini struje od  $1 \text{ A g}^{-1}$ .

**Ključne riječi:** Li-jonske baterije, Na-jonske baterije,  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ , metoda sagorijevanja gela, uticaj pH, vodeni elektroliti.

**Naučna oblast:** Fizička hemija

**Uža naučna oblast:** Elektrohemija

**UDK broj:**

**Title of doctoral studies:** Chemical technology

**Title of doctoral dissertation:** Ecologically polyanionic cathode materials based on the phosphates for lithium/sodium-ion batteries

### **Abstract**

The high consumption of fossil fuels represents a severe ecological and economic problem for society, and therefore, the scope of research in the field of alternative energy sources is increasing. Alternative energy sources, which simultaneously have the possibility of energy storage, are electrochemical energy sources, including batteries, fuel cells and electrochemical capacitors, of which batteries have found the most comprehensive application. The importance of batteries is best illustrated by the fact that the European Commission in Brussels on December 10, 2020, as the main competitor towards achieving climate neutrality by 2050, just presented batteries. The demand for this type of power source is exceptional, and numerically, it is expected to increase by 14 times by 2030. Among rechargeable batteries, lithium-ion batteries have assumed an essential role in the quality of life of modern society. What justifies extensive research in lithium-ion batteries are excellent properties of lithium, which primarily relate to high energy content and high negative potential, as well as the fact that Li is the lightest metal with the highest specific capacity. Thus, as a technological component, lithium-ion batteries represent a substantial global potential in terms of energy sustainability. On the other hand, sodium-ion batteries represent a new era of rechargeable batteries, eschewing lithium due to their limited resources, high cost, and difficulties in extraction and recycling procedures. The development of sodium-ion batteries strongly depends on developing compounds with a structure that enables fast sodium insertion/deinsertion reactions. Among them, polyanionic compounds have been widely investigated as cathode materials, competing effectively to layered oxides. In this paper, isostructural polyanionic compounds with the general formula  $\text{Na}_4\text{M}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  were chosen. The comprehensive retrospective of their preparation procedures, kinetics, and mechanism

of sodiation/desodiation reactions is included based on experimental and theoretical results. More precisely, an overview of the properties of various compounds was made in terms of their electrical, vibrational and surface properties, followed by the synthesis method and Na/Li-ion storage performances.

In more detail, in this paper, the issue of the influence of pH value on  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  (NFPP) sol-gel synthesis was addressed when both phosphates and pyrophosphates act as reactants. It was noticed that spontaneous citric-assisted sol-gel reaction occurring at pH of 3 (following NFPP stoichiometry), leads to the formation of pyrophosphate ( $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ , NFP) with a certain amount of NFPP phase. It was found that coordination of Fe-oxalate is dominant at low pH, while the citric acid protonation suppresses direct complexation of Fe-citrate. Adjusting the pH to a neutral value changes the complexation and the reaction pathway. This enables direct coordination of Fe(II)-citrate and subsequent oxidation, forming NFPP as the dominant phase, freed from NFP. Furthermore, a series of samples, developed by varying the molar ratio of citric-acid to Fe(II)-oxalate while controlling the pH value (2-6), served as a platform to identify and solve problems related to unambiguous interpretations of IR spectra for the NFPP phase. FTIR and CV methods are proposed as auxiliary tools in addition to XRD for the identification of NFP admixture. Finally, and most importantly, the NFPP phase formed under neutral pH has a higher sodation/desodiation capacity than NFPP/NFP heterostructures at all pH values (from 2 to 6), in both electrolytes (6 M  $\text{NaNO}_3$  and  $\text{LiNO}_3$  aqueous solutions), reaching the theoretical value of specific capacity at a fairly high current density of  $1 \text{ A g}^{-1}$ .

**Key words:** Li-ion batteries, Na-ion batteries,  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ , sol-gel method, the influence of pH, aqueous electrolyte.

**Field of research:** Physical chemistry

**A narrower scientific field:** Electrochemistry

**UDC number:**

## SADRŽAJ

UVOD.....	1
1. PREGLED LITERATURE .....	3
1.1. Baterije .....	3
1.1.1. Osnovne karakteristike baterija .....	4
1.1.2. Osnovni kriterijumi za primjenu baterija u komercijalne svrhe.....	8
1.1.3. Kratak pregled razvoja baterija.....	9
1.2. Litijum-jonske baterije.....	14
1.2.1. Sastav i princip rada sekundarnih litijum-jonskih baterija .....	16
1.2.2. Materijali u sekundarnim litijum-jonskim baterijama .....	18
1.2.3. Polianjonski katodni materijali u litijum-jonskim baterijama.....	22
1.2.3a Individualni polianjonski katodni materijali u litijum-jonskim baterijama .....	22
1.2.4. $\text{Na}_4\text{M}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ u litijum-jonskim baterijama.....	25
1.2.5. Elektroliti u litijum-jonskim baterijama.....	28
1.2.5a Organski ili nevodeni elektroliti .....	29
1.2.5b Vodeni elektroliti.....	31
1.2.6. Polianjonski katodni materijali u vodenim litijum-jonskim baterijama.....	32
1.3. Natrijum-jonske baterije .....	33
1.3.1. Materijali u natrijum-jonskim baterijama .....	36
1.3.2. Polianjonski katodni materijali u natrijum-jonskim baterijama .....	42
1.3.2a Individualni polianjonski katodni materijali u natrijum-jonskim baterijama.....	44
1.3.2.b Miješani polianjonski katodni materijali u natrijum-jonskim baterijama .....	51
1.3.3. Elektroliti u natrijum-jonskim baterijama .....	53
1.3.3a Nevodeni organski elektroliti .....	53
1.3.4. Polianjonski katodni materijali u vodenim natrijum-jonskim baterijama ...	57
1.4. $\text{Na}_4\text{M}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ .....	59
1.4.1. $\text{Na}_4\text{M}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ – veza između strukturnih i elektrohemijskih osobina....	61
1.4.2. $\text{Na}_4\text{M}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ – strukturna karakterizacija .....	64

1.4.3. $\text{Na}_4\text{M}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ – elektrohemijaska karakterizacija .....	66
1.4.3a $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ kao katodni materijal u natrijum-jonskim baterijama .....	66
1.4.3b $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ kao katodni materijal u natrijum-jonskim baterijama .....	69
1.4.3c $\text{Na}_4\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ kao katodni materijal u natrijum-jonskim baterijama .....	71
1.5. $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ kao katoda u natrijum-jonskim baterijama .....	74
1.5.1. $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ – sintetisan reakcijom iz čvrstog stanja.....	74
1.5.2. $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ - sintetisan metodom sagorijevanja rastvora.....	78
1.5.3. $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ - sintetisan metodom sagorijevanja gela.....	79
1.5.4. $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ - sintetisan po šablonu i metodom raspršivanja .....	83
1.5.5. $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ - sintetisan metodom elektrospinovanja.....	85
1.6. $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ – primjena .....	86
2. CILJ RADA.....	91
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	93
3.1. Sinteza elektrodnih materijala.....	93
3.2. Eksperimentalne metode .....	96
3.2.1. Metode karakterizacije .....	96
3.2.2. Elektrohemijaska mjerenja.....	97
4. REZULTATI I DISKUSIJA.....	102
4.1. Sinteza materijala.....	102
4.2. Rendgenska difrakcija praha .....	110
4.2.1. Uticaj pH na fazni sastav sintetisanih kompozita .....	110
4.2.2. Identifikacija faznog sastava kompozita sintetisanih sa različitim sadržajem limunske kiseline .....	112
4.2.3. Identifikacija faznog sastava kompozita sa podešavanjem pH.....	119
4.3. Simultana termogravimetrijska i diferencijalno termalna analiza .....	121
4.4. Morfologija sintetisanih kompozita .....	126
4.4.1. Morfologija kompozita sintetisanih sa različitim sadržajem limunske kiseline ( $\text{pH} \approx 1 - 6$ ) .....	126
4.4.2. Morfologija kompozita sintetisanih uz podešavanje pH vrijednosti na 7 ...	136

4.5. Infracrvena spektroskopija .....	141
4.5.1. Infracrveni spektri kompozita sintetisanih sa različitim sadržajem limunske kiseline ( $\text{pH} \approx 1 - 6$ ) .....	144
4.5.2. Interpretacija IC spektra kompozita sintetisanih sa istim sadržajem limunske kiseline ( $\text{pH} \approx 3$ i $7$ ) .....	149
4.6. Elektrohemijska mjerenja.....	154
4.6.1. Redoks aktivnost NFPP_L0.015SC_3 i NFPP_L0.015SC_7 kompozita u $\text{NaNO}_3$ .....	155
4.6.2. Elektrohemijsko ponašanje NFPP_L0.015SC_3 kompozita u $\text{NaNO}_3$ .....	162
4.6.2a Ciklična voltametrij.....	162
4.6.2b Hronopotencijometrija.....	166
4.6.3. Elektrohemijsko ponašanje NFPP_L0.015SC_7 kompozita u $\text{NaNO}_3$ .....	170
4.6.3a Ciklična voltametrij.....	170
4.6.3b Hronopotencijometrija.....	174
4.6.4. Pregled uporednih elektrohemijskih osobina NFPP_L0.015SC_3 i NFPP_L0.015SC_7 kompozita u $\text{NaNO}_3$ .....	185
4.6.5. Uticaj saharae na elektrohemijske osobine NFPP_L0.015SC_3 kompozita..	186
4.6.6. Uvid u uticaj faznog sastava kroz elektrohemijsko ponašanje kompozita sintetisanih pri različitim $\text{pH}$ .....	192
4.6.6a Ciklična voltametrij NFPP_L0.02SC_2, NFPP_L0.01SC_4, NFPP_L0.005SC_5 i NFPP_L0.0015SC_6 .....	193
4.6.6b Hronopotencijometrija NFPP_L0.02SC_2, NFPP_L0.01SC_4, NFPP_L0.005SC_5 i NFPP_L0.0015SC_6 .....	199
4.6.7. Elektrohemijsko ponašanje NFPP_L0.015SC_3 kompozita u $\text{LiNO}_3$ .....	203
4.6.7a Ciklična voltametrij.....	204
4.6.7b Hronopotencijometrija.....	210
4.6.8. Elektrohemijsko ponašanje NFPP_L0.015SC_7 kompozita u $\text{LiNO}_3$ .....	212
4.6.8a Ciklična voltametrij.....	212
4.6.8b Hronopotencijometrija.....	221
5. ZAKLJUČAK.....	225
6. LITERATURA.....	229
7. PRILOG .....	250
7.1. Objavljeni naučni radovi iz doktorske dosertacije:.....	250



7.2. Objavljenja saopštenja iz doktorske disertacije:.....	250
8. BIOGRAFIJA .....	252

## UVOD

Sve veći energetske zahtjevi iz dana u dan ukazuju koliko je **električna energija** bitna u životu svakog pojedinca. S tim u vezi, ulažu se veliki naponi za što racionalnije korišćenje iste s jedne strane, dok se sa druge strane svakodnevno postavljaju pitanja o načinu njenog dobijanja i skladištenja. Činjenica je da veliko trošenje fosilnih goriva u cilju dobijanja električne energije direktno šteti životnoj sredini i time je čini manje bezbjednom za život, dok ovaj način dobijanja električne energije nije poželjan ni sa ekonomskog aspekta. Na kraju, rezerve fosilnih goriva su ograničene. Kao veoma značajno rješenje, između ostalog, smatraju se i **elektrohemijski izvori struje**, ili samo hemijski izvori struje, u koje spadaju: baterije, gorivne ćelije i kondenzatori. Prepoznatljivi su kao sistemi koji mogu da daju i da skladište električnu energiju, s tim što mehanizam skladištenja i konverzije nije isti za sve tipove. Proces dobijanja električne energije kod **baterija** je zasnovan na direktnoj konverziji skladištene hemijske energije u električnu energiju odigravanjem redoks reakcija. Poznato je da su redoks reakcije ustvari reakcije oksidacije i redukcije, gdje je oksidacija proces otpuštanja elektrona, a redukcija proces primanja elektrona. U ovim reakcijama učestvuju aktivne mase, što je kod baterija, najosnovnije rečeno, aktivni materijal nanešen na strujni kolektor (elektroda). Za odigravanje redoks reakcija potrebno je da elektrode budu i uronjene u elektrolit, pa se redoks reakcija zapravo dešava na faznoj granici elektroda/elektrolit. Kada se na jednoj elektrodi dešava proces oksidacije, dolazi do oslobađanja elektrona, koji putuju kroz spoljašnje električno kolo do druge elektrode na kojoj se dešava proces redukcije. Upravo ovaj spontani put elektrona od jedne do druge elektrode, stvara električnu struju. Istovremeno sa prelaskom elektrona, nastali joni takođe putuju od jedne do druge hemijske vrste, kroz elektrolit, pri čemu prolaze kroz elektronski izolator koji se nalazi između elektroda i sastavni je dio ovih sistema. Za razliku od baterija koje su hermetički zatvoreni sistemi (u istom prostoru se dešava proces konverzije i skladištenja energije), **gorivne ćelije** su

otvoreni sistemi (odvojen proces konverzije i skladištenja energije). To podrazumijeva da se kod gorivnih ćelija aktivna masa (gorivo) svo vrijeme dovodi iz spoljnog izvora, a princip konverzije energije je isti kao kod baterija. Kod posljednjeg tipa elektrohemisjskih izvora struje, proces skladištenja se može odigravati na dva načina, pa tako razlikujemo kondenzatore od superkondenzatora. Kod **kondenzatora** razdvajanjem naelektrisanja na faznoj granici elektroda/elektrolit, a kod **superkondenzatora** odigravanjem redoks reakcija na elektrodama. Kako je potražnja za elektrohemijskim izvorima energije sve izraženija sa razvojem novijih tehnologija, posebno ako govorimo o budućnosti električnih vozila, tako se teži poboljšanju postojećih i pronalaženju novih elektrodnih materijala. Fokus je konstantno usmjeren na ekološki i ekonomski pogodnije materijale, a ujedno dobrih performansi, što podrazumijeva visoke vrijednosti specifične snage i specifične energije. Međutim, raspodjela ove dvije veličine je kod ovih sistema obrnuto proporcionalna, što znači da sistemi sa velikom specifičnom snagom (kondenzatori) imaju malu specifičnu energiju, i obratno (gorivne ćelije). Baterije su u pogledu ove dvije veličine između kondenzatora i gorivnih ćelija [1–6]. O važnosti baterija najbolje govori činjenica da je Evropska komisija u Briselu 10. decembra 2020. godine, kao glavnog konkurenta ka postizanju klimatske neutralnosti do 2050. godine, upravo predstavila baterije. Potražnja za ovim tipom izvora struje je izuzetna, a brojčano se očekuje povećanje za 14 puta do 2030 godine [7].

# 1. PREGLED LITERATURE

## 1.1. Baterije

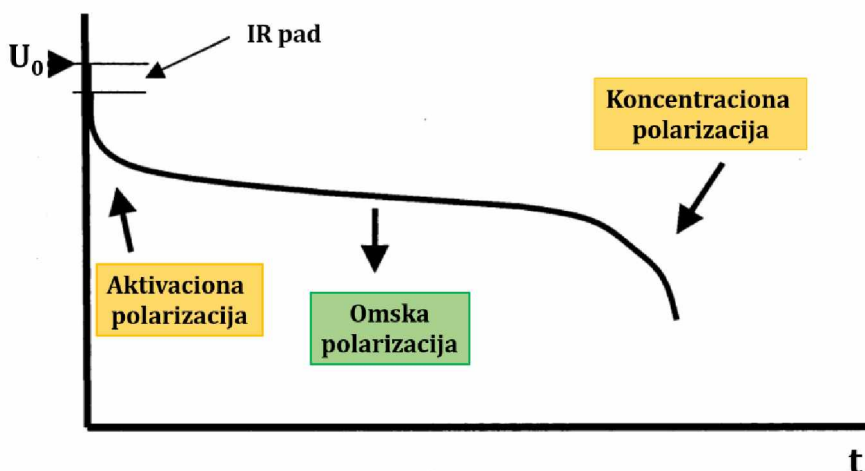
Opšte je poznato da su baterije izvori struje koji mogu isporučiti električnu energiju u datom trenutku. Međutim, manje je poznato da termin baterija može da se odnosi na izvor struje koji sadrži samo jednu elektrohemijsku ćeliju, a isto tako i na sistem više elektrohemijskih ćelija, električno vezanih paralelno ili redno u zavisnosti od željenih performansi. Svaka ćelija je hermetički zatvorena i sadrži dvije elektrode, od kojih je jedna pozitivna - **katoda** a druga negativna - **anoda**, kao i **elektrolit** između njih. Katoda predstavlja pozitivnu elektrodu jer je na elektropozitivnijem potencijalu u odnosu na anodu, koja predstavlja negativnu elektrodu. Upravo na faznoj granici elektroda/elektrolit odigravaju se redoks-reakcije, odnosno redukcija aktivnog materijala katode, a oksidacija aktivnog materijala anode. Pri tom procesu elektroni se kreću od anode ka katodi, kroz spoljašnje električno kolo. Uloga elektrolita je da propusti jone redukovane i oksidovane vrste, a da spriječi prolazak elektrona. Većina ćelija sadrži i **separator** uronjen u elektrolitu, sa glavnim ciljem da se spriječi neposredni kontakt između elektroda (kratak spoj). Bitno je naglasiti da ovako opisan proces toka elektrona i jona važi samo u slučaju kada baterija isporučuje električnu energiju, odnosno prilikom pražnjenja baterije. Ukoliko baterija ne može da se vrati u prvobitno stanje, odnosno da se priključivanjem na spoljašnje električno kolo tok elektrona nametne u suprotnom smjeru, onda su takvi izvori jednokratne upotrebe, poznati kao **primarne** baterije. Suprotno, **sekundarne** baterije imaju višekratnu upotrebu, što znači da ih je moguće napuniti nakon potpunog pražnjenja, priključivanjem na električno kolo. Stoga su redoks-reakcije kod primarnih sistema nepovratne (ireverzibilne) a kod sekundarnih povratne (reverzibilne). Uobičajeni nazivi za sisteme koji se mogu puniti su punjive baterije ili akumulatori [2,4–6].

### 1.1.1. Osnovne karakteristike baterija

Kako bi se lakše uočile sličnosti i razlike između različitih tipova baterija, za svaki tip baterije su određeni:

- **Elektromotorna sila i napon otvorenog kola** - prve dvije veličine od značaja kada se govori o baterijama. Razlika u njihovoj vrijednosti je neznatna pa se u praksi smatraju jednakim. Jedina razlika jeste što je elektromotorna sila preračunata a napon otvorenog kola izmjerena vrijednost razlike električnih potencijala između katode i anode u trenutku kada kroz sistem ne protiče struja. Koncentracija elektrolita, vrsta elektrohemijskog sistema, stanje ispražnjenosti i temperatura direktno utiču na vrijednost ove dvije veličine [2–5].
- **Radni napon** - brojno jednak naponu otvorenog kola ( $U_0$ ) umanjenom za pad napona koji se javlja nakon što baterija počne da isporučuje struju. Prema Omovom zakonu  $U=IR$ , gdje je  $I$  struja a  $R$  otpor, važi da je pad napona u izvoru struje direktno zavistan od struje u kolu i unutrašnje otpornosti izvora. U slučaju punjenja baterije jačom strujom od one koja je dozvoljena (propisana od strane proizvođača), napon bi počeo brzo padati, a ukoliko bi pao do nule došlo bi do kratkog spoja, čime bi se baterija trajno oštetila. Unutrašnja otpornost je složena veličina koju čine dvije vrste otpornosti i to: **omska** i **polarizaciona (Slika 1.1)**. Prva je određena osobinama elektrolita, vrstama elektroda, dimenzijama elektroda, rastojanjem između elektroda, koncentracijom elektrolita i temperaturom. Druga je složenija, a može nastati usled ograničene brzine elektrodnih reakcija ili brze promjene koncentracije aktivnih materijala. S tim u vezi razlikujemo aktivacionu i koncentracionu polarizaciju, odnosno aktivacioni i koncentracioni nadnapon. **Aktivacioni** nadnapon se javlja usled ograničenog **transfera naelektrisanja** na elektrodama i logaritamska je funkcija gustine struje, a **koncentracioni** nadnapon usled ograničenog **transfera mase**. Napon ćelije bi bio jednak naponu otvorenog kola samo ukoliko bi primjenjena struja imala beskonačno malu vrijednost, pri čemu bi navedeni otpori postali zanemarljivi i oslobođena energija bi bila bliska teorijskoj [2–5].

- **Nominalni napon** - veličina baterije koja predstavlja vrijednost srednjeg napona u nominalnom režimu pražnjenja, tj. pri konstantnoj struji pražnjenja, uz definisan krajnji napon, način pražnjenja i temperaturu (20 °C) [4].



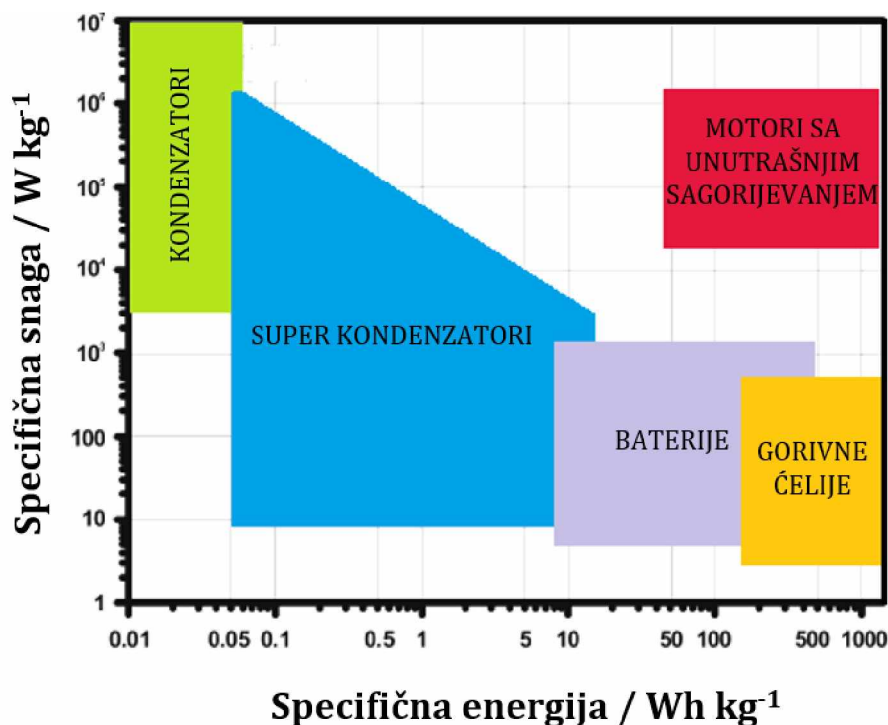
**Slika 1.1.** Prikaz tipične krive pražnjenja uz definisane oblike polarizacije, reprodukovano i prilagođeno iz [3].

- **Kapacitet** - definiše količinu naelektrisanja koja može biti isporučena pri potpunom pražnjenju izvora. Jedinica kojom je ova veličina izražena jeste Ah ili mAh. Njegova vrijednost se jednostavno određuje, ali se mora voditi računa o režimu pražnjenja. Naime, ukoliko se baterija prazni jednom istom strujom ali u različitim vremenskim intervalima, kapacitet će biti jednak zbiru zasebnih proizvoda struje i vremena u određenom vremenskom intervalu, gdje važi izraz  $C = I \cdot \Delta t$ . S druge strane, ukoliko se baterija prazni promjenljivom strujom izraz za kapacitet je  $C = \int_0^t I(t) dt$ . Važno je napomenuti da se ovo odnosi na kapacitet pražnjenja, dok se kapacitet punjenja može definisati na sličan način, pri čemu je vrijednost kapaciteta pražnjenja uvijek manja od kapaciteta punjenja, a njihov odnos predstavlja kulonsku efikasnost [2–4,6].
- **Specifični kapacitet** - veličina koja služi za međusobno upoređivanje kapaciteta različitih materijala. On ustvari predstavlja vrijednost kapaciteta u funkciji količine

aktivnog materijala, i najčešće je izražen u  $\text{mAh g}^{-1}$ . Osim poznavanja specifičnog kapaciteta nekog materijala, moguće je definisati i specifični kapacitet baterije, pri čemu se osim mase materijala moraju uzeti u obzir i mase svih inertnih komponenti sistema. Njegova vrijednosti je uglavnom direktno zavisna od temperature što se objašnjava porastom napona i smanjenjem otpora u ćeliji, a obrnuto zavisna od struje punjenja/praznjenja čijim povećanjem polarizacioni efekti postaju izraženiji [2–6].

- **Nominalni kapacitet** - može se definisati slično nominalnom naponu, odnosno kao vrijednost kapaciteta pri nominalnom režimu praznjenja. Ova vrijednost je uvijek definisana od strane proizvođača, gdje oznake C/2 i 2 C predstavljaju struju kojom baterija treba da se puni/prazni u vremenu od 2 h i 0.5 h da bi dostigla svoj kapacitet. Pri ispitivanju materijala zasebno, obično se koristi izraz C/t, koji definiše kojom brzinom se ispitivani materijal puni/prazni, gdje C predstavlja njegov **teorijski kapacitet**, a t vrijeme koje je potrebno da pri navedenoj brzini materijal dostigne upravo teorijski kapacitet. Teorijski kapacitet se može izračunati iz izraza  $zF/M$ , gdje z predstavlja broj elektrona koji učestvuju u reakciji, M je molarna masa materijala a F je faradejeva konstanta koja iznosi  $96\,485\text{ C mol}^{-1}$  [2–5].
- **Gustina energije** - veličina kojom je definisan energetska sadržaj baterije (Wh), bilo po jedinici mase ili zapremine. Tako razlikujemo **gravimetrijsku** ( $\text{Wh kg}^{-1}$ ) od **volumetrijske** ( $\text{Wh dm}^{-3}$ ) gustine energije. Gravimetrijska gustina energije se često naziva i **specifična energija**. Površina ispod krive koja predstavlja napon u funkciji kapaciteta, je ustvari gustina energije. Drugim riječima, gustina energije je proizvod radnog napona i kapaciteta. Jasno je da zavisi i od količine i od vrste aktivnog materijala, shodno tome da količina definiše kapacitet a vrsta radni napon [2–4,6].
- **Snaga** - veličina izvedena iz proizvoda napona i struje baterije, izražena u W. Kako bi se upoređivali različiti sistemi, definisane su **specifična snaga** i **gustina snage**, gdje prva veličina predstavlja vrijednost izlazne snage po jedinici mase ( $\text{W kg}^{-1}$ ), a druga po jedinici zapremine ( $\text{W dm}^{-3}$ ). Može se definisati i kao brzina kojom se energija oslobađa iz baterije, odnosno gustina energije po jedinici vremena. Veza

između specifične energije i specifične snage baterijskih sistema se najbolje može razumjeti iz Ragonovog dijagrama (**Slika 1.2**). Obrnuta proporcionalnost ove dvije veličine upravo predstavlja i najveći problem baterijskih sistema, shodno tome da je dobar sistem onaj koji ima što veću i snagu i gustine enegije [2–4,6].



**Slika 1.2.** Ragonov dijagram, reprodukovano i prilagođeno iz [3].

- **Životni vijek** - vezan za **ciklični život** (cikličnost) baterije, odnosno njen vijek trajanja. Najjednostavnija definicija za cikličnost baterije jeste broj punjenja/praznjenja dok vrijednost nominalnog kapaciteta baterije ne padne ispod 80 %, a vrijeme koje baterija izdrži do tog pada je ustvari životni vijek baterije [2–5].
- **Samopražnjenje** - proces pri kojem dolazi do pada vrijednosti kapaciteta baterije, obično usled spontanih hemijskih procesa na elektrodama, kao posledica nepravilnog čuvanja i eksploatacije [2–5].



### 1.1.2. Osnovni kriterijumi za primjenu baterija u komercijalne svrhe

Da bi se baterije mogle primjeniti u komercijalne svrhe prethodno moraju da ispune niz kriterijuma koji su opisani u radu [3]. To su redom:

- **Dobra mehanička i hemijska stabilnosti materijala** koji se koriste pri proizvodnji baterija. Pod tim se podrazumijeva da materijali ne mijenjaju svoje fizičke i hemijske osobine tokom vremena usled promjena temperature, korozionih procesa ili reakcija sa elektrolitom.
- **Visok energetska sadržaj** što podrazumijeva da baterija može isporučiti visoku vrijednost struje koja se mjeri u  $\text{Wh dm}^{-3}$  ili  $\text{Wh kg}^{-1}$ . Da bi se postigao visok energetska sadržaj redoks reakcije moraju biti brze i bez većih kinetičkih prepreka.
- **Visoka vrijednost snage** koju baterija može isporučiti mjerena u  $\text{W dm}^{-3}$  ili  $\text{W kg}^{-1}$ . To se postiže usled smanjenja unutrašnjeg otpora ćelije, što dalje zahtjeva manje frakcije aktivnih materijala u njihovoj ukupnoj masi ili zapremini.
- **Širok temperturski interval** koji se posebno definiše za skladištenje i za korišćenje baterija. Obično baterija za svakodnevnu (opštu) upotrebu mora nesmetano raditi u opsegu temperatura od 0 do 40 °C, dok je na primjer za vojsku i automobilsku industiju, taj opseg širi i to od – 50 do 85 °C. Temperature skladištenja su obično od – 20 do 85 °C.
- **Manji stepen samopražnjenja** koje podrazumijeva pogoršanje performansi baterije iako se baterija ne koristi, odnosno prije njene upotrebe.
- **Pouzdanost i bezbjednost** što znači da baterija mora biti dobro hermetički zatvorena i da je rizik od eksplozija potpuno eliminisan. Drugim riječima baterija mora biti ekološki prihvatljiva, uz poželjnu mogućnost reciklaže.
- **Vrijeme punjenja** mora biti prihvatljivo i obično se kreće od 3 do 8 h.
- **Sposobnost da podnese prekomjerno punjenje i pražnjenje** odnosno da ne dođe do pogoršanja performansi u smislu termodinamički definisanih naponskih nivoa baterije ukoliko se baterija potpuno isprazni ili puni nakon što dostigne 100 % kapaciteta.

- **Cijena** treba biti u skladu sa performansama baterije, posebno aktivnih materijala koji čine i najskuplji dio ovih sistema.

### 1.1.3. Kratak pregled razvoja baterija

Danas, na tržištu je prisutan veliki broj različitih tipova baterija, počev od prvih primarnih pa do najsavremenijih sekundarnih litijum-jonskih baterija. Očekuje se da trend primjene baterija bude u konstantnom usponu, posebno ukoliko se govori o potpunoj elektrifikaciji vozila u bliskoj budućnosti. Za novije sisteme je karakteristično da ne zahtijevaju ispunjenje svih gore navedenih kriterijuma. Iako je trenutno fokus upravo na savremenim sistemima kao što su litijum-jonske baterije i nove generacije baterija bez litijuma, bitno je osvrnuti se i na preteče ovih sistema.

**Cink** (Zn) je bio prvi element korišćen kao anoda u primarnim baterijama. Sve do 1940. godine u upotrebi se mogla naći samo Leklanšeova ( $\text{Zn}/\text{NH}_4\text{Cl}+\text{ZnCl}_2/\text{MnO}_2$ ) ili cink-hlorid baterija ( $\text{Zn}/\text{ZnCl}_2/\text{MnO}_2$ ), a u periodu između 1960. do 1990. godine, razvijeno je više različitih tipova baterija. U početku je modifikacijom Leklanšeove ćelije, konstruisana alkalna mangan-dioksid baterija, čiji je naziv formiran upravo po upotrebi alkalnog elektrolita ( $\text{Zn}/\text{KOH}/\text{MnO}_2$ ). Maksimalan napon koji je postignut kod ovih sistema je 1.5 V. Zanimljivo je da ovi sistemi i danas zauzimaju više od polovine tržišta kada su u pitanju primarne baterije. Zbog otrovnosti žive, drugi tip baterija koji je pored Zn kao anode i KOH ili NaOH kao elektrolita, imao HgO kao katodu, vremenom je zamijenjen sa novom verzijom ovog izvora koja je sadržavala katodu od  $\text{Ag}_2\text{O}$  sa postignutim naponom od 1.6 V. Zamjenom katodnog materijala sa vazduhom, konstruisana je i Zn/vazduh ćelija sa naponom od 1.5 V i sa najvećom gustinom energije u odnosu na sisteme do tada. Pored Zn, **magnezijum** (Mg) i **kadmijum** (Cd) su takođe bili sastavni dio primarnih baterija u funkciji anode, koje su imale primjenu u posebne svrhe, npr. u vojsci ( $\text{Mg}/\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2+\text{Li}(\text{ClO}_3)/\text{MnO}_2$ ) ili pri izuzetno niskim temperaturama ( $\text{Cd}/\text{KOH}$  ili  $\text{NaOH}/\text{HgO}$ ). Iako je i **aluminijum** (Al) pokazao visoku gustinu energije, zbog polarizacije i korozije, primjena sistema sa takvom anodom nije imala uspjeha. Element koji je pokazao izuzetno dobre osobine za primjenu u

baterijama, a zadržao se i do danas jeste **litijum** (Li). Tako su prve primarne baterije sa anodom od metalnog Li imale posebne namjene, kao npr. za ribarska vozila, u vojsci i u komšićke svrhe. Vremenom su se razvili novi sistemi, koji su se međusobno razlikovali po elektrolitu (rastvor ili čvrsta faza) i katodi (čvrsta, gasovita ili tečna faza), dok je zajednička karakteristika svih visoka gustina energije i izuzetno visoka vrijednost napona do oko 3.5 V. Najbolje performanse u vidu kapaciteta i gustine energije postigao je sistem sa tečnim elektrolitom (rastvor  $\text{LiAlCl}_4$  u  $\text{SOCl}_2$ ) i tečnom katodom ( $\text{SOCl}_2$ ). Kako bi se lakše uočile sličnosti i razlike najčešćih tipova primarnih baterija, njihove najvažnije karakteristike su prikazane u **tabeli 1.1**. [2–4]. Bitno je naglasiti da osim glavnih komponenti sistema, performanse bilo kog od navedenih tipova, iako u manjoj mjeri ali svakako mogu varirati u zavisnosti od tehnologije i dizajna. Njihova najčešća primjena jesu prenosni uređaji, radio, igračke, slušni aparati, fotoaparati, satovi, digitroni, lampe, medicinski uređaji i slično. S druge strane, za potrebe telefona, laptopova, kamera, električnih trotineta i prevoznih sredstava bolje karakteristike su pokazale sekundarne baterije koje su poznate od 1859. godine. Prvi i najrasprostranjeniji primjer ovih sistema jeste **olovni akumulator** ( $\text{Pb}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{PbO}_2$ ), sa nominalnim naponom od 2 V po ćeliji, a redno vezanih 6 ovakvih ćelija daje 12 V i najčešći je primjer akumulatora u automobilima sa motorom sa unutrašnjim sagorijevanjem. Iako je njihov životni vijek relativno kratak (3 do 4 godine pri ispravnoj upotrebi), njihova glavna prednost jeste niska cijena i mogućnost reciklaže od 98 %. Olovni akumulator obično spada u jednu grupu sekundarnih baterija u odnosu na sve ostale sisteme, a podjela je napravljena na osnovu prirode elektrolita, u prvom slučaju kiselina, a u drugom baza. Tako, prva alkalna i hermetički zatvorena sekundarna baterija, dostupna u više dizajna i veličina, jeste **nikal-kadmijumska** ( $\text{Cd}/\text{KOH}/\text{NiOOH}$ ) sa nominalnim naponom od oko 1.2 V. Iako je duže vrijeme ovaj sistem korišćen za napajanje telefona i prenosnih računara, ubrzo je zamijenjen, a glavni razlog je bila štetnost kadmijuma za ljudski organizam i značajan memorijski efekat. Prednost novog sistema, ponatog kao **nikal-metal-hidridna** baterija ( $\text{MH}/\text{KOH}/\text{NiOOH}$ ) sa nominalnim naponom od 1.2 V je bila veća specifična energija i

od olovnog akumulatora i od nikal-kadmijumske baterije. Ipak, nedostatak u odnosu na nikal-kadmijumske jeste dva puta veće samopražnjenje i kraći životni vijek. Iako se u novije vrijeme mnogo govori o električnim automobilima, zanimljivo je da je još 1908. godine sklopljena **nikal-gvožđe alkalna** baterija, sa namjenom da služi kao izvor napajanja upravo za električni automobil. Međutim, ovaj sistem nije bio održiv na tržištu usled visoke cijene i značajnih zahtjeva za održavanje, a uz to nije mogao da isporuči ni dovoljno specifične energije, pa je primjenu našao npr. u željeznici. Stoga, napretkom tehnologije morao se pronaći sistem koji će uspješno ispuniti zahtjeve za primjenu u prenosivim elektronskim uređajima i električnim vozilima. Konstruisani su sistemi kao što su **nikal-cink** ( $\text{Zn/KOH/NiOOH}$ ), **srebro-cink** ( $\text{Zn/KOH/AgO}$ ), **nikal-vodonik** ( $\text{H}_2/\text{KOH/NiOOH}$ ) alkalna baterija, **litijum-metal** i **litijum-jonske** baterije. Radi lakšeg pregleda, osnovne karakteristike odabranih sekundarnih baterijskih sistema, sumirane su u **tabeli 1.1.** [2–4]. Zbog važnosti **sekundarnih litijum-jonskih baterija**, sljedeće poglavlje je posebno fokusirano upravo na tim sistemima, odnosno njihovom razvoju, principu rada, prednostima i nedostacima.

**Tabela 1.1.** Tipovi odabranih primarnih i sekundarnih baterija i njihove osnovne karakteristike [2–4].

Tip baterije	Anoda/Elektrolit/Katoda	Teorijski/ praktični Napon (v)	Teorijski kapacitet (Ah kg <sup>-1</sup> )	Praktična specifična energija (Wh kg <sup>-1</sup> )	Radni temperaturni opseg (°C)
<b>Primarne</b>					
Leklanše	Zn/NH <sub>4</sub> Cl+ZnCl <sub>2</sub> /MnO <sub>2</sub>	1.6/1.5	224	65	-5 do 45
Cink-hlorid	Zn/ZnCl <sub>2</sub> /MnO <sub>2</sub>	1.6/1.5	224	85	-10 do 50
Alkalna	Zn/KOH/MnO <sub>2</sub>	1.5/1.5	224	145	-20 do 55
Živa-oksidi	Zn/KOH ili NaOH/HgO	1.34/1.35	190	100	0 do 50
Srebro-cink	Zn/KOH ili NaOH/Ag <sub>2</sub> O	1.6/1.6	180	135	0 do 55
Cink/vazduh	Zn/KOH/vazduh	1.65/1.5	820	370	0 do 55
Litijum/tionil-hlorid	Li/LiAlCl <sub>4</sub> u SOCl <sub>2</sub> /SOCl <sub>2</sub>	3.65/3.6	403	590	-60 do 85
Litijum/sumpor-dioksid	Li/SO <sub>2</sub> -LiBr/SO <sub>2</sub>	3.1/3.0	379	260	-55 do 70
Litijum/mangan-dioksid	Li/LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ili LiClO <sub>4</sub> u PK-DME*/MnO <sub>2</sub>	3.5/3.0	286	230	-20 do 55
Litijum/karbon-monofluorid	Li/LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ili LiClO <sub>4</sub> u PK-DME*/CF <sub>x</sub>	3.1/3.0	706	250	-40 do 50
Litijum/gvožđe-sulfid	Li/ LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ili LiClO <sub>4</sub> u PK-DME*/FeS	1.8/1.5	726	260	-20 do 60
<b>Sekundarne</b>					
Olovni akumulator	Pb/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /PbO <sub>2</sub> <sup>Δ</sup>	2.1/2.0	120	35	-40 do 55
Nikal-kadmijumska	Cd/KOH/NiOOH	1.35/1.2	181	35	-40 do 55
Nikal-metal hidridna	MH/KOH/NiOOH	1.35/1.2	178	75	-20 do 50
Nikal-gvožđe alkalna	Fe/KOH/NiOOH	1.4/1.2	224	30	-10 do 45
Nikal-cink alkalna	Zn/KOH/NiOOH	1.73/1.65	215	60	-10 do 50

**Nikal-vodonična**  
**Srebro-cink**  
**Nikal-kadmijumska**  
**Litijum-jonska**

H <sub>2</sub> /KOH/NiOOH	1.5/1.2	289	55	0 do 50
Zn/KOH/AgO	1.85/1.5	283	105	-20 do 60
Cd/KOH/NiOOH	1.35/1.2	181	35	-40 do 55
C/organski rastvarač/LiCO <sub>2</sub>	4.1/4.0	100	150	-20 do 50

*\*PK-propilen karbonat i DME-dimetoksietan; Δ-vrijednosti se odnose na jednu ćelliju.*

## 1.2. Litijum-jonske baterije

U prethodnom poglavlju je objašnjen pojam litijum-jonske baterije, ali prije nego se pređe na razvoj sekundarnih litijum-jonskih baterija, potrebno je navesti šta to čini litijum tako dobrim materijalom za primjenu u sistemima za skladištenje i konverziju energije. Prvo, poznato je da je litijum najlakši metal u periodnom sistemu elemenata, da mu je atomska masa svega 6.94, a drugo posmatrajući tablicu standardnih elektrodnih potencijala ovaj metal se nalazi na samom vrhu, sa potencijalom od -3,04 V. Stoga, u prvom slučaju ispunjava pravilo da što je manja masa materijala veći je specifični kapacitet, a kod litijuma iznosi 3820 mAh g<sup>-1</sup>, dok u drugom slučaju formirana ćelija sa anodom od litijuma i nekom katodom može da isporuči napon od oko 3 V. Ono što je u početku dosta predstavljalo problem sistema sa metalnom litijumskom anodom može se jasno vidjeti iz **tabele 1.1.** a odnosi se na upotrebu samo organskih elektrolita, usled visoke reaktivnosti ovog alkalnog metala sa vodom. Mogućnost upotrebe organskih elektrolita se ogleda u formiranju zaštitnog pasivnog sloja na površini metalnog litijuma (SEI, *eng.* Solid Electrode Interface), čime se sprečava direktna reakcija elektrode i elektrolita, a prolazak jona ostaje potpuno omogućen. Ovim je učinjen veliki napredak u polju primarnih baterijskih sistema u pogledu šireg temperaturskog opsega, manjeg samopražnjenja i dužeg života [3,5,6].

Kada je riječ o sekundarnim litijumskim baterijama, jasno je da oksido-redukciona reakcija između oksidovane i redukovane vrste mora biti reverzibilna, kako bi se sistem mogao puniti/prazniti. Da litijum ima sposobnost ugradnje u razne kristalne strukture više materijala otkriveno je već početkom 70-ih godina prošlog vijeka, što čini novi napredak u polju sekundarnih baterija. Za to je zaslužan dobitnik Nobelove nagrade za hemiju u 2019. godini, M.S. Whittingham, koji je do ovog saznanja došao radeći u laboratoriji Ekson (Exxon Corporation), konstruisanjem ćelije Li/LiClO<sub>4</sub> u dioksolanu/TiS<sub>2</sub> [8]. Ipak, ovakav sistem nije naišao na komercijalizaciju, ali je svakako bio izuzetno važan segment za dalji intenzivan razvoj sekundarnih litijum-jonskih baterija. Tako je razvijeno više sistema sa anodom od litijuma i katodom od

materijala koji je imao kristalnu rešetku u kojoj su joni litijuma mogli nesmetano da se interkaliraju/deinterkaliraju. Prvi takav sistem koji je našao primjenu ali je ubrzo i povučen sa tržišta, je bio Li/LiAsF<sub>6</sub> u propilen karbonatu+etilen karbonatu/MoS<sub>2</sub>, iz 1980. godine, konstruisan od strane korporacije Moli (*eng.* Moli Energy Corporation of British Columbia) [9], dajući nominalni napon oko 1.8 V i veću specifičnu energiju (50 Wh kg<sup>-1</sup>) u odnosu na olovni akumulator i nikal-kadmijumske baterije. Svi dalje konstruisani i ispitivani sistemi koji sadrže metalni litijum kao anodu pripadaju grupi litijum-metal sekundarnih baterija, a unutar iste grupe imamo one sa tečnim organskim elektrolitom (Li/LiAsF<sub>6</sub> ili LiBF<sub>4</sub> u metil-formatu i metil-acetatu/LiCoO<sub>2</sub>; Li/LiAsF<sub>6</sub> u metil-formatu i metil-acetatu /LiNiO<sub>2</sub>), polimernim elektrolitom (Li/SPE/VO<sub>x</sub>), neorganskim elektrolitom (Li/LiAlCl<sub>4</sub> · xSO<sub>2</sub>/C, Li/ LiAlCl<sub>4</sub> · xSO<sub>2</sub>/CuCl<sub>2</sub>), a posebnu grupu čine i sistemi sa litijumskim legurama u svojstvu anodnih materijala (LiAl/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> i LiAl/aktivni ugljenik). Od navedenih sistema najveći napon i najveću specifičnu energiju daju oni sa katodom od LiCoO<sub>2</sub> ( 3.8 V i 95 Wh kg<sup>-1</sup>) i LiNiO<sub>2</sub> (3.6 V i 155 Wh kg<sup>-1</sup>) , od kojih se prvi zadržao i u savremenim sistemima litijumskih baterija [2,3,5,6].

Ipak, pored svih prednosti litijuma ispostavilo se da bi bilo poželjno pronaći drugi materijal, koji će zamijeniti metalni litijum. Potreba za novim anodnim materijalom uslovljena je saznanjem da se reaktivnost litijuma, čak i sa elektrolitima organske prirode, znatno povećava tokom cikliranja usled formiranja dendrita na površini metala. Najosnovnije rečeno, proces elektrodepozicije litijuma je neravnomjeran a izrasline koje se pri tom procesu formiraju su nazvane dendritima. To je dalje dovelo do zabrinutosti da li će nastali dendriti u nekom trenutku probiti separator i time izazvati kratki spoj baterije, što bi automatski značilo da baterija više ne može da se koristi, a u najgorem slučaju prekid rada sistema bi mogao biti buran, odnosno praćen eksplozijom. Prije razvoja novih anodnih materijala, ovaj problem je neutralizovan smanjenjem gustine struje punjenja. Najpoznatiji negativni materijali su ugljenični materijali (grafit i koks) i materijali bazirani na oksidima titanijuma (TiO<sub>2</sub> i Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>) [2,5,6]. Uporedo sa razvojem anodnih, intenzivno su se razvijali i različiti



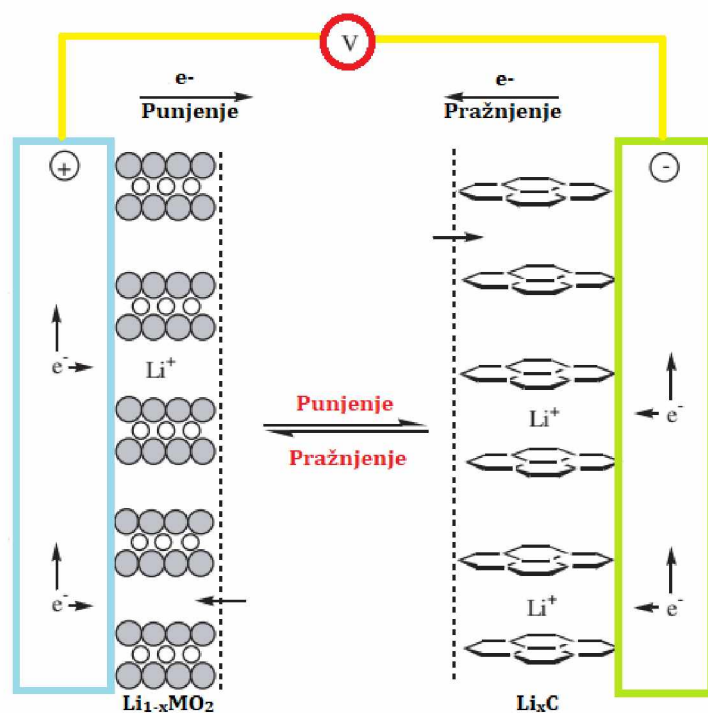
tipovi katodnih materijala od kojih su napoznatiji  $\text{LiTiS}_2$ ,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMnO}_2$ ,  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiFePO}_4$  i  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ .

### 1.2.1. Sastav i princip rada sekundarnih litijum-jonskih baterija

U uvodu je već pomenuto da svaka elektrohemijaska ćelija sadrži anodu, katodu i elektrolit, kao tri osnovne komponente. Kako baterija predstavlja jednu ili više elektrohemijskih ćelija, onda isto pravilo važi i za baterije, bez obzira da li su prizmatičnog ili cilindričnog oblika. Takođe, neizostavan dio ovih sistema jeste i separator. Katoda i anoda su ustvari sistem sastavljen od **strujnog kolektora** i **aktivnog materijala**. Strujni kolektor je ništa drugo nego materijal koji može da provodi elektrone do aktivnog materijala ali da sa istim ne reaguje. Ovu funkciju najčešće ispunjavaju bakar (za anodu) i aluminijum (za katodu). Da bi se aktivni materijal ravnomjerno nanio na strujne kolektore dodaje se **vezivo**, i to su najčešće polivinilfluorid (PVDF) i njegov kopolimer fluorid-heksafluoropropilen (PVDF-HEP). Poznavajući lošu elektronsku provodljivost većine aktivnih materijala, istima se dodaje **provodni materijal** i to ugljenično crno (*eng.* carbon black). Dakle, aktivni materijal, vezivo i provodni materijal zajedno čine elektrodni materijal koji se kao homogen ravnomjerno nanosi na strujni kolektor. Između tako formiranih elektroda stavlja se separator natopljen elektrolitom, čime se obezbeđuje dobra jonska provodljivost a sprečava kratak spoj između elektroda. U funkciji separatora najčešće se koriste celulozi papir, celofani, jonoizmjenjivačke membrane i mikroporozne polimerne membrane. Sve spomenute komponente se hermetički zatvore u kućište koje je najčešće aluminijsko [2,5].

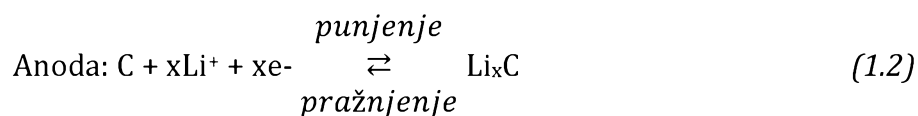
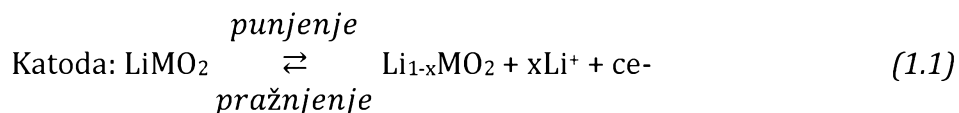
Shodno tome da su pomenuti aktivni materijali samo oni materijali koji imaju mogućnost ugradnje u ovom slučaju jona litijuma, tačnije **interkalacije** jona litijuma, jasno je da se princip rada ovih sistema zasniva na tzv. interkalatnoj hemiji. Kada je riječ o sekundarnim litijum-jonskim baterijama, ovaj proces se može opisati ugradnjom jona litijuma u kristalnu rešetku nekog jedinjenja bez ikakvih promjena strukture. Poznato je da su procesi u sekundarnim baterijama reverzibilni, tako da imamo i obrnut proces,

tzv. **deinterkalacija**. Ovi procesi su praćeni oksido-redukcionim reakcijama na elektrodama. Oksidacijom na anodi oslobađaju se i litijumovi joni i elektroni, joni putuju kroz elektrolit a elektroni putuju kroz spoljašnje električno kolo, do katode. Primanjem elektrona i jona aktivni materijal katode se redukuje, tjs. joni litijuma se interkaliraju u kristanu strukturu aktivnog materijala katode. Nakon što se sistem priključi na izvor napajanja, desiće se suprotan proces. Tada se joni litijuma deinterkaliraju iz strukture aktivnog materijala katode, praćeno oksidacijom, tjs. otpuštanjem elektrona, i putuju do anode [2,5,6]. Šematski prikaz jednog toka punjenja/pražnjenja se jasno može vidjeti na **slici 1.3**.



**Slika 1.3.** Šematski prikaz toka punjenja/pražnjenja jedne elektrohemijske ćelije, reprodukovano i prilagođeno iz [2].

Oksido-redukcione reakcije koje prate ovaj proces se mogu prikazati sljedećim jednačinama [2]:



### 1.2.2. Materijali u sekundarnim litijum-jonskim baterijama

Sekundarne litijum-jonske baterije su se razvijale veoma brzo. Tome najbolje svjedoči postojanje više različitih sistema koji se danas uspješno primjenjuju čak i u visoko performansnim električnim automobilima. Može se sa sigurnošću reći da su ovi sistemi pokrenuli intenzivno ulaganje u zelenu energiju i sprečavanje daljeg štetnog uticaja fosilnih goriva na životnu sredinu.

Prvi tzv. „moderni“ katodni materijal slojevite strukture, nakon LiTiS<sub>2</sub> poznat je već od 1980. godine [10]. Ubrzo nakon njegovog otkrića na Oksfordskom Univerzitetu [10], isti je komercijalizovan i u upotrebi je i danas. U pitanju je litijum-kobalt-oksidi (LiCoO<sub>2</sub>) koji se smatra predstavnikom prve generacije katodnih materijala. Analogno ovom materijalu, dalji razvoj je tekao u smjeru zamjene Co sa drugim prelaznim metalima, kao što su Mn i Ni. Ipak, ni jedan ni drugi materijal se nijesu pokazali boljim od LiCoO<sub>2</sub>, iako je LiNiO<sub>2</sub> ekonomski a LiMnO<sub>2</sub> i ekološki prihvatljiviji, njihova stabilnost se pokazala lošijom (posebno LiMnO<sub>2</sub>) što je direktno povezano sa neuređenijom kristalnom rešetkom. Dalji razvoj proizilazi iz ideje da se kombinovanjem prelaznih metala poboljša stabilnost kristalne rešetke a da se smanjenjem sadržaja Co smanji cijena materijala kao i njegov štetni uticaj. Tako nastaje više jedinjenja, gdje se kombinuju Ni i Co (LiNi<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>2</sub> gdje x = 0.9, 0.8, 0.7 a y = 0.1, 0.2, 0.3), Mn i Co, ili čak sva tri metala zajedno u formi LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> jedinjenja [11], koje je pokazalo izuzetno dobre elektrohemisjske performanse. Zajedničko za sve navedene materijale jeste slojevita α-NaFeO<sub>2</sub> struktura, što i odvaja ove materijale od sljedeće generacije katodnih materijala sa spinelnom strukturom. Predstavnih spinelnih materijala je litijum-mangan-dioksid (LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) koji je zbog visoke vrijednosti snage privukao

pažnju za primjenu u hibridnim električnim vozilima [12]. Pored svih dobrih performansi koje su postigle slojevite i spinelne strukture i dalje je bilo potrebno pronaći materijal veće stabilnosti, manje toksičnosti i niže cijene. Tako se pažnja usmjerava i ka oksidima gvožđa, što se nije pokazalo kao bolje rješenje, pa se stoga vrlo brzo istraživanje nastavlja u polju polianjonskih jedinjenja gvožđa, od kojih se izdvaja litijum-gvožđe-fosfat ( $\text{LiFePO}_4$ ) olivinske strukture [13]. Od svih navedenih materijala komercijalizovani su  $\text{LiCO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  (NMC) i  $\text{LiFePO}_4$ , od kojih su poslednja tri primjenu našli čak i u električnim vozilima a  $\text{LiCO}_2$  je i dalje glavni kada su u pitanju prenosni elektronski uređaji [14]. Radi lakšeg pregleda, prvobitne karakteristike najvažnijih katodnih materijala u sekundarnim litijum-jonskim baterijama, kao i prednosti i mane istih, su prikazani u **tabeli 1.2.** [2,5,6,15,16]. Vremenom je uloženo mnogo napora da se svi sistemi dalje ispituju u cilju poboljšanja njihovih performansi. Tako su i nauka i idustrija ulagali veliki napor i uspjeli da poboljšaju performanse  $\text{LiCoO}_2$  u smislu većeg kapaciteta prije svega, što je postignuto punjenjem na naponima većim od 4.2 V. Primjećen je progres specifičnog kapaciteta i specifične energije u vrijednostima od 140, 155, 170, 185  $\text{mAh g}^{-1}$  i 547, 607, 669, 733  $\text{Wh kg}^{-1}$  na krajnjim naponima od 4.2, 4.3, 4.4 i 4.5 V [14]. Kako je NMC pokazao veliku zavisnot između elektrohemijski osobina i sinteze, mnogi autori su koristili više metoda sinteze kako bi poboljšali performanse ovog materijala. Visoku vrijednost kapaciteta je pokazao materijal dobijen solvothermalnom metodom (261  $\text{mAh g}^{-1}$  u opsegu naponu od 2.0 do 4.8 V), ali znatno bolje zadržavanja kapaciteta (189  $\text{mAh g}^{-1}$  u opsegu napona od 2.5 do 4.3 V) nakon 50 ciklusa pri 0.5 C (95 prema 85 %) je pokazao materijal dobijen metodom sagorijevanja [17]. Dopiranje raznim jonima, formiranje kompozita sa drugim jedinjenjima, presvlačenje površine čestica ugljenikom je takođe pomjerilo granice performansi ovog materijala, ali autori ipak sugerišu da i dalje postoje velike mogućnosti i izazovi kada je u pitanju NMC katoda [17]. Na isti način su godinama unazad autori težili poboljšanju performansi  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  materijala, znajući da su struktura, morfologija kao i elektrohemijske performanse  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  veoma zavisne od prekursora, metode sinteze i temperature. Posebno, temperatura je veoma bitan faktor

za dobijanje spinelna koji zahtjevaju i duže vrijeme žarenja i veće temperature u odnosu na slojevit strukturu  $\text{LiMnO}_2$ . Od svih metoda sinteze, najviše su korišćena reakcija u čvrstom stanju i metoda sagorijevanja gela, za koje je optimalna temperatura žarenja između 700 i 800 °C. Upravo je reakcijom iz čvrstog stanja na 700 °C dobijen materijal sa visokom vrijednošću kapaciteta od 146 mAh g<sup>-1</sup> pri brzini od 0.5 C, uz zadržavanje kapaciteta od 96.6 % nakon 50 ciklusa [18].

Analogno katodnim materijalima vremenom su ispitivani i anodni materijali koji imaju sposobnost interkalacije/deinterkalacije jona litijuma. Već gore spomenuti **ugljenični materijali** su se među prvima pokazali kao veoma dobri zahvaljujući postizanju visoke vrijednosti radnog napona od 3.0 V u sastavu sa pogodnom katodom. Najveća prednost ovih materijala u odnosu na metalni litijum jeste velika zastupljenost i niska cijena. Prvi amorfní ugljenični materijal ispitan za ovu svrhu je bio koks, za koji je karakteristična interkalacija samo 0.5 jona litijuma. Tako nastaje i prva sekundarna litijum-jonska baterija, sa litijumom isključivo u jonskom obliku, koju je komercijalizovala korporacija Soni (*eng.* Sony), u sastavu  $\text{Li}_x\text{C}_6/\text{PK}/\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  sa naponom od oko 4.0 V i specifičnom energijom od 120 do 150 Wh kg<sup>-1</sup>. Veću vrijednost teorijskog specifičnog kapaciteta od 372 mAh g<sup>-1</sup>, što odgovara ugradnji jednog litijuma na šest atoma ugljenika ( $\text{LiC}_6$ ), pokazao je grafit. Ipak, za razliku od koksa, propilen karbonat se pokazao kao veoma nestabilan kada je u kontaktu sa grafitom, u smislu da dolazi do njegove veoma brze razgradnje, samim tim reakcije gube reverzibilnost i to dovodi do opadanja kapaciteta takvog sistema. Time su naučnici usmjerili svoja istraživanja ka etilen karbonatu i i pronašli da je pogodan korastvarač u sistemu sa grafitnom anodom, jer vremenom se na grafitu stvori zaštitini sloj, slično kao kod litijuma, koji nije smetnja za prolazak litijumovih jona, pa su reakcije reverzibilne tokom cikliranja [19–22].

**Tabela 1.2.** Pregled osnovnih karakteristika najvažnijih katodnih materijala u sekundarnim litijum-jonskim baterijama [2,5,6,15,16]. Šematski prikazi struktura preuzeti i prilagođeni iz [23–25], redom.

Tip materijala	Struktura	Napon pražnjenja/ V vs. $\text{Li}^+/\text{Li}$	Specifični kapacitet / $\text{mAh g}^{-1}$	Prednosti/Mane
<b><math>\text{LiCoO}_2</math></b>		3.9	130	Jednostavan način dobijanja, dobra stabilnost / visoka cijena
<b><math>\text{LiNiO}_2</math></b>		3.7	220	Loša termička stabilnost
<b><math>\text{LiMnO}_2</math></b>		3.3	140	Vrlo lako prelazi u spinelnu strukturu
<b><math>\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2</math></b>		3.8	150	Niska cijena i bolja termička stabilnost
<b><math>\text{LiMn}_2\text{O}_4</math></b>		4.0	110	Manje toksičan, niža cijena / Veći stepen samopražnjenja pri većim temperaturama, lošija stabilnost
<b><math>\text{LiFePO}_4</math></b>		3.4	160	Niska cijena, manja toksičnost, dobra stabilnost / Niža elektronska provodljivost

Pored grafitnih, postoje i negrafitni ugljeni materijali, koji za razliku od slojevite strukture grafita imaju amorfnu strukturu, koja obično nastaje na temperaturama manjim od 1500 °C. Pored ugljeničnih materijala, kao anodni materijali su ispitivane **legure** litijuma i npr. aluminijuma, silicijuma, kalaja, antimona i slično. Ovi sistemi se nijesu proslavili sa stanovišta komercijalizacije, a glavni razlog za to je drastična promjena molarne zapremine i raspad same elektrode. Kao posebna grupa ubrzo su se ispoljili **oksidi titanijuma**, od kojih su se izdvojili  $\text{TiO}_2$  i  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . Njihova prednost u odnosu na već spomenute materijale je bezbjednost, manja toksičnost i niža cijena [2,5,6,26]. Više o anodnim materijali sa primjenom u litijum-jonskim baterijama može se vidjeti iz pregleda sa sumiranim dosadašnjim najvažnijim rezultatima i budućim zahtjevima u cilju dobijanja naprednog anodnog materijala [19–22].

### 1.2.3. Polianjonski katodni materijali u litijum-jonskim baterijama

#### 1.2.3a Individualni polianjonski katodni materijali u litijum-jonskim baterijama

Posebnu grupu katodnih materijala čine polianjonska jedinjenja koja u svojoj strukturi imaju bar jednu polianjonsku grupu poznatu kao tetraedarski anjon  $(\text{XO}_4)^{n-}$  ili njene derivate  $(\text{X}_m\text{O}_{3m+1})^{n-}$  vezane kovalentnom vezom sa poliedrom koga čini oksid prelaznog metala  $\text{MO}_x$ , gdje je najčešće  $\text{X} = \text{P}, \text{S}, \text{B}, \text{Si}$  i  $\text{Mo}$  a  $\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni}$  i  $\text{Mn}$ . Prva straživanja u okviru ove grupe jedinjenja upravo počinju sa otkrićem  $\text{LiFePO}_4$  i vremenom privlače sve veću pažnju istraživača zahvaljujući veoma dobroj strukturnoj stabilnosti. Takođe, pokazali su bolju i termičku stabilnost i sigurnost kao i veći napon u odnosu na okside sa istim redoks parom. Tako se redom pojavljuju i ispituju fosfati ostalih prelaznih metala kao što su  $\text{LiMnPO}_4$ ,  $\text{LiCoPO}_4$ ,  $\text{LiNiPO}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ , zatim pirofosfati –  $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  i  $\text{Li}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$ , silikati –  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$  i borati –  $\text{LiFeBO}_3$  i  $\text{LiMnBO}_3$ . Posebnu grupu čine polianjonska jedinjenja koja nastaju kombinacijom različitih anjona i polianjonskih grupa među kojima se izdvajaju fluorofosfati –  $\text{LiVPO}_4\text{F}$ ,  $\text{LiFePO}_4\text{F}$  i  $\text{Li}_5\text{V}(\text{PO}_4)_2\text{F}_2$  i fluorosulfati –  $\text{LiFeSO}_4\text{F}$ . Odabir fluora nije bio slučajna već znajući da se on nalazi suprotno litijumu u tablici standardnih elektrodnih potencijala (2.87 V), autori su pronašli način da kombinacija istog sa nekom

polianjonskom grupom može značajno povećati napon samog materijala. U okviru grupe polianjonskih jedinjenja odličnu termičku stabilnost su pokazali  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  i  $\text{LiVPO}_4\text{F}$ . Stoga, može se vidjeti da za razliku od metalnih oksida slojevite i spinelne strukture kod polianjonskih jedinjenja dominiraju Fe i V. Materijali sa ovim prelaznim metalima, bilo da su fosfati, silikati ili borati pokazuju mnogo bolje performanse nego sa Mn, Co ili Ni [27–29].

Poznato je da je  $\text{LiFePO}_4$  odmah pokazao izuzetno dobre osobine i kasnije komercijalizovan, dok njemu analagona jedinjenja sa Mn, Co i Ni, iako su pokazala veću gustinu energije, do sada nijesu komercijalizovana, a kao glavni razlog se navodi rastvaranje metalnog jona i dekompozicija elektrolita na visokim naponima, većim od 4.8 V u odnosu na  $\text{Li}^+/\text{Li}$  [30]. Iz tabele 1.2 se može vidjeti da  $\text{LiFePO}_4$  pored svih prednosti koje ima u odnosu na ostale tipove katodnih materijala ima i nedostatak koji se odnosi na lošiju elektronsku provodljivost. Kako bi se umanjio ovaj nedostatak i industrija i privreda su uložili veliki napor čemu svjedoči enorman broj publikovanih radova kao i komercijalizovanih ćelija. Najčešći primjenjivani načini kako povećati elektronsku provodljivost ne samo  $\text{LiFePO}_4$ , već i ostalih polianjonskih materijala su oblaganje površine čestica ugljenikom, smanjenjem veličine čestica i dopiranjem raznim jonima [31,32]. Pored  $\text{LiFePO}_4$ , visoku teorijsku vrijednost gustine energije pokazali su  $\text{LiFeBO}_3$  ( $613 \text{ Wh kg}^{-1}$ ) i  $\text{LiFeSO}_4\text{F}$  ( $589 \text{ Wh kg}^{-1}$ ) ali bez mogućnosti komercijalizacije usled veoma velike osjetljivosti na vlagu/vazduh [28]. Pokazano je da  $\text{LiFeBO}_3$  ako se sačuva od uticaja vlage nakon sinteze, držanjem u inertnoj atmosferi, može da isporuči kapacitet od  $200 \text{ mAh g}^{-1}$  pri naponu od 3 V u odnosu na  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , uz zadržavanje do 80 % njegove vrijednosti i pri visokim strujama od 2 C [27].  $\text{LiFeSO}_4\text{F}$  je 2010. godine prvi put sintetisan i ispitan kao katodni materijal sa naponom od 3.6 V od strane Taraskona i saradnika [33]. Uprkos velikoj reaktivnosti sa vlagom ovaj materijal se veoma dobro ponaša sa povećanjem gustine struje bez potrebe za oblaganjem površine ugljenikom ili smanjenjem čestica, a sve to zahvaljujući njegovoj većoj jonskoj provodljivosti u odnosu na litijum-gvožđe-fosfat ( $4 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$  za  $\text{LiFeSO}_4\text{F}$  i  $2 \times 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$  za  $\text{LiFePO}_4$  na  $147^\circ\text{C}$ ) [27]. Od iste grupe istraživača potekao



je i fluorofosfatni  $\text{LiFePO}_4\text{F}$  materijal dajući kapacitet od  $152 \text{ mAh g}^{-1}$  sa naponom od 3 V u odnosu na  $\text{Li}^+/\text{Li}$  [28]. Veći napon kao i veću gustinu energiju daju njemu analogna jedinjenja na bazi vanadijuma. Teorijska vrijednost gustine energije koju može da isporuči  $\text{LiVPO}_4\text{F}$  iznosi  $655 \text{ Wh kg}^{-1}$ . Ortosilikati, poput  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ , takođe imaju visoke vrijednosti specifičnog kapaciteta (više od  $300 \text{ mAh g}^{-1}$  pri 3.1 V u odnosu na  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) usled mogućnosti da razmjene dva litijumova jona za razliku od fosfata [34]. Međutim, ovi materijali pate od izuzetno niske elektronske provodljivosti, usled koje mogu da postignu samo polovinu vrijednosti teorijskog specifičnog kapaciteta, sto je velika razlika u odnosu na fosfate koji postižu i do 95 % [29]. Iz istog razloga koji se odnosi na ekstrakciju dva litijumova jona pažnju su privukli i pirofosfati poput  $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  sa naponom od 3.5 V u odnosu na  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Ipak, kapacitet pirofosfatnih materijala je takodje ograničen na polovinu od njegove vrijednosti što iznosi  $110 \text{ mAh g}^{-1}$ , s obzirom na mogućnost samo jedno-elektronske razmjene [35,36].

### ***1.2.3b Miješani polianjonski katodni materijali u litijum-jonskim baterijama***

Kao posebna grupa materijala mogu se posmatrati miješana polianjonska jedinjenja, koja nastaju kombinacijom više polianjonskih grupa. Za primjenu u litijum-jonskim baterijama najviše pažnje u okviru ove grupe materijala su privukla jedinjenja na bazi fosfata-pirofosfata kao i fosfata-karbonata.

Polianjonska jedinjenja opšte formule  $\text{A}_x\text{M}(\text{XO}_4)(\text{YO}_3)$ , ( $\text{A} = \text{Na}, \text{Li}$ ;  $\text{X} = \text{Si}, \text{As}, \text{P}$ ;  $\text{Y} = \text{C}, \text{B}$ ;  $\text{M} = \text{prelazni metal}$ ) su prvi put ispitivana u cilju primjene u litijum-, natrijum-jonskim baterijama 2011. godine. Tada je uočeno da je od svih mogućih kombinacija u okviru navedene formule najstabilnije  $\text{Na}_3\text{MPO}_4\text{CO}_3$  jedinjenje. S druge strane,  $\text{Li}_3\text{MPO}_4\text{CO}_3$  se pokazalo termodinamički veoma nestabilno jedinjenje što znači da ga nije moguće dobiti direktnom sintezom. Zbog visoke vrijednosti teorijskog kapaciteta i visokog radnog napona  $\text{Li}_3\text{MPO}_4\text{CO}_3$  autori su pronašli način da hemijskom izmjenom  $\text{Na}^+$  i  $\text{Li}^+$  polazeći od  $\text{Na}_3\text{MPO}_4\text{CO}_3$  dobiju stabilnu formu  $\text{Li}_3\text{FePO}_4\text{CO}_3$  sa radnim naponom od 3 V i  $\text{Li}_{2.67}\text{Na}_{0.63}\text{Mn}_{0.96}\text{PO}_4\text{CO}_3$  sa dva platoa napona na oko 3 i 4 V. Takođe, Kosova i saradnicu su sa druge strane elektrohemijom izmjenom  $\text{Na}^+$  i  $\text{Li}^+$  polazeći od

$\text{Na}_3\text{MPO}_4\text{CO}_3/\text{C}$  kompozita u litijum-jonskoj čeliji (Li anoda i elektrolit na bazi litijuma) postigli početnu vrijednost kapaciteta od  $78 \text{ mAh g}^{-1}$  koji je nakon 5 ciklusa pao do vrijednosti od  $68 \text{ mAh g}^{-1}$ . Autori su konstatovali da se performanse materijala dobijenih hemijskom i elektrohemijskom izmjenom dosta razlikuju, gdje su mnogo bolje one dobijene elektrohemijskom izmjenom, ukazujući na to da je glavni razlog ustvari strukturna stabilnost koja je mnogo veća kada se vrši elektrohemijska izmjena jer ne dolazi do prelaska iz jedne u drugu kristalnu strukturu kao što je to slučaj kod hemijske izmjene jona [37–39].

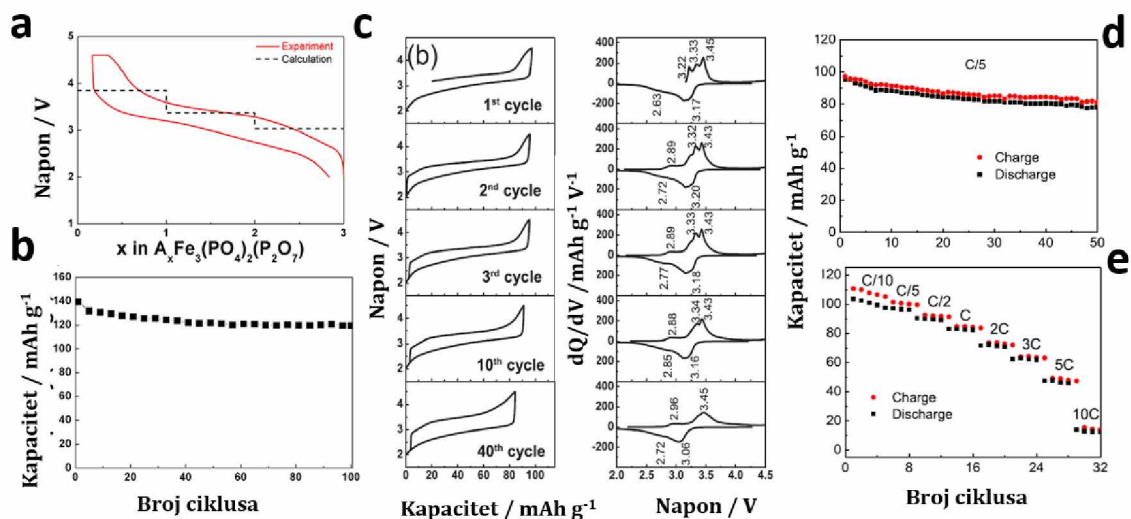
Za razliku od karbonata/fosfata, jedinjenja opšte formule  $\text{Li}_9\text{M}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$  gdje M može biti Cr, Fe ili V su uspješno sintetisana koristeću neku od metoda sinteze kao što su sagorijevanje gela, reakcija u čvrstom stanju i hidrotermalno. Teorijski specifični kapacitet i radni napon ovih materijala je redom:  $85 \text{ mAh g}^{-1}$  računato po 1 Li kod  $\text{Li}_9\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$  i 2.8 V,  $86 \text{ mAh g}^{-1}$  računato po 1 Li kod  $\text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$  i 4.8 V i  $173 \text{ mAh g}^{-1}$  računato na 6 Li kod  $\text{Li}_9\text{V}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$  i 4.1 V. Slično ostalim polianjonskim jedinjenjima svakako da je prvi nedostatak lošija električna provodljivost. Nakon dodatka ugljenika tokom metode sagorijevanja gela sintetisani  $\text{Li}_9\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$  je postigao oko 70 % teorijske vrijednosti kapaciteta. S druge strane  $\text{Li}_9\text{V}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$  ima nešto veću električnu provodljivost, koja raste 5 puta kada se obloži ugljenikom. U intervalu od 2.0 do 4.6 V daje dva platoa koja odgovaraju ekstrakciji 4 litijumova jona, a širenjem napona do 4.8 V novi plato ukazuje na ekstrakciju još 2 litijumova jona. Ipak, kulonska efikasnost je mnogo bolja pri krajnjem naponu od samo 4.6 V. Postizanje većih vrijednosti kapaciteta pražnjenja u odnosu na materijale na bazi Fe i Cr svakako potiče od odigravanja više redoks reakcija [39].

#### 1.2.4. $\text{Na}_4\text{M}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ u litijum-jonskim baterijama

Još jedna grupa materijala na bazi fosfata/pirofosfata, opšte formule  $\text{Na}_4\text{M}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  (detaljno opisano u **poglavlju 1.4**) je ispitivana za primjenu u natrijum-, kalijum- i litijum-jonskim baterijama [40]. Za razliku od gore spomenutih fosfata/pirofosfata ( $\text{Li}_9\text{M}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ ),  $\text{Li}_4\text{M}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  nije moguće dobiti

direktnom sintezom već se mora primjeniti hemijska ili elektrohemijska izmjena jona natrijuma sa litijumovim jonima. Kao rezultat te izmjene obično nastaju miješanja  $\text{Li}^+/\text{Na}^+$  jedinjenja, poput  $\text{Li}_3\text{NaFe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  sa srednjim naponom od 3.4 V i početnim kapacitetom od  $\approx 119 \text{ mAh g}^{-1}$  pri brzini od C/20 mjereno u 1 M  $\text{LiPF}_6/\text{EK}+\text{DMK}$  elektrolitu. Autori su pokazali da je vrijednost kapaciteta moguće povećati na  $\approx 140 \text{ mAh g}^{-1}$  pri brzini od C/5 ako se temperatura pri kojoj se mjeri poveća na 60 °C, kada materijal zadržava 86 % kapaciteta nakon 100 ciklusa. Baterija sa ovim materijalom i elektrolitom uz Li anodu daje visoku gustinu energije od 460 Wh  $\text{kg}^{-1}$  (računato po materijalu) (**Slika 1.4a,b**) [41]. Ispitivanjem mehanizma zamjene  $\text{Na}^+$  i  $\text{Li}^+$  jona unutar  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  dobijenog na 450 °C i obloženog sa tankim filmom ugljenika, Kosova i saradnici [42] su takođe pokazali da potpuna zamjena jona, bilo hemijski ili elektrohemijski, ne može biti postignuta i da kao rezultat nastaju miješanja  $\text{Li}^+/\text{Na}^+$  jedinjenja. Elektrohemijskim cikliranjem u elektrolitu na bazi litijuma, autori su pokazali da oko 1.2  $\text{Na}^+$  jona ostaje u strukturi zarobljeno (ne učestvuje u procesima punjenja/praznjenja), dok ostalih približno 2.8 jona  $\text{Na}^+$  jona se ponaša na takav način da 1.6  $\text{Na}^+$  jona napušta materijal tokom prvog procesa punjenja, ostajući u elektrolitu, a ostalih 1.2  $\text{Na}^+$  jona direktno učestvuju u elektrohemijskim reakcijama zajedno sa litijumovim jonima. Upravo, udio oba jona tokom cikliranja daje bolje elektrohemijske performanse. U litijum-jonskoj ćeliji mogu se vidjeti tri anodna pika pozicionirana na potencijalima od  $\approx 3.22, 3.32$  and  $3.43 \text{ V}$  i jedan širi katodni pik na  $\approx 3.17 \text{ V}$  u odnosu na  $\text{Li}^+/\text{Li}$  (drugi ciklus) koji pripadaju istovremenoj ekstrakciji/umetanju litijum- i natrijum-jona (**Slika 1.4c**) Početni kapacitet mjereno u  $\text{LiPF}_6/\text{EK}+\text{DMK}$  elektrolitu je  $\approx 83 \%$  ( $107 \text{ mAh g}^{-1}$ ) teorijskog kapaciteta pri brzini praznjenja od C/5 (računato po masi  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  faze) (**Slika 1.4d**). Iako je viši kapacitet za  $9 \text{ mAh g}^{-1}$  dobijen u ćeliji sa natrijumovom soli, bolje zadržavanje kapaciteta nakon 50 ciklusa je postignuto u litijumovoj ćeliji (82 u odnosu na 79 %) (**Slika 1.4d,e**). Takođe, pad kapaciteta sa povećanjem brzine od C/10 do 1 C je za dva puta manji u litijumovoj nego u natrijumovoj ćeliji. Autori su dodavanjem natrijumove soli u elektrolit na bazi litijuma pokazali da na taj način mogu poboljšati performanse materijala, prvenstveno kapacitet

i mogućnost podnošenja većih brzina punjenja/pražnjenja, što dobijeni kompozit čini veoma pogodnim za hibridne Li/Na-baterije [43]. Preciznije, dobijeno je da su početni specifični kapaciteti  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  u litijumovom elektrolitu, desodiranog (uklonjenja tri Na jona)  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  u litijumovom elektrolitu i desodiranog  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  u miješanom litijum-natrijum elektrolitu (0.9 : 0.1), mjereni na C/5, 95  $\text{mAh g}^{-1}$ , 105  $\text{mAh g}^{-1}$  i 106  $\text{mAh g}^{-1}$ , redom. Pokazano je da je pad kapaciteta nakon 45 ciklusa za svaki od navedenih 16.4 %, 33.4 % and 8.9 %, čime se vidi da je najmanji kapacitet dobijen za sistem sa najmanjim sadržajem natrijuma, što dalje potvrđuje nestabilnost  $\text{Li}^+$  jona u strukturi ovog materijala. Vrijednosti kapaciteta od 91  $\text{mAh g}^{-1}$  i 65  $\text{mAh g}^{-1}$  su dobijene cikliranjem desodiranog  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  u miješanom elektrolitu pri većim strujama poput 1 C i 3 C, redom [43]. Pri manjim strujama kao što je C/10, kapacitet od ovako hibridnog baterijskog Li/Na sistema je niži nego kapacitet natrijumske baterije prezentovane od strane Janga i saradnika [43].



**Slika 1.4.** a i b) Profil punjenja/pražnjenja i ciklične performanse  $\text{Li}_3\text{NaFe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  u  $\text{LiPF}_6/\text{EK}+\text{DMK}$  na C/20 i 25 °C i C/5 na 60 °C; c) galvanostatske krive i dQ/dV profil NFPP-450 mjereno u  $\text{LiPF}_6/\text{EK}+\text{DEK}$  na C/5; d) ciklična stabilnost NFPP-450 u Li-čeliji i e) specifični kapaciteti NFPP-450 u Li-čeliji. Reprodukivano i prilagođeno iz [40].

Kompozit  $\text{Na}_{4-x}\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{C}$ , dobijen mehanohemijski polazeći od čvrstih supstanci je nedavno ispitan u elektrolitu na bazi litijumove soli  $\text{LiTFSI}$ , gdje su u cilju upoređivanja ispitivanja vršena i u standardnom  $\text{LiPF}_6$  elektrolitu. Pokazano je da je interkalacija  $\text{Li}^+$  jona bolja u 1 M  $\text{LiTFSI}/\text{PK}$  u poređenju sa  $\text{LiPF}_6/\text{EK}+\text{DMK}$ , gdje soli elektrolita na bazi imida favorizuju uzastopnu interkalaciju jona iz različitih kristalografskih mjesta NFPP strukture. Ispitivanja su vršena i u elektrolitima na bazi natrijumovih soli, a dobijeni podaci ukazuju na to da su performanse skladištenja ovog materijala ipak bolje u ovim elektrolitima, što je povezano sa različitim putevima difuzije jona Na i Li u strukturu ovog materijala. Preciznije, dobijeni kompozit u Na-elektrolitu na bazi imida ima zabilježen pad kapaciteta sa 58 na 35  $\text{mAh g}^{-1}$  (59 %) a u Li-elektrolitu na bazi imida sa 73 na 15  $\text{mAh g}^{-1}$  (80 %) pri povećanju brzine sa C/50 na 1 C [44].

Drugi materijal iz ove grupe na bazi kobalta ( $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ ) je dubokom anodnom oksidacijom (do 4.8 V) preveden u  $\text{Na}_{1.4}\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  koji je pri snimanju u  $\text{LiPF}_6/\text{EK}+\text{DEK}$  dostigao kapacitet od 100  $\text{mAh g}^{-1}$  na 0.2 C i 80  $\text{mAh g}^{-1}$  na 5 C, dok je u  $\text{NaPF}_6/\text{EK}+\text{DEK}$  vrijednost kapaciteta bila 99  $\text{mAh g}^{-1}$  na 0.2 C i 89  $\text{mAh g}^{-1}$  na 5 C, čime se vidi da su vrijednosti kapaciteta slične na manjoj brzini, dok je veća vrijednost u natrijumovoj ćeliji postignuta pri većoj brzini punjenja/pražnjenja. Hibridna baterija pripremljena od  $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  katode,  $\text{Li}_4\text{TiO}_2$  anode, u  $\text{LiPF}_6/\text{EK}+\text{EMK}+\text{DMK}$  elektrolitu, je postigla napon od 3 V i reverzibilni kapacitet od 80, 65 i 50  $\text{mAh g}^{-1}$  pri 0.2 C, 2 C i 5 C [45].

#### **1.2.5. Elektroliti u litijum-jonskim baterijama**

Elektroliti su neizostavan i veoma bitan segment svake litijum-jonske baterije. Dobijaju se rastvaranjem određene soli u pogodnom rastvaraču ili smješi rastvarača. Kako je ranije navedeno, osnovna uloga im je da obezbijede protok jona od jednog do drugog aktivnog materijala. Da bi transport jonske vrste bio što bolji elektrolit bi trebao da ima visoku vrijednost jonske provodljivosti, nisku vrijednost električne provodljivosti, da ima što širi interval radnog napona, da je hemijski inertan prema

svim komponentama sistema, da je otporan na razne udare kako električne, tako i mehaničke i termičke, kao i da je u što većoj mjeri ekološki i ekonomski prihvatljiv. Stoga, da bi se ispunili svi ovi zahtjevi izučavanje elektrolita u cilju njihove primjene u litijum-jonskim baterijama svakako obuhvata posebnu i široko rasprostranjenju oblast. U ovom tekstu će biti samo ukratko opisani najčešće primjenjivani elektroliti i njihove osobine. Najčešće se pod pojmom elektrolita u litijum-jonskim baterijama podrazumijevaju rastvori određene litijumove soli u jednom ili smješi rastvarača. Ipak, treba naglasiti da je to, iako najčešći, samo jedan tip mogućih elektrolita. Pored rastvora litijumovih soli, kao elektroliti se mogu koristiti i rastopi litijumovih soli, isto tako jonski provodni polimeri kao i jonske provodne keramike. Kako su rastvori litijumovih soli najčešći oblik elektrolita kod ovih sistema, onda treba napraviti razliku između organskih i vodenih elektrolita. Organski elektroliti su ništa drugo nego rastvori litijumove soli u nevodenom rastvaraču ili njihovoj smješi, dok su vodeni analogno tome rastvori litijumove soli u vodi.

#### ***1.2.5a Organski ili nevodeni elektroliti***

Činjenica je da se pri odabiru elektrolita posebno vodi računa o rastvaraču shodno njegovom direktnom uticaju na performanse same baterije. Preciznije, kako je gore definisano, odabir rastvarača direktno utiče na unutrašnju otpornost ćelije što objašnjava potrebu za što boljom jonskom provodljivošću istih. Neki od organskih rastvarača koji ispunjavaju uslove za primjenu u ovim sistemima su: dimetil-karbonat (DMK), etilen-karbonat (EK), dietil-karbonat (DEK), etilmetil-karbonat (EMK), propilen-karbonat (PK),  $\gamma$ -butirolakton ( $\gamma$ BL), metil-acetat (MA), etil-acetat (EA), dimetoksi-metan (DMM), dimetoksi-etan (DME) i tetrahidrofuran (THF). Obično se alkil karbonati kombinuju i kao takvi primjenju. Razlog za miješanje alkil karbonata poput PK i DMK ili DEK, EK i DMK ili DEK proizilazi iz potrebe za visokom vrijednošću dielektrične konstante (64.4 za PK i 89.6 za EK) ali i što manjom viskoznošću (2.5 za PK, 1.86 za EK, 0.59 za DMK i 0.75 za DEK) rastvarača. Sljedeći bitan parametar jeste i temperaturni interval rastvarača, gdje se najbolje pokazao PK zahvaljujući niskoj

temperaturi topljenja od čak – 48 °C. Ipak, ranije je spomenuto da PK nije pravi izbor kada su u pitanju ugljeni materijali usled pojave elektrofolijacije kao i izdvajanja zapaljivog propilena, pa se u tom slučaju koristi EK ali u kombinaciji sa npr. DMK jer je sam na sobnoj temperaturi u čvrstom stanju (temperatura topljenja EK je 39 °C a DMK 4 °C). Odabir rastvarača je svakako usko povezan i sa soli koja se koristi, u smislu da mora dobro da rastvara određenu so. Za razliku od rastvarača gdje je moguće napraviti i do 150 kombinacija polazeći od 27 osnovnih, odabir soli je ograničen na svega par jedinjenja i to: litijum-heksafluorofosfat ( $\text{LiPF}_6$ ), litijum-tetrafluoroborat ( $\text{LiBF}_4$ ), litijum-perhlorat ( $\text{LiClO}_4$ ) i litijum-heksafluoroarsenat ( $\text{LiAsF}_6$ ).  $\text{LiPF}_6$  se smatra najviše korišćenim elektrolitom, iako je veoma osjetljiv na vlagu, na odabir rastvarača, na visoke temperature što direktno utiče na otežanu pripremu istog. Ipak, već 1980. godina su određene kompanije uspjele da proizvedu  $\text{LiPF}_6$  sa manje od 10 ppm HF, što je dalje dovelo do komercijalizacije litijum-jonskih sistema i otvorilo put za sva buduća istraživanja. Kao najbolji rastvarač za  $\text{LiPF}_6$  pokazala se smješa karbonata kao što je EK i DMK sa veoma dobrom provodljivošću od  $10.7 \text{ mS cm}^{-1}$ . Pored toga, kombinacija  $\text{LiPF}_6$  i karbonata je stabilna do oksidacionog potencijala od 5.1 V što znači da odlično može podržati procese naprednih katodnih materijala sa naponima do 4 V. Poznati su i elektroliti gdje je  $\text{LiPF}_6$  rastvoren u kombinaciji više od dva rastvarača, poput EK:PK:DMK i EK:PK:EMK u različitom odnosu, koji nude provodljivost od  $1 \text{ mS cm}^{-1}$  na - 40 °C pa do  $21 \text{ mS cm}^{-1}$  na 60 °C. Sa druge strane, u eksperimentalne svrhe se najviše koristi  $\text{LiClO}_4$  usled veoma visoke cijene  $\text{LiPF}_6$ , ali bez mogućnosti komercijalizacije usled visoke oksidacione moći, posebno pri visokim temperaturama i visokim gustinama struje.  $\text{LiAsF}_6$  je takođe pogodna samo za eksperimentalne svrhe usled visoke toksičnosti. Što se tiče ostalih tipova elektrolita, prije svega onih na bazi polimera, poput polietilenoksida (PEO), zanimljivo je da zbog mogućnosti odsustva separatora izuzetno privlače pažnju istraživača. Pošto je kod ovog tipa elektrolita litijumova so potpuno apsorbirana u polimernom materijalu visoke molekulske mase, sigurnost samog sistema u smislu curenja i isprajljivosti elektrolita je svedena na minimum. Ipak, problem koji se odnosi na zapaljivost i toksičnost organskih elektrolita,

osim što je sam po sebi nepoželjan s bezbjednosne strane isto tako u velikoj mjeri poskupljuje proces proizvodne i skladištenja baterija [2,5,46].

### **1.2.5b Vodeni elektroliti**

Vodeni elektroliti su postali veoma aktuelna oblast istraživanja, koji osim niže cijene i veće bezbjednosti imaju i za dva reda veću jonsku provodljivost. U ovu svrhu su najčešće ispitivani litijum-nitrat ( $\text{LiNO}_3$ ), litijum-hidroksid ( $\text{LiOH}$ ) i litijum-sulfat ( $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ). Prvi problem koji je uočen pri upotrebi vodenih elektrolita je dosta uži opseg radnog napona u kojem materijali mogu da rade a da ne dođe do elektrolitičkog razlaganja vode. Termodinamički posmatrano sistemi sa vodenim elektrolitom mogu stabilno raditi na naponu od svega 1.23 V. Međutim, poznato je da je još olovni akumulator bio stabilan i do 2 V, što znači da ipak neki kinetički efekti mogu i produžiti granične vrijednosti stabilnosti vodenih sistema. Prva ćelija koja je u svom sastavu imala vodeni elektrolit (5 M  $\text{LiNO}_3$ ) je konstruisana od strane Dahna i saradnika još 1994. godine, sa spinelnom  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  katodom i  $\text{VO}_2$  anodom i davala je napon od svega 1.5 V i gustinu energije od  $55 \text{ Wh kg}^{-1}$  [47]. Iako je dobijena vrijednost bila svega pola od teorijske gustine energije uočeno je da ovi sistemi ipak imaju perspektivu ako se uporede sa dotadašnjim olovnim akumulatorom i Ni-Cd baterijama. Međutim, upotreba vodenih elektrolita je tada imala samo fundamentalnog značaja jer ograničen opseg napona je učinio da se bilo kakva potencijalna praktična primjena suzbije. U potrazi za rješenjem ovog problema uočeno je da praćenem pH vrijednosti može da se podesi odgovarajući „prozor“ napona u kojem neće doći do reakcija izdvajanja vodonika i/ili kiseonika. Obično je to neutralna sredina, s tim što neki materijali poput  $\text{LiFePO}_4$ , mogu dati dobre performanse i u baznoj sredini. Stabilnost elektrolita je dosta vezana i za njegovu koncentraciju. Pokazano je da povećanjem koncentracije do oko 5 M i  $\text{LiNO}_3$  i  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  raste i stabilnost elektrolita i u katodnom i u anodnom smjeru, kao i da je ova koncentracija optimalna za postizanje većeg kapaciteta i bolje stabilnost sa brzinama punjenja/praznjenja, dok je cikličnost bolja u zasićenom  $\text{LiNO}_3$ . Pomjeranje prozora napona do 3 V je postignuto rastvaranjem litijum-bistrifluorometansulfonilimida



(LiTFSI) u vodi do veoma visoke koncentracije od 21 M. Ovaj tip elektrolita je poznat kao „voda u soli“ elektrolit i predstavlja značajan napredak kada su u pitanju vodeni elektroliti [48,49]. Ćelija  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiTFSI} + \text{H}_2\text{O}/\text{Mo}_6\text{S}_8$  je pokazala napon otvorenog kola od 2.3 V i 100 % kulonsku efikasnost za 1000 ciklusa pri brzinama od 0.15 C i 4.5 C. To je povuklo istraživače da ispituju ponašanje ostalih elektrodnih materijala u ovom elektrolitu ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiS}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ,  $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ ) [49]. Postizanje stabilnog prozora napona od 3 V je moguće usled formiranja zaštitnog pasivnog sloja na anodi (*eng.* SEI), kao što je to slučaj pri upotrebi organskih elektrolita. Ipak, i dalje je bilo teško postići uporedive gustine energije od  $400 \text{ Wh kg}^{-1}$  dobijene pri upotrebi organskih elektrolita. Nedavno, grupa autora je uspjela da konstruiše ćeliju koja daje stabilan prozor napona od 4 V i gustine energije uporedive sa ovim iz organskih elektrolita, i to sa visokom efikasnošću i reverzibilnošću. To je postignuto upotrebom visoko fluorisanog hidrofobnog nehomogenog aditiva koji se nakon prvog punjenja raspada i stvara jedinstvenu kompozitnu zaštitu sastavljenu od organskih i neorganskih fluorida, na taj način smanjujući redukciju vode na površini grafitne ili litijumove elektrode [50].

#### **1.2.6. Polianjonski katodni materijali u vodenim litijum-jonskim baterijama**

Poznavajući veoma dobre osobine polianjonskih jedinjenja koje daju pri upotrebi organskih elektrolita, autori su vrlo brzo počeli sa ispitivanjem njihovog ponašanja u vodenim litijum-jonskim baterijama. Uočeno je da se ovaj tip materijala, zahvaljujući snažnijoj strukturi, ponaša mnogo bolje nego što je to slučaj sa oksidima prelaznih metala [49,51].

Kako se  $\text{LiFePO}_4$  smatra predstavnikom ove grupe materijala jasno je da su prva istraživanja upravo bila na ovoj katodi a odabrani elektrolit je bio zasićeni rastvor  $\text{LiOH}$ , dajući specifični kapacitet od  $70 \text{ mAh g}^{-1}$  sa samo 57 % zadržavanja već nakon petog ciklusa [52]. Naravno, prisustvo kiseonika je uslovalo ovako brz pad kapaciteta i veoma lošu reverzibilnost, jer slobodne vrste i radikali reaguju sa jonima  $\text{Fe}^{2+}$ . Redukcijom kiseonika iz elektrolita sistem od  $\text{LiFePO}_4/1 \text{ M Li}_2\text{SO}_4/\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  daje kapacitet od  $55 \text{ mAh g}^{-1}$  pri brzini od 1 C uz samo 10 % pada nakon 1000 ciklusa pri brzini od 6 C [53].

Poboljšanje performansi u smislu veće vrijednosti početnog kapaciteta od  $110 \text{ mAh g}^{-1}$  pri 1 C, kao i  $88.7 \text{ mAh g}^{-1}$  pri brzini od 10 C nakon 100 ciklusa je pokazao kompozit sa ugljenikom ( $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ ) u ćeliji sa  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  anodom i 9 M  $\text{LiNO}_3$  [54]. Pored oblaganja površine sa ugljenikom, poznato je da se bolje performanse mogu postići i dopiranjem određenim elementima i njihovim jedinjenjima. Sistem sastavljen od  $\text{LiFePO}_4$  dopiranim sa Ni i Mn, u formi  $\text{LiMn}_{0.05}\text{Ni}_{0.05}\text{Fe}_{0.9}\text{PO}_4$ , i  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  u zasićenom vodenom rastvoru  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  je postigao kapacitet pražnjenja od  $87 \text{ mAh g}^{-1}$  na  $0.2 \text{ mA cm}^{-2}$ , uz veoma dobro zadržavanje kapaciteta sa povećanjem brzine pražnjenja [55]. Veću reverzibilnost je dao i kompozit  $\text{LiFePO}_4/\text{CeO}_2$  [56]. Među najboljim rezultatima se mogu izdvojiti kapacitet od  $158 \text{ mAh g}^{-1}$  pri brzini od 1 C sa 100 % zadržavanja nakon 75 ciklusa, postignuti formiranjem kompozita olivina, ugljenika i ugljeničnih nanotuba ( $\text{LiFePO}_4/\text{C}/\text{CNTs}$ , *eng.* carbon nanotubes) u smješi 1 M  $\text{ZnSO}_4$  i zasićenog  $\text{LiNO}_3$  [57]. Svakako da je ispitivanje obuhvatilo i ostale olivinske strukture. Tako je sistem  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/5 \text{ M LiNO}_3/\text{LiMnPO}_4$  postigao kapacitet od  $84 \text{ mAh g}^{-1}$  pri struji od  $0.2 \text{ mA cm}^{-2}$  [58], dok je  $\text{TiS}_2$  modifikovani  $\text{LiMnPO}_4$  postigao kapacitet od  $90 \text{ mAh g}^{-1}$  pri  $0.5 \text{ mA cm}^{-2}$  u zasićenom rastvoru  $\text{LiOH}$  [59].  $\text{LiNiPO}_4$  u sistemu sa Sn anodom i zasićenim  $\text{LiOH}$  je ipak pokazao lošu efikasnost, postizanjem svega polovine vrijednosti kapaciteta punjenja pri pražnjenju dok je isti sistem samo sa  $\text{LiCoPO}_4$  pokazao dobru efikasnost i kapacitet od  $80 \text{ mAh g}^{-1}$  ali uz stabilnost samo do 25 ciklusa [60,61]. Kako je V pored Fe najrasprostranjeniji metal kod polianjonskih jedinjenja, jasno je da su posle  $\text{LiFePO}_4$  najviše ispitivali  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  kao čist ili kompozit sa ugljenikom. Najbolje performanse je postigla ćelija sastavljena od  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/21 \text{ M LiTFSI}/\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ , sa naponom od 1.25 V, kapacitetom od  $123 \text{ mAh g}^{-1}$  pri 0.1 C i zadržavanjem kapaciteta od 65 % nakon 1000 ciklusa pri brzini od 1 C [62].

### 1.3. Natrijum-jonske baterije

Istraživanje u oblasti natrijum-jonskih baterija je počelo uporedo sa litijum-jonskim baterijama, već od 1970. godina. Ipak, bolje performanse litijum-jonskih baterija, prije svega veća energetska gustina, učinile su da se razvoj natrijum-jonskih

baterija uspori i aktivira tek nakon određenog vremena. Razlog primjene natrijuma u baterijama je dosta očigledan, znajući da se nalazi odmah ispod litijuma u periodnom sistemu elemenata, što znači da se u hemijskom smislu ovi elementi dosta slažu. Iako sistemi sa natrijumom nijesu pokazivali tako dobre performanse kao litijum-jonske baterije, njegova velika količina u prirodi je učinila da se krene sa intenzivnim istraživanjem i natrijum-jonskih baterija. Kada se kaže velika količina u prirodi, misli se na to da natrijum spada u šest najzastupljenijih elemenata u u prirodi, što je velika prednost u odnosu na litijum čije su rezerve ograničene. Još 2008. godine je predviđeno da litijuma ima oko 21 280 tona, što je dovoljno za otprilike 65 godina ukoliko je porast primjene ovih sistema svega 5 % po godini. S druge strane, sadržaj natrijuma u obliku natrijum-hidrogen-karbonata je čak 23 biliona tona samo u Sjedinjenim Američkim Državama, pa se može smatrati da je količina natrijuma neograničena. Naravno, ogromne količine natrijuma utiču na to da on bude i do 40 puta jeftiniji u odnosu na litijum [63]. Naime, cijena ekstrakcije natrijuma je samo 150 dolara po toni, a za litijum čak 5000 dolara po toni [64]. Pored veoma bitnih prednosti, treba napomenuti da je natrijum teži u odnosu na litijum ( $23 \text{ g mol}^{-1}$  za Na i  $6.9 \text{ g mol}^{-1}$  za Li), da ima veći jonski radijus ( $1.02 \text{ \AA}$  za Na i  $0.76 \text{ \AA}$  za Li) i da ima pozitivniji standardni elektrodni potencijal ( $-2.71 \text{ V}$  u odnosu na standardnu vodoničnu elektrodu). Iako sve to redom prouzrokuje sporiju dizuju jona, lošiju stabilnost i manju gustinu energije u odnosu na litijum-jonske baterije, preko 10 000 naučnih publikacija govori o tome da su ovi sistemi obećavajuća alternativa litijum-jonskim baterijama [63]. Mehanizam rada natrijum-jonskih baterija je isti kao kod litijum-jonskih baterija, zasnovan na procesu interkalacije/deinterkalacije natrijumovih jona u/iz strukture aktivnih materijala.

Takođe, natrijum-jonska baterija sadrži sve komponente kao što je gore objašnjeno kod litijum-jonskih baterija. To se odnosi na katodu, anodu, elektrolit i separator. Kako natrijum-jonske baterije mogu da koriste Al kolektore za oba aktivna materijala, to opet smanjuje cijenu u odnosu na neophodnu upotrebu Cu kolektora za grafit kod litijum-jonskih baterija [65].

Kao preteče natrijum-jonskih baterija smatraju se Na/S i Na/NiCl<sub>2</sub> sistemi [66–68]. Prvi sistem potiče još iz 1960. godina, u sastavu Na/ $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/S, tako da je istopljeni natrijum smješten u tubi od  $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dok je tuba smještena u drugu tubu napunjenu tečnim sumporom.  $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ima ulogu elektrolita, a princip rada je takav da se pri pražnjenju natrijum oksiduje, oslobođeni joni natrijuma idu kroz elektrolit i reaguju sa sumporom koji se redukuje, kada nastaju natrijum-polisulfidi. Dobre performanse ovog sistema (gustina energije veća od 300 Wh kg<sup>-1</sup>) su odmah privukle pažnju raznih kompanija širom svijeta. Problemi na koje su naišli su se odnosili na pojavu dendrita natrijuma, prolazak elektrona kroz elektrolit, pad kapaciteta do 40 % teorijske vrijednosti, teško upravljanje toplotom jer je sistem radio na temperaturi od 300-350 °C i na kraju bezbjednost. Pored svih navedenih nedostataka, dosta kompanija je uspjelo da opravda dalji nastavak unapređenja ovog sistema [66,69].

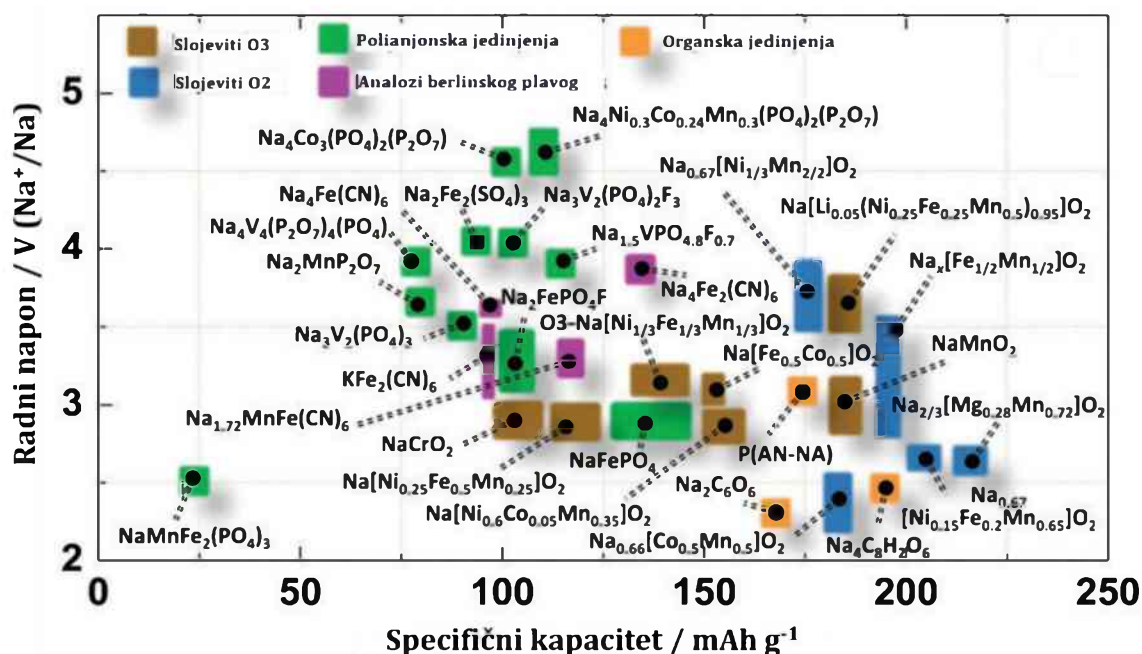
Drugi sistem je modifikacija Na/S u smislu da je sumpor zamijenjen sa NiCl<sub>2</sub>, tako da joni natrijumi nastali pri pražnjenju reaguju sa NiCl<sub>2</sub>, gdje kao proizvodi nastaju NaCl i elementarni Ni. Kako je radna temperatura i ovog sistema 300 °C sve tri komponente su u čvrstom stanju pa se NaCl i AlCl<sub>3</sub> dodaju pozitivnoj elektrodi tako da sve to vodi formiranju NaAlCl<sub>4</sub> koji je za razliku od ostalih komponenti u tečnom stanju na ovoj temperaturi. Ovaj tip baterije je poznat pod nazivom ZEBRA (*eng.* „Zeolite Battery Research Africa”) i daje napon ćelije veći za 0.6 V od Na/S (2.6 i 2.0 V) što je jedna prednost, a druga je veća sigurnost pri proizvodnji jer je gotova baterija u ispražnjenom stanju [67–69]. Pored dobrih performansi ove baterije nijesu dostigle komercijalni uspjeh. Slično kao kod litijum-jonskih baterija, prva interkalacija natrijuma je ispitana u slojevitim dihalogenidima (TiS<sub>2</sub> i WO<sub>3</sub> još 1970. godina), zatim slojevitim oksidima (NaMO<sub>2</sub> između 1970-1972. godine gdje je M = Mn i Co i 1978. godine gdje je M = Co, Ni, Cr, Ti, Nb) i fosfatima (Na<sub>3</sub>M<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 1987. godine gdje je M = Ti, V, Cr i Fe). Kada je 1989. Sony komercijalizovao prvu litijum-jonsku bateriju, natrijum-jonske baterije ostaju u drugom planu a intenzivnije istraživanje se odvija nakon 2000. godine [69].

Ipak, par kompanija je počelo sa proizvodnjom natrijum-jonskih baterija, poput „Natron Energy“ u Kaliforniji, zatim britanska kompanija „Faradion“ i kineska

kompanija „CATL“. Prva među njima proizvodi katode i anode prelaznih heksocijanoferata, druga koristi tvrdi ugljeničnu anodu i par različitih katoda, formirajući baterije za vozila u Indiji, i treća proizvodi bateriju koja se može napuniti do 80 % za 15 minuta na sobnoj temperaturi, a uz to je manje osjetljiva na promjene temperature u odnosu na komercijalne Li-jonske baterije. CATL očekuje da će generacija baterija koja je trenutno u razvoju ponuditi gustinu energije od  $200 \text{ Wh kg}^{-1}$  [64].

### 1.3.1. Materijali u natrijum-jonskim baterijama

Kako se istraživanje skoncentrisalo na dobijanje natrijum-jonske baterije koja će imati performanse kao napredni litijum-jonski sistemi, tako je razvijeno više tipova katodnih i anodnih materijala. Kako je razvoj materijala za primjenu u natrijum-jonskim baterijama bio dinamičan najbolje se može vidjeti iz skorijih preglednih radova kako za katodne [64,65,69–74] tako i anodne materijale [64,69,70,72–77].



**Slika 1.5.** Katodni materijali u natrijum-jonskim baterijama, reprodukovano i prilagođeno iz [63].

**Slika 1.5.** jasno opisuje koliko je različitih katodnih materijala ispitano do sada, kao i kako su podijeljeni u četiri osnovne grupe i to: oksidi prelaznih metala, organska

jedinjenja, analoge berlinskog plavog i polianjonska jedinjenja. Takođe, može se vidjeti da su najveći specifični kapacitet pokazali razni metalni oksidi dok su najveći napon postigla polianjonska jedinjenja, zbog čega su ujedno i najviše istraživani. S druge strane, analozi berlinskog plavog mogu isporučiti dovoljne vrijednosti specifičnog kapaciteta uz dobru stabilnosti ali pate od teškog kontrolisanja defekata kristalne rešetke i termičke nestabilnosti. Osnovni nedostatak metalnih oksida je niži napon kao i nestabilnost na vazduhu. Polianjonska jedinjenja su privukla pažnju i zbog dobre strukturne i termičke stabilnosti i male promjene zapremine tokom cikliranja [63].

**Oksidi prelaznih metala** se mogu podijeliti na slojevite i tunelne okside (*eng.* tunnel) iako su na **slici 1.4.** prikazani samo slojeviti oksidi. Analogno  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$  sintetisani su i  $\text{Na}_x\text{MO}_2$  jedinjenja gdje M može biti Ti, V, Cr, Co, Ni, Fe i Mn, od kojih su najviše istraživana ona na bazi Mn i Fe.  $\text{NaCoO}_2$  i  $\text{NaNiO}_2$  su pokazala lošije elektrohemijske performanse dok je  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ , za razliku od  $\text{LiFeO}_2$  koji nije imao mogućnost deinterkalacije, postigao reverzibilni kapacitet od  $80 \text{ mAh g}^{-1}$  ali uz značajan pad kapaciteta na potencijalima većim od 3.5 V usled ireverzibilne migracije  $\text{Fe}^{3+}$  jona čime je dalje spriječena difuzija  $\text{Na}^+$  jona. Kako je tipično za slojevite okside da pate od nestabilnosti, tako površina  $\text{NaFeO}_2$  vrlo lako prelazi u  $\text{FeOOH}$ ,  $\text{NaOH}$  i  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  u prisustvu vlage [65]. S druge strane  $\alpha\text{-NaMnO}_2$  je postigao kapacitet od  $197 \text{ mAh g}^{-1}$  na potencijalu do 2 V, ali je pad kapaciteta takođe primjećen čak i na brzinama od C/30 sa 195 na  $145 \text{ mAh g}^{-1}$  nakon 10 ciklusa, dok je  $\beta\text{-NaMnO}_2$  pokazao kapacitet od  $190 \text{ mAh g}^{-1}$  pri brzini od C/20 i  $142 \text{ mAh g}^{-1}$  pri 2 C uz pad kapaciteta na  $100 \text{ mAh g}^{-1}$  nakon 100 ciklusa [73]. Posebno se izdvojila faza  $\text{Na}_{2/3}\text{MnO}_2$  sa visokom vrijednošću reverzibilnog kapaciteta uz dobru stabilnost tokom cikliranja [72].

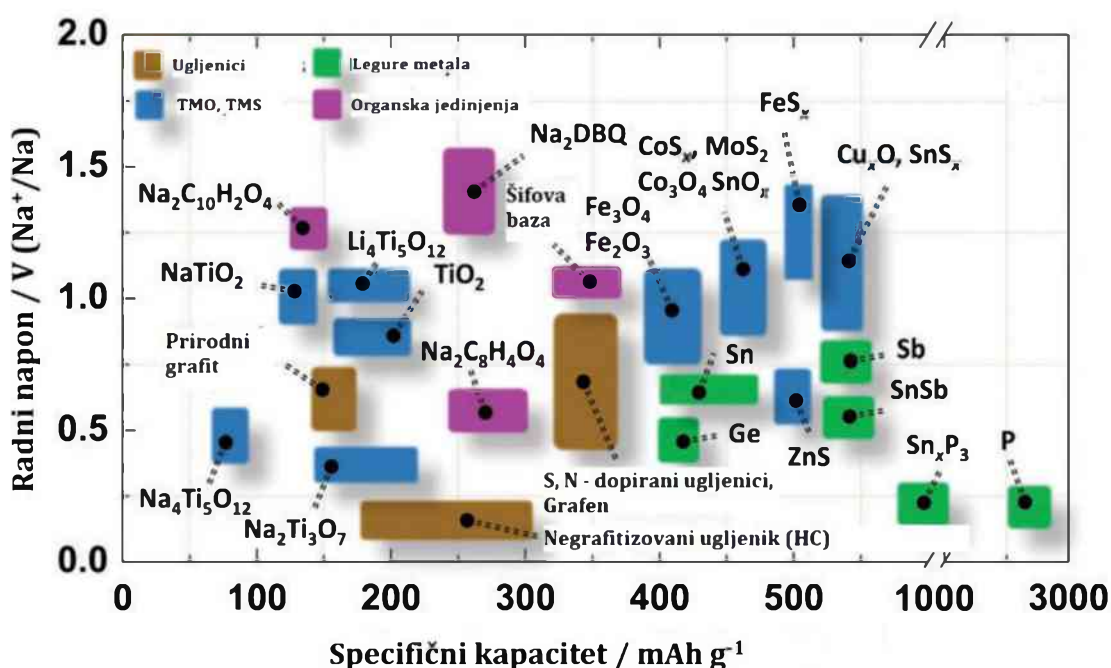
Uopšte, u cilju poboljšanja performansi oksida prelaznih metala, autori su sintetisali okside sa dva ili više prelazna metala, zatim vršili dopiranje i drugim jonima poput Li, Mg, Cu i Al, pa je tako nastao veliki broj materijala sa boljim ili lošijim elektrohemijskim performansama [63,65,69,71–73]. Tipičan predstavnik drugog tipa ovih jedinjenja jeste  $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$  sa ortorombičnom kristalnom rešetkom gdje su joni natrijuma smješteni unutar velikih tunela S-oblika kao i manjim pentagonskim

tunelima. Iako su elektrohemijski aktivni samo natrijumovi joni u tunelima S-oblika, dobre performanse ovog materijala su upravo povezane sa njegovom strukturom. Posebno, formiranje  $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$  sa morfologijom u obliku nanožica (nanošipki), čime je skraćen put za difuziju jona i elektrona, je pokazalo veoma dobre elektrohemijske performanse dajući reverzibilni kapacitet od  $128 \text{ mAh g}^{-1}$  na C/10 sa zadržavanjem od 77 % nakon 1000 ciklusa. U cilju daljeg poboljšanja performansi autori su predložili dopiranje jonima (Ti, F, Cr...), modifikaciju površine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ) kao i smanjenje odnosa dužine i prečnika tunela za difuziju natrijumovih jona [78].

**Analози berlinskog plavog**, odnosno analози heksacijanoferata su značajno ispitivani u svrhu primjene u natrijum jonskim baterijama nakon što su pokazali mogućnost interkalacije/deinterkalacije jona natrijuma usled postojanja otvorene strukture sa velikim intersticijskim mjestima i slabih veza između  $\text{Na}^+$  i  $(\text{C}\equiv\text{N})^-$  jona. Njihova opšta formula se može prikazati kao  $\text{Na}_x\text{M}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  gdje se x kreće od 0 do 2, a M može biti Fe, Co, Ni, Mn, Cu, Zn i Ti. Uopšte za ovaj tip jedinjenja važi da su elektrohemijske performanse direktno zavisne od čistoće faze, kristaličnosti, defekata kristalne rešetke i sadržaja kristalne vode. Ukoliko molekuli vode okupiraju intersticijska mjesta direktno se sprečava interkalacija natrijumovih jona, dok razlaganje vode dovodi do narušavanja kulonske efikasnosti i cikličnih performansi. Slično kao kod oksida, u cilju poboljšanja performansi i kod ovih materijala korišćeno je dopiranje raznim metalnim jonima, modifikacija površine, formiranje kompozita sa ugljenikom i oblaganje površine polimerima. Ipak, pored svih napora u cilju komercijalne primjene i dalje je potrebno riješiti glavne nedostatke, gore već navedene, koji se odnose se na defekte kristalne rešetke i veliku termičku nestabilnost [72,74,79].

**Organska jedinjenja** su se zahvaljujući mogućnosti da se vrlo lako oksiduju i redukuju, odnosno prolaze kroz reverzibilnu elektrohemijsku reakciju, našla u grupi materijala sa primjenom u natrijum-jonskim baterijama. Poznato je da se ovaj tip baterija posebno i naziva ogranske natrijum-jonske baterije. Glavne prednosti ovih materijala u odnosu na neorganska jedinjenja su sastav od samo prirodnih elemenata

male atomske mase (C, O, H, N i S), strukturna raznolikost, fleksibilnost, mogućnost kontrole funkcionalnih grupa, kao i obnovljivost resursa. Postoji više podjela unutar ove grupe materijala, ali najkarakterističnija je ona na organska jedinjenja malih molekula (karbonil C=O, derivati Šifovih baza i pteridina C=N i azo derivati N=N) i makromolekula (provodni polimeri, organometalni polimeri, konjugovani mikroporozni polimeri i ostali). Da bi se dobile visoke vrijednosti kapaciteta i dobra strabilnost ova grupa materijala i dalje zahtjeva veliku posvećenost u polju povezivanja funkcionalnog dizajna, kontrole mikromorfologije kao i formiranje kompozita materijala [80,81].



**Slika 1.6.** Anodni materijali u natrijum-jonskim baterijama, reprodukovano i prilagođeno iz [63].

**Slika 1.6.** ukazuje na intenzivan razvoj i anodnih materijala sa primjenom u natrijum-jonskim baterijama. Nakon saznanja da grafit ne može biti anoda u karbonatnim elektrolitima natrijum-jonskih baterija, odnosno da se svega mali dio jona natrijuma interkalira između slojeva ugljenika dajući svega specifični kapacitet od 14  $\text{mAh g}^{-1}$ , bilo je jasno da slijede veliki naponi da se dobije anodni materijal sa kapacitetom sličnim ili većim od grafita. Više različitih interkalacionih metoda je primjenjivano sa ciljem bolje interkalacije jona natrijuma ali nije bilo načina da se



postignu ni slični kapaciteti kao što je to kod litijum-jonskih baterija, što je objašnjeno većim radijusom jona natrijuma i slabijim vezama. Stoga proizili niz materijala koji se ugrubo mogu podijeliti na ugljenične materijale, prelazne metalne okside/sulfide, metale/nemetale, legure metala i organska jedinjenja. Osnovna razlika između ovih grupa materijala jeste mehanizam reakcije koji može biti interkalacija/deinterkalacija, konverzija i legiranje. Ugljenični materijali i materijali na bazi titanijuma podliježu reakciji interkalacije/deinterkalacije i mogu postići vrijednosti specifičnog kapaciteta od 200 do 400 mAh g<sup>-1</sup>. S druge strane, većina metala i nemetala poput Si, Sn, Pb, Sb, Bi, Ge, As i P podliježe mehanizmu legiranja sa natrijumom i daju kapacitete u vrijednosti od 300 do 2000 mAh g<sup>-1</sup>. Ostale tipove materijala prati reakcija konverzije od M<sub>y</sub>X<sub>z</sub> do Na<sub>n</sub>X (X su obično halogenidi, fosfidi, selenidi ili hidridi, M može biti Mo, Zn, Cr, Fe, Ni, V, Cu, itd.) koji mogu isporučiti specifični kapacitet od 200 do 1800 mAh g<sup>-1</sup>. Može se reći da su najviše istraživati interkalatni materijali, uprkos dva do tri puta manjim vrijednostima specifičnih kapaciteta. Razlog tome su velike promjene zapremine tokom cikliranja i veoma mala kulonska efikasnost materijala za koje važi mehanizam konverzije i legiranja [75,77].

**Ugljenični materijali** ispitivani u cilju primjene u natrijum-jonskim baterijama mogu se podijeliti na meki ugljenik (*eng.* soft carbon), tvrdi ugljenik (*eng.* hard carbon), ugljenične nanotube, nanovlakna i grafen. Meki ugljenik ima relativno visok napon i lošu početnu kulonsku efikasnost, svega 60 %, a može da postigne kapacitet oko 200 mAh g<sup>-1</sup> [72]. Tvrdi ugljenik je zahvaljujući visokom kapacitetu, odgovarajućem radnom naponu i održivosti postao obećavajuća anoda za natrijum-jonske baterije. On ne može preći u grafitizovani ugljenik, čak ni na temperaturama većim od 2500 °C, za razliku od mekog ugljenika koji vrlo lako može da se transformiše u grafitizovani ugljenik, zbog čega su i dobili nazive meki i tvrdi ugljenici. Iako su tvrdi ugljenici značajno ispitivani i dalje postoje izazovi da se dobiju dovoljno dobre performanse u cilju komercijalizacije. Da bi se dobio jedan takav materijal, koji će dati visoke vrijednosti reverzibilnog specifičnog kapaciteta uz dobru stabilnost, potrebno je dobro uskladiti veličinu čestica, poroznost, defekte, elektrolit i aditiv. Mehanizam skladištenja natrijumovih jona kod

tvrdih ugljenika se i dalje diskutuje u smislu da li se joni natrijuma prvo adsorbuju pa zatim interkaliraju na niskim potencijalima ili je prvo aktivan proces interkalacije a zatim adsorpcije. Ukoliko se smatra da je prvo adsorpcija (nagib) a zatim interkalacija (plato) onda će rastojanje između slojeva ugljenika igrati veću ulogu u performansama materijala nego mikroporoznost. Stoga, bilo bi potrebno smanjiti mikropore i time smanjiti specifičnu površinu, što bi uz odgovarajuće rastojanje između slojeva ugljenika moglo da isporuči kapacitet od  $362 \text{ mAh g}^{-1}$  (od čega je  $230 \text{ mAh g}^{-1}$  od interkalacije) sa početnom kulonskom efikasnošću od 86.1 %. Takođe je pokazano da na kraju pražnjenja mali nagib nakon platoa od interkalacije odgovara popunjavanju pora sa natrijumovim jonima [63,72,75]. Nanotube, nanovlakna i grafen s druge strane imaju veoma veliku snagu i odličnu elektronsku provodljivost. Ipak, velika površina i time velika adsorpcija kod grafena uzrokuju malu kulonsku efikasnost i visok radni napon, što uz visoku cijenu i kompleksni način dobijanja nije najbolje rješenje za visoko performansne primjene [72,75].

**Materijali na bazi titanijuma** su takođe intenzivno ispitivani kao anodni materijali zahvaljujući visokom prirodnom postojanju, netoksičnosti, jednostavnoj sintezi kao i hemijskoj stabilnosti. Pripremom  $\text{TiO}_2/\text{C}$  nanovlakana,  $\text{TiO}_2$  nanošipki, nanosfera sa grafenom,  $\text{TiO}_2$  dopiranog sa B i S su samo neki od načina kojima su značajno poboljšane elektrohemijske performanse  $\text{TiO}_2$  kao anodnog materijala ali ipak visok ireverzibilni kapacitet prvog ciklusa je i dalje prepreka za njegovu praktičnu primjenu. Zatim,  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  pored visokog teorijskog kapaciteta od  $200 \text{ mAh g}^{-1}$ , niskog potencijala od 0.3 V, niske cijene i dobre stabilnosti ima veoma lošu elektronsku provodljivost, pa samim tim ne podnosi visoke struje punjenja/pražnjenja. Pored niza do sada primjenjivanih načina da se poboljša kinetika ovog materijala, predlaže se da se ispita uticaj veziva i elektrolita kada je u pitanju njegov dalji razvoj u cilju praktične primjene. Potencijal od 0.8 V je pokazao  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  sa teorijskim kapacitetom od oko  $175 \text{ mAh g}^{-1}$  čije su performanse ograničene nižim difuzionim koeficijentom natrijumovih jona što je donekle poboljšano dopiranjem ugljenikom, raznim metalima i formiranjem kompozita sa metalnim oksidima.  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  je zahvaljujući mogućnosti interkalacije

jona natrijuma privukao pažnju ali ne samo kao anodni već i kao katodni materijal za natrijum-jonske baterije. Teorijski potencijal ovog materijala je  $133 \text{ mAh g}^{-1}$  sa platoom pražnjenja na oko 2.1 V. Prednosti ovog materijala su otvorena 3D struktura i brza difuzija jona natrijuma, dok je loša elektronska provodljivost njegov glavni nedostatak. Svakako da je formiranje kompozita sa provodnim materijalima kao i modifikacija površine uspješno umanjilo njegov glavni nedostatak i time su dobijeni materijali sa vrijednostima kapaciteta i od  $132 \text{ mAh g}^{-1}$  pri brzini od 1C uz zadržavanje i do 70 % nakon 6000 ciklusa pri brzini od 50 C. Njegova najveća prednost je veoma dobro ponašanje u kiselim, baznim i neutralnim vodenim elektrolitima [74,82].

### 1.3.2. Polianjonski katodni materijali u natrijum-jonskim baterijama

Imajući u vidu koliko je olivin uticao na dalji razvoj ne samo polianjonskih materijala već i baterija uopšte, jasno je zašto je vremenom nastao ogroman broj različitih polianjonskih jedinjenja sa ciljem primjene u litijum-, natrijum-jonskim baterijama. Shodno tome da je osnovna definicija polianjonskih jedinjenja već navedena u **poglavlju 1.2.3**, ovjde je potrebno navesti samo ona jedinjenja koja su ispitivana za natrijum-jonske baterije, od kojih su fosfati, sulfati i silikati bili u fokusu istraživanja dok su borati i molibdati ipak nešto manje obuhvaćeni. Obično se za fosfatna jedinjenja smatraju ona sa ortofosfornom  $(\text{PO}_4)^{3-}$  grupom gdje spadaju jedinjenja opšte formule  $\text{NaMPO}_4$  i NASICON- $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ , dok pirofosfati  $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$  čine posebnu grupu jedinjenja sa opštom formulom  $\text{Na}_2\text{MP}_2\text{O}_7$ . Što se tiče silikata i sulfata to su najčešće jedinjenja opšte formule  $\text{Na}_2\text{MSiO}_4$ ,  $\text{M}_2(\text{SO}_4)_3$  i  $\text{Na}_{2+2x}\text{M}_{2-x}(\text{SO}_4)_3$  [83–86].

Uopšte je za polianjonska jedinjenja poznato da jake X-O kovalentne veze (tetraedarski anjon  $(\text{XO}_4)^{n-}$ ) stabilišu kiseonik unutar kristalne rešetke što direktno utiče na povećane strukturne i termičke stabilnosti samog materijala. Visoka vrijednost redoks potencijala je takođe karakteristična za ovu grupu materijala što je objašnjeno jedinstvenim induktivnim efektom polianjona. Do pojave induktivnog efekta dolazi usled uvođenja određenog atoma X unutar  $\text{Na}_x\text{M}_y(\text{XO}_4)_z$  što dovodi do elektronske polarizacije postojeće kovalentne veze M-O (poliedar koga čini oksid prelaznog metala).

Formirana M-O-X veza u velikoj mjeri smanjuje kovalentnu interakciju između M i O atoma iz čega proističe manja razlika u energiji između vezujućih i antivezujućih orbitala a iz toga dalje porast napona. Veoma efikasan način za dalje povećanje redoks potencijala i poboljšanje kinetike elektrodnih reakcija, usled daljeg povećanja induktivnog efekta, jeste dopiranje elektronegativnijim jonom ili grupom ( $F^-$  i  $OH^-$ ) [40,83–86]. Ukoliko se npr.  $Na_3V_2(PO_4)_3$  dopira sa fluoridnim jonom, dobijeni fluoro-fosfat  $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$  će imati za 0.3 V veći redoks potencijal (3.7 u odnosu na 3.4 V) [87]. Male promjene zapremine tokom cikliranja, karakteristične za polianjonska jedinjenja, još više su učinile da ova ova grupa materijala, pored oksida prelaznih metala, postane potencijalni kandidat za natrijum-jonske baterije [40,83–86].

Dobra elektronska provodljivost je jedna od niza osobina koje mora da ima jedan katodni materijal da bi se mogao primjeniti u baterijama, čime se polianjoska jedinjenja baš i ne mogu pohvaliti. Naime, ova grupa materijala obično mora biti dopirana ugljenikom, što se pokazalo veoma efikasnim, pa je stoga i najčešći način kojim se dolazi do suzbijanja ovog nedostatka. Kao izvori ugljenika najčešće su korišćeni ugljenično crno, grafit ili ugljenična vlakna, koja su kombinovana sa aktivnim materijalima kako bi se formirala provodna ugljenična matrica. Pored toga, različiti načini optimizacije morfologije kao i smanjenje veličine čestica su takođe u značajnoj mjeri uticali na povećanje elektronske provodljivosti polianjonskih jedinjenja. Stoga su solvotermalna i hidrotermalna sinteza izbor kada je cilj dobiti nanodimenzione materijale, dok se metoda elektrospinoavanja dosta koristi u cilju dobijanja uniformnih nanovlakana. S druge strane, iako su visoke vrijednosti napona prednost ovih materijala, ta pojava često može da dovede do dekompozicije elektrolita, usled oksido-redukcionih reakcija pri tako visokim potencijalima. U tom smislu je optimizacija elektrolita jedan od neophodnih faktora za poboljšanje performansi polianjonskih jedinjenja u natrijum-jonskim baterijama (**pogledati poglavlje 1.3.3**) [83,84,86].

Posebnu grupu čine miješanja polianjonska jedinjenja. Sam naziv ovih materijala upućuje na to da su dobijena miješanjem različitih polianjonskih grupa. Najčešće su to jedinjenja koja sadrže fosfatnu  $(PO_4)^{3-}$  grupu u kombinaciji sa karbonatima, sulfatima i

pirofosfatima. Što se tiče prelaznog metala to i dalje može biti bilo koji prelazni metal koji je inače u sastavu  $\text{MO}_6$  poliedra kod individualnih polianjonskih materijala. Miješanjem polianjonskih grupa dobijaju se materijali sa većim radnim naponom i manjom promjenom zapremine u odnosu na prosta polianjonska jedinjenja. Preciznije, mješani fosfati/pirofosfati će imati veće vrijednosti radnog napona (3.2 V) od fosfata (2.4 V), pirofosfata (2.7 V) i fluorofosfata (3.0 V). Svakako da je razlog za nešto veći radni napon nakon uvođenja polianjonske jedinice u strukturu, uprkos istoj prirodi metala i polianjonske grupe, već gore objašnjenja pojava iduktivnog efekta. Iz toga proizilazi da se kontrolisanjem elektronegativnosti preko polianjonskih grupa mogu podesiti redoks svojstva ove grupe katodnih materijala.

### ***1.3.2a Individualni polianjonski katodni materijali u natrijum-jonskim baterijama***

Veliki je broj preglednih radova koji opisuju razvoj i napredak polianjonskih katodnih materijala u natrijum-jonskim baterijama. Obično je pregled takav da posebno obuhvati individualne a zatim i miješane polianjone uz akcenat na njihovu strukturu, morfologiju i elektrohemijsko ponašanje. U cilju lakšeg pregleda, osnovne osobine individualnih polianjonskih jedinjenja na bazi fosfata, pirofosfata, fluorofosfata i silikata su prikazane u **tabeli 1.3.** [40]. Iako upoređivanje između različitih polianjonskih struktura nije baš prikladno, s obzirom na to da na njihove performanse utiče odabir sinteze i tip elektrolita [83–86], neke osnovne prednosti i mane se mogu najosnovnije iskazati na sledeći način:

- **Fosfatna** jedinjenja karakteriše dobra termička i ciklična stabilnosti i odgovarajući radni napon.  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  je među fosfatnim materijalima obećavajuća katoda za natrijum jonske baterije jer može da podnese visoke struje punjenja/pražnjenja i ima dug životni vijek. Ipak, toksičnost i cijena vanadijuma su, pored nižeg teorijskog kapaciteta u odnosu na  $\text{NaFePO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{MSiO}_4$  i  $\text{Na}_2\text{MPO}_4\text{F}$  njegovi glavni nedostaci [83–88].
- **Pirofosfati** imaju najniži teorijski kapacitet u odnosu na ostale individualne polianjonske strukture, ali odlikuje ih niska cijena, mala toksičnosti kao i odlična

sposobnost napajanja, sigurnost i stabilnost tokom cikliranja. Takođe, dobra termička stabilnost usled veoma stabilne  $[P_2O_7]^{4-}$  jedinice je značajna prednost ovih materijala [83–88].

- **Fluorofosfati** daju izuzetno visok radni napon i do 4.0 V. Samim tim ove materije odlikuje i visoka gustina energije. Dug životni vijek i stabilnost pri visokim brzinama punjenja/praznjenja su svakako dodatne prednosti ovih materijala [83–88].
- **Silikate** odlikuje visoka vrijednost kapaciteta, visoka termička stabilnost, niska cijena i niska toksičnost, dok sa druge strane imaju niži radni napon i stabilni su pri nižim strujama punjenja/praznjenja [83–86].

**Tabela 1.3.** Individualni polianjonski katodni materijali u Na-jonskim baterijama. Reprodotkovano i prilagođeno iz [40].

Postupak sinteze i <u>dobijeni materijal</u>	U (V)	Elektrolit, vezivo	Kapacitet praznejnja (mAh g <sup>-1</sup> )	C	Zadržavanje kapaciteta (Broj ciklusa, brzina)
<b>Fosfati: NaMPO<sub>4</sub> (M=Fe, Co) i Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub></b>					
<b>Koprecipitacija:</b> Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O, H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub> , NH <sub>4</sub> OH + Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (500 °C, 10 h + 750 °C, 15 h, Ar/H <sub>2</sub> ) LiFePO <sub>4</sub> /3.1%C + delit. FePO <sub>4</sub> /C + sod. Olivin, <u>NaFePO<sub>4</sub>/C</u> , 8 μm [89]	2.7	1 M NaClO <sub>4</sub> / PC+2%FEK, 7.5%PVdF <sup>NMP</sup>	125 (0.05 C) 110 (0.1 C) 99 (0.2 C) 85 (0.5 C) ♦	154	90 % (50, 0.05 C) ♦
<b>Reakcija u čvrstom stanju + mljevenje</b> (500 obr., 24 h): Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , FeC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O, NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (350 °C, 5 h + 600 °C, 10 h, Ar) + 20mas.% Super P (200 rpm, 12 h) Maricit, <u>NaFePO<sub>4</sub>/20%C</u> . 50nm [90]	2.7	1 M NaPF <sub>6</sub> / EK+PK, 10%PVdF <sup>NMP</sup>	142 (0.05 C) 131 (0.2 C) 106 (0.5 C) 64 (2 C)	155	95 % (200, 0.05 C)
<b>Elektrospinoвање:</b> PVP, NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> , Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O (300 °C, 2 h + 600 °C, 3 h, N <sub>2</sub> ) Maricit, <u>NaFePO<sub>4</sub>/27%C/2.1%N<sub>2</sub></u> . 115 nm [91]	2.6	1 M NaClO <sub>4</sub> / PK+5%FEK, Bez veziva	145 (0.2 C), 134 (0.5 C), 129 (1 C), 61 (50 C) ▽	150	89 % (6.3k, 5 C) ▽
<b>Mikrotalasna:</b> H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , NaNO <sub>3</sub> , C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub> , Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O (800 obr., 3 min, 100-300 °C) Crveni, <u>NaCoPO<sub>4</sub>/CoPO<sub>4</sub></u> . 0.5-10 μm, [92]	4.2	1 M NaPF <sub>6</sub> / EK+EMK+2%FEK 5%PTFE <sup>H2O</sup>	35 (0.02 C)	120	/
<b>Po šablonu CTAB</b> , CH <sub>3</sub> COONa, C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> O <sub>6</sub> V, (NH <sub>4</sub> )H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (650 °C, 6 h, Ar/H <sub>2</sub> ) <u>Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/6%C</u> . 500-900 nm [93]	3.4	1 M NaClO <sub>4</sub> / EK+PK, 10%PVdF <sup>NMP</sup>	117 (0.1 C), 114 (1 C), 106 (10 C), 63 (40 C)	117	87 % (1k, 1 C) 85 % (1k, 10 C) 90 % (3.5k, 20 C) 50 % (30k, 40 C)

<b>Sagorijevanje gela:</b> NaOH, NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub> , NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> (400 °C, 3 h + 700 °C, 8 h, N <sub>2</sub> ) <u>Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/8%C. NVP/C [94]</u> <b>Sagorijevanje gela:</b> NaOH, NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub> , NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> , CC (400 °C, 3 h + 700 °C, 8 h, N <sub>2</sub> ) <u>Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/8%C NVP/C-CC</u>	3.4	1 M NaClO <sub>4</sub> / ED+DMK+5%FEK 10%PVdF <sup>NMP</sup>	108 (1 C), 81 (10 C), 55 (50 C), 19 (100 C)	117	86 % (100, 1 C)
		1 M NaClO <sub>4</sub> / EK+DMK+5%FEK Bez veziva	116 (1 C), 112 (10 C), 70 (200 C)		94 % (100, 1 C) 82 % (2k, 20 C) 78 % (2k, 50 C)
<b>Pirofosfati: Na<sub>2</sub>MP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (M= Fe, Co, Mn)</b>					
<b>Sagorijevanje:</b> NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O, C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> (600 °C, 6 h, Ar), <u>90%Na<sub>2</sub>FeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/7%Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/1.5%NaFePO<sub>4</sub>/1.4%Na<sub>4</sub>Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)/C. 300-500 nm/5 nm C [95]</u> <b>Reakcija u čvrstom stanju + mljevenje:</b> Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , FeC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O (350 °C, 3 h + 600 °C, 6 h, Ar) + Super P (24 h, 500 obr., 600 °C, 10 h, Ar) <u>Na<sub>2</sub>FeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/C. 1-2 μm/15-20 nm C [96]</u> <b>Reakcija u čvrstom stanju</b> Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , FeC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O, NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> (650 °C, 6 h, Ar/H <sub>2</sub> ) <u>Na<sub>2</sub>FeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. B-NFP, 20-50 nm [97]</u> <b>Sagorijevanje + mljevenje:</b> Fe(COOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> , Na(COOCH <sub>3</sub> ), NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (600 °C, 3 h, Ar/H <sub>2</sub> ), <u>M-NFP-NPs/17%C. 20-50 nm [97]</u> <b>Mljevenje:</b> NFP-NPs + ZrO <sub>2</sub> kugle, etanol (600 °C, 3 h, Ar/H <sub>2</sub> ), NFP-NPs kaša + PCC (600 °C, 3 h, Ar/H <sub>2</sub> ) <u>NFP-NPs@PCC. 20-50 nm [97]</u> <b>Sagorijevanje:</b> NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O, C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> (600 °C, 1-6 h), Plava faza, <u>Na<sub>2</sub>CoP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. 0.2-1 μm [98]</u> <b>Reakcija u čvrstom stanju + mljevenje:</b> (300 obr., 12 h): Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , CoO, (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (650 °C, 2 h, N <sub>2</sub> ), -10 °C min <sup>-1</sup> do 500 °C, 20 min) Ružičasta faza, <u>Na<sub>2</sub>CoP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [99]</u>	3	1 M NaClO <sub>4</sub> / PK, 5%PTFE	82 (0.05 C), 75 (1 C), 67 (5 C), 48 (10 C)	97	/
	3	1 M NaClO <sub>4</sub> / PK, 10%PVdF <sup>NMP</sup>	87 (0.05 C), 68 (0.5 C), 60 (1 C), 47 (2 C)	97	Bez pada (80, 0.05 C)
	2.5 3.0	1 M NaClO <sub>4</sub> / EC+PK, 15%PVdF <sup>NMP</sup>	84 (0.05 C)	97	65 % (100, 0.2 C)
			95 (0.05 C), 87 (1 C), 55 (60 C)		83 % (10k, 10 C) 84 % (10k, 60 C)
		1 M NaClO <sub>4</sub> / EC+PK, Bez veziva	95 (0.1 C), 87 (1 C), 77 (5 C), 68 (10 C)		82 % (2k, 10 C)
	3	1 M NaClO <sub>4</sub> / PK+2%FEK, 10%PVdF <sup>NMP</sup>	80 (0.05 C)	96	/
	4.3	1 M NaPF <sub>6</sub> / EK+DEK, 10%PVdF <sup>NMP</sup>	80 (0.05 C)*	95	86 % (30, 0.1 C)*



<b>Reakcija u čvrstom stanju + mljevenje:</b> $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , $\text{MnO}_2$ (350 °C, 3 h + 500 °C, 9 h, Ar) + 20% Super P (500 obr., 24 h + 500 °C, 9 h, Ar) <u><math>\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7/\text{C}</math></u> . 1 $\mu\text{m}$ [100] <b>Sagorijevanje:</b> $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ , (600 °C, 1-6 h, Ar) <u><math>\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7</math></u> . 1-2 $\mu\text{m}$ [101]	3.8	1 M $\text{NaClO}_4$ / PK, 10wt%PVdF <sup>NMP</sup>	90 (0.05 C), 85 (0.1 C), 69 (0.5 C), 61 (1 C) <sup>□</sup>	97	96 % (30, 0.2 C) <sup>□</sup>
	3.6	1 M $\text{NaClO}_4$ / PK, 10%PVdF <sup>NMP</sup>	80 (0.05 C)	~ 97	83 % (15, 0.05 C)

#### Fluorofosfati: $\text{Na}_2\text{MPO}_4\text{F}$ (M=Fe, Co, Mn)

<b>Jonotermalno:</b> 1,2-dimetil-3-butilimidizol, bis-(trifluorometan)sulfonilimid, $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , $\text{FeF}_2$ , (270 °C, 48 h, Ar + $\text{H}_2\text{O}$ 60 °C, 1 h) + 20% $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (700 °C, 10 min, Ar) <u><math>\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}/5\%\text{C}</math></u> . 25-50 nm [102] <b>Reakcija u čvrstom stanju + mljevenje:</b> NaF, $\text{NaHCO}_3$ , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (300 °C, 2 h + 600/650 °C, 10 h, $\text{N}_2$ ) <u><math>\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}/1.3\text{wt}\%\text{C}</math></u> . 30-200 nm [103] <b>Ultrasonična piroliza:</b> NaF, $\text{NaNO}_3$ , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , $\text{H}_3\text{PO}_4$ , $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ + PTFE (500 °C, 3 h, $\text{N}_2$ + 600 °C, 8 h, Ar) <u><math>\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}/6\text{-}8\%\text{C}</math></u> . 500 nm/10 nm C [104] <b>Reakcija u čvrstom stanju + mljevenje:</b> NaF, $\text{NaHCO}_3$ , CoO, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ , (300 °C, 2 h + 600/650 °C, 10 h, Ar) <u><math>\text{Na}_2\text{CoPO}_4\text{F}/2\%\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6</math></u> [85] <b>Sušenje raspršivanjem:</b> $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ , NaF, $\text{H}_3\text{PO}_4$ (600 °C, 6 h, Ar) <u><math>\text{Na}_2\text{CoPO}_4\text{F}/4\text{wt}\%\text{C}</math></u> . 20 $\mu\text{m}$ [105] <b>Reakcija u čvrstom stanju + mljevenje:</b> (500 obr, 12 h): $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , NaF, $\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_8$ (300 °C, 2 h + 600 °C, 12 h, Ar) <u><math>\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}/6\text{wt}\%\text{C}</math></u> . 100 nm [106]	3 V	1 M $\text{NaClO}_4$ / PK	115 (0.06 C)	124	93 % (10, 0.06 C)
	2.9 3.0	1 M $\text{NaClO}_4$ / PK+FEK, 10%PVdF <sup>NMP</sup>	110 (0.05 C), 109 (0.1 C), 72 (0.5 C), 58 (1 C), 15 (8 C)	124	70 % (20, 0.05 C)
	2.9 3.1	1 M $\text{NaClO}_4$ / EK+DMK, 10%PVdF <sup>NMP</sup>	89 (0.1 C), 75 (1 C)	124	90 % (100, 0.1 C) 80 % (750, 1 C)
	4.3	1 M $\text{NaPF}_6$ / EK+DEK+2%FEK, 10%PVdF <sup>NMP</sup>	100 (6.2 mA g <sup>-1</sup> )	/	/
	4.3	1 M $\text{NaPF}_6$ / EK+DMK+2%FEK 10%PVdF <sup>NMP</sup>	107 (0.5 C), 98 (1 C), 65 (5 C)	122	37 % (20, 0.5 C)
	3.6 4.6	1 M $\text{NaClO}_4$ / PK, 10%PVdF <sup>NMP</sup>	120 (10 mA g <sup>-1</sup> )	/	/

<b>Sušenje raspršivanjem:</b> $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ , $\text{NaF}$ , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , (350 °C, 3 h + 700 °C, 6 h, Ar) $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}/10.5 \text{ wt}\% \text{C}$ , 100 nm [107]	3.5	1 M $\text{NaClO}_4$ / EK+PK, 10%PVdF <sup>NMP</sup>	140 (0.05 C), 123 (0.1 C), 73 (0.5 C), 60 (1 C) 30°C▼	124	54 % (50, 0.05 C) 30°C▼
<b>Silikati: <math>\text{Na}_2\text{MSiO}_4</math> (M=Fe, Mn, Co)</b>					
<b>Solvotermalno:</b> $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ , $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ , $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ :rastvor etanola (230 °C, 7 + 300 °C, 2 dana) Monoklinski, $85\% \text{Na}_2\text{FeSiO}_4/15\% \text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{C}$ . 1-5 $\mu\text{m}$ [108]	1.7	1 M $\text{NaPF}_6$ / EK+DMK 5%PTFE	126 (0.025 C)	138	/
<b>Sagorijevanje:</b> Fe, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ , $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ , $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , (500 °C, 10 h, Ar) Kubični, $\text{Na}_2\text{FeSiO}_4/16\text{wt}\% \text{C}$ . 30-50 nm [109]	1.9	1 M $\text{NaClO}_4$ / PK, 10%PVdF <sup>NMP</sup>	106 (5 mA g <sup>-1</sup> )	/	95 % (20, 10 mA g <sup>-1</sup> )
<b>Sagorijevanje + mljevenje:</b> $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , $\text{CH}_3\text{COONa}$ , $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ , $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , (60 °C, 12 h) + 5% $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (100 °C, 10 h + 600 °C, 8 h, Ar) Triklnski, $\text{Na}_2\text{FeSiO}_4/4.63\% \text{C}$ . 0.5-1 $\mu\text{m}$ [110]	2	10%KMC <sup>NMP</sup>	181 (0.1 C), 140 (0.2 C), 109 (0.5 C), 96 (1 C)	276	88 % (100, 0.1 C)
<b>Reakcija u čvrstom stanju:</b> $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$ , $\text{SiO}_2$ (700 °C, 12 h, Ar) $\text{Na}_2\text{FeSiO}_4/5\text{wt}\% \text{C}$ . 110 nm/2-3 nm C [111]	2	1 M $\text{NaClO}_4$ / EK+DEK, 10%PTFE	105 (0.25 C), 77 (1 C), 55 (3.5 C)	140	85 % (200, 0.25 C) 80 % (1k, 3.5 C)
<b>Sagorijevanje:</b> $\text{CH}_3\text{COONa}$ , $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Mn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , $\text{CH}_3\text{COOH}$ , $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (700 °C, 12 h, Ar/ $\text{H}_2$ ), $\text{Na}_2\text{MnSiO}_4/\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{MnO}/13.5\% \text{C}$ [112]	3	Na[FSA]- [C3C1pyrr][FSA] IL, 5%PTFE	70 (0.1 C) 25 °C,	139	80 % (10, 0.1 C) 90 °C
<b>Sagorijevanje:</b> GO, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ , $\text{CH}_3\text{COONa}$ , $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ , $\text{CH}_3\text{COOH}$ (650 °C, 10 h, Ar) $\text{Na}_2\text{MnSiO}_4/\text{MnO}/24.9\% \text{C}$ . 30-40 nm [113]	2	1 M $\text{NaClO}_4$ / PK+50%FEK, 5%PVdF <sup>NMP</sup>	182 (0.1 C), 130(0.5 C), 107 (1 C), 60 (5 C)●	139	65 % (30, 0.5 C) 64 % (30, 1 C) 75 % (30, 2 C) 79 % (30, 5 C)●
<b>Sagorijevanje:</b> PS, PF, HCl, $\text{NaNO}_3$ , $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ , $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (120 °C, 24 h + 700 °C, 12 h, Ar) $\text{Na}_2\text{MnSiO}_4/19.9\text{wt}\% \text{C}$ . 40-50 nm debljina [114]	2.5	1 M $\text{NaPF}_6$ / PK, 10%PVdF <sup>NMP</sup>	205 (0.1 C), 113 (0.5 C), 88 (2 C), 76 (5 C)	139	76 % (345, 2 C)

**Dvostepeni process mljevenja:**

$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ , (700 °C, 6 h, Ar) +  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (500 obr., 30 min) +  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  (500 obr., 10 min) (750 °C, 8 h, Ar) + Super P (500 obr., 4 h + 750 °C, 6 h, Ar)  $\text{Na}_2\text{MnSiO}_4/24\%\text{C}$ , 60-90 nm/2-3 nm C [115]

**Koprecipitacija:**  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$  (700 °C, 8 h,  $\text{N}_2$ )  $\text{Na}_2\text{CoSiO}_4/\text{C}$ , 300-500 nm [116]

**Reakcija u čvrstom stanju:**  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{CoCO}_3$  (400 obr., 30 min + 800 °C, 8 h,  $\text{N}_2$ )  $\text{Na}_2\text{CoSiO}_4$ , 0.5-20  $\mu\text{m}$  [116]

**Solvothermalno:**  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (200 °C, 24 h + 800 °C, 12 h,  $\text{Ar}_2$ ) + 5%MWCNTs (800 °C, 12 h,  $\text{Ar}_2$ )  $\text{Na}_2\text{CoSiO}_4/\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{C}$ , 300 nm [117]

3	1 M $\text{NaPF}_6$ / EK+PK+5%VK, 10%PVdF <sup>NMP</sup>	155 (0.1 C), 210 (0.1C) <sup>10VC</sup>	139	90 % (500, 1 C)
		129 (0.1 C), 80 (0.1 C) <sup>20</sup>		/
3.3	0.5 M $\text{NaClO}_4$ / PK, 10%PVdF <sup>NMP</sup>	121 (0.05 C)	100	86 % (25, 0.05 C)
		107 (0.05 C)		59 % (25, 0.05 C)
3.3	1 M $\text{NaClO}_4$ / EK+DEK, 10%PVdF	125 (0.05 C), 87 (1 C), 71 (2 C) <sup>#</sup>	136	78 % (50, 0.05 C) <sup>#</sup>

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ - saharoza; PVdF<sup>NMP</sup>- Polivinilidenfluorid u N-metil-2-pirolidonu; ♦- struja i kapacitet računati na masu netaknute  $\text{LiFePO}_4$  elektrode; PVP- polivinilpirolidon;  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ - sirćetna kiselina; ∇- gustina struje i kapacitet računati po masi  $\text{NaFePO}_4$ ;  $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_5$ - tetraeten glikol;  $\text{PTFE}^{\text{H}_2\text{O}}$ - Politetrafluoroeten u vodi; CTAB- heksadecil(trimetil)amonijum-bromid kao katjonski surfaktant; CC- ugljenično vlakno;  $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{V}$ - vanadijum(III)acetilacetat;  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ - glukoza; NFP-NPs -  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  nanočestice ugrađene u ugljenik; A-NFP-NPs- NFP-NPs pokrivena neidentifikovanom supstancom; M-NFP-NPs- mljevena NFP-NPs; PCC- porozno ugljenično vlakno; \*- aktivni material obložen grafitom ali je za proračun specifičnih kapaciteta korišćena samo masa aktivnog materijala; □- kapacitet računat na masu aktivnog materijala;  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ - askorbinska kiselina;  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_8$ - piromelitna kiselina; ▼- kapacitet računat po masi  $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ ;  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ - etilen glikol; KMC<sup>NMP</sup>- karboksimetilceluloza u N-metil-2-pirolidonu;  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$ - dietil oksalat; GO- grafen-oksidi;  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ - propanol; ●- kapacitet računat po masi  $\text{Na}_2\text{MnSiO}_4$ ; VK- vinilen karbonat; PS- polistiren i PF- fenol/formaldehid korišćeni kao podloga i izvor ugljenika; MWCNTs- višeslojne ugljenične nanotube; # - kapacitet računat po masi  $\text{Na}_2\text{CoSiO}_4$ .

### 1.3.2.b Miješani polianjonski katodni materijali u natrijum-jonskim baterijama

Kako je već objašnjeno, miješana polianjonska jedinjenja nastaju kombinovanjem više polianjonskih grupa u strukturu jednog materijala. Tipični predstavnici ove grupe materijala koji su sintetisani i ispitivani u cilju primjene u natrijum-jonskim baterijama su jedinjenja na bazi fosfata-pirofosfata i fosfata-karbonata. U prvu grupu spadaju jedinjenja opštih formula  $\text{Na}_4\text{M}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  i  $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ , dok drugu grupu predstavlja jedinjenje opšte formule  $\text{Na}_3\text{MPO}_4\text{CO}_3$ . Pored navedenih, ispitivan je niz ostalih materijala na bazi hidroksida-sulfata ( $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ), fosfata-sulfata ( $(\text{Na}_x\text{Fe}_y(\text{PO}_4)_{3-z}(\text{SO}_4)_z)$ ), sulfata-oksalata ( $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) i ostalih [39,83,84,86,118,119].

$\text{Na}_3\text{MPO}_4\text{CO}_3$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$  i  $\text{Ni}$ ) su izuzetno stabilna jedinjenja, što nije neobično shodno tome da se mogu naći u prirodi u formi minerala  $\text{Na}_3\text{MnPO}_4\text{CO}_3$  (*eng.* „sidorenkite“) i  $\text{Na}_3\text{FePO}_4\text{CO}_3$  (*eng.* „bonstedtite“) [39]. Uspješno se mogu sintetisati hidrotermalno i mehanohemijski, kako je do sada pokazano. Sposobnost da ova grupa materijala interkalira više od jednog jona natrijuma otkrivena je nedavno uz pomoć teorijskih proračuna iako su materijali poznati još od 2011. godine [39,120,121]. Pored  $\text{Mn}$  i  $\text{Fe}$ , u strukturu ovih materija mogu se naći  $\text{Co}$  i  $\text{Ni}$ . Kao i kod ostalih polianjonskih jedinjenja, radni napon i kod ovih materijala raste sljedećim redom:  $\text{Na}_3\text{FePO}_4\text{CO}_3$  (2.7 V),  $\text{Na}_3\text{MnPO}_4\text{CO}_3$  (3.7 V),  $\text{Na}_3\text{CoPO}_4\text{CO}_3$  (4.0 V) i  $\text{Na}_3\text{NiPO}_4\text{CO}_3$  (4.1 V) [39].  $\text{Na}_3\text{MnPO}_4\text{CO}_3$  ima teorijski kapacitet od 192 mAh g<sup>-1</sup> od čega je moguće da postigne 176.7 mAh g<sup>-1</sup> kada se uz pomoć visoko energetske mljevenja sa 53 težinska % ugljenika poveća njegova elektronska provodljivost [39,122]. Dobre elektrohemijske osobine ima i  $\text{Na}_3\text{FePO}_4\text{CO}_3$  kada se uz pomoć visoko energetske mljevenja pomiješa sa ugljenikom, čime se znatno povećava njegova stabilnost pri većim brzinama punjenja/praznjenja, kao što je pokazala Kosova i saradnici [39,123]. Odlična stabilnost  $\text{Na}_3\text{FePO}_4\text{CO}_3$  materijala nakon cikliranja se ogleda kroz promjenu zapremine od svega 1.7 %. Što se tiče vrijednosti isporučenog kapaciteta kompozita  $\text{Na}_3\text{FePO}_4\text{CO}_3/\text{C}$  najviše 159 mAh g<sup>-1</sup> je dobijeno ali na temperaturi od 60 °C [39,124]. Do sada sintetisani i

ispitani  $\text{Na}_3\text{CoPO}_4\text{CO}_3$  i  $\text{Na}_3\text{NiPO}_4\text{CO}_3$  su isporučili dosta niže vrijednosti kapaciteta, a uz to nisu pokazali ni dobru stabilnost sa cikliranjem, kao ni pri povećanju brzina punjenja/pražnjenja. Autori smatraju da bi njihove performanse mogle da se poboljšaju upotrebom elektrolita u kojima se može snimati u širem intervalu napona [39]. Svakako da ova grupa materijala ima dosta prostora za ispitivanje kada je u pitanju modifikovanje uslova već korišćenih metoda sinteze, upotreba nekih novih metoda, uticaj elektrolita i slično.

**$\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$**  poznat kao orto-difosfat je materijal sa 3D strukturom veoma pogodnom za umetanje/ekstrakciju natrijumovih jona. Teorijski kapacitet ovog materijala koji odgovara umetanju/ekstrakciji 4  $\text{Na}^+$  jona iznosi  $92 \text{ mAh g}^{-1}$ , dok je radni napon oko 3.9 V. Tokom punjenja/pražnjenja pokazuje veoma definisan plato na oko 3.8 V. Nastajanje međufaze ( $\text{Na}_5\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ ), koja pospješuje kinetiku reakcije prilagođavanjem promjene parametara kristalne rešetke je uočeno tokom punjenja. Odlikuje ga veoma dobra stabilnost i kapacitivnost, dok kao i ostala polianjonska jedinjenja pati od loše elektronske provodljivosti. Kako bi se poboljšale performanse prvobitno sintetisanog materijala ( $81.5 \text{ mAh g}^{-1}$  pri punjenju i  $77.1 \text{ mAh g}^{-1}$  pri pražnjenju na C/40), sintetisan je  $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$  sa morfologijom nanošipki koji je pokazao napredak u performansama koji se odnosi na postizanje 80 % kapaciteta na C/20 uz zadržavanje od 95 % nakon 200 ciklusa. Dalji napredak se ogleda u pripremi  $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$  obogaćenim ugljenikom, prethodno dobijenim iz biomase, koji je zadržavao 94 % početnog kapaciteta nakon 800 ciklusa na 20 C. Zatim, elektrohemijским mjerenjem 3 D hibridnih pjena  $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$  materijala, postignute su performanse od 81.4 % nakon 300 ciklusa pri brzini od 0.5 C. Među skorijim rezultatima treba istaći ugljenikom i grafenom modifikovani  $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$  koji je postigao  $74 \text{ mAh g}^{-1}$  pri brzini od 100 C, uz dobru stabilnost do 3 000 ciklusa na 40 C. Korak dalje u razvoju ovog materijala je postignut sa zamjenom dijela V jona sa Al jonima, kada je još 1.8  $\text{Na}^+$  jona učestvovalo u ekstrakciji iz  $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$  po jediničnoj ćeliji, ali samo ako se krajnji napon poveća sa 4.2 na 5.0 V u odnosu na

$\text{Na}^+/\text{Na}$ . Ipak, pojava novog reoks procesa ( $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$  pored  $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$ ) je loše uticala na reverzibilnost [39,83,118,119].

### 1.3.3. Elektroliti u natrijum-jonskim baterijama

Veoma bitna komponenta natrijum-jonskih baterija jeste i elektrolit. U **poglavlju 1.2.5.** je objašnjeno šta predstavlja elektrolit i koje sve osobine mora da posjeduje da bi se koristio u baterijama, stoga će ovo poglavlje ukratko obuhvatiti osobine najčešće korišćenih elektrolita u natrijum-jonskim baterijama. Na samom početku treba istaći da je priroda elektrolita, pored svojstava materijala, ključna za prilagođavanje dodira između elektrode i elektrolita. Paserini i saradnici su nedavno obuhvatili pregled vezan za napredak, status i perspektivu elektrolita za natrijum-jonske baterije, što će biti prikazano u daljem tekstu [125].

#### 1.3.3a Nevodeni organski elektroliti

Zbog veće jonske provodljivosti u odnosu na čvrste elektrolite, nevodeni organski elektroliti su našli mnogo češću primjenu u natrijum-jonskim baterijama. Najčešće su to organski estri ili etri, jonske tečnosti i visoko koncentrovani elektroliti. Od soli koje su našle primjenu u natrijum jonskim baterijama posebno treba izdvojiti natrijum-perhlorat ( $\text{NaClO}_4$ ), a zatim natrijum-heksafluorofosfat ( $\text{NaPF}_6$ ), natrijum-bis(trifluorometansulfonil)imid ( $\text{NaTFSI}$ ) i natrijum-tetrafluoroborat ( $\text{NaBF}_4$ ), dok se kao rastvarači najčešće koriste etilen-karbonat, propilen-karbonat, dimetil-karbonat, dietil-karbonat, etilmetil-karbonat, dimetoksietan i tetrahidrofuran [40,125,126].

Za rastvarače je karakteristično da se najčešće koriste u kombinaciji, dok se jedino PK može naći u nekim sistemima kao jedini rastvarač. Gledajući sa stanovišta interakcije  $\text{Na}^+$  jona sa rastvaračima, jedni od autora tvrde da je za natrijum-jonske baterije najbolja kombinacija EK+PK, dok neki ipak više preferiraju EK+EMK za bolje performanse pri većim brzinama punjenja/pražnjenja a EK+DMK ako se žele dobiti visoke vrijednosti kapaciteta pri manjim brzinama punjenja/pražnjenja. Takođe, od velikog značaja je odabir rastvarača sa stanovišta provodljivosti elektrolita, jer ista so,

poput  $\text{NaClO}_4$  pokazuje najveću provodljivost u EK+DME, a onda redom u EK+DMK, EK+PK, EK+DEK, PK, DME, DMK i DEK. Posebno treba istaći veoma bitnu ulogu rastvarača kada se govori o stabilnom intervalu potencijala, gdje PK, DEK, PK+DEK i EK+DMK imaju prednost u odnosu na sve ostale kombinacije (ne uzimajući u obzir elektrodne materijale). Ako se uzmu u obzir i elektrodni materijali, u radu Paserinija i saradnika kroz tabelarni prikaz se može vidjeti koja kombinacija soli i rastvarača je najčešća za pojedine elektrodne materijale [125]. Na primjer, za tvrde ugljenične materijale (*eng.* hard carbons) najčešće je odabir na  $\text{NaPF}_6$  u EK+PK, kao i EK+PK+DMK. Za konfiguraciju sa sva tri rastvarača primjećen je veći kapacitet usled smanjenja viskoznosti a povećanja jonske provodljivosti ( $10$  u odnosu na  $6 \text{ mS cm}^{-1}$  na sobnoj temperaturi) pri dodatku DMK. Kombinacija ova tri rastvarača se pokazala dobra za  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  materijal, kao i za rad pri niskim i visokim temperaturama u opsegu od  $-15$  do  $75^\circ\text{C}$ . Ispitivanjem ponašanja  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  u  $1 \text{ M NaClO}_4/\text{EK}+\text{PK}$  i  $1 \text{ M NaClO}_4/\text{PK}$ , primjećena je razlika u intervalu napona, koja proizilazi iz povećanja polarizacije metalnog natrijuma (anode) u čistom PK, zbog čega su autori sugerisali da se ispitivanje pojedinih elektrodnih materijala vrši uvijek u ćeliji sa metalnim natrijumom kao anodom. Ipak, neki autori tvrde da ispitivanje uticaja elektrolita na performanse pojedinih elektrodnih materijala (poput  $\text{NaCrO}_2$  u  $\text{NaPF}_6$  i  $\text{NaTFSI}$  u PK i EK+DEK) nije poželjno u prisustvo metalnog natrijuma kao anode. U ovom slučaju je veoma bitno voditi računa o debljini i ujednačenoj površini metalnog natrijuma [125].

Gore je spomenuto da dodatak linearnih karbonata poput DMK, EMK i DEK u smješi PK+EK obično dovodi do poremećaja skladištenja natrijuma usled njihove dekompozicije zbog reakcije sa Na anodom, gdje posebno DMK prolazi kroz ireverzibilnu dekompoziciju formirajući tako rastvorne nusproizvode poput natrijum alkil-karbonata i  $\text{CH}_3^\bullet$  radikala. Kako bi se spriječilo da dođe do dekompozicije elektrolita i formiranja nusproizvoda često se dodaje aditiv fluoroetilen-karbonat (*eng.* FEC), koji formira stabilan pasivan sloj na površini metalnog Na (*eng.* SEI) pri prvom ciklusu, čime se sprečava njegova dalja reakcija sa elektrolitom a omogućava prolazak  $\text{Na}^+$  jona tokom procesa pražnjenja ćelije [40,125]. Treba naglasiti da osobine aditiva su

nešto drugačije u Na- nego u Li-jonskim baterijama zbog same hemije. Iako je dosta materijala postiglo bolje performanse pri korišćenju ovog aditiva (obično 2 ili 5%), postoje i rezultati koji pokazuju suprotno. Primjer su tvrdi ugljenični materijali kod kojih je dodatak aditiva poželjan ako se kao vezivo koristi PVDF, dok je nepoželjan ako se kao vezivo koristi karboksi-metil-celuloza (*eng.* CMC) [125].

Pored navedenih uobičajenih rastvarača, takođe se mogu naći i etil-metan-sulfonat (EMS) i trimetil-fosfat (*eng.* TMP). Zatim, rastvarači na bazi etara, koji su značajnu svrhu pronašli u ćeliji sa grafitom (znajući da je grafit izuzetno slabo aktivan u karbonatnim elektrolitima u natrijum-jonskim baterijama). Tako je ćelija Na/1 M NaCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (natrijum-trifluorometan-sulfonat) u bis(2-metoksietil)-etru/grafit postigla kapacitet oko 100 mAh g<sup>-1</sup> sa kulonskom efikasnošću većom od 99 % i dobrim životnim vijekom. Pokazano je da prirodni grafit kao elektrodni materijal u navedenom elektrolitu pokazuje stabilnost i preko 6 000 ciklusa kao i odličnu stabilnost pri gustinama struje i do 10 A g<sup>-1</sup>. Sa druge strane, ako se u istoj ćeliji stavi Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> kao katodni materijal, ćelija će isporučiti kapacitet od 100 mAh g<sup>-1</sup> (na bazi mase katode) i dati napon od 2 V, ali stabilnost samo do 2 A g<sup>-1</sup> [125].

Jonske tečnosti su soli koje su u istopljenom stanju na sobnoj temperaturi i stoga se mogu koristiti kao elektroliti u baterijama. Ono što ih karakteriše jesu visoka provodljivost i termička stabilnost. Posebno treba izdvojiti odličnu termičku stabilnost, što je velika prednost u odnosu na karbonatne rastvarače. Još 1914. godine je sintetisana prva jonska tečnost, zatim 1951. na bazi hlوروaluminatnog anjona sa najvećom upotrebom u elektrohemiji, a 1990. godine su dobijene prve jonske tečnosti na bazi alkilimidazolijuma, koji je i danas pored pirolidinijuma najčešći organski katjon u ovim tečnostima. Za razliku od katjona koji su organske prirode, anjoni mogu biti i organski i neorganski. Od organskih su to obično bis(trifluorometilsulfonil)imid, dicijanamid, heksafluoro-fosfat (PF<sub>6</sub>), trifluorometil-sulfat i tetrafluoro-borat (BF<sub>4</sub>), dok su kao neorganski najčešći hloridi, bromidi, jodidi, nitrati, acetati i perhlorati. Performanse većine katodnih materijala poput oksida, silikata i pirofosfata su dobre na srednjim i visokim temperaturama dok na sobnoj temperaturi budu niže usled lošije



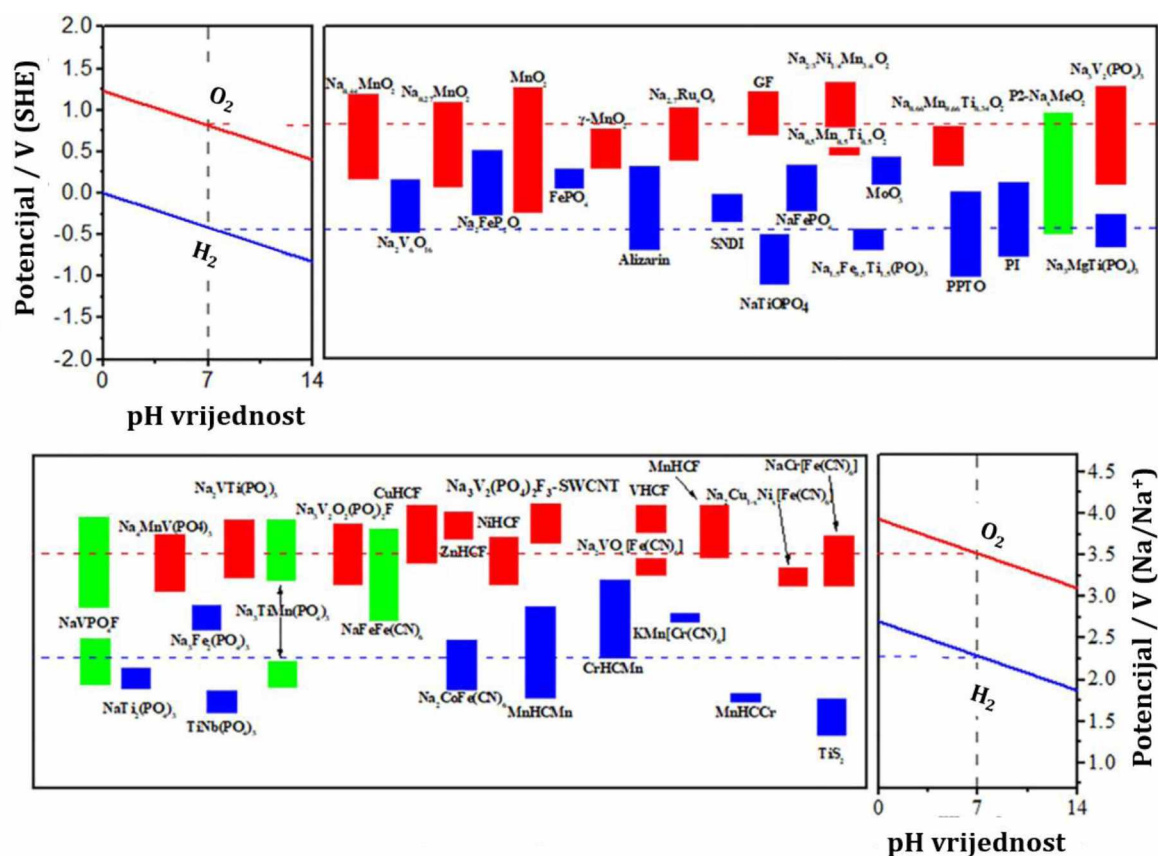
provodljivosti i većeg viskoziteta jonskih tečnosti u odnosu na sisteme sa elektrolitima na bazi karbonata. Način na koji su autori prevazišli ovu prepreku je npr. dodavanje karbonatnih rastvarača u mjeri da se sačuva bezbjednost, odnosno da se organiči zapaljivost elektrolita. Ovo je više primjetno za litijum-jonske baterije ali se smatra da će biti od velikog značaja i za natrijum-jonske baterije [125,126].

### **1.3.3b Vodeni elektroliti**

Prednosti vodenih u odnosu na organske elektrolite su već navedeni u poglavlju 1.2.5.b kao što je navedeno i glavno ograničenje koje se prije svega odnosi na selektivnost elektrodnih materijala koji su stabilni u vodenom elektrolitu. Kao najčešće korišćeni vodeni elektroliti mogu se navesti natrijum-sulfat, natrijum-nitrat, natrijum-hidroksid, natrijum-perhlorat i natrijum-acetat. Na **slici 1.7.** je prikazan elektrohemijski prozor stabilnosti vodenog elektrolita sa redoks potencijalima elektrodnih materijala u vodenim natrijum-jonskim baterijama.

Prvi ispitivani katodni materijali su bili na bazi Mn, počev od različitih struktura mangan(IV)-oksida ( $\delta$  i  $\gamma$ ) pa do novijeg  $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$  sa veoma stabilnom tunelskom strukturom. Sa druge strane, prelazni metali kao što su Ni i Cu su obično sintetisani kao  $\text{NiHCF}$  i  $\text{CuHCF}$  (jedinjenja na bazi heksacijano-ferata, *eng.* Prussian blue materials) a ispitivanja su obično vršena u  $\text{NaNO}_3$ . Kombinacijom ovih metala u različitim odnosima, kao i dopiranjem sa vanadijumom ili gvožđem, nastaje veliki broj materijala poput  $\text{Na}_2\text{NiFe}(\text{CN})_6$ ,  $\text{Na}_2\text{CuFe}(\text{CN})_6$ ,  $\text{Na}_{1.33}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.82}$  i  $\text{Na}_2\text{VO}_x[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , takođe ispitivanih za primjenu u vodenim natrijum-jonskim baterijama. Zatim,  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  kao anoda je ispitivan u sistemima sa raznim katodama, gdje je sa  $\text{Na}_2\text{NiFe}(\text{CN})_6$  katodom u vodenom rastvoru  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  dobijena specifična gustina energije od  $42.5 \text{ Wh kg}^{-1}$ . Zatim, sistem  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4/\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$  je pokazao veoma visoku stabilnost i preko 1000 ciklusa, sa takođe izuzetno visokom vrijednošću gustine energije. Za isti sistem samo u  $\text{NaClO}_4$  detaljno je ispitan uticaj koncentracije elektrolita, gdje je pokazano da su performanse bolje kako koncentracija raste od 1 do  $5 \text{ mol dm}^{-3}$ . Koncentracije vodenih elektrolita se obično kreću od 1 do  $6 \text{ mol dm}^{-3}$  dok se

koncentracije iznad  $9 \text{ mol dm}^{-3}$  smatraju posebnim tipom elektrolita nazvanim „Voda u soli“ elektroliti. Tipičan predstavnik ovih elektrolita jeste natrijum-trifluorometan-sulfonat ( $\text{NaCF}_3\text{SO}_3$ ) koji je stabilan do 2.5 V. Takođe, natrijum-bis(trifluorometansulfonil)imid (NaTFSI) je druga najčešće korišćena so u ove svrhe. Najveća prednost ovih visoko koncentrovanih elektrolita jeste da je aktivnost vode izuzetno potisnuta dok je njihov glavni nedostatak visoka cijena navedenih soli [74,125,127–129].



**Slika 1.7.** Elektrohemijski prozor stabilnosti vodenog elektrolita za vodene natrijum-jonske baterije (katodni materijali – crveni, anodni materijali – plavi, bifunkcionalni materijali – zeleni). Reprodukovano i prilagođeno iz [127].

#### 1.3.4. Polianjonski katodni materijali u vodenim natrijum-jonskim baterijama

$\text{NaFePO}_4$  je ispitivan i za vodene natrijum-jonske baterije gdje je isporučio 110 i 87 mAh  $\text{g}^{-1}$  na C/5 i 1 C. Zadržavanje ovih vrijednosti kapaciteta je dosta poboljšano

podešavanjem intervala napona. Čelija u sastavu  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaOH}$  uz podešavanje pH na 12/ $\text{NaFePO}_4$  je dostigla napon od 0.6 V i  $70 \text{ mAh g}^{-1}$  sa zadržavanjem od 76 % nakon 20 ciklusa [130]. Zatim, olivin  $\text{NaFePO}_4/\text{C}$ , dobijen elektrohemijском izmjenom od  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ , je isporučio kapacitet od  $118 \text{ mAh g}^{-1}$  na  $10 \text{ mV s}^{-1}$ , sa boljim zadržavanjem kapaciteta pri većim brzinama nego u organskom elektrolitu, usled slabijeg vezivanja između  $\text{Na}^+ \cdot \text{PO}_4^{3-}$  u  $\text{NaFePO}_4$ , što je dalje odgovorno za bržu kinetiku u vodenom elektrolitu [131]. Obično elektrohemijском i/ili hemijском izmjenom ne dolazi do potpune zamjene  $\text{LiFePO}_4$  u  $\text{NaFePO}_4$ , već nastaje i  $\text{FePO}_4$  koji dovodi do smanjenja kapaciteta tokom cikliranja, u novije vrijeme je sintetisan  $\text{NaFePO}_4$  nisko-temperaturnom jonotermalnom metodom i ispitivan u 5 M  $\text{NaNO}_3$ . Čelija  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/5 \text{ M NaNO}_3/\text{NaFePO}_4$  je postigla odlične elektrohemijske performanse, sa kapacitetom pražnjenja od oko  $96 \text{ mAh g}^{-1}$  na C/5 i  $76 \text{ mAh g}^{-1}$  nakon 50 ciklisa [132].

$\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/\text{C}$  daje kapacitet od  $58 \text{ mAh g}^{-1}$  u intervalu napona od 0.2 do 0.7 V, sa zadržavanjem kapaciteta od 86 % nakon 300 ciklusa na 1 C, sa veoma malom razlikom u vrijednosti kapaciteta nakon povećanja brzine sa 1 C na 5 C [133]. Sistem  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3//\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  je ispitivan u 2 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 4 M  $\text{NaClO}_4$  i 4 M  $\text{NaNO}_3$ , gdje su sa prva dva elektrolita dobijene performanse bolje nego u organskim elektrolitima, dok sa  $\text{NaNO}_3$  je dobijen veliki ireverzibilni kapacitet usled sporedne korozivne reakcije [134].

$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  kao tipičan predstavnik jedne grupe polanjonskih katodnih materijala sa veoma povoljnom tunelskom strukturom za smještaj jona natrijuma, je svakako ispitan sa stanovišta primjene u vodenim natrijum-jonskim baterijama. Ipak, ne tako visoka vrijednost specifičnog kapaciteta je dobijena ( $50 \text{ mAh g}^{-1}$  na 8,5 C), sa ravnim platoom pražnjenja od 0.4 V u odnosu na ZKE. Ipak, njegova aktivnost je ostavila prostora za dalja istraživanja. Tako su autori konstruisali ćeliju  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  sa radnim naponom od 1.2 V i specifičnim kapacitetom koji prevazilazi do tada dobijene vrijednosti. Zatim, zamjena jednog dijela vanadijuma sa jonima Ti, dobijen je materijal kojie se može koristiti i kao katoda i kao anoda u ovim sistemima. Tako pripremljena simetrična ćelija od  $\text{Na}_2\text{VTi}(\text{PO}_4)_3$  elektroda je pokazala dobro definisan plato napona na 1.2 V sa kapacitetom punjenja od  $62 \text{ mAh g}^{-1}$  na 1 C i uz to

veoma dobru stabilnost od 70 % nakon 1000 ciklusa na 10 C [129]. Nedavno je ćelija sa katodom  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  u kombinaciji sa ugljeničnim nanotubama i anodom  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  u visoko koncentrovanom elektrolitu (17 M  $\text{NaClO}_4$ ) pokazala stabilan radni napon od 2 V [127].

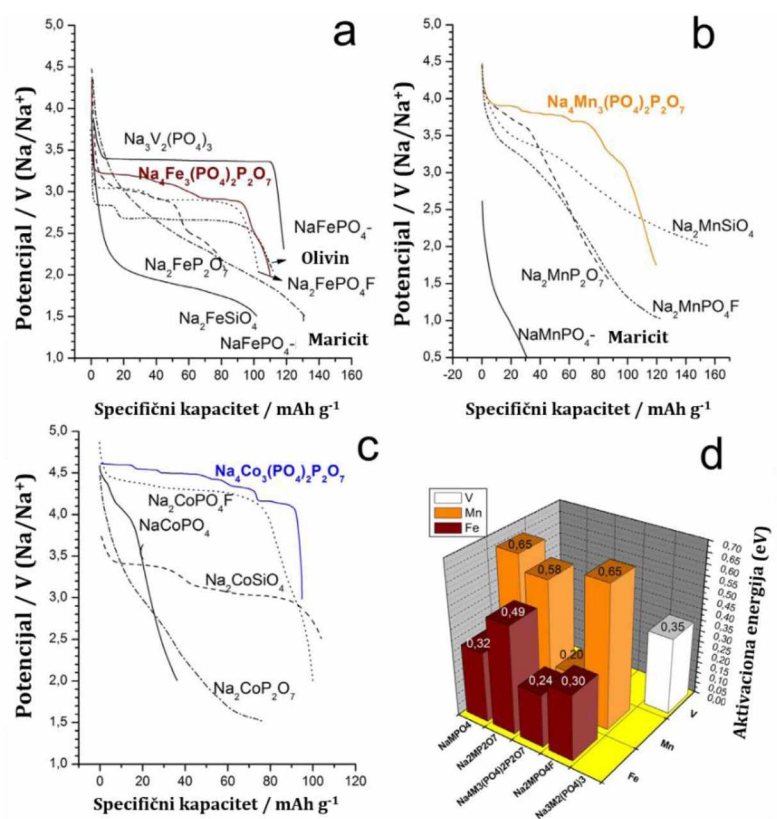
$\text{Na}_3\text{MPO}_4\text{CO}_3$  (gdje M može biti Mn, Fe, Co i Ni) predstavlja opštu formulu posebne grupe miješanih polianjonskih jedinjenja, takođe obuhvaćenih za ispitivanja u vodenim natrijum-jonskim baterijama. Ćelija konstruisana od katode  $\text{Na}_3\text{MnPO}_4\text{CO}_3$  i anode  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  u 5 M  $\text{NaNO}_3$  pokazuje dva platoa pražnjenja na 0.77 i 0.47 V u odnosu na ZKE, sa reverzibilnim kapacitetom od 77 mAh  $\text{g}^{-1}$ . Ispitivanja su vršena i u visoko koncentrovanom  $\text{NaClO}_4$  (17 M) gdje je  $\text{Na}_3\text{MnPO}_4\text{CO}_3$  isporučio kapacitet od 134 mAh  $\text{g}^{-1}$ , čija je vrijednost nakon 30 ciklusa iznosila svega 74 mAh  $\text{g}^{-1}$ . Zatim,  $\text{Na}_3\text{FePO}_4\text{CO}_3$  katoda koja u istom elektrolitu daje kapacitet od 105 mAh  $\text{g}^{-1}$  sa zadržavanjem 65.6 % nakon 30 ciklusa.  $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4(\text{PO}_4)/\text{C}$  sa morfologijom nanošipki je novi tip katodnih materijala takođe ispitan u vodenim elektrolitima, koji pokazuje dva redoks platoa na krivim punjenja/pražnjenja i to na 0.961 V i 0.944 V u odnosu na ZKE, sa kapacitetom od 51.2 mAh  $\text{g}^{-1}$  na 80 mA  $\text{g}^{-1}$  [39,119].

#### 1.4. $\text{Na}_4\text{M}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$

Miješani fosfati/pirofosfati, opšte formule  $\text{Na}_4\text{M}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  su veoma privukli pažnju kao nova grupa katodnih materijala za primjenu u natrijum-jonskim baterijama, usled niske barijere za difuziju jona natrijuma i prednosti u odnosu na individualne fosfate i pirofosfate. U daljem tekstu će biti sumirana retrospektiva postupaka sinteze ovih materijala, kinetike i mehanizma reakcija sodijacije/desodijacije što je detaljno obuhvaćeno i objašnjeno u radu [40].

Kada se govori o prednostima prvo se misli na veći radni napon (**Slika 1.8a-c**) što se objašnjava slabijom jačinom kovalentne veze između metala i kiseonika kod jedinjenja sa više polianjonskih grupa, jer se uvođenjem više grupa u jednu strukturu smanjuje i rastojanje između vezujućih i antivezujućih orbitala i uprkos istoj prirodi

metala i polianjonske grupe, ovi materijali imaju nešto veći napon [135]. S druge strane, velika prednost jeste i manja promjena zapremine tokom cikliranja ( $\approx 4\%$ ) [41] u odnosu na fosfate ( $\approx 17\%$ ) [136] i svega za 2 % veću od pirofosfata [95]. Svakako treba spomenuti da su ovi materijali za razliku od pirofosfata mnogo stabilniji na promjene tokom kontakta sa vazduhom, znajući da se pirofosfati veoma brzo razgrađuju u neka nova jedinjenja [137].

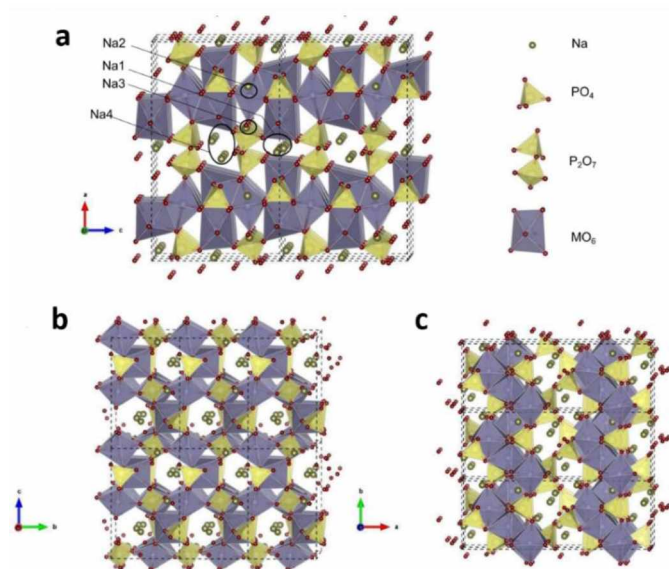


**Slika 1.8.** Krive pražnjenja na C/10 za različite polianjonske strukture na bazi a) Fe, b) Mn, c) Co i d) izračunate aktivacione barijere migracije Na<sup>+</sup> u različitim polianjonskim jedinjenjima na bazi Fe i Mn. Reprodukivano i prilagođeno iz [40].

Kao nedostatak ovih materijala prvo se navodi velika molekulska masa. Ipak, njihovi trodimenzionalni kanali (3D) mogu da omoguće dovoljno brzu difuziju jona Na, dok kod individualnih fosfata i pirofosfata jedan jon Na učestvuje u elektrohemijskoj reakciji prolazeći kroz jedno- i dvodimenzionalne kanale [136,138], ili pak i duž tri

glavne ose kod individualnih pirofosfata [139]. Kada se posmatraju vrijednosti difuzione barijere ona je ipak manja za ovu grupu materijala (od 0.2 do 0.24 eV) [140] u odnosu na ostala polianjonska jedinjenja (od 0.49 do 0.58 eV za pirofosfate na bazi Fe [96] i Mn [139], od 0.32 do 0.65 eV za fosfate na bazi Fe i Mn [141], 0.36 eV za fluorofosfate na bazi Fe [142] i 0.35 eV za natrijum-vanadijum-fosfate [143]) (**Slika 1.8d**) usled većeg difuzionog koeficijenta (teorijski izračunata vrijednost je oko  $6.1 \times 10^{-11}$  ili  $3.1 \times 10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$  [140], a eksperimentalno u opsegu od  $10^{-9}$  do  $10^{-11} \text{ S cm}^{-1}$  [144]) u odnosu na ostale polianjonske strukture ( $10^{-15} \text{ S cm}^{-1}$  za fosfate na bazi Fe [131],  $10^{-12}$  do  $10^{-13} \text{ S cm}^{-1}$  za fluorofosfate na bazi Fe [145],  $2.79 \times 10^{-13} \text{ S cm}^{-1}$  za pirofosfate na bazi Fe [138] i  $6 \times 10^{-13}$  do  $2 \times 10^{-15} \text{ S cm}^{-1}$  za natrijum-vanadijum-fosfate [146]).

#### 1.4.1. $\text{Na}_4\text{M}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ – veza između strukturnih i elektrohemijskih osobina



**Slika 1.9.** Kristalna struktura  $\text{Na}_4\text{M}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  duž a) b-ose, b) a-ose i c) c-ose. Reprodukovana i prilagođena iz [40,147].

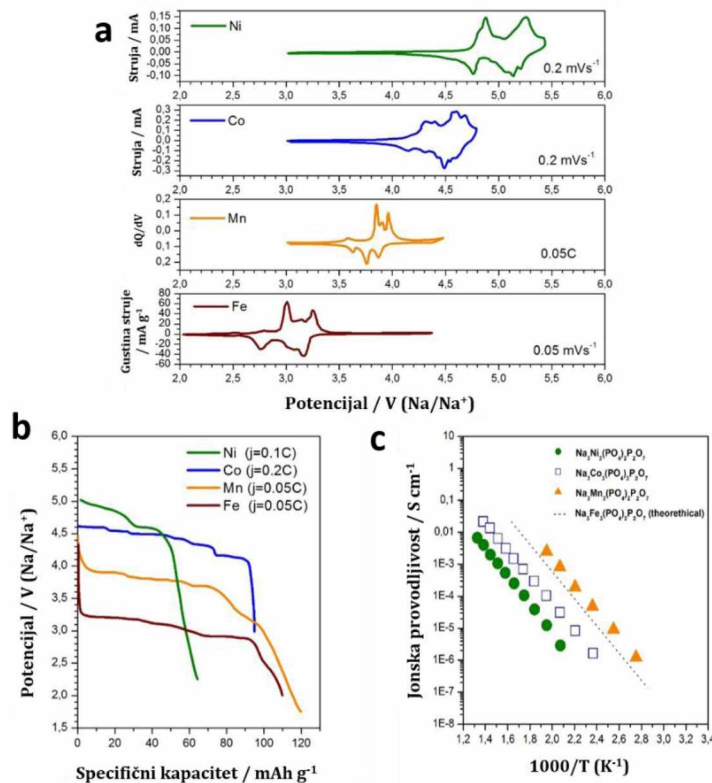
Još 1996. godine je grupa materijala opšte formule  $\text{Na}_4\text{M}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}$  i  $\text{Ni}$ ) sintetisana i ispitana u cilju saznanja o strukturnim osobinama od strane Sanza i saradnika [147,148] a tek 2012. godine ispitana sa stanovišta elektrohemijskih osobina za primjenu u natrijum-jonskim baterijama [41,149].

Dobijeni podaci ukazuju na izostrukturnost i ortorombičnu prostornu grupu (Pn2<sub>1</sub>a) sa sličnim parametrima rešetke i blagim povećanjem zapremine od Ni, preko Co i Fe, do Mn. Struktura ovih materijala se sastoji od naizmjeničnih dvostrukih slojeva {M<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>13</sub>}<sub>n</sub> izgrađenih od MO<sub>6</sub> oktaedara i PO<sub>4</sub> tetraedara (paralelno ravni b-c). {M<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>13</sub>}<sub>n</sub> slojevi su međusobno povezani duž a pravca sa pirofosfatnim grupama time formirajući mrežu tunela duž tri glavne kristalografske ose [100], [010] i [001]. Prelazni metal je smješten u tri simetrično prepoznatljiva mjesta u oktaedarskoj koordinaciji, a joni natrijuma u četiri kristalografska mjesta označena sa Na(1), Na(2), Na(3) i Na(4), koji su povezani kanalima (a, b i c) duž sve tri ose (**Slika 1.9**). U radu [40] se može naći tabelarni prikaz vrijednosti jediničnih parametara ćelije za svaki tip ovog materijala.

U gore spomenutim kanalima se upravo dešava difuzija jona Na, gdje je za Fe izračunata vrijednost koeficijenta difuzije ( $D_{Na^+}$ )  $10^{-10}$  [41] a za Mn  $10^{-11}$  cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> [140]. Na **slici 1.10a** su prikazane tipične voltametrijske krive za Na<sub>4</sub>M<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> gdje je M = Ni, Co i Fe i dQ/dV za Na<sub>4</sub>Mn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> dok su na **slici 1.10b** prikazane tipične elektrohemijske krive pražnjenja za Na<sub>4</sub>M<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> gdje je M = Ni, Co, Mn i Fe [40]. Jonske provodljivosti ove grupe materijala se razlikuju i njihove vrijednosti na 330 °C iznose  $10^{-7}$ ,  $10^{-6}$  i  $10^{-5}$  S cm<sup>-1</sup> za Na<sub>4</sub>M<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> gdje je M = Ni, Co i Mn, redom (**Slika 1.10c**) [148]. Ovako povećanje provodljivosti se može pripisati olakšanom prenosu jona Na u a-smjeru i kroz slojeve {M<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>13</sub>}<sub>n</sub>, shodno tome da se difuzija dominantno odigrava upravo između slojeva u b-c ravni. Ovo nastaje kao rezultat proširenja kanala koji idu duž ove ose [148]. Za razliku od izračunatih vrijednosti jonske provodljivosti za gore navedene materijale, za Na<sub>4</sub>Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> postoje samo teorijski predložene vrijednosti prikazane takođe na **slici 1.10c** [140].

Vrijednosti teorijskog specifičnog kapaciteta nijesu iste za svaki materijal iz ove grupe što zavisi od mogućnosti da se ekstrahuju sva četiri jona Na. Teorijskim proračunima je pokazano da samo u slučaju Na<sub>4</sub>Co<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> dolazi do zamjene sva četiri jona Na, gdje je desodijacija posljednjeg jona praćena prenosom elektrona iz subrešetke kiseonika, a ne oksidacijom Co<sup>3+</sup> u Co<sup>4+</sup>, što rezultuje teorijskim specifičnim

kapacitetom od 170 mAh g<sup>-1</sup> [40,150]. Ipak, ekstrakcija četvrtog jona dovodi do velikih promjena zapremine i odigrava se samo na veoma visokom potencijalu na oko 4.9 V, gdje već kreće pitanje o stabilnosti elektrolita. Svakako da dolazi i do strukturnih promjena koje se odražavaju kroz sužavanje kanala nakon desodijacije posljednjeg jona. Suprotno, kod Na<sub>4</sub>Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> strukture, do sada nije identifikovan proces pri kojem dolazi do razmjene sva četiri jona Na, što bi bilo praćeno oksidacijom Fe<sup>2+</sup> u Fe<sup>3+</sup>, već je primjećeno da se tuneli sužavaju nakon ekstrakcije i trećeg jona Na, čime se sprečava dalja ekstrakcija posljednjeg jona Na, pa je teorijski specifični kapacitet kod ovog materijala 129 mAh g<sup>-1</sup>. Ovaj posljednji jon Na se ponaša kao „stub“ u strukturi i njegova ekstrakcija bi sigurno dovela do velikih strukturnih promjena [40,149].



**Slika 1.10.** a) Voltametrijske krive za Na<sub>4</sub>M<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> gdje je M = Ni, Co i Fe i dQ/dV za Na<sub>4</sub>Mn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, b) elektrohemijske krive pražnjenja za Na<sub>4</sub>M<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> gdje je M = Ni, Co, Mn i Fe i c) jonske provodljivosti za Na<sub>4</sub>M<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> gdje je M = Ni, Co, Mn i Fe. Reprodukivano i prilagođeno iz [40].



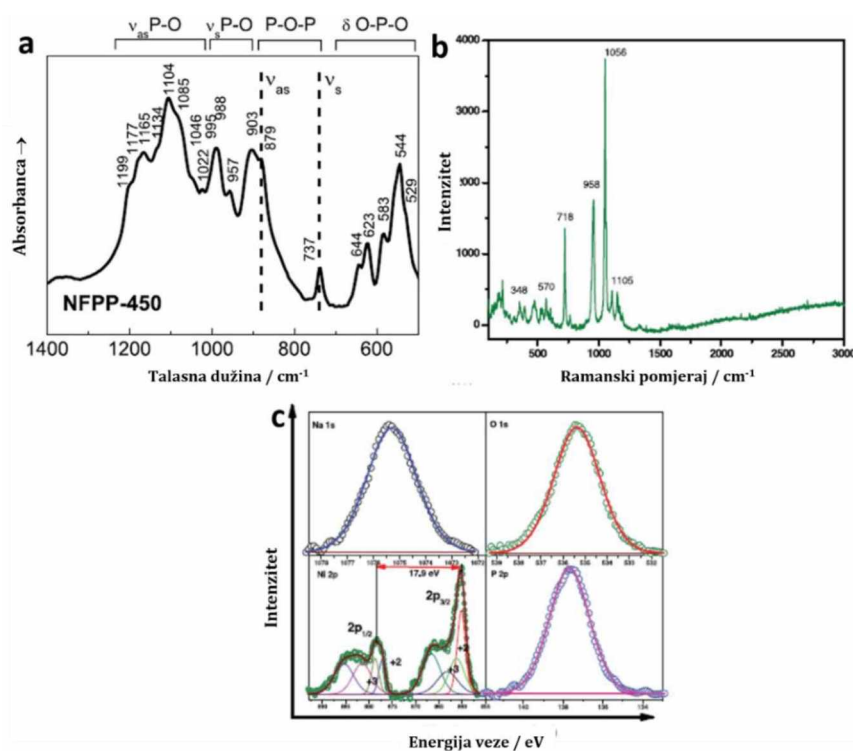
#### 1.4.2. $\text{Na}_4\text{M}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ – strukturna karakterizacija

Najčešće korišćene metode za strukturnu karakterizaciju ove grupe materijala su infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (*eng.* FTIR), ramanska spektroskopija i rendgenska fotoelektronska spektroskopija (*eng.* XPS).

Vibracioni spektri  $\text{Na}_4\text{M}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  materijala nijesu jednostavni za preciznu interpretaciju shodno tome da se pojedine trake preklapaju, ali je u cilju jednostavnije interpretacije moguće posmatrati sljedeće spektralne regije i to:  $1200\text{--}900\text{ cm}^{-1}$  što uključuje asimetrične istežuće vibracije P-O u  $\text{PO}_3^{3-}$  i  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $990\text{--}900\text{ cm}^{-1}$  simetrične istežuće vibracije P-O u  $\text{PO}_3^{3-}$  i  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $680\text{--}500\text{ cm}^{-1}$  savijajuće O-P-O vibracije. Vibracije  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  ( $\text{O}_3\text{P-O-PO}_3$ ) grupe su ustvari skup vibracija  $\text{PO}_3^{3-}$  grupe i P-O-P mostova. Dvije zasebne vibracije u regiji od  $900\text{--}700\text{ cm}^{-1}$  pripadaju simetričnim i asimetričnim P-O-P vibracijama u  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  grupi. Prema Kosovi, ove dvije trake su smještene na  $737\text{ cm}^{-1}$  (simetrična,  $\nu_s$ ) i  $879\text{ cm}^{-1}$  (asimetrična,  $\nu_{as}$ ) (**Slika 1.11a**) [42]. Međutim, postoje podaci u literaturi koji ukazuju na odstupanja u vezi sa dodjeljivanjem ovih traka, pa su tako njihovi položaji definisani na  $721$  i  $710\text{ cm}^{-1}$  [144,151] (simetrične,  $\nu_s$ ) i  $956$  i  $905\text{ cm}^{-1}$  [144,151] (asimetrične,  $\nu_{as}$ ). Takođe, Zang i saradnici navode da vibracije u regiji  $700\text{--}975\text{ cm}^{-1}$  pripadaju P-O-P vibracijama u  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  [152] grupi, a isto tako trake pozicionirane na  $886$  i  $977\text{ cm}^{-1}$  se pripisuju takođe simetričnim i asimetričnim P-O-P vibracijama [153]. Kao glavni razlog za ova odstupanja može se navesti uticaj primjesa koje nastaju tokom sinteze ovih materijala. Detaljnije je obuhvaćeno u rezultatima i diskusiji, **poglavlje 4**. Treba naglasiti da se navedeni podaci odnose samo na  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  jer infracrveni spektri nijesu interpretirani za analoge ovog materijala na bazi Co, Ni i Mn do sada [40].

Još dvije spektroskopske metode su korišćenje za karakterizaciju površine materijala. Tako je ramanski spektar za kompozit  $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  i ugljenika pokazao karakteristične trake za miješane fosfate, pozicionirane na  $1105$  i  $1056\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{PO}_4$ ),  $958$  i  $718\text{ cm}^{-1}$  (P-O-P),  $570$  i  $348\text{ cm}^{-1}$  (deformacija  $\text{PO}_4$  i P-O-P) (**Slika 1.11b**) [154]. Sa druge strane, za kompozit  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  i ugljenika su primjećene trake na potpuno

različitim pozicijama, poput  $218.7$  i  $288\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{PO}_4$ ) i  $402.1\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{FeO}_6$  oktaedar) [155], kao i na  $451$ ,  $709$  i  $1040\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{FeO}_4$ ,  $\text{PO}_4$  i  $\text{P}_2\text{O}_7$ , redom) [144]. Kao objašnjenje ovakvih razlika može se navesti ne samo kvalitet ugljeničnog sloja, već i hemijski sastav pripremljenog uzorka, preciznije prisustvo više različitih faza u jednom uzorku [40]. Takođe, treba naglasiti da je ramanskom spektroskopijom najčešće analiziran ugljenik kao najintenzivnija karakteristika u spektru, pa se u pojedinim spektrima glavna faza ne može ni prepoznati, zbog njene pokrivenosti površinskim slojem ugljenika [151,156,157].



**Slika 1.11.** a) Infracrveni spektar  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ , b) Ramanski i c) Fotoelektronski spektar  $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  materijala. Reprodotkovano i prilagođeno iz [40].

Dalje je fotoelektronskom spektroskopijom za miješano polianjonsko jedinjenje na bazi nikla pokazano da se Ni 2p javlja kao dublet od Ni  $2p_{3/2}$  na ( $\approx 878.1\text{ eV}$ ) i Ni  $2p_{1/2}$  ( $\approx 860.2\text{ eV}$ ), uključujući takođe energetske maksimume na  $\approx 866.3$  i  $883.3\text{ eV}$ . Svaki maksimum je podijeljen u druga dva što odgovara  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{3+}$  stanjima (**Slika 1.11c**) [154]. Takođe, da je gvožđe u dvovalentnom stanju ukazuje cijepanje Fe 2p na dva

glavna maksimuma, pri energijama vezivanja od  $\approx 711$  eV za Fe 2p<sub>3/2</sub> i  $\approx 725$  eV za Fe 2p<sub>1/2</sub> [144].

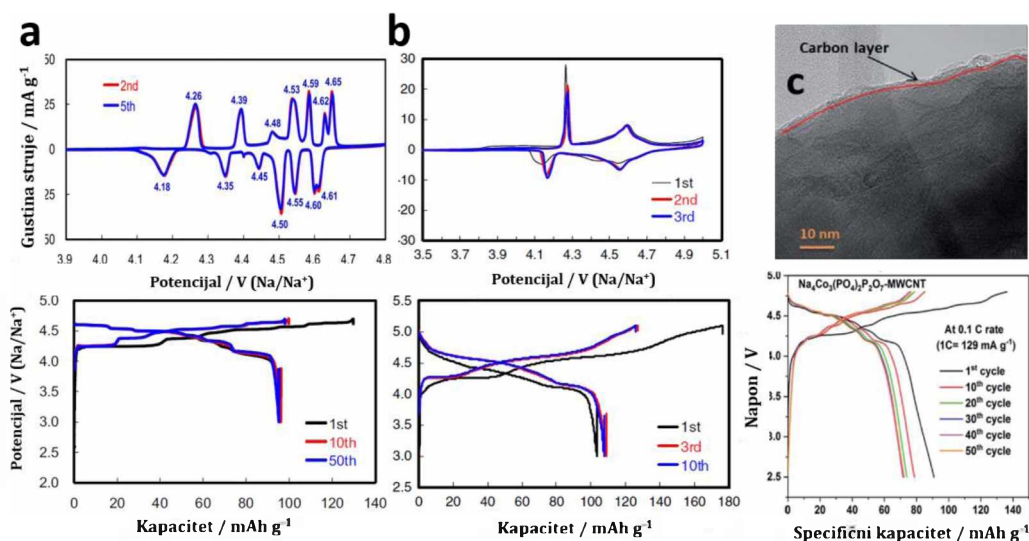
#### **1.4.3. Na<sub>4</sub>M<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> – elektrohemijaska karakterizacija**

Uporedni prikaz osobina ove grupe materijala je obuhvaćen kroz veliki broj preglednih radova, koji govore na temu uopšte katodnih materijala za natrijum-jonske baterije ili samo za grupu polianjonskih katodnih materijala. Ipak, zbog velikog broja polianjonskih struktura, glavne osobine ove grupe materijala su u tim pregledima kratko opisani, dok je napredak svakog materijala iz ove grupe, počevši od metoda sinteze, mehanizma sodijacije/desodijacije, pa do elektrohemijskog ponašanja u organskim i vodenim elektrolitima, sa svim prednostima i nedostacima, prikazan u nedavno objavljenom radu [40].

##### ***1.4.3a Na<sub>4</sub>Co<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> kao katodni materijal u natrijum-jonskim baterijama***

Prva korišćena metoda sinteze za dobijanje ovog materijala je metoda sagorijevanja gela, gdje su prekursori kobalt(II)-acetat, natrijum-pirofosfat, amonijum-dihidrogen-fosfat i glikolna kiselina. Nakon žarenja na 700 °C, dobijen je polikristal Na<sub>4</sub>Co<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (u daljem tekstu označen kao NCPP) sastavljen od submikronskih primarnih čestica, sa reverzibilnim kapacitetom od 95 mAh g<sup>-1</sup> na 0.2 C (vodeći računa da je njegov teorijski specifični kapacitet 170 mAh g<sup>-1</sup>) i sa srednjim naponom od 4.5 V (u odnosu na Na<sup>+</sup>/Na) u organskom elektrolitu (NaPF<sub>6</sub>/EK+PK). Autori smatraju da je pun kapacitet nedostižan zbog aktivnosti redoks para Co<sup>3+</sup>/Co<sup>4+</sup> na potencijalima većim od 4.8 V, dok se kao dobre osobine ovako dobijenog materijala još nadove dobra stabilnost nakon 100 ciklusa, kao i dobro podnošenje većih brzina punjenja/praznjenja, sa postizanjem 80 mAh g<sup>-1</sup> na 25 C [158]. Čelija C/NaPF<sub>6</sub> u EK+PK/Na<sub>4</sub>Co<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> je imala napon od 4 V i kapacitet od 90 mAh g<sup>-1</sup>, sa zadržavanjem 93 % nakon 50 i 83 % nakon 100 ciklusa. Koristeći istu metodu sinteze, pripremljen je materijal Na<sub>4</sub>Co<sub>2.4</sub>Mn<sub>0.3</sub>Ni<sub>0.3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (u tragovima NaCoPO<sub>4</sub>), dajući kapacitet od 106 mAh g<sup>-1</sup> na 2 C i 103 mAh g<sup>-1</sup> na 5 C, uz zadržavanje 93 i 88 % ali nakon svega 10 ciklusa. Za

razliku od pojave više redoks pikova/platoa kod NCPP (**Slika 1.12a**), kod materijala  $\text{Na}_4\text{Co}_{2.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Ni}_{0.3}(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  mogu se uočiti samo dva redoks para na 4.2 V i 4.6 V kao posljedica miješanja potencijala istovremenih redoks procesa sva tri prelazna metala (**Slika 1.12b**) [40]. Isti autori su dalje sintetisali  $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  sa ciljem ispitivanja za primjenu u litijum-jonskim baterijala, uz prethodnu oksidaciju na visokom potencijalu, što je objašnjeno u **poglavlju 1.2.4**. [45]. Takođe, u saradnji sa drugim autorima su teorijskim proračunima simulirali svaki korak procesa desodijacije ovog materijala, kako bi se bolje shvatilo ponašanje ovog materijala tokom ekstrakcije i umetanja jona Na [45,150,158]. Pokazali su da posljednji atom Na napušta strukturu tek na potencijalu od 4.93 V što zahtijeva oksidaciju 2p orbitala kiseonika u  $\text{P}_2\text{O}_7$  poliedru, a ne oksidaciju  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ . Međutim, drugi autori tvrde da su eksperimentalno došli do podataka da sva 4 jona Na mogu napustiti strukturu materijala tokom redoks procesa u intervalu potencijala od 4.0 do 4.7 V, čemu svjedoče višestruki redoks procesi (više od tri) [159].



**Slika 1.12.** a) Ciklovoltametrijske i galvanostatske krive NCPP na  $0.01 \text{ mV s}^{-1}$  i  $0.2 \text{ C}$ ; b) ciklovoltametrijske i galvanostatske krive  $\text{Na}_4\text{Co}_{2.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Ni}_{0.3}(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  u  $\text{NaPF}_6/\text{EK}+\text{DEK}$  na  $0.01 \text{ mV s}^{-1}$  i  $0.2 \text{ C}$  i c) TEM NCPP-MWCNT materijala i njegove galvanostatske krive u  $\text{NaPF}_6/\text{EK}+\text{DMK}$  na  $0.1 \text{ C}$  i sobnoj temperaturi. Reprodukovano i prilagođeno iz [40].

Koristeći isti metod sinteze kao u prethodnim radovima, uz manje modifikacije, Kumar i saradnici [160] su pripremili kompozit ovog materijala sa ugljeničnim nanocijevima, žaren na 650 °C, sa veličinom čestica od 200 nm, i sadržajem ugljenika od 16 %. Ispitivanja su vršena u dva elektrolita, gdje je odmah uočeno različito ponašanje materijala usled razlike u intervalu stabilnog napona ovih elektrolita (1.0-6.0 V za  $\text{NaPF}_6/\text{EK}+\text{DMK}$  i 1.0-4.8 V za  $\text{NaClO}_4/\text{PK}+5\%\text{FEK}$ ). Početni kapacitet pražnjenja u prvom elektrolitu je nešto veći i iznosi oko 92 mAh g<sup>-1</sup> na 1 C (1 C = 129 mAh g<sup>-1</sup>), uz zadržavanje 90 % vrijednosti nakon 50 ciklusa (**Slika 1.12c**). Nakon povišenja temperature na 55 °C izmjeren je sličan kapacitet ali uz manju kulonsku efikasnost usled ubrzane kinetike. Čelija  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{NaPF}_6/\text{EK}+\text{DMK}/\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  (gdje su oba materijala dopirana ugljeničnim nanotubama) je postigla kapacitet od 75 mAh g<sup>-1</sup> na 0.2 C uz zadržavanje 50 mAh g<sup>-1</sup> nakon 40 ciklusa, ali uz malu kulonsku efikasnost od 85 %. Međutim, može se primjetiti da su ove vrijednosti niže nego kod ćelije konstruisane od čiste NCPP katode [40].

Sprej pirolizom je sintetisan Al-dopiran  $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{CNT}$  ( $\text{Al}_{0.15}\text{-NCP}$ ) koji je pokazao bolju i kapacitivnost i stabilnost, usled veće jonske provodljivosti, bržeg transfera naelektrisanja i veće strukturne stabilnosti [161].  $\text{Al}_{0.15}\text{-NCP}$  mikrosfere, veličine 0.5-3 μm, su postigle kapacitet pražnjenja od 99.5 i 73.4 mAh g<sup>-1</sup> na 0.5 i 50 C, pri snimanju u  $\text{NaPF}_6/\text{EK}+\text{DEK}+\text{FEK}$ , respektivno. Za razliku od NCPP materijala bez Al koji je postigao 91.1 % nakon 800 ciklusa na 5 C,  $\text{Al}_{0.15}\text{-NCP}$  je pokazao izuzetno visoku stabilnost od 98.4 %. Posebno, treba istaći zadržavanje kapaciteta od 82.7 % nakon čak 8 000 ciklusa pri veoma visokoj brzini od 30 C. Čelija  $\text{C}/\text{NaPF}_6/\text{EK}+\text{DEK}+\text{FEK}/\text{Al}_{0.15}\text{-NCP}$  je postigla izuzetno dobre performanse na visokim brzinama (70.6 mAh g<sup>-1</sup> na 30 C) i odličnu stabilnost sa cikliranjem (95 % nakon 200 ciklusa na 1 C) [40].

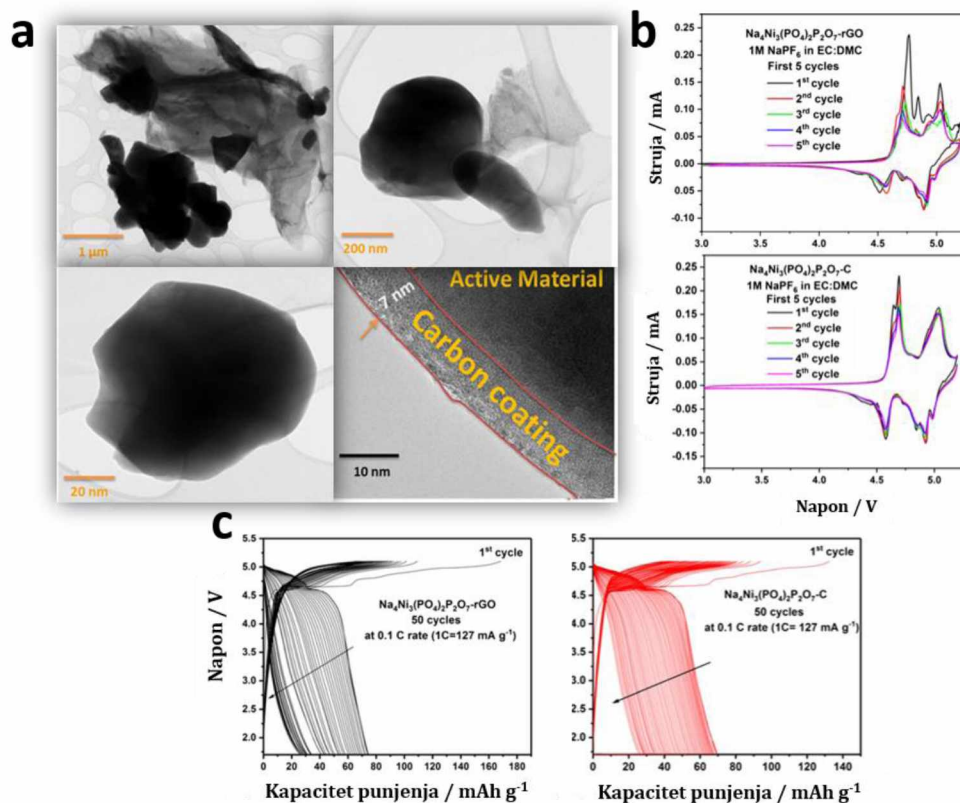
Jasno je da za ovaj materijal ima dosta prostora za dalja istraživanja, ali bi se pri tome moralo uzeti u obzir koja vrijednost teorijskog kapaciteta da se koristi za 1 C kako bi se dobijeni rezultati mogli upoređivati, kao i da se pokušaju dobiti materijali

nanodimenzija sa dobrim karakteristikama posebno na visokim strujama punjenja/pražnjenja [40].

#### ***1.4.3b $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ kao katodni materijal u natrijum-jonskim baterijama***

Tri metode sinteze su do sada korišćenje za pripremu  $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  i to sagorijevanje iz rastvora, reakcija iz čvrstog stanja i sagorijevanje gela. Prvi put je ovaj materijal sintetisan 2015. godine sa ciljem ispitivanja njegovih elektrohemijskih aktivnosti. Prvo, Senthilkumar i saradnici u pokazali redoks aktivnost  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$  u  $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  materijalu, na potencijalima 0.35/0.17 V u odnosu na Ag/AgCl, u vodenom rastvoru NaOH. Oni su za sintezu koristili prvu navedenu metodu, gdje su ispitivali i uticaj raznih goriva, kao što su glicin, urea i heksamin. Nakon žarenja na 600 °C dobili su potpuno čistu fazu, termički stabilniju od  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  faze, čija je veličina čestica kada se koristi heksamin kao gorivo smanjena na nanodimenzije (50 do 30 nm), što je dalo i bolji strujni odgovor u odnosu na glicin i ureu [40].

Za razliku od materijala na bazi Co,  $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  je ispitan ne samo u vodenim elektrolitima, već i u elektrolitima na bazi jonskih tečnosti i to NaTFSI u  $\text{Py}_{14}\text{FSI}$ , za koji su uočene mnogo bolje performanse nego za tipične karbonatne elektrolite, specijalno 1 M  $\text{NaPF}_6/\text{EK}+\text{DEK}$  [162]. U prvom elektrolitu, u dvoelektrodnom sistemu sa anodom od metalnog Na, postignut je početni kapacitet pražnjenja od 63 mAh g<sup>-1</sup> (3.0-5.1 V) a u drugom svega 40 mAh g<sup>-1</sup> (3.0-4.9 V) pri gustini struje od 10 mA g<sup>-1</sup>. Treba napomenuti da je ovaj materijal dobijen reakcijom iz čvrstog stanja uz kuglično mljevenje, čija je veličina čestica 500 nm. Manje vrijednosti kapaciteta u odnosu na NCPP katode su posljedica dosta niže jonske provodljivosti polianjonskih jedinjenja na bazi Ni kao i kolapsa slojeva  $[\text{Ni}_3\text{P}_2\text{O}_{13}]_{\infty}$  koji se javlja prilikom punjenja/pražnjenja, što dalje uzrokuje njegovu nisku reverzibilnost i lošu kulonsku efikasnost. Ipak, pored dobre termičke stabilnosti, glavna prednost ovog materijala u odnosu na ostale iz ove grupe, jeste da je ukupna promjena zapremine tokom cikliranja veoma mala [40].



**Slika 1.13.** a) TEM slike NNPP/rGO materijala (gore) i NNPP/C materijala (dolje) i njihove b) ciklovoltametrijske i c) galvanostatske krive mjerene u NaPF<sub>6</sub>/EK+DMK na 0.1 C. Reprodukivano i prilagođeno iz [40].

Znajući da je NNPP materijal kojeg karakteriše veoma visok napon, Paserini i saradnici su nastavili da poboljšavaju performanse ovog materijala, prvenstveno njegovu elektronsku provodljivost i da smanje lošu reverzibilnost umetanja jona natrijuma. Iz toga su, koristeći metodu sagorijevanja gela, nastali kompoziti: NNPP sa ugljenikom (NNPP-C) i redukovanim grafen-oksidadom (NNPP-rGO) [163]. Nakon žarenja na 700 °C u atmosferi Ar, veličina čestica NNPP-rGO kompozita je 500 nm a NNPP-C 600 nm, od kojih prvi sadrži 8.9 a drugi 8.45 masenih % ugljenika, čija je debljina sloja oko 7 nm (**Slika 1.13a**). Oba kompozita su pokazala dobru aktivnosti, čemu svjedoče dobro definisani redoks pikovi u 1 M NaPF<sub>6</sub>/EK+DMK elektrolitu, čije su i vrijednosti kapaciteta bolje u odnosu na to data dobijene NNPP materijala bez dopiranja bilo

metodom sagorijevanja gela ili reakcijom u čvrstom stanju (**Slika 1.13b**) [40]. Na 0.1 C ( $1\text{ C} = 127\text{ mAh g}^{-1}$ ) je postignut kapacitet od 168/72 i 132/74  $\text{mAh g}^{-1}$  za NNPP-rGO i NNPP-C, respektivno (**Slika 1.13c**). iako su karakteristike poboljšanje u smislu kapaciteta, i dalje je primjećena loša reverzibilnost, sa svega 36 % nakon 50 ciklusa, usled strukturne deformacije nakon redoks procesa trećeg jona Na na visokim potencijalima (1.7 do 5.1 V) [40].

Stoga, ostaje izazov kako spriječiti deformacije usled strukturnih promjena na visokim potencijalima i time poboljšati performanse  $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  katode [40].

#### ***1.4.3c $\text{Na}_4\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ kao katodni materijal u natrijum-jonskim baterijama***

Mehanohemijski potpomognuta reakcija iz čvrstog stanja je prva metoda sinteze kojom je dobijen  $\text{Na}_4\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  (NMPP) materijal od strane Kima i saradnika [40]. Znajući za lošu elektronsku provodljivost materijala iz ove grupe, već u prvoj sintezi je dodata piromelitna kiselina (1,2,4,5-benzentetrakarboksilna kiselina) kao izvor ugljenika [164]. Tako pripremljen prah kompozita NMPP/C, sa veličinom čestica od 200-500 nm, prethodno žaren na 600 °C, je pokazao napredne performanse u odnosu na ostale katode na bazi mangana, sa većim redoks potencijalom ( $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ ) na 3.84 V u odnosu na  $\text{Na}^+/\text{Na}$ , dajući gustinu energije od 385  $\text{Wh kg}^{-1}$  (računato po materijalu za ćeliju Na/NMPP). Tipična Jan-Telerovala distorzija ( $\text{Mn}^{3+}$ ) je primjećena tokom cikliranja NMPP materijala, što ne pogoršava stabilnost samog materijala, nego čak otvara difuzione kanale za  $\text{Na}^+$  jone. Kao rezultata toga, NMPP dostiže skoro teorijsku vrijednost kapaciteta ( $129.5\text{ mAh g}^{-1}$ ) pri prvom punjenju u  $\text{NaBF}_4/\text{EK}+\text{PK}$  pri brzini od C/20, dok 85 % ovog kapaciteta ostaje nakon prvog pražnjenja, a 82 % nakon 100 ciklusa. Na povišenoj temperaturi od 60 °C pri brzini od C/20, ćelija Na/NMPP daje gustinu energije od 416  $\text{Wh kg}^{-1}$ . Više od pola vrijednosti teorijskog kapaciteta je postignuto i pri većoj brzini i to od 10 C na obje temperature [40,164].

dQ/dV krive NMPP su prikazane na **slici 1.14a** na kojima se jasno može vidjeti prisustvo tri anodna/katodna pika na 3.85/3.64 V, 3.89/3.77 V i 3.96/3.87 V u odnosu



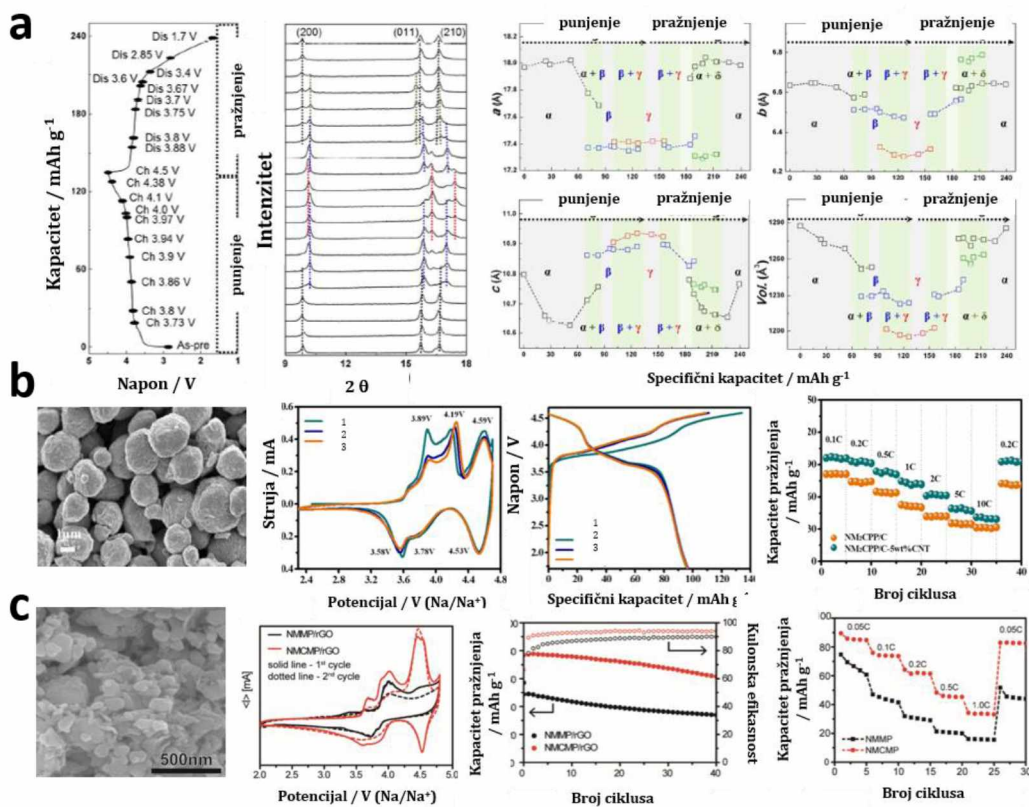
na  $\text{Na}^+/\text{Na}$ , što ukazuje na višefazni proces ekstrakcije/umetanja jona Na, dok promjena zapremine tokom cikliranja iznosi 7 %, što je manje od nekih materijala na bazi mangana poput  $\text{O}_3\text{-NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  (18 %),  $\text{P}_2\text{-Na}_x\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  (11 %) i olivin  $\text{LiMnPO}_4$  (10 %) [40,164].

Dalje istraživanje NMPP, fokusirano na poboljšanje kinetike elektrohemijskih reakcija, uključilo je supstituciju Mn sa Co, kao i oblaganje čestica ugljenikom, bilo uz pomoć provodljivih ugljeničnih nanocijevi ili redukovano grafen-oksida. Tang i saradnici su ujedno vršili i supstituciju i oblaganje sa ugljenikom od ugljeničnih nanocijevi. Tako je pripremljen  $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{Co}(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{C}$  ( $\text{NM}_2\text{CPP}/\text{C-CNT}$ ), gdje je nađeno da optimalan sadržaj ugljeničnih nanotuba za najbolje elektrohemijske preformanse iznosi 5 % [40,157]. Početni kapacitet pražnjenja u 1 M  $\text{NaClO}_4/\text{EK}+\text{PK}+\text{FEK}$  iznosi oko 96.1 i 41  $\text{mAh g}^{-1}$  na 0.1 i 10 C ( $\text{C} = 128.7 \text{ mAh g}^{-1}$ ), što je značajno bolje nego za  $\text{NM}_2\text{CPP}/\text{C}$  (bez ugljeničnih nanotuba, ugljenik potiče od limunske kiseline) koji je postigao oko 81 i 31.2  $\text{mAh g}^{-1}$  pri istim brzinama. Ne samo veće vrijednosti kapaciteta, već i bolje zadržavanje nakon 100 ciklusa na 0.5 C je postigao  $\text{NM}_2\text{CPP}/\text{C-CNT}$  (78.1 u odnosu na 35.1 %, **Slika 1.14b**). Čelija  $\text{Na}/\text{NaClO}_4$  u  $\text{EK}+\text{PK}+\text{FEK}/\text{NM}_2\text{CPP}/\text{C-CNT}$  daje gustinu energije od 371  $\text{Wh kg}^{-1}$  na 0.1 C (računato po masi materijala) i ima radni napon od 3.85 V, što je blizu vrijednosti natrijumove ćelije sa  $\text{NM}_2\text{CPP}/\text{C}$  katodom (385  $\text{Wh kg}^{-1}$ , ali pri struji manjoj za dva reda veličine) [40,157].

Koristeći drugi metod sinteze, opet je sintetisan NMPP dopiran sa Co samo u formi  $\text{Na}_4\text{Mn}_{2.4}\text{Co}_{0.6}(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{C}$ , sa veličinom čestica od 100-200 nm, a zatim je formiran kompozit sa redukovanim grafen-oksidom, miješanjem u mlinu i ponovnim žarenjem na 600 °C u trajanju od 2 h ( $\text{NM}_2\text{CPP}/\text{rGO}$ ) [40,165]. U cilju upoređivanja autori su takođe sintetisali materijal samo bez Co. Sa **slike 1.14c** se može jasno vidjeti redoks proces  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$  u opsegu potencijala od 3.6 do 4.0 V, za oba materijala, dok se dodatni redoks proces  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  uočava za Co-supstituísani materijal. Supstitucijom sa Co je između ostalog: a) smanjen stepen oktaedarske distorzije, b) olakšana redoks reakcija  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ , c) smanjena promjena zapremine tokom cikliranja sa 7 na 5.7 % i

d) povećan difuzioni koeficijent. Kao rezultat svega navedenog, veći specifični kapacitet i bolja ciklična stabilnost je dobijena za NMCCP/rGO (89.4 i 34.2 mAh g<sup>-1</sup> na 0.05 i 1 C, 76.8 % nakon 40 ciklusa) nego za NMPP/rGO (74.7 i 16.1 mAh g<sup>-1</sup> na 0.05 i 1 C, 59.8 % nakon 40 ciklusa) (**Slika 1.14c**).

Slično kao i za NNPP katodu, buduća istraživanja u okviru NMPP materijala, trebala bi biti usmjerena na razvijanje različitih sinteza/strategija u cilju poboljšanja specifičnog kapaciteta i njegovih cikličnih performansi [40].



**Slika 1.14.** a) Galvanostatske krive punjenja/pražnjenja NMPP na C/20 i in-situ XRD dobijen tokom punjenja/pražnjenja; b) SEM, ciklovoltametrijske i galvanostatske krive, kapacitet pražnjenja u zavisnosti od broja ciklusa za NM<sub>2</sub>CPP/C-CNT u NaClO<sub>4</sub>/EK+PK+FEK; c) SEM, ciklovoltametrijske krive, zavisnost kapaciteta pražnjenja od broja ciklusa i brzine za NMCCP/rGO u NaPF<sub>6</sub>/EK+DEK. Reprodukovano i prilagođeno iz [40].

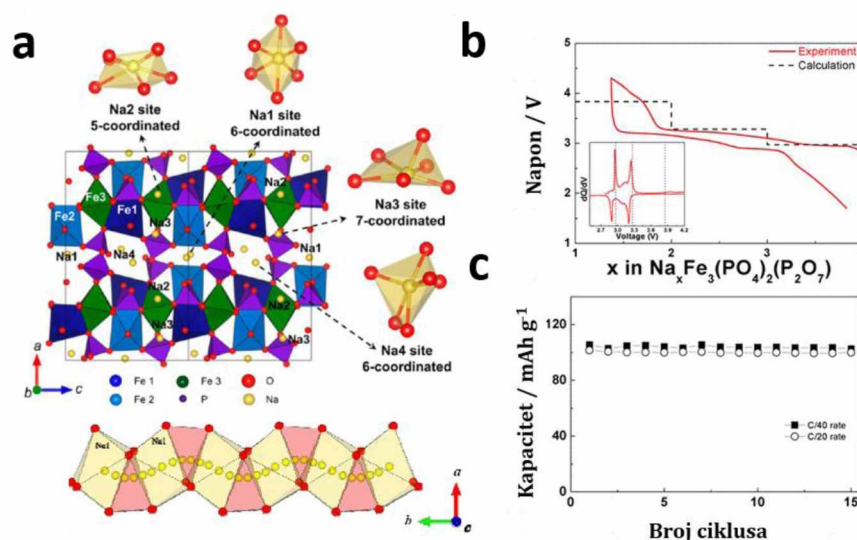
## 1.5. $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ kao katoda u natrijum-jonskim baterijama

Nakon pregleda dosadašnjih dostignuća kada je u pitanju  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  (NFPP) katodni materijal, uočeno je da veliku ulogu u elektrohemijским performansama ima prisustvo dodatne/ih faze/a ( $\text{NaFePO}_4$  i  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ ), pa je stoga uticaj sinteze od velikog značaja. Vodeći se time, dalji tekst je podijeljen upravo po metodama sinteze koje su korišćene za pripremu NFPP materijala [40].

### 1.5.1. $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ – sintetisan reakcijom iz čvrstog stanja

NFPP je prvo dobijen polazeći od čvrstih supstanci kao što su natrijum-pirofosfat, gvožđe(II)-oksalat i amonijum-dihidrogen-fosfat [41,149]. Za razliku od iste grupe materijala na bazi Co, Ni i Mn, struktura NFPP je otkrivena kada i njegova sposobnost da se koristi kao katoda u Na-jonskim baterijama. Kim i saradnici su potvrdili njegovu izostruktornost sa ostalim jedinjenjima iz grupe 2012. godine (**Slika 1.15a**). Za razliku od NCPP, NNPP i NMPP, NFPP je stabilan samo do 530 °C. Prvi sintetisani NFPP (miješanjem kuglicama na 70 °C i žarenjem na 530 °C) je sadržao maricit kao nečistoću (oko 4 %), a veličina čestica je bila od 100 do 200 nm [41,149]. Tako pripremljen materijal je pokazao srednji napon od 3.2 V i početni specifični kapacitet od 113 mAh g<sup>-1</sup> na C/40 i 106 mAh g<sup>-1</sup> na C/20 (**Slika 1.15b,c**) [40,149]. Teorijskim proračunima, autori su pokazali da ovaj materijal prolazi kroz jedno-faznu  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  reakciju, bez formiranja među faze, sa veoma malom promjenom zapremine, što je neobično za veće jone Na. Ovako mala promjena zapremine, posebno za veće jone, objašnjava se sposobnošću dimera  $\text{P}_2\text{O}_7$  da se rotiraju i izobliče kako bi se prilagodili strukturnim promjenama. Identifikovana su 4 različita mjesta za smještaj Na jona ( $\text{Na}_1$ ,  $\text{Na}_2$ ,  $\text{Na}_3$  i  $\text{Na}_4$ ), sa niskom aktivacionom barijerom za sve puteve difuzije, gdje difuzija u velikom tunelu duž b-ose ima najnižu energiju aktivacije od 256 meV [149]. Ovako niske energetske barijere su takođe potvrdili i drugi autori, sa izračunatim vrijednostima od 0.553, 0.02 i 0.365 eV. Redosled ekstrakcije jona Na sa navedena 4 mjesta su studirana od strane više autora [155]. Upoređujući rezultate dobijene teorijskim proračunima [149], nuklearnom magnetno-rezonantnom spektroskopijom

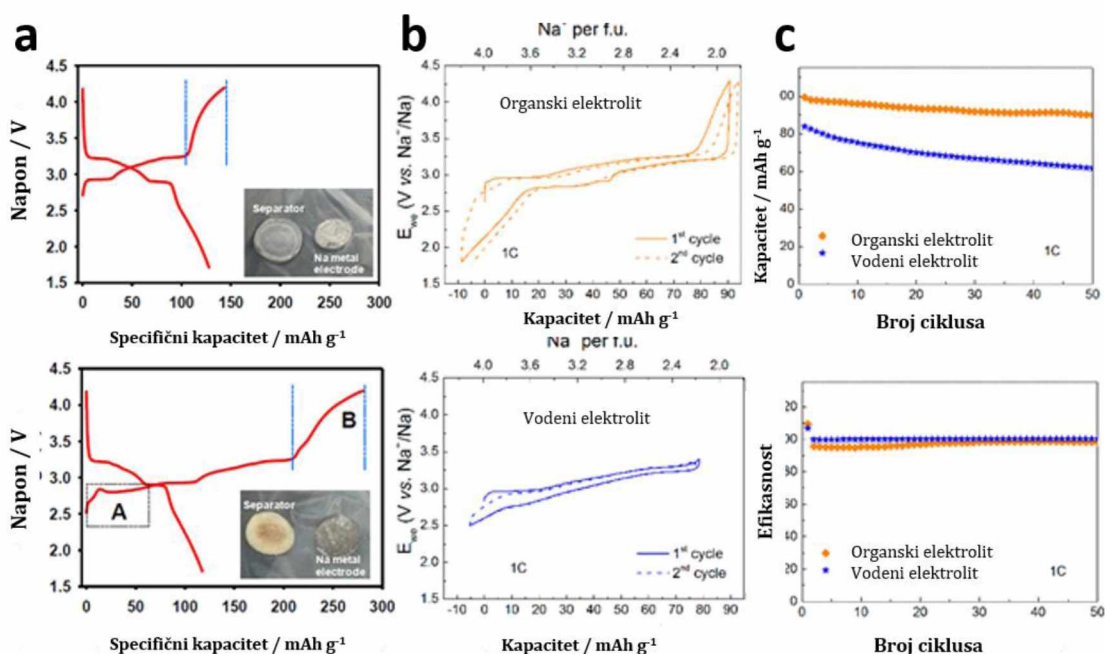
[166] i Ritveldovim utačnjavanjem [42], uočena su određena neslaganja, kako u rasporedu tako i u koordinaciji Na mjesta, što je sumirano u radu [40]. Takva neslaganja, vjerovatno su posljedica korišćena i eksperimentalnih i teorijskih pristupa, pa bi trebalo više pažnje usmjeriti kako bi se uskladili konačni rezultati, ili, barem objasnili uzroci neslaganja. Ipak, treba napomenuti da postoje opšti zaključci o niskoj aktivacionoj barijeri za difuziju svih Na jona kroz polianjonsku mrežu, posebno sa manjim koordinacionim brojem, za koje se pretpostavlja da će prvi napuštiti strukturu [40].



**Slika 1.15.** a) Šematski prikaz strukture NFPP i difuzionih kanala duž b-ose kao i različitih mjesta Na jona; b) profil punjenja/pražnjenja i c) ciklične performanse NFPP u NaClO<sub>4</sub>/PK na C/40 (b,c) i C/20 (c). Reprodukovano i prilagođeno iz [40].

Niz novih saznanja za NFPP materijal je proisteklo koristeći isti metod sinteze a ispitivanje vršiti u drugom elektrolitu [167,168] ili modifikovati proceduru uz dopiranje ili oblaganje ugljenikom NFPP čestica [42,43,169]. Tako, u NaClO<sub>4</sub>/EK+PK početni kapacitet koji se dobija od NFPP materijala je (sintetisanog po proceduri Kima i saradnika [41]) bio veoma blizak teorijskom (128 mAh g<sup>-1</sup> na C/20, **Slika 1.16a**), uz zadržavanje od 97 % nakon 100 ciklusa [167]. Zaključuje se da je veći kapacitet i bolja efikasnost u ovom elektrolitu, usled veće jonske provodljivosti i manje reaktivnosti

metalnog Na na visokim potencijalima u 1 M NaClO<sub>4</sub>/EK+PK nego u 1 M NaClO<sub>4</sub>/EK+DEK [40]. Dopiranjem sa ugljenikom, Ropero i saradnici su dobili kompozit Na<sub>3.97</sub>Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)/3.04 težinska % NaFePO<sub>4</sub>/7.8 težinskih % C i vršili ispitivanja i u organskom i u vodenom elektrolitu [169]. Početni kapacitet pražnjenja od 99 mAh g<sup>-1</sup> je dobijen na 1 C u NaClO<sub>4</sub>/EK+PK (anoda je metalni Na) a 84 mAh g<sup>-1</sup> u 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (anoda je aktivni ugljenik), sa zadržavanjem 99 i 74 % kapaciteta nakon 50 ciklusa, redom (**Slika 1.16b,c**). Iako je manja vrijednost kapaciteta postignuta u vodenom elektrolitu, ona prevazilazi pojedine vrijednosti drugih materijala takođe u vodenim elektrolitima: 55 mAh g<sup>-1</sup> za Na<sub>2</sub>FeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 70 mAh g<sup>-1</sup> za NaFePO<sub>4</sub>, 46 mAh g<sup>-1</sup> za Na<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> i 58 mAh g<sup>-1</sup> za Na<sub>3</sub>MnTi(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, dok je zadržavanje kapaciteta lošije nego za Na<sub>2</sub>FeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (86 % nakon 300 ciklusa) i NaFePO<sub>4</sub> (90 % nakon 30 ciklusa) [40,169].



**Slika 1.16.** a) Početne krive punjenja/pražnjenja za NFPP u NaClO<sub>4</sub>/EK+PK (gore) i NaClO<sub>4</sub>/EK+DEK (dolje); b) galvanostatski profili i c) ciklične performanse Na<sub>3.97</sub>Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)/3.04 težinskih % NaFePO<sub>4</sub>/7.8 težinskih % C u organskom i vodenom elektrolitu na 1 C. Reprodukivano i prilagođeno iz [40].

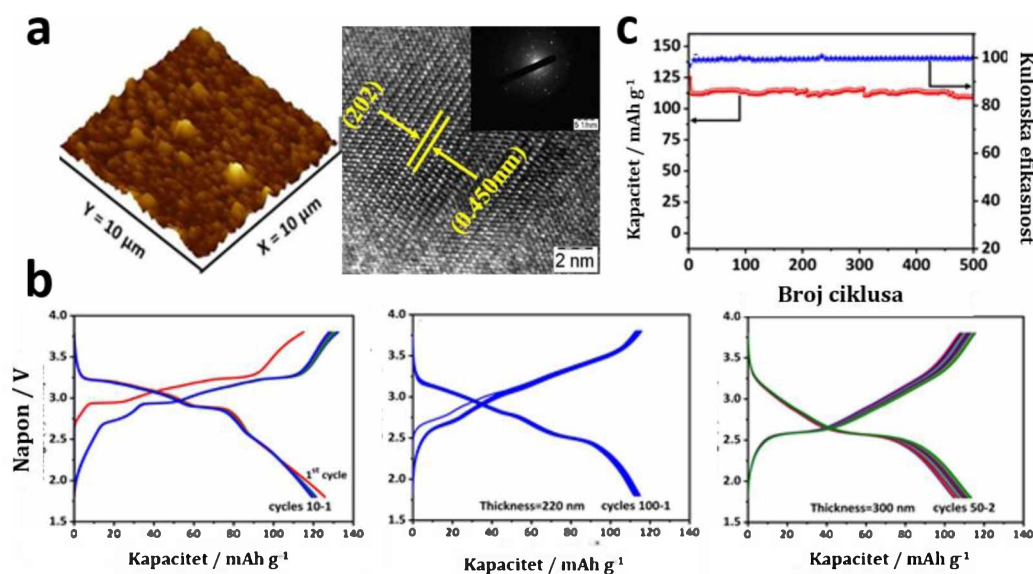
Dalje su Kang i saradnici takođe ispitivali NFPP u vodenom elektrolitu, ali visoko koncentrovanom  $\text{NaClO}_4$  (17 M). U cilju upoređivanja snimanja su vršena i u 1 M  $\text{NaClO}_4$ , a postignute vrijednosti kapaciteta u oba elektrolita su od 90 do 100 mAh g<sup>-1</sup> na 1 C i srednji napon od 3.2 V, što je slično vrijednostima u organskom elektrolitu. Za razliku od 1 M  $\text{NaClO}_4$  gdje je uočena evolucija kiseonika pri 3.9 V, u 17 M  $\text{NaClO}_4$  izdvajanje kiseonika nije indukovano prije 4.2 V u odnosu na  $\text{Na}^+/\text{Na}$ .  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  / 17 M  $\text{NaClO}_4$  u  $\text{H}_2\text{O}$ / NFPP ćelija je nakon 200 ciklusa pokazala zadržavanje kapaciteta od 75 % sa kulonskom efikasnošću od 99 % na 1 C, a sposobna je da isporuči gustinu energije od 36 Wh kg<sup>-1</sup>, što su dosta bolje performanse nego kada je elektrolit 1 M  $\text{NaClO}_4$  (18 % nakon 50 ciklusa, kulonska efikasnost nakon 50 ciklusa svega 68 %) [40,168].

Modifikacijom procedure za dobijanje NFPP materijala od strane Kima i saradnika, Kosova i saradnici su pripremili NFPP/C kompozit (veličina čestica 100 nm plus sloj ugljenika 2-3 nm) koristeći čađ kao izvor ugljenika uz smanjenje vremena mehanohemijskog miješanja na svega 5 min [42,43]. Veliki doprinos u razumijevanju uticaja sinteze na dobijane čiste NFPP faze je takođe objašnjen. Naime, ako se samo koristi reakcija iz čvrstog stanja bez mehanohemijskog miješanja, NFPP faza ne može biti dobijena. Pored toga, temperatura žarenja je jako bitna jer se u opsegu od 400 do 600 °C dobija veoma različit fazni sastav materijala (prikazano u tabeli u radu [42]). To podrazumijeva prisustvo jedne ili više nečistoća i to  $\text{NaFePO}_4$  i/ili  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ . Najveći procenat NFPP faze je dobijeno na 450 °C (89.1 %, dok je ostatak maricit  $\text{NaFePO}_4$ ) koji je ujedno pokazao i najbolje elektrohemijske performanse. U **poglavlju 1.2.4.** su navedene performanse NFPP/C-450 katode kako u natrijumovoj, tako i u litijumovoj ćeliji, a posebno i u miješanom Na-Li elektrolitu. Pored toga opisan je i mehanizam zamjene Na-Li jona unutar NFPP strukture [40].

Znajući da elektrolit ima veoma bitnu ulogu kada su u pitanju performanse baterije, niz elektrolita organskog i neorganskog tipa je korišćen za ispitivanje NFPP materijala [40]. Novi korak u istraživanju ovog materijala jeste upotreba soli imida ( $\text{LiTFSi}$  i  $\text{NaTFSi}$ ) u organskom elektrolitu, znajući da one pokazuju niži stepen hidrolize

i veću termičnu i elektrohemijsku stabilnost od npr. perhlorata i fluoro-fosfata koji su dosta rasprostranjeni u istraživanja ovog materijala, posebno za Na-jonske baterije [44]. Mehanohemijski dobijen kompozit  $\text{Na}_{4-x}\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{C}$  je pokazao dobre performanse skladištenja i  $\text{Na}^+$  i  $\text{Li}^+$  jona, gdje u poređenju sa konvencionalnim solima na bazi fluoro-fosfata, soli elektrolita na bazi imida favorizuju uzastopnu interkalaciju jona iz različitih kristalografskih mjesta NFPP strukture. Performanse skladištenja jona  $\text{Na}^+$  su bolje za 35 % u 1 M NaTFSI+5%  $\text{NaPF}_6/\text{PK}$  nego u 1 M  $\text{NaPF}_6/\text{PK}$  elektrolitu. Dobijeni kompozit ima zabilježen pad kapaciteta sa 58 na 35  $\text{mAh g}^{-1}$  (59 %) pri povećanju brzine sa C/50 na 1 C u 1 M NaTFSI+5%  $\text{NaPF}_6/\text{PK}$  [40,44].

### 1.5.2. $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ - sintetisan metodom sagorijevanja rastvora



**Slika 1.17.** a) AFM slika praha NFPP; b) Profil punjenja/pražnjenja NFPP praha (lijevo) i tankog filma NFPP (desno) i c) kapacitet u zavisnosti od broja ciklusa za NFPP tanki film. Reprodukovano i prilagođeno iz [40].

Kombinujući metodu sagorijevanja rastvora, uz askorbinsku kiselinu kao gorivo i izvor ugljenika nastaje prah  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ , (**Slika 1.17a**). Sa pulsnim laserskim taloženjem pripremljen je tanki film ( $\approx 220$  nm)  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ , sastavljen od slabo aglomerisanih i dobro kristalizovanih zrna (65-75 nm), dajući specifični kapacitet



pražnjenja od 118 mAh g<sup>-1</sup> u 1 M NaClO<sub>4</sub>/EK+DMK na 0.1 C. Sličnu vrijednost je pokazao i ugljenikom obloženi NFPP (126 i 121 mAh g<sup>-1</sup> za I i II ciklus) (**Slika 1.17b**). Nije primijećen pad kapaciteta za ovako pripremljen tanki NFPP film nakon 500 ciklusa na 1C (**Slika 1.17c**) [40,170,171].

Mogućnost interkalacije jona kalijuma je ispitana za isti materijal od strane istih autora, snimanjem u 1 M KPF<sub>6</sub>/EK+DEK, gdje je primijećena velika ireverzibilnost nakon prvog punjenja ukazujući na strukturno uređenje usled interkalacije K<sup>+</sup> jona. Postignut je kapacitet od 121 mAh g<sup>-1</sup> na C/20, što je vidi se slično vrijednosti u natrijumovom elektrolitu (126 mAh g<sup>-1</sup> na C/20), ali je ipak primijećen veći pad nakon drugog ciklusa (116 mAh g<sup>-1</sup> u K-elektrolitu i 121 mAh g<sup>-1</sup> u Na-elektrolitu) [172].

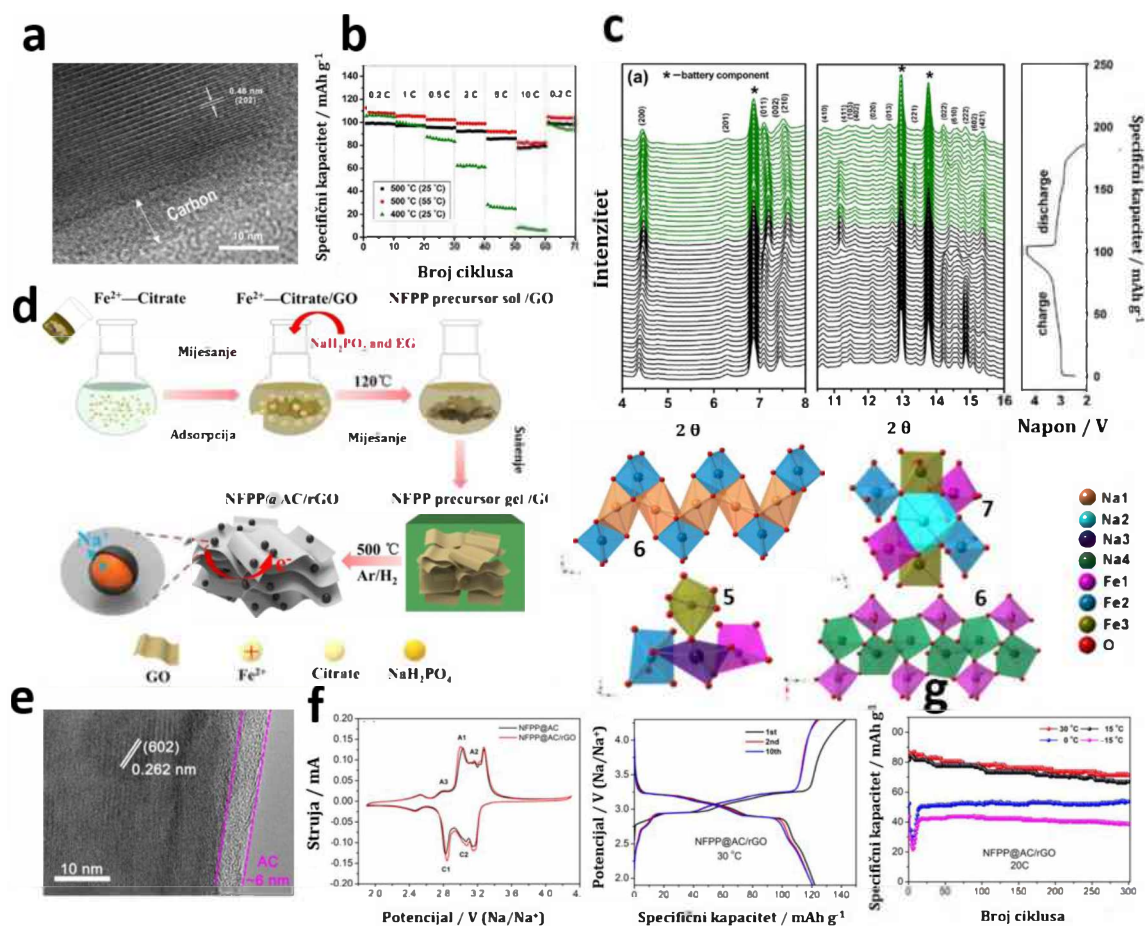
### 1.5.3. Na<sub>4</sub>Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> - sintetisan metodom sagorijevanja gela

NFPP strukture dobijene metodom sagorijevanja gela su otišle korak naprijed u pogledu elektrohemijskih performansi u smislu podnošenja većih brzina punjenja/pražnjenja, u odnosu na materijale dobijene gore navedenim metodama [40].

Vu i saradnici su prvi pripremili kompozit NFPP/C, čije su čestice veličine od 100 do 150 nm sa slojem ugljenika od 7 do 8 nm (**Slika 1.18a**), kao i pokazali da se termička stabilnost ovako pripremljenog materijala može očuvati od 400 do 600 °C, a da se smanjenje prisustva pirofosfata kao nečistoće može postići pravilnim odnosom gvožđa i fosfata [166]. Tipično redoks ponašanje je uočeno za NFPP/C, sa tri galvanostatska redoks platoa i ireverzibilnom promjenom nakon prvog ciklusa. Nanokompozit pripremljen na 500 °C je pokazao najbolje performanse, sa postizanjem kapaciteta pražnjenja od 78 mAh g<sup>-1</sup> na 25 °C i 81 mAh g<sup>-1</sup> na 55 °C u 1 M NaClO<sub>4</sub>/PK+FEK, što je veće u odnosu na one dobijene od NFPP faze sintetisane reakcijom u čvrstom stanju (**Slika 1.18b**). Nakon 300 ciklusa na brzini od 0.5 C ovaj materijal zadržava 89 % početnog kapaciteta. Autori su identifikovali sekvencu ekstrakcije Na, ukazujući na to da je ekstrakcija Na nesavršena radije nego idealna reakcija čvrsto-rastvor (usled distorzije rešetke na kraju punjenja, **Slika 1.18c**) [40,166]. Koristeći isti metod sinteze [166], samo uz grafen oksid, uz žarenje na 500 °C, pripremljen je ugljenikom obloženi



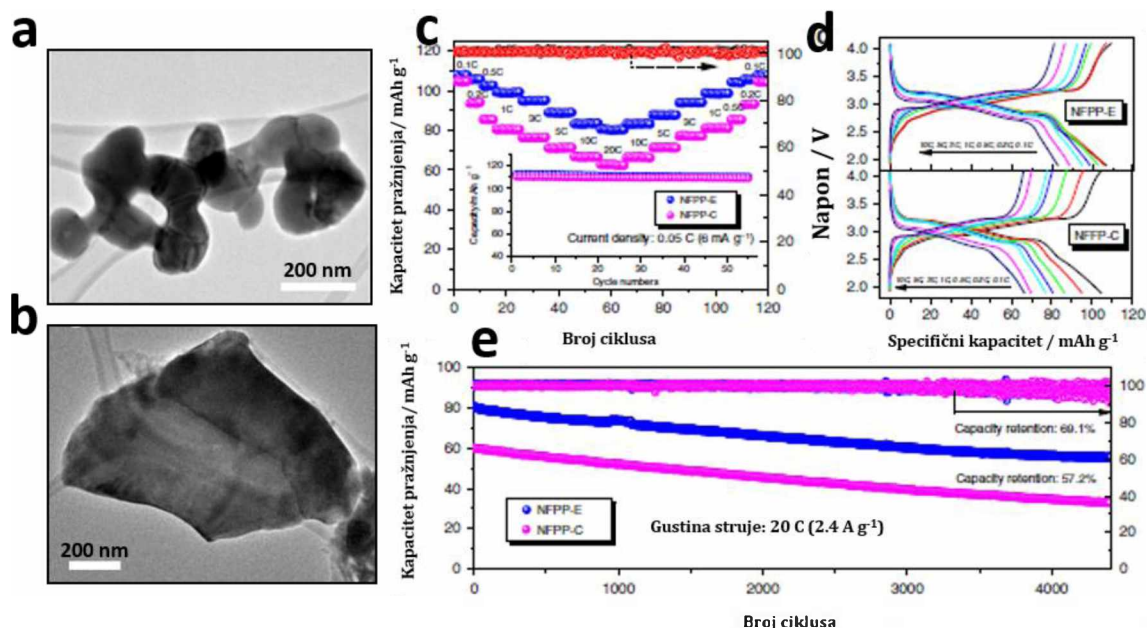
NFPP/AC sa veličinom čestica od 50 do 100 nm i slojem aktivnog ugljenika od 6 nm, koji dalje ugrađen u umreženi redukovani grafen oksid daje NFPP/AC/rGO, izuzetno poboljšanih elektrohemijskih performansi u odnosu na sve do tada pripremljene kompozite sa ugljenikom (**slika 1.18d,e**) [156]. Poboljšanje performansi se ogleda u visokim vrijednostima kapaciteta na mnogo većim brzinama punjenja/pražnjenja do 50 C, kao i na niskim temperaturama do -15 °C. Za razliku od NFPP/C pripremljenog od strane Vu i saradnika [166] koji ima oko 8.7 % ugljenika, NFPP/AC/rGO ima veći sadržaj i to 10.8 %, što se pripisuje ulozi grafen-oksida. Posebno treba istaći da NFPP/AC/rGO ima sposobnost da izdrži ultra-brzu difuziju jona Na, čime obezbjeđuje visoko i stabilno skladištenje Na u širokom temperaturnom opsegu. NFPP/AC/rGO postiže kapacitet od 107 i 66 mAh g<sup>-1</sup> na 0.5 i 50 C redom, kao i 97 i 29 mAh g<sup>-1</sup> pri istim brzinama ali na -15 °C (**Slika 1.18f**), dok su manje vrijednosti na obje temperature uočene za NFPP/AC (95 i 37 mAh g<sup>-1</sup> za 30 °C i 60 i 9 mAh g<sup>-1</sup> za -15 °C, na istim brzinama od 0.5 i 1 C) [40]. Takođe bolje i zadržavanje kapaciteta nakon 300 ciklusa je uočeno za NFPP/AC/rGO (83 i 89 %) nego za NFPP/AC (69 i 61.2 %) na 20 C, pri istim temperaturama od 30 i 15 °C, redom (**Slika 1.18g**). Mora se naglasiti visoki doprinos pseudokapaciteta. Čelija HC/NaClO<sub>4</sub> u PK+FEK/ NFPP/AC/rGO je sposobna da napaja 42 svijetleće diode, pri čemu isporučuje prosječne kapacitete od 95 i 50 mAh g<sup>-1</sup> na 0.5 i 5 C, a ima gustinu energije od 250 Wh kg<sup>-1</sup> (na osnovu mase aktivnog materijala) [40,156]. Dalje su Ma i saradnici nastavili istraživanje NFPP faze, ali tako što su razvili strukturu jezgro-dvostruka ljuska NFPP/NaFePO<sub>4</sub>/C kompozit, uzgajan na podlozi od ugljenične tkanine (NFPP/NaFePO<sub>4</sub>/C-CC), sa poboljšanom sposobnošću podnošenja brzina i do 100 C [173]. U istom elektrolitu, ovako pripremljen katodni materijal je postigao kapacitete od 127 i 68 mAh g<sup>-1</sup> na 0.5 i 100 C, redom. Čak i preko 3 000 ciklusa na brzini od 10 C nije primjećen pad kapaciteta. Čelija sastavljena od tvrdog ugljenika kao anode, 1 M NaClO<sub>4</sub> u PK+FEK elektrolita i NFPP/NaFePO<sub>4</sub>/C-CC katode može da isporuči početni kapacitet punjenja/pražnjenja od 125/114 mAh g<sup>-1</sup>, zadržavajući tako 97.2 % kapaciteta nakon 110 ciklusa punjenja/pražnjenja [40,173].



**Slika 1.18.** a) TEM NFPP/C-500; b) specifični kapacitet NFPP (žarenog na različitim temperaturama) praha u zavisnosti od broja ciklusa i brzine; c) in-situ XRD NFPP/C-500 tokom prvog punjenja-pražnjenja; d) šema procedure pripreme NFPP/AC/rGO; e) visoko rezolucioni TEM NFPP/C/rGO i f,g) performanse u zavisnosti od ciklusa i brzina punjenja/pražnjenja NFPP/AC/rGO u NaClO<sub>4</sub>/PK+FEK na različitim temperaturama. Reproproduковано i prilagođeno iz [40].

Dva morfološki različita praha NFPP su takođe pripremljena koristeći metod sagorijevanja gela. Prvi, sa česticama koje liče na ploču (NFPP-E), veličine 150 nm i sadržajem ugljenika od 3.6 % i drugi, sa mikroporoznim česticama (NFPP-C) veličine od 1 μm i sadržajem ugljenika od 4.1 % (**Slika 1.19a,b**), gdje oba imaju uniforman sloj

ugljenika od 3 do 4 nm [155]. Svega 4 % maricita je uočeno kao nečistoća u oba uzorka, prethodno žarena na 500 °C.

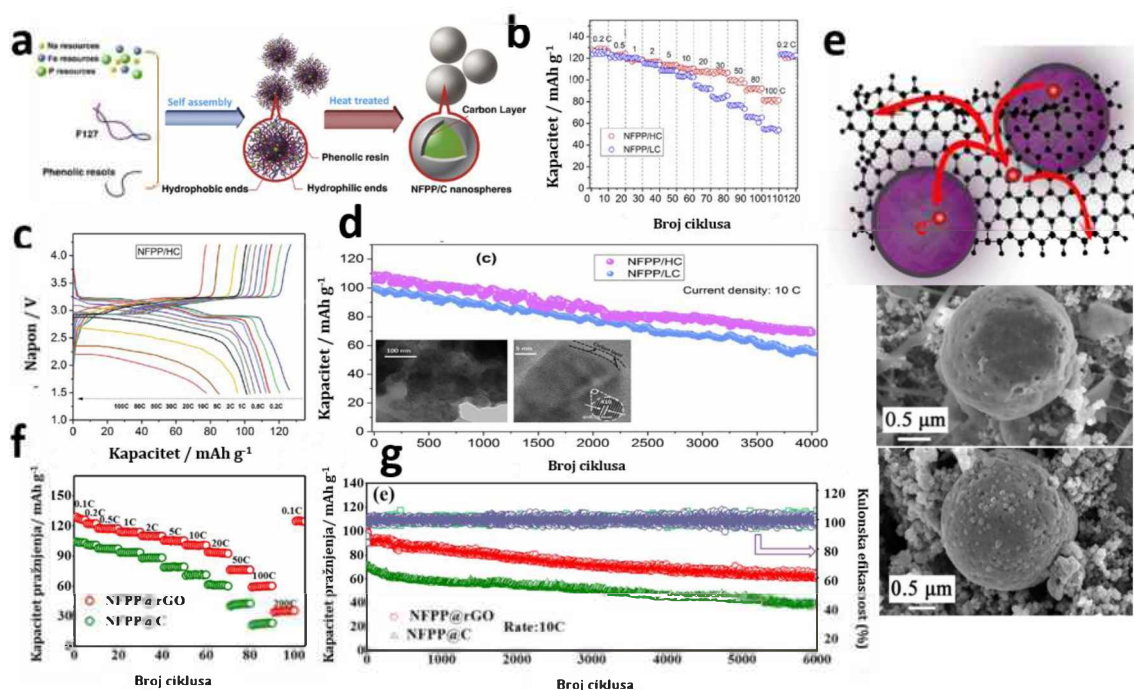


**Slika 1.19.** SEM slike za NFPP-E (a) i NFPP-C (b); c,d) uporedne ciklične performanse NFPP-E i NFPP-C u NaClO<sub>4</sub>/EK+PK+FEK; e) stabilnost NFPP-E i NFPP-C na 20 C. Reproprodukovano i prilagođeno iz [40].

Usled nanočestica NFPP-E daje bolje performanse, gdje je njegov specifični kapacitet 80.3 mAh g<sup>-1</sup>, mjenen na 20 C u 1 M NaClO<sub>4</sub>/EK+PK+FEK (**Slika 1.19c,d**). Za razliku od svih do sada spomenutih materijala, NFPP-E pokazuje izuzetnu stabilnost, gdje čak i nakon 4 400 ciklusa na visokoj brzini od 20 C zadržava 69.1 % kapaciteta, bez ikakvog morfološkog razaranja ili stvaranja pukotina pri ovako dugom cikliranju (**Slika 1.19e**). Njegova glavna prednost jeste veoma dobro podnošenje visokih brzina, jer vrijednosti kapaciteta na nižim brzinama poput 0.05 i 0.1 C su veoma slične kao za materijale dobijene drugim metodama [41,42]. Autori su takođe pokazali njegovo dobro ponašanje i na niskim i na visokim temperaturama (92.1 i 91.4 % zadržava kapacitet na 0.5 C na -20 i na 50 °C, redom). U cilju praktične primjene, sklopljene su ćelije polipiroplom obloženi Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kao anoda u 1 M NaClO<sub>4</sub>/EK+PK+FEK sa ovom katodom (NFPP-E), koja je sposobna da isporuči početni kapacitet pražnjenja od 225

$\text{mAh g}^{-1}$  na  $100 \text{ mA g}^{-1}$ , sa zadržavanjem kapaciteta od 77 % nakon 500 ciklusa, kao i ćelija tvrdi ugljenik kao anoda u istom elektrolitu sa istom katodom dobijajući tako početni kapacitet pražnjenja od  $170 \text{ mAh g}^{-1}$  sa zadržavanjem 41 % nakon 12 ciklusa [40,155].

#### 1.5.4. $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ - sintetisan po šablonu i metodom raspršivanja



**Slika 1.20.** a) Šematski prikaz sinteze NFPP/C nanosfera i njihove elektrohemijske performanse u  $\text{NaClO}_4/\text{EK}+\text{DEK}+\text{FEK}$  na različitim strujama tokom veoma dugooog cikliranja na 10 C (b-d); e) šematski dizajn NFPP nanočestica i listova rGO i njihove elektrohemijske performanse tokom veoma dugog cikliranja na 10 C (f,g). Reprodukovano i prilagođeno iz [40].

U ovom dijelu su obuhvaćene dvije metode za dobijanje NFPP materijala, a to su metoda po šablonu (*eng.* template method) [144] i metoda raspršivanja (*eng.* spray drying) [151], jer su uz pomoć istih prevaziđene performanse svih do sada opisanih NFPP materijala. Prednost se ogleda u podnošenju brzina od 100 do 200 C, kao i izuzetno dobra stabilnost nakon veoma dugog cikliranja i do 6 000 ciklusa [40].

Pu i saradnici su koristeći nejonski triblok surfaktant F127 kao šablon i fenolne smole, uz ostale reaktante kao izvore Na, Fe, fosfata i pirofosfata, pripremili potpuno čiste i uniformne NFPP/C nanosfere, prosječnog prečnika od 29.3 nm, podijeljene u dvije grupe NFPP/LC i NFPP/HC koje se razlikuju po zadržanju ugljenika koji iznosi 9.4 % i 14.3 %, obložene sa ugljenikom prečnika 1.8 i 3 nm, redom (**Slika 1.20a**) [144]. Veoma dobro ponašanje pokazuju oba pripremljena materijala, sa postizanjem teorijske vrijednosti kapaciteta ( $128.5 \text{ mAh g}^{-1}$ ) u 1 M  $\text{NaClO}_4/\text{EK}+\text{DEK}+\text{FEK}$  na 0.2 C (**Slika 1.20b**). Posebno, NFPP/HC zadržava visoke vrijednosti kapaciteta i na većim strujama i tokom cikliranja ( $123 \text{ mAh g}^{-1}$  na 0.5 C i  $79 \text{ mAh g}^{-1}$  na 100 C a 63.5 % nakon 4000 na 10 C, **Slika 1.20c,d**). Čelija Na//NFPP/HC daje visoku gustinu energije od  $146.6 \text{ Wh kg}^{-1}$ , računato po ukupnoj aktivnoj masi i katode i anode. Ovako dobre performanse autori pripisuju ultra malim česticama i 3 D ugljeničnoj strukturi koja poboljšava i jonski i elektronski transport kroz nanosfere [40,144].

Nanočestice NFPP/rGO (60 nm + 6 nm sloj C, **Slika 1.20e**) dobijene metodom raspršivanja postižu odlične performanse i to ne samo na niskim već izuzetno visokim brzinama od 200 C ( $128 \text{ mAh g}^{-1}$  na 0.1 C,  $60 \text{ mAh g}^{-1}$  na 100 C i  $35 \text{ mAh g}^{-1}$  na 200 C), posebno postižući odličnu stabilnost od 88 % nakon 1300 ciklusa na 1 C i čak 62 % nakon 6000 ciklusa na 10 C (**Slika 1.20f,g**) [151]. Ovako dobro zadržavanje kapaciteta sa cikliranjem se pripisuje visokoj frakciji površinskog naelektrisanja, odnosno pseudokapacitivnosti. Čelija Na/1 M  $\text{NaClO}_4$  u  $\text{EK}+\text{DEK}+\text{FEK}$  / NFPP/rGO ima maksimalnu gustinu snage ( $52.3 \text{ kW kg}^{-1}$ ) znatno veću od ćelija koje sadrže druge prijavljene miješane polianjonske katode na bazi gvožđa. Uloga 3 D visoko provodljivog grafenskog okvira se najbolje vidi kada se uporede dobijene performanse sa NFPP/C kompozitom (7.8 % C koji potiče od limunske kiseline), koji postiže  $106$  i  $23 \text{ mAh g}^{-1}$  na 0.1 i 100 C, redom. Manje performanse se objašnjavaju manjim slojem C od 2 nm, zatim manjom specifičnom površinom ( $8.38$  u odnosu na  $28.68 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) i većom agregacijom NFPP čestica [40,151].

Dalje koristeći isti metod sinteze, Cao i saradnici u dobili takođe NFPP nanočestice (20 – 50 nm) rastući na višezidnim ugljeničnim nanocijevima i tako

formirajući NFPP/MCNTs (*eng.* multi-walled carbon nanotubes) [174]. NFPP/MCNTs u 1 M NaClO<sub>4</sub>/EK+DEK+FEK pokazuje nešto manje kapacitete (115.7 i 62.8 mAh g<sup>-1</sup> na 0.1 i 20 C) nego što je postigao NFPP/rGO dobijen istom metodom. Čelija CHC/NaClO<sub>4</sub> u EK+PK+FEK/NFPP/MCNTs (računato po kupnoj masi i katode i anode) daje specifične kapacitete od 69.3 i 35.2 mAh g<sup>-1</sup> na 0.1 i 5 C, redom [40,174].

Iako su performanse lošije od navedenih za NFPP/HC [144] i NFPP/rGO [151], teba dodati da je nedavno sintetisan NFPP/C prah (NFPP/LC sa 5.88 % C i NFPP/HC sa 8.27 % C) sa mikrostukturom šupljih sfera (prečnik od 5 μm), obloženih sa slojem C od 1.88-4.38 nm, koristeći takođe metodu raspršivanja. Naime, NFPP/HC postiže ≈ 107, 103, 94, 64 mAh g<sup>-1</sup> na 0.2, 0.5, 10 i 40 C u 1 M NaClO<sub>4</sub>/PK+FEK. Na brzini od 10 C, nakon 1 500 ciklusa, zadržava 92 % početnog kapaciteta, što svakako ukazuje na dobru stabilnost ovog materijala. Čelija HC /1 M NaClO<sub>4</sub> u PK+FEK/ NFPP/HC daje kapacitet od 79 mAh g<sup>-1</sup> u prvom ciklusu na 0.5 C, sa zadržavanjem svega 52.8 mAh g<sup>-1</sup> nakon 100 ciklusa, dok je gustina energije oko 108 Wh kg<sup>-1</sup> (računato po masi aktivnog materijala katode) [152].

#### 1.5.5. Na<sub>4</sub>Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> - sintetisan metodom elektrospinozanja

Nedavno je NFPP sintetisan metodom elektrospinozanja uz polivinilpirolidon (K30 i K90), a dobijena je jedinstvena struktura koja ima niz dobrih osobina koje karakterišu jednu elektrodu: nanočestice (60 nm) kao NFPP/rGO dobijen metodom raspršivanja [151]; ugljenikova nanotraka koja poboljšava provodljivost materijala, tanke nanotrake (manje od 200 nm) pogodne za umetanje i ekstrakciju jona i 1 D nanotrake se međusobno povezuju u jedinstvenu 3 D mrežu što opet dovodi do velikog poboljšanja jonske i električne provodljivosti [153]. Sintetisana su dva uzorka, koja se razlikuju po sadržaju ugljenika (16.9 % za NFPP-P i 17.4 % za NFPP-N), jer je kod jednog tokom sinteze dodat samo K30 (NFPP-P), a kod drugog i K30 i K90 (NFPP-N), u oba slučaju uz limunsku kiselinu. Na 0.1 C NFPP-N je isporučio kapacitet od 128.6 mAh g<sup>-1</sup>, što je dosta bolje nego NFPP-P koji isporučuje 104.8 mAh g<sup>-1</sup> u 1 M NaClO<sub>4</sub>/PK+FEK a veoma je slično vrijednostima postignutim od NFPP čestica na nižim brzinama kao što

su: NFPP/rGO (128 mAh g<sup>-1</sup> na 0.1 C u 1 M NaClO<sub>4</sub>/EK+DEK+FEK) [151], NFPP/HC (128.5 mAh g<sup>-1</sup> na 0.2 C u 1 M NaClO<sub>4</sub>/EK+DEK+FEK) [144] i NFPP/NaFePO<sub>4</sub>/C-CC (127 na 0.5 C u 1 M NaClO<sub>4</sub>/PK+FEK) [173]. Zatim, dobra osobina NFPP-N katode jeste podnošenje i većih brzina, kao što je 100 C, na kojoj isporučuje kapacitet od 37.2 mAh g<sup>-1</sup>, nakon čega ako se opet vrati na 0.1 C primjećuje se pad kapaciteta na 121.7 mAh g<sup>-1</sup>, a samo 98 mAh g<sup>-1</sup> za NFPP-P pod istim uslovima [153]. Ipak, veće vrijednosti kapaciteta na 100 C su primjećene i za NFPP/HC (79 mAh g<sup>-1</sup>) [144] i za NFPP/rGO (60 mAh g<sup>-1</sup>) [151]. S druge strane, NFPP-N se može pohvaliti veoma dobrom stabilnošću od 72 % nakon 5 000 ciklusa na brzini od 50 C, koja je dosta veća u odnosu na 10 C u opsegu od 4 000 – 6 000 ciklusa za NFPP/HC [144] i NFPP/rGO [151]. Na -15 °C NFPP-N postiže 69.8 mAh g<sup>-1</sup> na 0.5 C, što je ipak manje od NFPP/AC kompozita [156] dobijenog metodom sagorijevanja gela sa 97 mAh g<sup>-1</sup> na istoj brzini od 0.5 C u istom elektrolitu (1 NaClO<sub>4</sub>/PK+FEK), od čega zadržava 80.8 % nakon 700 ciklusa, što je značajno manje nego za NFPP-E dobijen takođe metodom sagorijevanja gela sa zadržavanjem 92.1 % kapaciteta na 0.5 C u 1 M NaClO<sub>4</sub>/EK+PK+FEK [153].

### 1.6. Na<sub>4</sub>Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> – primjena

U cilju praktične primjene autori su konstruisali niz dvoelektrodnih ćelija sa različitim anodama i elektrolitima. Od svih polianjonskih katodnih materijala opšte formule Na<sub>4</sub>M<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, najčešće prijavljene ćelije uključuju NFPP i NCPP strukture, dok je samo jedna ćelija prijavljena za NMPP. To jasno ukazuje da je praktičan razvoj ove grupe polianjonskih materijala kao katode u razvoju i ostavlja mnogo prostora za dalji napredak i usavršavanje [40].

Ipak, poređenje između navedenih ćelija je veoma teško jer se elektrohemijske performanse računaju različito, kao što je navedeno kroz gornji tekst i u **tabeli 1.4.**, na osnovu mase katode, mase i katode i anode, ili samo na osnovu mase anode. Međutim, treba istaći da su veće vrijednosti specifičnog kapaciteta, kao i njegovo bolje zadržavanje pri cikliranju, primjećene u „polu“-ćeliji (Na anoda) što ukazuje na nepotpunu mogućnost iskorišćenja ovih materijala kada se nađu u ćeliji sa anodama

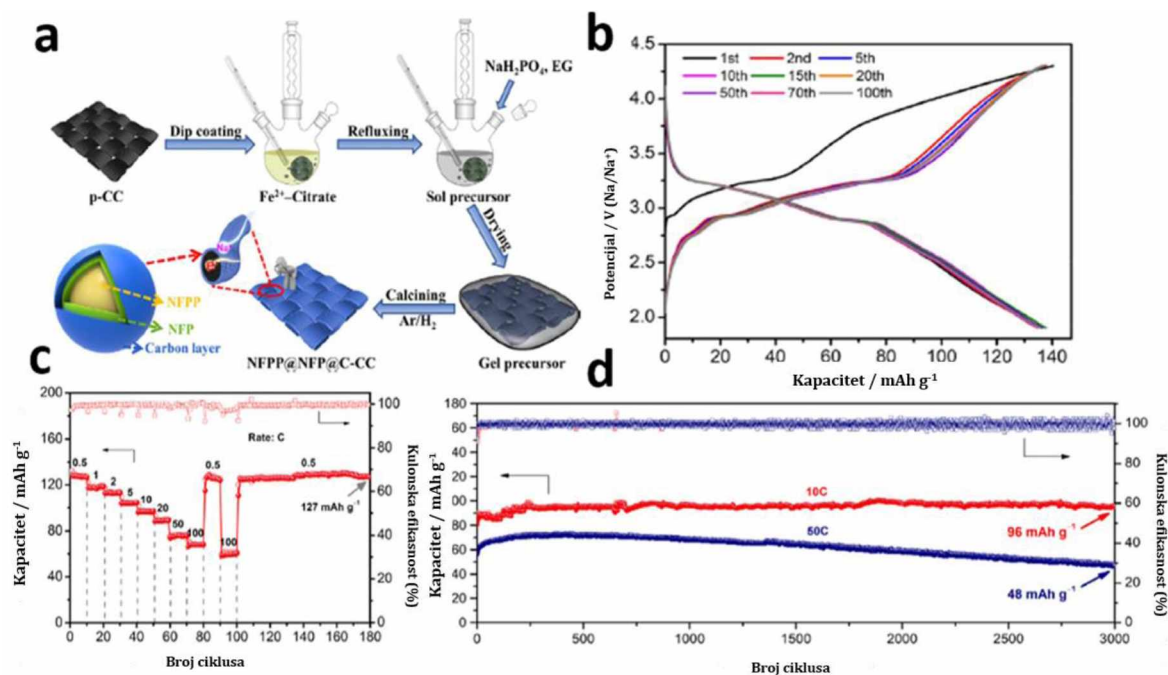


poput tvrdog ugljenika,  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ , (PPy)-obložen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  i CHC. Zapravo, performanse su ovdje ograničene do nekoliko stotina ciklusa, što je opet u skladu sa ćelijama koje sadrže neke druge polianjonske katodne materijale, poput  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  i  $\text{VOPO}_4$ . Kao razlog se navode problemi kompatibilnosti između elektroda i/ili konstrukcije ćelije sa dvije elektrode. Takođe, potrebno je i bolje razumijevanje dodira između elektrode i elektrolita. Tako da u tom smislu, treba pristupiti kako strukturnim tako i morfološkim promjenama koje se dešavaju tokom punjenja/pražnjenja, a sve to zajedno sa razvojem strategije sinteze, pravilnim odabirom elektrolita, kako bi se razvila baterija sa što više ciklusa [40].

Kada se govori o konstrukciji ćelije, tu se misli na sve komponente koje čine ćeliju. Naime, sama elektroda se sastoji od aktivnih materijala, provodnog aditiva i veziva. Samim tim na performanse elektrode utiče i vezivo, ne samo aktivni materijal. Jako je bitno da se sve tri komponente pomiješaju u tačno definisanom odnosu kako bi se obezbijedila dovoljno dobra disperzija i dobar kontakt između aktivnih materijala i kolektora. Najčešće vezivo za NFPP katode je 5 ili 10 % PVdF, dok je karboksi-metil-celuloza korišćena samo za NCPP-MWCNT i NNPP katode. O ulozi veziva na performanse polianjonskih katoda je detaljnije diskutovano u radu [40], a ovdje bi trebalo napomenuti da je NFPP/NFP/C-CC materijal pokazao najbolje performanse skladištenja natrijuma, bez pada nakon 3 000 ciklusa, a pripremljen je uzgajanjem na podlozi od fleksibilne karbonske tkanine, pa je samim tim tako korišćen i kao elektroda, bez upotrebe veziva i aditiva (**Slika 1.21a-d**) [40,173]. Tako dobre performanse se objašnjavaju upravo odsustvom veziva, preciznije, uzgajanjem čestica materijala na karbonskoj tkanini (sastavljena od ugljeničnih vlakana) postiže se snažno vezivanje aktivnih čestica sa nosačem, pa se olakšava proces prenosa elektrona između nosača i aktivnog materijala, čime se izbjegava upotreba veziva i njegovo izolaciono ponašanje [40,173]. Slično je pripremljena elektroda sa  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  materijalom, vezivanjem na poroznoj ugljeničnoj tkanini, ali se ipak metod pripreme NFPP/NFP/C-CC katode pokazao efikasniji, u smislu jednostavnosti, kontrole hemijskog sastava i sposobnosti skladištenja natrijuma [97]. Uopšteno, uticaj veziva je potrebno i dalje diskutovati kako



bi se procijenilo najbolje rješenje u cilju komercijalizacije, posebno znajući da je uloga veziva kritična za veća opterećenja [40].



**Slika 1.21.** a) Šematski prikaz procesa sinteze NFPP/NFP/C-CC elektrode i njene krive punjenja/pražnjenja na 0.1 C (b) ; c) kapacitet u zavisnosti od broja ciklusa i brzine C; d) ciklična stabilnost na 10 C i na 50 C za 3 000 ciklusa u 1 M NaClO<sub>4</sub>/PK+FEK. Reprodukivano i prilagođeno iz [40].

Zatim, primjećeno je da odmah nakon prvog ciklusa dolazi do pada kapaciteta koji je nepovratan i to čak od 20-40 % ( $Q_{\text{praznjenja}}/Q_{\text{punjenja}}$ ), u zavisnosti od ćelije i primjenjene struje. Pokazano je da se ovakav pad kapaciteta može smanjiti na 5 – 10 % ako se anoda prethodno ciklira u Na-punoj ćeliji, što rezultira u dobru kulonsku efikasnost tokom daljeg punjenja [40].

Takođe, upoređujući krive punjenja/pražnjenja za sve HC/NFPP ćelije, autori [40] su primjetili da se najbolji odnos punjenja/pražnjenja (nakon početnog ireverzibilnog punjenja) postiže pri cikliranju do 4.0 V a ne do 3.2 V kao što je u većini slučajeva.

**Tabela 1.4.** Pregled elektrohemijskih osobina ćelija sa NFPP katodom i različitim anodama ( $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ , HC, (PPy)-obloženi  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  i CHC). Reprodukivano i prilagođeno iz [40].

Ćelija Anoda Elektrolit Katoda	~ U / V	~ Kapacitet punjenja ciklus / mAh g <sup>-1</sup>	~ Kapacitet pražnjenja / mAh g <sup>-1</sup>	~ Kapacitet pražnjenja Zadržavanj e/% (Broj ciklusa, brzina)	~ Katoda Kulonska /% efikasnost $Q_c/Q_d$ (Ćelija $Q_d/Q_c$ )	~ E / Wh kg <sup>-1</sup>
<b>NFPP katoda</b>						
$\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 17 M $\text{NaClO}_{4\text{aq}}$ NFPP [168]	0.7-1 (0.2 C)	52 <sup>1</sup> , 45 <sup>2</sup> , ▲ (1 C)	83 (1 C) <sup>◇, ◆</sup> , 46 (0.2 C) ▲, 44 (1 C) ▲, 39 (5 C) ▲, 34 (10 C) ▲	75 (200, 1 C) 70 (500, 5 C)	118 (84)	36▲
HC 1 M $\text{NaClO}_4$ / PK+2%FEK NFPP@AC/rGO <sup>o</sup> [156]	2.4-2.5 (0.2 C)	110 <sup>1-3, o</sup> (0.2 C)	102 (0.2 C) <sup>◇, ◆</sup> , 95 (0.5 C), 82 (1 C), 84 (1.5 C), 50 (5 C)	94 (132, 1.5 C)	108 (93)	250 ◆
HC 1 M $\text{NaClO}_4$ / PK+5%FEK NFPP@NFP@C-CC <sup>o</sup> [173]	2.2-3 (50 mA g <sup>-1</sup> or 0.39 C)	125 <sup>1-20, o</sup> (50 mA g <sup>-1</sup> or 0.39 C)	114 (50 mA g <sup>-1</sup> or 0.39 C) <sup>◇</sup> , 78 (200 mA g <sup>-1</sup> or 1.55 C), 25 (500 mA g <sup>-1</sup> or 3.88 C)	97 (110, 200 mA g <sup>-1</sup> or 1.55 C)	110 (91)	/
(PPy)-coated $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 1 M $\text{NaClO}_4$ / EK+PK+5%FEK NFPP-E <sup>o</sup> [155]	0.1-4 (100 mA g <sup>-1</sup> or 0.83 C)	235 <sup>1-3, o</sup> (100 mA g <sup>-1</sup> or 0.83 C)	225 (100 mA g <sup>-1</sup> or 0.83 C) <sup>◇, ▼, ♥</sup>	76.9 (500, 100 mA g <sup>-1</sup> or 0.83 C)	107 (93)	/
HC 1 M $\text{NaClO}_4$ / EK+PK+5%FEK NFPP-E <sup>o</sup> [155]	2-3.5 (100 mA g <sup>-1</sup> or 0.83 C)	178 <sup>1</sup> , 160 <sup>10</sup> (100 mA g <sup>-1</sup> or 0.83 C)	170 <sup>1</sup> (100 mA g <sup>-1</sup> or 0.83 C) <sup>◇, ▼</sup>	< 50 (120, 100 mA g <sup>-1</sup> or 0.83 C)	105 (95)	/

CHC  
1 M NaClO<sub>4</sub> /  
EK+DEK+5%FEK  
NFPP@MCNTs [174]

3.04 (0.1 C)	88 <sup>1</sup> , 70 <sup>2-3</sup> (0.1 C)	69 (0.1 C) ◊, ▲60 (0.5 C), 52 (1 C), 35 (5 C)	85 (100, 1 C)	170 (59)	210 ▲
-----------------	--	---	---------------	----------	----------

E-gustina energije; Qd-kapacitet pražnjenja; Qc-kapacitet punjenja; HC-„tvrdi“ ugljenik; ◊ 1 C = 129 mA g<sup>-1</sup>; ♦ računato po masi katode; ▲ računato po masi i katode i anode; ▼ računato po masi anode; ○ anoda je prethodno ciklirana u polu-čeliji sa Na da bi se smanjio pad ireverzibilnog kapaciteta; / specifična gustina energije nije naznačena u radu, ali se može procijeniti množenjem prosječnog napona sa specifičnim kapacitetom; ♥ 1C = 120 mA g<sup>-1</sup>

## 2. CILJ RADA

Sigurno je da su do sada svi upućeni u izuzetno veliku potražnju za zelenim i obnovljivim izvorima energije, čime je pokrenuta ekspanzija elektrohemijske tehnologije skladištenja energije, gdje visokoenergetske Li-jonske baterije imaju vodeću ulogu. Poznati su ograničeni resursi Li, što zajedno sa njegovom visokom cijenom i poteškoćama u postupcima ekstrakcije i recikliranja pomiče istraživačke interese prema sigurnijem i održivijem razvoju. Da bi se Li isključio iz upotrebe, ulažu se veliki naponi ka drugim elementima kojima Zemlja obiluje, gdje su veliki interesi usmjereni prvo na Na, najprije zbog obilja ovog elementa a zatim i zbog njegove niske cijene.

Kada se govori o Na-jonskim baterijama, a posebno o katodi kod ovih sistema, postoje tri klase materijala među kojima se ubrajaju natrijumovi prelazni metalni oksidi, analozi pruskog plavog i polianjonska jedinjenja. Sve tri klase materijala su opsežno istraživane i dalje se istražuju kako bi se riješio problem katode Na-jonskih baterija i kako bi iste postale konkurentni Li-jonskoj tehnologiji. Prva klasa jedinjenja može da isporuči visok specifični kapacitet, ali obično je nižeg napona, ireverzibilnog faznog prelaza i nestabilnosti na vazduhu, dok druga klasa materijala ima veliku količinu grešaka u rešetki koja diktira veliki gubitak aktivnih mjesta za difuziju Na-jona. Posljednja klasa jedinjenja je privukla veliku pozornost zbog svoje dobre strukturne i termičke stabilnosti. Naime, strukture polianjonskog tipa mogu omogućiti brzu difuziju jona s dovoljnom strukturnom stabilnošću zbog trodimenzionalnog okvira, izgrađenog na tetraedarskim anionima  $(\text{XO}_4)^n-$  ili njihovim derivatima  $(\text{X}_m\text{O}_{3m+1})^n-$  ( $\text{X} = \text{P}, \text{Si}, \text{S}, \text{Se}, \text{Mo}, \text{W} \dots$ ) podijeljeni sa  $\text{MO}_6$  poliedrima ( $\text{M} =$  prelazni metal). Do sada su najbolje odgovore na performanse dali polianjonski materijali na bazi fosfata u odnosu na njihove analoge kao što su silikati, borati, sulfati i molibdati. Vrlo stabilne P-O veze omogućuju njihovu visoku strukturnu stabilnost, dugotrajno cikliranje i dobru sigurnost. Dalje, zbog svoje ekološke prirode, fosfatni polianjonski materijali na bazi Fe

imaju dodatne prednosti u odnosu na druge polianjonske materijale na bazi V-, Co- i Ni. Iako je Mn takođe jeftin i ekološki prihvatljiv element poput Fe, materijali na bazi Mn obično imaju nižu električnu provodljivost i lošiju cikličku stabilnost.

Kombinacija različitih polianjonskih jedinica pronađena je kao operativni način za podešavanje redoks svojstava polianjonske katode i razvoj novih struktura. Specifična grupa izostrukturalnih polianjona sa miješanim fosfatnim i pirofosfatnim strukturalnim jedinicama, koju se odredili Sanz i saradnici, privukla je najveću pažnju kao nov tip Na-jonske katode, zahvaljujući niskoj barijeri za difuziju jona Na, maloj promjeni zapremine tokom cikliranja i većem redoks potencijalu u odnosu na pojedinačne fosfatne i pirofosfatne katode. Na primjer,  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  redoks potencijal raste redom  $\text{FePO}_4$ ,  $\text{NaFePO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  ili  $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ ,  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  iznoseći 2.4, 2.7, 3.0 i 3.2 V u odnosu na  $\text{Na}^+/\text{Na}$ , dok se zapremina mijenja za približno 4 %, 2 % i 17 % za  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  i  $\text{NaFePO}_4$ , redom.

Nakon detaljnog uvida i pregleda u do sada postignute rezultate vezane za  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  katodu, uočeno je dosta neslaganja i nedostataka, koji se prije svega odnose na poteškoće vezane za sintezu ove faze. Za razliku od metode čvrstog stanja, koja je obično koristila  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  i  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  kao izvor fosfora, postupak metode sagorijevanja gela je obuhvatala isključivo fosfatne soli (bez pirofosfata) gdje se  $\text{PO}_4$  termički konvertuje do  $\text{P}_2\text{O}_7$  i omogućuje stvaranje NFPP faze. Prema najboljim saznanjima, do sada nije bilo istraživanja koja su u postupku metode sagorijevanja gela koristili fosfate i pirofosfate zasebno kao reaktante. Zbog toga je prvi cilj ovog rada da se miješanjem navedenih komponenti, prateći stehiometriju  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  faze, zajedno s određenom količinom limunske kiseline uvidi uticaj na krajnji fazni sastav dobijenog materijala. Kako je pH u ovom slučaju određen limunskom kiselinom i izmjeran oko 3, utvrđeno je da pri ovim uslovima nije moguće dobiti čistu  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  fazu već se suprotno u mnogo većem procentu dobija  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  faza. Time je glavni cilj rada dalje usmjeren na dobijanje  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  u odsustvu  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  faze. Modifikacija sinteze je obuhvatila povećanje pH suspenzije, prilagođeno određenom količinom limunske kiseline ili amonijum-hidroksida, koje je

dovelo do promjene reakcionog puta, čime je upravo i postignuto da se povećava relativna količina miješane NFPP faze. Osim povećanja NFPP faze sa porastom pH od 2 do 6, kada se postigne vrijednost  $\text{pH} \approx 7$ , ova faza se oslobađa od individualnih pirofosfata.

Krajnji cilj rada je obuhvatio dalje ispitivanje dobijenih materijala sa stanovišta primjene u vodenim Na- i Li- jonskim baterijama. Postignute su teorijske vrijednosti kapaciteta pri relativno visokim strujama od 8 C, a uz to je postignuta i sposobnost podnošenja visokih brzina u oba elektrolita, posebno u onom koji sadrži  $\text{Na}^+$  jone, za miješane fosfate-pirofosfate.

### **3. EKSPERIMENTALNI DIO**

#### **3.1. Sinteza elektrodnih materijala**

U cilju dobijanja fosfatnog-pirofosfatnog polianjonskog materijala opšte formule  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  modifikovani su uslovi sinteze u smislu različite količine limunske kiseline i pH vrijednosti rastvora. Za sintezu je odabrana metoda sagorijevanja gela. Količina ostalih prekursora je definisana stehiometrijskim proračunom koji odgovara navedenoj fazi. Osnovni prekursori čija je količina ista za sve sintetisane materijale su:  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (gvožđe(II)-oksalat dihidrat),  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (natrijum-pirofosfat),  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (amonijum-dihidrogen fosfat) i destilovana voda. Sve hemikalije su visokog stepena čistoće. Natrijum-pirofosfat je prije svakog mjerenja sušen u sušnici na  $120^\circ\text{C}$ . Redosled njihovog rastvaranja u destilovanoj vodi je isti za sve sintetisane materijale. Prvo, variranjem količine limunske kiseline i dodatkom tačno definisanih količina osnovnih prekursora, sintetisano je šest uzoraka. Pri njihovoj sintezi pH vrijednost rastvora je varirala od dva do šest što je praćeno smanjenjem sadržaja limunske kiseline, odnosno smanjenjem kiselosti rastvora. Da dolazi do promjena u sintezi jasno se moglo uočiti promjenom boje rastvora od svijetlo žute do zelene, kako je pH vrijednost rasla. U

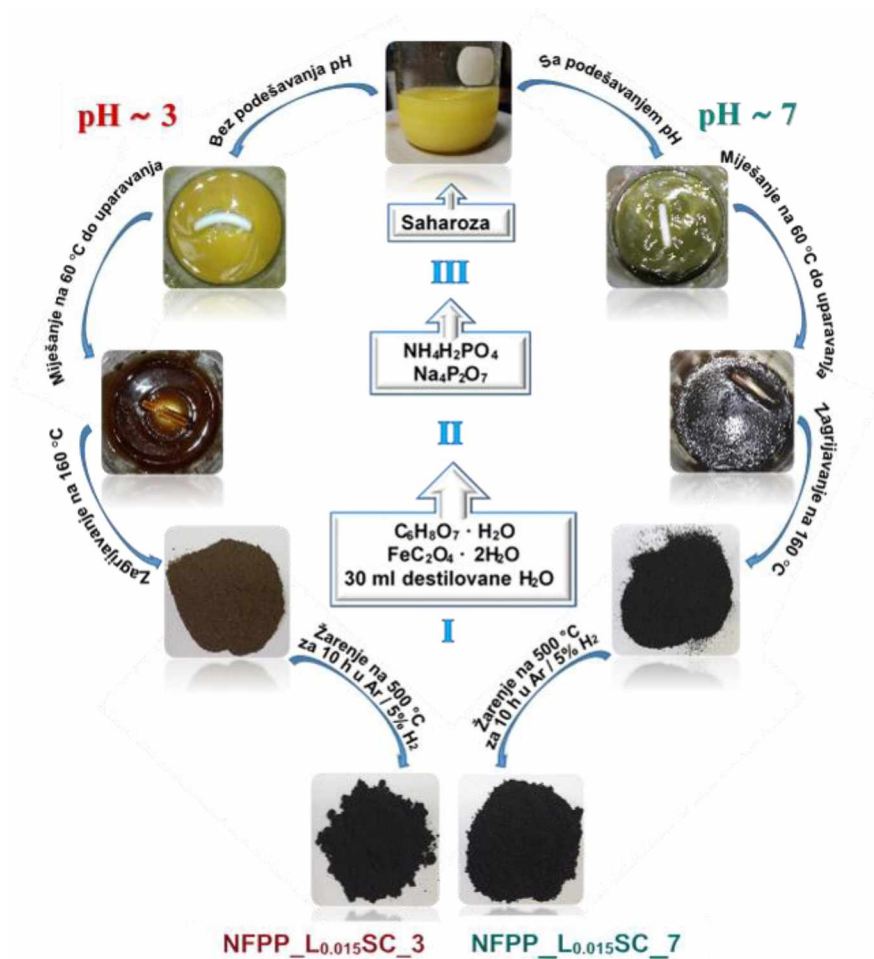
potpunom odsustvu limunske kiseline pH vrijednost rastvora je iznosila šest. Da bi se pH vrijednost povećala za još jednu pH jedinicu, odabrana je jedna količina limunske kiseline i u toku sinteze je dodato 100 kapi 25 % rastvora amonijum-hidroksida ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), pa je na taj način pripremljen sedmi uzorak. Kao dodatni izvor ugljenika, tokom sinteze prethodno spomenutih uzoraka, dodato je 25 mas. % saharoze (u odnosu na teorijski očekivanu masu materijala). Kako bi se ispitaio uticaj dodatka saharoze, odnosno većeg sadržaja ugljenika na performanse materijala, sa istom količinom limunske kiseline, uz podešavanje i bez podešavanja pH vrijednosti, pripremljeni su i materijali bez dodatka saharoze tokom sinteze. Stoga je ukupno sintetisano devet materijala, a poseban akcenat je stavljen na uticaj pH vrijednosti na dobijanje  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  faze. U **tabeli 3.1.** su prikazane oznake sintetisanih materijala koje će se koristiti u daljem tekstu, a radi jednostavnijeg razumijevanja oznaka dat je uvid i na uslove pod kojima su uzorci sintetisani.

**Tabela 3.1.** Oznake sintetisanih materijala sa odgovarajućim uslovima sinteze ( $L_x$  na količina limunske kiseline, S dodatak saharoze tokom sinteze, C prisustvo ugljenika).

Oznaka materijala	$n (\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}) / n (\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$	$n (\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7) / n (\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4)$	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (mas. %)	pH
NFPP_L0.02SC_2	0.02 / 0.01	0.00333 / 0.00666	25	2
NFPP_L0.015SC_3	0.015 / 0.01	0.00333 / 0.00666	25	3
NFPP_L0.015C_3	0.015 / 0.01	0.00333 / 0.00666	0	3
NFPP_L0.01SC_4	0.01 / 0.01	0.00333 / 0.00666	25	4
NFPP_L0.005SC_5	0.005 / 0.01	0.00333 / 0.00666	25	5
NFPP_L0.0015SC_6	0.0015 / 0.01	0.00333 / 0.00666	25	6
NFPP_L0SC_6	0 / 0.01	0.00333 / 0.00666	25	6
NFPP_L0.015SC_7*	0.015 / 0.01	0.00333 / 0.00666	25	7
NFPP_L0.015C_7*	0.015 / 0.01	0.00333 / 0.00666	0	7

\* dodato je i 100 kapi  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Osim navedenih i tačno definisanih razlika u postupku sinteze materijala, bitno je napomenuti da su uslovi miješanja, sušenja i žarenja potpuno identični za sve pripremljene uzorke. Dakle, prvo su izmjerene potrebne količine  $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$  i  $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$  i rastvorene u 30 ml destilovane vode, uz miješanje na magnetnoj miješalici, na sobnoj temperaturi. Odmah zatim, rastvoru su dodati natrijum-pirofosfat, amonijum-dihidrogen-fosfat i saharoza (osim za uzorke kod kojih je ona izostavljena), redom. Praćena je pH vrijednost rastvora do potpunog rastvaranja svih supstanci i ista je navedena u tabeli iznad. Za materijale NFPP\_L0.015SC\_7 i NFPP\_L0.015C\_7 nakon rastvaranja svih supstanci je postepeno dodavan amonijum-hidroksid u kapima da bi se postigla željena pH vrijednost. Nakon dodatog amonijum-hidroksida uočena je intenzivnija zelena boja rastvora (maslinasta, **Slika 3.1**).



**Slika 3.1.** Šema postupka sinteze NFPP\_L0.015SC\_3 i NFPP\_L0.015SC\_7 materijala.



Postupak sinteze svih materijala je dalje obuhvatio miješanje rastvora na magnetnoj miješalici uz podešavanje temperature na 60 °C u trajanju od 15 h, radi bolje homogenizacije. Nakon toga, rastvori su postepeno upareni do formiranja gela. Kako je uočena razlika u boji rastvora, tako je i boja gelova postajala intenzivnija braon sa porastom pH vrijednosti (**Slika 3.1**). Kako bi se formirao čvrsti praškasti prekursor, gelovi su zagrijavani na 160 °C oko 1.5 h u sušnici, na vazduhu. Na kraju, sprašeni prekursori su žareni na 500 °C u trajanju od 10 h u atmosferi Ar/H<sub>2</sub> (95:5), u peći za žarenje sa cijevi. Nakon žarenja, hlađeni su postepeno do sobne temperature, a zatim sprašeni u ahatnom avanu. Za razliku od prekursora koji su takođe imali različitu boju, svijetlo- do tamno-braon za materijale sa nižim pH vrijednostima do crne za uzorke sa višim pH vrijednostima, krajnji materijali su svi crne boje (**Slika 3.1**). Kako bi postupak sinteze bio u potpunosti jasan na **slici 3.1**, je šematski prikazano dobijanje NFPP\_L0.015SC\_3 i NFPP\_L0.015SC\_7 materijala.

### 3.2. Eksperimentalne metode

Pod pojmom eksperimentalnih metoda u ovom dokumentu podrazumijevaju se sve metode koje su korišćenje za ispitivanje sintetisanih materijala. Redom su ispitane strukturne, morfološke i elektrohemijske osobine.

#### 3.2.1. Metode karakterizacije

Strukturne osobine, odnosno kvalitativna i kvantitativna identifikacija uzoraka, određene su uz pomoć rendgenske difrakcije praha (*eng.* X-Ray powder diffraction, **XRD**). Značajne informacije o strukturi materijala su dobijene i tehnikom infracrvene spektroskopije sa Furijeovom transformacijom (*eng.* Fourier transform infrared spectroscopy, **FTIR**). Morfološka karakterizacija čestica sintetisanih uzoraka je urađena pomoću visoko-rezolucione skenirajuće elektronske mikroskopije (*eng.* Field Emission Scanning Electron Microscopy, **FESEM**). Simultana termogravimetrijska i diferencijalno termalna analiza (*eng.* Thermogravimetric analysis and Differential thermal analysis, **TGA/DTA**) je omogućila procjenu sadržaja ugljenika u sintetisanim

kompozitnim materijalima. Za sve redom navedene metode korišćeni su praškasti uzorci prilikom mjerenja. Uređaji i uslovi pod kojima su vršena ispitivanja su redom:

- **Philips PW 1050** za XRPD. Cu-K $\alpha_{1,2}$  zračenje je korišćeno dok su Cu-K $\beta$  zraci prigušeni uz pomoć Ni filtra. Difraktogrami su snimljeni u intervalu  $2\theta$  od  $8^\circ$  do  $70^\circ$ , sa korakom  $0.02^\circ$  i ekspozicijom od 3 s.
- **Tescan MIRA3** za FESEM bez naparavanja uzoraka zlatom usled visokog sadržaja ugljenika. Ljepljiva karbonska traka je služila kao nosač uzoraka, koji su zatim snimani pri različitim uvećanjima od 5000x, 10 000x, 20 000x, 50 000x, 100 000x i 150 000x na više mjesta.
- **Avatar System 370** spektrometar (Thermo Nicolet, USA) za FTIR mjerenja. Primjenjivana je tehnika KBr pastila. Prethodno je KBr stopljen kako bi se homogenizovao sa ispitivanim praškastim uzorkom, a dalje je homogena smješa presovana i time formirane pastile. Snimano je u intervalu talasnih dužina od 4 000 – 400 dok je broj skana po spektru iznosio 64, a rezolucija  $2\text{ cm}^{-1}$ . Za potrebe preliminarnih istraživanja korišćena je ATR tehnika na **Perkin Elmer - Spectrum Two** spektrometru.
- **SDT 2960-TA** instrument za simultana TGA/DTA mjerenja. Uzorci su zagrijavani na vazduhu brzinom zagrijavanja od  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ , počev od sobne temperature pa do  $750^\circ\text{C}$ .

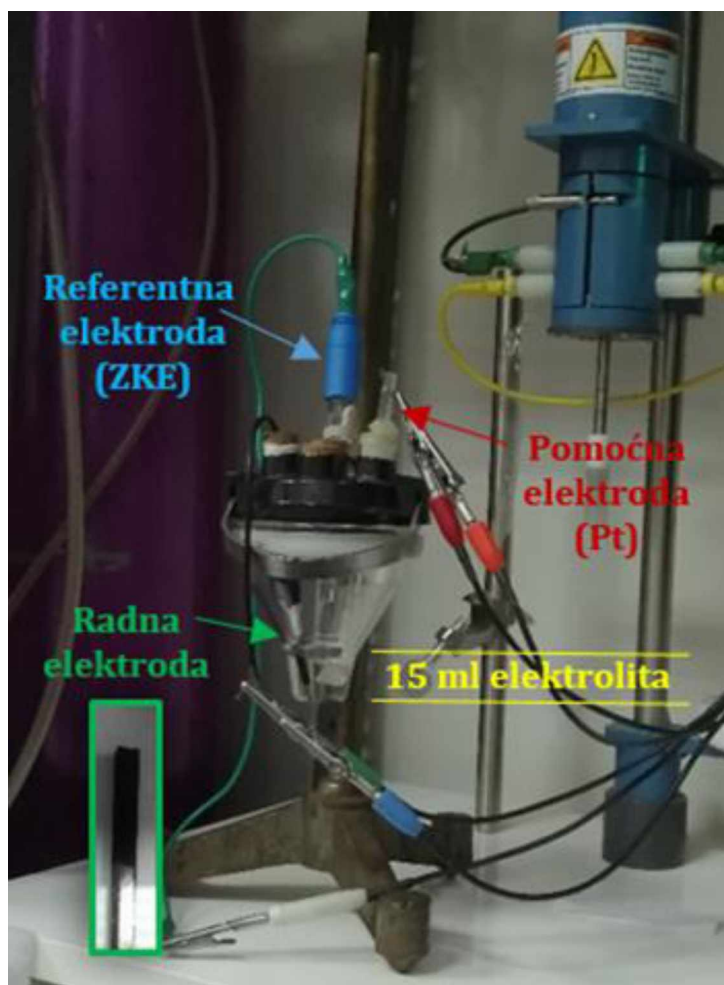
### 3.2.2. Elektrohemijska mjerenja

Svi sintetisani materijali su elektrohemijski ispitani u smislu njihove moguće primjene kao elektrodnih materijala za litijum/natrijum jonske baterije. S tim u vezi, prvo je bilo potrebno pripremiti radnu elektrodu. Sva elektrohemijska mjerenja vršena su u troelektrodnoj elektrohemijskoj ćeliji, što znači da su pored radne elektrode, korišćene pomoćna i referentna elektroda. Redom korišćene elektrode u ulozi radne, referente i pomoćne su:

- **Radna elektroda** je ustvari strujni kolektor, u ovom slučaju staklasti ugljenik, sa nanešenom prethodno pripremljenom pastom. Preciznije, sintetisani kompozitni materijal (85 %) se miješa sa nanostrukturnim ugljenikom (10 %) i poliviniliden-fluoridom (PVDF), prethodno rastvorenim u N-metil-2-pirolidonu (5 %). Nanostrukturni ugljenik (Vulkan) je veoma provodna faza dok je 2 % PVDF veoma dobro vezivo, pa se upravo zbog tih osobina i koriste za pripremu paste zajedno sa ispitivanim kompozitnim materijalima. Nakon dodavanja redom navedenih komponenti paste, na kraju je uvijek dokapano i nekoliko kapi pirolidona, sa ciljem postizanja što bolje homogenosti i viskoznosti iste. Dalje se epruveta prenese u ultrazvučno kupatilo i tako izložena ultrazvuku se homogenizuje u trajanju od 60 minuta. U međuvremenu se obično pripreme strujni kolektori, tako što se staklasti ugljenik blago išmirgla i očisti alkoholom, kako bi se uklonile neželjene čestice prethodno ispitivanih materijala i kako bi se pasta što bolje nanijela. Masa tako pripremljenih staklastih ugljenika se obavezno izmjeri na analitičkoj vagi. Nanošenje paste se vrši ručno, uz pomoć automatskih pipeta tako da se rasporedi u što tanjem sloju. Prilikom nanošenja paste, uvijek se prvo nanese na jednoj strani kolektora, pa se suši na 80 °C na vazduhu, a zatim na ostalim na isti način. Da bi došlo do isparavanja pirolidona radne elektrode su sušene i pod vakuumom ( $10^{-2}$  mbar) na 140 °C u trajanju od 4 h. Tako pripremljene radne elektrode su izmjerene na analitičkoj vagi, a razlika masa posle i prije nanošenja paste, kada se uzme u obzir maseni udio kompozita u smješi, ustvari predstavlja masu aktivnog materijala.
- **Referentna elektroda** je zasićena kalomelska elektroda ( $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , KCl zas. – ZKE) proizvođača SI Analytics, tip B 2810+ (*eng.* Saturated calomel electrode - SCE), sa elektrodnim potencijalom od 0.244 V u odnosu na standardnu vodoničnu elektrodu.
- **Pomoćna elektroda** je platinska pločica.

Kako je elektrohemijaska ćelija sistem sastavljen od elektroda i elektrolita, neposredno prije sklapanja iste, u stakleni dio je usuto 15 ml elektrolita a zatim su sve elektrode uronjene u isti, vodeći računa o njihovom položaju. **Elektroliti** korišćeni pri

ovim mjerenjima su vodeni rastvori natrijum-nitrata ( $\text{NaNO}_3$ ) i litijum-nitrata ( $\text{LiNO}_3$ ) koncentracije  $6 \text{ mol dm}^{-3}$ .



**Slika 3.2.** Prikaz troelektrodne elektrohemijske ćelije korišćene za elektrohemijska mjerenja.

Metode kojima su ispitivane elektrohemijske performanse sintetisanih materijala su **ciklična voltametrija** (*eng.* Cyclic voltammetry) i **hronopotenciometrija** (*eng.* Chronopotentiometry). Mjerenja datim metodama su vršena na sljedeći način:

- Metoda ciklične voltametrije je obuhvatila ispitivanja u različitim intervalima elektrodnih potencijala, u zavisnosti od brzine polarizacije i elektrolita, prikazano u **tabeli 3.2**. Primjenjivanje brzine polarizacije su 1, 5, 10, 20, 30, 50, 100, 200, 300 i

400 mV s<sup>-1</sup>. Mjerenja u LiNO<sub>3</sub> su rađena samo za odabrane materijale i to NFPP\_L0.015SC\_3 i NFPP\_L0.015SC\_7. Pored ispitivanja stabilnosti materijala u zavisnosti od brzine polarizacije, ovom metodom je ispitana i stabilnost NFPP\_L0.015SC\_3 i NFPP\_L0.015SC\_7 kompozita u zavisnosti od broja ciklusa (do 100 ciklusa) pri određenoj brzini polarizacije (50 mv s<sup>-1</sup>). Ciklovoltamogrami dobijeni nakon snimanja predstavljali su zavisnost struje u amperima (A) od elektrodnog potencijala u voltima (V), a zatim su vrijednosti struje preračunate u zavisnosti od mase aktivnog materijala odnosno u A g<sup>-1</sup>, kada se uzme u obzir procenat ugljenika u sintetisanom materijalu. Vrijednosti specifičnih kapaciteta su izračunate integracijom površine ciklotamograma (mC), dalje dijeljenjem sa 3600 s (mAh) i proračunom na aktivnu masu materijala u gramima (mAh g<sup>-1</sup>).

- Metoda hronopotencimetrije je obuhvatila ispitivanja u NaNO<sub>3</sub> pri različitim intervalima elektrodnih potencijala, u zavisnosti od gustine struje, prikazano u **tabeli 3.2**. Primijenjivanje gustine struje su 0.12, 0.25, 0.5, 1, 2, 3, 5 i 10 A g<sup>-1</sup>. Mjerenja u LiNO<sub>3</sub> su rađena samo za odabrane materijale i to NFPP\_L0.015SC\_3 i NFPP\_L0.015SC\_7. Krive dobijene ovom metodom su predstavljale zavisnost potencijala u V od vremena punjenja i pražnjenja u s. Kao takve nijesu prikazane u radu, već su postignuta vremena punjenja i pražnjenja preračunata na vrijednosti specifičnih kapaciteta punjenja i pražnjenja pri odgovarajućim gustinama struje. Proračun se zasnivao na množenju postignutog vremena (s) sa gustinom struje u A g<sup>-1</sup> (As g<sup>-1</sup>), zatim sa 1 000 (mAs g<sup>-1</sup>) i dijeljenjem sa 3600 s (mAh g<sup>-1</sup>).

Za elektrohemijaska mjerenja, objema metodama, korišćen je potencijostat/galvanostat **Gamry Interface1010E**.

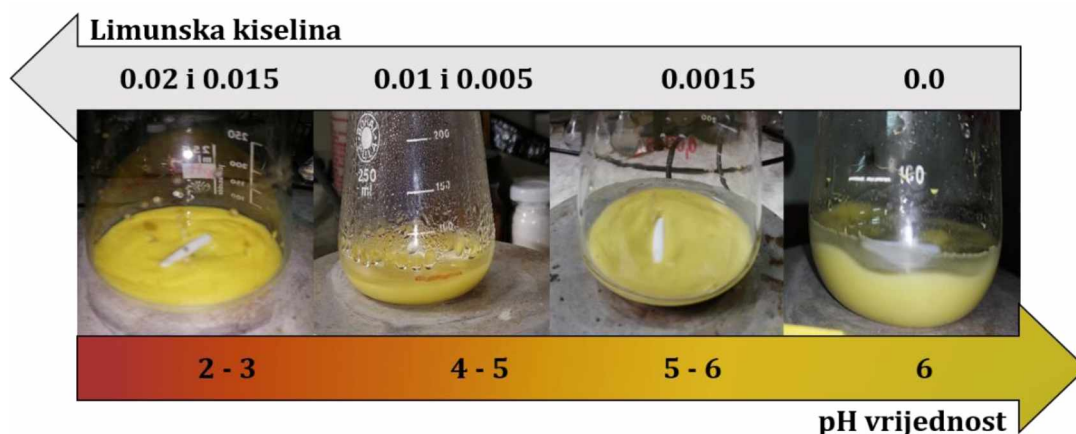
**Tabela 3.2.** Uslovi mjerenja metodama ciklične voltametrije u oba elektrolita (prve dvije kolone) i hronopotencijometrije u vodenom rastvoru natrijum-nitrata (treća kolona).

Oznaka materijala	E <sub>int.</sub> NaNO <sub>3</sub> (V) / v (mV s <sup>-1</sup> )	E <sub>int.</sub> LiNO <sub>3</sub> (V) / v (mV s <sup>-1</sup> )	E <sub>int.</sub> NaNO <sub>3</sub> (V) / I (A g <sup>-1</sup> )
NFPP_L0.02SC_2	-1.1 – 1.0 / 20 – 400 -1.1 – 0.8 / 5 – 10 -1.0 – 0.8 / 1	/	-1.0 – 1.0 / 1 – 10 -0.9 – 1.0 / 0.5 -0.95 – 0.9 / 0.25
NFPP_L0.015SC_3	-1.1 – 1.0 / 20 – 400 -1.1 – 0.8 / 5 – 10 -1.0 – 0.8 / 1	-0.9 – 1.0 / 30 – 400 -1.1 – 1.0 / 20 -1.0 – 1.0 / 10 -0.9 – 1.0 / 5 -0.9 – 0.8 / 1	-1.0 – 1.0 / 1 – 10 -1.0 – 0.9 / 0.25, 0.5 -0.9 – 0.9 / 0.12
NFPP_L0.015C_3	-1.1 – 1.0 / 20 – 400 -1.1 – 0.8 / 5 – 10	/	-1.0 – 1.0 / 1 – 10 -1.0 – 0.9 / 0.25, 0.5
NFPP_L0.01SC_4	-1.1 – 1.0 / 20 – 400 -1.1 – 0.8 / 5 – 10 -1.0 – 0.8 / 1	/	-1.0 – 1.0 / 1 – 10
NFPP_L0.005SC_5	-1.1 – 1.0 / 20 – 400 -1.1 – 0.8 / 5 – 10 -1.0 – 0.8 / 1	/	-1.0 – 1.0 / 1 – 10 -1.0 – 0.9 / 0.25, 0.5
NFPP_L0.0015SC_6	-1.1 – 1.0 / 20 – 400 -1.1 – 0.8 / 5 – 10 -1.0 – 0.8 / 1	/	-1.0 – 1.0 / 1 – 10 -1.0 – 0.9 / 0.25, 0.5
NFPP_L0.015SC_7	-1.1 – 1.0 / 20 – 400 -1.1 – 0.9 / 5 – 10 -1.0 – 0.8 / 1	-1.1 – 1.0 / 20 – 400 -1.0 – 0.9 / 5 – 10 -0.85 – 0.8 / 1	-1.0 – 1.0 / 1 – 10 -1.0 – 0.9 / 0.5 -0.95 – 0.9 / 0.25

## 4. REZULTATI I DISKUSIJA

### 4.1. Sinteza materijala

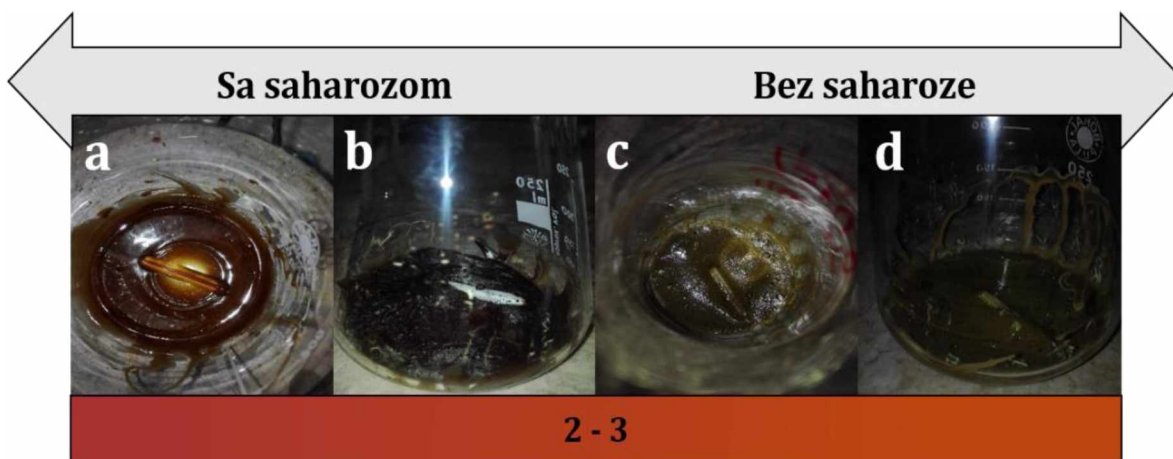
Kako je već opisano u eksperimentalnom dijelu za sintezu svih uzoraka korišćena je metoda sagorijevanja gela uz limunsku kiselinu kao gorivo i izvor ugljenika. Takođe je prikazan i šematski tok sinteze na **slici 3.1**. Ovdje treba istaći osnovne razlike koje su uočene tokom pripreme uzoraka i pojasniti šta je to novije u odnosu na metode sinteze do sada primjenjene za sintezu ovih uzoraka. Naime, nakon miješanja svih prekursora ( $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  i  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ) i dodavanja 30 ml destilovane vode, prvobitno uočena boja suspenzije je bila intenzivno žuta za one uzorke sa manjom pH vrijednošću ( $\text{pH} \approx 2-3$ ), a polako je postajala svjetlija kako se smanjivao sadržaj limunske kiseline ( $\text{pH} \approx 4-5$ ), da bi u odsustvu limunske kiseline prešla do veoma svijetlo zelene boje ( $\text{pH} \approx 5-6$ ). To se jasno može vidjeti sa **slike 4.1**.



**Slika 4.1.** Promjena boje i pH vrijednosti u zavisnosti od sadržaja limunske kiseline.

Primjećene boje bi se zadržavale sve dok ne krene uparavanje, kada bi postepeno počele da prelaze u tamniju braon boju, usled prisustva 25 masenih % saharoze (prikazano na primjeru NFPP\_L0.015SC\_3, **Slika 4.2a**). Da saharoza utiče na pojavu tamnije braon boje gela ukazuje pojava oker boje usled odsustva saharoze. To

se može vidjeti na primjeru materijala sa 0.015 mol  $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$  na **slici 4.2b** za uzorak sa saharozom (NFPP\_L0.015SC\_3) i na **slici 4.2c,d** za uzorak bez saharoze (NFPP\_L0.015C\_3), nakon sušenja u sušnici na vazduhu na približno 160 ° C.



**Slika 4.2.** a) Gel NFPP\_L0.015SC\_3 uzorka nakon uparavanja na 60 °C; b) NFPP\_L0.015SC\_3 nakon sušenja na vazduhu na 160 °C i c,d) NFPP\_L0.015C\_3 nakon sušenja na vazduhu na 160 °C.

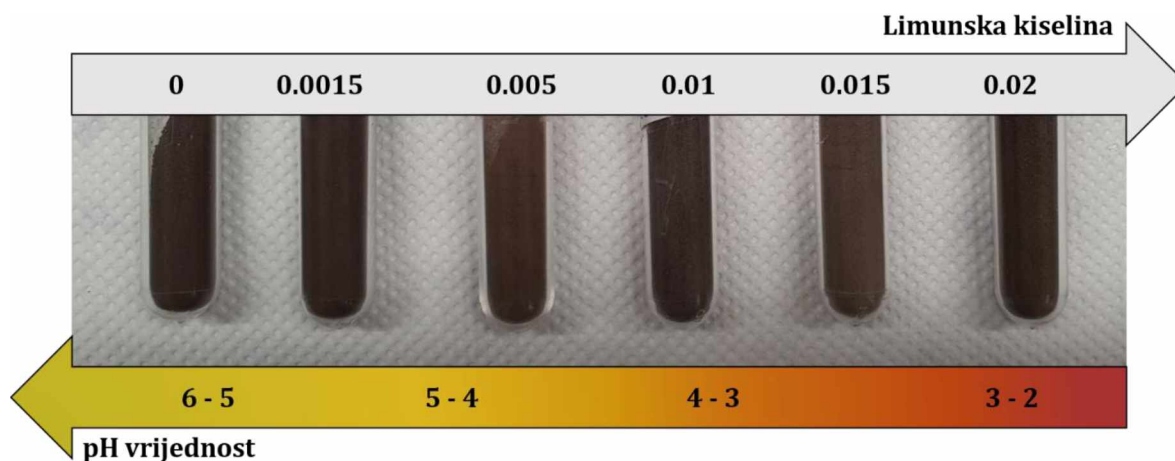
Sa druge strane, kako je opisano u eksperimentalnom dijelu, sinteza uzorka NFPP\_L0.015SC\_7 je uključila dodavanje oko 100 kapi amonijum-hidroksida, kako bi se pH vrijednost pomjerila sa 3 na 7, shodno tome da smanjenje limunske kiseline, tačnije njeno odsustvo daje pH vrijednost samo do 6. Kako je za uzorak sa  $pH \approx 6$  primjećena veoma svijetlo zelena boja, tako je i sa dodavanjem kapi  $NH_4OH$  primjećeno da se boja suspenzije mijenja postepeno iz intenzivno žute do zelene, da bi tokom zagrijavanja na 60 °C prešla do tamnije zelene – maslinaste. To važi za oba uzorka, i sa i bez saharoze i može se vidjeti na **slici 4.3**. Još nešto drugačije u odnosu na ostale uzorke je uočeno za uzorke sa podešavanim pH, posebno primjetno bez saharoze. Naime, nakon što je podešen pH dodavanjem 100 kapi  $NH_4OH$  i primjećena promjena boje suspenzije iz žute u tamnu zelenu, tokom miješanja na 60 °C došlo je do potpunog rastvaranja, što se posebno vidi za uzorak bez saharoze (**Slika 4.3**, dolje, četvrta po redu). Iz rastvora je onda upravljanjem nastao gel svijetlo zelene boje (**Slika 4.3**, dolje, peta po redu). Slično



kao i kod uzorka sa  $\text{pH} \approx 3$ , i ovdje je primijećena razlika u boji gelova za uzorke sa i bez saharoze. Pa je tako boja gela sa saharozom imala tamno braon boju, slično kao ostali uzorci kojima je tokom sinteze dodata saharoza (**Slika 4.3**, gore, peta po redu).

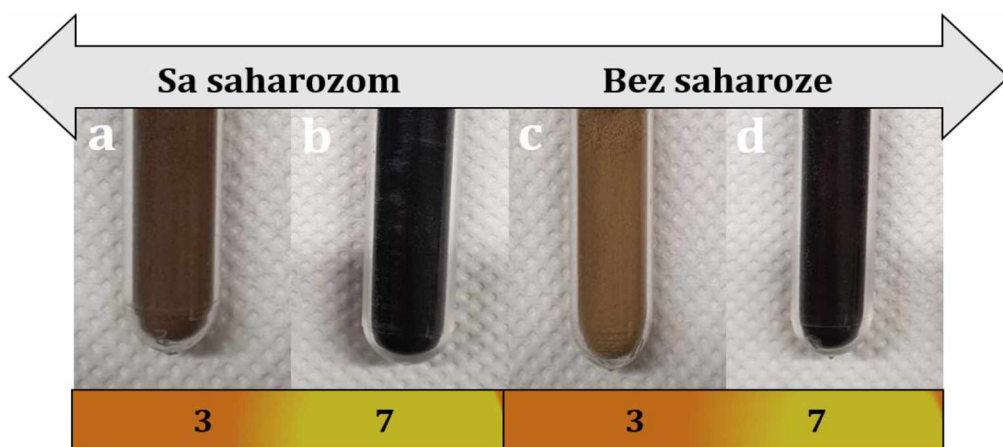


**Slika 4.3.** Promjene boje usled dodavanja 100 kapi  $\text{NH}_4\text{OH}$  tokom sinteze NFPP\_L0.015SC\_7 i NFPP\_L0.015C\_7 materijala, kao i gelovi nakon uparavanja na  $60^\circ\text{C}$ .



**Slika 4.4.** Prekursori sa saharozom, redom poredani po porastu sadržaja limunske kiseline tokom sinteze.

Zatim, svi gelovi su sušeni na oko 160 °C u trajanju oko 1.5 h, do potpunog sagorijevanja, dobijajući time praškaste prekursore. Na **slici 4.4.** prikazani su prekursori za sve sadržaje limunske kiseline kao i bez nje koji sadrže saharozu, sa koje se može vidjeti da svi imaju istu braon boju. Ipak, uzorak bez saharoze (NFPP\_L0.015C\_3) sa 0.015 mol limunske kiseline ima dosta svjetliju boju - oker, što se slaže sa bojom gela (NFPP\_L0.015SC\_3, **Slika 4.5a,c**). Sa druge strane, boja oba prekursora za uzorak sa podešavanim pH i sa i bez saharoze je crna (**Slika 4.5b,d**). Na kraju, nakon žarenja na 500 °C oko 10 h u redukcionoj atmosferi Ar/5%H<sub>2</sub> dobijeni su sve crni praškasti uzorci (prikazano u ekperimentalnom dijelu na primjeru NFPP\_L0.015SC\_3 i NFPP\_L0.015SC\_7).



**Slika 4.5.** Prekursori a) NFPP\_L0.015SC\_3; b) NFPP\_L0.015SC\_7; c) NFPP\_L0.015C\_3 i d) NFPP\_L0.015C\_7.

Pregledom literature, uočeno je da postoji dosta nedostataka u objašnjenjima kada su u pitanju uslovi sinteze i njihov uticaj na konačan sastav polianjonskog NFPP praha. Uopšteno, kao izvor gvožđa obično su korišćene razne soli, kao što su nitrati, oksalati i acetati, kao i elementarno gvožđe. Za sintezu NFPP materijala metodom sagorijevanja gela korišćeno je većinom elementarno gvožđe [156,166,173], a u manjoj mjeri i gvožđe(II)-acetat [155], dok je u ovom slučaju korišćen gvožđe(II)-oksalat. Zatim, u literaturi se kod ove metode sinteze kao izvor i fosfata i pirofosfata navode natrijum-dihidrogenfosfati [156,166,173] ili amonijum-dihidrogenfosfati [155]. Isto važi i za metodu raspršivanja [151,174]. U tom slučaju autori navode da se pirofosfati dobijaju termičkom konverzijom fosfatnih soli, ali jednog njihovog dijela, s obzirom da

dio fosfata mora ostati. Sa druge strane, metode poput reakcija iz čvrstog stanja, uključuju i fosfate i pirofosfate u količini koja odgovara stehiometrijskom sastavu. Međutim, ne postoje objašnjenja kako u jednom slučaju dolazi do termične razgradnje fosfata u u pirofosfate a u drugom ne, odnosno kako se termička konverzija  $\text{PO}_4^{3-}$  u  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  može podesiti/kontrolisati da bi se izbjegao višak fosfatne ili pirofosfatne faze. U ovom slučaju, odabrani su posebni izvori fosfata i pirofosfata u količini koja odgovara stehiometrijskom odnosu NFPP faze, što je suprotno od do sada opisanih metoda sagorijevanja gela. Ono što je zajedničko jeste upotreba goriva, obično limunske kiseline, dok je u nekim sintezama korišćena i stearinska kiselina. Posebno, ovdje je prvi put prikazan i ispitan uticaj različitog odnosa prekursora koji predstavlja izvor prelaznog metala i goriva, u ovom slučaju su to gvožđe(II)-oksalat i limunksa kiselina, a takođe je po prvi put ispitan uticaj pH vrijednosti na dobijanje NFPP faze polazeći od navedenih prekursora. Posmatrajući sve gore navedene slike (4.1-4.5) jasno je da zapažena promjena boja ukazuje na formiranje različitog faznog sastava za sve sintetisane uzorke. Prvenstveno se misli na promjenu boje suspenzije iz žute u zelenu nakon porasta pH vrijednosti sa  $\approx 2$  na 7. Da dolazi do formiranja različitog faznog sastava za sve sintetisane uzorke, jasno su pokazala XRD mjerenja, što je prikazano u sljedećem poglavlju.

Kako bi se ispitao uticaj promjene pH vrijednosti, rastvoreni su samo limunska-kiselina i Fe(II)-oksalat u 30 ml destilovane vode (0.015 i 0.01 mol, redom), formirajući tako suspenziju žute boje (boja i suspenzija potiču upravo od slabo rastvornog Fe(II)-oksalata). pH ovako pripremljene suspenzije je bio  $\approx 3$ , što ukazuje da dodatak ostalih prekursora ne utiče znatno na promjenu pH vrijednosti. Već nakon dodatka 50 kapi amonijum-hidroksida uočava se da boja polako prelazi u zelenu, da bi nakon 100 kapi istog, imala istu zelenu boju kao i kada su svi prekursori pomiješani. Stoga je fokus stavljen na procese koji se dešavaju u suspenziji limunske i Fe(II)-oksalata.

Vu i saradnici su polazeći od elementarnog Fe i limunske kiseline naglasili da primjećuju prelazak iz žute u zelenu boju nakon 15 h miješanja što su objasnili

formiranjem Fe(II)-citrata [166]. Ipak, ni nakon 20 h stajanja i miješanja nije došlo do prelaska iz žute u zelenu boju u reakciji između Fe(II)-oksalata i limunske kiseline, već je to uočeno tek nakon dodatka 100 kapi  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Znajući da je oksidacija  $\text{Fe}^{2+}$  jona spora na niskim pH vrijednostima, iako je ista ubrzana u prisustvu limunske kiseline, pH vrijednost tako pripremljene suspenzije je i dalje dovoljno niska da oksidacija  $\text{Fe}^{2+}$  jona bude veoma spora [175]. Stoga ako se ne doda amonijum-hidroksid, nema promjene boje, već suspenzija zadržava žutu boju sve dok ne krene uparavanje. Međutim, ako se posmatra uzorak sintetisan bez prisustva limunske kiseline, čija suspenzija ima pH vrijednost oko 6, može se uočiti da se javlja veoma svijetlo zelena boja, odakle se pretpostavlja da se gradi Fe(III)-oksalat, usled brže oksidacije jona  $\text{Fe}^{2+}$  na višim pH vrijednostima [175]. Sa druge strane, ukoliko je dodato 0.015 mol limunske kiseline uz 0.01 mol Fe(II)-oksalata, nastajanje intenzivno zelene suspenzije u roku od jednog minuta od dodatka 100 kapi  $\text{NH}_4\text{OH}$  može ukazati na formiranje Fe(II)-citratnog kompleksa, kako limunska kiselina postaje deprotonovana pri neutralnom pH (osim protona na hidroksilnoj grupi) i stoga brzo reaguje sa  $\text{Fe}^{2+}$  formirajući kompleks zelene boje. To bi bilo u skladu sa pojavom zelene boje kod Vua i saradnika [166], pa se nastajanje Fe(II)-citrata objašnjava time da kada se pomiješaju elementarno Fe i limunska kiselina, da se Fe oksiduje do  $\text{Fe}^{2+}$  tek nakon 15 h, dok dalje oksidacija do  $\text{Fe}^{3+}$  je spora usled kisele sredine i time se zadržavaju Fe(II)-citrati. Međutim, u ovom slučaju, kako boja postaje intenzivnija i tamnija pretpostavlja se da nastaju Fe(III)-citrati jer ipak dolazi do brže oksidacije  $\text{Fe}^{2+}$  u  $\text{Fe}^{3+}$  olakšane pri sada povišenoj pH vrijednosti, tačnije amonijum-feri-citrat, koji se vremenom rastvara u vodi i stoga se primjećuje rastvor nakon određenog vremena miješanja na 60 °C. Promjena rastvaranja nije uočena kada je u pitanju spontana reakcija koja odgovara pH vrijednosti od  $\approx 3$ , gdje je samo uočena mutna žuto-braon suspenzija koja može ukazivati na taloženje fosfata i njihovu dalju termičku obradu do određene faze.

Takođe, ne treba zanemariti uticaj saharoze. Kao disaharid koji nema redukcione osobine, saharoza podliježe hidrolizi u vodi u prisustvu kiseline. Iz toga se može pretpostaviti da razlika u boji gelova za oba uzorka sa i bez saharoze, za oba pH i

na  $\approx 3$  i na 7, potiče upravo od saharoze. Naime, ukoliko je saharoza prisutna u suspenziji, a ima i kiseline, dolazi do njene hidrolize na glukozu i fruktozu, oba monosaharida redukujućih osobina, koji suzbijaju oksidaciju  $\text{Fe}^{2+}$  u  $\text{Fe}^{3+}$  jone. Kod uzorka sa  $\text{pH} \approx 3$  u odsustvu saharoze javlja se manje intenzivna boja gela (oker u odnosu na braon), gdje se jasno vidi da potiče od žutog i dalje nerastvornog  $\text{Fe(II)-oksalata}$  i u maloj količini zelenog  $\text{Fe(III)-oksalata}$ , jer nema redukcionih sredstava, pa je oksidacija  $\text{Fe}^{2+}$  nešto veća nego za isti uzorak samo sa saharozom. Sa druge strane, gel uzorka na  $\text{pH} \approx 7$  bez saharoze ima veoma svijetlo zelenu boju, za koju se pretpostavlja da potiče od amonijum-feri-citrata, usled velike oksidacije  $\text{Fe}^{2+}$  u  $\text{Fe}^{3+}$  pri visokim vrijednostima  $\text{pH}$  i u odsustvu redukcionih sredstava. Svakako da ne treba zanemariti da se i kod uzoraka kod kojih je  $\text{pH}$  suspenzije od  $\approx 2$  do 6, u nekoj mjeri formira i citratni kompleks gvožđa, što će biti opisano u daljem tekstu.

Dakle, kako će biti pokazano kasnije na difraktogramima, uzorci na nižim  $\text{pH}$  imaju dvije faze, od kojih je jedna miješani fosfati-pirofosfati a druga individualni pirofosfati. Po gore opisanom se pretpostavlja da individualni pirofosfati nastaju od prisutnih nerastvornih  $\text{Fe(II)-oksalata}$  i formiranih  $\text{Fe(III)-oksalata}$  (dominiraju pri nižim  $\text{pH}$ ). Kako je i  $\text{Fe-citratna}$  koordinacija indirektnog tipa moguća, iako u manjoj mjeri, preko vodiničnih veza citrata sa  $\text{OH-grupama}$  gvožđe(III)-hidroksi kompleksa koji se takođe formira zajedno sa gvožđe-oksalatom, pod  $\text{pH}$  od  $\approx 3$ , to ukazuje na formiranje određenje frakcije miješanih fosfata-pirofosfata i kod uzorka sa  $\text{pH} \approx 3$  [176]. Da  $\text{Fe(III)-citrati}$  mogu graditi miješane fosfate/pirofosfate potvrđuju sintetisani uzorci polazeći od  $\text{Fe(NO}_3)_3$  i limunske kiseline, gdje se gradi  $\text{Fe(III)-citrat}$  [151]. Stoga je pretpostavljeno da tek kada se  $\text{pH}$  podesi na  $\approx 7$  nagradi se veoma brzo amonijum-feri-citrat koji je rastvoran u vodi, što vodi formiranju miješanih fosfata-pirofosfata bez prisutnih individualnih pirofosfata. Prisustvo  $\text{OH}^-$  jona (od amonijum-hidroksida) olakšava oksidaciju, čineći tako formirani kompleks rastvornim i sposobnim da reaguje sa fosfatima i pirofosfatima do prekursora miješanih fosfata-pirofosfata.

Ono što se može zaključiti iz svega gore navedenog a da nije do kraja jasno da li se pri podešavanju pH na neutralnu vrijednost ipak formira i određena količina Fe(III)-oksalata ili je formiran u potpunosti Fe(III)-citretni kompleks. Kako bi se razjasnilo to pitanje, rastvoren je Fe(II)-oksalat i dodat je amonijum-hidroksid do pH vrijednosti od 7. Pojava zelene nijanse jeste uočena, ali prava zelena boja, koja bi odgovarala onoj kada je i limunska kiselina uključena u reakciju, primjećena je tek pri podizanju pH vrijednosti na 8 – 9. Dalje je praćeno ponašanje ovako formirane zelene suspenzije tokom isparavanja, što se nije poklopilo sa putanjom reakcije koja je uočena kada je i limunska kiselina jedan od reaktanta. Iz toga se može zaključiti da je braon boja rastvora i dalje povezana samo sa kompleksom amonijum-feri-citrata. Kao što je i već naglašeno, pri uparavanju ova boja rastvora postepeno blijedi stvarajući na kraju svjetlozeleni gel (bez sahara). To može biti posljedica konformacije kompleksa amonijum-citrata usled isparavanja vode. Kako je uočeno pregledom literature, javljaju se dva oblika gvožđe-amonijum-citrata i to braon i zeleni, u zavisnosti od pH. Tako da samo oslobađanje vode može promijeniti pH i vrstu kompleksa. Stoga se na kraju opet pretpostavlja da kada je u pitanju koordinacija Fe-citrata, put sagorijevanja rezultira formiranjem mješovitih fosfata-pirofosfata, za razliku od formiranja individualnih pirofosfata polazeći od oksalata.

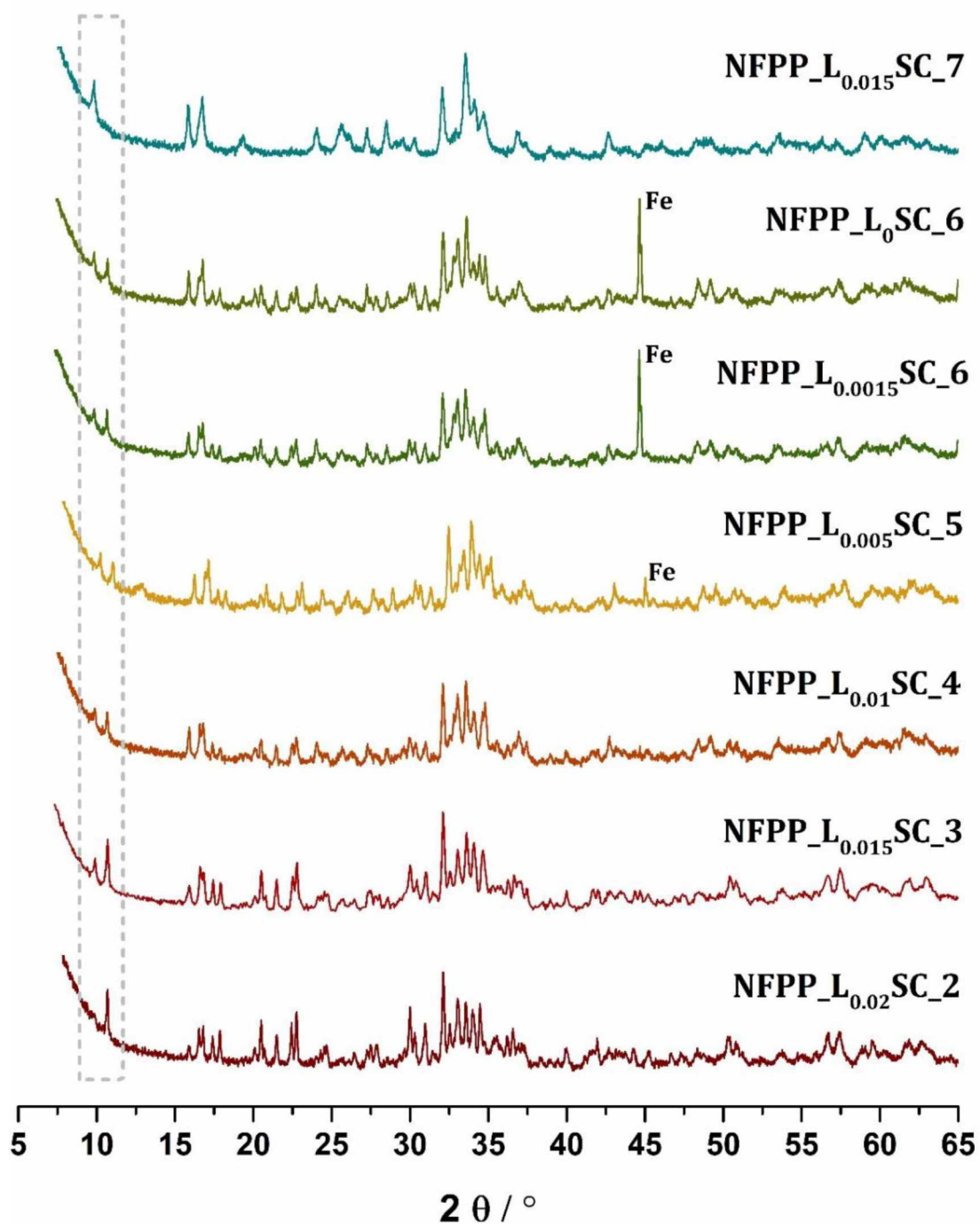
Iz svega navedenog je jasno zašto je bitno dobro objasniti uslove sinteze da bi se dobila NFPP faza i da bi se smanjila količina bilo koje sekundarne faze. Jedan od bitnih uslova pored odabira i količine i odnosa reaktanata, jeste i temperatura. Naime, temperatura koja se primjenjuje za žarenje i proizvodnju NFPP materijala, kreće se obično od 450 do 500 °C, jer se već nakon te temperature navodi razgradnja NFPP faze. Na nižoj temperaturi od 450 °C pripremljen je NFPP reakcijom iz čvrstog stanja. Uopšte, ova metoda mora biti potpomognuta mehanohemijskim mljevenjem jer u suprotnom neće biti uspješna. Pored toga, žarenje se mora odvijati u redukcionoj atmosferi, kako bi nastali  $\text{Fe}^{3+}$  mogli da se redukuju do  $\text{Fe}^{2+}$  u cilju formiranja određenih faza.

## 4.2. Rendgenska difrakcija praha

### 4.2.1. Uticaj pH na fazni sastav sintetisanih kompozita

Na **slici 4.6.** su prikazani difraktogrami uzoraka sintetisanih sa različitim sadržajem limunske kiseline, uz dodatak saharoze. Poređani su idući odozdo ka gore od uzorka sa najvećim sadržajem (NFPP\_L0.02SC\_2) do uzorka sa najmanjim sadržajem limunske kiseline, tačnije bez dodavanja limunske kiseline (NFPP\_L0SC\_6). U cilju upoređivanja, na istoj slici je prikazan i difraktogram od uzorka sintetisanog uz podešavanje pH vrijednosti na  $\approx 7$  (NFPP\_L0.015SC\_7).

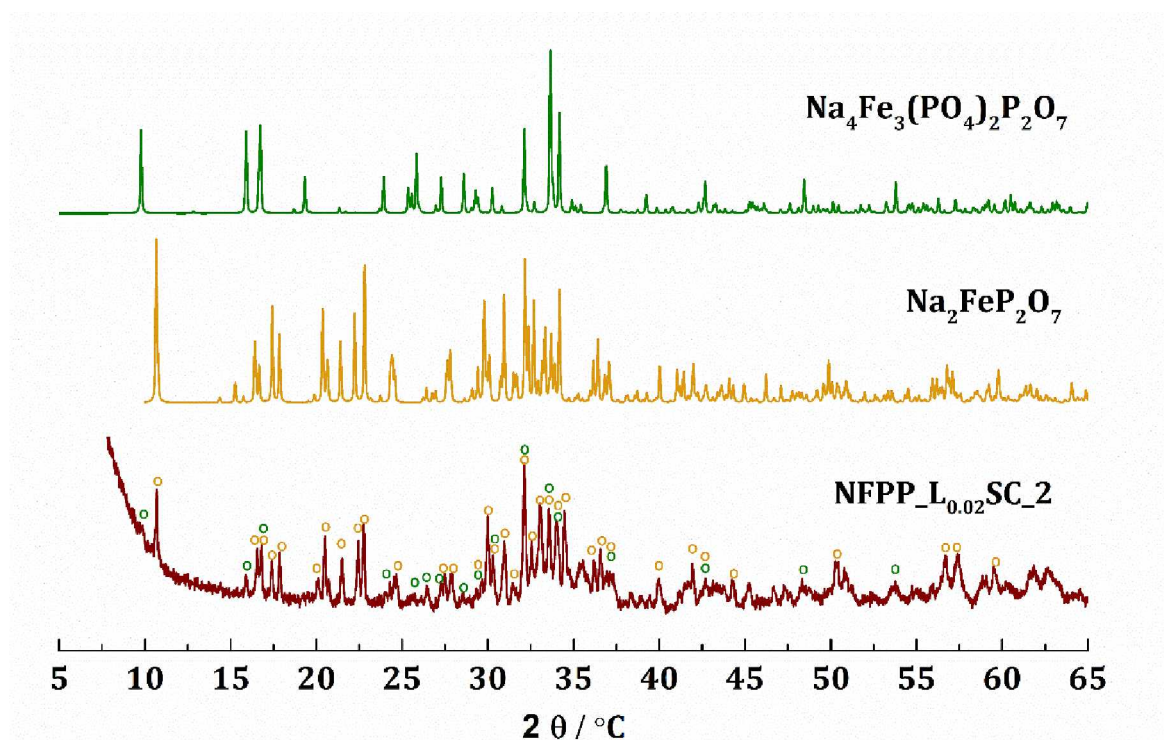
Kao što je pretpostavljeno tokom sinteze da promjene boje ukazuju na promjene faznog sastava uzoraka, to je potvrđeno ovim difraktogramima. Prvo, ukoliko se posmatra **slika 4.6.** može se sa sigurnošću zaključiti da uzorci na nižim pH od  $\approx 7$  imaju znatno više refleksija, za razliku od uzorka na pH  $\approx 7$ . Drugo, svi uzorci na nižim pH, iako imaju refleksije na veoma približnim vrijednostima  $2\theta$ , razlikuju se po odnosu inteziteta istih. Naime, odnos inteziteta refleksija se mijenja kako se mijenja i sadržaj limunske kiseline, a sa smanjenjem mola limunske kiseline postaju izraženije refleksije koji odgovaraju uzorku sa pH  $\approx 7$ . To već ukazuje na to da uzorci na nižim pH imaju više faza, od čega je jedna faza ista kao i za uzorak sa pH  $\approx 7$ . Posebno, označeni dio na **slici 4.6.** jasno ukazuje na mijenjanje odnosa inteziteta između prve dvije refleksije na  $2\theta$  oko  $9^\circ$  i  $10^\circ$ , pri čemu refleksija na  $\approx 9^\circ$  je veoma malog inteziteta za uzorak sa najvećim sadržajem limunske (NFPP\_L0.02SC\_2) i postaje intenzivniji sa povećanjem pH do  $\approx 7$ . Sa druge strane, refleksija na  $\approx 10^\circ$  se smanjuje sa porastom pH vrijednosti, dok na pH  $\approx 7$  nije uopšte uočen. Isto tako izražena refleksija visokog inteziteta za uzorak NFPP\_L0.02SC\_2 na  $2\theta \approx 32^\circ$  se postepeno smanjuje sa povećanjem pH vrijednosti, dok se refleksija na  $2\theta \approx 33^\circ$  na isti način intenzivira i odgovara onom u uzorku sa pH  $\approx 7$  (NFPP\_L0.015SC\_7). Na kraju, može se zapaziti da dolazi do redukcije Fe za uzorke sa 0.005, 0.0015 i 0 mola limunske kiseline.



**Slika 4.6.** Uporedni prikaz difraktograma sintetisanih uzoraka sa saharozom i različitim sadržajem limunske kiseline, od najvećeg (0.02 mol) do najmanjeg (0 mol) idući ka gore, kao i uzorka sa podešenom pH vrijednošću.



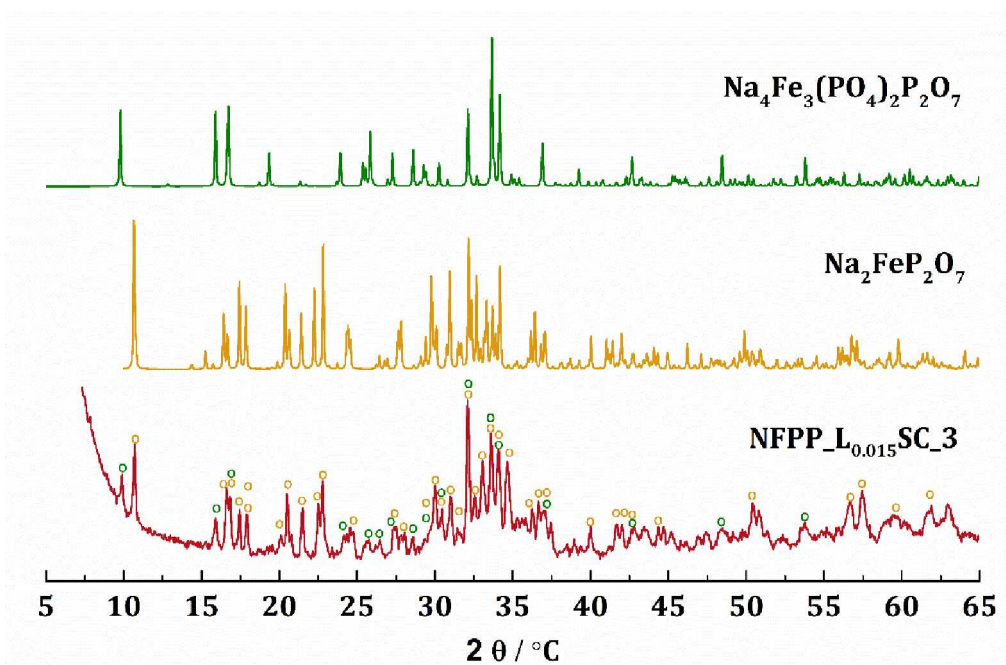
#### 4.2.2. Identifikacija faznog sastava kompozita sintetisanih sa različitim sadržajem limunske kiseline



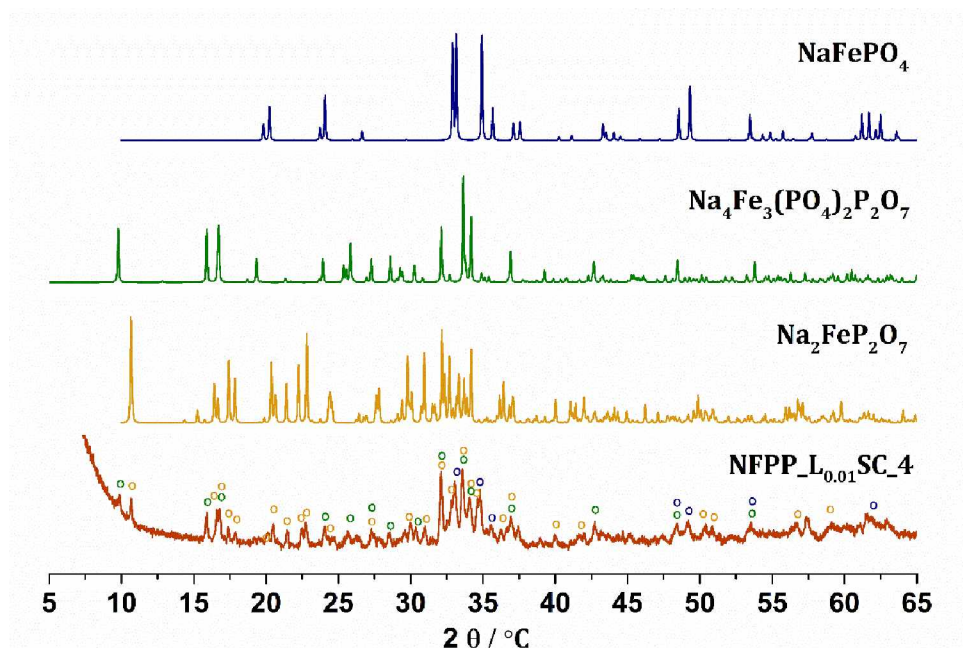
**Slika 4.7.** Difraktogram  $\text{NFPP\_L}_{0.02}\text{SC\_2}$  materijala,  $\circ$  označava refleksije koje pripadaju  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  bazi, a  $\circ$  refleksije koje pripadaju  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  fazi.

U cilju identifikacije faznog sastava, na sljedećim slikama su redom prikazani difraktogrami za svaki uzorak, počev od najvećeg pa redom do najmanjeg sadržaja limunske kiseline, kao i za uzorak bez limunske kiseline. Na **slici 4.7.** su prikazani difraktogrami  $\text{NFPP\_L}_{0.02}\text{SC\_2}$  uzorka sa bazama faza  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  i  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ , sa koje se jasno vidi da sintetisani uzorak ima u svom sastavu obje faze, kako pirofosfate tako i miješanje fosfate-pirofosfate. Iako je stehiometrijski odnos prekursora takav da je cilj bio sinteza samo miješanog fosfatnog-pirofosfatnog jedinjenja, ispostavilo se da pod navedenim uslovima sinteze to nije bilo moguće. Potpuno suprotno, u mnogo većem procentu nastaju individualni pirofosfati a ne miješana faza (**tabela 4.1**). Prije nego se pojasni koje refleksije potiču od koje faze, kao i koji su doprinos obje faze, redom će biti prikazani difraktogrami i ostalih sintetisanih uzoraka, pa će na kraju biti

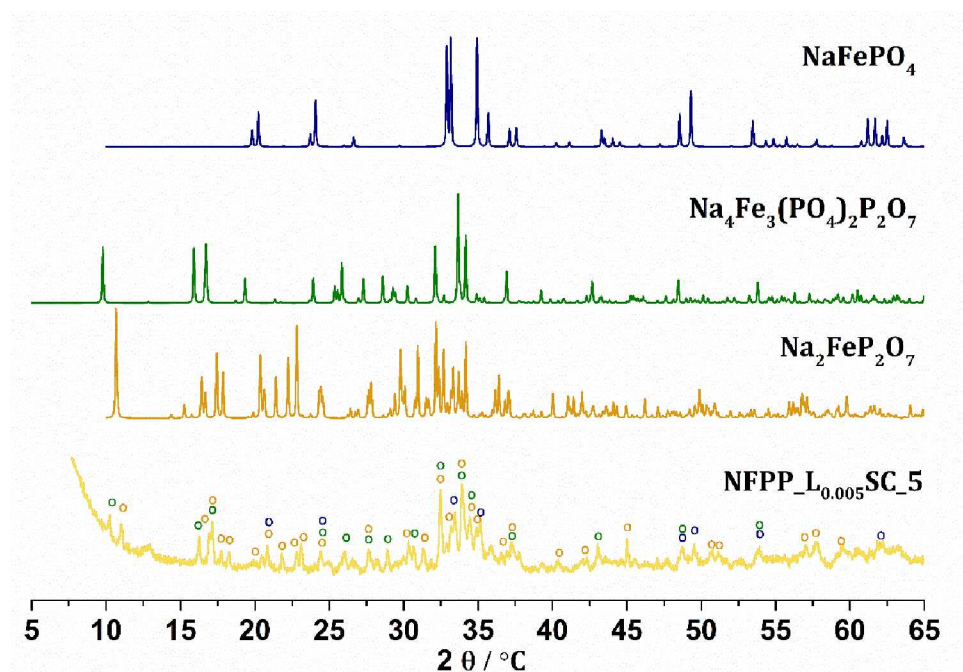
dato sumarno objašnjenje. Stoga, na **slici 4.8.** su prikazani difraktogrami NFPP\_L0.015SC\_3 uzorka, takođe sa  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  i  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  fazama. Sa slike se može vidjeti da i ovaj material čine obje faze, veoma slično kao i prethodno karakterisani NFPP\_L0.02SC\_2 materijal, samo što je sa smanjenjem pH vrijednosti sa 2 na 3, došlo do malog povećanja miješanih fosfata-pirofosfata za  $\approx 3 \%$ , zato je odnos inteziteta između određenih refleksija drugačiji nego kod NFPP\_L0.02SC\_2 materijala. Na isti način na **slici 4.9.** su prikazani difraktogrami NFPP\_L0.01SC\_4 uzorka, takođe sa  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  i  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  fazama. Međutim, zapaženo je cijepanje refleksija na  $\approx 33$  i  $34^\circ$ , što je posljedica prisustva još jedne faze i to maricita, čiji je difraktogram takođe prikazan na istoj slici. Osim toga, nastavlja se trend promjene odnosa inteziteta između refleksija karakterističnih za  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  i  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  faze, sa porastom miješane faze a smanjenjem individualnih pirofosfata (**tabela 4.1**).



**Slika 4.8.** Difraktogram NFPP\_L0.015SC\_3 materijala,  $\circ$  označava refleksije koje pripadaju  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  bazi, a  $\circ$  refleksije koje pripadaju  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  fazi.

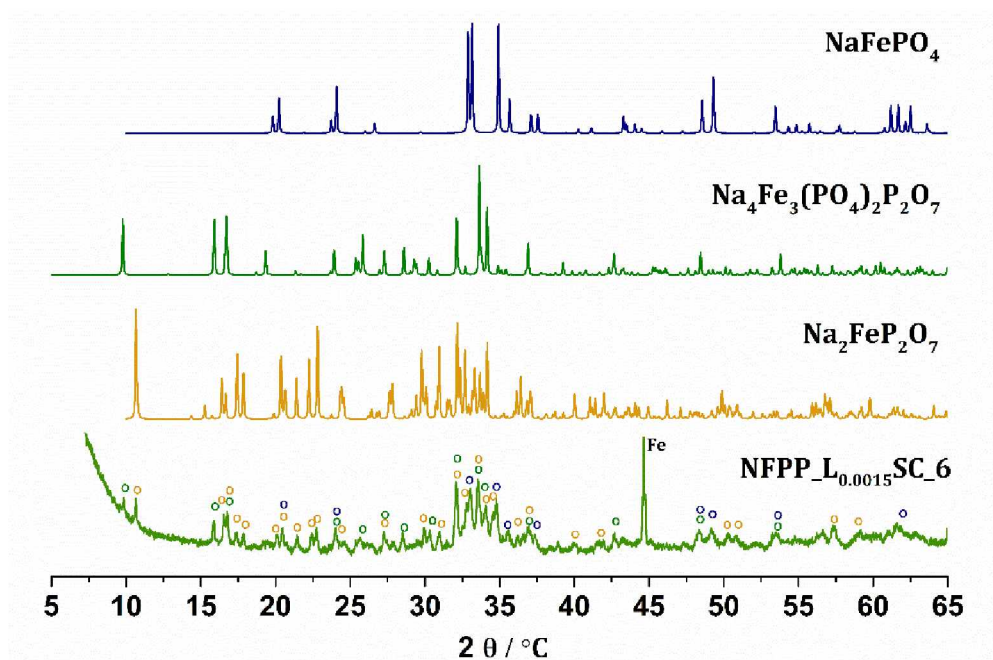


**Slika 4.9.** Difraktogram  $\text{NFPP}_{\text{L}0.01}\text{SC}_4$  materijala,  $\circ$  označava refleksije koje pripadaju  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  bazi,  $\circ$  refleksije koje pripadaju  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  fazi a  $\circ$  refleksije koje pripadaju  $\text{NaFePO}_4$  fazi.



**Slika 4.10.** Difraktogram  $\text{NFPP}_{\text{L}0.005}\text{SC}_5$  materijala,  $\circ$  označava refleksije koje pripadaju  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  bazi,  $\circ$  refleksije koje pripadaju  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  fazi a  $\circ$  refleksije koje pripadaju  $\text{NaFePO}_4$  fazi.

Veoma slični difraktogrami kao za NFPP\_L0.01SC\_4 su dobijeni i za uzorke NFPP\_L0.005SC\_5, NFPP\_L0.0015SC\_6 i NFPP\_L0SC\_6, prikazani redom na **slikama 4.9. 4.10. i 4.11.** Trend koji prati povećanje sadržaja miješanih fosfata-pirofosfata, a smanjenje sadržaja individualnih pirofosfata se takođe jasno može vidjeti na ovim difraktogramima, posmatrajući odnos inteziteta najkarakterističnijih refleksija koji ukazuju na prisistvo ovih faza u uzorku. Takođe, cijepanje refleksija na  $\approx 33$  i  $34^\circ$  stepena i kod ovih uzoraka ukazuje na prisustvo maricita. Težinski udio svih faza i za ova tri uzorka se takođe može vidjeti u **tabeli 4.1.** Ono što je karakteristično za ova tri materijala jeste refleksija koji se javlja na oko  $44^\circ$  i odgovara elementarnom Fe.

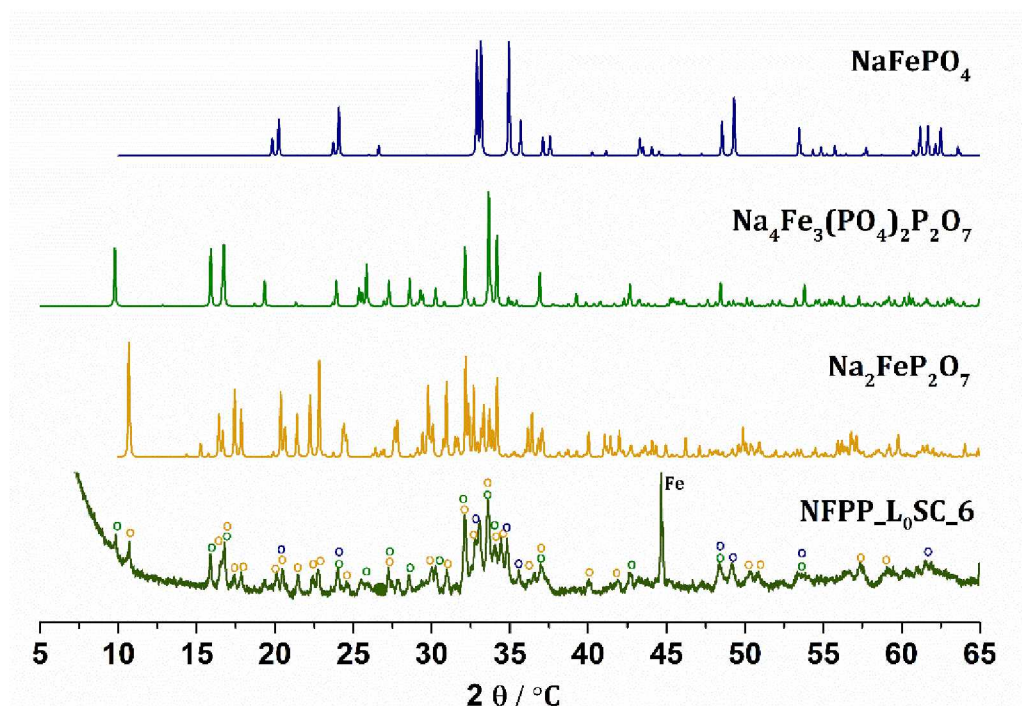


**Slika 4.11.** Difraktogram NFPP\_L0.0015SC\_6 materijala, ○ označava refleksije koje pripadaju  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  bazi, ○ refleksije koje pripadaju  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  fazi a ○ refleksije koje pripadaju  $\text{NaFePO}_4$  fazi.

Nakon uvida u do sada prikazane difraktograme moguće je zaključiti da najintenzivnije refleksije za obje faze se javljaju na približnim vrijednostima  $2\theta$ , negdje u opsegu od  $\approx 30$  do  $35^\circ$ . Posebno, naintenzivnija refleksija za  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  fazu na  $2\theta \approx 33.5^\circ$  se preklapa sa manje intenzivnom refleksijom  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  faze, dok sa druge strane najintenzivnija refleksija sada  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  faze na  $2\theta \approx 32.5^\circ$  preklapa se



sa manje intenzivnom refleksijom od  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  faze. Pored toga, refleksije sličnih inteziteta na  $2\theta \approx 34^\circ$  se takođe preklapaju za ove faze. Usled toga, refleksije dobijene za uzorke sa nižim pH od 7, imaju šire refleksije kao doprinos obje faze. U opsegu  $2\theta$  od  $\approx 15^\circ$  do  $35^\circ$  obje faze imaju karakteristične refleksije ( $\approx 15.8, 16.7$  i  $25.8^\circ$  za  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ ) i ( $\approx 20.4, 21.3, 22.2$  i  $22.9^\circ$  za  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ ), uz veoma mala preklapanja, na osnovu kojih je moguće utvrditi prisustvo ovih faza u materijalu. Međutim, kako je u literaturi navedeno da su pirofosfati veoma česta prateća faza u sintezi  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  materijala, jako je bitno da se snimljeni difraktogrami prikazuju već od  $2\theta \approx 5^\circ$ , što nije uočeno u svim literaturnim podacima, već naprotiv difraktogrami su prikazani tek od  $2\theta \approx 15^\circ$ . To je veoma bitno iz razloga što se prisustvo jedne ili druge faze, ili obje faze u istom uzorku, veoma jasno može uočiti usled prisustva/odsustva refleksija na  $2\theta \approx 9.8^\circ$  i  $10.6^\circ$ , od kojih prvi potiče od miješanih fosfata-pirofosfata, a drugi od čistih pirofosfata.



**Slika 4.12.** Difraktogram NFPP\_L0SC\_6 materijala, ○ označava refleksije koje pripadaju  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  bazi, ○ refleksije koje pripadaju  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  fazi a ○ refleksije koje pripadaju  $\text{NaFePO}_4$  fazi.

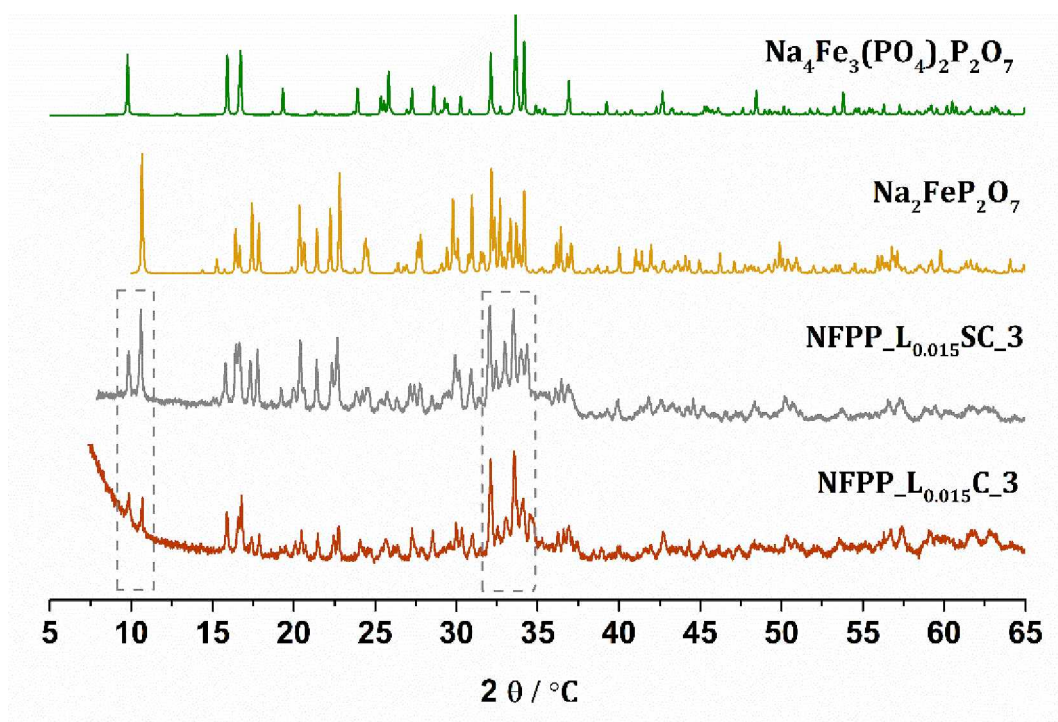
**Tabela 4.1.** Težinski udjeli faza:  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  i  $\text{NaFePO}_4$  u svim sintetisanim uzorcima.

Oznaka materijala	Težinski udjeli faza u uzorcima			
	$\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	$\text{NaFePO}_4$	Fe
NFPP_L0.02SC_2	23 %	77 %	/	/
NFPP_L0.015SC_3	26 %	74 %	/	/
NFPP_L0.015C_3	40 %	60 %	/	/
NFPP_L0.01SC_4	33 %	56 %	11 %	/
NFPP_L0.005SC_5	35 %	55 %	10 %	/
NFPP_L0.0015SC_6	38 %	43 %	13 %	5 %
NFPP_L0SC_6	42 %	43 %	12 %	3 %
NFPP_L0.015SC_7	92 %	/	8 %	/
NFPP_L0.015C_7	92 %	/	8 %	/

Ako se dodatno želi odrediti procenat ovih faza u uzorku prikaz difraktograma već od  $2\theta \approx 5^\circ$  je od velike važnosti. Kako je prikazano u **tabeli 4.1.** da sa porastom pH vrijednosti od 2 do 6 raste sadržaj  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  faze (sa 23 na 42 %), dok se istovremeno smanjuje sadržaj  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  faze (sa 77 na 43%), to se slaže sa trendom porasta inteziteta refleksije na  $2\theta \approx 9.8^\circ$  uz istovremeno smanjenje inteziteta refleksije  $2\theta \approx 10.6^\circ$  za iste vrijednosti pH od  $\approx 2$  do 6, ranije opisano i prikazano na **slici 4.6.** Svakako da se isti trend može zapaziti za ranije opisani porast inteziteta refleksije na  $2\theta \approx 33.5^\circ$  i pad na  $2\theta \approx 32.15^\circ$  za  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  i  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ , respektivno. Takođe, navedeno je da je i maricit prateća faza uz sintezu  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  materijala, što je dobijeno i u ovom slučaju, za uzorke sa sadržajem limunske od 0.01, 0.005, 0.0015 mola, kao i za uzorak bez limunske kiseline (**slike od 4.9 - 4.12**). Težinski udjeli svih faza za ove uzorke su takođe navedeni u **tabeli 4.1.**

Nakon što je snimljen difraktogram uzorka sa 0.015 mol limunske kiseline ali u odsustvu sahara, uočeno je da i sahara utiče na fazni sastav konačnog uzorka sa navedenim sadržajem limunske kiseline. To se jasno može vidjeti sa **slike 4.13.**, gdje su uporedno prikazani uzorci sa pH  $\approx 3$  u prisustvu i odsustvu sahara. Lako je uočljivo da fazni sastav i NFPP\_L0.015C\_3 materijala čine miješani fosfati-pirofosfati i individualni

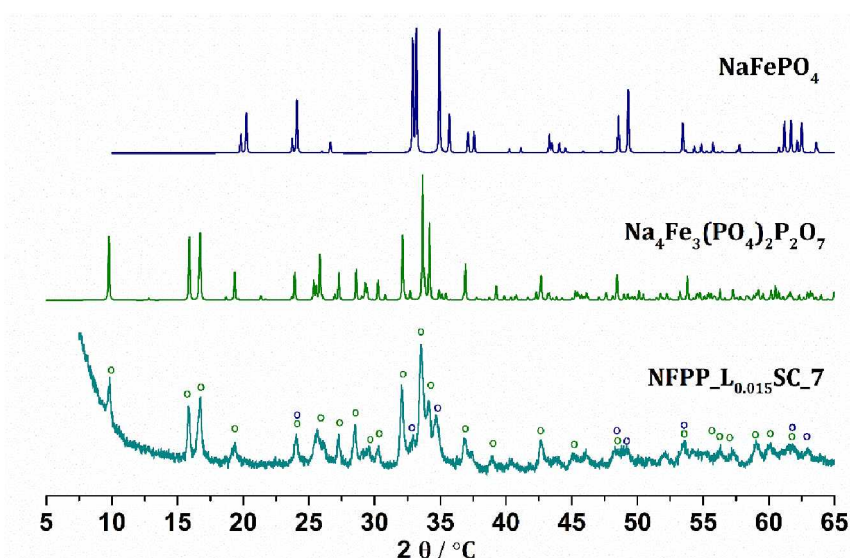
pirofosfati, ali da za razliku od NFPP\_L0.015SC\_3 materijala, miješana faza je dobijena u mnogo većim težinskim procentima (40 u odnosu na 23 %). Tome svjedoče različiti inteziteti refleksija koji potiču od navedene dvije faze. Kako je već objašnjeno u poglavlju vezanom za sintezu materijala, saharoza kao neredukujuće sredstvo, u prisustvu kiseline hidrolizuje dajući jedinjenja koja su redukujuća sredstva, pa se time dalje može očekivati da u odsustvu saharoze više jona  $\text{Fe}^{2+}$  uspije da se oksiduje, dok u prisustvu saharoze oksidacija  $\text{Fe}^{2+}$  jona biva smanjena. Dalje, veća oksidacija jona  $\text{Fe}^{2+}$ , kako je takođe već opisano, dovodi do formiranja novih soli, rastvornih u vodi, za razliku od Fe(II)-oksalata, koji dalje interaguju sa ostalim prekursorima, što sve zajedno vodi stvaranju  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  faze u većem procentu.



**Slika 4.13.** Difraktogram NFPP\_L0.015C\_3 materijala (bez saharoze) upoređen sa difraktogramom NFPP\_L0.015SC\_3 materijala (sa saharozom).

#### 4.2.3. Identifikacija faznog sastava kompozita sa podešavanim pH

Difraktogram uzorka sa podešenim pH na  $\approx 7$ , dodatkom 100 kapi  $\text{NH}_4\text{OH}$  tokom sinteze, prikazan je posebno na **slici 4.14.**, sa koje se jasno može vidjeti da je dobijena  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  faza, uz malu količinu maricita. Sve karakteristične refleksije ove faze se mogu uočiti na difraktogramu sintetisanog materijala. Težinski udio obje faze je prethodno prikazan u **tabeli 4.1.** Dakle, ovim je pokazano da polazeći od prethodno navedenih izvora Na, Fe, fosfata i pirofosfata, uz opisanu procedure sinteze, dobijanje miješanih fosfata-pirofosfata je jedino moguće ukoliko se pH vrijednost podesi na  $\approx 7$ . Kako je u **poglavlju 4.1.** opisano, pri dodatku 100 kapi  $\text{NH}_4\text{OH}$  primjećena je promjena boje suspenzije iz žute u zelenu, što govori da jedino u slučaju kada je boja suspenzije zelena može doći do formiranja ove faze. Ovo se slaže sa zelenom bojom koju navodi Vu, s tim što je kod njih sinteza polazila od elementarnog Fe, a opisana je nastajanjem  $\text{Fe(II)}$ -citrata. Ipak, u ovom slučaju se polazi od oksalata, pa se pored mogućih citrata gvožđa, kao jedinjenje zelene boje mogu očekivati i  $\text{Fe(III)}$ -oksalati. Na kraju, može se zaključiti da je za dobijanje ove faze, metodom sagorijevanja gela, uz limunsku kiselinu kao gorivo veoma bitan odabir prekursora koji će biti izvor Fe i pH vrijednost početne suspenzije.

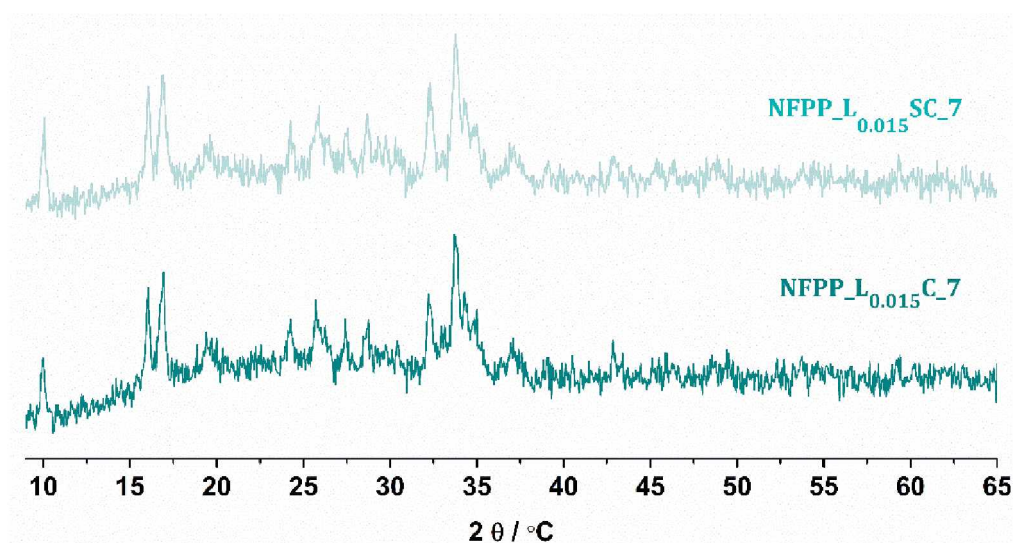


**Slika 4.14.** Difraktogram  $\text{NFPP\_L}_{0.015}\text{SC\_7}$  materijala, ○ označava refleksije koje pripadaju  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  fazi a ○ refleksije koje pripadaju  $\text{NaFePO}_4$  fazi.



Prvi put je struktura ovog materijala ispitana od strane Kima i saradnika [41]. Navedeno je da  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  ima ortorombičnu kristalnu rešetku, sastavljenu od naizmjeničnih dvostrukih slojeva  $\{\text{Fe}_3\text{P}_2\text{O}_{13}\}_n$  izgrađenih od  $\text{FeO}_6$  oktaedara i  $\text{PO}_4$  tetraedara (paralelno ravni b-c). Ovi slojevi su dalje međusobno povezani sa pirofosfatnim grupama time formirajući mrežu tunela duž tri glavne kristalografske ose [100], [010] i [001]. Fe je smješteno u tri simetrično prepoznatljiva mjesta u oktaedarskoj koordinaciji, a joni natrijuma u četiri kristalografska mjesta označena sa Na(1), Na(2), Na(3) i Na(4), koji su povezani kanalima (a, b i c) duž sve tri ose. Parametri ćelije ove faze su redom:  $a = 18.07517(7) \text{ \AA}$ ,  $b = 6.53238(2) \text{ \AA}$  i  $c = 10.64760(4) \text{ \AA}$ , dok je zapremina ćelije jednaka  $1257.204(1) \text{ \AA}^3$  [41].

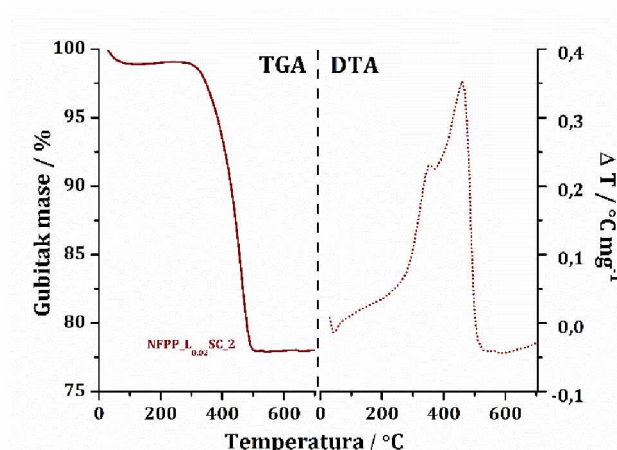
Za razliku od uzoraka sa  $\text{pH} \approx 3$ , kod uzoraka sa  $\text{pH} \approx 7$ , saharoza nije pokazala nikakav uticaj na njihov fazni sastav. To je pokazano na **slici 4.15.** prikazom uporednih difraktograma NFPP\_L<sub>0.015</sub>SC\_7 (sa saharozom) i NFPP\_L<sub>0.015</sub>C\_7 (bez saharoze) materijala. Može se pretpostaviti da je u ovom slučaju pH vrijednost dovoljno visoka da je oksidacija jona  $\text{Fe}^{2+}$  u  $\text{Fe}^{3+}$  veoma brza, tako da suzbijanje oksidacije koje je moguće kod uzorka sa saharozom na  $\text{pH} \approx 3$ , u ovom slučaju nije značajno i stoga nema razlike u faznom sastavu između uzoraka sa i bez saharoze.



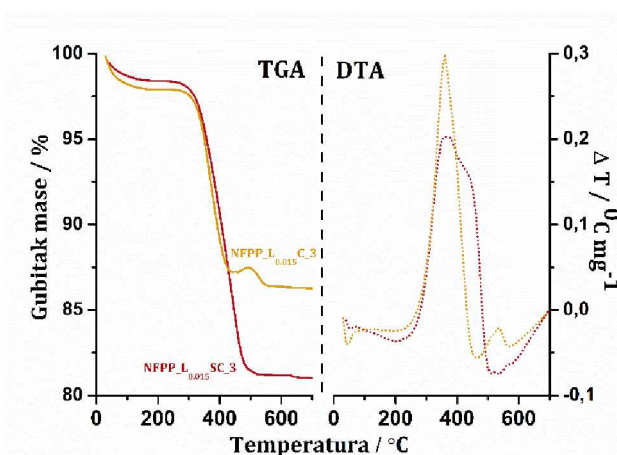
**Slika 4.15.** Difraktogram NFPP\_L<sub>0.015</sub>C\_7 materijala (bez saharoze) upoređen sa difraktogramom NFPP\_L<sub>0.015</sub>SC\_7 materijala (sa saharozom).

### 4.3. Simultana termogravimetrijska i diferencijalno termalna analiza

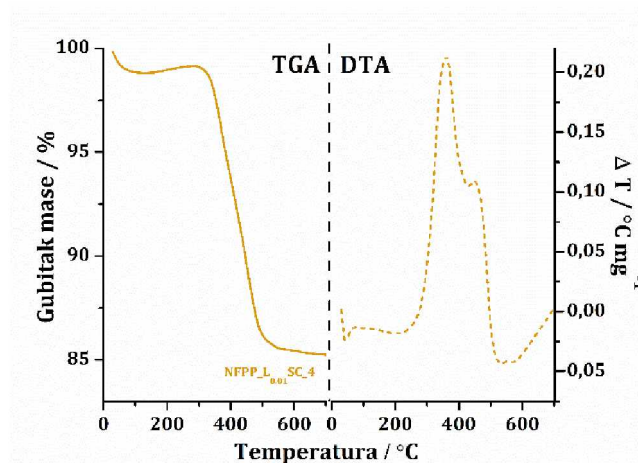
Kako polianjonska jedinjenja pate od loše elektronske provodljivosti, u cilju boljih elektrohemijskih performansi, tokom sinteze je dodata saharoza. Smatra se dodatnim izvorom ugljenika, znajući da je metoda sagorijevanja gela obuhvatila limunsku kiselinu kao gorivo, koja je u ovom slučaju primarni izvor ugljenika. Stoga, da bi se izračunao njegov sadržaj u svim sintetisanim uzorcima, korišćena je simultana termogravimetrijska i diferencijalno termalna analiza. TG/DT dijagrami za svaki redom uzorak su prikazani na **slikama od 4.16 do 4.22**, a u daljem tekstu je sumarno opisano ponašanje svih materijala tokom zagrijavanja na vazduhu od 0 do 700 °C.



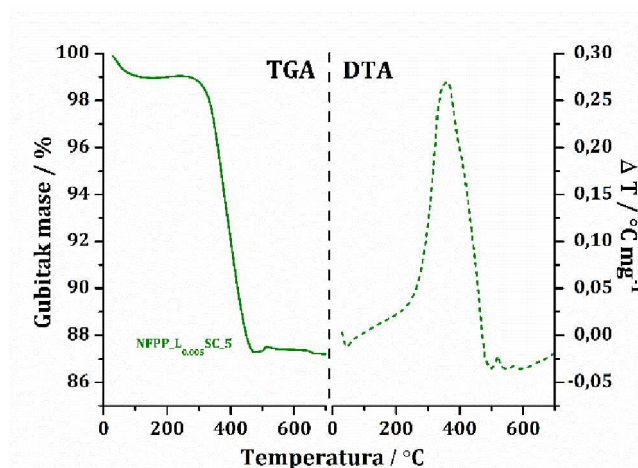
Slika 4.16. TG (lijevo) i DT (desno) dijagram NFPP\_L0.02SC\_2 materijala.



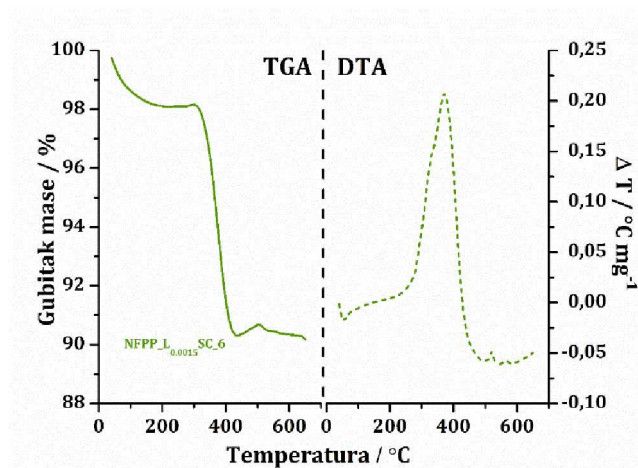
Slika 4.17. TG (lijevo) i DT (desno) dijagram NFPP\_L0.015SC\_3 i materijala NFPP\_L0.015C\_3.



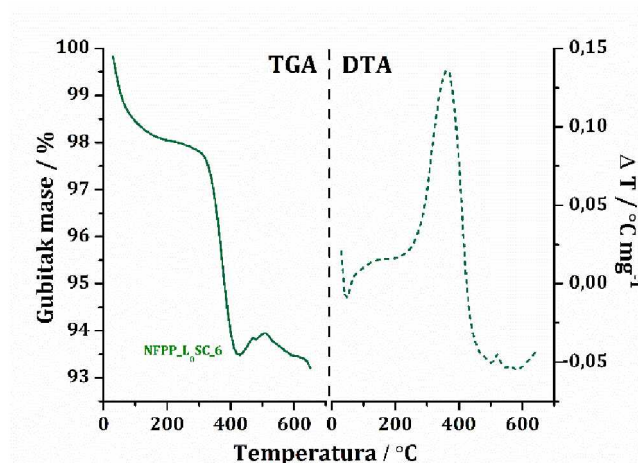
Slika 4.18. TG (lijevo) i DT (desno) dijagram NFPP\_L0.01SC\_4.



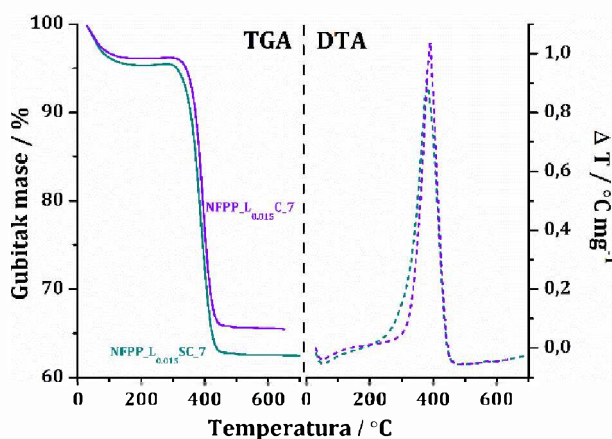
Slika 4.19. TG (lijevo) i DT (desno) dijagram NFPP\_L0.005SC\_5.



Slika 4.20. TG (lijevo) i DT (desno) dijagram NFPP\_L0.0015SC\_6.



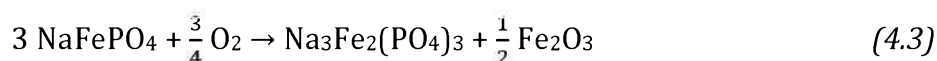
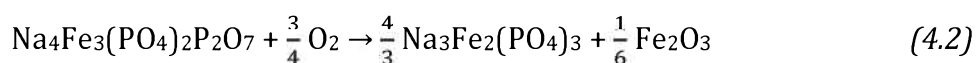
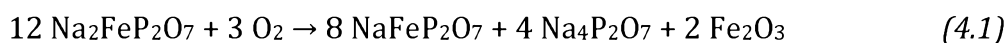
**Slika 4.21.** TG (lijevo) i DT (desno) dijagram NFPP\_LoSC\_6.



**Slika 4.22.** TG (lijevo) i DT (desno) dijagram NFPP\_L0.015SC\_7 i NFPP\_L0.015C\_7 materijala.

Nakon uvida u TG i DT dijagrame svih sintetisanih kompozita, može se uočiti slično ponašanje na temperaturama do 200 °C, što pokazuje manji pad mase prouzrokovan oslobađanjem vlage. Dalje, na temperaturama većim od 200 °C dešavaju se dva uporedna procesa. Prvi, oksidacija  $\text{Fe}^{2+}$  u  $\text{Fe}^{3+}$ , kako individualnih pirofosfata, tako i miješanih fosfata-pirofosfata, što je praćeno porastom mase. Drugi, sagorijevanje ugljenika do  $\text{CO}_2$ , koji je praćen padom mase za sve uzorke na temperaturama između 200 i 600 °C. Prvi process, koji odgovara oksidaciji jona gvožđa, ne može biti jasno uočen jer se paralelno dešava sa sagorijevanjem ugljenika. Stoga, razlika masa koja odgovara sagorijevanju ugljenika nije dovoljna za računanje ukupnog sadržaja

ugljenika. U tom slučaju, potrebno je preračunati teorijski porast mase od oksidacije i dodati ga na pad mase koji odgovara razlici između TG platoa u opsegu temperature od 200 i 600 °C. Prema literaturnim podacima porast mase usled oksidacije praćen je sljedećim reakcijama, redom:



Prema navedenim jednačinama hemijskih reakcija (4.1 [177], 4.2 [151,156] i 4.3 [178]), teorijsko povećanje mase za svaku redom fazu je 2.82 %, 3.71 % i 4.4 %. Vodeći računa da se ovaj porast mase odnosi na 100 % svake faze, ove vrijednosti su preračunate na težinski udio svake faze posebno u sintetisanim kompozitima. Na kraju, sabrano sa padom mase usled oksidacije ugljenika, ukupni sadržaji ugljenika za sve dobijene kompozite prikazani su u **tabeli 4.2**.

**Tabela 4.2.** Ukupan sadržaj ugljenika u sintetisanim kompozitima.

Oznaka materijala	Ukupan sadržaj ugljenika (%)
NFPP_L0.02SC_2	≈ 24.22
NFPP_L0.015SC_3	≈ 20.28
NFPP_L0.015C_3	≈ 14.72
NFPP_L0.01SC_4	≈ 16.8
NFPP_L0.005SC_5	≈ 14.9
NFPP_L0.0015SC_6	≈ 10.9
NFPP_L0SC_6	≈ 7.8
NFPP_L0.015SC_7	≈ 36.6
NFPP_L0.015C_7	≈ 34.3

Iz iste tabele se može vidjeti da je ugljenik u najvećem procentu od limunske kiseline, ukoliko se uporede sadržaji ugljenika za iste odnose limunske kiseline u prisustvu i u odsustvu saharoze. Tačnije, doprinos ugljenika od saharoze je  $\approx 5.5$  i  $2.3$  % za uzorke sa  $\text{pH} \approx 3$  i  $7$ , redom. Može se očekivati da je za uzorke sa  $\text{pH}$  nižim od  $7$  doprinos ugljenika od saharoze oko  $5$  %, ako se pogleda gubitak mase od  $\approx 4.5$  % (ne računajući oksidaciju) za uzorak bez limunske kiseline (NFPP\_L0SC\_6). Pretpostavlja se da različita kinetika reakcija koje vode formiranju pirofosfata i miješanih fosfata-pirofosfata utiče na različit sadržaj ugljenika koji potiče od saharoze za uzorke sa  $\text{pH} \approx 7$  u odnosu na one sa  $\text{pH} < 7$ . Isto tako, ako se posmatraju uzorci koji su sintetisani polazeći od istih količina limunske kiseline i saharoze, ali sa različitim  $\text{pH}$  (NFPP\_L0.015SC\_3 i NFPP\_L0.015SC\_7), može se vidjeti da je sadržaj ugljenika dosta veći za uzorak sa  $\text{pH} \approx 7$ . Kao razlog se opet može smatrati različita kinetika reakcije formiranja miješanih fosfata-pirofosfata u odnosu na kinetiku reakcije koja favorizuje formiranje individualnih pirofosfata. Naime, veći udio pirofosfata u sintetisanim kompozitima (bez podešavanja  $\text{pH}$ ), utiče na stepen karbonizacije ugljenika time što slabi kinetiku sagorijevanja istog, tako da se sam proces dešava u dva koraka. To se može vidjeti i sa DT dijagrama, gdje su dva egzotermna pika ( $362$  i  $444$  °C) izražena kako raste sadržaj limunske kiseline a time i udio pirofosfata (posebno za uzorke sa sadržajem limunske od  $0.1$ ,  $0.15$  i  $0.2$  mol). Isto tako, sa povećanjem limunske kiseline a samim tim i individualnih pirofosfata drugi pik postaje dominantniji. Stoga je i ugljenik vjerovatno više grafitizovan jer je potrebna i veća temperatura za njegovo oslobađanje pri samom zagrijavanju.

Ako se posmatraju DT dijagrami za uzorke sa i bez saharoze (NFPP\_L0.015SC\_3 i NFPP\_L0.015C\_3, **Slika 4.17**), može se uočiti da kriva uzorka bez saharoze ima dodatni egzotermni pik na oko  $530$  °C, što bi se objasnilo završetkom sagorijevanja pirofosfata na vazduhu. To se dalje nadovezuje na fazni sastav ovih uzoraka i činjenicu da je drugi DTA pik izraženiji u prisustvu saharoze, kako je i veći udio individualnih pirofosfata. Preciznije, smatra se da saharoza katalizuje sagorijevanje fosfata do pirofosfata, pošto

oslobodena toplota obezbjeđuje više energije za formiranje pirofosfata. To bi bilo u skladu sa XRD mjerenjima.

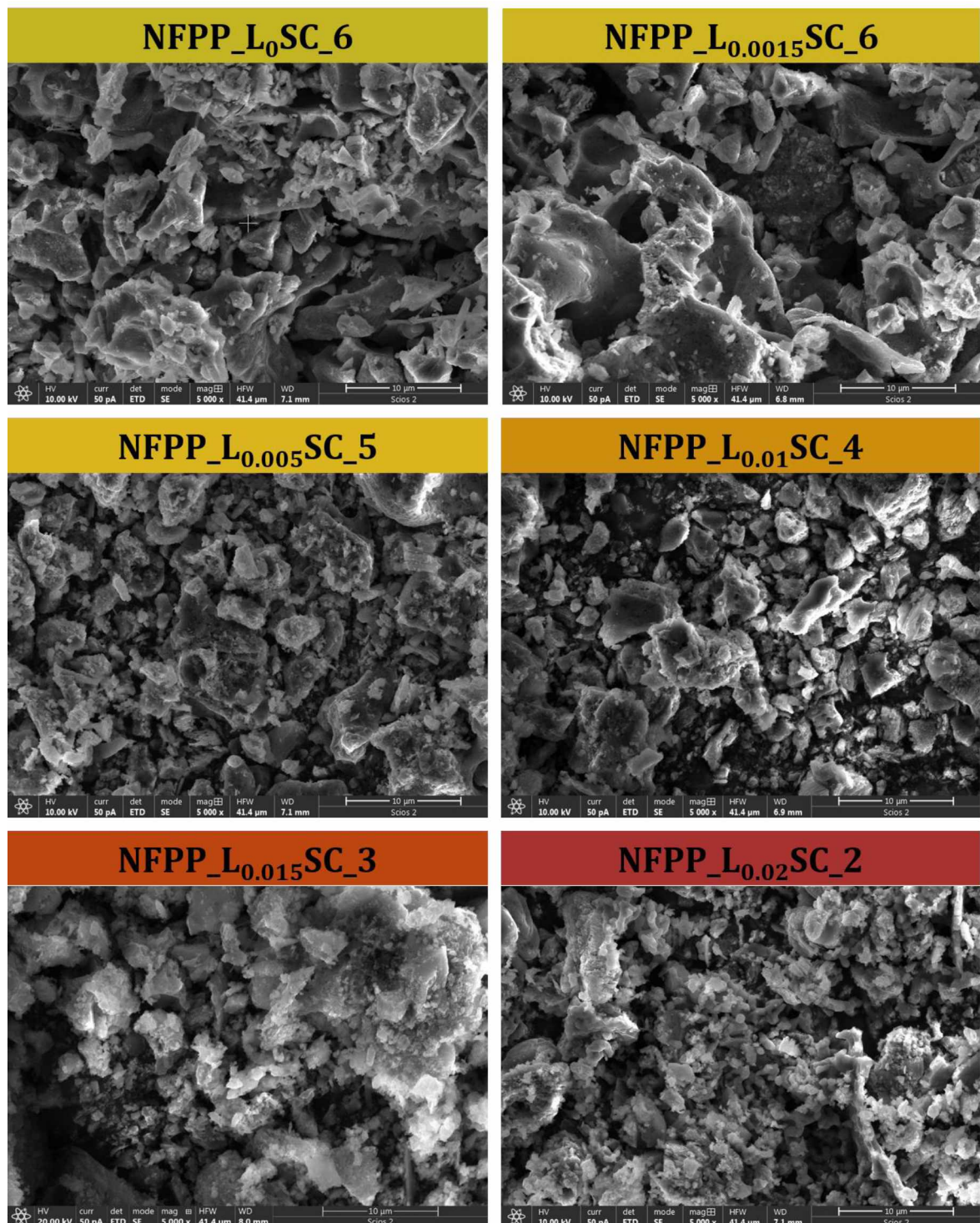
#### **4.4. Morfologija sintetisanih kompozita**

##### **4.4.1. Morfologija kompozita sintetisanih sa različitim sadržajem limunske kiseline (pH $\approx$ 1 - 6)**

Skenirajućom elektronskom mikroskopijom ispitana je morfologija svih sintetisanih kompozita, koji su pripremljeni pod različitim vrijednostima pH suspenzije, usled variranja količine limunske kiseline tokom njihove sinteze. Iz istog razloga, svi uzorci imaju i različit sadržaj ugljenika. Iako je rendgenska difrakcija praha pokazala da sintetisani kompoziti imaju veoma sličan fazni sastav, koji se odnosi na postojanje dvije faze u uzorku, pretpostavlja se da njihov različit udio u ovim kompozitima može uticati i na njihovu morfologiju. Stoga, FESEM mjerenja su obuhvatila sve ove kompozite, a rezultati su prikazani na sljedećim slikama.

Na **slici 4.23.** prikazana je morfologija kompozita sa saharozom i sa sadržajem limunske kiseline od 0 do 0.2 mol, na uvećanju od 5 000x. Na prvi pogled se može uočiti neuniformna i nedefinisana morfologija za svaki uzorak redom. Naime, najsličnije se može opisati kao „kamenje“, različitog oblika i veličina. Ipak, ako se bolje pogleda, može se zaključiti da u slučaju nižeg pH, što odgovara najvećem sadržaju limunske kiseline, preovladavaju sitnije čestice, različitih oblika a dimenzija u opsegu od 0.5 do 2  $\mu\text{m}$ . S druge strane, uzorak čija suspenzija ima najveću pH vrijednost, što odgovara odsustvu limunske kiseline ili sadržaju od svega 0.0015 mol, ima takođe nedefinisanu morfologiju, sa čestima različitih veličina, gdje ipak preovladavaju veće čestice, dimenzija od oko 2 do 10  $\mu\text{m}$ . Za kompozite, čije suspenzije imaju pH vrijednost između navedenih, a odgovaraju sadržaju limunske od 0.01 i 0.005 mol, primjećuje se neznatno uniformnija raspodjela veličine čestica u opsegu od 2 do 5  $\mu\text{m}$ , takođe nepravilnog i neuniformnog oblika.





**Slika 4.23.** Morfologija sintetisanih kompozita sa saharozom i sa sadržajem limunske kiseline od 0 do 0.2 mola, bez podešavanja pH vrijednosti, redom. Snimljeno na uvećanju od 5 000x.



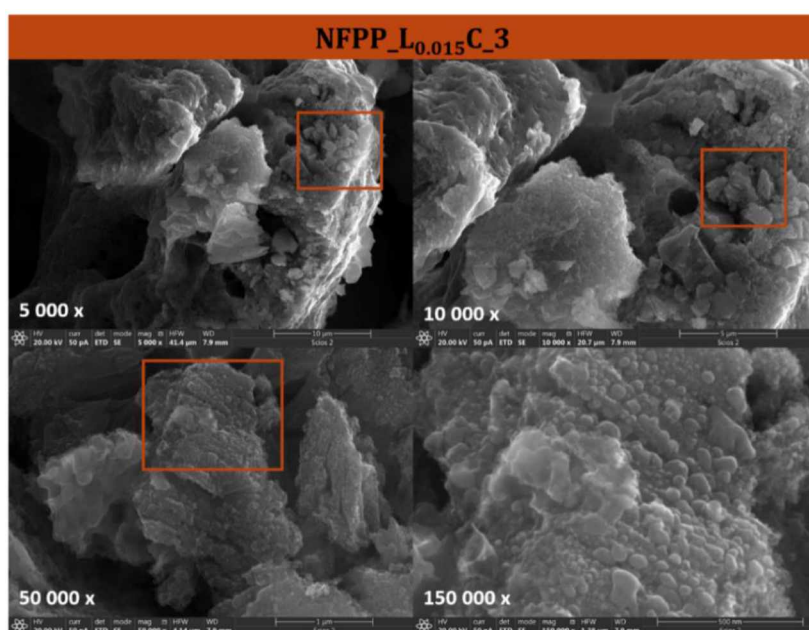
Posebno, uzorak sa sadržajem limunske kiseline od 0.015 mola, čine kako sitnije čestice, slične onima za uzorak sa 0.02 mola limunske kiseline, tako i krupnije čestice, slične onima za uzorak sa 0.01 mol limunske kiseline. Znajući da kompozit sa najmanjim pH ima najviše  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  faze u svom sastavu (77 %) a kompozit sa najvišim pH ima najviše  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  faze u svom sastavu (42 %), moglo bi se na osnovu prvih SEM fotografija pretpostaviti da za individualne pirofosfate preovladavaju sitne čestice, dok za miješane fosfate-pirofosfate preovladavaju krupnije čestice. Međutim, ne treba zaboraviti veliki uticaj ugljenika u sintetisanim kompozitima, koji sprečava da se uzme u obzir ovakva paralela između morfologije jedne i druge faze. Posebno, ako se posmatraju literaturni podaci, koji ukazuju na uticaj pH i uticaj limunske kiseline na morfologiju nekih polianjonskih jedinjenja, takva podjela još više nije opravdana. Takođe, morfologije ovih faza kroz literaturu su kako različite, tako i slične, u zavisnosti od uslova sinteze. Svakako je primjećeno da i jedna i druga faza mogu imati kako sitnije tako i krupnije čestice, definisanih i nedefinisanih oblika. Iako je više neuniformna morfologija sa česticama nepravilnog oblika i veličine primjećena za  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  fazu, a uređenija morfologija, najčešće sfernog oblika čestica za  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  fazu, treba sagledati sve uticaje, koji su opisani kroz dalji tekst.

Poznato je da pH vrijednost rastvora prekursora može dosta da utiče na kontrolu morfologije i veličine čestica, što je dosta ispitivano za  $\text{LiFePO}_4$  [179–182]. Naime, za ovaj materijal je takođe poznato da pH vrijednost ne utiče na dobijanje čiste faze tokom sinteze, kako sol-gel, tako i hidrotermalnom metodom, odnosno da se može dobiti kako iz kiselog, tako i iz neutralnog i baznog rastvora [179,180,182]. Ipak, morfologija čestica na različitim pH vrijednostima rastvora prekursora od 2 do 8, se značajno razlikuje. Tako, za  $\text{pH} \approx 2$  dobijaju se mikro-šipke sa neregularnom i aglomerisanom morfologijom, koja se zadržava i na  $\text{pH} \approx 3$  samo sa boljom disperzijom i uniformnijom dužinom i prečnikom čestica, uz zadržavanje i na  $\text{pH} \approx 4$  ali sa pravilnijom morfologijom [180]. Drugačija morfologija u obliku blokova se javlja na  $\text{pH} \approx 5 - 8$ , sa razlikom u prečniku koji se kreće od 200 – 700 nm ( $\text{pH} \approx 5$ ), 200 – 600 nm ( $\text{pH} \approx 6$ ), 0.4 – 0.8  $\mu\text{m}$  ( $\text{pH} \approx 7$ ) i 0.5 do 1  $\mu\text{m}$  ( $\text{pH} \approx 8$ ) [180]. Drugi autori su za isti materijal pokazali da na

pH  $\approx$  6 hidrotermalno dobijeni LFP ima morfologiju dispergovanih, ravnih nanokristala u obliku romba (slično blokovima kao u prethodno opisanom radu), koji se gube na pH  $\approx$  8 i 9, gdje se javljaju vretenaste čestice, koje su tek značajno izražene na pH  $\approx$  10 [179]. Sa druge strane, LFP dobijen sol-gel metodom, nema značajnu razliku u morfologiji na pH  $\approx$  5 - 7, samo je na pH  $\approx$  7 dobijena najuniformnija morfologija. Uticaj pH na morfologiju čestica je primjećen i za  $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$  [181]. Iako sintetisani kompoziti pipadaju istoj grupi polianjonskih jedinjenja, shodno tome da u sastavu imaju  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  i  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  faze, posmatrajući **sliku 4.23.**, za iste nije uočena velika razlika u morfologiji, što ukazuje na to da pH nema značajnog uticaja na oblik čestica. Stoga, uticaj pH u ovom slučaju se ipak usmjerava samo na različit fazni sastav sintetisanih kompozita, ali ne i na njihovu morfologiju.

Razlika u veličini čestica kod ovih kompozita se može pripisati uticaju limunske kiseline, koji se ogleda kroz različit sadržaj ugljenika. Naime, prisustvo ugljenika ograničava rast čestica kao i njihovu aglomeraciju, stoga su čestice sitnije za uzorak sa najvećim sadržajem limunske/ugljenika, za razliku od čestica za uzorak sa najmanjim sadržajem limunske/ugljenika. Koliko ugljenik može uticati na morfologiju kompozita, može se vidjeti na primjeru materijala  $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ . Za ovaj materijal je uočeno da pH, slično kao i kod LFP, utiče na morfologiju, u smislu pojave štapićastih čestica sastavljenih u veliki nepravilan klaster igličastih struktura, sa porastom pH vrijednosti sa pH  $\approx$  8.5 do pH  $\approx$  11.5 [181]. Sa druge strane, kompozit istog materijala sa ugljenikom daje potpuno drugačiju morfologiju, koja je sačinjena od nepravilnih poliedara bez obzira na pH vrijednost prekursora, dosta sličnih kao za sintetisane kompozite prikazane na **slici 4.23.**, što je objašnjeno razbijanjem igličastih kristala u nepravilne nanočestice. Iz toga se može pretpostaviti da prisustvo ugljenika kod svih sintetisanih kompozita sprečava da se uoči jasan oblik i veličina čestica, kao i precizniji uticaj pH na njihovu morfologiju. Posebno, ako se posmatra uticaj limunske kiseline na veličinu  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  čestica, koje u najvećem procentu i čine sastav ovih kompozita, može se objasniti ovako neuniformna morfologija. Naime,  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  sintetisan kao kompozit sa ugljenikom, žaren 3 h na 600 °C, pokazao je aglomerisane nanočestice, pokrивene

slojem određene supstance, koja je uklonjena dodatnim mljevenjem i ponovnim žarenjem. Tako pripremljen kompozit ima nanočestice uniformnog raspodjela veličine. Međutim, ako se tokom sinteze dodaje manja količina limunske kiseline, pored nanočestica primjećene su i submikronske čestice, iako je primjenjeno mljevenje i dodatno žarenje. Upravo to je zapaženo i za sintetisane kompozite, kada se sa smanjenjem limunske kiseline javljaju sve veće čestice. To je ukazalo da količina limunske kiseline igra bitnu ulogu u sintezi  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  u smislu dobijanja čestica uniformne veličine [97].



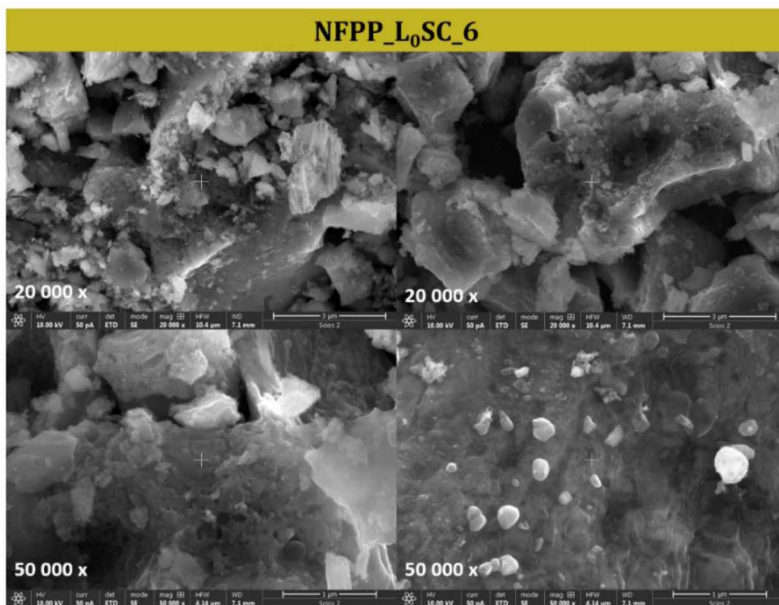
**Slika 4.24.** Morfologija NFPP\_L0.015C\_3 kompozita na različitim uvećanjima.

Stoga, manja količina limunske dajući manje ugljenika, utiče da čestice brže rastu i više se aglomerišu. To se može primjetiti i za uzorak sa 0.015 mol limunske kiseline, ali bez dodatka saharoze tokom sinteze (NFPP\_L0.015C\_3). U ovom slučaju odsustvo saharoze daje  $\approx 5\%$  manje ugljenika, i odmah se sa **Slike 4.24.** vide znatno veće aglomerisane čestice nepravilnog oblika (na 5 000x u odnosu na kompozit sa istim sadržajem limunske i sa saharozom, NFPP\_L0.015SC\_3, **Slika 4.23**), ali uz jasnije vidljive i sitnije nanometarske čestice (50 – 200 nm), najviše po površini ovih aglomerata (uvećanja od 50 000x i 150 000x). Slični aglomerati su dobijeni za  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  kompozit

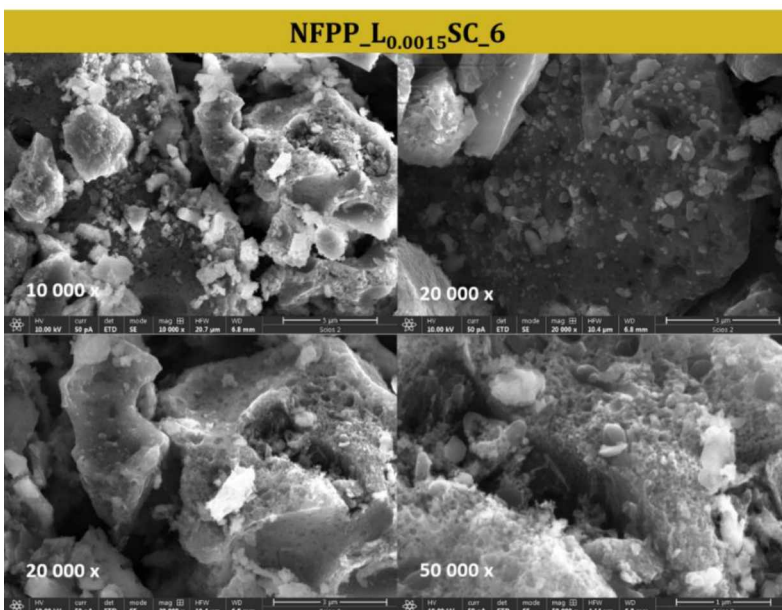
sa ugljenikom, sintetisan urea-nitrat metodom sagorijevanja, uz askorbinsku kiselinu kao izvor ugljenika [183]. Naime, tako pripremljen materijal je pokazao veoma aglomerisane mikrometarske čestice (veće od 20  $\mu\text{m}$ ), nepravilnog oblika, sa veoma hrapavom površinom, kao i sa vidljivim šupljinama. Iste šupljine se značajno bolje vide za isti uzorak samo bez askorbinske kiseline koji je imao svega 0.253 težinska % ugljenika, za razliku od uzorka sa askorbinskom kiselinom sa oko 10.354 težinska % ugljenika. Takve šupljine su vidljive i za NFPP\_L0.015C\_3 kompozit (**Slika 4.24**), ali u mnogo manjoj mjeri, usled znatno većeg sadržaja ugljenika od 14.72 %. Njihovo nastajanje je svakako vezano sa oslobađanjem gasova tokom sagorijevanja. Sa druge strane, ne treba zanemariti da NFPP\_L0.015C\_3 kompozit pored 60 % individualnih pirofosfata ima i 40 % miješane faze. Stoga, pregledajući literaturne podatke za morfologiju  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  čestica, sintetisanih metodom po šablonu, metodom sagorijevanja rastvora i metodom sagorijevanja gela, uočena je sličnost sa ovim nanometarskim česticama (50 -200 nm) [144,170,184], koje su vidljive na uvećanjima od 50 000x i 150 000x. Zapravo, kako je označeno na **slici 4.24.**, ove nanometarske čestice se takođe aglomerišu formirajući aglomerate oko 500 nm, koji se dalje nalaze grupisani po površini većih mikrometarskih čestica (veće od 20  $\mu\text{m}$ ). Ipak, sve navedeno nije dovoljno da se sa sigurnošću može tvrditi koji oblik i veličina čestica može pripadati jednoj a koji drugoj fazi. Dalje će redom biti prikazane SEM slike za svaki kompozit na većim uvećanjima.

Znajući da NFPP\_L0SC\_6 (**Slika 4.25**) i NFPP\_L0.0015SC\_6 (**Slika 4.26**) imaju isti težinski udio  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  faze (43 %), uz malu razliku kada su u pitanju  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  (42 i 38 %, redom) i  $\text{NaFePO}_4$  (12 i 13%, redom), jasno je zašto su njihove morfologije veoma slične. Oba uzorka imaju u potpunosti neuniformnu raspodjelu oblika i veličine čestica, posebno ako se posmatraju slike na istim uvećanjima od 20 000x, koje ukazuju na potpuno različitu veličinu čestica na dva različita mjesta u uzorku. Veće aglomerisane mikrometarske čestice su bez definisanih oblika i sa različitom površinom. Naime, površina ovih čestica je hrapava, sa vidljivim šupljinama nastalim usled oslobađanja gasova tokom sagorijevanja, uz takođe

prisustvo sitnijih čestica različitih oblika i dimenzija, posebno raspoređenih po površini ili u formi sitnijih aglomerata. Sve te sitne čestice čine sastav ovih sekundarnih mikrometarskih aglomerata, što je najbolje vidljivo na uvećanjima od 50 000x za NFPP\_L0.0015SC\_6 kompozit (**Slika 4.26**).

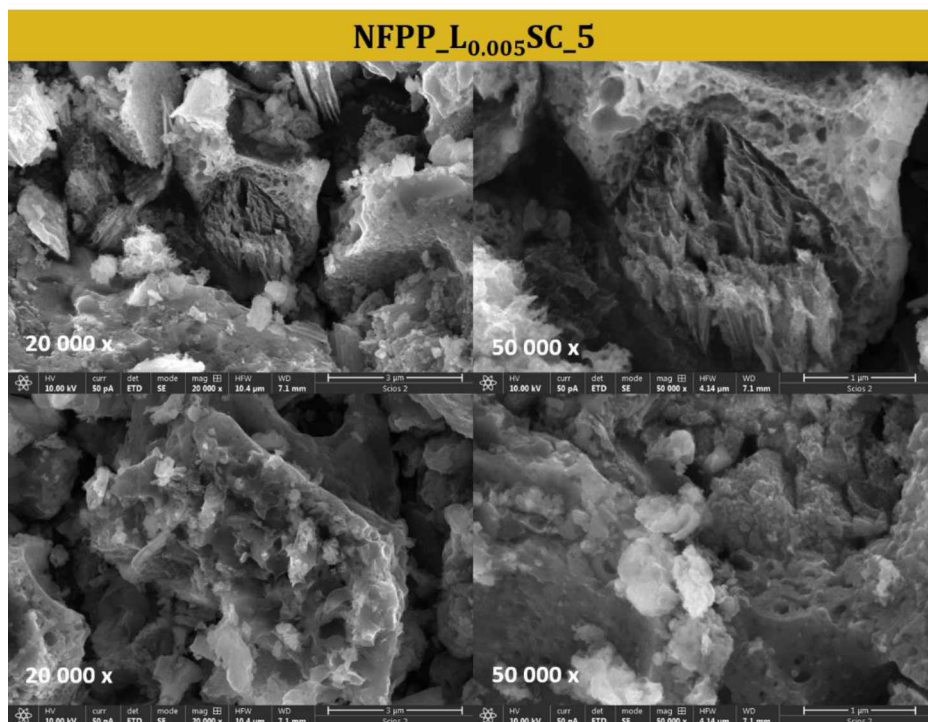


**Slika 4.25.** Morfologija NFPP\_L0SC\_6 kompozita na različitim uvećanjima.



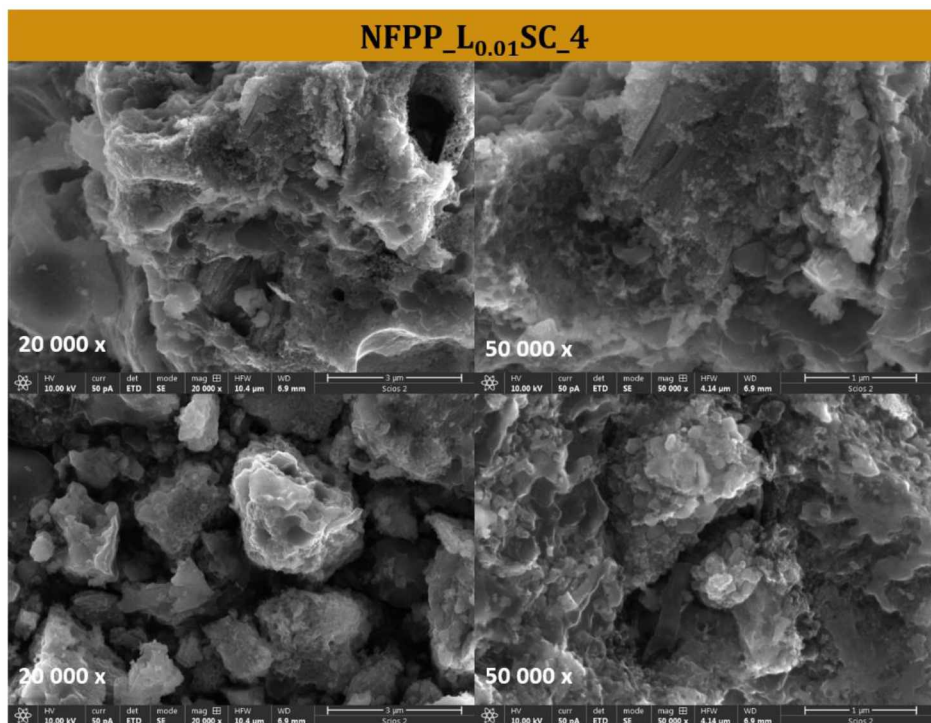
**Slika 4.26.** Morfologija NFPP\_L0.0015SC\_6 kompozita na različitim uvećanjima.

Izraženije šupljine, koje podsjećaju na sunder, primjećene su za NFPP\_L0.005SC\_5 (**Slika 4.27**) sa faznim sastavom od 55 %  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ , 35 %  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  i 10 %  $\text{NaFePO}_4$ . To se može objasniti većim udjelom limunske kiseline, pa samim tim i većom količinom gasova koji se oslobađaju prilikom sagorijevanja. Međutim, za isti uzorak se mogu uočiti i površine potpuno prekrivene česticama raznih oblika i veličina, gdje šupljine nastale tokom sagorijevanja nijesu jasno vidljive. Sa druge strane, iako NFPP\_L0.01SC\_4 ima veoma sličan fazni sastav (56 %  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ , 33 %  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  i 11 %  $\text{NaFePO}_4$ ), sa **slike 4.28.** se ne može jasno uočiti prisustvo sunderastih šupljina, primjećениh za gornji uzorak, ali se svakako primjećuje po površini da je došlo do oslobađanja gasova prilikom sagorijevanja. Iako ovaj uzorak sintetisan sa duplo više limunske kiseline u odnosu na gore navedeni, može se pretpostaviti da veća količina ugljenika osim što sprečava dalju aglomeraciju čestica, isto tako prekriva površinu čestica, pa se šupljine ne vide jasno kao kod NFPP\_L0.005SC\_5. Na uvećanju od 50 000x se zapaža da su nastali aglomerati sačinjeni od sitnijih čestica, nepravilnog oblika, sa oblim ivicama, pa se može uzeti da su njihove veličine aproksimativno oko 50 – 300 nm.



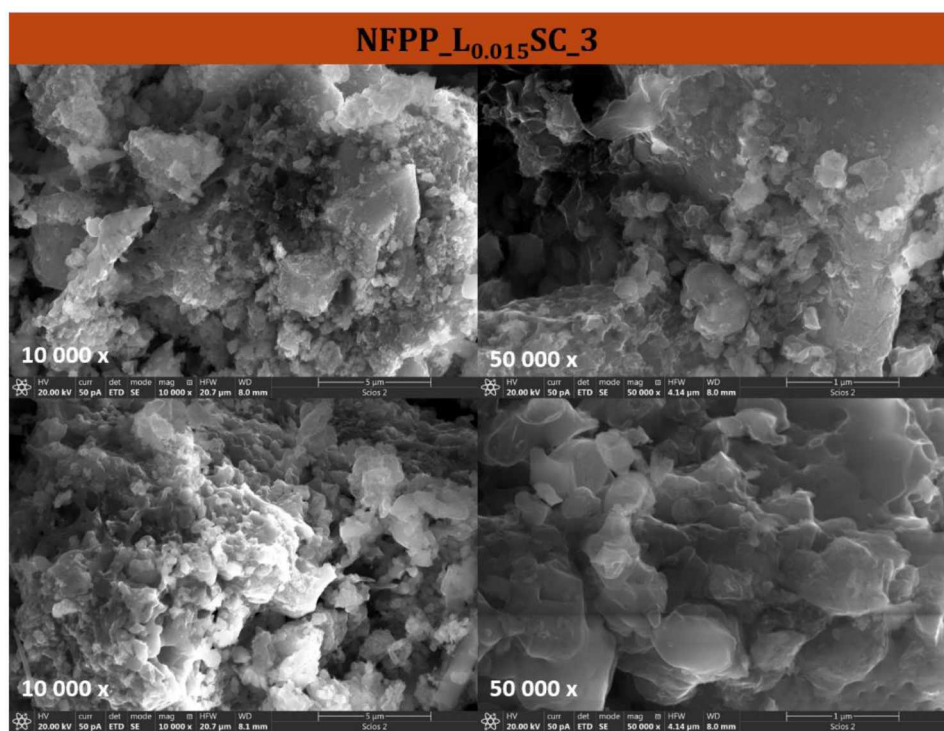
**Slika 4.27.** Morfologija NFPP\_L0.005SC\_5 kompozita na različitim uvećanjima



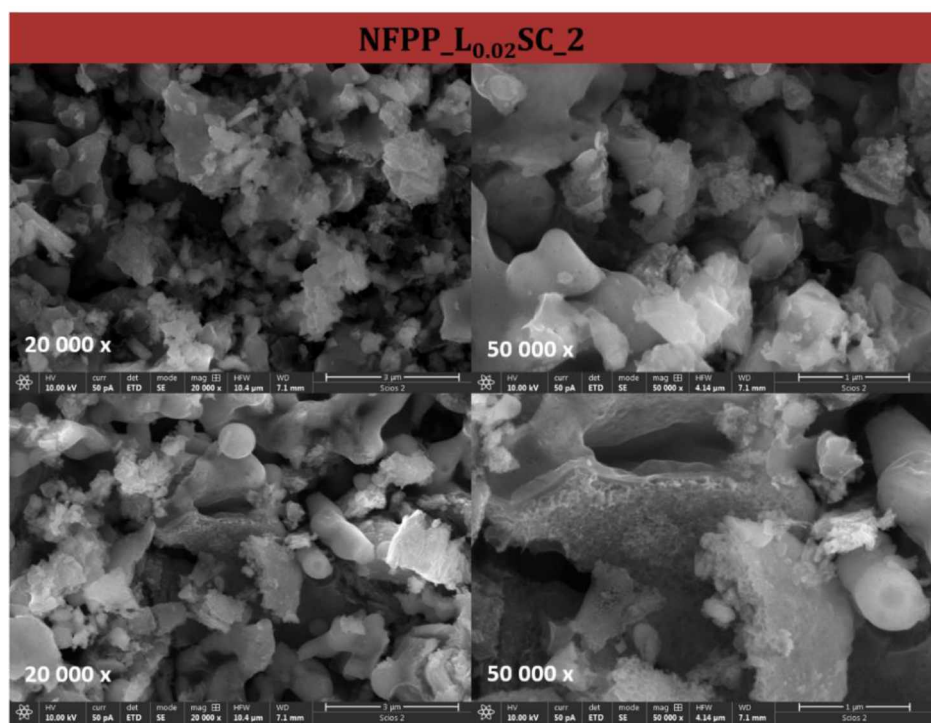


**Slika 4.28.** Morfologija NFPP\_L0.01SC\_4 kompozita na različitim uvećanjima.

Dalje, kako je gore navedeno i pokazano na uvećanju od 5 000x za sve kompozite, sa porastom količine limunske kiseline, dobijene su sitnije čestice. To se svakako vidi i na većim uvećanjima u odnosu na do sada posebno prikazane morfologije kompozita sa manjim sadržajem limunske od 0 do 0.01 mol. Sa **slike 4.29.** se može jasno vidjeti da su i kod uzorka sa 0.015 mola limunske kiseline (NFPP\_L0.015SC\_3) prisutne sekundarne aglomerisane čestice čija je veličina uniformnija u odnosu na uzorke sa najmanjim sadržajem limunske kiseline. Kod ovog kompozita se čak i na uvećanju od 10 000x jasno može uočiti aglomeracija velikog broja primarnih čestica, nepravilnog oblika i veličine od oko 100 - 500 nm. Posebno, na uvećanju od 50 000x vidljiva je njihova glatka površina, usled većeg sadržaja ugljenika. Posmatrajući **sliku 4.30.**, na kojoj je prikazana morfologija NFPP\_L0.02SC\_2 kompozita, moglo bi se pretpostaviti da je aglomeracija značajno smanjena. Posebno, kako je površina svih čestica veoma glatka, tek se na uvećanjima od 50 000x, i to na presjeku čestica može vidjeti da su to ipak aglomerati koje čine veoma sitne čestice, u prosjeku od 50 do 100 nm.



**Slika 4.29.** Morfologija NFPP\_L0.015SC\_3 kompozita na različitim uvećanjima.



**Slika 4.30.** Morfologija NFPP\_L0.02SC\_2 kompozita na različitim uvećanjima.



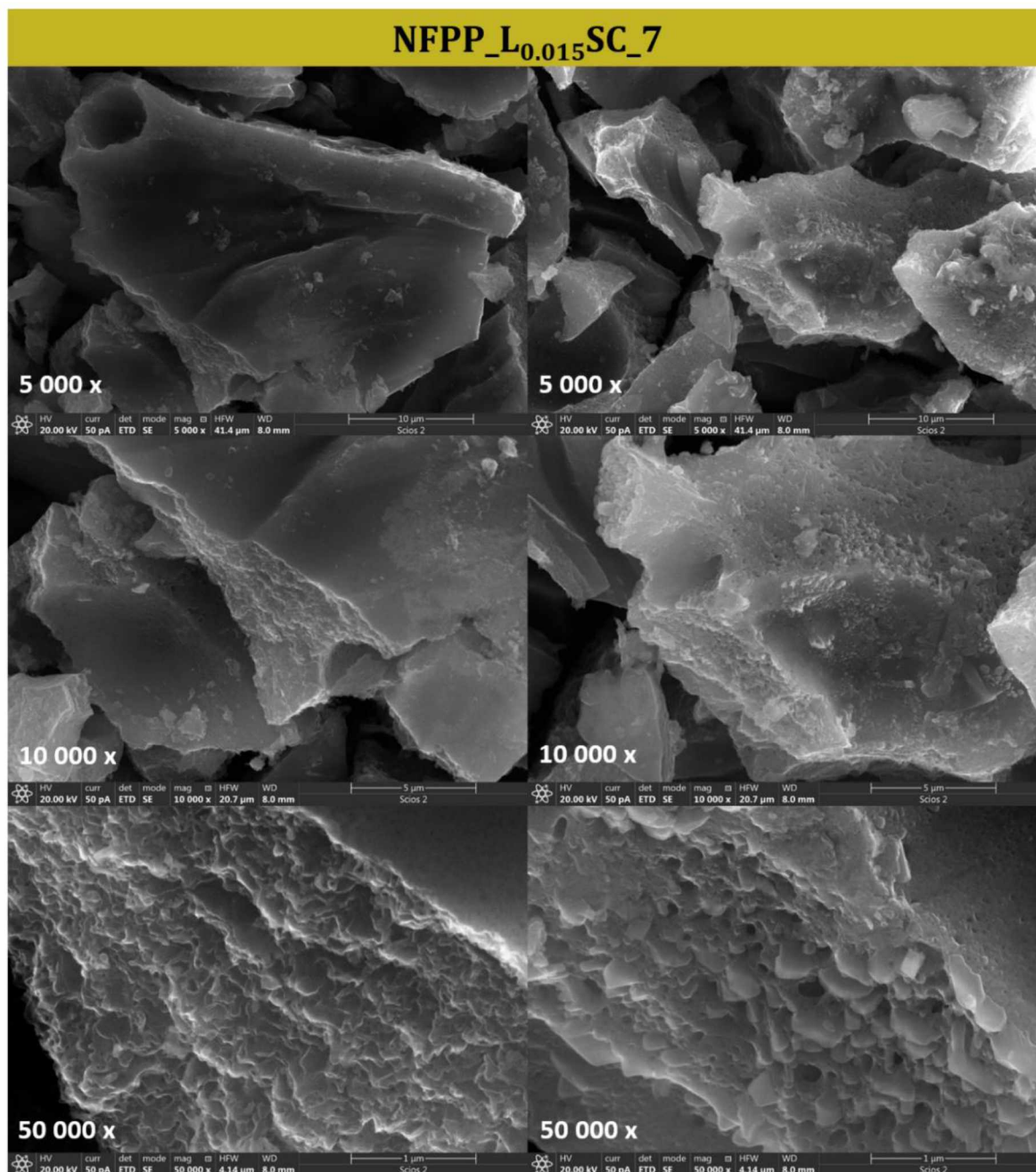
Na kraju, nakon što je napravljen uvid u morfologiju svih kompozita, ipak nije moguće jasno napraviti paralelu između čestica individualnih pirofosfata i čestica miješanih fosfata-pirofosfata. Kako posljednji kompozit, sa slike iznad, ima čak 77 % pirofosfata, moglo bi se pretpostaviti da su ove sitnije čestice upravo od te faze, a kako raste sadržaj miješanih fosfata-pirofosfata a samim tim opada udio individualnih pirofosfata, da se javljaju veći aglomerati, kako je već opisano. Literaturni podaci takođe pokazuju da je morfologija individualnih pirofosfata sa ugljenikom dosta slična ovoj za kompozite, posebno sa većim sadržajem limunske kiseline od 0.015 i 0.02 mol, a odnosi se na sitnije, neuniformne čestice, bez karakterističnog oblika sličnog izdrobljenom kamenju [96,97]. Međutim, ovo ne mora biti pravilo jer je prisutan i veliki uticaj limunske kiseline/ugljenika na morfologiju konačnog uzorka, kao i prisustvo 23 – 26 % miješane faze. Literaturni podaci za morfologiju miješanih fosfata-pirofosfata, između ostalog, takođe pokazuju i morfologiju sličnu kao što je dobijeno za NFPP\_L0.015SC\_3 [144,166,184] i NFPP\_L0.02SC\_2 [156,166] kompozite, sa gornjih slika. Stoga, u posebnoj poglavlju ispod, biće prikazana morfologija kompozita koji ima više od 90 % miješanih fosfata-pirofosfata u svom sastavu, kako bi se stekao bolji uvid u morfologiju  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  faze u ovim kompozitima.

#### 4.4.2. Morfologija kompozita sintetisanih uz podešavanje pH vrijednosti na 7

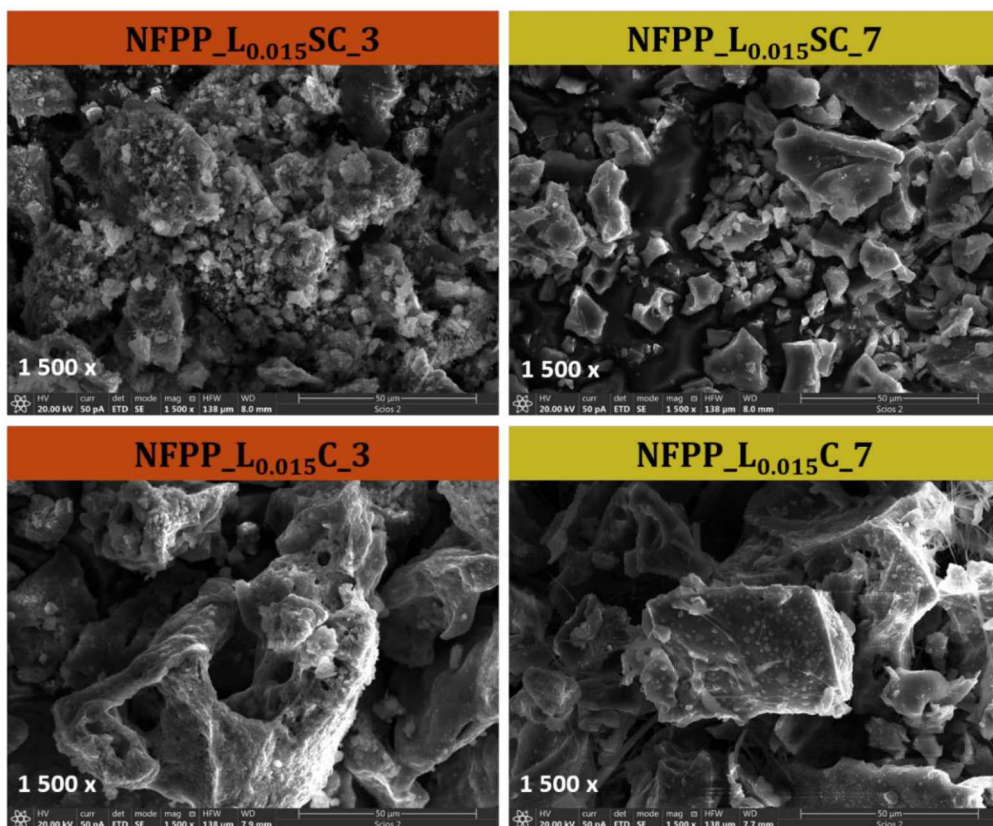
Na **slici 4.31.** prikazana je morfologija NFPP\_L0.015SC\_7 kompozita. Redom su prikazane SEM slike na tri različita uvećanja kao i na dva različita mjesta u uzorku (lijevo i desno).

Naime, ako se posmatra **slika 4.31.** na istom uvećanju od 5 000x, prvo što se može zapaziti jeste postojanje mikrometarskih čestica, od kojih su neke potpuno glatke površine (lijevo), prekrivene slojem ugljenika, dok se na drugima jasno vide šupljine nastale tokom procesa sagorijevanja (desno). Zatim, već na uvećanju od 10 000x može se vidjeti na presjecima ovih glatkih čestica, a još jasnije na ovim koje su manje prekrivene slojem ugljenika, da su ove čestice ustvari aglomerati sastavljeni od manjih

nanometarskih čestica, nedefiniranih oblika. Ove nanometarske čestice su u prosjeku od 50 do 200 nm, što se bolje vidi na uvećanju od 50 000x.



**Slika 4.31.** Morfologija NFPP\_L<sub>0.015</sub>SC\_7 kompozita na različitim uvećanjima.



**Slika 4.32.** Uporedna morfologija kompozita sa istim sadržajem limunske kiseline, sa (gore) i bez (dolje) saharoze, na  $\text{pH} \approx 3$  i 7.

Ono što je odmah uočljivo ako se uporedi morfologija ovog kompozita sa morfologijom kompozita prikazanih u prethodnom poglavlju (4.4.1), na istom uvećanju od 5 000x (**Slika 4.23**), jeste da su za kompozit sintetisan na  $\text{pH} \approx 7$  značajno veće mikrometerske čestice, sa veličinom čak i do 30  $\mu\text{m}$ , u odnosu na sve sintetisane kompozite na  $\text{pH}$  vrijednostima od  $\approx 2$  do 6. Posebno, ako se posmatra morfologija na manjem uvećanju od 1 500x za kompozit sa istim sadržajem limunske kiseline sintetisanih sa  $\text{pH} \approx 3$  i 7, od kojih kompozit NFPP\_L0.015SC\_7 sadrži oko 10 masenih % više ugljenika, može se jasno vidjeti da su čestice NFPP\_L0.015SC\_3 kompozita značajno manje i neuniformnije, kao i manje aglomerisane u odnosu na NFPP\_L0.015SC\_7 čestice (**Slika 4.32**). Iz toga bi se mogla potvrditi gornja pretpostavka da su ipak sitnije čestice, poput onih na  $\text{pH} \approx 2$  doprinos individualnih pirofosfata u uzorku, dok se veći aglomerati javljaju kako u uzorku raste sadržaj miješanih fosfata-pirofosfata. To bi dalje

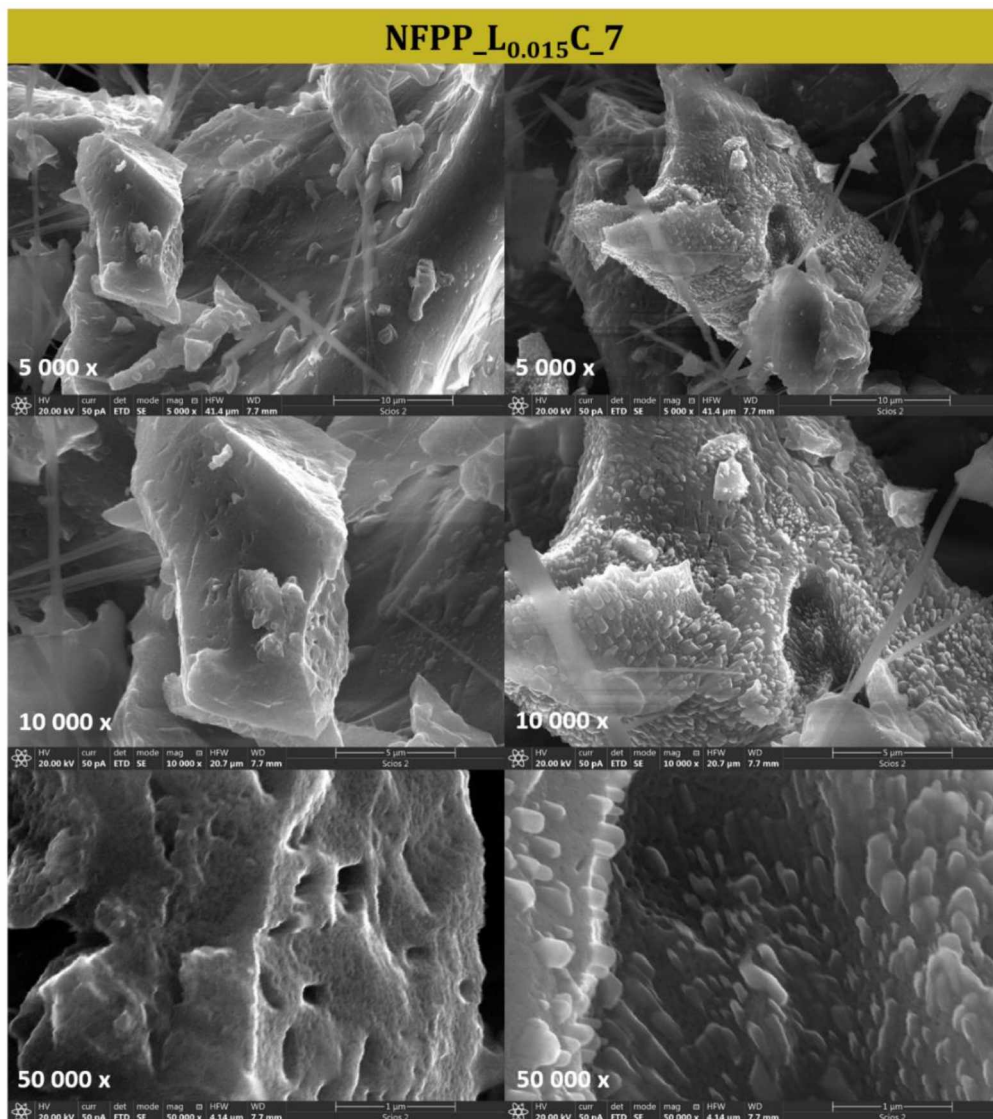
ukazivalo na to da je kod uzoraka sa  $\text{pH} \approx 5$  i  $6$  i uzorka bez saharoze sa  $\text{pH} \approx 3$ , pojava većih aglomerata posljedica ne samo manjeg sadržaja ugljenika kako je opisano, već i kako je pretpostavljeno većeg udjela miješanih fosfata-pirofosfata za razliku od uzorka za  $\text{pH} \approx 2$  i  $3$ , kod kojih preovladavaju individualni pirofosfati ( $\approx 77$  i  $74$  %). Dakle, iako NFPP\_L0.015SC\_7 kompozit ima znatno više ugljenika, u ovom slučaju to nije spriječilo efikasnu aglomeraciju nanometarskih čestica. Kako su Baskar i saradnici naveli, reakcija dehidratacije, koja uključuje kondenzacionu polimerizaciju fosfatnih grupa može da dovede do formiranja mikrometarskih čestica  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  faze [170].

Sa druge strane, ako se posmatraju isti kompoziti (misli se na  $\text{pH} \approx 3$  i  $7$ ) samo bez saharoze (sadržaj ugljenika manji za oko  $5$  i  $2$  %), u tom slučaju je razlika u veličini čestica manje uočljiva (**Slika 4.32**). Čak naprotiv, čestice oba kompozita su mikrometarski aglomerati, samo što je površina NFPP\_L0.015C\_7 čestica više prekrivena ugljenikom shodno na njegov veći udio u ovom kompozitu. Stoga, sada bi se kao razlog značajno većih aglomerata za NFPP\_L0.015C\_3 kompozit u odnosu na NFPP\_L0.015SC\_3, osim uticaja ugljenika koji potiče od saharoze, mogao navesti i veću udio  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  faze za  $14$  % u odnosu na uzorak sa saharozom, čije čestice odgovaraju većim aglomeratima. Ako se zatim pogledaju uporedne slike za NFPP\_L0.015C\_3 ( $40$  %  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ ) i NFPP\_L0.015C\_7 ( $92$  %  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ ) kompozite (**Slika 4.32**), vide se aglomerati približnih veličina, iako NFPP\_L0.015C\_7 ima za čak  $12$  % više ugljenika, što dalje potvrđuje činjenicu da morfologija  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  faze uključuje veće aglomerate u odnosu na  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  fazu.

Na isti način kao što je uočeno za kompozite sa i bez saharoze na  $\text{pH} \approx 3$ , tako je i za kompozite sa i bez saharoze na  $\text{pH} \approx 7$ , takođe vidljivo da ugljenik od saharoze značajno utiče na smanjenje veličine čestice, iako je njegov doprinos masenom udjelu ugljenika u ovom uzorku svega oko  $2$  %. To se može vidjeti sa **slike 4.32**, gdje su prikazane uporedne morfologije za NFPP\_L0.015SC\_7 i NFPP\_L0.015C\_7 na uvećanju od  $15000\times$ , gdje se primjećuju veći aglomerati za kompozit bez saharoze. Ista razlika nije uočljiva ako se za iste kompozite posmatraju SEM slike na većim uvećanjima, shodno



tome da je na istim fokus bio usmjeren upravo na ovim najvećim aglomeratima i njihovoj morfologiji (**Slika 4.33**).



**Slika 4.33.** Morfologija NFPP\_L0.015C\_7 kompozita na različitim uvećanjima.

Nešto više o morfologiji kompozita dobijenog polazeći od iste količine limunske, uz podešavanje pH vrijednosti na  $\approx 7$ , ali bez dodatka saharoze, se takođe može vidjeti sa **slike 4.33**. Iako je veoma mala razlika u sadržaju ugljenika između sintetisanih kompozita, ipak se za kompozit bez saharoze mogu bolje uočiti primarne nanometarske čestice, koje se aglomerišu i u ovom slučaju grade aglomerate čija je velična od oko 10 – 30  $\mu\text{m}$ . Svakako da i ovaj kompozit ima čestice kod kojih je jasno izraženo da je

površina prekrivena ugljenikom (lijevo), ali isto tako ima čestice koje su u potpunosti po površini prekrivene sitnijim česticama (desno), koje u ovom slučaju imaju malo uniformniji valjkasti oblik. Ono što je karakteristično za ovaj kompozit jeste da se, iako u manjoj mjeri, primjećuju vlakna raspoređena svuda po uzorku. Slična vlakna na svega par mjesta se mogu uočiti i za kompozit bez limunske, što je opravdano shodno tome da on sadrži oko 42 % ove faze.

#### 4.5. Infracrvena spektroskopija

Kako je navedeno u poglavlju 1.4.2., infracrvena spektroskopija je šikoro rasprostranjena spektroskopska metoda za strukturnu karakterizaciju  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  materijala. Uopšte je poznato da tumačenje vibracionog spektra ovog materijala nije tako jednostavno kada se želi precizna interpretacija, shodno tome da se pojedine trake preklapaju, a posebno su uočena literaturna odstupanja kada su u pitanju trake koje pripadaju simetričnim P-O vibracijama  $\text{PO}_3^{3-}$  i  $\text{PO}_4^{3-}$  grupa, kao i asimetričnim P-O-P vibracijama  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  grupe. Smatra se da su ova odstupanja vezana sa čestim prisustvom drugih faza, koje nastaju kao prateće tokom sinteze  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  materijala, kao što su  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  i  $\text{NaFePO}_4$ .

Shodno tome da svi uzorci sintetisani na  $\text{pH} \approx 2 - 6$  imaju bar dvije ili čak sve tri navedene faze, u cilju lakše interpretacije dobijenih spektara, formirana je **tabela 4.3**. Iz tabele se zapaža sljedeće: **i)** spektri jedinjenja koja sadrže jednu ili dvije fosfatne grupe imaju trake karakteristične za  $\text{PO}_4^{3-}$  grupe; **ii)** spektri jedinjenja koja sadrže pirofosfatnu grupu imaju trake karakteristične za  $\text{PO}_3^{3-}$  grupe, jer su vibracije  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  ( $\text{O}_3\text{P-O-PO}_3$ ) ustvari skup vibracija  $\text{PO}_3^{3-}$  grupe i P-O-P mostova; **iii)** vibracije  $\text{PO}_4^{3-}$  i  $\text{PO}_3^{3-}$  grupa uključuju istežuće simetrične i asimetrične P-O ( $\nu_s$  i  $\nu_{as}$ ), kao i savijajuće O-P-O ( $\delta$ ) trake, dok su tipične vibracije  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  grupe istežuće simetrične i asimetrične P-O-P ( $\nu_s$  i  $\nu_{as}$ ). Shodno preklapanju određenih traka, za najbolju interpretaciju spektra, autori obično koriste sljedeći redosled pojave traka u spektru:  $\nu_{as}$  P-O u  $\text{PO}_3^{3-}$  i  $\text{PO}_4^{3-}$  >  $\nu_s$  P-O u  $\text{PO}_3^{3-}$  i  $\text{PO}_4^{3-}$  >  $\nu_{as}$  P-O-P u  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  >  $\nu_s$  P-O-P u  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  >  $\delta$  O-P-O u  $\text{PO}_3^{3-}$  i  $\text{PO}_4^{3-}$ .

**Tabela 4.3.** Pregled interpretacije IC spektra za  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_4\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  i  $\text{NaFePO}_4$ .

Sintetisani materijali	~ Talasni broj / $\text{cm}^{-1}$ i asignacija				
	P-O u $\text{PO}_3^{3-}$ i/ili $\text{PO}_4^{3-}$		O-P-O u $\text{PO}_3^{3-}$ i/ili $\text{PO}_4^{3-}$		P-O-P u $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$
	Vas	Vs	$\delta$		Vas Vs
89,1 % $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ 10,9 % $\text{NaFePO}_4$ [42]	<b>1200 - 990</b> (1199, 1177, 1165, 1134, 1104, 1085, 1046, 1022, 995)		<b>990 - 900</b> (988, 957, 903)		<b>680 - 500</b> ( $\delta_{\text{as}}$ 644, 623, 583, 544, 529)*
$\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ / C [144]	<b>1200 - 1100</b> (1195, 1160, 1101)	<b>990 - 950</b> (989, 957)	<b>640 - 540</b> (638, 621, 583, 548)	<b>480 - 460</b> (480, 460)	905 710
$\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ /rGO $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ /C [151]	<b>1300 - 975</b> (989, 1043, 1105, 1165)		<b>700 - 400</b> (621, 584, 545)		956 (904)* 721
$\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ /MCNTs ( $\text{NaFePO}_4$ i $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ kao nečistoće)[174]	<b>1260 - 974</b> (1158, 1131, 1102, 1036, 990)		<b>670 - 400</b> (646, 619, 543, 485, 460)		<b>974 - 670</b> (956, 902, 746, 721)
$\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ 7 % $\text{NaFePO}_4$ 3 % $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ [44]	<b>1204 - 1024</b> (1024, 1080, 1105, 1164, 1176, 1204)	986, 954	<b>644 - 458</b> (458, 482, 530, 543, 582, 622, 644)		904, 884 720
$\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ ( $\text{NaFePO}_4$ i $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ kao nečistoće) [185]	<b>1300 - 975</b> (1161, 1105, 991)		<b>700 - 400</b> (621, 584, 545)		<b>956 - 720</b> (956, 906, 720)

<b>Na<sub>4</sub>Fe<sub>3-x</sub>Mn<sub>x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> /rGO [186]</b>	<b>1255 - 1000</b>		<b>600 - 400</b>		977	886
<b>Na<sub>4</sub>Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> /C [187]</b>	<b>1255 - 977</b>		<b>680 - 400</b>		<b>977 - 680</b>	
<b>Na<sub>4</sub>Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> /C [153]</b>	<b>1255 - 1000</b>		<b>680 - 400</b>		977	886
<b>Na<sub>4</sub>Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> /C [152]</b>	<b>1300 - 975</b> (1197, 1153, 1107, 985)		<b>700 - 400</b> (644, 621, 584, 547, 480, 460)		975 - 700 (906, 719)	
<b>Na<sub>4</sub>Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) [188]</b>	1205, 1180, 1173, 1126, 1113, 1095, 1068, 1053, 1009	999, 968, 953	631, 590, 575, 561, 542	494, 471, 457	914	730
<b>Na<sub>2</sub>FeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [96]</b>	1152, 1123, 1092, 1012, 958	/	620, 566, 531		913	738
<b>Na<sub>2</sub>FeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [137]</b>	<b>1300 - 1000</b> ( <i>v<sub>as</sub></i> 1155, 1038, 1011, 958 <sup>□</sup> )		<b>650 - 400</b> (567, 532, 488, 406)		910	738
<b>Na<sub>2</sub>FeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [189]</b>	<b>1200 - 1000</b> (1158, 1092, 1036, 1012, 1002, 957 <sup>□</sup> )		<b>700 - 400</b> (667, 601, 567, 530, 489)		905	739
<b>NaFePO<sub>4</sub> [190]</b>	<b>1150 - 900</b> (1066, 1012, 954)		<b>650 - 500</b> (631, 588, 557)		/	

♦ Navode da su u pitanju asimetrične istežuće vibracije; \*Evidentna na IC spektru ali nije navedena u tekstu; □ Definisane kao samo asimetrične istežuće vibracije.

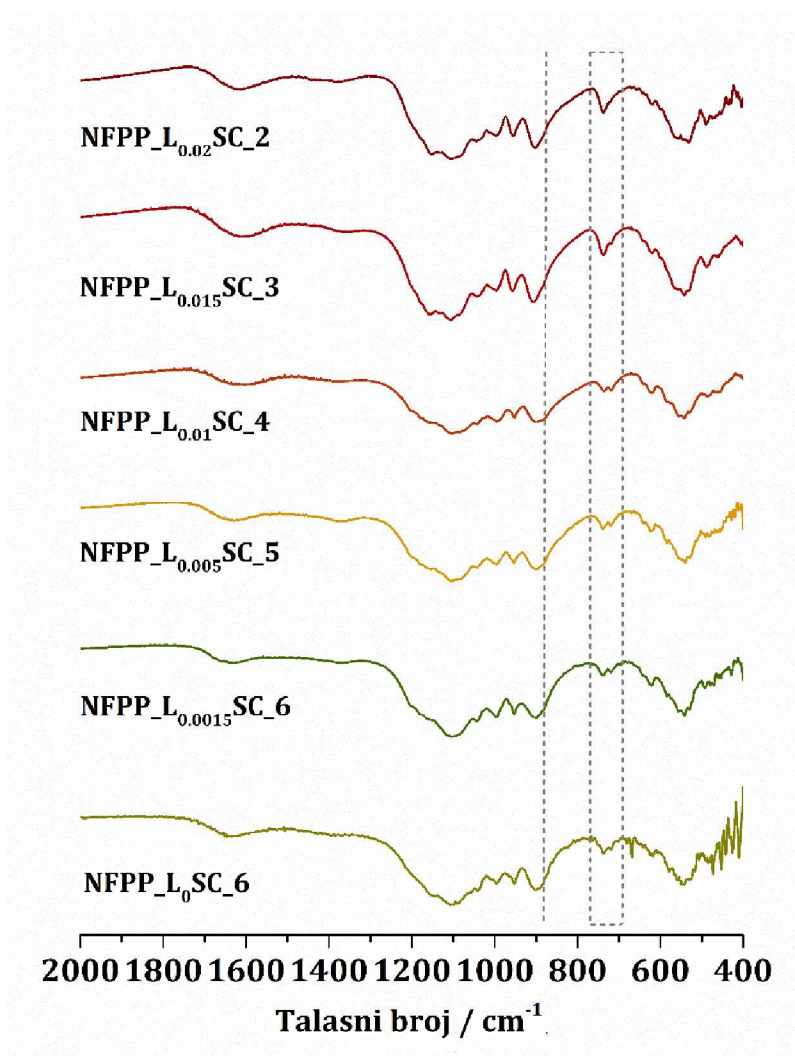


Pored toga, iz iste tabele se vidi da postoji dosta odstupanja za interpretaciju IC spektra  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  materijala, posebno za P-O-P vibracije  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  grupe, gdje se za  $\nu_s$  P-O-P navode trake od 710 pa čak do 886  $\text{cm}^{-1}$ , a za  $\nu_{as}$  P-O-P od 879 do 977  $\text{cm}^{-1}$ . Kako se pomjeraju vrijednosti P-O-P ( $\nu_s$  i  $\nu_{as}$ ) traka, tako su autori, prateći gore spomenuti redosled, pomjerali i interval P-O u  $\text{PO}_3^{3-}$  i/ili  $\text{PO}_4^{3-}$ , pa su neki navodili da su P-O trake već od 900  $\text{cm}^{-1}$ , a neki tek od 1000  $\text{cm}^{-1}$ . Ovakva odstupanja nijesu primjećena za individualne pirofosfate, već se trake na oko 738 i 910  $\text{cm}^{-1}$  pripisuju  $\nu_s$  i  $\nu_{as}$  P-O-P vibracijama  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  grupe. Dalje će kroz tekst biti više diskusije o neslaganjima IC spektara za  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  materijal, upoređujući isti sa IC spektrima sintetisanih kompozita, čije trake su takođe navedene u **tabeli 4.3**.

#### **4.5.1. Infracrveni spektri kompozita sintetisanih sa različitim sadržajem limunske kiseline (pH $\approx$ 1 - 6)**

Na **slici 4.34**, prikazan je IC spektar kompozita sintetisanih sa različitim sadržajem limunske kiseline, od 0 do 0.2 mola, kojima je tokom sinteze dodata i saharoza. Redom su prikazani od najmanjeg do najvećeg sadržaja limunske kiseline, kako se ide odozdo ka gore, u intervalu od 1600 do 400  $\text{cm}^{-1}$ . Na prvi pogled i nije moguće uočiti neku značajniju razliku između IC spektara sintetisanih kompozita, što je i očekivano shodno tome da svi imaju individualne pirofosfate i miješane fosfate-pirofosfate u svom faznom sastavu, pa tako imaju i iste trake na IC spektru koje potiču upravo od vibracija  $\text{PO}_3^{3-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  i  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  grupa. Ipak, ako se posmatra samo dio spektra koji je i označen na **slici 4.34**, (isprekidani pravougaonik), a posebno prikazan na **slici 4.35**, tada već može da se uoči postojanje dvije trake karakteristične za simetrične P-O-P vibracije  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  grupe. Ne samo da se vidi prisustvo vibracija za koje se pretpostavlja da potiču posebno od individualnih pirofosfata i od miješanih fosfata-pirofosfata, već se vidi i promjena odnosa njihovih intenziteta kako se mijenja i udio faza u sintetisanim kompozitima, slično kao što je uočeno na difraktogramima istih. Stoga, prvo se može zaključiti da je traka na oko 718  $\text{cm}^{-1}$  posljedica P-O-P vibracija koje potiču od pirofosfatne grupe u miješanim fosfatima-pirofosfataima, jer je ona sve izraženija kako pH vrijednost raste a samim tim raste i sadržaj  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  faze. Drugo,

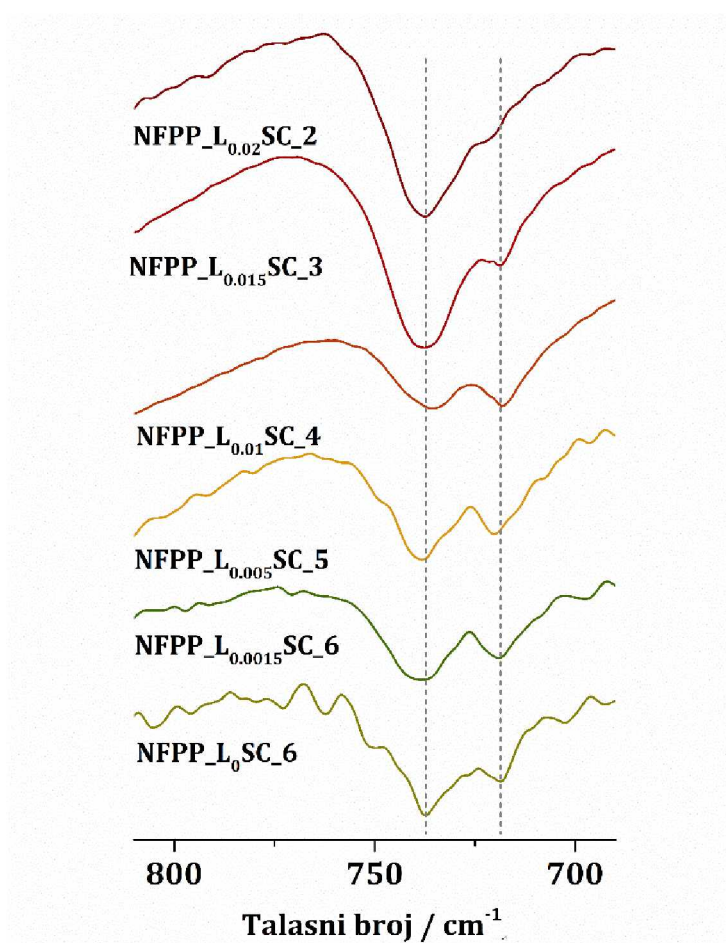
traka na oko  $737\text{ cm}^{-1}$  je takođe posljedica P-O-P vibracija koje potiču od pirofosfatne grupe ali od individualnih pirofosfata, čemu svjedoči porast inteziteta iste kako se smanjuje pH, a samim tim raste udio  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  faze.



**Slika 4.34.** IC spektri sintetisanih kompozita sa različitim sadržajem limunske kiseline.

Sa **slike 4.35.** se takođe može primjetiti da kako se smanjuje pH vrijednost, odnosno raste sadržaj individualnih pirofosfata do 77 masenih % ( $\text{NFPP\_L}_{0.02}\text{SC}_2$ ), tako i traka koja odgovara P-O-P vibracijama  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  grupe od miješanih fosfata-pirofosfata se pomjera blago u lijevo, ka višim vrijednostima talasnog broja, i više

podsjeća na rame od glavne trake koja pripada P-O-P vibracijama  $P_2O_7^{4-}$  grupe od individualnih pirofosfata, zbog čega se i ne primjećuje jasno na **slici 4.34**.



**Slika 4.35.** Dio IC spektra sintetisanih kompozita sa različitim sadržajem limunske kiseline.

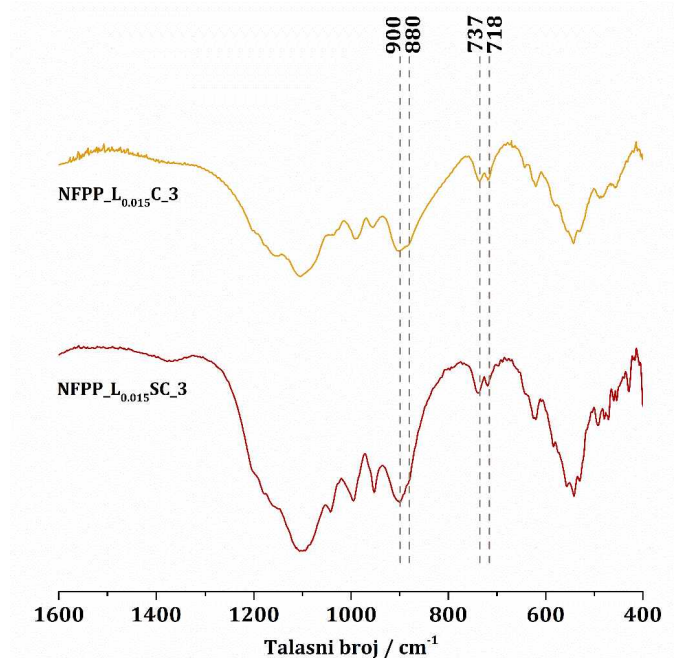
Ako se zatim pogleda **tabela 4.3.** može se jasno vidjeti da  $Na_2FeP_2O_7$  faza ima karakterističnu samo jednu traku koja pripada simetričnim P-O-P vibracijama  $P_2O_7^{4-}$  grupe i to oko  $738\text{ cm}^{-1}$ , što i odgovara ovim dobijenim za sintetisane kompozite na oko  $737\text{ cm}^{-1}$ . Isto tako, za  $Na_4Fe_3(PO_4)_2P_2O_7$  fazu, podaci iz tabele ukazuju da postoji jedna karakteristična traka za simetrične P-O-P vibracije, koja se obično javlja kako je gore navedeno, u intervalu od  $710$  pa čak do  $886\text{ cm}^{-1}$ , što čini prvu nejasnoću kada je u pitanju interpretacija IC spektra miješanih fosfata-pirofosfata. Ipak, nakon uvida u neke IC spektre  $Na_4Fe_3(PO_4)_2P_2O_7$  faze, kako čiste, tako i uz prateće nečistoće poput

$\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  i  $\text{NaFePO}_4$ , mogu se primjetiti i dvije trake, poput ovih dobijenih za kompozite sa različitim sadržajem limunske kiseline, što nije precizno navedeno u interpretaciji istih u literaturi, pa samim tim nije navedeno ni u **tabeli 4.3**. Prema najboljim saznanjima, do sada nije navedeno, a isto tako nije objašnjeno, otkud dvije trake u uzorku koga čini čista  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  faza, kompozit iste sa ugljenikom ili u prisustvu drugih, gore navedenih faza. Nakon uvida u IC spektre prikazane na **slici 4.34.**, kako je već i prikazano, može se pretpostaviti da pojava dvije trake koje odgovaraju P-O-P vibracijama  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  grupe ukazuje da su individualni pirofosfati sigurno prisutni u sintetisanim uzorcima. Dakle, to bi se složilo sa IC spektrima sintetisanih kompozita ako je u literaturi navedeno da je sintetisan  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  uz mali udio  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  faze. Međutim, postavlja se pitanje kako  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  može biti potpuno čista faza, ako IC spektri istog materijala pokazuju dvije trake koje odgovaraju P-O-P vibracijama  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  grupe, a drugi spektri imaju samo jednu karakterističnu traku? Da bi se jasnije stekao uvid u IC spektar miješane faze, to će biti posebno prikazano i diskutovano u sljedećem poglavlju za kompozit NFPP\_L0.015SC\_7, koga čine upravo  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  faza, uz maricit kao nečistoću.

Ono što je takođe uočeno na uporednim spektrima za kompozite sa pH od  $\approx 2$  do 6, a označeno je isprekidanom crtom na **slici 4.34.**, jeste da kako je pH niži, odnosno kako je veći udio  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  faze može se uočiti jedna karakteristična traka na  $\approx 900 \text{ cm}^{-1}$ , uz blago vidljivo rame na oko  $\approx 880 \text{ cm}^{-1}$ . Sa druge strane, kako raste pH, posebno vidljivo za uzorke sa pH od 4 do 6, IC spektar više ukazuje na postojanje dvije trake, koje su veoma bliske, pa se stoga čini kao da je jedna šira traka vidljiva. Vodeći računa o udjelu faza u ovim kompozitima, moglo bi se pretpostaviti da postojanje dvije jasnije trake ukazuje na prisustvo obje faze u kompozitu. Ipak, nakon uvida u literaturu ni za ove trake nije moguće napraviti jasnu paralelu, shodno tome da svi prikazani spektri uzoraka koga čini čista  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  faza, kompozita iste sa ugljenikom ili čak u prisustvu drugih, gore navedenih faza, imaju traku na oko  $900 \text{ cm}^{-1}$  sa takođe vidljivom trakom oko  $880 \text{ cm}^{-1}$ , koja u većini slučajeva više podsjeća na rame od gore navedene trake većeg inteziteta.

Kako prikazani kompoziti imaju veoma sličan IC spektar, detaljna interpretacija je dovoljna za samo jedan od navedenih. Izbor je NFPP\_L0.015SC\_3, čiji će spektar biti uporedno prikazan sa spektrom NFPP\_L0.015SC\_7 kompozita u sljedećem poglavlju, kako bi se jasnije uočile gore navedene sličnosti i razlike u spektrima kompozita sa pH  $\approx 3$  i 7, odnosno na razlike IC spektara kompozita gdje preovladavaju pirofosfati (77 %, ostalo miješana faza) i kompozita gdje nema pirofosfata već miješana faza čini veći udio u uzorku (92 %, ostalo maricit).

U ovom poglavlju još treba naglasiti uticaj saharoze na IC spektar sintetisanih kompozita. Naime, uticaj saharoze kada se govori o kompozitima sa pH  $\approx 2$  do 6 (bez naknadnog podešavanja), je ispitan samo za kompozit sintetisan polazeći od 0.015 mol limunske kiseline. Uporedni spektri sa i bez saharoze su prikazani na **slici 4.36**.

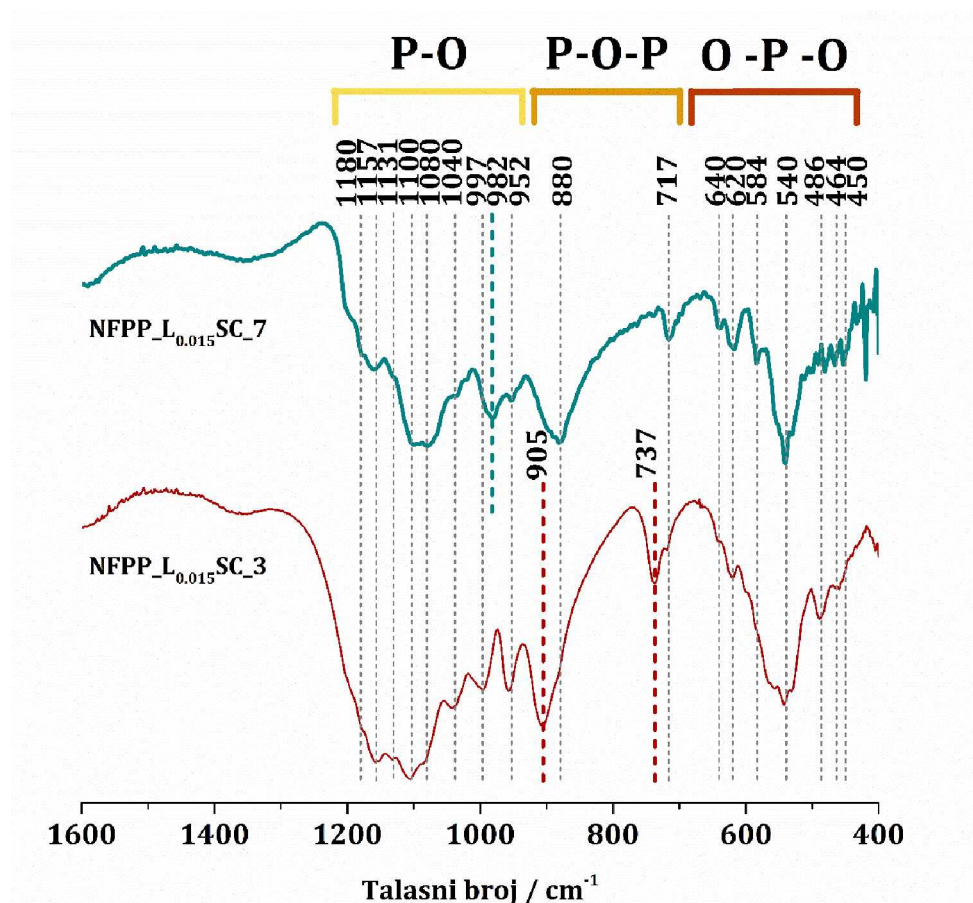


**Slika 4.36.** IC spektri sintetisanih kompozita pri pH  $\approx 3$ , sa istim sadržajem limunske kiseline od 0.015 mol, sa (dolje) i bez saharoze (gore).

Razlika u IC spektrima kompozita sa i bez saharoze se u potpunosti slaže sa gore navedenim razlikama u IC spektrima sintetisanih kompozita sa pH od 2 do 6. Naime, sa **slike 4.36**, se veoma jasno vidi razlika u intezitetu traka koje su, kako je gore opisano, posljedica P-O-P vibracija  $P_2O_7^{4-}$  grupe. Prvo, traka na  $718\text{ cm}^{-1}$  je jasno većeg inteziteta

kod uzorka bez saharoze, što opravdava veći udio miješane-faze u ovom kompozitu u odnosu na kompozit sa istim sadržajem limunske, ali i sa saharozom (40 u odnosu na 26 %, **tabela 4.1**). Preciznije, odnos inteziteta traka na 718 i 737  $\text{cm}^{-1}$  je drugačiji za ova dva kompozita, i jasno je da je traka na 737  $\text{cm}^{-1}$  značajno većeg inteziteta za kompozit sa saharozom, kako isti sadrži i veći udio individualnih pirofosfata (74 u odnosu na 60 %, **tabela 4.1**). Drugo, sa **slike 4.36**. se isto zapaža da veći udio miješane faze (kod uzorka bez saharoze) ima izraženiju traku na 880  $\text{cm}^{-1}$ , koja je kod uzorka sa saharozom značajno manje izražena i podsjeća na rame od trake na 900  $\text{cm}^{-1}$ . To se takođe slaže sa gore navedenim razlikama u intezitetu i ovih traka za različite kompozite.

#### 4.5.2. Interpretacija IC spektra kompozita sintetisanih sa istim sadržajem limunske kiseline ( $\text{pH} \approx 3$ i 7)



**Slika 4.37.** IC spektri sintetisanih kompozita sa istim sadržajem limunske kiseline od 0.015 mol, sa  $\text{pH} \approx 3$  (dolje) i  $\text{pH} \approx 7$  (gore).



Na **slici 4.37.** su prikazani uporedni IC spektri kompozita sa istim sadržajem limunske kiseline a različitim pH tokom sinteze, i to 3 i 7. Za iste kompozite je već navedeno da prvi (pH  $\approx$  3) ima u svom sastavu oko 76 % pirofosfata a ostalo 24 % miješanih fosfata-pirofosfata, dok drugi kompozit (pH  $\approx$  7) ima više od 92 % miješanih fosfata-pirofosfata. Upravo, njihovim uporednim prikazom se najbolje mogu uočiti sličnosti i razlike između spektara ove dvije faze. U cilju što boljeg razumijevanja IC spektra sintetisanih kompozita, u daljem tekstu će svaki tip vibracija biti redom posebno opisan i upoređen sa literaturom. Tako redom:

- **P-O vibracije.** Sa **slike 4.37.** se vidi veći broj traka koje se mogu pripisati P-O vibracijama  $\text{PO}_3^{3-}$  i  $\text{PO}_4^{3-}$  grupa, bilo da je u pitanju  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  ili  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  faza. Za  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  fazu je, po **tabeli 4.3.**, odnosno po literaturnom pregledu, sigurno da trake iznad  $1000\text{ cm}^{-1}$  pa do  $1300\text{ cm}^{-1}$  pripadaju P-O vibracijama, dok za  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  trake već od  $950\text{ cm}^{-1}$  pripadaju ovim vibracijama. Otuda se trake na IC spektru oba sintetisana kompozita (**Slika 4.37**) na 1040, 1080, 1100, 1131, 1157 i  $1180\text{ cm}^{-1}$  pripisuju upravo P-O vibracijama  $\text{PO}_3^{3-}$  i  $\text{PO}_4^{3-}$  grupa. Zatim, kako uzorak sa pH  $\approx$  3 sadrži u mnogo većem procentu  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  fazu za isti bi se moglo reći da su trake vidljive na  $952$  i  $997\text{ cm}^{-1}$  takođe od P-O vibracija  $\text{PO}_3^{3-}$  i  $\text{PO}_4^{3-}$  grupa, što je u skladu sa literaturom. Međutim, pri asignaciji IC spektra kompozita sa pH  $\approx$  7, koji u najvećem procentu čini  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  faza, javlja se pitanje jer u literaturi nije usaglašeno da li su trake koje se uočavaju na oko  $950\text{ cm}^{-1}$  pa do  $1000\text{ cm}^{-1}$  posljedica  $\nu_s$  P-O ili  $\nu_{as}$  P-O-P vibracija. Naime, nakon uvida u IC spektre do sada prikazane u literaturi, neki autori navode da su trake već od  $900$  posljedica  $\nu_s$  P-O vibracija ( $903, 957, 988$  i  $995$  [42]), drugi navode da su trake tek od  $950$  posljedica  $\nu_s$  P-O vibracija ( $957$ , [144]), dok ostali trake bliske ovima pripisuju  $\nu_{as}$  P-O-P vibracijama  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  grupe, a za  $\nu_s$  P-O vibracije navode trake tek od  $970\text{ cm}^{-1}$  (na primjer  $956\text{ cm}^{-1}$  od  $\nu_{as}$  P-O-P a  $989\text{ cm}^{-1}$  od  $\nu_s$  P-O [151],  $956\text{ cm}^{-1}$  od  $\nu_{as}$  P-O-P a  $991\text{ cm}^{-1}$  od  $\nu_s$  P-O [185]). Stoga, traka na oko  $952\text{ cm}^{-1}$  se po literaturi može pripisati  $\nu_s$  P-O ili  $\nu_{as}$  P-O-P vibracijama kada je u pitanju  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  faza. Takođe, ono što je dodatno uočljivo pregledom literature kada su u pitanju razlike u veoma

sličnim IC spektrima NFP i NFPP faza, a uočene su i za gore prikazane kompozite na  $\text{pH} \approx 3$  i 7, jeste i razlika u odnosu inteziteta trake koja se javlja upravo na oko  $950 \text{ cm}^{-1}$  i one koja je karakteristična za  $\nu_{\text{as}}$  P-O-P vibracije  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  grupe. Naime, baš kako se vidi sa **slike 4.37**, traka na oko  $952 \text{ cm}^{-1}$  je mnogo manjeg inteziteta u odnosu na traku na  $880 \text{ cm}^{-1}$  (uzorak NFPP\_L0.015SC\_7 sa više miješane faze), nego sto je to u odnosu na traku na  $905 \text{ cm}^{-1}$  (uzorak NFPP\_L0.015SC\_3 sa više individualnih pirofosfata). Ipak, ova razlika u odnosu inteziteta navedenih traka može biti od značaja samo u slučaju upoređivanja IC spektara ovih faza, dok kod individualnog definisanja nema velikog značaja. Na kraju, vodeći se detaljnijim uvidom u literaturu a posebno nakon uvida u  $\nu_{\text{as}}$  P-O-P vibracije kod obje faze, pretpostavljeno je da traka na oko  $952 \text{ cm}^{-1}$  i ostale nakon nje i kod miješanih fosfata-pirofosfata ipak potiču od  $\nu_{\text{s}}$  P-O vibracija kako je i označeno na **slici 4.37**.

- **P-O-P vibracije.** Najbolji način da se shvati gore navedeno javljanje dvije karakteristične trake za  $\nu_{\text{s}}$  P-O-P vibracije  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  grupe na oko  $718$  i  $737 \text{ cm}^{-1}$  kod uzorka sa  $\text{pH} \approx 2$  do 6, a koje je objašnjeno postojanjem obje faze u kompozitima, jeste da se pogleda **slika 4.37**. Naime, uzorak sa  $\text{pH} \approx 3$  (NFPP\_L0.015SC\_3, reprezentativan ostalim uzorcima sa  $\text{pH} \approx 2$  do 6), jasno ima izražene trake na oko  $718$  i  $737 \text{ cm}^{-1}$  koje se prema literaturi pripisuju  $\nu_{\text{s}}$  P-O-P vibracijama  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  grupe, pa je tako označeno i na samoj slici. Ranije je opisano da traka na oko  $737 \text{ cm}^{-1}$  potiče od  $\nu_{\text{s}}$  P-O-P vibracija individualnih pirofosfata, a traka na  $718 \text{ cm}^{-1}$  od istih vibracija samo miješane faze. To se jasno potvrđuje ako se posmatra IC spektar kompozita NFPP\_L0.015SC\_7, koga podsjećanja radi čini čak 92 % miješane faze bez prisustva pirofosfata, koji ima jasno izraženu traku upravo na oko  $717 \text{ cm}^{-1}$ . Drugim riječima, ako su uz miješanu fazu prisutni i pirofosfati kao prateća faza ili nečistoća, sigurno će se javiti obje trake čiji će i odnos inteziteta zavisi od težinskog udjela faza u samom kompozitu. Prema literaturi, većina IC spektara  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  faze ima jednu karakterističnu simetričnu traku od P-O-P vibracije  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  grupe i to na  $737$  [42],  $710$  [144],  $721$  [151],  $720$  [44] i  $719 \text{ cm}^{-1}$  [152]. Posljednje četiri navedene trake su u skladu sa sintetisanim kompozitom, dok je odstupanje primjećeno u radu



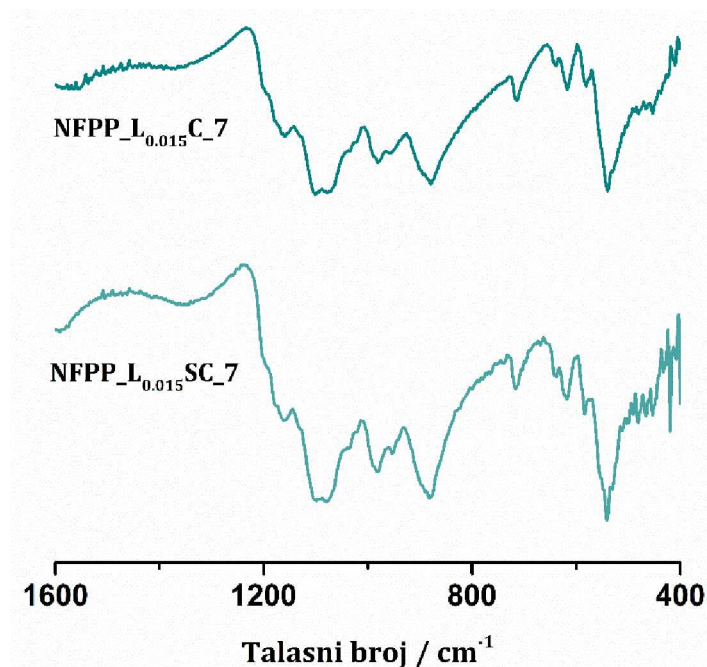
Kosove i saradnika za traku na  $737\text{ cm}^{-1}$  [42]. Nakon detaljnijeg uvida u IC spektar iz pomenutog rada, nije najjasnije odstupanje ako se čak uoči da je i veoma sličan fazni sastav kompozita, što se odnosi na postojanje iste dodatne faze maricita (11 %) kao za NFPP\_L0.015SC\_7 kompozit (8 %  $\text{NaFePO}_4$ ), pa se time uočena razlika ne može pripisati uticaju  $\text{NaFePO}_4$ . Naime, ako se pogleda IC spektar u samom radu Kosove i saradnika [42], za označeni NFPP450 može da se primjeti da je ova traka bliže pozicionirana vrijednosti od oko  $720\text{ cm}^{-1}$ , nego kao što je prikazano na  $737\text{ cm}^{-1}$ , koja se kao nova traka može primjetiti kako raste i udio individualnih pirofosfata, što bi se u potpunosti slagalo sa zapažanjem u vezi pojave dvije trake usled prisustva obje faze u uzorku. Kako je gore navedeno, postoje i radovi gdje su uočene i dvije trake za  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  fazu, slično kao kod kompozita NFPP\_L0.015SC\_3. Prvo, uzorci kod kojih je navedeno da imaju  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  kao nečistoću i/ili drugu fazu jasno se poklapaju sa tvrdjenjima da u tom slučaju postoje i dvije karakteristične simetrične P-O-P trake od različitih faza, iako u radovima ne postoji objašnjenje otkud pojava obje trake, već su iste samo pripisane vibracijama  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  grupe [185]. Ipak, postoje IC spektri u literaturi gdje su zapažene obje trake, opet bez ikakvih dodatnih objašnjenja, iako nije navedeno da je uz  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  fazu prisutna bilo koja druga faza, posebno ne  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  [185]. Dalje, u oblasti P-O-P vibracija sa **slike 4.37**, mogu se uočiti dvije jasno vidljive trake na  $905$  i  $880\text{ cm}^{-1}$ , od čega je prva veoma jasno izražena za NFPP\_L0.015SC\_3 a druga za NFPP\_L0.015SC\_7, ali se može reći da oba IC spektra sadrže obje trake, iako u prvom slučaju kod NFPP\_L0.015SC\_3 traka na  $880\text{ cm}^{-1}$  više podsjeća na rame od trake na  $905\text{ cm}^{-1}$ , što isto važi za traku na  $905\text{ cm}^{-1}$  kod NFPP\_L0.015SC\_7 kompozita. Ono što se sigurno može tvrditi jeste da je traka kod NFPP\_L0.015SC\_3 na  $905\text{ cm}^{-1}$  posljedica isključivo  $\nu_{\text{as}}$  P-O-P vibracija  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  grupe, što je karakteristično za  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  fazu koja i preovladava u ovom kompozitu, dok rame na  $880\text{ cm}^{-1}$  na istom IC spektru ukazuje na prisustvo miješane  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  faze. Sa druge strane, kod NFPP\_L0.015SC\_7 kompozita se za traku na  $880\text{ cm}^{-1}$  zna da potiče od istih  $\nu_{\text{as}}$  P-O-P vibracija  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  grupe, ali je jedino pitanje za rame od ove trake, koje se vidi na  $905\text{ cm}^{-1}$ , da li takođe

potiče od  $\nu_{as}$  P-O-P vibracija kako je navedeno u većini radova, ili kako je navedeno u radu Kosove i saradnika [42] ipak pripada  $\nu_s$  P-O vibracijama, kada je u pitanju kako čista  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  faza, tako i u prisustvu drugih pratećih faza. Pretpostavlja se da ipak ova traka pripada  $\nu_{as}$  P-O-P vibracijama, gdje se pojava tri trake kod  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  faze, u odnosu na dvije karakteristične kod  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  faze, može objasniti nesavršenošću Fe u kristalnoj rešetki.

- **O-P-O vibracije.** Trake na najnižim frekvencijama potiču od O-P-O vibracija  $\text{PO}_3^{3-}$  i/ili  $\text{PO}_4^{3-}$  grupa. Za razliku od odstupanja koja su primjećena za P-O i P-O-P vibracije, kada su u pitanju O-P-O vibracije definisan je najširi opseg od oko 400 – 700  $\text{cm}^{-1}$  u kom se javljaju trake koje pripadaju ovim vibracijama. Ono što se može zaključiti posmatrajući IC spektre oba kompozita, a vodeći se interpretacijom IC spektara obje faze iz **tabele 4.3.**, jeste da traka na oko 540  $\text{cm}^{-1}$  (vidjeti **sliku 4.37**), potiče od miješane faze, dok su prve dvije trake prije i posle ove na oko 530 i 560  $\text{cm}^{-1}$  mogu pripisati i jednoj i drugoj fazi, ali se može reći da su one karakteristične za individualne pirofosfate, shodno tome da se njihov intezitet povećava kako se povećava sadržaj  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  faze, što je prethodno uočeno sa **slike 4.34**. Posebno se traka na oko 560  $\text{cm}^{-1}$  može smatrati karakterističnom trakom pirofosfatne faze, koja je ovdje manje uočljiva usled jače izražene trake na 540  $\text{cm}^{-1}$  usled prisustva miješane faze. Dalje, trake na oko 584, 620 i 640  $\text{cm}^{-1}$  su karakteristične za miješanu fazu, što se vidi sa spektra NFPP\_L0.015SC\_7 kompozita kao i iz **tabele 4.3.**, čija je pojava opravdana i na IC spektru NFPP\_L0.015SC\_3 kompozita, shodno prisustvo miješane faze u istom, dok se traka na oko 620  $\text{cm}^{-1}$  javlja i kao karakteristična traka u IC spektrima individualnih pirofosfata (**tabela 4.3**). Na kraju, trake na najnižim frekvencijama na oko 464 i 486  $\text{cm}^{-1}$  se mogu uočiti na IC spektru oba kompozita, od čega su obje karakteristične za  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  fazu (**tabela 4.3**) dok je za individualne pirofosfate karakteristična traka na 486  $\text{cm}^{-1}$ .

Na kraju, iako su spektri  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  i  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  faza veoma slični, jasno je da se preciznom interpretacijom ipak može utvrditi prisustvo ili odsustvo jedne faze i time povećati broj metoda za utvrđivanje čistoće sintetisanih materijala.

Pored toga, treba dodati da kompozit sintetisan bez saharoze pri  $\text{pH} \approx 7$ , nema značajne razlike u IC spektru, kao što nema razlike ni u njihovim difraktogramima. Naime, ovdje saharoza nije uticala na drugačiju putanju reakcije, kao što je to bio slučaj pri  $\text{pH} \approx 3$ . Uporedni IC spektri kompozita sintetisanih pri  $\text{pH} \approx 7$ , sa i bez saharoze su prikazani na **slici 4.38**.



**Slika 4.38.** IC spektri sintetisanih kompozita pri  $\text{pH} \approx 7$ , sa istim sadržajem limunske kiseline od 0.015 mol, sa (dolje) i bez saharoze (gore).

#### 4.6. Elektrohemijska mjerenja

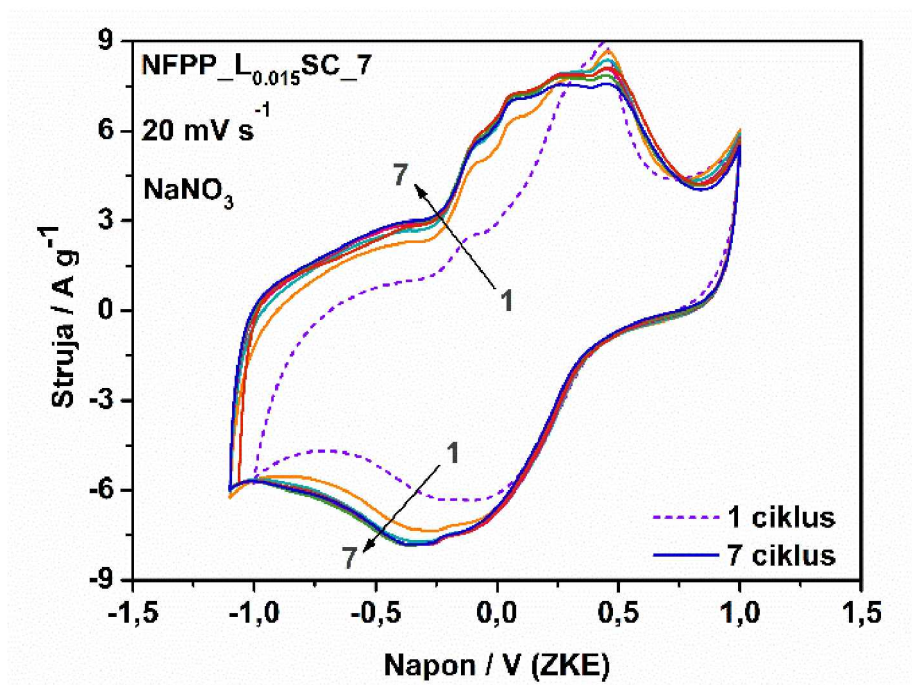
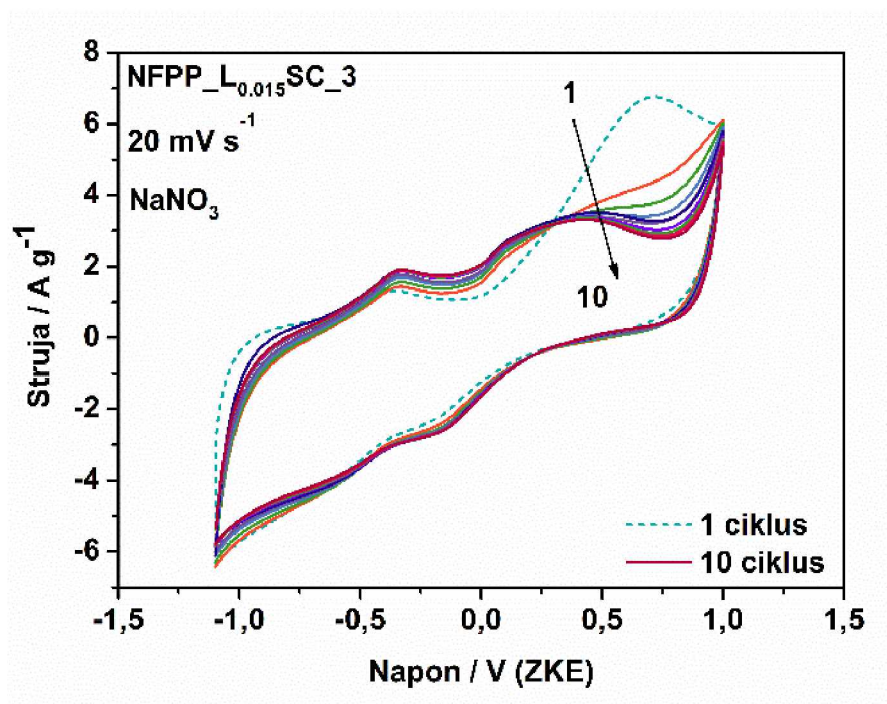
Nakon što je urađena strukturna i morfološka karakterizacija sintetisanih kompozita, ispitana je i njihova elektrohemijska aktivnost. Prvo, uočeno je da su svi sintetisani kompoziti elektrohemijski aktivni i kao takvi se mogu koristiti kao katode za litijum/natrijum-jonske baterije. Drugo, za svaki kompozit posebno ispitane su performanse u zavisnosti od brzina polarizacije (cikličnom voltametrijom) kao i od gustine struje (hronopotenciometrijom). Za kompozite sa  $\text{pH} \approx 3$  i  $\text{pH} \approx 7$ , posebno je ispitana i stabilnost pri konstantoj brzini polarizacije za veći broj ciklusa punjenja/pražnjenja (cikličnom voltametrijom).

Znajući da je promjena pH tokom sinteze uticala na potpuno drugačiji fazni sastav kompozita sa  $\text{pH} \approx 2 - 6$  u odnosu na kompozit sa  $\text{pH} \approx 7$ , u daljem tekstu je prvo prikazano elektrohemijsko ponašanje kompozita sa  $\text{pH} \approx 3$  i  $7$ , upoređujući njihove ciklične voltamograme, a zatim i njihove elektrohemijske performanse pri različitim uslovima. Zatim, uz pomoć cikličnih voltamograma svih kompozita sa  $\text{pH} \approx 2 - 6$  je opisan udio obje faze kada je u pitanju elektrohemijska aktivnost ovih kompozita. Nakon ciklične voltametrije, na isti način su prikazani rezultati dobijeni hronopotencijometrijskom metodom. Kako su sintetisani materijali prvenstveno ispitani kao katode za natrijum-, pa tek zatim za litijum-jonske baterije, istim redosledom su dobijeni rezultati prikazani u daljem tekstu.

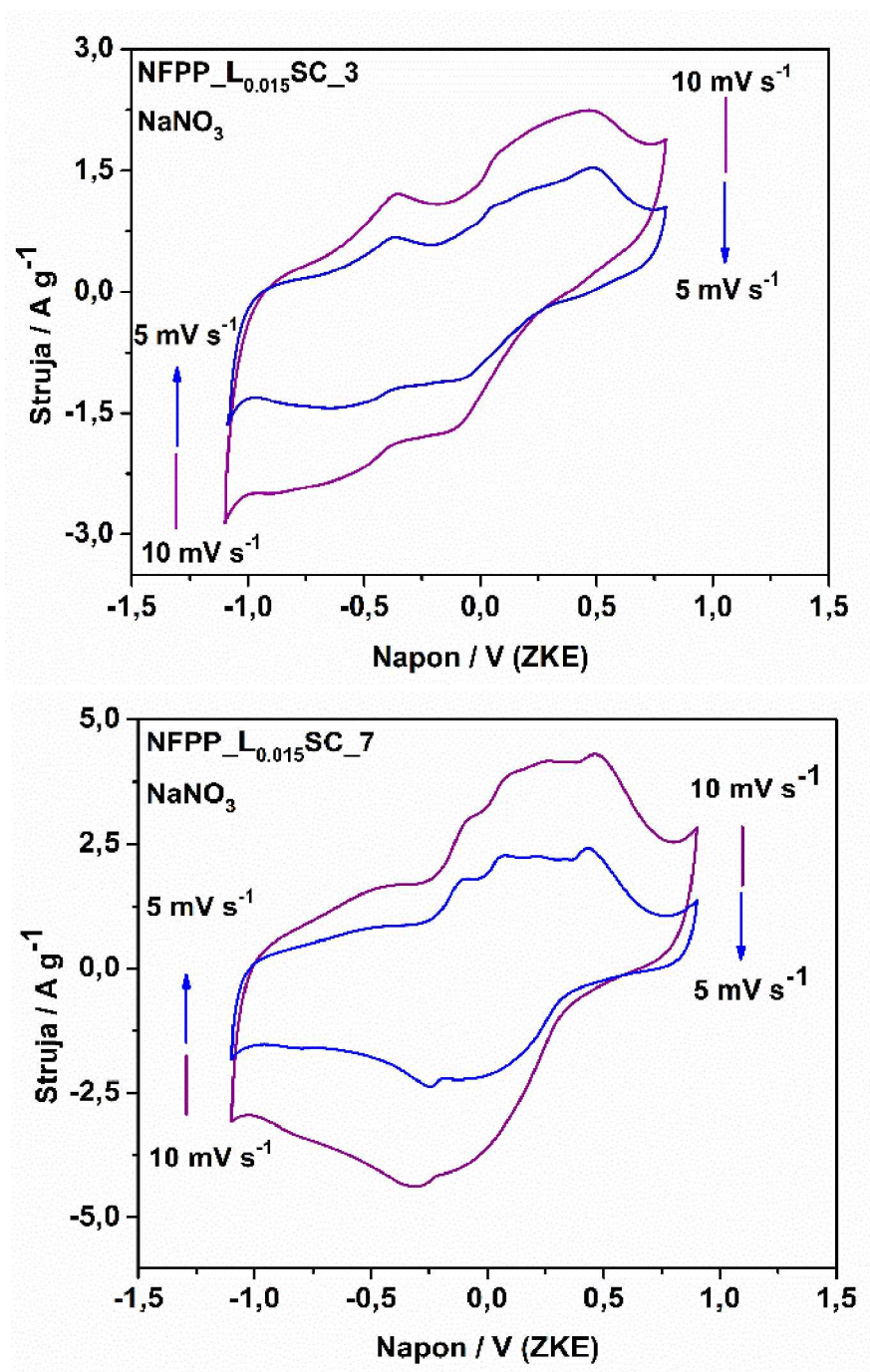
#### 4.6.1. Redoks aktivnost NFPP\_L0.015SC\_3 i NFPP\_L0.015SC\_7 kompozita u $\text{NaNO}_3$

Na **slici 4.39.** prikazani su ciklični voltamogrami za NFPP\_L0.015SC\_3 (gore) i NFPP\_L0.015SC\_7 (dolje) kompozita u vodenom rastvoru  $\text{NaNO}_3$ , kojima je prikazano ponašanje skladištenja natrijuma pri brzini polarizacije od  $20 \text{ mV s}^{-1}$ . To su ujedno i prvi ciklusi ovih materijala, kojima je odmah otkriveno da imaju različito redoks ponašanje, jasno je usled različitog i faznog sastava, ali uz pozitivnu elektrohemijsku aktivnost i jednog i drugog. Ono što se vidi sa cikličnog voltamograma NFPP\_L0.015SC\_3 kompozita jeste nepovratna strukturna promjena, uzrokovana nesavršenošću pirofosfatne strukture na bazi Na u vezi da defektnim mjestima Na.

Slično, sa cikličnog voltamograma NFPP\_L0.015SC\_7 kompozita vidi se razlika između prvog i ostalih ciklusa, takođe opisana kao ireverzibilan proces usled tipičnog ponašanja NFPP faze usled manjeg strukturnog preuređenja koje je korisno za formiranje pogodnijih kanala za migraciju Na-jona. Shodno tome da kapacitivna struja nastaje zajedno sa redoks procesima, oblik ciklovoltamograma je bolje definisan pri nižim brzinama polarizacije od  $10$  i  $5 \text{ mV s}^{-1}$ , pa je to i prikazano na **slici 4.40.** (NFPP\_L0.015SC\_3 gore i NFPP\_L0.015SC\_7 dolje).

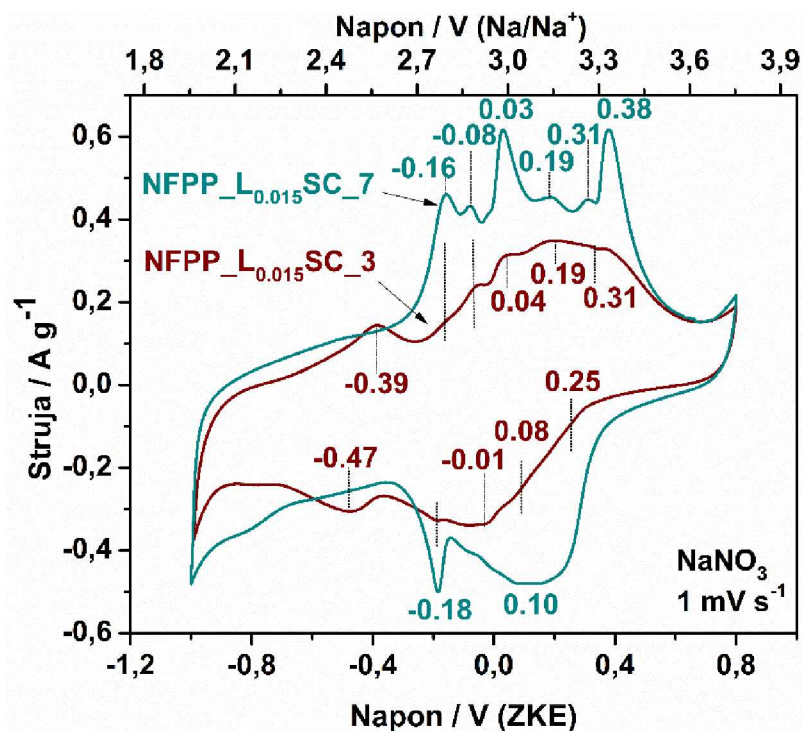


**Slika 4.39.** Početni ciklični voltamogrami NFPP\_L0.015SC\_3 (gore) i NFPP\_L0.015SC\_7 (dolje) materijala u vodenom rastvoru NaNO<sub>3</sub> pri brzini polarizacije od 20 mV s<sup>-1</sup>.



**Slika 4.40.** Ciklični voltamogrami NFPP\_L0.015SC\_3 (gore) i NFPP\_L0.015SC\_7 (dolje) materijala u vodenom rastvoru  $\text{NaNO}_3$  pri brzini polarizacije od 10 i 5  $\text{mV s}^{-1}$ .





**Slika 4.41.** Ciklični voltamogrami NFPP\_L<sub>0.015</sub>SC\_3 i NFPP\_L<sub>0.015</sub>SC\_7 materijala u vodenom rastvoru NaNO<sub>3</sub> pri brzini polarizacije od 1 mV s<sup>-1</sup>, sa potencijalom prikazanim u odnosu na ZKE, koji je takođe preveden i u odnosu na Na/Na<sup>+</sup>.

U cilju upoređivanja redoks aktivnosti dva sintetisana materijala, njihovi ciklični voltamogrami su prikazani na **slici 4.41**. Kao što se može vidjeti iz opisa slike voltamogrami su dobijeni pri snimanju u vodenom rastvoru NaNO<sub>3</sub> pri nižoj brzini polarizacije od 1 mV s<sup>-1</sup>, u opsegu potencijala od -1.0 do 0.8 V u odnosu na ZKE, što kada se prevede odgovara potencijalu od 1.95 do 3.75 u odnosu na Na/Na<sup>+</sup>.

Ako se posmatra ciklični voltamogram NFPP\_L<sub>0.015</sub>SC\_3 materijala koji, podsjećanja radi, ima čak 74 % Na<sub>2</sub>FeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> faze, odmah se vidi pojava više redoks pikova što i jeste karakteristika ovog materijala. Naime, tokom oksidacije uočeno je više pikova od kojih su četiri pika na oko -0.39, 0.04, 0.19 i 0.31 V u odnosu na ZKE (2.56, 2.99, 3.14 i 3.26 V u odnosu na Na/Na<sup>+</sup>) u dobrim slaganjima sa prethodno prikazanim cikličnim voltamogramima ovog materijala u literaturi [96,97,138,183,189,191]. Zatim, katodni pikovi koji se javljaju na oko -0.47, -0.01, 0.08 i 0.25 V u odnosu na ZKE (2.48, 2.94, 3.03

i 3.2 V u odnosu na Na/Na<sup>+</sup>), zajedno sa gore redom navedena četiri anodna pika, čine četiri redoks para koja odgovaraju Na<sub>2</sub>FeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> fazi. Upravo ovi redoks parovi ukazuju na procese ekstrakcije/umetanja jona natrijuma iz/u četiri energetski različita mjesta unutar kristalne rešetke pirofosfata, izazvane prelaskom Fe<sup>2+</sup> ⇌ Fe<sup>3+</sup> [96]. Ekstrakcija Na<sub>1</sub> mjesta duž 001 kanala Na<sub>2</sub>FeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, sa aktivacionom barijerom od ≈0.48 eV, dešava se tokom anodne reakcije pri najnižem potencijalu od -0.39 V u odnosu na ZKE (2.56 V u odnosu na Na/Na<sup>+</sup>), nakon čega slijedi jednofazni prelaz. Na višim potencijalima, prema eksperimentalnim i teorijskim studijama, Kim i saradnici ukazuju na to da tri anodna pika odgovaraju dvofaznom prelazu, kada se formiraju međufaze gdje se joni Na<sub>3</sub>-Na<sub>8</sub> ekstrahuju duž 1D i/ili 2D kanala pirofosfatne strukture sa uporedivim aktivacionim barijerama od ≈ 54 eV [96]. Međutim, o procesima koje opisuju redoks pikovi na većim potencijalima (oko 3 V u odnosu na Na/Na<sup>+</sup>), diskutovali su takođe i Barpanda i saradnici [95,192]. Oni smatraju da se tokom ovih redoks procesa dešava takođe jednofazna promjena, a ne dvofazna kako tvrde Kim i saradnici, usled topotaktičke reakcije ekstrakcije/umetanja jona Na, i da dolazi do strukturnog preuređivanja nakon uklanjanja jednog Na i konverzije Fe<sup>2+</sup> u Fe<sup>3+</sup>. Da bi se potvrdilo tvrđenje Kima i saradnika, može se posmatrati ponašanje pikova pri smanjenju brzine polarizacije, kako su autori i naveli u svom radu [96]. Oni smatraju da se oblik pikova zadržavana na nižem potencijalu, dok pikovi na oko 3 V u odnosu na Na/Na<sup>+</sup> postaju jasno oštriji sa smanjenjem brzine polarizacije. Nažalost, sa cikličnog voltamograma NFPP\_L0.015SC\_3 nije lako zaključiti fazno ponašanje prema ovom fenomenu, usled prisustva NFPP faze, njenog uticaja na reakciju ekstrakcije/umetanja jona Na, kao i prisustva kapacitivne struje. Dalje, slijedi katodni process tokom kojeg se dešavaju obrnuti procesi. Međutim, sa cikličnog voltamograma NFPP\_L0.015SC\_3 materijala to nije moguće jasno opisati, opet shodno tome da prisustvo miješane polianjonske faze i kapacitivne struje sprečava da se jasno vide pikovi. Naime, ako se govori o uticaju miješane polianjonske faze, već se na osnovu dva oksidaciona pika na oko -0.16 i -0.08 V u odnosu na ZKE (2.79 i 2.87 V u odnosu na Na/Na<sup>+</sup>) jasno vidi njeno prisustvo (26 %) u sintetisanom i ispitanom NFPP\_L0.015SC\_3 materijalu. Isto tako, izražen katodni pik



na oko -0.18 V u odnosu na ZKE (2.77 V u odnosu na Na/Na<sup>+</sup>), takođe ukazuje na njen udio u ovom kompozitu. Ostali redoks pikovi ove faze su više superponirani i na pikove koji pripadaju individualnim pirofosfatima ali i na kapacitivnu struju, pa stoga nijesu jasno uočljivi na cikličnom voltamogramu NFPP\_L0.015SC\_3 materijala. Naime, upravo udio ove faze može da utiče i na drugačiji odnos inteziteta pikova na većim potencijalima oko 3 V u odnosu na Na/Na<sup>+</sup> NFP faze, nego što je to primjećeno u literaturi. Pored toga, identifikovani redoks pikovi nisu tako jasni i oštri kao što su npr. u 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pri istoj brzini polarizacije od 1 mV s<sup>-1</sup> [133]. Ovo može ukazati da je kinetika NFP faze (kao glavne faze u ovom kompozitu) brža u 1 M sulfatu nego u 6 M nitratu.

Ako se posmatra **slika 4.41**, već se na prvi pogled može uočiti razlika između cikličnih voltamograma NFPP\_L0.015SC\_3 i NFPP\_L0.015SC\_7 materijala. Naime, prvo su uočljivi jasniji i oštriji pikovi za NFPP\_L0.015SC\_7 što ukazuje na bolju kinetiku u odnosu na NFPP\_L0.015SC\_3. Možda se kao razlog tome može navesti veći udio ugljenika u NFPP\_L0.015SC\_7 kompozitu, što direktno dovodi do bolje elektrohemijske provodljivosti. Dalje, odsustvo karakterističnog redoks para na oko 2.5 V u odnosu na Na/Na<sup>+</sup> na cikličnom voltamogramu NFPP\_L0.015SC\_7 može potvrditi da je u ovom slučaju dobijena Na<sub>4</sub>Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> u odsustvu Na<sub>2</sub>FeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> faze, što bi se složilo sa prethodnom karakterizacijom materijala. Ipak, pregledom literature se navedena činjenica da odsustvo ovog redoks para ukazuje i na odsustvo pirofosfata, ne može baš uzeti kao mnogo sigurna shodno tome da u literaturi postoje odstupanja. Preciznije, iako NFP faza nije identifikovana kao dodatna faza u sintetisanim uzorcima NFPP, pojava redoks para na oko 2.5 V u odnosu na Na/Na<sup>+</sup>, iako veoma malog inteziteta, uočena je kroz par radova [156,166,174]. Prema najboljim saznanjima, jedino je u radu Cao i saradnika [174] ovaj redoks par diskutovan u tekstu, odnosno uopšte spomenut, u smislu elektrohemijske redukcije Na<sub>4</sub>Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> u Na<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Suprotno, većina ostalih prikazanih voltamograma gdje je dobijena čista NFPP faza [144,151] ili sa maricitom kao nečistoćom [41–43,155,173], nema izražen redoks par na oko 2.5 V u odnosu na Na/Na<sup>+</sup>, što bi se slagalo sa gore navedenim. Ipak, kako u literaturi ne postoje

detalnija razjašnjenja u smislu prisustva/odsustva redoks para na oko 2.5 V u odnosu na Na/Na<sup>+</sup> kod NFPP faze, u ovom slučaju se upoređujući dva ciklična voltamograma odsustvo redoks para može koristiti samo kao pretpostavka da to ukazuje i na odsustvo pirofosfata u sintetisanom kompozitu, ali ne i kao tvrdnja.

Pored navedenih razlika u cikličnim voltamogramima sintetisanih kompozita sa pH  $\approx$  3 i 7, ono što je zajedničko za oba jeste prisustvo više anodnih i katodnih pikova, ukazujući na to da je Na sa različitih mjesta u kristalnoj rešetki uključen u elektrohemijske reakcije. Tri jasno definisana oksidaciona pika na -0.16, 0.03 i 0.38 V u odnosu na ZKE (2.79, 2.98 i 3.33 V u odnosu na Na/Na<sup>+</sup>) i par manjih oksidacionih pikova na -0.08, 0.19 i 0.31 u odnosu na ZKE (2.87, 3.14 i 3.26 V u odnosu na Na/Na<sup>+</sup>) mogu se vidjeti sa cikličnog voltamograma NFPP\_L0.015SC\_7 materijala. Ovi pikovu ukazuju na ekstrakciju tri Na<sup>+</sup> jona iz prepoznatljivih Na mjesta u kristalnoj rešetki NFPP faze, preko jednofazne reakcije, sa nižom difuzionom energetskom barijerom od 0.02 do 0.5 eV [41]. Sa druge strane, tokom redukcije primjećena su dva katodna pika, od kojih je jediš širi na oko 0.01 V u odnosu na ZKE (2.96 V u odnosu na Na/Na<sup>+</sup>), a drugi mnogo oštiri na oko -0.18 V u odnosu na ZKE (2.77 V u odnosu na Na/Na<sup>+</sup>). Detaljnijim uvidom u literaturne podatke, uočeno je najsličnije ponašanje ovom voltamogramu u radu Kosove i saradnika (gdje takođe ima maricita kao druge faze u nešto većem procentu nego u sintetisnaom kompozitu, za oko 3 %), za prikazane dQ/dV krive za četrdeseti ciklus. Naime, autori su prikazali kako se tokom redukcije pikovi pomjeraju na nižem potencijalu (sa 3.19 i 2.88 V u odnosu na Na/Na<sup>+</sup> za drugi ciklus na 3.06 i 2.80 V u odnosu na Na/Na<sup>+</sup> za četrdeseti ciklus) i kako se veoma dobro definisani pikovi konvertuju u šire (sa nestajanjem jednog manjeg pika na oko 3.11 V u odnosu na Na/Na<sup>+</sup>), sa cikliranjem do 40 ciklusa. Dakle, malo pomjeranje katodnih pikova ka nižim potencijalima i pojava ovog šireg pika na oko -0.01 V u odnosu na ZKE (2.96 V u odnosu na Na/Na<sup>+</sup>), primjećeno i kod cikličnog voltamograma NFPP\_L0.015SC\_7 materijala, u odnosu na literaturu može biti posljedica cikliranja prvo na 20, zatim 10 pa 5 mV s<sup>-1</sup> prije nego je snimljeno pri brzini polarizacije od 1 mV s<sup>-1</sup>. Dakle, može se očekivati da je došlo do nekih manjih strukturnih promjena koje su

uslovile ne tako značajna ali ipak primjetna odstupanja kod katodnih pikova ove faze. Iz istog razloga je vjerovatno došlo i do toga da su se javila dva manja anodna pika na oko -0.16 i -0.08 V u odnosu na ZKE (2.79 i 2.87 i 2.96 V u odnosu na Na/Na<sup>+</sup>), za razliku od jednog karakterističkog na njihovom srednjem potencijalu, kao što se vidi pri brzini polarizacije od 10 i 5 mV s<sup>-1</sup> (**Slika 4.40**). Treba takođe spomenuti da su dobijeni pikovi primjetno lošijeg inteziteta i manje oštine nego što je karakteristično za ovu fazu, ali ipak to nije neočekivano ako se uzme u obzir da je prikazani voltamogram dobijen pri brzini polarizacije od 1 mV s<sup>-1</sup>, u odnosu na 0.1 mV s<sup>-1</sup> [173,174] i 0.05 mV s<sup>-1</sup> [144,151,166] u literaturi. Posebno, kao razlog navedenim odstupanjima treba navesti snimanje u vodenom elektrolitu koje prouzrokuje bržu kinetiku procesa, kao i prisustvo određenog doprinosa kapacitivne struje.

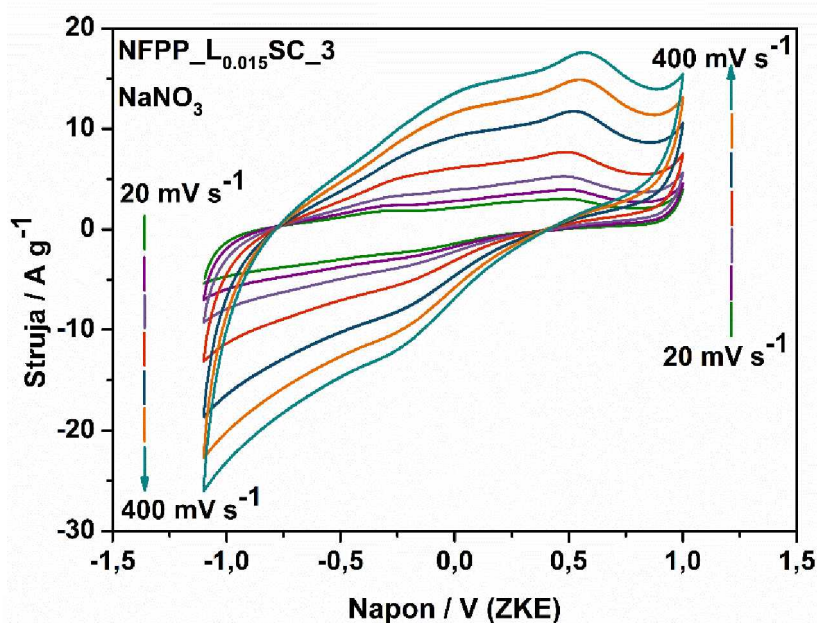
#### **4.6.2. Elektrohemijsko ponašanje NFPP\_L0.015SC\_3 kompozita u NaNO<sub>3</sub>**

##### **4.6.2a Ciklična voltametrij**

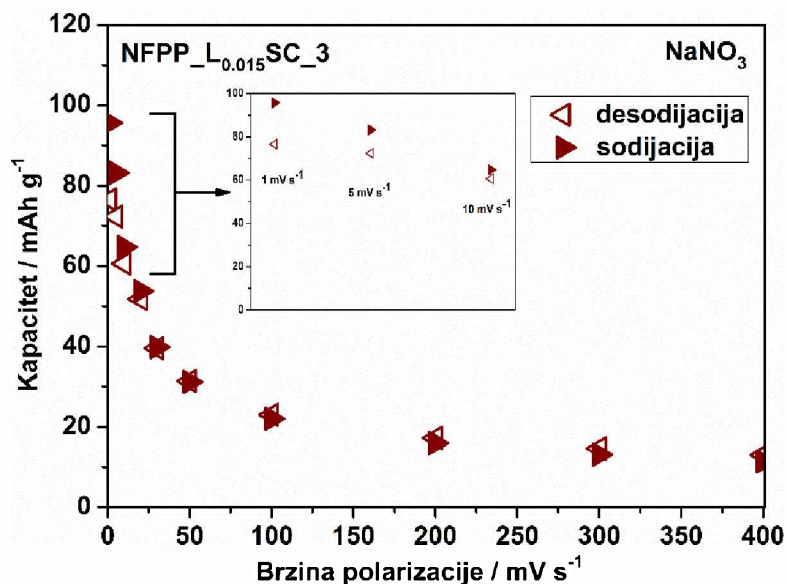
Metodom ciklične voltametrije ispitano je ponašanje NFPP\_L0.015SC\_3 kompozita u NaNO<sub>3</sub> sa promjenom brzina polarizacije. Kako je u gornjem tekstu prikazano ponašanje ovog materijala na brzinama manjim od 20 mV s<sup>-1</sup>, u ovom djelu teksta prikazanu su samo ciklični voltamogrami NFPP\_L0.015SC\_3 na brzinama polarizacije većim od 20 mV s<sup>-1</sup> (**Slika 4.42**). S druge strane, kapaciteti dobijeni integracijom površine cikličnih voltamograma prikazani su za sve primjenjene brzine (**Slika 4.43**). Ono što se odmah može zapaziti sa prikazanih cikličnih voltamograma na većim brzinama, jeste dobro zadržavanje njihovog oblika, uz određena izobličenja pri veoma visokim brzinama polarizacije poput 400 mV s<sup>-1</sup>. Zatim, vidi se da kinetičko ponašanje materijala snažno zavisi od primjenjenog opsega brzina polarizacije usled različitih procesa koji se dešavaju pri manjim i većim strujama.

Stabilizovani ciklični voltamogram (nakon 10 ciklusa, **Slika 4.39**) pri brzini polarizacije od 20 mV s<sup>-1</sup> u opsegu napona od - 1.1 do 1 V u odnosu na ZKE, dostiže specifični kapacitet od 52 mAh g<sup>-1</sup> (ciklični voltamogrami i njihovi specifični kapaciteti

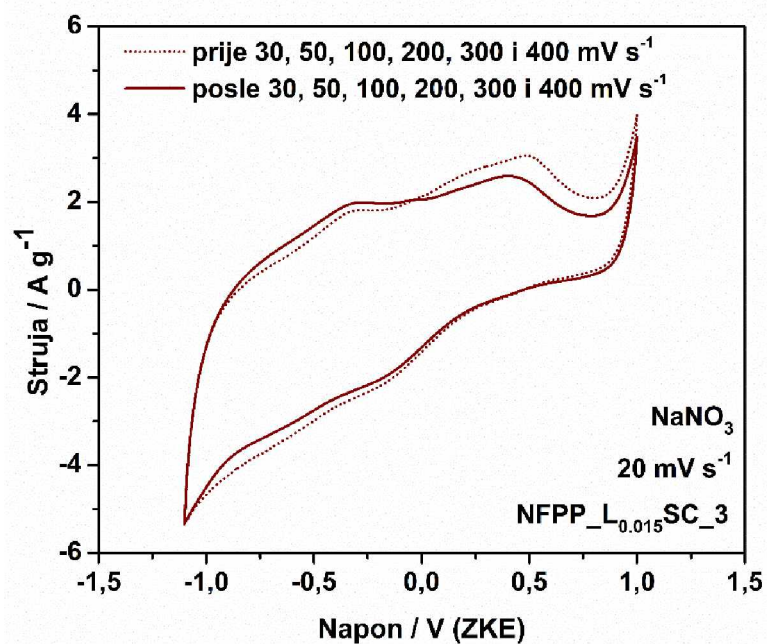
su prikazani na bazi mase aktivnog materijala – bez ugljenika). Nakon smanjenja brzine sa 20, na 10, 5 i 1  $\text{mV s}^{-1}$ , kapaciteti desodijacije rastu na 61,72 i 77  $\text{mAh g}^{-1}$ , redom (**Slika 4.43**). Dobro zadržavanje oblika voltamograma nije primjećeno samo nakon ponovnog snimanja na 20  $\text{mV s}^{-1}$  već i nakon snimanja pri većim brzinama polarizacije, do 400  $\text{mV s}^{-1}$ . Ipak, primjećen je značajan pad kapaciteta pri snimanju upravo na ovim većim brzinama polarizacije, uz zadržavanje svega oko 25 % tokom cikliranja od 20 do 400  $\text{mV s}^{-1}$ . Međutim, treba naglasiti da su primjenjene neuobičajeno velike brzine polarizacije, posebno u odnosu na one pri kojima je snimano i prikazano u literaturi za  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  fazu (kao dominantnu u ovom kompozitu) poput 0.03  $\text{mV s}^{-1}$  [97], 0.05  $\text{mV s}^{-1}$  [96,183,191], i 1  $\text{mV s}^{-1}$  [133], a isto tako i za  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  fazu (manje dominantnu u ovom kompozitu) poput 0.05 – 10  $\text{mV s}^{-1}$  [144,151,156]. Stoga, pad kapaciteta od 75 % nije tako veliki ako se radi o ekstremno visokim brzinama polarizacije poput 400  $\text{mV s}^{-1}$ . Ako se pogleda **slika 4.44.**, vidi se da se ciklični voltamogram malo promijenio pri ponovnom snimanju na 20  $\text{mV s}^{-1}$ , nakon 30–400  $\text{mV s}^{-1}$ , ali se ipak može zaključiti da ovaj materijal dobro podnosi veoma visoke brzine polarizacije.



**Slika 4.42.** Ciklični voltamogrami NFPP\_L0.015SC\_3 materijala u vodenom rastvoru  $\text{NaNO}_3$  pri brzini polarizacije od 20 do 400  $\text{mV s}^{-1}$ .

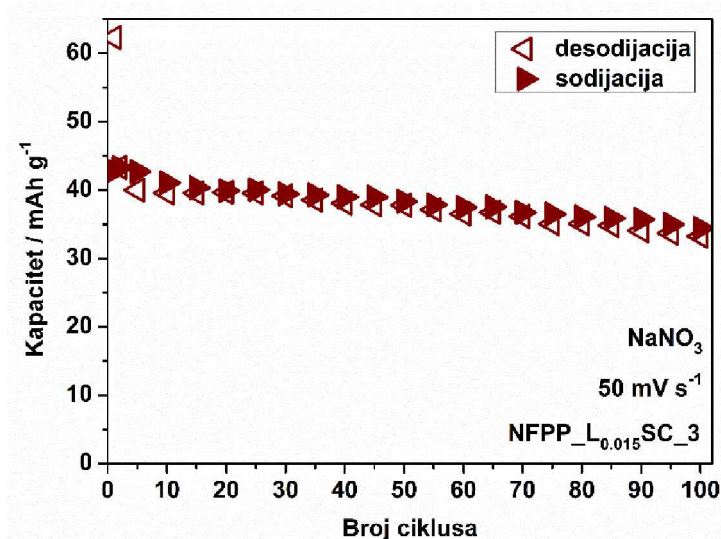


**Slika 4.43.** Specifični kapaciteti NFPP\_L<sub>0.015</sub>SC\_3 materijala u vodenom rastvoru NaNO<sub>3</sub> u zavisnosti od brzine polarizacije od 1 do 400 mV s<sup>-1</sup>. Umetnuti grafik predstavlja zavisnosti specifičnih kapaciteta od niskih brzina polarizacije.



**Slika 4.44.** Ciklični voltamogrami NFPP\_L<sub>0.015</sub>SC\_3 materijala u vodenom rastvoru NaNO<sub>3</sub> pri brzini polarizacije od 20 mV s<sup>-1</sup> prije i posle visokih brzina (30–400 mV s<sup>-1</sup>).

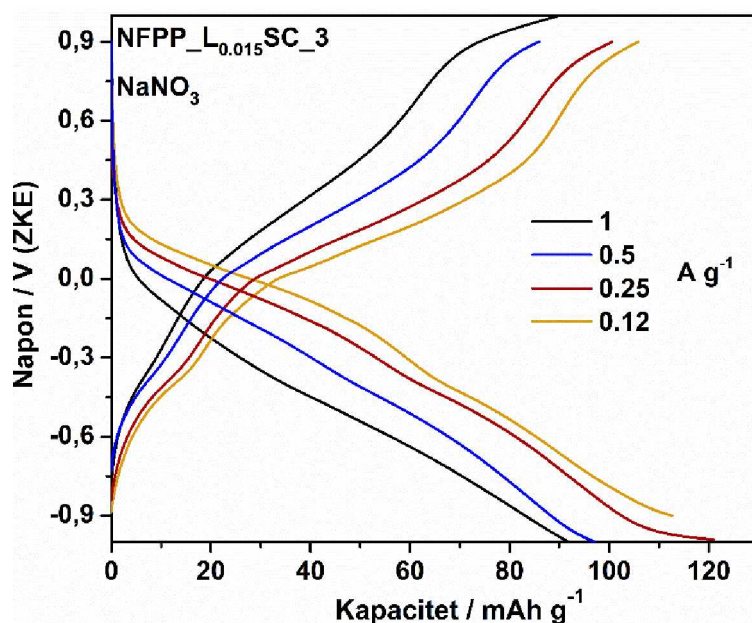
Metodom ciklične voltametrije ispitana je i ciklična stabilnost NFPP\_L<sub>0.015</sub>SC\_3 materijala, u smislu zavisnosti vrijednosti specifičnog kapaciteta od broja ciklusa pri jednoj istoj brzini polarizacije. Dobijena zavisnost kapaciteta od broja ciklusa pri brzini polarizacije od 50 mV s<sup>-1</sup> prikazana je na **slici 4.45**. Naime, NFPP\_L<sub>0.015</sub>SC\_3 može da postigne kapacitet sodijacije/desodijacije od oko 41/40 mAh g<sup>-1</sup>, uz zadržavanje od 84 % ove vrijednosti kapaciteta nakon cikliranja do 100 ciklusa. Prema najboljim saznanjima iz literature, Na<sub>2</sub>FeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/C može da zadrži oko 86 % kapaciteta nakon 300 ciklusa pri brzini od 1 i 10 C (1 C = 97 mAh g<sup>-1</sup>), mjereno u 1 M vodenom rastvoru Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [133]. Stoga, zadržavanje 84 % kapaciteta, takođe pri snimanju u vodenom rastvoru NaNO<sub>3</sub>, je dobra osobina ovog materijala. Posebno treba naglasiti da je ciklična stabilnost ispitana pri brzini polarizacije od 50 mV s<sup>-1</sup>, što bi odgovaralo veoma visokim strujama punjenja/pražnjenja od čak 86 C. Ovo neophodno i provizorno poređenje potenciodinamičke i galvanostatke brzine je računato prema radu Mentusa i saradnika. Suprotno vodenim elektrolitima, ovaj materijal je postizao veoma dobro zadržavanje pri cikliranju u raznim organskim elektrolitima, kako je do sada prikazano u literaturi. Na primjer, odlična stabilnost uz zadržavanje oko 83 % vrijednosti specifičnog kapaciteta je dobijena za Na<sub>2</sub>FeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/17%C nakon čak 10 000 ciklusa pri 10 i 60 C [97].



**Slika 4.45.** Specifični kapaciteti NFPP\_L<sub>0.015</sub>SC\_3 materijala u vodenom rastvoru NaNO<sub>3</sub> u zavisnosti od od broja ciklusa pri brzini polarizacije od 50 mV s<sup>-1</sup>.

#### 4.6.2b Hronopotenciometrija

Galvanostatske krive za NFPP\_L0.015SC\_3 materijal su snimane pri različitim gustinama struje, od 0.12 do 10 A g<sup>-1</sup>, metodom hronopotenciometrije. Snimanje je vršeno tako što je prvo primjenjena gustina struje od 1 A g<sup>-1</sup>, zatim niže od nje kao što su 0.5, 0.25 i 0.12 A g<sup>-1</sup>, nakon čega je ponovo snimljeno na 1 A g<sup>-1</sup>, a zatim redom na većim strujama kao što su 2, 3, 5 i 10 A g<sup>-1</sup>. Iako se sa krivih ne mogu jasno uočiti redoks platoi, ako se uporedi sa cikličnim voltamogramima za isti uzorak, može se vidjeti njihovo blago naziranje na odgovarajućim potencijalima. Radi lakšeg razumijevanja, posebno su prikazane krive na manjim i na većim gustinama struje od 1 A g<sup>-1</sup>, upravo onako kako je i snimano. Treba naglasiti da su prikazane vrijednosti specifičnog kapaciteta sodijacije/desodijacije dobijene na osnovu aktivne mase materijala, bez ugljenika.



**Slika 4.46.** Hronopotenciometrijske krive NFPP\_L0.015SC\_3 materijala u vodenom rastvoru NaNO<sub>3</sub> pri gustinama struje od 0.12 do 1 A g<sup>-1</sup>.

Na **slici 4.46.** prikazane su galvanostatske krive snimljene pri gustini struje od 1, 0.5, 0.25 i 0.12 A g<sup>-1</sup>. Vrijednosti kapaciteta tokom anodnog/katodnog mjerenja iznose 106/112, 100.7/111, 86/96, 81/91 mAh g<sup>-1</sup> pri gustinama struje od 0.12, 0.25,



0.5 i 1 A g<sup>-1</sup>, redom. Znajući da je teorijska vrijednost specifičnog kapaciteta za Na<sub>2</sub>FeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> fazu 97 mAh g<sup>-1</sup>, jasno je da dobijene vrijednosti pri gustinama struje od 0.12 i 0.25 A g<sup>-1</sup>, premašuju ovu vrijednost teorijskog kapaciteta, što odmah ukazuje na uticaj aktivnosti i miješanje faze u ovom kompozitu, a slaže se sa podacima dobijenim iz cikličnih voltamograma. Preciznije, dobijene vrijednosti kapaciteta su udio obje faze u kompozitu, kako individualnih pirofosfata tako i miješanih fosfata-pirofosfata. Može se smatrati da upravo integracija pirofosfata sa miješanim fosfatima-pirofosfatima, kroz spontanu metodu sagorijevanja gela uz limunsku kiselinu kao gorivo, predstavlja jedan od efektivnih načina za poboljšanje elektrohemijskih osobina Na<sub>2</sub>FeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> faze. Naime, dobijene vrijednosti kapaciteta su dosta veće u odnosu na one dobijene u organskim elektrolitima na čak dosta manjim gustinama struje. Na primjer, najmanja struja korišćena za galvanostatska mjerenja NFP faze je oko 0.005 A g<sup>-1</sup> (0.05 C, 1 C = 97 mA g<sup>-1</sup>), pri kojoj su postignute slične vrijednosti kapaciteta pražnjenja od 82 do 87 mAh g<sup>-1</sup> za čistu Na<sub>2</sub>FeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> fazu [191], kompozit sa ugljenikom [96,97] ili sa manjim nečistoćama [95]. Dalje, pri većoj brzini punjenja/pražnjenja od 0.1 A g<sup>-1</sup> (1 C, 1 C = 97 mA g<sup>-1</sup>), što je približnoj gustini struje od 0.12 A g<sup>-1</sup> za NFPP\_L0.015SC\_3 materijal, postignuti su kapaciteti od oko 60 mAh g<sup>-1</sup> i 62 mAh g<sup>-1</sup> za kompozite sa ugljenikom, NFP/C [96] i NFP-10 masenih % C [183], redom. Način na koji su do sada u literaturi uspjeli da poboljšaju elektrohemijske performanse Na<sub>2</sub>FeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> faze u smislu postizanja približnih vrijednosti teorijskog kapaciteta na 1 C, jesu modifikacija NFP/C kompozita sa 3D mrežom redukovano grafen-oksida (~ 78 mAh g<sup>-1</sup> na 1 C za NFP/C/RGO-13 masenih % C) [183], impregnacija sa ugljeničnim nanotubama (~ 85 mAh g<sup>-1</sup> na 1 C za NFPy/MWCNT) [138] i redukcija veličine čestica na nanodimenzije uz pomoć mljevenja (~ 95 mAh g<sup>-1</sup> na ~ 0.05 C i ~ 87 mAh g<sup>-1</sup> na ~ 1 C za NFP/17 masenih % C) [97].

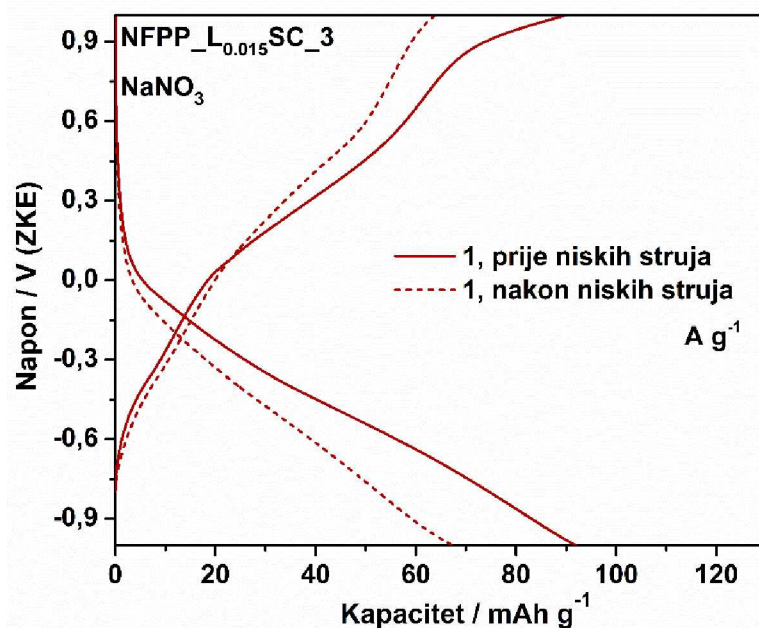
Dalje je za Na<sub>2</sub>FeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> poznato i veoma dobro ponašanje u vodenim elektrolitima, uz dostizanje takođe približnih vrijednosti teorijskom kapacitetu. Naime, kompozit NFP/17 % C je u 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> postigao kapacitet pražnjenja od 87 mAh g<sup>-1</sup> pri gustini struje od 0.1 A g<sup>-1</sup> [133], u istom opsegu potencija od 0.9 do - 0.9 u odnosu na ZKE pri kojem je sniman i NFPP\_L0.015SC\_3 materijal., koji je kako je gore navedeno pri približnoj



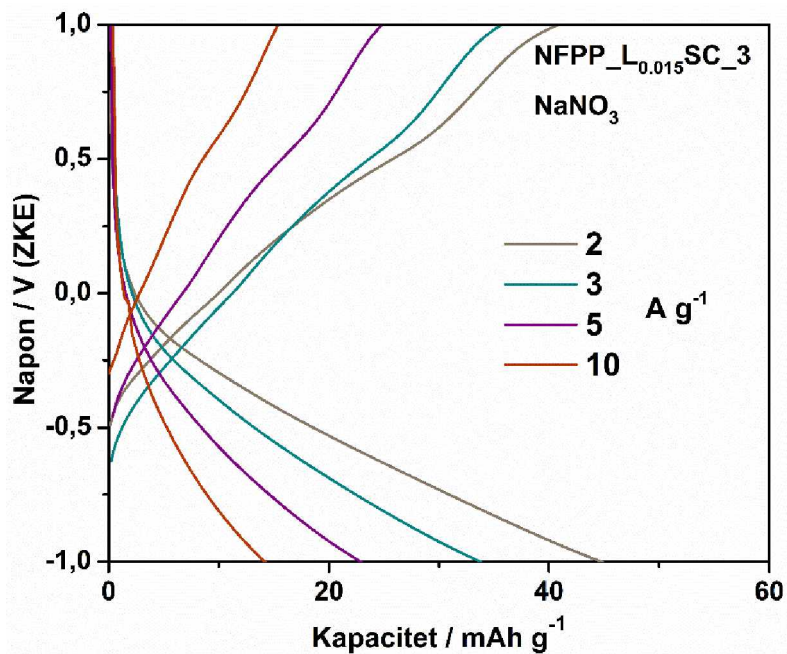
gustini struje ( $0.12 \text{ A g}^{-1}$ ) dostigao kapacitet pražnjenja od  $112 \text{ mAh g}^{-1}$ . Ako se posmatra zadržavanje kapaciteta tokom katodnog mjerenja NFPP\_L0.015SC\_3 materijala ono će iznositi 99, 85 i 81 % za struje veće za 2,4 i 8 puta ( $0.12$  u odnosu na  $0.25$ ,  $0.5$  i  $1 \text{ A g}^{-1}$ ). Ako se uporedi sa zadržavanjem kapaciteta do sada prikazanog u literaturi za organske elektrolite, može se reći da NFPP\_L0.015SC\_3 materijal ima dobru sposobnost zadržavanja kapaciteta sa promjenom navedenih brzina punjenja/pražnjenja. Naime, literaturni podaci pokazuje sljedeće: i)  $\sim 92 \%$  ( $\sim 0.008\text{-}0.016 \text{ A g}^{-1}$ , 2 puta povećanje),  $70 \%$  ( $\sim 0.12\text{-}0.25 \text{ A g}^{-1}$ , 2 puta povećanje) i  $35 \%$  ( $0.12\text{-}0.5 \text{ A g}^{-1}$ , 4 puta povećanje) za čistu NFP fazu [193]; ii)  $\sim 96 \%$  ( $\sim 0.005\text{-}0.01 \text{ A g}^{-1}$ , 2 puta povećanje),  $78 \%$  ( $0.1\text{-}0.2 \text{ A g}^{-1}$ , 2 - puta) and  $54 \%$  ( $0.1\text{-}0.4 \text{ A g}^{-1}$ , 4 puta povećanje) za kompozit sa ugljenikom [96] i iii)  $\sim 91 \%$  ( $0.1\text{-}0.2 \text{ A g}^{-1}$ , 2 puta povećanje),  $78 \%$  ( $0.1\text{-}0.5 \text{ A g}^{-1}$ , 5 puta povećanje) and  $53 \%$  ( $0.1\text{-}1 \text{ A g}^{-1}$ , 10 puta povećanje) takođe za kompozit sa 10 masenih % ugljenika [183]. S druge strane, približno zadržavanje kapaciteta sa porastom gustine struje od 2 puta ( $0.1\text{-}0.2 \text{ A g}^{-1}$ ) su postigli materijali modifikovani na neki od gore spomenutih načina, kao na primjer NFP/C/RGO-13 masenih % C ( $94 \%$ ), NFP/MWCNT ( $96 \%$ ) i mljeveni NFP/17 masenih % C ( $96 \%$ ), dok su ipak bolje zadržavanje isti postigli na većim gustinama struje pri povećanju za 5 i 10 puta ( $0.1$  do  $0.5 \text{ A g}^{-1}$  i  $0.1$  do  $1 \text{ A g}^{-1}$ ) i to  $89\text{-}93 \%$  i  $82\text{-}88 \%$ , redom [97,138,183].

Iako su postignute vrijednosti kapaciteta zavidne, ipak ponovno snimanje na  $1 \text{ A g}^{-1}$  nakon  $0.5$ ,  $0.25$  i  $0.12 \text{ A g}^{-1}$ , dovelo je do narušavanja vrijednosti kapaciteta za oko  $27 \%$ , što je posljedica vjerovatno određenih promjena u strukturi samog materijala (**Slika 4.47**). Daljim povećanjem gustina struje sa  $1 \text{ A g}^{-1}$  na  $2$ ,  $3$ ,  $5$  i  $10 \text{ A g}^{-1}$ , NFPP\_L0.015SC\_3 materijal postiže sljedeće vrijednosti kapaciteta pri katodnom mjerenju i to  $44$ ,  $32$ ,  $22$  i  $17 \text{ mAh g}^{-1}$  (**Slika 4.48**). Prema najboljim saznanjima, do sada je NFP/17 masenih % C kompozit prethodno mljeven, postigao najbolje zadržavanje kapaciteta od  $60 \%$  pri znatno velikom povećanju brzine punjenja/pražnjenja za skoro 300 puta (sa  $0.02$  na  $5.5 \text{ A g}^{-1}$ ) [97]. Kada je riječ o vodenim elektrolitima, dobru početnu vrijednost kapaciteta kao i dobro zadržavanje ( $88$  i  $40 \%$ ) nakon povećanja gustine

struje za 5 ( $0.1 - 0.5 \text{ A g}^{-1}$ ) i 250 ( $0.02 - 5 \text{ A g}^{-1}$ ) puta postigao je kompozit NFP/17 masenih % C [133].



**Slika 4.47.** Hronopotenciometrijske krive NFPP\_L0.015SC\_3 materijala u vodenom rastvoru  $\text{NaNO}_3$  pri gustini struje od  $1 \text{ A g}^{-1}$ , prije i posle niskih gustina struje.



**Slika 4.48.** Hronopotenciometrijske krive NFPP\_L0.015SC\_3 materijala u vodenom rastvoru  $\text{NaNO}_3$  pri gustinama struje od 2 do  $10 \text{ A g}^{-1}$ .

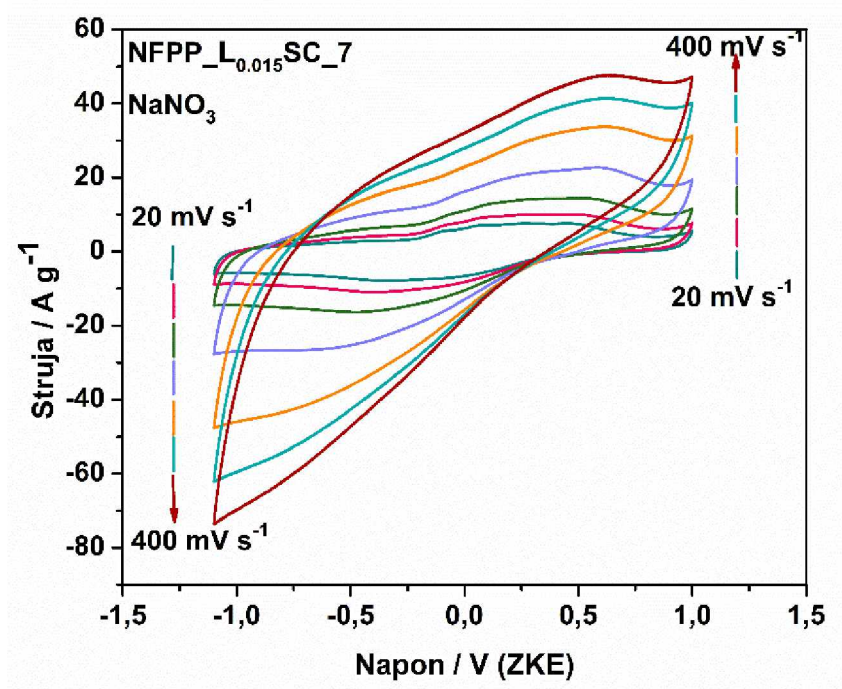
#### 4.6.3. Elektrohemijsko ponašanje NFPP\_L0.015SC\_7 kompozita u NaNO<sub>3</sub>

##### 4.6.3a Ciklična voltametrij

Metodom ciklične voltametrije takođe je ispitano i ponašanje NFPP\_L0.015SC\_7 kompozita u NaNO<sub>3</sub> sa promjenom brzina polarizacije. Na isti način kao za NFPP\_L0.015SC\_3, kako je u gornjem tekstu prikazano ponašanje NFPP\_L0.015SC\_7 materijala na brzinama manjim od 20 mV s<sup>-1</sup>, u ovom djelu teksta prikazanu su samo ciklični voltamogrami NFPP\_L0.015SC\_7 na brzinama polarizacije većim od 20 mV s<sup>-1</sup> (**Slika 4.49**). Sa druge strane, kapaciteti dobijeni integracijom površine cikličnih voltamograma prikazani su za sve primjenjene brzine (**Slika 4.50**). Ista zapažanja su uočena kao kada je u pitanju NFPP\_L0.015SC\_3 materijal a odnose se na dobro zadržavanje oblika cikličnih voltamograma, uz određena izobličenja pri veoma visokim brzinama polarizacije poput 400 mV s<sup>-1</sup> kao i da kinetičko ponašanje materijala snažno zavisi od primjenjenog opsega brzina polarizacije usled različitih procesa koji se dešavaju pri manjim i većim strujama. Svi voltamogrami su prikazani, a specifični kapaciteti izračunati na osnovu mase samo aktivnog materijala, bez ugljenika.

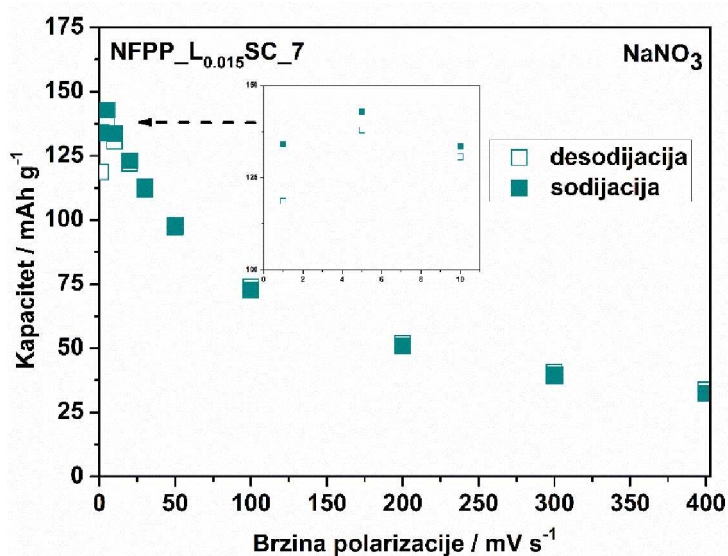
Stabilizovani ciklični voltamogram (nakon 7 ciklusa, **Slika 4.39**) pri brzini polarizacije od 20 mV s<sup>-1</sup> u opsegu napona od - 1.1 do 1 V u odnosu na ZKE, dostiže specifični kapacitet od 123 mAh g<sup>-1</sup>, što je mnogo više nego što je postigao NFPP\_L0.015SC\_3 materijal. Takođe, ova vrijednost kapaciteta je veoma bliska teorijskoj vrijednosti (129 mAh g<sup>-1</sup>), posebno ako se primjeti da je postignuta na veoma visokoj brzini polarizacije u vodenom elektrolitu. U cilju daljeg ispitivanja materijala, primjenjene su manje i veće brzine polarizacije od 20 mV s<sup>-1</sup>. Podsjećanja radi, krive na 10, 5 i 1 mV s<sup>-1</sup> su već prikazane na **slici 4.40. i 4.41.**, redom. Specifični kapaciteti dobijeni integracijom prikazanih cikličnih voltamograma su 133.5, 142.8 i 134.1 mAh g<sup>-1</sup>, redom. Naime, kako je i očekivano kapacitet na 10 i 5 mV s<sup>-1</sup> je veći u odnosu na onaj dobijen pri snimanju na 20 mV s<sup>-1</sup>. Međutim, može se uočiti da kapacitet na 1 mV s<sup>-1</sup> ima manju vrijednost u odnosu na one dobijene pri snimanju na 10 i 5 mV s<sup>-1</sup>. To se može obrazložiti većom nestabilnošću faze na manjim brzinama polarizacije kao i nešto

manjem intervalu potencijala pri kojem je snimanje vršeno. To bi dalje značilo da se granična vrijednost kapaciteta (bliska teorijskoj vrijednosti na osnovu 3 jona Na) postiže već pri brzinama polarizacije od 5 i 1  $\text{mV s}^{-1}$ . Međutim, dobijene vrijednosti su iznad vrijednosti teorijskog kapaciteta koji se računa na osnovu ekstrakcije 3 jona Na, što bi značilo da je u ovom slučaju došlo do ekstrakcije više od 3 jona Na, i to 3.1, 3.32 i 3.11 po jedinici formule, redom. Upravo to može da utiče na manju vrijednost kapaciteta na 1 u odnosu na 5  $\text{mV s}^{-1}$ , kada je već došlo do strukturnih neuređenja. Upravo ovo može biti i razlog za nešto drugačiji izgled cikličnog voltamograma na 1  $\text{mV s}^{-1}$ , u odnosu na literaturu, što je objašnjeno u prethodnim poglavljima. Ono što se takođe moglo zapaziti sa cikličnih voltamograma pri brzinama od 1 do 20  $\text{mV s}^{-1}$  jeste i malo pomjeranje njegovih redoks pikova. Ovo je u dobrim slaganjima sa prethodnim studijama NFPP faze u organskim elektrolitima, kako na manjim (0.05 – 1  $\text{mV s}^{-1}$ ) [151,156] tako i na sličnim brzinama polarizacije (0.5 – 10  $\text{mV s}^{-1}$ ) [144].

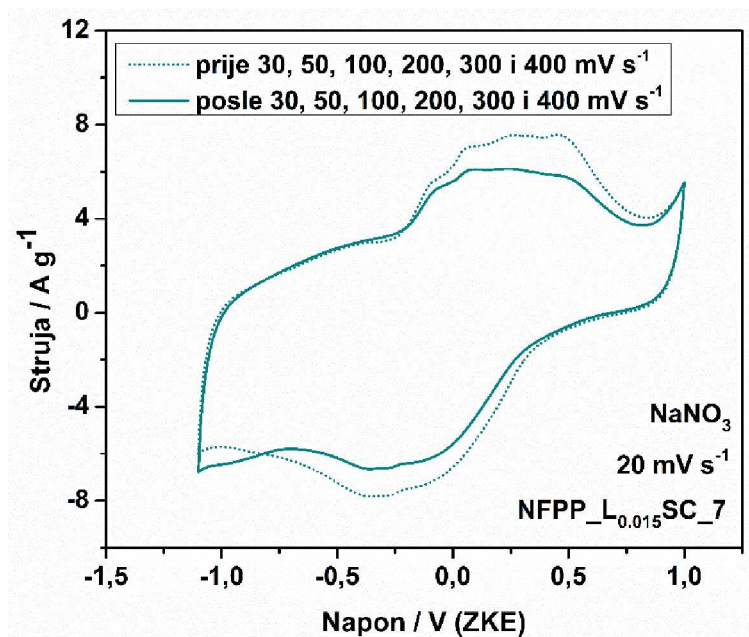


**Slika 4.49.** Ciklični voltamogrami NFPP\_L0.015SC\_7 materijala u vodenom rastvoru NaNO<sub>3</sub> pri brzini polarizacije od 20 do 400  $\text{mV s}^{-1}$ .

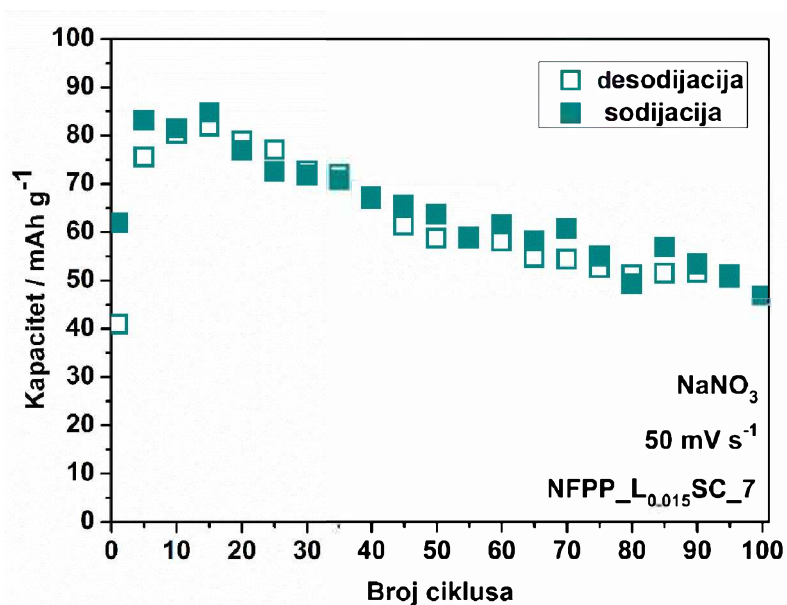
Dalje, na **slici 4.49**, prikazane su krive dobijene pri brzinama polarizacije većim od  $20 \text{ mV s}^{-1}$ . Odmah se može uočiti da oblik voltamograma ostaje nepromijenjen nakon cikliranja na veoma visokim brzinama polarizacije, dok redoks pikovi postaju manje oštri i jasni. Naime, za NFPP\_L0.015SC\_7 materijal se može reći da ima dobro zadržavanje kapaciteta za brzine od 20 do 30, 50 i  $100 \text{ mV s}^{-1}$ , koje iznosi 92, 80 i 59 %, redom. Ipak, ako se pogleda zadržavanje kapaciteta sa porastom brzine polarizacije sa 20 na  $400 \text{ mV s}^{-1}$ , iznos od svega 26 % nije na zavidnom nivou, ali isto važi kao i za NFPP\_L0.015SC\_3 materijal, da je ovo neuobičajeno visoka brzina polarizacije u odnosu na one primjenjivane u literaturi. Ako se pogleda **Slika 4.51**, može se vidjeti slično ponašanje sa NFPP\_L0.015SC\_3 materijalom, nakon ponovnog snimanja na  $20 \text{ mV s}^{-1}$ , nakon većih brzina polarizacije. Naime, oblik cikličnog voltamograma, položaj redoks pikova se zadržava ali smanjuje se mogućnost skladištenja jona natrijuma, odnosno smanjuje se vrijednost specifičnog kapaciteta sa 123 na oko  $109 \text{ mAh g}^{-1}$ . Iako dolazi do smanjenja specifičnog kapaciteta, opet postizanje vrijednosti od  $109 \text{ mAh g}^{-1}$  se može smatrati dobrom osobinom ovog materijala, kako su primjenjene brzine polarizacije izuzetno visoke.



**Slika 4.50.** Specifični kapaciteti NFPP\_L0.015SC\_7 materijala u vodenom rastvoru  $\text{NaNO}_3$  u zavisnosti od brzine polarizacije od 1 do  $400 \text{ mV s}^{-1}$ . Umetnuti grafik predstavlja zavisnosti specifičnih kapaciteta od niskih brzina polarizacije.



**Slika 4.51.** Ciklični voltamogrami NFPP\_L0.015SC\_3 materijala u vodenom rastvoru NaNO<sub>3</sub> pri brzini polarizacije od 20 mV s<sup>-1</sup> prije i posle visokih brzina (30–400 mV s<sup>-1</sup>).



**Slika 4.52.** Specifični kapaciteti NFPP\_L0.015SC\_7 materijala u vodenom rastvoru NaNO<sub>3</sub> u zavisnosti od broja ciklusa pri brzini polarizacije od 50 mV s<sup>-1</sup>.

Metodom ciklične voltametrije ispitana je i ciklična stabilnost NFPP\_L0.015SC\_7 materijala, u smislu zavisnosti vrijednosti specifičnog kapaciteta od broja ciklusa pri

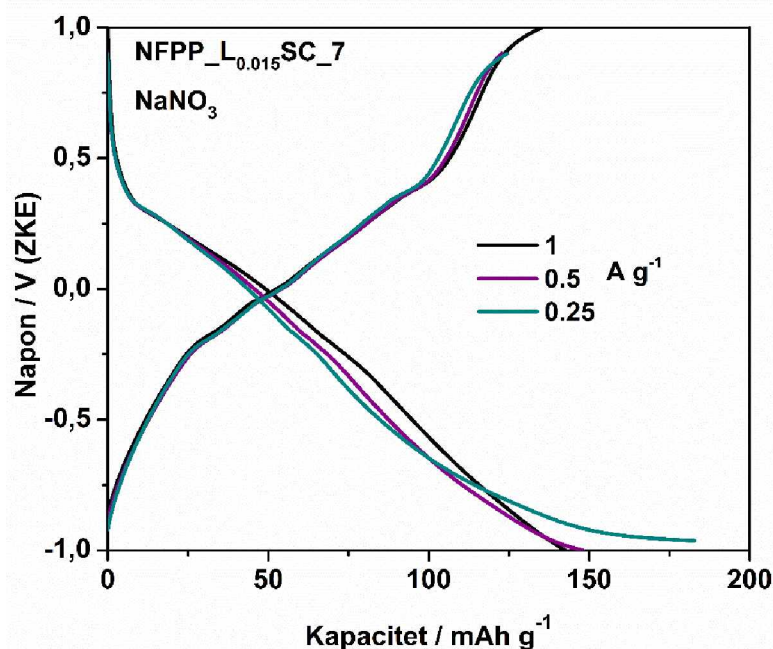


jednoj istoj brzini polarizacije. Dobijena zavisnost kapaciteta od broja ciklusa pri brzini polarizacije od  $50 \text{ mV s}^{-1}$  prikazana je na **slici 4.52**. Prvo, vidi se da prvi ciklus ima nešto niži kapacitet od narednih, što je u skladu sa gore prikazanim prvim ciklusom snimljenim na  $20 \text{ mV s}^{-1}$ , usled ireverzibilnih strukturnih preuređenja nakon prvog ciklusa, karakterističnih za ovu fazu. Dalje, NFPP\_L0.015SC\_7 postiže visoku vrijednost kapaciteta od oko  $81/80 \text{ mAh g}^{-1}$  na  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , od koje se zadržava oko 57 % nakon 100 ciklusa. Prema najboljim saznanjima, miješani fosfat-pirofosfat u formi kompozita sa ugljenikom ( $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7/7.8$  masenih % C) pokazuje zadržavanje od 74 % nakon 50 ciklusa na brzini od 1 C u 1 M vodenom rastvoru  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  [169]. Kako bi se bolje stekao uvid u postignute performanse ovog materijala i njemu izostrukturnih materijala, pripremljena je **tabela 4.4.**, u kojoj se između ostalog nalaze i podaci o stabilnosti materijala na određenoj brzini punjenja/pražnjenja za određeni broj ciklusa. Ovo bi dalje značilo da je dobijeno zadržavanje kapaciteta od 57 % nakon 100 ciklusa, dobra osobina ovog materijala, ako se uzme u obzir da je ovdje primjenjena mnogo veća brzina polarizacije i to od oko 86 C. Suprotno vodenom elektrolitu, ovaj materijal pokazuje izuzetno dobru stabilnost u organskim solima. Naime, nanoploče i nanočestice obložene 3D grafen-oksidiom postižu izuzetno dobro zadržavanje kapaciteta od 69 i 62 % nakon 4 000 do 6 000 ciklusa na 20 i 10 C, redom (**tabela 4.4**) [151,155]. Lošije ponašanje u vodenim elektrolitima se može objasniti hidrolizom pirofosfatne grupe kao i oksidacijom uzorka nakon procesa pražnjenja, kako su objasnili Fernandez i saradnici [169].

#### **4.6.3b Hronopotenciometrija**

Galvanostatske krive za NFPP\_L0.015SC\_7 materijal su takođe snimane pri različitim gustinama struje, od 0.25 do  $10 \text{ A g}^{-1}$ , metodom hronopotenciometrije. Snimanje je vršeno tako što je prvo primjenjena gustina struje od  $1 \text{ A g}^{-1}$ , zatim niže od nje kao što su  $0.5$  i  $0.25 \text{ A g}^{-1}$ , nakon čega je ponovo snimljeno na  $1 \text{ A g}^{-1}$ , a zatim redom na većim strujama kao što su 2, 3, 5 i  $10 \text{ A g}^{-1}$ . Za razliku od NFPP\_L0.015SC\_3 materijala, ovdje nije primjenjena gustina struje od  $0.12 \text{ A g}^{-1}$ , jer je već na strujama većim od nje

postignuta vrijednost teorijskog kapaciteta ( $129 \text{ mAh g}^{-1}$  za 3 jona Na). Iako se sa krivih ne mogu jasno uočiti redoks platoi, slično kao kod NFPP\_L0.015SC\_3 materijala, ako se uporedi sa cikličnim voltamogramima za isti uzorak, može se vidjeti njihovo blago naziranje na odgovarajućim potencijalima. Radi lakšeg razumijevanja, posebno su prikazane krive na manjim i na većim gustinama struje od  $1 \text{ A g}^{-1}$ , upravo onako kako je i snimano. Treba naglasiti da su prikazane vrijednosti specifičnog kapaciteta sodijacije/desodijacije dobijene na osnovu aktivne mase materijala, bez ugljenika.

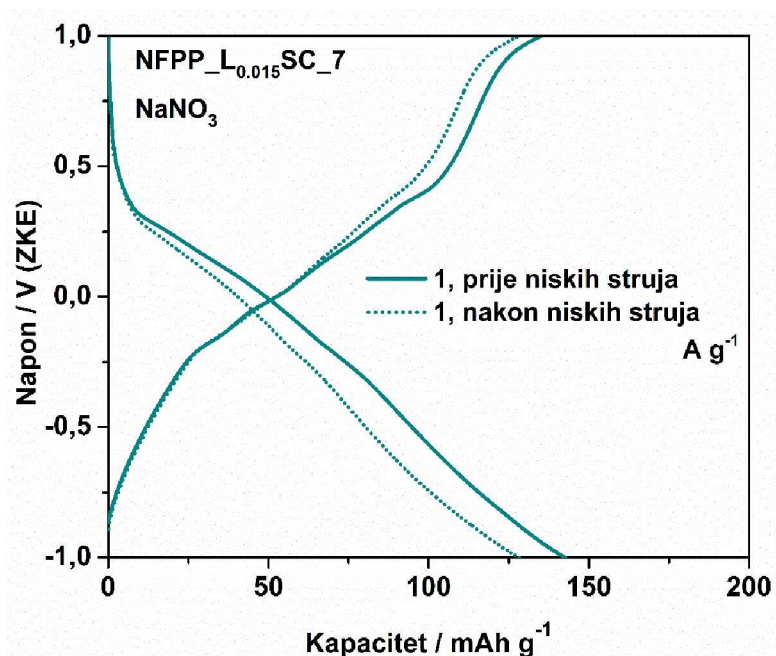


**Slika 4.53.** Hronopotenciometrijske krive NFPP\_L0.015SC\_7 materijala u vodenom rastvoru  $\text{NaNO}_3$  pri gustinama struje od 0.25 do  $1 \text{ A g}^{-1}$ .

Prvo što je uočljivo sa **slike 4.53.** jeste da NFPP\_L0.015SC\_7 materijal postiže visoke vrijednosti kapaciteta već na  $1 \text{ A g}^{-1}$ , koje su neosjetljive na dalje smanjenje gustine struje, što je u skladu sa gore opisanim ponašanjem ovog materijala pri snimanju cikličnom voltametrijom i promjenom brzina polarizacije sa  $10 \text{ mV s}^{-1}$  na  $5$  i  $1 \text{ mV s}^{-1}$ . Stoga, NFPP\_L0.015SC\_7 materijal je sposoban da postigne teorijski kapacitet na relativno visokoj gustini struje od  $1 \text{ A g}^{-1}$  ( $8 \text{ C}$ ,  $1 \text{ C} = 129 \text{ mAh g}^{-1}$ ), što je veoma blisko brzini polarizacije od  $5 \text{ mV s}^{-1}$  (oko  $4.5 \text{ C}$ ). Naime, ovako pripremljen materijal daje kapacitet od  $135 \text{ mAh g}^{-1}$  (anodni) i  $141 \text{ mAh g}^{-1}$  (katodni) na  $1 \text{ A g}^{-1}$ . Anodni kapacitet



je blizak teorijskom kapacitetu (na bazi 3 jona Na), dok je katodni kapacitet nešto veći nego što je to teorijski izračunat kapacitet, što može biti pripisano kako pojavi defekata usled učešća više jona Na, kako je uočeno i kod ciklične voltametrije, a isto tako i usled uticaja vodonika. Dalje smanjenje struje dovodi samo do povećanog katodnog kapaciteta usled reakcije raspadanja vode.



**Slika 4.54.** Hronopotenciometrijske krive NFPP\_L0.015SC\_7 materijala u vodenom rastvoru NaNO<sub>3</sub> pri gustini struje od 1 A g<sup>-1</sup>, prije i posle niskih gustina struje.

Ako se posmatra **slika 4.54.** vidi se da je nakon ponovnog snimanja na 1 A g<sup>-1</sup> (8 C), nakon 0.5 (4 C) i 0.25 (2 C) A g<sup>-1</sup>, postignut kapacitet (katodni) od oko 128.3 mAh g<sup>-1</sup>. Kao razlog ovom padu kapaciteta se svakako navode strukturna preuređenja uslovljena upravo pojavom defekata usled učešća više jona Na i usled uticaja vodonika, kako je već navedeno. Svakako treba naglasiti da je ova vrijednost kapaciteta veoma bliska teorijskoj vrijednosti, iako se pretpostavlja da je materijal prošao kroz manja strukturna preuređenja. Osim visoke vrijednosti kapaciteta pri  $\approx 8$  C, dalje povećanje brzina sa  $\approx 8$  na  $\approx 16, 23, 39$  i  $78$  C pokazuje da ovaj materijal ima veoma dobru stabilnost sa promjenom brzina punjenja/praznjenja, čemu svjedoče postignuti kapaciteti od 128.3, 111.7, 102.8, 93.2, 81.4 mAh g<sup>-1</sup> (**Slika 4.55**).

**Tabela 4.4.** Pregled literature miješano-polianjonskih jedinjenja sastava  $\text{Na}_4\text{M}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$  u smislu metoda sinteze, veličine čestica, specifičnog kapaciteta i brzine u polučeliji. Reprodukovano i prilagođeno iz [40].

Procedura sinteze	Veličina čestica	Elektrolit, vezivo	Početni specifični kapacitet pražnjenja /mAh g <sup>-1</sup>	C mA g <sup>-1</sup>	Zadržavanje kapaciteta (Br. ciklusa, C-brzina)
<b>Co (~4.5 V vs. Na<sup>+</sup>/Na)</b>					
<b>SG:</b> $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co}$ , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$ + VGCF (700 °C, 50 h, Vazduh + 5 h, Ar) $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ [158]	3 μm polikristal	1 M $\text{NaPF}_6$ / EK+DEK, 5 %PVdF <sup>NMP</sup>	95 (0.2 C) 90 (10 C) 80 (25 C)	170	Nema pada (100, 0.2 C)
<b>SG:</b> $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{M}$ , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$ + VGCF (700 °C, 50 h, Vazduh + 5 h, Ar), $\text{Na}_4\text{Co}_{2.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Ni}_{0.3}(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)/0.5\%\text{NaCoPO}_4$ [194]	/	1 M $\text{NaPF}_6$ / EK+DEK, 5 %PVdF <sup>NMP</sup>	90 (0.2 C) 106 (2 C) 103 (5 C)	170	93 % (10, 2 C) 88 % (10, 5 C)
<b>SG:</b> $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co}$ , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$ + VGCF (680 °C, 50 h, Vazduh + 5 h, Ar), $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)/3\text{wt}\%\text{NaCoPO}_4/\text{C}$ + desod. (4.8 V vs. Na), $\text{Na}_{1.4}\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ [45]	0,3-3 μm	1 M $\text{LiPF}_6$ / EK+DEK 5 %PVdF <sup>NMP</sup>	100 (0.2 C), 90 (2 C), 80 (5 C)	170	80 % (5 C)
		1 M $\text{NaPF}_6$ / EK+DEK 5 %PVdF <sup>NMP</sup>	99 (0.2 C), 92 (2 C), 89 (5 C)		90 % (5 C)
<b>SG:</b> $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ + MWCNT (650 °C, 24 h, Vazduh + 6 h, Ar) $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)/16.7\%\text{C}$ [160]	200 nm	1 M $\text{NaPF}_6$ / EK+DMK, 10 %KMC	92 (0.1 C), 78 (0.1 C, 55 °C), 48 (2 C), 39 (5 C), 31 (10 C), 20 (20 C)	129	90 % (50, 0.1 C) 85 % (45, 0.1 C, 55 °C)

**SD:**  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , CNT (700 °C, 10 h, Ar)  
 $\text{Na}_{4-x}\text{Co}_3-x\text{Al}_x(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$  (x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2) Al<sub>0.15</sub>-NCPP/C[161]

0.5-3 $\mu\text{m}$ (465 nm)	1 M $\text{NaPF}_6$ / EK+DEK+5%FEK 10%PVdF <sup>NMP</sup>	99 (0.5 C), 89 (2 C), 86 (5 C), 83 (10 C), 73 (50 C) ♦	170	98 % (800, 5 C), 96 % (900, 10 C), 83 % (8h, 30 C) ♦
---------------------------------	---	---	-----	--

**Fe (~ 3.2 vs. Na<sup>+</sup>/Na)**

**MSS:**  $\text{Fe}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_8$  (500 °C, 12 h, Ar) – Kimova procedura,  
 $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)/4\%\text{NaFePO}_4/\text{C}$ [41]

/	1 M $\text{NaClO}_4$ / PK, 10%PVdF <sup>NMP</sup>	108 (0.025 C) 102 (0.05 C)	129	Nema pada (15, 0.025 C)
---	--	-------------------------------	-----	----------------------------

Kimova procedura<sup>□</sup>:  
 $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)/4\%\text{NaFePO}_4$ [149]

100-200 nm	1 M $\text{NaClO}_4$ / PK, 10%PVdF <sup>NMP</sup>	106 (0.05 C), 100 (0.1 C), 97 (0.2 C)	129	99 % (20, 0.05 C)
------------	--	---	-----	-------------------

Kimova procedura + hemijska izmjena Na-Li:  $\text{Li}_3\text{NaFe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ [41]

100-200 nm	1 M $\text{LiPF}_6$ / EC+DMC, 10%PVdF <sup>NMP</sup>	129 (0.05 C), 25 °C, 140 (0.2 C), 60 °C	~ 140	86 % (100, 0.2 C), 60 °C
------------	--	---	----------	--------------------------

Kimova procedura<sup>□</sup>:  
 $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)/4\%\text{NaFePO}_4$ [167]

100-200 nm	1 M $\text{NaClO}_4$ / PC+EC, 10%PVdF	128 (0.05 C)	~ 129	97 % (100, 0.05 C)
------------	---	--------------	----------	--------------------

Kimova procedura<sup>□</sup>:  
 $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)/4\%\text{NaFePO}_4$ [195]

/	0.5 M $\text{NaClO}_4$ / I/II/III/IV, I/II/III/IV+5%F EK <sup>▲</sup> 10%PVdF <sup>NMP</sup>	/	100	/
	EC+PC <sup>I</sup>	93, 94 <sup>▲</sup> (0.5 C)		99, 98 <sup>▲</sup> % (100, 0.5 C)
	EC+PC+DMC <sup>II</sup>	94, 88 <sup>▲</sup> (0.5 C)		97, 99 <sup>▲</sup> % (100, 0.5 C)
	EC+PC+EMC <sup>III</sup>	91, 94 <sup>▲</sup> (0.5 C)		, 99 <sup>▲</sup> %, (100, 0.5 C)
	EC+PC+DEC <sup>IV</sup>	92, 96 <sup>▲</sup> (0.5 C)		99, 99 <sup>▲</sup> %

Kimova procedura<sup>□</sup>:

Na<sub>4</sub>Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)/4%NaFePO<sub>4</sub>[196]

Modifikovana Kimova procedura<sup>□</sup>:  
dodavanje provodnog C (Super C65) +  
žarenje u N<sub>2</sub>,  
Na<sub>3.97</sub>Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)/3%NaFePO<sub>4</sub>/7.8%C  
[169]

Modifikovana Kimova procedura: 550  
°C[168]

Modifikovana Kimova procedura<sup>□</sup>: čađ kao  
izvor C (3%) + mljevenje skraćeno na 5 min.  
(400-600 °C, 4 h, Ar), NFPP-450,  
89.1%Na<sub>4</sub>Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)/10.9%NaFePO<sub>4</sub>  
/C[42]

Modifikovana Kimova procedura<sup>□</sup>: čađ kao  
izvor C (3%) + mljevenje skraćeno na 5 min.  
(450 °C, 4 h, Ar), NFPP-450 + desod. u Li  
ćeliji: Na<sub>2.4</sub>Li<sub>1.2</sub>Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), ed-  
NFPP/Li-Na[42,43]

				(100, 0.5 C) 97 <sup>▲</sup> % (300, 0.5 C)
	5 M NaFSI/DME 10%PVdF <sup>NMP</sup>	116 (0.5 C)	0.56 mA cm <sup>-2</sup>	94 % (300, 0.5 C)
	1 M NaPF <sub>6</sub> / EK+PK 10%PVdF <sup>NMP</sup>	111 (0.5 C)		85 % (300, 0.5 C)
/	1 M NaClO <sub>4</sub> / PK+EK, 5%PVdF <sup>NMP</sup>	99 (1 C)	129	90 % (50, 1 C)
	1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / H <sub>2</sub> O, 5%PVdF <sup>NMP</sup>	84 (1 C)		74 % (50,1 C)
50-200 nm	1 M NaClO <sub>4</sub> , 10%PTFE	100 (1 C)	129	/
	17 M NaClO <sub>4</sub> , 10%PTFE	90 (1 C)		
100 nm, 2-3 nm C sloj	1 M NaClO <sub>4</sub> / PK+EK, 5wPVdF <sup>NMP</sup>	104 (0.2 C), 60 (1 C), 5 (10 C)	129	79 % (50, 0.2 C)
	1 M LiPF <sub>6</sub> / EK+DMK, 5%PVdF <sup>NMP</sup>	95 (0.2 C), 82 (1 C) 10 (10 C)		82 % (50, 0.2 C)
100 nm, 2-3 nm C sloj	(0.9 M LiPF <sub>6</sub> + 0.1 M NaPF <sub>6</sub> ) / EK+DMK, 5%PVdF <sup>NMP</sup>	106 (0.2 C) 91 (1 C) 65 (3 C)	129	91 % (45, 0.2 C)

<b>SC</b> (NFPP/C prah) + pulsno lasersko taloženje: $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (600 °C, 12 h, Ar), $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)/\text{C}$ NFPP/C film[170]	220 nm film	1 M $\text{NaClO}_4$ / PK, 10%PVdF <sup>NMP</sup>	126 (0.1 C) za prah	129	96 % (10, 0.1 C) za prah
		1 M $\text{NaClO}_4$ / EK+DMK, 10%PVdF <sup>NMP</sup>	125 (2 $\mu\text{A cm}^{-2}$ ) 110 (10 $\mu\text{A cm}^{-2}$ )		Nema pada (500, 1 C)
<b>SG:</b> Fe, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ , etilen glikol (400-600 °C, 10 h, Ar), $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)/8.7\%\text{C}$ , NFPP/C-500[166]	100-150 nm, 7-8 nm C sloj	1 M $\text{NaClO}_4$ / PK+FEK, 10%PVdF <sup>NMP</sup>	99 (0.2 C), 95 (1 C), 78 (10 C), 25 °C	129	89 % (300, 0.5 C)
			109 (0.2 C), 103 (1 C), 81 (10 C), 55 °C		
<b>SG:</b> Fe, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ , etilen glikol, GO (500 °C, 8 h, Ar/5% $\text{H}_2$ ) $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)/10.8\%\text{C}$ , NFPP@AC/rGO[156]	50-100nm, (1 $\mu\text{m}$ sa rGO)	1 M $\text{NaClO}_4$ / PK+2%FEK, 10%PVdF <sup>NMP</sup>	99 (1 C), 85 (10 C), 66 (50 C), 30 °C	129	83% (300, 20 C), 30 °C
			89 (1 C), 53 (10 C), 29 (50 C), -15 °C		89 % (300, 20 C), -15 °C
<b>SG:</b> Fe, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ , p-CC, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , etilen glikol (500 °C, 8 h, Ar/5% $\text{H}_2$ ) $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)/\text{NaFePO}_4/7.2\%\text{C}$ NFPP@NFP@C-CC[173]	80-100 nm	1 M $\text{NaClO}_4$ / PK+5%FEK, Nema vezivo	136 (0.1 C), 127 (0.5 C), 118 (1 C), 97 (10 C), 75 (50 C), 68 (100 C) <sup>▽</sup>	129	Nema pada (3k, 10 C) <sup>▽</sup>
<b>SG:</b> $\text{CH}_3\text{COONa}$ , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ , $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$ , $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Fe}$ , EDTA, CTAB (500 °C, 24 h, Ar) $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)/4\%\text{NaFePO}_4/3.6\%\text{C}$ , NFPP-E[155]	150 nm, 4 nm C sloj	1 M $\text{NaClO}_4$ / EK+PK+5%FEK, 10%PVdF <sup>NMP</sup>	108 (0.1 C), 99 (1 C), 84 (10 C), 80 (20 C)	120	100 % (50, 0.05 C, 85 % (250, 0.2 C) 69 % (4.4h, 20 C)

**SG:** CH<sub>3</sub>COONa, NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>, C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Fe, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O (500 °C, 24 h, Ar) Na<sub>4</sub>Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)/4%NaFePO<sub>4</sub>/4.1%C, NFPP-C[155]

**TM:** Pluronic-F127, Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, **fenolni rezol**, HCl (500 °C, 12 h, Ar) Na<sub>4</sub>Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)/14.3%C NFPP/HC[144]

**SP:** NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O, GO, (500 °C, 10 h, Ar/10%H<sub>2</sub>) Na<sub>4</sub>Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)/8.3%C NFPP@rGO[151]

**SP:** Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>COONa, NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, MCNTs (600 °C, 10 h, Ar/H<sub>2</sub>) Na<sub>4</sub>Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)/3.457%MCNT NFPP@MCNTs[174]

2 μm, 3 nm C sloj		105 (0.1 C), 80 (1 C), 67 (10 C), 62 (20 C)		57 % (4.4h, 20 C)
29 nm, 3 nm C layer	1 M NaClO <sub>4</sub> / EK+DEK+5%FEK 10%PVdF <sup>NMP</sup>	120 (1 C), 114 (10 C), 79 (100 C) <sup>Δ</sup>	~129	63 % (4h, 10 C) <sup>Δ</sup>
60 nm, (1-4 μm sa rGO)	1 M NaClO <sub>4</sub> / EK+DEK+5%FEK 10%PVdF <sup>NMP</sup>	128 (0.1 C), 114 (1 C), 101 (10 C), 60 (100 C), 35 (200 C) <sup>Δ</sup>	129	88 % (1.3h, 1 C), 62 % (6k, 10 C) <sup>Δ</sup>
20-50 nm	1 M NaClO <sub>4</sub> / EK+DEK+5%FEK 10%PVdF <sup>NMP</sup>	116 (0.1 C), 99 (1 C), 82 (10 C), 63 (20 C)	129	95 % (1.2h, 2 C)

#### Ni (4.8 V vs. Na<sup>+</sup>/Na)

**MSS:** Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O, Ni(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O (500 °C, 10 h, Ar) Na<sub>4</sub>Ni<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)/6.3%C[162]

**SG:** Ni(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub> (700 °C, 24 h Vazduh + 24 h Ar) Na<sub>4</sub>Ni<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)/8.45%C, NNPP/C[163]

500 nm	10 mol % NaTFSI/ Py <sub>14</sub> FSI, 10%PVdF <sup>NMP</sup>	63 (0.08 C)	~127	79 % (10, 0.08 C)
	1 M NaPF <sub>6</sub> / EK+DEK, 10%PVdF <sup>NMP</sup>	40 (0.08 C)		70 % (10, 0.08 C)
600 nm, 7 nm C sloj	1 M NaPF <sub>6</sub> / EK+DMK, 10%KMC	74 (0.1 C)	127	36 % (50, 0.1C) za oba NNPP/C i NNPP/rGO

<b>SG:</b> Ni(OCOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O, (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + GO (700 °C, 24 h Vazduh + 24 h Ar) Na <sub>4</sub> Ni <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )/8.90%C, NNPP/rGO[163]	550 nm, 7 nm C sloj		72 (0.1 C)		
	<b>Mn (4.8 V vs. Na<sup>+</sup>/Na)</b>				
<b>MSS:</b> Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , Mn <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O, NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> + C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> O <sub>8</sub> , (600 °C, 6 h Vazduh + 2 h Ar) Na <sub>4</sub> Ni <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )/4%NaMnPO <sub>4</sub> /3%C [164]	200-500 nm	1 M NaBF <sub>4</sub> / EK+PK, 10%PVdF <sup>NMP</sup>	109 (0.05 C), 90 (1 C), 67 (10 C), 25 °C	~ 130	82% (100, 0.05 C) 86% (100, 0.2 C), 25 °C
			121 (0.05 C), 112 (2 C), 92 (10 C), 60 °C		70% (200, 1C), 60 °C
<b>SD:</b> Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Co(NO <sub>3</sub> )·6H <sub>2</sub> O, C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> , CNT (630 °C, 10 h, Ar) Na <sub>4</sub> Mn <sub>2</sub> Co(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )/C-X%CNT (X=3, 5, 7) NM <sub>2</sub> CPP/C-5%CNT (opt.konc.)[157]	150 nm, (2-3 μm sa CNT)	1 M NaClO <sub>4</sub> / EK+PK+10%FEK 10%PVdF <sup>NMP</sup>	96 (0.1 C) 74 (1 C) 41 (10 C)	~ 129	78 (100, 0.5 C), 76 (150, 1 C)
<b>SC:</b> Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O, Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O, NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> + GO (600 °C, 6 h, Vazduh + 2 h, Ar) Na <sub>4</sub> Mn <sub>2.4</sub> Co <sub>0.6</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )/ 2%Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> i Na <sub>2</sub> MnP <sub>5</sub> O <sub>15</sub> /6.1%C, NMCMP/rGO[165]	100-200 nm	1 M NaPF <sub>6</sub> / EK+DEK, 10%PVdF	76 (0.1 C) 34 (1 C)	130	77 % (40, 0.1 C)
			47 (0.1 C) za Co-slobodan		60 % (40, 0.1 C), za Co-slobodan

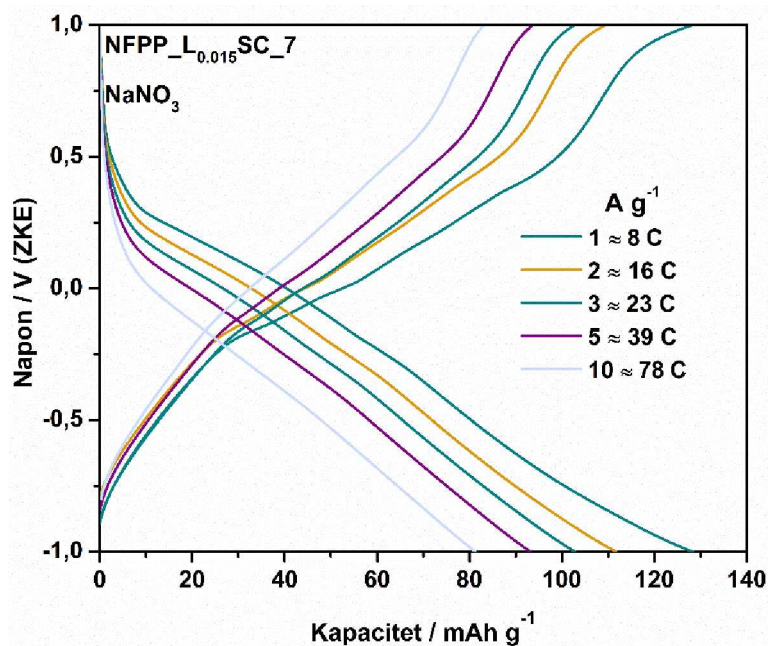
SG-sagorijevanje gela, SD-sušenje raspršivanjem, MSS- mehanohemijski iz čvrstog stanja, TM-metoda uz odgovarajuću podlogu, SC-sagorijevanje iz rastvora, VGCF-Ugljenična vlakna, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>-glikolna kiselina, PVdF<sup>NMP</sup>-polivinilfluorid kao vezivo i N-metil-2-pirolidon kao rastvarač, MWCNTs-višezične ugljenične nanocijevi, KMC-karboksimetil celuloza, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>-limunska kiselina, ♦ - kapacitet zasnovan na Al<sub>0.15</sub>-NCP masi, C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>8</sub>-piromelitna kiselina, □-Kimova procedura bez

piromelitne kiseline, NaFSI/DME-natrijum-bis (fluorosulfonil)imid u 1,2 dimetoksietanu, PTFE-politetrafluoroetilen,  $C_6H_8O_6$ -askorbinska kiselina, GO-grafen-oksid, p-CC- prethodno obrađena karbonska tkanina,  $\nabla$ - kapacitet zasnovan na NFPP@NFP masi,  $C_6H_{12}O_6$ -glukoza,  $C_{18}H_{36}O_2$ -stearinska kiselina,  $C_{12}H_{22}O_{11}$ -saharoza, CTAB-cetiltrimetilamonijum bromide, ETDA-etilendiammintetraacetat,  $\Delta$ - kapacitet zasnovan na NFPP masi,  $C_2H_5NO_2$ -glicin.



Ove vrijednosti prelaze do sada postignute vrijednosti kapaciteta u vodenim elektrolitima za  $\text{Na}_{3.97}\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)/3.04$  masena %  $\text{NaFePO}_4/7.8$  masenih % C sa  $84 \text{ mAh g}^{-1}$  u 1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  i  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  sa 90 - 100  $\text{mAh g}^{-1}$  u 1 M i 17 M  $\text{NaClO}_4$ , na dosta nižoj brzini od 1 C (1 C =  $129 \text{ mAh g}^{-1}$ ). Kako bi se bolje stekao uvid u postignute performanse ovog materijala i njemu izostrukturalnih materijala, pripremljena je **tabela 4.4.**, u kojoj se između ostalog nalaze navedene vrijednosti kapaciteta za određene brzine punjenja/pražnjenja u odgovarajućim elektrolitima, kako organskim tako i vodenim. Zanimljivo je da postignute vrijednosti kapaciteta takođe prevazilaze kapacitete različitih NFPP uzoraka, sintetisanih od jednostavnijih ka složenijim procedurama i mjerenih u različitim organskim elektrolitima (**tabela 4.4**). Ovdje bi izdvojili sljedeće: visoke sposobnosti skladištenja natrijuma od strane NFPP faze dobijene reakcijom iz čvrstog stanja, postignute su samo na dosta nižim strujama od 0.05 i 1 C ( $128$  i  $100 \text{ mAh g}^{-1}$ ), dok metodom sagorijevanja gela postignuta je primjena većih struja punjenja/pražnjenja, do maksimalnih 50 C. Naime, sintetisane faze metodom sagorijevanja gela postigle su manje kapacitete kako na manjim tako i na sličnim strujama u odnosu na NFPP\_L0.015SC\_7, kao što su: i) 99 and 78  $\text{mAh g}^{-1}$  na 0.2 i 10 C [166], ii) 99, 85 i 66  $\text{mAh g}^{-1}$  na 1, 10 i 50 C [156] i iii) 99, 84 and 80  $\text{mAh g}^{-1}$  na 1, 10 i 20 C [155]. Dalje povećanje struje do 100 C je primjećeno kod NFPP faza dobijenih uz pomoć podloge i ultra visokim raspršivanjem, uz postizanje 79  $\text{mAh g}^{-1}$  [144] i 60 [151]  $\text{mAh g}^{-1}$ , redom. Stoga, vidi se da je NFPP\_L0.015SC\_7 pokazao veoma dobro zadržavanje kapaciteta od 64 % nakon povećanja gustine struje 10 puta, što je dosta blisko sa podacima dobijenim za miješanu fazu upravo sintetisanu uz pomoć nosača (69 %) i ultra brzim raspršivanjem (59 %), kao najboljim rezultatima iz literature. Pri najvećoj brzini od oko  $\approx 78$  C NFPP\_L0.015SC\_7 je postigao čak 80  $\text{mAh g}^{-1}$ , što prati trend primjećen kod cikličnih voltamograma za brzine polarizacije od 5 do 50  $\text{mV s}^{-1}$ , gdje difuziono ponašanje i dalje određuje kinetiku redoks procesa. Treba napomenuti da mali sadržaj  $\text{NaFePO}_4$  faze u ovom kompozitu može doprinijeti ovako visokim vrijednostima kapaciteta i visokoj sposobnosti cikliranja sa promjenama brzina punjenja/pražnjenja, kao što je dobijeno za ranije pripremljeni

Na<sub>4</sub>Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>@NaFePO<sub>4</sub>@C kompozit (136, 97, 68 mAh g<sup>-1</sup> na 0.1, 10 i 100 C), sintetisan takode metodom sagorijevanja gela [173].



**Slika 4.55.** Hronopotenciometrijske krive NFPP\_L0.015SC\_7 materijala u vodenom rastvoru NaNO<sub>3</sub> pri gustinama struje od 2 do 10 A g<sup>-1</sup>.

#### 4.6.4. Pregled uporednih elektrohemijskih osobina NFPP\_L0.015SC\_3 i NFPP\_L0.015SC\_7 kompozita u NaNO<sub>3</sub>

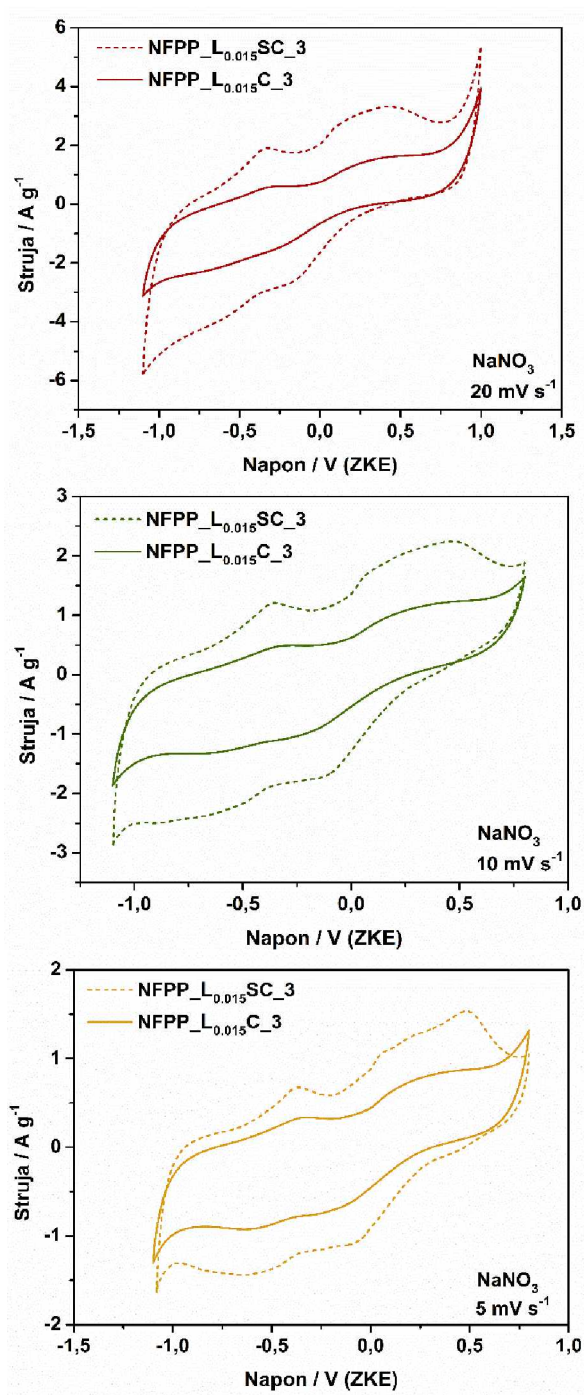
Kako bi se lakše stekao uvid u sličnosti i razlike između dva kompozita sintetisana samo pod različitim pH od  $\approx 3$  i 7, što je detaljno opisano za svaki posebno iznad, ovdje je samo izdvojeno par teza koje direktno ukazuju na razliku u njihovim elektrohemijskim osobinama:

- Pri manjim brzinama polarizacije od 5 do 50 mV s<sup>-1</sup> (**Slika 4.43. i 4.50**) pad kapaciteta je nešto manje izražen za NFPP\_L0.015SC\_7 usled bolje difuzije Na-jona kroz 3D mrežu NFPP faze. Preciznije, što je brzina polarizacije manja više je vremena da joni prodru kroz 3D kanale mješovite faze, što dalje obezbjeđuje veću količinu akumuliranih jona (138 mAh g<sup>-1</sup> za NFPP\_L0.015SC\_7 u odnosu na 72 mAh g<sup>-1</sup> za NFPP\_L0.015SC\_3 na istoj brzini polarizacije od 5 mV s<sup>-1</sup>).

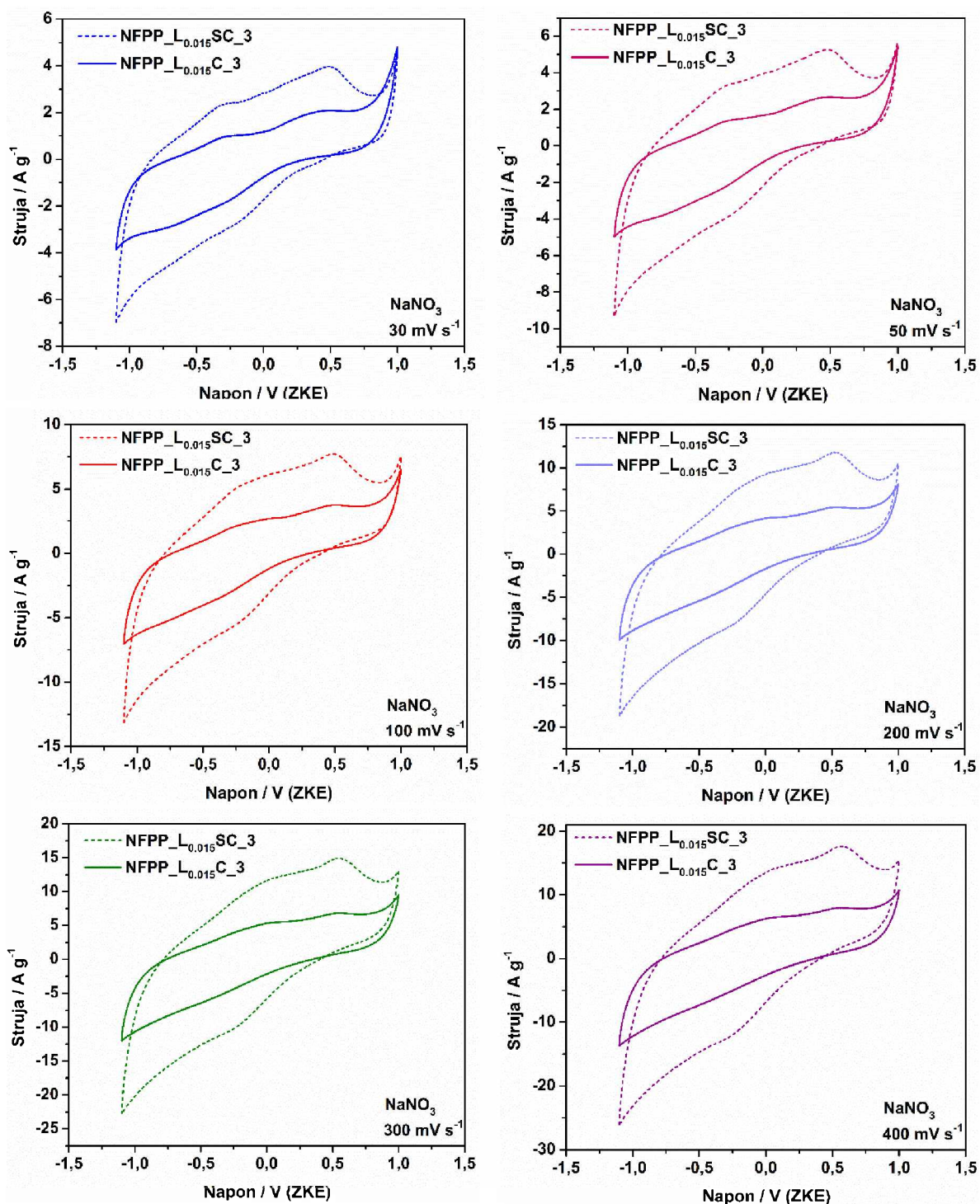
- Pri većim brzinama polarizacije od 50 do 400 mV s<sup>-1</sup> (**Slika 4.43. i 4.50**), transport elektrona postaje problem i primjećuje se manji pad kapaciteta sada za NFPP\_L0.015SC\_3, što se može povezati sa grafitizovanijom prirodom ugljenika koji ga okružuju (slaže se sa TG/DTA mjerenjima). Takav tip ugljenika može da doprinese boljoj stabilnosti uzoraka zasnovanih na individualnim pirofosfatima pri većim brzinama polarizacije nakon dužeg cikliranja, usled bržeg transporta elektrona, dok isto tako može i da okruži čestice i spriječi ih od sporednih reakcija odgovornih za smanjenje kapaciteta.
- Što se tiče stabilnosti materijala, u smislu zavisnosti kapaciteta od broja ciklusa pri određenoj nepromijenjenoj brzini polarizacije, NFPP\_L0.015SC\_3 je pokazao bolju stabilnost ali uz manju vrijednost kapaciteta u odnosu na NFPP\_L0.015SC\_7.
- Dok se specifični kapacitet sodijacije/desodijacije NFPP\_L0.015SC\_3 povećava sa smanjenjem gustine struje sa 1 A g<sup>-1</sup> na 0.25 A g<sup>-1</sup>, njegova vrijednost za NFPP\_L0.015SC\_7 je praktično neosjetljiva na istu promjenu struje, što je u skladu sa cikličnom voltametrijom.
- Za razliku od NFPP\_L0.015SC\_3 gdje je uočen veliki pad kapaciteta nakon primjene niskih gustina struje, znatno manji pad kapaciteta je uočen za NFPP\_L0.015SC\_7.
- Uopšte, mnogo bolje ponašanje sa promjenom brzina punjenja/pražnjenja je pokazao NFPP\_L0.015SC\_7 materijal.

#### 4.6.5. Uticaj saharoze na elektrohemijske osobine NFPP\_L0.015SC\_3 kompozita

Posmatrajući **tabelu 1.3. i 4.3.**, može se odmah vidjeti da je većina pripremljenih materijala koji potiču iz polianjonske grupe materijala, sintetisana u formi kompozita sa ugljenikom. Taj način je biran kao jedan od efektnih načina za poboljšanje njihove inače lošije električne provodljivosti, a sve sa ciljem da se dobije materijal visokih elektrohemijskih performansi. Ovdje, postoje dva izvora ugljenika i to limunska kiselina, koja je ujedno i gorivo tokom sinteze, i saharoza kao dodatni izvor ugljenika.



**Slika 4.56.** Uporedni ciklični voltamogrami kompozita sintetisanih pri pH 3, sa (NFPP\_L<sub>0.015</sub>SC<sub>3</sub>) i bez saharoze (NFPP\_L<sub>0.015</sub>C<sub>3</sub>) u vodenom rastvoru NaNO<sub>3</sub> pri brzini polarizacije od 20, 10 i 5 mV s<sup>-1</sup>.

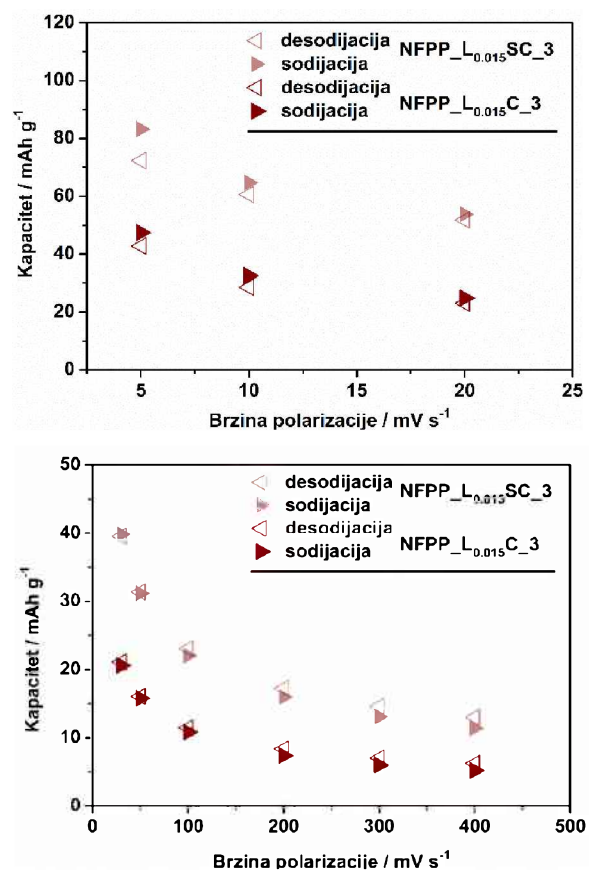


**Slika 4.57.** Uporedni ciklični voltamogrami kompozita sintetisanih pri pH  $\approx$  3, sa (NFPP\_L<sub>0.015</sub>SC<sub>3</sub>) i bez saharoze (NFPP\_L<sub>0.015</sub>C<sub>3</sub>) u vodenom rastvoru NaNO<sub>3</sub> pri brzini polarizacije od 30, 50, 100, 200, 300 i 400 mV s<sup>-1</sup>.

Sa tim u vezi, na **slikama 4.56. i 4.57.** prikazani su uporedni ciklični voltamogrami za uzorak pripremljen pri  $\text{pH} \approx 3$ , kako sa tako i bez saharoze. Ranije je navedeno da razlika u sadržaju ugljenika između ova dva kompozita iznosi oko 5 %, što upravo potiče od saharoze. Osim toga, ne treba preskočiti činjenicu da kompozit bez saharoze ima nešto i drugačiji fazni sastav, formiran upravo usled uticaja saharoze tokom toka reakcije formiranja krajnjeg proizvoda. Taj fazni sastav se odnosi na nešto veći udio miješanih fosfata-pirofosfata u odnosu na uzorak sa saharozom. iako je uočena ta razlika u faznom sastavu, po cikličnom voltamogramu se ne može uočiti neka velika razlika kada je u pitanju redoks aktivnost ova dva kompozita. Naime, posebno sa **slike 4.56.** može se vidjeti da je oblik kao i pozicija redoks pikova bez razlike između ova dva kompozita, dok je jedina razlika uočljiva u smislu manjih strujnih odgovora, koji dalje vode manjim vrijednostima specifičnih kapaciteta. Jedino, na slici 4.55. pri snimanju na  $5 \text{ mV s}^{-1}$  može da se uoči kako je kod uzorka bez saharoze lošije definisanje redoks pikova na većim potencijala, što se svakako može definisati i lošijom električnom provodljivošću, usled manjeg sadržaja ugljenika, koja je takođe odgovorna i za lošiji strujni odgovor, a samim tim i postizanje nižih vrijednosti kapaciteta.

Na **slici 4.58.** su prikazani uporedni specifični kapaciteti, posebno na manjim pa na većim brzinama od  $20 \text{ mV s}^{-1}$ , za uzorak sintetisan pri  $\text{pH} \approx 3$ , sa i bez saharoze. Ono što je već uočeno i po cikličnim voltamogramima, samo je prikazano na **slici 4.58.** odnosi se na dosta niže kapacitete uzorka bez saharoze. Na taj način je dodatak saharoze uticao na značajno poboljšanje performansi materijala, što je uobičajeno za ovu grupu jedinjenja (**tabela 1.3. i 4.3.**), Ako se bliže pogledaju grafici, može se primjetiti da kako raste brzina polarizacije tako je i manja razlika između vrijednosti specifičnih kapaciteta uzoraka sa i bez saharoze. Tačnije, najmanja razlika u vrijednosti kapaciteta između uzoraka sa i bez saharoze je uočena za one snimljene na  $5 \text{ mV s}^{-1}$ , gdje se pretpostavlja da je udio miješane faze imao uticaja, kako je gore opisano da miješana faza ima bolje performanse pri manjim brzinama polarizacije usled bolje difuzije jona  $\text{Na}^+$  kroz 3 D kanale. Za ostale brzine primjećena je razlika za oko pola manje vrijednosti za kompozit bez saharoze u odnosu na kompozit sa saharozom.

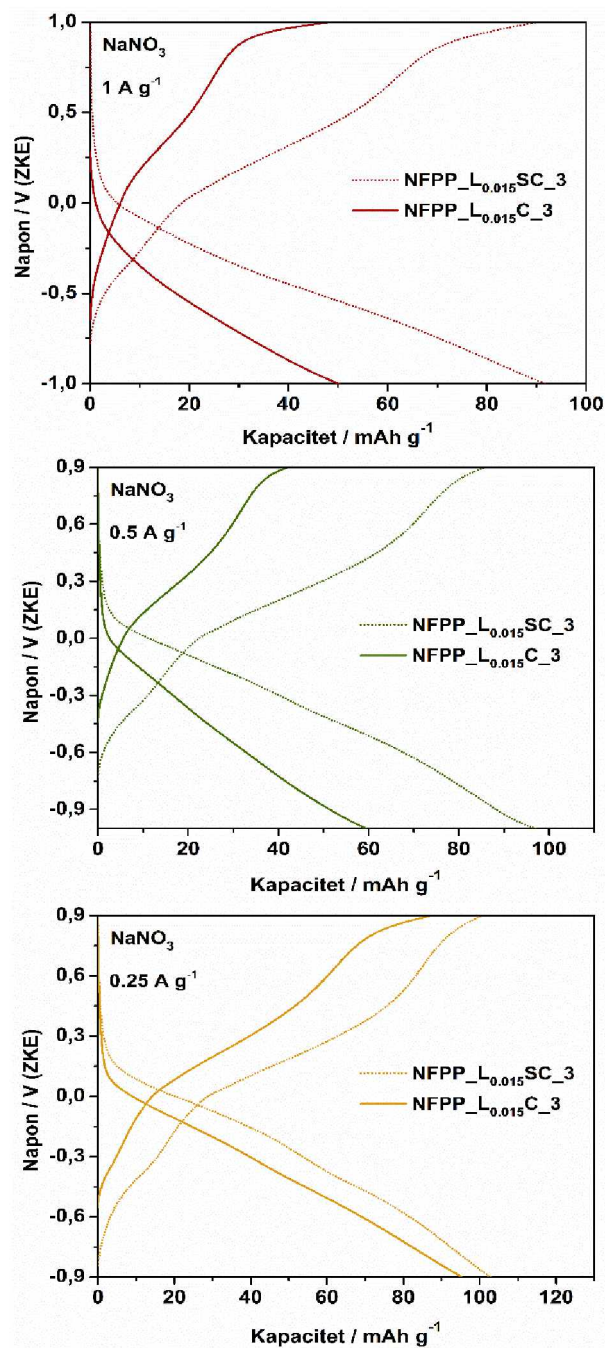




**Slika 4.58.** Specifični kapaciteti kompozita sintetisanih pri pH 3, sa (NFPP\_L0.015SC\_3) i bez saharoze (NFPP\_L0.015C\_3), u vodenom rastvoru NaNO<sub>3</sub> u zavisnosti od brzine polarizacije od 5, 10 i 20 mV s<sup>-1</sup> (gore) i od 30, 50, 100, 200, 300 i 400 mV s<sup>-1</sup> (dolje).

Pored ciklične voltametrije, takođe je i metodom hronopotenciometrije uočena razlika u elektrohemijskim performansama kompozita sintetisanog na pH  $\approx$  3, sa i bez saharoze. Hronopotenciometrijske krive dobijene pri tri različite gustine struje su prikazane na **slici 4.59**. Sa istih se jasno vidi ono što je pokazano i cikličnom voltametrijom, a odnosi se na manje kapacitete za kompozit sintetisan bez saharoze. Naime, osim što je uočeno smanjenje kapaciteta za uzorke bez saharoze, takođe je uočeno da kako se smanjuje gustina struje tako ta razlika postaje sve manja, i najmanja je pri 0.25 A g<sup>-1</sup>, što je pokazano i cikličnom voltametrijom. To se opet može povezati sa većim udjelom miješanje faze u ovom kompozitu i njenim dominantnim uticajem na

manjim gustinama struje jer to daje više vremena da joni prodru kroz 3D kanale ove faze, što dalje obezbjeđuje veću količinu akumuliranih jona.



**Slika 4.59.** Uporedne galvanostatske krive NFPP\_L<sub>0.015</sub>SC<sub>3</sub> i NFPP\_L<sub>0.015</sub>C<sub>3</sub> materijala u vodenom rastvoru NaNO<sub>3</sub> pri gustinama struje od 0.25 do 1 A g<sup>-1</sup>.



Od svih uzoraka samo je uzorak sintetisan pri  $\text{pH} \approx 3$  ispitan u smislu uticaja saharoze, što se može obrazložiti na sljedeći način: i) uzorci sintetisani sa  $\text{pH} \approx 2$  do 6 imaju veoma sličan fazni sastav, u smislu postojanja obje faze u sintetisanim kompozitima, samo sa različitim težinskim udjelima, čiji su difraktogrami i IC spektri veoma slični, pa se stoga pretpostavlja da analogno uzorku sa  $\text{pH} \approx 3$  imaju bolje performanse sa saharozom, pa je tako i sinteza svakog obuhvatila dodavanje saharoze i ii) uzorci pri  $\text{pH} \approx 7$  su pokazali veoma malu razliku u sadržaju ugljenika od svega 2,3 % što je veoma malo u odnosu na ukupni sadržaj kod oba kompozita, a nema ni razlike u njihovim difraktogramima i IC spektrima, zbog čega se pretpostavlja da ne bi bilo značajne razlike ni u njihovom elektrohemijskom ponašanju.

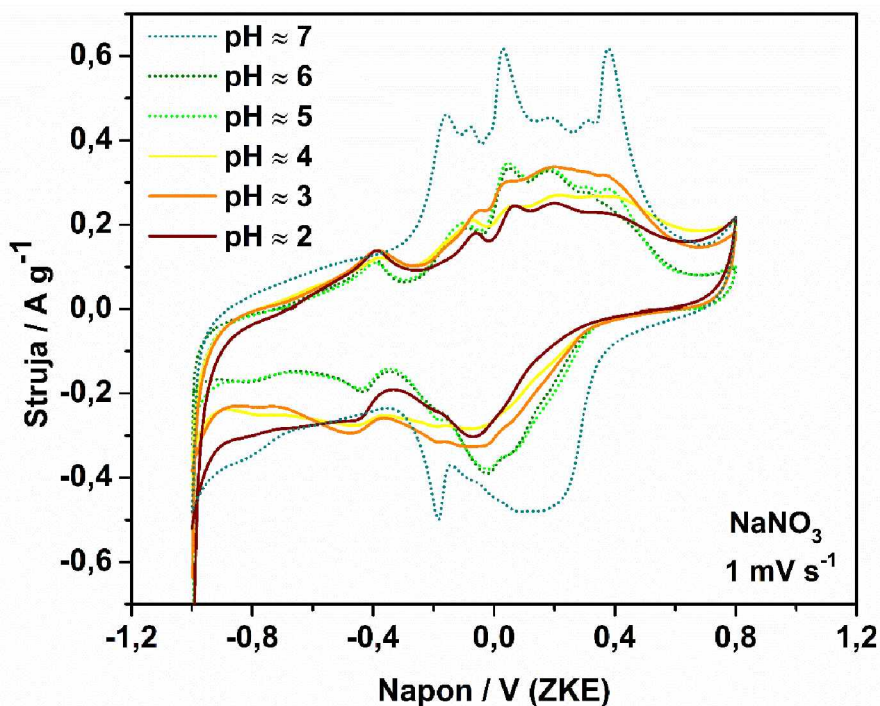
#### **4.6.6. Uvid u uticaj faznog sastava kroz elektrohemijsko ponašanje kompozita sintetisanih pri različitim pH**

Naime, do sada je kroz poglavlje o rezultatima i diskusiji obuhvaćeno i opisano redoks ponašanje uzoraka sintetisanih pri  $\text{pH} \approx 3$  i 7, polazeći od istih prekursora i istog odnosa limunske i gvožđe(II)-oksalata. Uočena su različita ponašanja i sve je sumirano kroz gornji tekst, a posebno u poglavlju **4.6.4.** Osim navedenih kompozita, sintetisani su takođe kompoziti pri  $\text{pH} \approx 2, 4, 5$  i 6, za koje je takođe cikličnom voltametrijom i hronopotencijometrijom ispitano redoks ponašanje. Naime, ako se uzmu ciklični voltamogrami svih sintetisanih kompozita od  $\text{pH} \approx 2$  do 7, na jednoj istoj brzini polarizacije od  $1 \text{ mV s}^{-1}$  (preračunati po masi aktivnog materijala, bez ugljenika), vidi se pojedinačni doprinos obje faze u uzorcima sa  $\text{pH}$  od  $\approx 2$  do 6 (**Slika 4.60.**). Kako je ranije kroz tekst definisano da se redoks ponašanje najbolje vidi na najnižoj brzini polarizacije od  $1 \text{ mV s}^{-1}$ , onda je ta brzina izabrana i za uporedni prikaz svih sintetisanih kompozita, a na osnovu prikazanih cikličnih voltamograma može se zaključiti sljedeće:

- Prisustvo individualnih pirofosfata smanjuje trenutni odgovor kompozita i najbolje ponašanje je primjećeno kada je uzorak oslobođen od te faze;
- Individualni pirofosfati pomjeraju desnu stranu katodnog dijela prema nižim potencijalima i trend pomjeranja prati povećanje frakcije pirofosfata, što bi značilo

da je jonima potrebno više energije da bi se ubacili u miješanu fazu u prisustvu pirofosfata;

- Relativni odnos strujnih odgovora, pri pozitivnim potencijalima, mijenja se sa odnosnom pojedinačnih faza, u zavisnosti od količine miješanje faze. Tačnije, što je više miješane faze, intezitet pika na 0 V u odnosu na ZKE je izraženiji u odnosu na druga dva, dok je manje izražen kada je manji udio ove faze u uzorku;
- Doprinos individualnih pirofosfata može da se odrazi kroz pojavu širokog redoks para pri niskim potencijalima (oko -0.39/-0.43 V u odnosu na ZKE), koji pripada isključivo ovoj fazi.

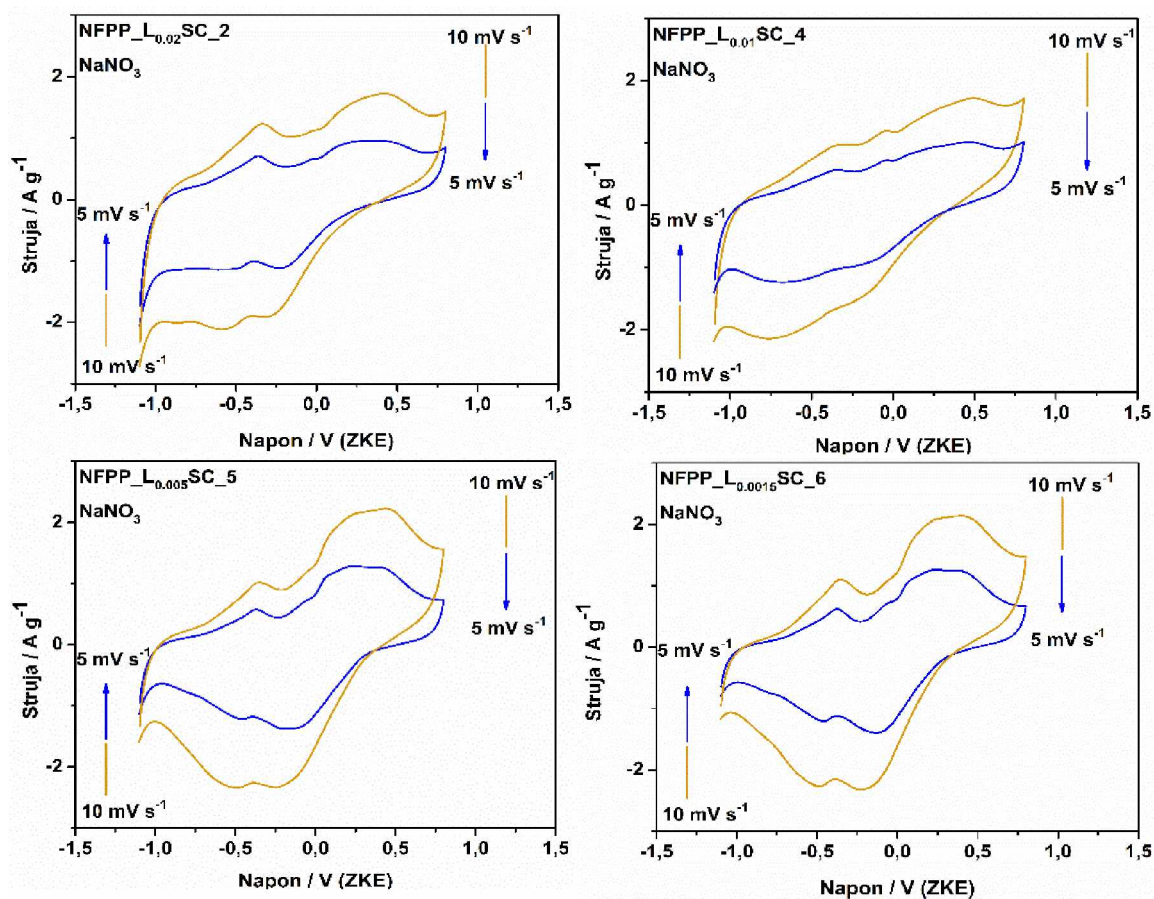


**Slika 4.60.** Uporedni ciklični voltamogrami kompozita sintetisanih pri pH od  $\approx 2$  do 7, sa saharozom, u vodenom rastvoru  $\text{NaNO}_3$  pri brzini polarizacije od  $1 \text{ mV s}^{-1}$ .

#### **4.6.6a Ciklična voltametrija NFPP\_L0.02SC\_2, NFPP\_L0.01SC\_4, NFPP\_L0.005SC\_5 i NFPP\_L0.0015SC\_6**

U ovom dijelu teksta fokus je stavljen na elektrohemijsko ponašanje kompozita sintetisanih polazeći od različitih udjela limunske kiseline, što dalje utiče i na različit pH tokom njihove sinteze i to  $\approx 2, 4, 5$  i  $6$ . Naime, u daljem tekstu je prikazano njihovo

elektrohemijsko ponašanje pri različitim brzinama polarizacije, a prikazani su i specifični kapaciteti dobijeni integracijom površine prikazanih cikličnih voltamograma, po masi aktivnog materijala, bez ugljenika. Da bi se lakše stekao uvid u uticaj faznog sastava, dobijeni rezultati su upoređivani i sa ranije opisanim i prikazanim rezultatima kompozita sintetisanih pri  $\text{pH} \approx 3$  i 7.



**Slika 4.61.** Ciklični voltamogrami NFPP\_L0.02SC\_2, (gore lijevo), NFPP\_L0.01SC\_4 (gore desno), NFPP\_L0.005SC\_5 (dolje lijevo) i NFPP\_L0.0015SC\_6 (dolje desno) materijala u vodenom rastvoru  $\text{NaNO}_3$  pri brzini polarizacije od 10 i  $5 \text{ mV s}^{-1}$ .

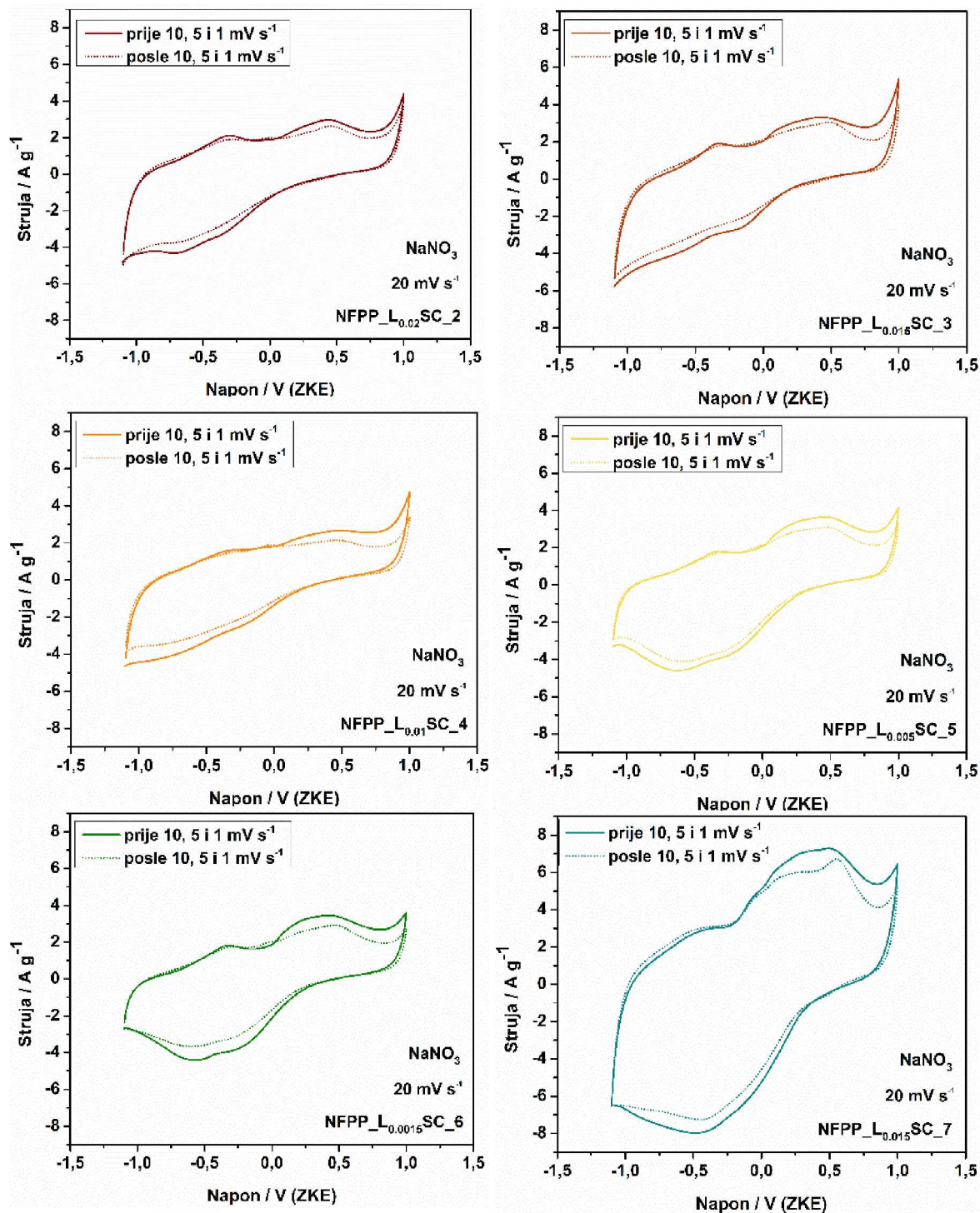
Već je na **slici 4.60.** pokazano da se sa promjenom  $\text{pH}$  mijenja i oblik cikličnih voltamograma, gdje se vizuelno za voltamograme pri  $\text{pH} \approx 2, 3$  i 4 primjećuje oblik sličniji individualnim pirofosfatima, dok tek pri  $\text{pH} \approx 5, 6$  i 7 počinju da dolaze do izražaja redoks pikovi i miješanih fosfata-pirofosfata. Ta pojava je svakako u skladu sa faznim sastavom sintetisanih kompozita, odnosno sa povećanjem težinskog udjela

miješanih fosfata-pirofosfata sa porastom pH vrijednosti. Taj trend sa **slike 4.60.** može da se primjeti i na **slici 4.61.** iako manje usled primjene većih brzina polarizacije. Naime, jasno se vidi veća sličnost između oblika cikličnih voltamograma kompozita sintetisanih pri  $\text{pH} \approx 2$  i  $4$  (NFPP\_L0.015SC\_2 i NFPP\_L0.015SC\_4), u odnosu na sličnost između kompozita sintetisanih pri  $\text{pH} \approx 5$  i  $6$  (NFPP\_L0.015SC\_5 i NFPP\_L0.015SC\_6). Kako kapacitivna struja nastaje zajedno sa redoks procesima, oblik cikličnih voltamograma je svakako bolje definisan na nižoj brzini polarizacije od  $1 \text{ mV s}^{-1}$ .

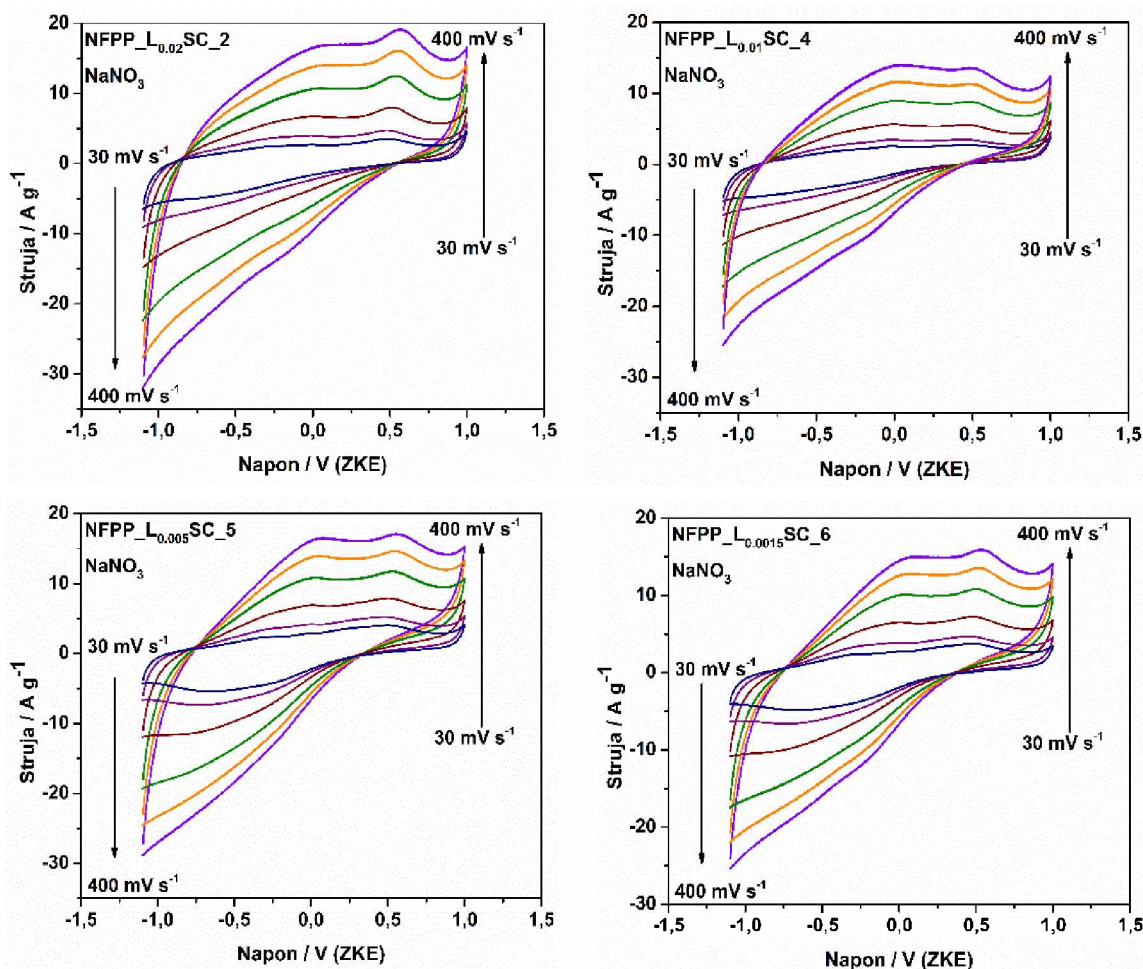
Trend promjene oblika cikličnih voltamograma sa promjenom pH tokom sinteze se može ispratiti i na većoj brzini polarizacije od  $20 \text{ mV s}^{-1}$ , što je prikazano na **slici 4.62.** Naime, tu su samo dodati i ciklični voltamogrami kompozita sintetisanih pri  $\text{pH} \approx 3$  i  $7$ , kako se bi se stekao bolji uvid u promjene koje nosi promjena pH, jer je usled veće brzine, kako je gore opisano, veća i kapacitivna struja, pa je razliku teže uočiti nego pri brzini polarizacije od  $1 \text{ mV s}^{-1}$ . Jasno se vidi sličnost između oblika cikličnih voltamograma pri prve tri manje vrijednosti pH, u odnosu na voltamograme pri ostale tri veće vrijednosti pH. Ono što je takođe predstavljeno **slikom 4.62.** jeste i ponašanje materijala prije i posle mjerenja pri brzinama polarizacije od  $10$ ,  $5$  i  $1 \text{ mV s}^{-1}$ . Naime, još iz gornjeg teksta je poznato da je svaki kompozit prvo ispitan sa stanovišta elektrohemijske aktivnosti pri brzini polarizacije od  $20 \text{ mV s}^{-1}$ , a zatim su brzine mijenjane od  $10$ ,  $5$  i  $1 \text{ mV s}^{-1}$ , nakon čega je opet ispitano pri  $20 \text{ mV s}^{-1}$ . Ono što se može primjetiti sa **slike 4.62.** odnosi se na promjenu u relativnom odnosu strujnih odgovora pri pozitivnim potencijalima, koji je opet povezan sa odnosom faza. Preciznije, što je više miješanih fosfata-pirofosfata u sastavu kompozita, anodni pikovi preko  $0.0 \text{ V}$  u odnosu na ZKE postaju izraženiji nakon primjene nižih brzina polarizacije. Isto je primjećeno i za kompozite sa nižim pH, ali ne u toj mjeri kao za npr. kompozit pri  $\text{pH} \approx 7$ , gdje je zapaženo odsustvo individualnih pirofosfata. To se može objasniti na način da je na nižim brzinama polarizacije, posebno pri  $1 \text{ mV s}^{-1}$  bilo više vremena da joni  $\text{Na}^+$  prodju dublje u samu strukturu materijala. Ipak, mora se primjetiti da su niske brzine



neznatno uticale i na smanjenje strujnih odgovora, samim tim i na nešto niže vrijednosti specifičnih kapaciteta pri ponovnom snimanju na  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .



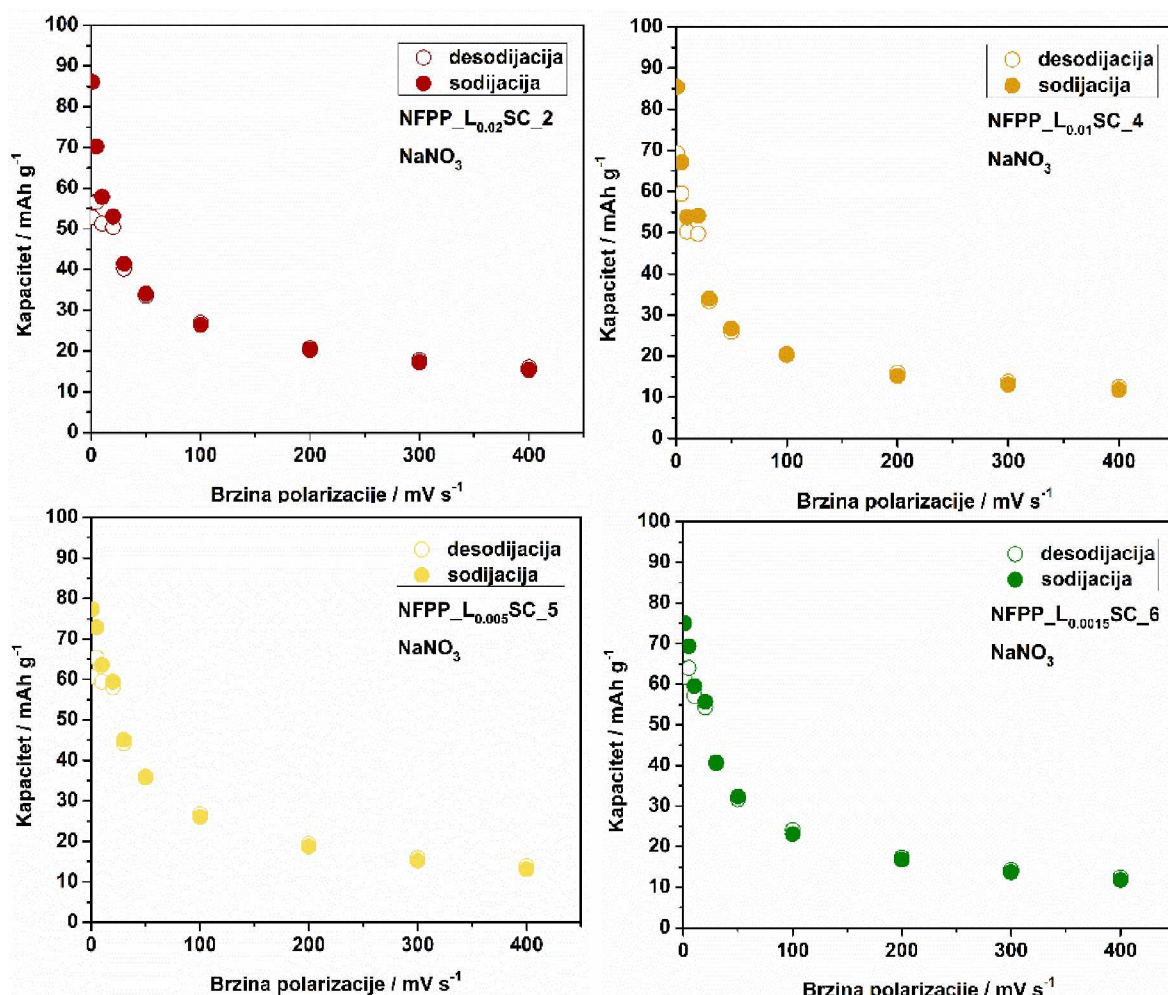
**Slika 4.62.** Ciklični voltamogrami sintetisanih materijala u vodenom rastvoru  $\text{NaNO}_3$  pri brzini polarizacije od  $20 \text{ mV s}^{-1}$  prije i posle nižih brzina polarizacije ( $1 - 10 \text{ mV s}^{-1}$ ).



**Slika 4.63.** Ciklični voltamogrami materijala sintetisanih pri  $\text{pH} \approx 2, 4, 5$  i  $6$  u vodenom rastvoru  $\text{NaNO}_3$  pri brzini polarizacije od  $30$  do  $400 \text{ mV s}^{-1}$ .

Dalje, na **slici 4.63.** prikazani su ciklični voltamogrami pri brzinama polarizacije od  $30$  do  $400 \text{ mV s}^{-1}$  za NFPP\_L0.015SC\_2, NFPP\_L0.015SC\_4, NFPP\_L0.015SC\_5 i NFPP\_L0.015SC\_6 kompozite. Ono što se odmah može zapaziti sa prikazanih cikličnih voltamograma na većim brzinama polarizacije jeste dobro zadržavanje njihovog oblika, uz određena izobličenja pri veoma visokim brzinama polarizacije poput  $400 \text{ mV s}^{-1}$ . Zatim, vidi se da kinetičko ponašanje materijala snažno zavisi od primenjenog opsega brzina polarizacije usled različitih procesa koji se dešavaju pri manjim i većim strujama. Naime, na osnovu posmatranja **slike 4.63.** zaključeno je da prisustvo individualnih pirofosfata smanjuje trenutni odgovor kompozita i najbolje ponašanje je primjećeno kada je uzorak oslobođen od te faze.





**Slika 4.64.** Specifični kapaciteti materijala sintetisanih pri pH ≈ 2, 4, 5 i 6 i ispitanih u vodenom rastvoru NaNO<sub>3</sub> u zavisnosti od brzine polarizacije od 1 do 400 mV s<sup>-1</sup>.

To bi se složilo sa činjenicom da ako se posmatra **slika 4.63**, vidi se da kompoziti pri pH ≈ 2 i 4 na brzinama od 30 mV s<sup>-1</sup> imaju nešto lošiji strujni odgovor u odnosu na kompozite sintetisane pri pH ≈ 5 i 6. Međutim, sa iste slike se vidi da kompozit sa najvećim udjelom pirofosfata (NFPP\_L<sub>0.015</sub>SC\_2) ima najbolji strujni odgovor na najvećoj brzini polarizacije od 400 mV s<sup>-1</sup>. Naime, to se sada može povezati sa ranije navedenim i uporednim ponašanjem kompozita sintetisanih sa pH ≈ 3 i 7 gdje je uočeno da kompozit sa nižim pH, tačnije u prisustvu pirofosfata ima bolje zadržavanje kapaciteta na većim brzinama polarizacije u odnosu na kompozit koji nema pirofosfata u svom sastavu. Preciznije, pri manjim brzinama polarizacije od 1 do 30 mV s<sup>-1</sup>, pad

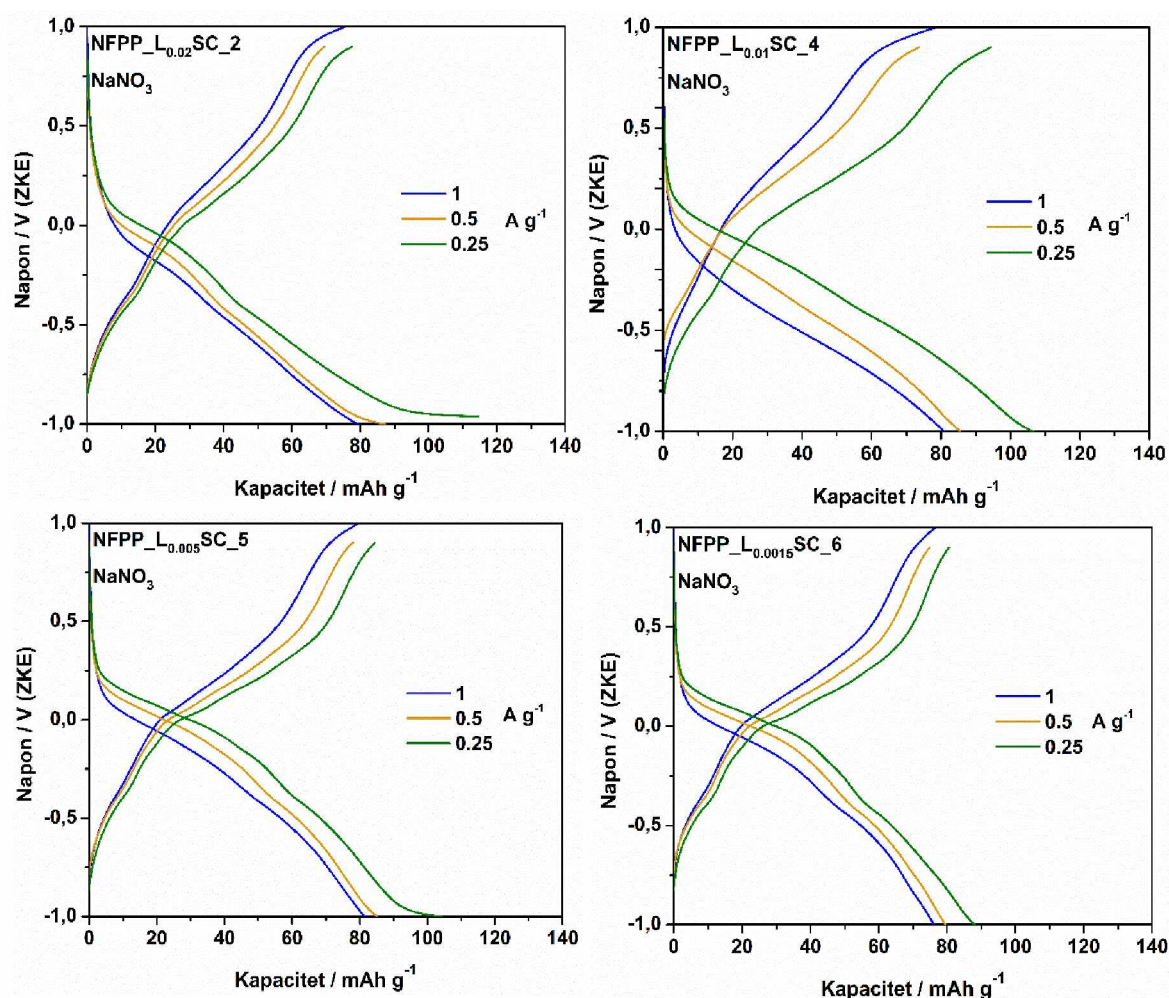
kapaciteta je nešto manje izražen za materijale sa većim udjelom miješanih fosfata-pirofosfata usled bolje difuzije jona  $\text{Na}^+$  kroz 3D mrežu NFPP faze, odnosno što je brzina polarizacije manja više je vremena da joni prodru kroz 3 D kanale mješovite faze, što dalje obećava veću količinu akumuliranih jona. Sa druge strane, pri većim brzinama polarizacije od 30 do 400  $\text{mV s}^{-1}$ , transport elektrona postaje problem i primjećuje se manji pad kapaciteta za uzorke sa većim udjelom individualnih pirofosfata. To se jasnije može vidjeti sa **slike 4.64.** gdje su prikazane zavisnosti specifičnih kapaciteta od brzina polarizacije za kompozite sintetisane pri  $\text{pH} \approx 2, 4, 5$  i 6. Naime, ovdje se jasno vidi da je nagib koji predstavlja pad kapaciteta sa promjenom brzina polarizacije od 30 do 400  $\text{mV s}^{-1}$  najmanji za uzorak sa najvećim udjelom individualnih pirofosfata i da iznosi oko 63 %, dok je za uzorke sa  $\text{pH} \approx 4, 5$  i 6, taj iznos 65, 71 i 72 %, redom. Sa druge strane, pri nižim brzinama polarizacije primjećen je veći pad upravo za kompozite sa većim udjelom individualnih pirofosfata i to oko 55 % za  $\text{pH} \approx 2$  i 4, a oko 45 % za kompozite sa  $\text{pH} \approx 5$  i 6.

#### **4.6.6b Hronopotenciometrija NFPP\_L0.02SC\_2, NFPP\_L0.01SC\_4, NFPP\_L0.005SC\_5 i NFPP\_L0.0015SC\_6**

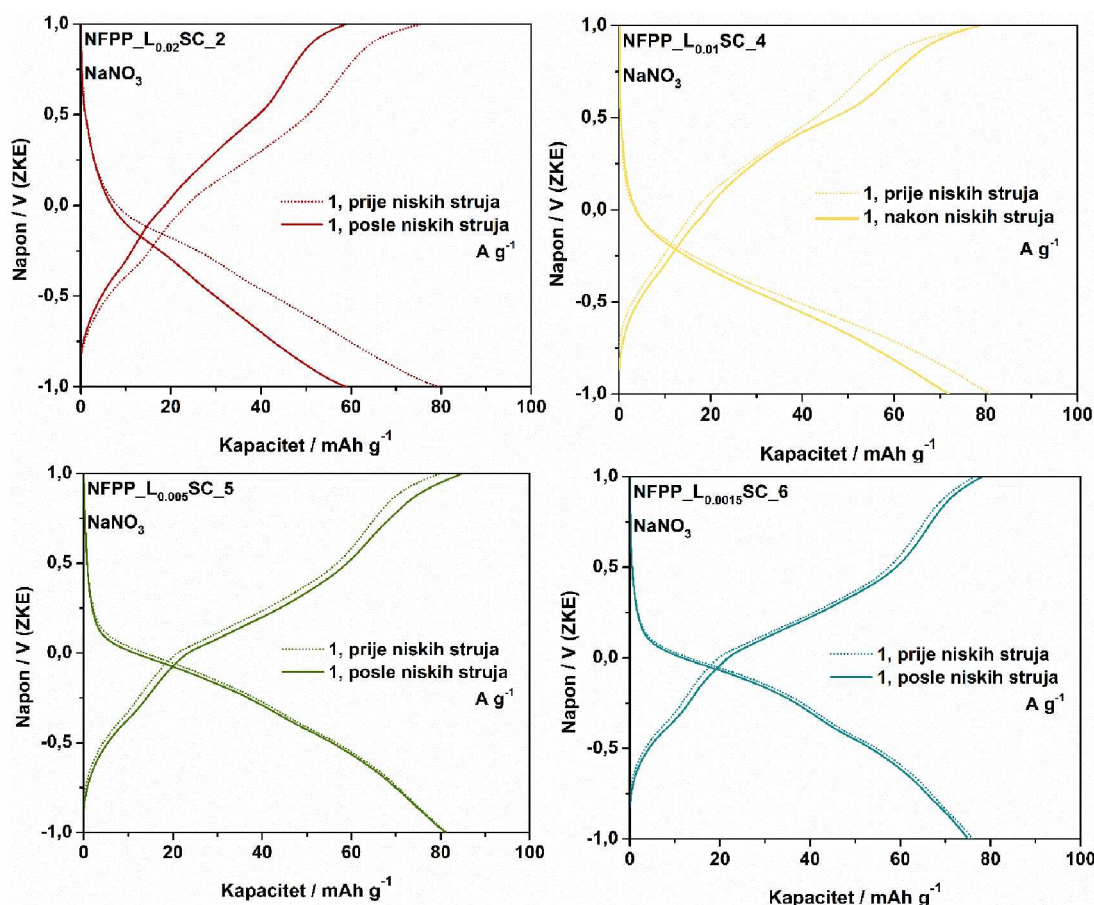
Metodom hronopotenciometrije su takođe ispitane elektrohemijske performanse svih sintetisanih kompozita. Kako su gore već prikazani rezultati dobijeni za kompozite sintetisane pri  $\text{pH} \approx 3$  i 5, kao glavne predstavnike kompozita sa i bez prisustva individualnih pirofosfata, u ovom dijelu teksta su prikazane samo hronopotenciometrijske krive onih kompozita dobijenih pri ostalim  $\text{pH}$  (2, 4, 5 i 6). Tako su prvo na **slici 4.65.** prikazane hronopotenciometrijske krive pri gustini struje od 1  $\text{A g}^{-1}$  i nižim od nje i to 0.5 i 0.25  $\text{A g}^{-1}$ . Na prvi pogled može se uočiti da su vrijednosti specifičnih kapaciteta pri ovim gustinama struje dosta slične, posebno za 1 i 0.5  $\text{A g}^{-1}$ , gdje se kreću od 75 do 85  $\text{mAh g}^{-1}$ . Naime, sa jedne strane ovi kompoziti imaju različit fazni sastav, ali ipak ne drastično, već se odnos faza mijenja kroz nekoliko težinska procenta, redom. Sa tim u vezi očekivano je da i razlike u vrijednostima kapaciteta ne budu drastične, već da imaju neke približne vrijednosti. Sa druge strane,



iako su krive prikazane po masi aktivnih materijala (bez ugljenika), sam različit sadržaj ugljenika u ovim kompozitima je u određenoj mjeri uticao i na morfologiju čestica, što dalje može ukazati na ove manje razlike u vrijednostima kapaciteta. Malo veća razlika u vrijednostima kapaciteta je primjećena za nižu gustinu struje od  $0.25 \text{ A g}^{-1}$ . To je sasvim očekivano shodno tome da tada fazni sastav može da ima najviše udjela jer joni  $\text{Na}^+$  imaju najviše vremena da putuju kroz strukturu obje faze i time je veća razlika u vrijednosti kapaciteta.



**Slika 4.65.** Hronopotenciometrijske krive NFPP\_L<sub>0.02</sub>SC<sub>2</sub>, NFPP\_L<sub>0.01</sub>SC<sub>4</sub>, NFPP\_L<sub>0.005</sub>SC<sub>5</sub> i NFPP\_L<sub>0.0015</sub>SC<sub>6</sub> u vodenom rastvoru  $\text{NaNO}_3$  pri gustinama struje od 0.25 do  $1 \text{ A g}^{-1}$ .

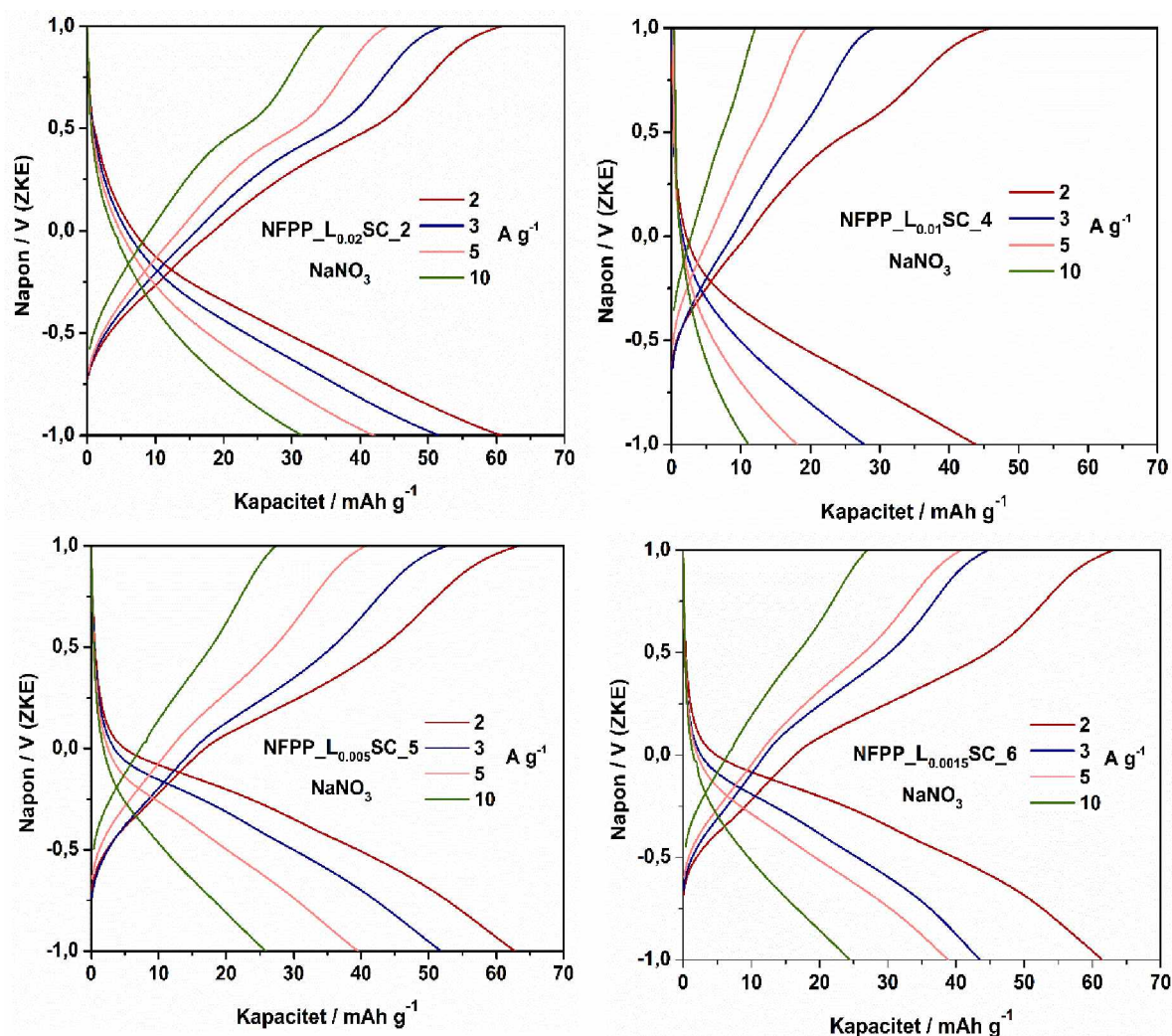


**Slika 4.66.** Hronopotenciometrijske krive NFPP\_L0.02SC\_2, NFPP\_L0.01SC\_4, NFPP\_L0.005SC\_5 i NFPP\_L0.0015SC\_6 u vodenom rastvoru NaNO<sub>3</sub> prije i posle nižih gustina struje od 1 A g<sup>-1</sup>.

Nakon primjenjenih gore navedenih gustina struje, isti kompoziti su dalje snimani na većim gustinama struje, ali je prethodno ponovno primjenjenja gustina struje od 1 A g<sup>-1</sup>. Hronopotenciometrijske krive dobijene pri gustini struje od 1 A g<sup>-1</sup>, prije i posle nižih gustina struje prikazane su na **slici 4.66.** za sva četiri kompozita. U ovom slučaju se mnogo više može uočiti uticaj faznog sastava. To se odnosi na bolje ponavljanje hronopotenciometrijske krive za uzorke sa većim pH (5 i 6), odnosno uzorke sa većim udjelom miješanih fosfata-pirofosfata, u odnosu na uzorke sa manjim pH (2 i 3), tj. sa znatno većim udjelom individualnih pirofosfata, dok se uzorak sa pH ≈ 4 nalazi negdje između navedenih. To se slaže sa mnogo boljim zadržavanjem kapaciteta nakon nižih gustina struje za čiste miješane fosfate-pirofosfate u odsustvu

individualnih pirofosfata, za gore upoređene uzorke sa istim sadržajem limunske kiseline ali različitim pH (3 i 7).

Dalje su na **slici 4.67**. prikazane hronopotenciometrijske krive za 4 navedena uzorka sa pH  $\approx$  2, 4, 5 i 6, pri većim gustinama struje od 1 A g<sup>-1</sup> i to 2, 3, 5 i 10 A g<sup>-1</sup>. Na prvi pogled se može vidjeti da uzorak sa pH  $\approx$  2 ima najmanji pad kapaciteta sa porastom gustina struje, dok je najlošije ponašanje pokazao kompozit sa pH  $\approx$  4. Kompoziti sa pH  $\approx$  5 i 6 imaju veoma slično ponašanje sa promjenom gustina struje, što je i očekivano shodno veoma sličnom faznom sastavu. Ako se malo bolje pogledaju hronopotenciometrijske krive, vidi se da kompoziti sa pH  $\approx$  5 i 6, imaju nešto veće vrijednosti kapaciteta pri gustini struje od 2 A g<sup>-1</sup>, čemu sigurno doprinosi veći udio miješane faze. Ipak, iz navedenog, teško je uočiti neki trend uticaja faznog sastava na elektrohemijsko ponašanje pri promjeni gustina struje od 1 do 10 A g<sup>-1</sup>, za kompozite koji sadrže obje faze. Naime, upoređivanje kompozita sa istim sadržajem limunske kiseline (0.015 mol) sa i bez prisustva pirofosfata, pokazano je kako kompozit u odsustvu pirofosfata (pH  $\approx$  7) ima mnogo bolje zadržavanje kapaciteta pri većim gustinama struje od 1 A g<sup>-1</sup>, u odnosu na kompozit sa obje faze (pH  $\approx$  3). Iz stoga bi se moglo očekivati da uzorak sa pH  $\approx$  2 (koji ima najveći udio pirofosfata od 77 % u odnosu na miješanu fazu od 23 %) ima i najlošije ponašanje sa porastom gustina struje. Ipak, to se ne može uzeti kao trend uticaja faznog sastava kada govorimo o kompozitima koji imaju obje faze u svom sastavu, a pripremljeni su polazeći od različitog sadržaja limunske kiseline, što je dalje uslovilo i različit sadržaj ugljenika, a to dalje i uticaj na morfologiju sintetisanih kompozita. Stoga, sigurno je da se tako male razlike u faznom sastavu ne mogu istaknuti kroz elektrohemijsko ponašanje pri ovako većim gustinama struje, koliko mogu pokazati razliku kada su u pitanju strukturne karakteristike (što je pokazao XRD i FTIR). Ono što se može uzeti kao zajedničko za sve kompozite sa pH od  $\approx$  2 do 6, uključujući i onaj sintetisan na pH  $\approx$  3, jeste da ovako dobijeni materijali sa ovim faznim sastavima pokazuju potencijal da se i dalje usavršavaju i koriste kao katodni materijali u natrijum-jonskim baterijama.



**Slika 4.67.** Hronopotenciometrijske krive NFPP\_L0.02SC\_2, NFPP\_L0.01SC\_4, NFPP\_L0.005SC\_5 i NFPP\_L0.0015SC\_6 u vodenom rastvoru  $\text{NaNO}_3$  pri gustinama struje od 2 do  $10 \text{ A g}^{-1}$ .

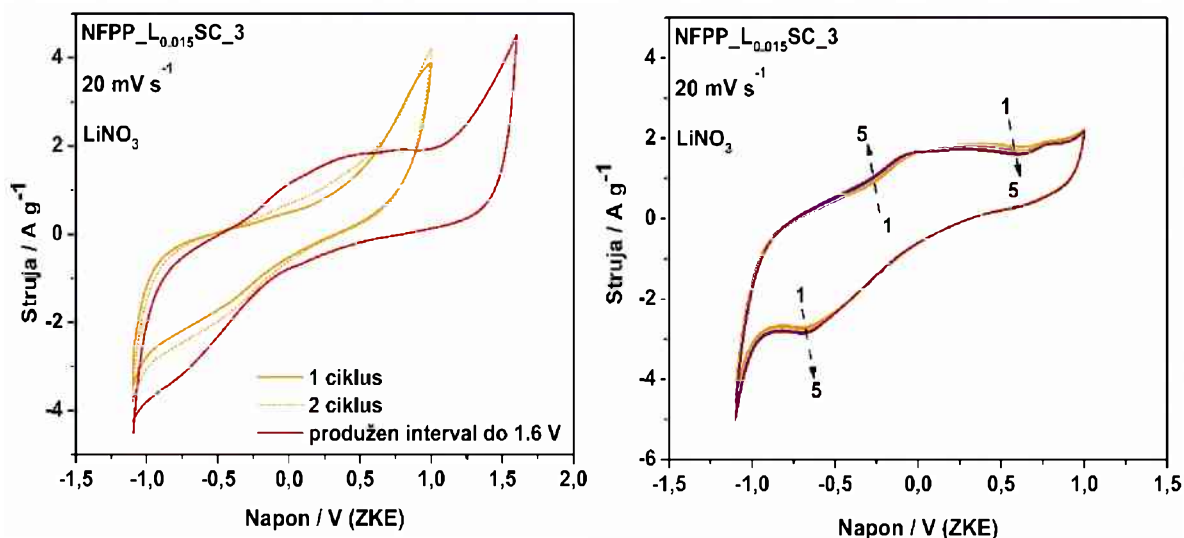
#### 4.6.7. Elektrohemijsko ponašanje NFPP\_L0.015SC\_3 kompozita u $\text{LiNO}_3$

Ispitivanje sintetisanih materijala u smislu njihove primjene u litijum-jonskim baterijama je vršeno samo za odabrane materijale i to one sintetisane pri  $\text{pH} \approx 3$  i 7. Isti su odabrani kako bi se uporedilo njihovo ponašanje u ovom elektrolitu i u elektrolitu na bazi natrijuma. Za ispitivanje njihove redoks aktivnosti korišćene su takođe metode ciklične voltametrije i hronopotenciometrije a mjerenja su vršena u 6 M vodenom rastovu  $\text{LiNO}_3$  pri sobnoj temperaturi.



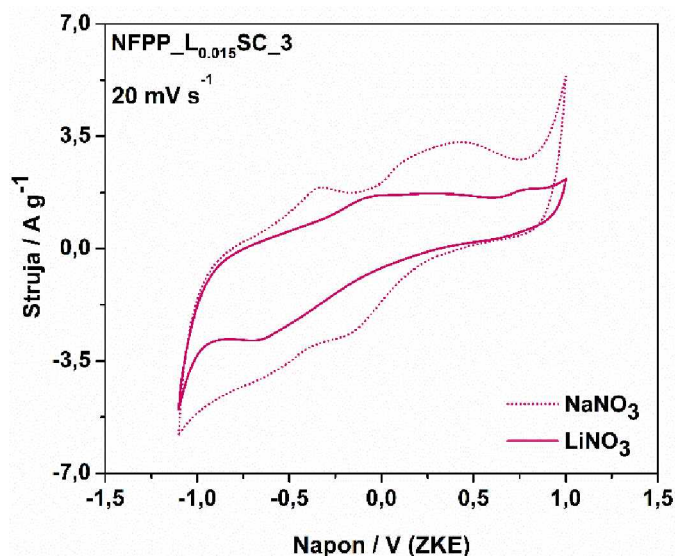
#### 4.6.7a Ciklična voltametrija

NFPP\_L<sub>0.015</sub>SC\_3 kompozit je prvo sniman na 20 mV s<sup>-1</sup> u intervalu potencijala od -1.1 do 1 V u odnosu na ZKE, nakon čega je interval produžen do 1.6 V u odnosu na ZKE, kada je uočena njegova redoks aktivnost (**Slika 4.68lijevo**). Pretpostavlja se da je pri snimanju do 1.6 V došlo do određenih strukturnih promjena koje su dalje uslovile mogućnost elektrohemijske zamjene jona Na (iz strukture materijala) sa jonima Li iz elektrolita. Ponovnim snimanjem na 20 mV s<sup>-1</sup>, dobijen je stabilan ciklični voltamogram nakon pet ciklusa (**Slika 4.68desno**). Sa cikličnog voltamograma pri 20 mV s<sup>-1</sup> nakon 5 ciklusa mogu da se uoče dva anodna pika na oko 0 i 0.8 V uz još jedan razvučeni pik između navedenih na oko 0.3 V. Sa druge strane, vidljiv je samo jedan razvučeni katodni pik na oko -0.6 V u odnosu na ZKE. Navedeni pikovi odmah ukazuju na zamjenu određenog dijela jona Na<sup>+</sup> sa Li<sup>+</sup> jonima. Kako NFPP\_L<sub>0.015</sub>SC\_3 kompozit sadrži obje faze, teško je odmah uočiti koji joni Na su zamijenjeni jonima Li i da li je to doprinos obje faze, što će u daljem tekstu možda biti jasnije kada se prikaže ponašanje NFPP\_L<sub>0.015</sub>SC\_7 kompozita u LiNO<sub>3</sub>, usled odsustva individualnih pirofosfata. Za sada je moguće samo ukazati na promjene u redoks procesima koje su uočene i posmatrati ih kao uticaj zamjene jona Na sa Li jonima kod obje faze prisutne u uzorku.



**Slika 4.68.** Ciklični voltamogrami NFPP\_L<sub>0.015</sub>SC\_3 u vodenom rastvoru LiNO<sub>3</sub> pri brzini polarizacije od 20 mV s<sup>-1</sup>.

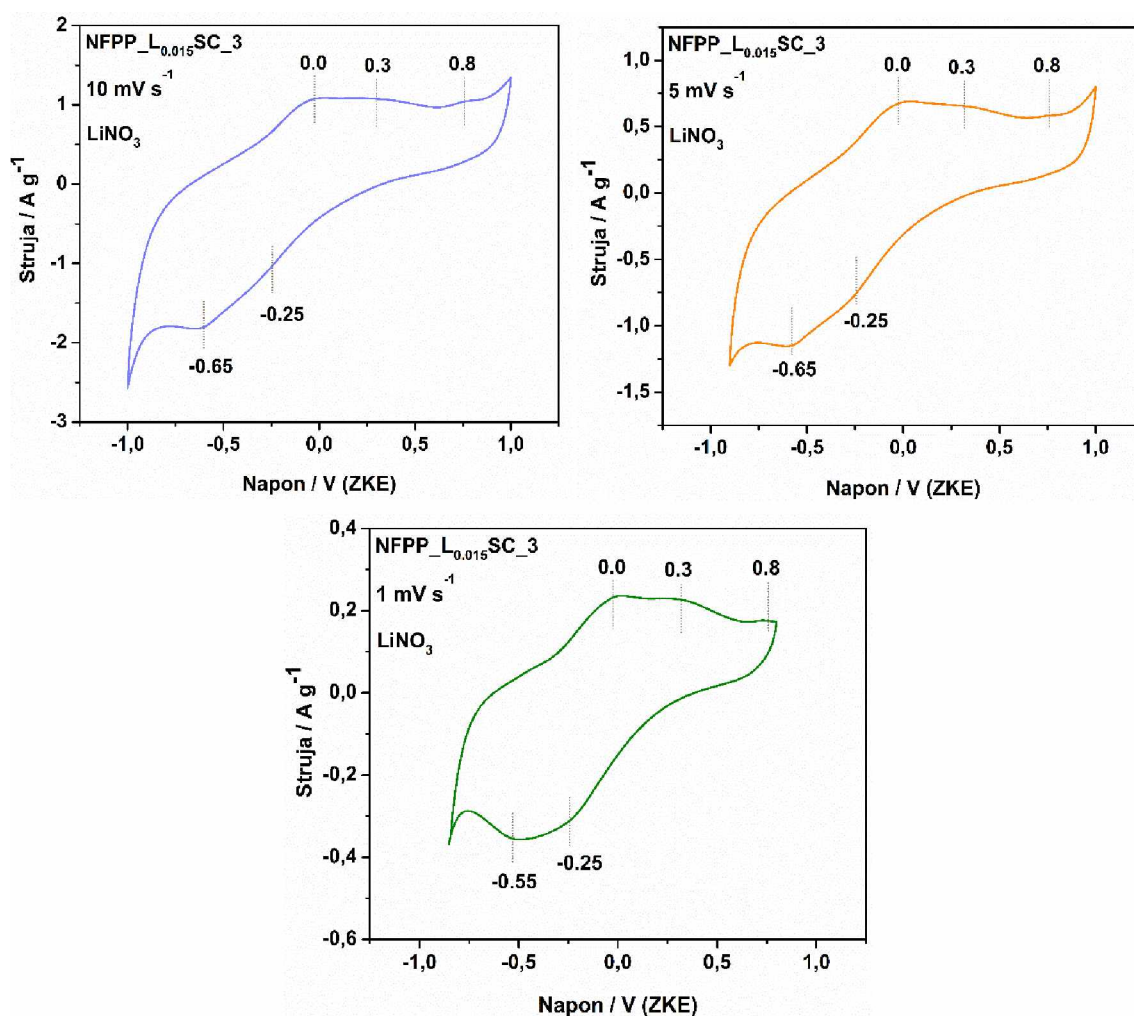
Da bi se bolje stekao uvid u promjene posebno su na **slici 4.69.** prikazani uporedni ciklični voltamogrami ovog materijala u Na- i Li-nitratu pri istoj brzini polarizacije od  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .



**Slika 4.69.** Ciklični voltamogrami NFPP\_L0.015SC\_3 u vodenom rastvoru  $\text{NaNO}_3$  i  $\text{LiNO}_3$  pri brzini polarizacije od  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .

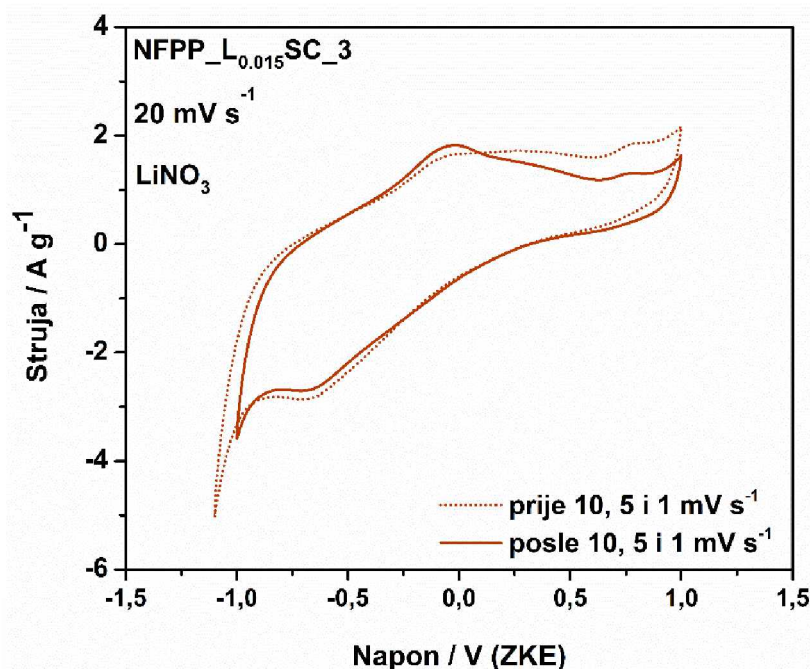
Sa slike se vidi da je došlo do nestajanja anodnog pika na oko  $-0.39 \text{ V}$  u odnosu na ZKE, uz nastajanje dva nova anodna pika na oko  $0$  i  $0.8 \text{ V}$  u odnosu na ZKE, dok se široki pik na oko  $0.3 \text{ V}$  u odnosu na ZKE zadržava, samo je veoma slabo izražen. Samim nestajem pika na oko  $-0.39 \text{ V}$  u odnosu na ZKE može se očekivati da je došlo da zamjene jona Na sa Li jonima u strukturi  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  faze, shodno tome da je ovaj pik označen kao karakterističan za ovu fazu. Kao prilog navedenom ide i pojava pika na oko  $0.8 \text{ V}$  u odnosu na ZKE (što odgovara oko  $4 \text{ V}$  u odnosu na  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ), koji se javlja u literaturi za  $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  fazu [177,197,198]. Pored pika na oko  $4 \text{ V}$  u odnosu na  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , kao karakterističan pik ove faze jeste i pik na oko  $3.5 \text{ V}$  u odnosu na  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , što bi odgovarala razvučenom piku na oko  $0.3 \text{ V}$  u odnosu na ZKE [197,198]. Stoga, pretpostavlja se da se anodni pik na oko  $0 \text{ V}$  u odnosu na ZKE javlja kao redoks aktivnost samo miješanih fosfata-pirofosfata, dok razvučeni pik na oko  $0.3 \text{ V}$  u odnosu na ZKE može da bude posljedica i redoks aktivnosti miješane faze. Što se tiče redoks aktivnosti tokom katodnog mjerenja, za  $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  fazu, karakteristično je javljanje pika na oko  $3.3 \text{ V}$  u

odnosu na  $\text{Li}^+/\text{Li}$  (0 V u odnosu na ZKE), i oko 3.0 V i 2.6 V u odnosu na  $\text{Li}^+/\text{Li}$  za NFPP fazu pri snimanju u  $\text{LiNO}_3$ . Stoga, pik na oko -0.6 V u odnosu na ZKE (2.6 V u odnosu na  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) za NFPP\_0.015SC\_3 kompozit u  $\text{LiNO}_3$ , više ukazuje na redoks aktivnost NFPP faze u ovom elektrolitu. Ipak, nađeno je u literaturi da jedan  $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/\text{C}$  kompozit pri snimanju takođe u 6 M  $\text{LiNO}_3$  ima vidljiv katodni pik na oko -0.6 V u odnosu na ZKE, ali pored karakterističnog i jasno izraženog pika na oko 0.3 V u odnosu na ZKE [36]. Odsustvo jasnije izraženog pika na oko 0 i 0.3 V u odnosu na ZKE, što bi odgovaralo miješanoj fazi i pirofosfatima redom, moguće je usled lošije kinetike samog kompozita.



**Slika 4.70.** Ciklični voltamogrami NFPP\_0.015SC\_3 u 6 M vodenom rastvoru  $\text{LiNO}_3$  pri brzini polarizacije od 10, 5 i 1  $\text{mV s}^{-1}$ .

Jedino, ako se pogleda **slika 4.70**, moguće je uočiti veoma blago definisanje pika na oko -0.2 V u odnosu na ZKE, i to tek pri brzini polarizacije od 5  $\text{mV s}^{-1}$ . Iako kapacitivna struja nastaje zajedno sa redoks procesima, oblik ciklovoltamograma pri snimanju u  $\text{LiNO}_3$  u odnosu na isti dobijen pri snimanju u  $\text{NaNO}_3$  nije značajno bolje definisan pri nižim brzinama polarizacije od 20  $\text{mV s}^{-1}$ .



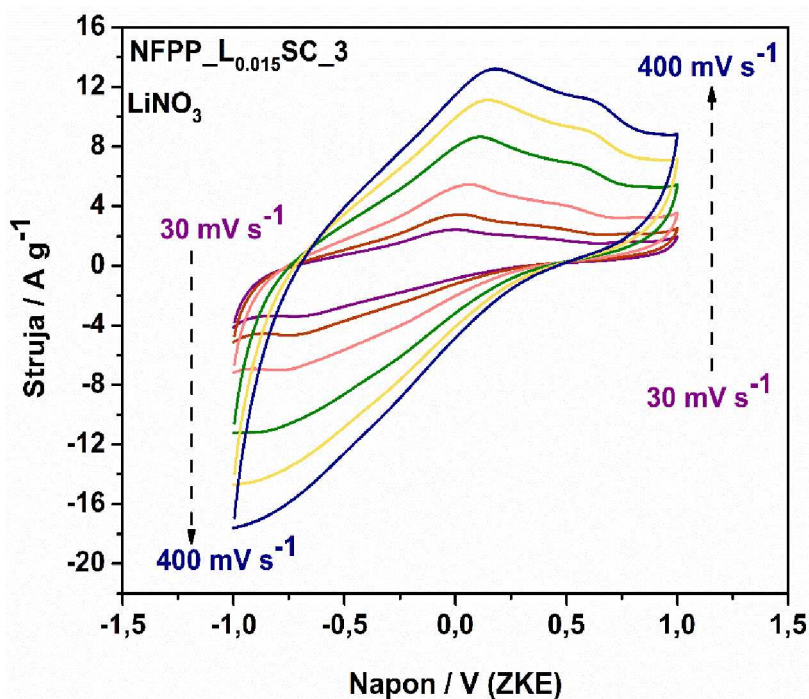
**Slika 4.71.** Ciklični voltamogrami NFPP\_L0.015SC\_3 u vodenom rastvoru  $\text{LiNO}_3$  pri brzini polarizacije od 20  $\text{mV s}^{-1}$  prije i posle nižih brzina polarizacije (1 - 10  $\text{mV s}^{-1}$ ).

Nakon što su primjenjene niže brzine polarizacije od 20  $\text{mV s}^{-1}$ , isti kompozit je ponovo ispitan pri brzini polarizacije na 20  $\text{mV s}^{-1}$  i upoređen sa stabilizovanim ciklusom pri istoj brzini polarizacije (**Slika 4.71**). Niže brzine nisu narušile redoks aktivnost kompozita, samo je došlo do boljeg definisanja pika na oko 0 V u odnosu na ZKE, kao i pika na oko 0.8 V u odnosu na ZKE, što je sigurno posljedica bolje zamjene jona Na sa jonima Li kod obje strukture redom, shodno dužem vremenu putanje jona pri nižim brzinama polarizacije.

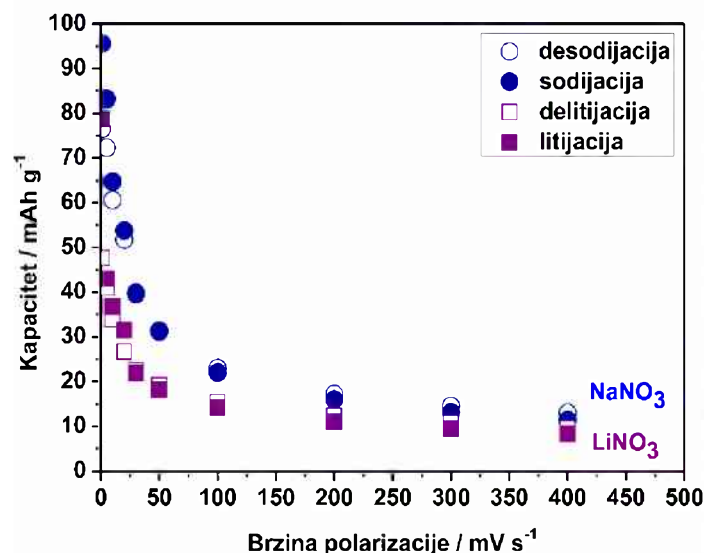
Kako je NFPP\_L0.015SC\_3 kompozit u  $\text{NaNO}_3$  sniman i pri većim brzinama polarizacije, isto je primjenjeno i pri snimanju u  $\text{LiNO}_3$ . Dobijeni ciklični voltamogrami su prikazani na **slici 4.72**. Odmah se sa slike može vidjeti da se oblik i izgled cikličnog



voltamograma dobro zadržava i pri ovako visokim brzinama poalrizacije, što je slično prikazano i pri snimanju u  $\text{NaNO}_3$ . Ipak, i u ovom slučaju dolazi do pada vrijednosti kapaciteta sa porastom brzina polarizacije. Vrijednosti specifičnih kapaciteta pri svim primjenjenjim brzinama su prikazane na **slici 4.73**. Uz to su na istoj slici ponovo prikazane vrijednosti specifičnih kapaciteta dobijene pri snimanju u  $\text{NaNO}_3$ , kako bi se sa jedne slike lakše uočila razlika između ova dva elektrolita. Ono što je sa iste slike odmah jasno uočljivo jeste da su manje vrijednosti kapaciteta dobijene pri snimanju u  $\text{LiNO}_3$ , i to posebno izraženo na brzinama poalrizacije manjim od  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . Kako brzine rastu, razlika u vrijednosti specifičnih kapaciteta dobijenih na osnovu integracije prikazanih cikličnih voltamograma, postepeno opada i najmanja je pri najvećoj brzini polarizacije od  $400 \text{ mV s}^{-1}$ . Posmatrajući samo specifične kapacitete u  $\text{LiNO}_3$ , može se reći da ima dosta bolje zadržavanje kapaciteta sa promjenom brzina poalrizacije u odnosu na isti kompozit pri snimanju u  $\text{NaNO}_3$ .

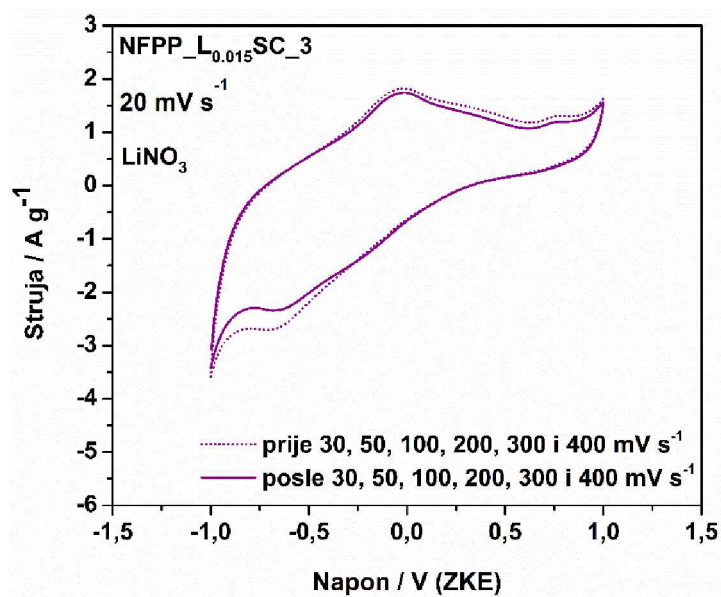


**Slika 4.72.** Ciklični voltamogrami NFPP\_L0.015SC\_3 u vodenom rastvoru  $\text{LiNO}_3$  pri brzini polarizacije od 30 do  $400 \text{ mV s}^{-1}$ .



**Slika 4.73.** Uporedni specifični kapaciteti NFPP\_L0.015SC\_3 u zavisnosti od brzine polarizacije od 1 do 400  $\text{mV s}^{-1}$  u oba elektrolita.

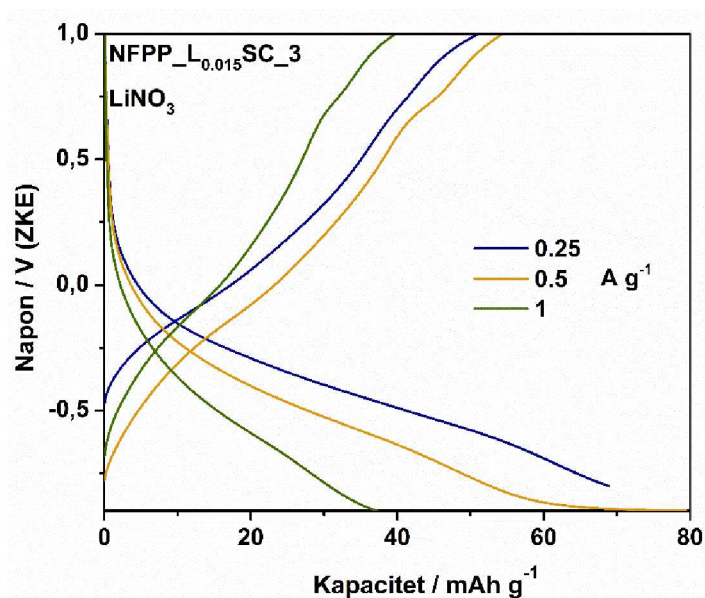
Iako je primjećen pad vrijednosti specifičnog kapaciteta, dobra osobina NFPP\_L0.015SC\_3 materijala jeste i dobro zadržavanje oblika cikličnog voltamograma nakon primjene ovako visokih brzina poalrizacije, što pokazuje ciklični voltamogram na 20  $\text{mV s}^{-1}$  nakon visokih brzinama poalrizacije (**Slika 4.74**).



**Slika 4.74.** Ciklični voltamogrami NFPP\_L0.015SC\_3 u vodenom rastvoru  $\text{LiNO}_3$  pri brzini polarizacije od 20  $\text{mV s}^{-1}$  prije i posle većih brzina polarizacije (30 - 400  $\text{mV s}^{-1}$ ).

#### 4.6.7b Hronopotenciometrija

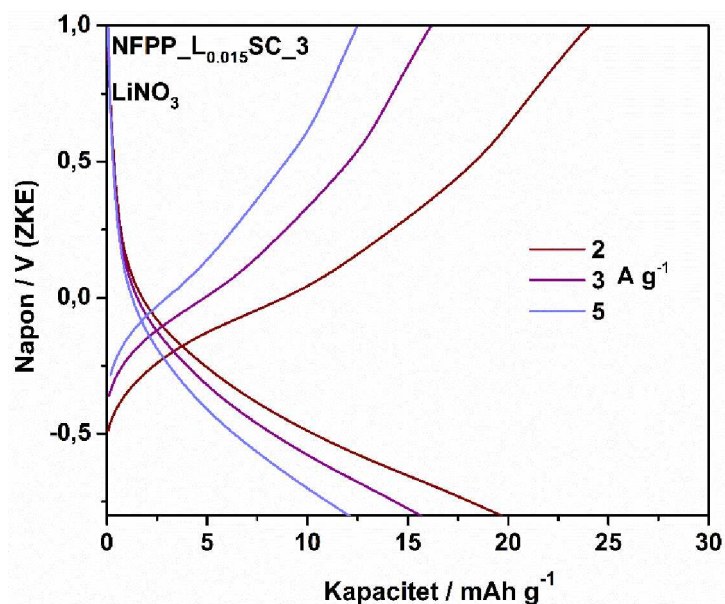
NFPP\_L<sub>0.015</sub>SC<sub>3</sub> je metodom hronopotenciometrije ispitano kako bi se stekao uvid u njegovo elektrohemijsko ponašanje pri različitim gustinama struje i u vodenom rastvoru LiNO<sub>3</sub>. Na **slici 4.75.** prvo su prikazane hronopotenciometrijske krive pri gustinama struje od 0.25, 0.5 i 1 A g<sup>-1</sup>. Prvo što se vidi sa slike jeste da je zadržavanje kapaciteta loše i da je uočen značajan pad njegovih vrijednosti kada gustina struje poraste sa 0.25 na 1 A g<sup>-1</sup>. Pored toga, upoređujući vrijednosti specifičnih kapaciteta u NaNO<sub>3</sub> i LiNO<sub>3</sub>, vidimo da su u ovom slučaju one dosta manje, kao na primjer 69 mAh g<sup>-1</sup> u LiNO<sub>3</sub> u odnosu na 111 mAh g<sup>-1</sup> u NaNO<sub>3</sub> pri gustini struje od 0.25 A g<sup>-1</sup>. To bi se složilo sa cikličnom voltametrijom, gdje su kapaciteti izračunati integracijom dobijenih cikličnih voltamograma, takođe manji u LiNO<sub>3</sub> nego u NaNO<sub>3</sub>, posebno pri manjim gustinama struje.



**Slika 4.75.** Hronopotenciometrijske krive NFPP\_L<sub>0.015</sub>SC<sub>3</sub> materijala u vodenom rastvoru LiNO<sub>3</sub> pri gustinama struje od 0.25 do 1 A g<sup>-1</sup>.

Dalje su na **slici, 4.76.** prikazane hronopotenciometrijske krive za isti materijal u LiNO<sub>3</sub> pri većim gustinama struje od 1 A g<sup>-1</sup>. Pad kapaciteta je nastavljen i pri ovim gustinama struje, a njegove vrijednosti iznose oko 18, 16 i 12 mAh g<sup>-1</sup> pri gustinama struje od 2, 3 i 5 A g<sup>-1</sup>, redom. Pri istim gustinama struje su postignute veće

vrijednosti kapaciteta u vodenom rastvoru  $\text{NaNO}_3$  i to 45, 34 i 23  $\text{mAh g}^{-1}$ , redom. Vidi se da je razlika u vrijednosti kapaciteta ipak niža pri većim gustinama struje, što bi se složilo sa podacima dobijenim metodom ciklične voltametrije.



**Slika 4.76.** Hronopotenciometrijske krive NFPP\_L0.015SC\_3 materijala u vodenom rastvoru  $\text{LiNO}_3$  pri gustinama struje od 2 do 5  $\text{A g}^{-1}$ .

Shodno tome da je metodom ciklične voltametrije uočena redoks aktivnost obje faze u kompozitu i u ovom slučaju je teško dobijene rezultate upoređivati sa onim postignutim i do sada prikazanim u literaturi, jer je ovdje doprinos kapaciteta i od individualnih pirofosfata ali i od miješanih fosfata-pirofosfata. Ipak, treba napomenuti da su ove vrijednosti kapaciteta dosta slične pojedinim dobijenim u literaturi, gdje je  $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  faza postigla oko 60  $\text{mAh g}^{-1}$  pri 1 C što je manje od 69  $\text{mAh g}^{-1}$  postignutih od strane NFPP\_L0.015SC\_3 materijala pri gustini struje od 0.25  $\text{A g}^{-1}$ , što odgovara brzini većoj od 1 C i to  $\approx 2$  C (ako se uzme da je 1 C za  $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  110  $\text{mA g}^{-1}$ ), dok je kompozit sa ugljenikom postigao oko 79  $\text{mAh g}^{-1}$  pri istoj brzini [199]. Teorijska vrijednost kapaciteta  $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  faze je postignuta tek pri veoma nižim gustinama struje od oko 0.003 i 0.005  $\text{A g}^{-1}$  (0.025 [198] i 0.05 C [199]) od strane  $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  kompozita sa ugljenikom, što je za oko 85 i 45 puta manja gustina struje u odnosu na najmanju primjenjenu za snimanje NFPP\_L0.015SC\_3 u  $\text{LiNO}_3$ . Ako se posmatra kapacitet koji je

postignut pri najvećoj gustini struje od  $5 \text{ A g}^{-1}$  ( $45 \text{ C}$ ,  $1 \text{ C} = 110 \text{ mA g}^{-1}$ ), njegova vrijednost je zadovoljavajuća ako se uvidi da je  $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  postigao svega oko  $20 \text{ mAh g}^{-1}$  na mnogo manjoj brzini od  $8 \text{ C}$ , a njegov kompozit sa ugljenikom oko  $44 \text{ mAh g}^{-1}$  pri istoj brzini [199]. Dakle, kroz literaturu je primjećeno da ovaj materijal ipak ima niže vrijednosti kapaciteta pri većim brzinama punjenja/pražnjenja kao i da njegovo zadržavanje sa porastom istih nije na zadovoljavajućem nivou. Posebno, treba imati u vidu da su literaturni podaci navedeni u tekstu dobijeni pri snimanju u nevodenim, organskim elektrolitima.

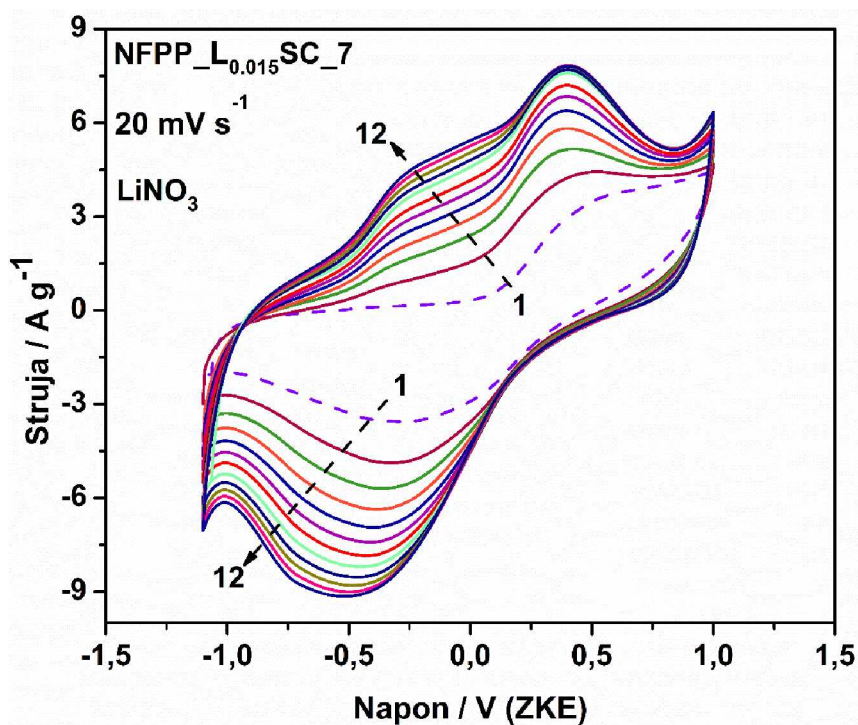
#### **4.6.8. Elektrohemijsko ponašanje NFPP\_L0.015SC\_7 kompozita u $\text{LiNO}_3$**

NFPP\_L0.015SC\_7 kompozit je elektrohemijski ispitan kako bi se utvrdila njegova redoks aktivnost u vodenom rastvoru  $\text{LiNO}_3$ . Od ranije je poznato da litijumska forma NFPP faze nije dobijena direktnom sintezom, već da su autori istu dobijali jedino hemijskom ili elektrohemijskom izmjenom jona Na sa Li jonima, što je detaljnije opisano u uvodnom dijelu. Naime, na sličan način i ovdje je NFPP\_L0.015SC\_7 kompozit elektrohemijski ispitan u vodenom rastvoru  $\text{LiNO}_3$  pod istim uslovima kao pri snimanju u vodenom rastvoru  $\text{NaNO}_3$ , u smislu primjene istih metoda za njegovo ispitivanje.

##### **4.6.8a Ciklična voltametrija**

NFPP\_L0.015SC\_7 kompozit je metodom ciklične voltametrije ispitan kako bi se stekao uvid u njegovu redoks aktivnost, a zatim je isti ispitan sa stanovišta promjene brzina polarizacije i njegove stabilnosti pri povećanju istih kao i pri cikliranju određenim brojem ciklusa na jednoj istoj brzini polarizacije. Prvo, materijal je sniman na  $20 \text{ mV s}^{-1}$ , u opsegu intervala potencijala od  $-1.1$  do  $1.0 \text{ V}$  u odnosu na ZKE ( $\approx 2.2$  do  $4.3$  u odnosu na  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ). Za stabilizaciju je bilo potrebno oko 12 ciklusa, nakon čega je dobijen stabilan ciklični voltamogram NFPP\_L0.015SC\_7 kompozita u vodenom rastvoru  $\text{LiNO}_3$ . Isti je prikazan po masi samo aktivnog materijala (bez ugljenika) (**Slika 4.77**). Prvi ciklus koji je prikazan na **slici 4.77**, isprekidanom linijom je dobijen snimanjem od negativnog ka pozitivnom elektrodnom potencijalu gdje se mogu uočiti dva razvučena

pika od čega anodni na oko 0.5 V u odnosu na ZKE i katodni na oko -0.3 V u odnosu na ZKE. Naime, po radu Kosove i saradnika koji su NFPP takođe ciklirali direktno u elektrolitu koji sadrži samo jone  $\text{Li}^+$ , navedeno je da je primjećeno isto ponašanje kao pri cikliranju u elektrolitu na bazi Na [42,43]. Tačnije, prvi ciklus je ireverzibilan proces kod obje ćelije, što pokazuje i NFPP\_L<sub>0.015</sub>SC\_7 kompozit pri cikliranju kako u Na-, tako i u Li-nitratu. Svi ostali ciklusi su reproduktivni i pokazuju sličan oblik pikova u oba elektrolita. Kako su Kim i saradnici objasnili, ireverzibilnost prvog ciklusa potiče od strukturnih preuređenja kako bi se formirali mnogo pogodniji tuneli za migraciju jona  $\text{Na}^+$ . Posmatrajući drugi i ostale cikluse sa **slike 4.77**, mogu se uočiti dva anodna i jedan katodni pik koji su veoma razvučeni pa se može uzeti da se javljaju na potencijalima od  $\approx -0.3$  i  $0.4$  V u odnosu na ZKE (anodni) i  $-0.5$  V u odnosu na ZKE (katodni) pri brzini polarizacije od  $20 \text{ mV s}^{-1}$ . U radu Kosove i saradnika za drugi ciklus su uočena već 4 jasno definisana anodna pika (2.89, 3.2, 3.3 i 3.4 V u odnosu na  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) i dva katodna (na 2.72 i 3.2 V u odnosu na  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ).

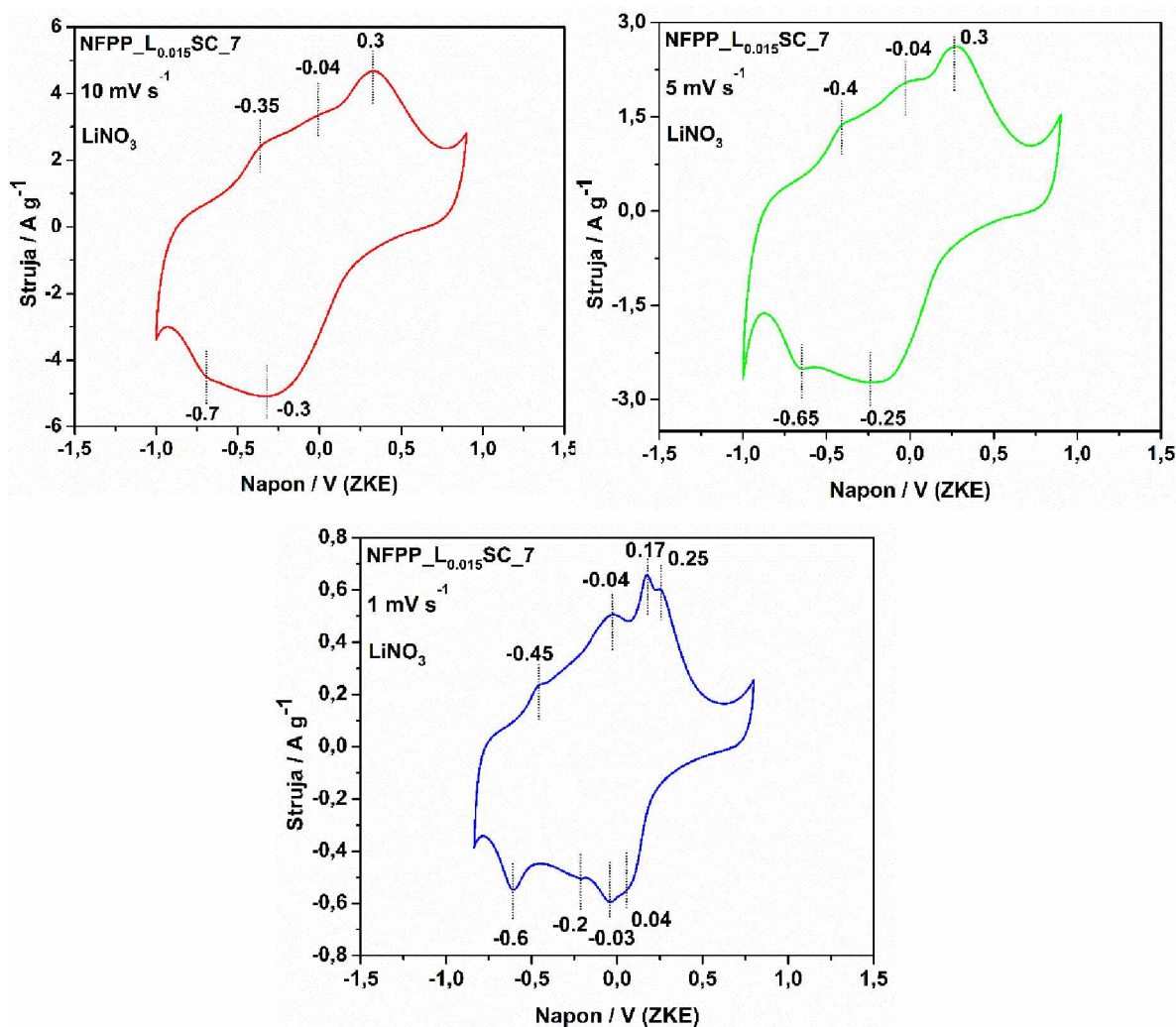


**Slika 4.77.** Prvih dvanaest ciklusa NFPP\_L<sub>0.015</sub>SC\_7 u 6 M  $\text{LiNO}_3$  pri brzini polarizacije od  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .



Kako bi se bolje uporedila redoks aktivnost NFPP materijala iz ovog rada i onog iz rada Kosove i saradnika, na **slici 4.78.** su prikazani ciklični voltamogrami NFPP<sub>L0.015SC\_7</sub> pri nižim brzinama polarizacije od 10, 5 i 1 mV s<sup>-1</sup>, redom. Sa istih se mnogo jasnije može uočiti redoks aktivnost ove faze pri snimanju u LiNO<sub>3</sub>, jer su pikovi mnogo jasniji i izraženiji, posebno pri najmanjoj brzini polarizacije od 1 mV s<sup>-1</sup>, što je primjećeno i pri snimanju u NaNO<sub>3</sub>. Ako se prvo posmatra voltamogram na 10 mV s<sup>-1</sup> već se u odnosu na 20 mV s<sup>-1</sup> naziru tri anodna pika na -0.35, -0.04 i 0.3 V, kao i dva katodna na -0.3 i -0.7 V u odnosu na ZKE. Sa smanjenjem brzine polarizacije sa 10 na 5 mV s<sup>-1</sup>, anodni pikovi ostaju na približnim potencijalima dok se katodni više pomjeraju ka pozitivnijim potencijalima i to -0.25 i -0.65 V u odnosu na ZKE. Sa daljim smanjenjem brzine polarizacije na 1 mV s<sup>-1</sup>, katodni pikovi ne samo što se pomjeraju ka još pozitivnijim potencijalima već se široki i razvučeni pik na oko -0.25 V (kod 5 mV s<sup>-1</sup>) definiše na tri pika na potencijalima od oko 0.04, -0.03 i -0.2 V, a pik na -0.65 (kod 5 mV s<sup>-1</sup>) javlja se na -0.6 V u odnosu na ZKE. Što se tiče anodnih pikova, prvi na najnegativnijem potencijalu se pomjera ka još negativnijim vrijednostima i to na oko -0.45 V u odnosu na ZKE, dok se pik na oko -0.04 V zadržava a pik na oko 0.3 V definiše se kroz dva pika i to na 0.17 i 0.25 V u odnosu na ZKE. Posmatrajući samo voltamogram na 1 mV s<sup>-1</sup>, svi navedeni anodni pikovi (-0.45, -0.04, 0.17 i 0.25 u odnosu na ZKE - što odgovara 2.8, 3.2, 3.4 i 3.5 V u odnosu na Li<sup>+</sup>/Li) se javljaju i u radu Kosove i saradnika kao redoks odgovori NFPP faze u LiNO<sub>3</sub> tokom drugog ciklusa [42]. Sa druge strane, katodni pikovi nijesu tako dobro definisani u radu Kosove i saradnika kao što je slučaj kod NFPP<sub>L0.015SC\_7</sub> materijala, ali se može reći da se katodni pikovi na 0.04, -0.03 i -0.2 V u odnosu na ZKE, odgovaraju širokom razvučenom piku na oko 3.20 V u odnosu na Li<sup>+</sup>/Li, dok pik na oko -0.65 odgovara piku na oko 2.6 V u odnosu na Li<sup>+</sup>/Li koji se javlja u radu Kosove i saradnika. Autori su u cilju što boljeg razumijevanja procesa koji se dešavaju pri snimanju NFPP faze u Li-elektrolitu, primjenom više metoda došli do zaključka da je navedena redoks aktivnost posljedica oba jona, kako Na<sup>+</sup>, tako i Li<sup>+</sup>, odnosno da oba jona učestvuju u procesima interkalacije/deinterkalacije. Peciznije, autori su naveli da se pri ovakvoj elektrohemijskoj zamjeni dobija miješani Na/Li

katodni materijal za litijum-jonske baterije. Shodno veoma sličnom redoks ponašanju i NFPP\_L<sub>0.015</sub>SC\_7 materijala može se pretpostaviti da je dio jona Na uključen u procese interkalacije/deinterkalacije zajedno sa Li-jonima.



**Slika 4.78.** Ciklični voltamogrami NFPP\_L<sub>0.015</sub>SC\_7 u 6 M u vodenom rastvoru LiNO<sub>3</sub> pri brzini polarizacije od 10, 5 i 1 mV s<sup>-1</sup>.

U cilju još boljeg razumijevanja navedenih procesa, autori su pripremili tri ćelije, od kojih je jedna imala NFPP čisti u Li-elektrolitu (kao u gore navedenom radu, samo sa 0.05 mol L<sup>-1</sup> Na<sup>+</sup> jona), druga je imala prethodno desodiran NFPP u Li elektrolitu i treća desodiran NFPP u miješanom Na/Li elektrolitu (odnos Na/Li jona 0.1/0.9 mol L<sup>-1</sup>). Uočeno je da se kod desodiranog NFPP u čistom Li-elektrolitu javljaju tri

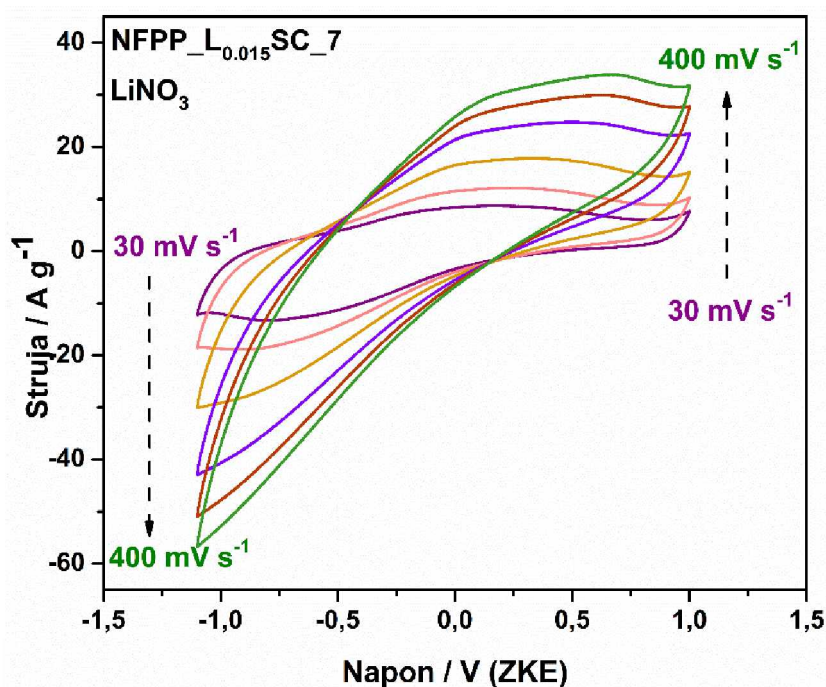


karakteristična anodna i tri katodna pika, a da se četvrti redoks par javlja kod druga dva tipa ćelija od kojih obje sadrže jone  $\text{Na}^+$  koji učestvuju u procesu interkalacije/deinterkalacije. Ako bi se to uporedilo sa voltamogramom NFPP\_L0.015SC\_7 na  $1 \text{ mV s}^{-1}$ , onda bi anodni pikovi na -0.45, 0.17 i 0.25 u odnosu na ZKE i katodni na 0.04, -0.03 i -0.65 V u odnosu na ZKE odgovarali procesima delitijacije/litijacije, dok bi redoks par na -0.03/-0.04 u odnosu na ZKE odgovarao razmjeni jona Na iz/u strukturu NFPP\_L0.015SC\_7 materijala. Dakle, ni u kom slučaju nije moguća totalna elektrohemijska zamjena Na/Li jer mjesta pogodna za interkalaciju Na nijesu potpuno pogodna za  $\text{Li}^+$  jone.

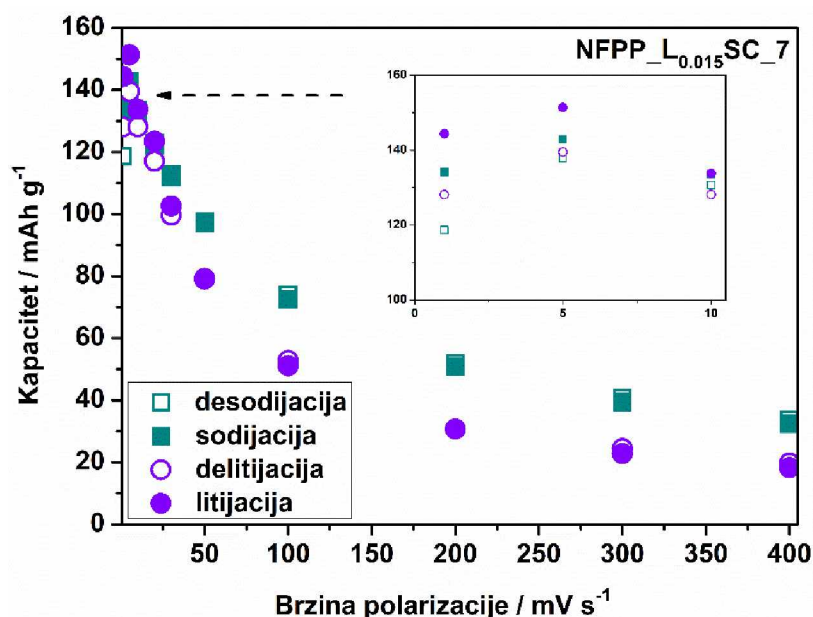
Dalje je ispitano i ponašanje NFPP\_L0.015SC\_7 kompozita u  $\text{LiNO}_3$  pri većim brzinama polarizacije od 30 do  $400 \text{ mV s}^{-1}$  (**Slika 4.79**). Specifični kapaciteti dobijeni integracijom površine cikličnih voltamograma prikazani su za sve primjenjene brzine (**Slika 4.80**). Nešto bolje zadržavanje oblika cikličnih voltamograma, uz određena izobličenja pri veoma visokim brzinama polarizacije poput  $400 \text{ mV s}^{-1}$  pokazao je isti materijal u  $\text{NaNO}_3$ , dok se sa **Slike 4.79**. vidi da ovaj materijal u  $\text{LiNO}_3$  već na  $30 \text{ mV s}^{-1}$  počinje da gubi oblik cikličnog voltamograma, uz sve manje izražene redoks procese kako se povećava brzina polarizacije. Jasno je da kinetičko ponašanje materijala snažno zavisi od primjenjenog opsega brzina polarizacije usled različitih procesa koji se dešavaju pri manjim i većim strujama. Treba napomenuti da su svi voltamogrami prikazani, a specifični kapaciteti izračunati na osnovu mase samo aktivnog materijala, bez ugljenika.

Stabilizovani ciklični voltamogram (nakon 12 ciklusa, **Slika 4.77**) pri brzini polarizacije od  $20 \text{ mV s}^{-1}$  u opsegu napona od - 1.1 do 1 V u odnosu na ZKE, dostiže specifični kapacitet desodijacije/sodijacije od 117/123  $\text{mAh g}^{-1}$ , što je približno i kapacitetu koji je postigao pri istim uslovima u  $\text{NaNO}_3$ . Vidi se da je ova vrijednost kapaciteta veoma bliska teorijskoj vrijednosti NFPP faze ( $129 \text{ mAh g}^{-1}$ ), posebno ako se primjeti da je postignuta na veoma visokoj brzini polarizacije i u vodenom elektrolitu. Kako je već navedeno, primjenje su manje i veće brzine polarizacije od  $20 \text{ mV s}^{-1}$ . Specifični kapaciteti desodijacije dobijeni integracijom prikazanih cikličnih

voltamograma sa **slike 4.78.** su 128.1, 139.5 i 128.1 mAh g<sup>-1</sup>, redom. Naime, kako je i očekivano kapacitet na 10 i 5 mV s<sup>-1</sup> je veći u odnosu na onaj dobijen pri snimanju na 20 mV s<sup>-1</sup>. Međutim, isto kao pri snimanju u NaNO<sub>3</sub>, može se uočiti da kapacitet na 1 mV s<sup>-1</sup> ima manju vrijednosti u odnosu na one dobijene pri snimanju na 10 i 5 mV s<sup>-1</sup>. To se može obrazložiti opet na isti način a to je većom nestabilnošću faze na manjim brzinama polarizacije kao i nešto manjem intervalu potencijala pri kojem je snimanje vršeno, što bi dalje značilo da se granična vrijednost kapaciteta (bliska teorijskoj vrijednosti na osnovu 3 jona Na) postiže već pri brzinama polarizacije od 5 i 1 mV s<sup>-1</sup>. Kako je ranije objašnjeno, usled postizanja većih vrijednosti specifičnih kapaciteta u odnosu na teorijsku vrijednosti, dolazi do ekstrakcije više od 3 jona Na, što dalje uslovljava određena strukturna neuređenja. Ovdje se osim toga može pretpostaviti da do određenih strukturnih promjena može doći i usled umetanja jona Li<sup>+</sup> na određena mjesta koja su predviđena za jone Na<sup>+</sup> u samoj strukturi materijala. Sigurno je da visoke vrijednosti kapaciteta, još jednom, pored redoks aktivnosti, ukazuju da u ovom slučaju imamo doprinos umetanja/ekstrakcije oba jona tokom cikliranja.



**Slika 4.79.** Ciklični voltamogrami NFPP\_L<sub>0.015</sub>SC\_7 u vodenom rastvoru LiNO<sub>3</sub> pri brzini polarizacije od 30 do 400 mV s<sup>-1</sup>.

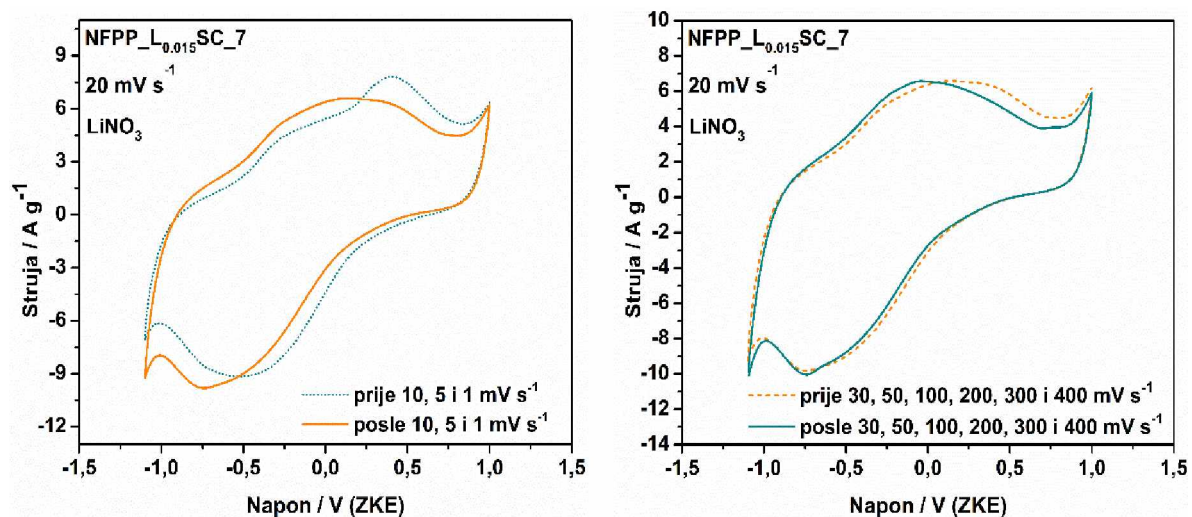


**Slika 4.80.** Uporedni specifični kapaciteti NFPP\_L0.015SC\_7 materijala u vodenom rastvoru NaNO<sub>3</sub> i LiNO<sub>3</sub> u zavisnosti od brzine polarizacije od 1 do 400 mV s<sup>-1</sup>. Umetnuti grafik predstavlja zavisnosti specifičnih kapaciteta od niskih brzina polarizacije (1, 5 i 10 mV s<sup>-1</sup>).

Na **slici 4.80.** su osim vrijednosti specifičnih kapaciteta u LiNO<sub>3</sub> prikazane i vrijednosti specifičnih kapaciteta u NaNO<sub>3</sub>, pri istim brzinama polarizacije, kako bi se lakše uočile razlike između ova dva elektrolita. Može se primjetiti da pri manjim brzinama polarizacije, do 30 mV s<sup>-1</sup>, vrijednosti specifičnih kapaciteta u LiNO<sub>3</sub> prelaze vrijednosti dobijene u NaNO<sub>3</sub>. Vać nakon 30 mV s<sup>-1</sup>, veće vrijednosti teorijskog kapaciteta su postignute u NaNO<sub>3</sub>. Pored toga, veći pad vrijednosti kapaciteta je takođe primjećen u LiNO<sub>3</sub>. Ipak, kako je naglašeno i ranije, ovo su neuobičajeno visoke brzine polarizacije u odnosu na one primjenjivane u literaturi, pa ovakav pad vrijednosti kapaciteta nije neočekivan.

Ako se pogleda **slika 4.81.** može se vidjeti da se oblik cikličnog voltamograma i položaj redoks pikova više mijenja nakon snimanja na niskim brzinama polarizacije, što je sigurno uslovljeno određenim strukturnim promjenama koje se dešavaju usled umetanja i ekstrakcije Na i Li jona tokom dužeg procesa cikliranja, kao i usled postizanja većih vrijednosti kapaciteta od teorijske vrijednosti NFPP faze. Ipak, zadržavanje

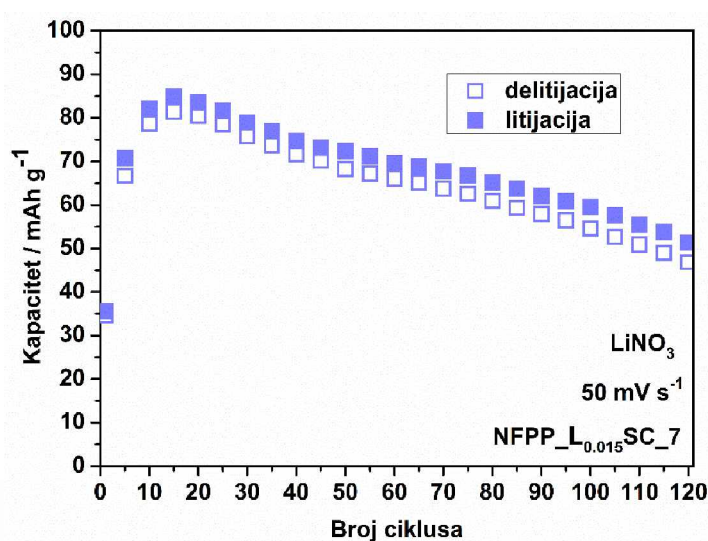
kapaciteta nakon ponovnog snimanja na  $20 \text{ mV s}^{-1}$ , u oba slučaja je u dobrom opsegu, što znači da promjene koje su se desile ne utiču na mogućnost skladištenja jona Na i Li kod ovog materijala.



**Slika 4.81.** Ciklični voltamogrami NFPP\_L0.015SC\_7 u vodenom rastvoru  $\text{LiNO}_3$  na  $20 \text{ mV s}^{-1}$ , prije i posle manjih (lijevo) i većih (desno) brzina polarizacije.

Metodom ciklične voltametrije ispitana je i ciklična stabilnost NFPP\_L0.015SC\_7 materijala i u  $\text{LiNO}_3$ , u smislu zavisnosti vrijednosti specifičnog kapaciteta od broja ciklusa pri jednoj istoj brzini polarizacije. Dobijena zavisnost kapaciteta od broja ciklusa pri brzini polarizacije od  $50 \text{ mV s}^{-1}$  prikazana je na **slici 4.82**. Prvo, vidi se da prvi ciklus ima nešto niži kapacitet od narednih, što je u skladu sa gore prikazanim prvim ciklusom snimljenim na  $20 \text{ mV s}^{-1}$ , usled ireverzibilnih strukturnih preuređenjenja nakon prvog ciklusa, karakterističnih za ovu fazu u oba elektrolita. Sa slike se vidi da NFPP\_L0.015SC\_7 postiže visoku vrijednost kapaciteta od oko  $81/80 \text{ mAh g}^{-1}$  na  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , od koje se zadržava oko 63 % nakon 100 ciklusa, što je za oko 5 % više u odnosu na zadržavanje kapaciteta u  $\text{NaNO}_3$ . Ipak, to je mala razlika koja može biti i usled uslova mjerenja, pa se ne može govoriti o boljoj ili lošijoj stabilnosti u jednom od ova dva elektrolita. Svakako da je to veoma dobro zadržavanje kapaciteta ako se uzme u obzir da je u pitanju vodeni elektrolit i da je brzina od  $50 \text{ mV s}^{-1}$  veoma visoka, koja bi odgovarala oko 86 C (računato po radu Mentusa i uzimajući teorijski kapacitet od  $129 \text{ mAh g}^{-1}$ ). Jedino se može primjetiti da nema variranja u vrijednosti potencijala između svakog petog

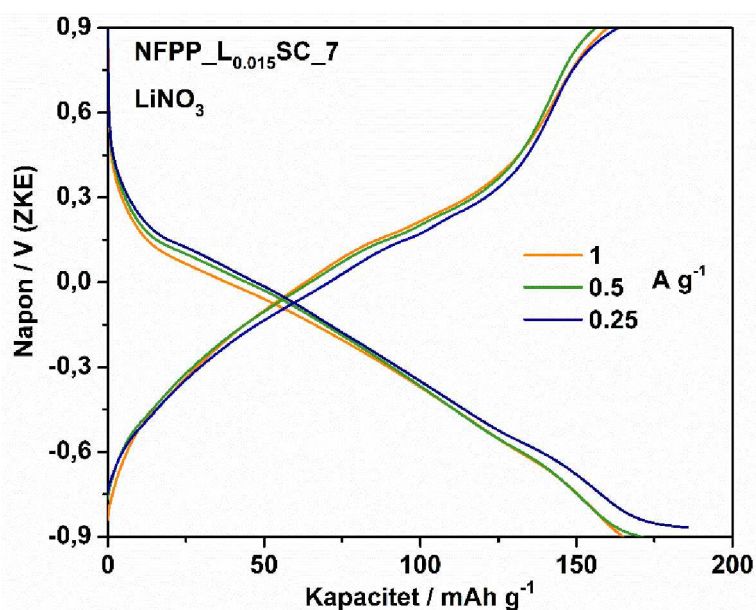
ciklusa, kako je primjećeno u  $\text{NaNO}_3$ , već je pad kontinuiran od petog do 100 ciklusa. Kako bi se bolje stekao uvid u postignute performanse NFPP materijala i njemu izostrukturalnih materijala, pripremljena je **tabela 4.4**, u kojoj se između ostalog nalaze i podaci o stabilnosti materijala na određenoj brzini punjenja/praznjenja za određeni broj ciklusa i pri primjeni elektrolita na bazi Li umjesto Na. Iz tabele se vidi da je za NFPP fazu ispitivanu u određenim organskim elektrolitima sa Li-solima postignuto zadržavanje kapaciteta od 86 % nakon 100 ciklusa pri 0.2 C na 60 °C [41], zatim 82 % nakon 50 ciklusa pri istoj brzini od 0.2 C ali na sobnoj temperaturi [42] i za desodirani NFPP u smješi Na/Li elektrolita (0.9 M  $\text{LiPF}_6$  + 0.1 M  $\text{NaPF}_6$ ) oko 91 % nakon 45 ciklisa pri brzini od 0.2 C [43]. Naime, u radu Kosove i saradnika je uočeno da je najveća početna vrijednost kapaciteta postignuta u elektrolitu sa odsustvom jona  $\text{Na}^+$  (desodirani NFPP u čistom Li elektrolitu), dok već nakon 45 ciklisa isti materijal u istom elektrolitu pokazuje i najlošiju vrijednost kapaciteta, dok ga prevazilaze desodirani NFPP u smješi Na/Li- elektrolita i čisti NFPP u Li/elektrolitu (dakle oba sadrže jone Na) [42,43]. Iz priloženih vrijednosti vidi se da ima još dosta prostora da se poboljša stabilnost NFPP faze u smješi Na/Li elektrolita ili u čistom Li-elektrolitu, jer su do sada postignute vrijednosti neuporedivo lošije u odnosu na one dobijene za Na-elektrolite, posebno nevodenog tipa.



**Slika 4.82.** Specifični kapaciteti NFPP\_L0.015SC\_7 materijala u vodenom rastvoru  $\text{LiNO}_3$  u zavisnosti od broja ciklusa pri brzini polarizacije od  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

#### 4.6.8b Hronopotenciometrija

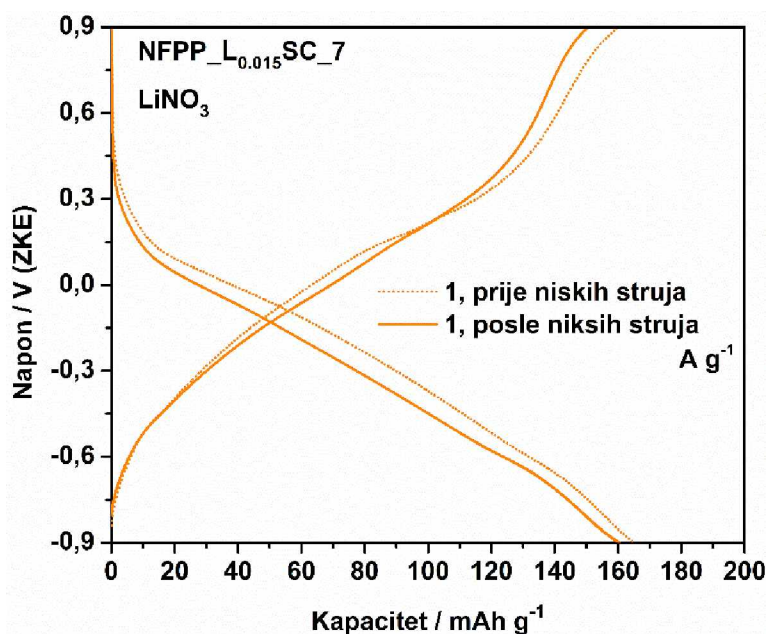
Galvanostatske krive za NFPP\_L<sub>0.015</sub>SC\_7 materijal u LiNO<sub>3</sub> su takođe snimane pri različitim gustinama struje, od 0.25 do 10 A g<sup>-1</sup>, metodom hronopotenciometrije. Snimanje je vršeno na isti način kao u NaNO<sub>3</sub>, tačnije tako što je prvo primjenjena gustina struje od 1 A g<sup>-1</sup>, zatim niže od nje kao što su 0.5 i 0.25 A g<sup>-1</sup>, nakon čega je ponovo snimljeno na 1 A g<sup>-1</sup>, a zatim redom na većim strujama kao što su 2, 3, 5 i 10 A g<sup>-1</sup>. Kao i pri ispitivanju u NaNO<sub>3</sub> ni ovdje nije primjenjena gustina struje od 0.12 A g<sup>-1</sup>, jer je već na strujama većim od nje postignuta vrijednost teorijskog kapaciteta NFPP faze (129 mAh g<sup>-1</sup> za 3 jona Na). Iako se sa krivih ne mogu jasno uočiti redoks platoi, slično kao u NaNO<sub>3</sub>, ako se uporedi sa cikličnim voltamogramima za isti uzorak, može se vidjeti njihovo blago naziranje na odgovarajućim potencijalima. Radi lakšeg razumijevanja, posebno su prikazane krive na manjim i na većim gustinama struje od 1 A g<sup>-1</sup>, upravo onako kako je i snimano. Treba naglasiti da su prikazane vrijednosti specifičnog kapaciteta sodijacije/desodijacije dobijene na osnovu aktivne mase materijala, bez ugljenika.



**Slika 4.83.** Hronopotenciometrijske krive NFPP\_L<sub>0.015</sub>SC\_7 materijala u vodenom rastvoru LiNO<sub>3</sub> pri gustinama struje od 0.25 do 1 A g<sup>-1</sup>.



Prvo što je uočljivo sa **slike 4.83.** jeste da NFPP<sub>L0.015</sub>SC<sub>7</sub> materijal postiže izuzetno visoke vrijednosti kapaciteta već na 1 A g<sup>-1</sup> i u vodenom rastvoru LiNO<sub>3</sub>, koje su neznajčno osjetljive na dalje smanjenje gustine struje, što je u skladu sa gore opisanim ponašanjem ovog materijala pri snimanju cikličnom voltametrijom i promjenom brzina polarizacije sa 10 mV s<sup>-1</sup> na 5 i 1 mV s<sup>-1</sup>. Može se primjetiti da je isto ponašanje ovaj materijal pokazao i u vodenom rastvoru NaNO<sub>3</sub>. Stoga, NFPP<sub>L0.015</sub>SC<sub>7</sub> materijal je sposoban da postigne veći kapacitet od teorijskog za NFPP fazu na relativno visokoj gustini struje od 1 A g<sup>-1</sup> (8 C, 1 C = 129 mAh g<sup>-1</sup>), što je veoma blisko brzini polarizacije od 5 mV s<sup>-1</sup> (oko 4.5 C) pri kojoj je takođe postignut kapacitet veći od teorijskog. Naime, ovako pripremljen materijal daje kapacitet od čak 160 mAh g<sup>-1</sup> (anodni) i 163 mAh g<sup>-1</sup> (katodni) na 1 A g<sup>-1</sup>.

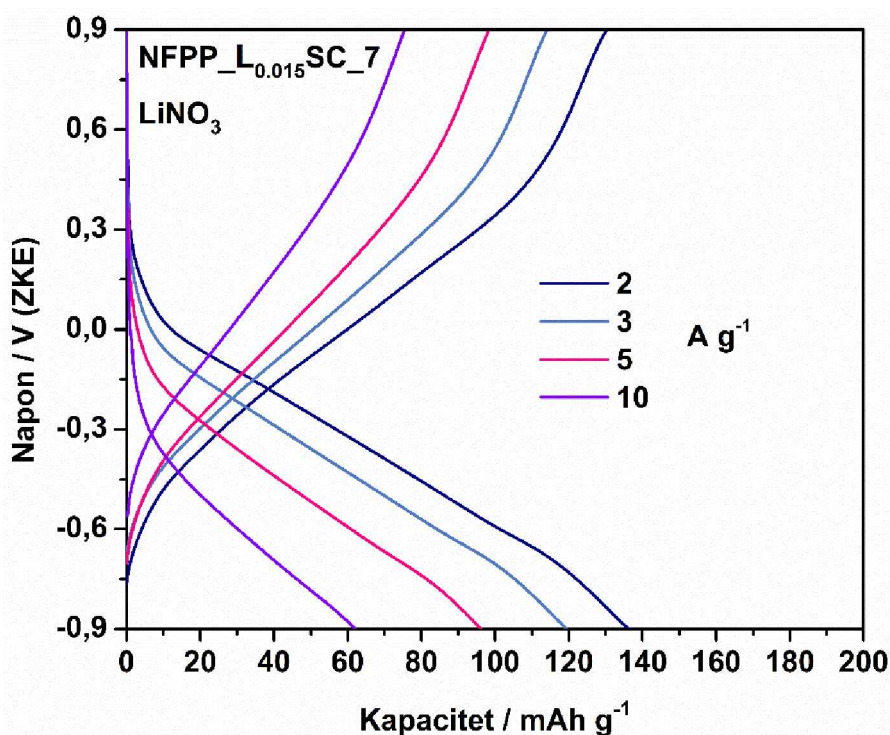


**Slika 4.84.** Hronopotenciometrijske krive NFPP<sub>L0.015</sub>SC<sub>7</sub> materijala u vodenom rastvoru LiNO<sub>3</sub> pri gustini struje od 1 A g<sup>-1</sup>, prije i posle niskih gustina struje.

Veće vrijednosti kapaciteta u odnosu na teorijski su kod NaNO<sub>3</sub> objašnjenje pojavom defekata usled učešća više jona Na, kako je uočeno i kod ciklične voltametrije, a isto tako i usled uticaja vodonika. Ovdje se može takođe dodati da sada pored jona Na koji učestvuju u procesima interkalacije/deinterkalacije postoje i joni Li, koji takođe

doprinosu ovoj vrijednosti kapaciteta. Opet, kao u  $\text{NaNO}_3$ , dalje smanjenje struje dovodi samo do povećanog katodnog kapaciteta usled reakcije raspadanja vode.

Ako se posmatra **slika 4.84**, primjetice se da je nakon ponovnog snimanja na  $1 \text{ A g}^{-1}$ , nakon  $0.5$  i  $0.25 \text{ A g}^{-1}$ , postignut kapacitet od  $150/160 \text{ mAh g}^{-1}$ . Dakle, došlo je do manjeg pada kapaciteta nakon niskih gustina struje, što je uočeno i pri snimanju u  $\text{NaNO}_3$  ( $128$  u odnosu na  $141 \text{ mAh g}^{-1}$ ). Primjećuje se da je pad katodnog kapaciteta oko  $13 \text{ mAh g}^{-1}$  u oba elektrolita, što bi značilo da se oko  $98 \%$  vrijednosti kapaciteta zadržava nakon niskih gustina struje. Kao razlog ovom padu kapaciteta se svakako navode strukturna preuređenja uslovljena upravo pojavom defekata usled učešća više jona  $\text{Na/Li}$  i usled uticaja vodonika, kako je već navedeno. Međutim, ova vrijednost kapaciteta i dalje prelazi teorijsku vrijednost NFPP faze.



**Slika 4.85.** Hronopotenciometrijske krive NFPP\_L0.015SC\_7 materijala u vodenom rastvoru  $\text{LiNO}_3$  pri gustinama struje od  $2$  do  $10 \text{ A g}^{-1}$ .

Zanimljivo je da se u ovom slučaju čak i na  $2 \text{ A g}^{-1}$  postiže vrijednost kapaciteta veća od teorijskog za NFPP fazu, što nije zapaženo pri snimanju u  $\text{NaNO}_3$ . Naime, dalje



povećanje gustine struje sa  $1 \text{ A g}^{-1}$  na  $\approx 2, 3, 5$  i  $10 \text{ A g}^{-1}$  daje specifične kapacitete od 136.2, 119.4, 106.5 i  $70.9 \text{ mAh g}^{-1}$  (**Slika 4.85**), koji su pri istim brzinama u  $\text{NaNO}_3$  iznosili 111.7, 102.8, 93.2,  $81.4 \text{ mAh g}^{-1}$ . Ako se uporede navedene vrijednosti kapaciteta u ova dva elektrolita, vidi se da pri svim gustinama struje, osim pri najvećoj od  $10 \text{ A g}^{-1}$ , kombinacija jona Na/Li gdje oba jona učestvuju u procesima interkalacije/deinterkalacije doprinosi većoj vrijednosti kapaciteta. To bi se sada složilo sa cikličnom voltametrijom, gdje je pri brzinama polarizacije do  $30 \text{ mV s}^{-1}$  kapacitet veći za elektrolit koji sadrži oba jona, a sve nakon te brzine kapaciteti su bolji samo u čistom  $\text{NaNO}_3$ . Iako su postignute veće vrijednosti kapaciteta u  $\text{LiNO}_3$ , njihovo zadržavanje sa povećanjem gustina struje je lošije u odnosu na ono dobijeno u  $\text{NaNO}_3$ . Naime, nakon povećanja gustina struje sa  $1 \text{ A g}^{-1}$  (uzimajući vrijednost nakon niskih struja), na 2, 3, 5 i  $10 \text{ A g}^{-1}$ , zadržavanje kapaciteta je oko 85, 75, 66 i 44 % u  $\text{LiNO}_3$ , dok je oko 87, 80, 72 i 63 % u  $\text{NaNO}_3$ . Primjećuje se da kako raste gustina struje tako je i razlika u zadržavanju kapaciteta veća između ova dva elektrolita. Iz navedenog bi se moglo zaključiti da prisustvo oba jona doprinosi većoj vrijednosti specifičnog kapaciteta ali da je sa povećanjem gustina struje ili brzina polarizacije ta prednost miješanog elektrolita umanjena u smislu manjeg kapaciteta i manjeg zadržavanja njegove vrijednosti.

Veće vrijednosti specifičnog kapaciteta pri većim brzinama punjenja/pražnjenja u organskom elektrolitu koji ima manje jona  $\text{Li}^+$  su dobijene i u radu Kosove takođe, dok je pri manjim brzinama punjenja/pražnjenja razlika između kapaciteta postignutih u smješi Li/Na elektrolita i u elektrolitu bez jona Na, veoma mala (od 5 do  $10 \text{ mAh g}^{-1}$ ) [43]. To se slaže sa postignutom većom razlikom u kapacitetima na većim gustinama struje i u vodenom  $\text{NaNO}_3$  i  $\text{LiNO}_3$  elektrolitu. Takođe, najlošije zadržavanje kapaciteta je uočeno za NFPP prethodno desodiran i ispitivan u organskom elektrolitu na bazi samo  $\text{Li}^+$  jona, dok je slično zadržavanje kapaciteta postignuto kada je NFPP sniman direktno u elektrolitu na bazi  $\text{Li}^+$  jona ( $0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}^+$  jona) i desodirani u smješi elektrolita na bazi  $\text{Li}^+/\text{Na}^+$  jona ( $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}^+$  jona), što bi se dalje složilo sa boljim zadržavanjem kapaciteta sa porastom gustina struje u čistom  $\text{NaNO}_3$  [43]. Odnosno,

prisustvo jona  $\text{Na}^+$  u procesima interkalacije/deinterkalacije svakako da stabilizuje strukturu NFPP materijala, dok prisustvo  $\text{Li}^+$  jona čini strukturu manje stabilnom pri većim gustinama struje i brzinama polarizacije.

## 5. ZAKLJUČAK

Kako je pregledom dosadašnjih istraživanja utvrđeno, metoda sagorijevanja gela za sintezu  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  materijala je koristila fosfatne soli isključivo kao izvor fosfata, gdje je njihova djelimična termička konverzija u pirofosfate omogućila stvaranje polianjonskog okvira miješane faze. U ovom radu je pokazano da se ova faza može uspješno dobiti metodom sagorijevanja gela uz pomoć limunske kiseline kao goriva, uz fosfat i pirofosfat kao reaktante, samo kada je pH suspenzije podešen na neutralnu vrijednost. Naime, kod ove spontane reakcije (bez podešavanja pH) nastaje druga dominantna faza i to individualni pirofosfati, usled dalje razgradnje fosfata u pirofosfate. Udio ove faze je moguće smanjiti uz povećanje miješanih fosfata-pirofosfata (23 %  $\rightarrow$  42 %), kako pH suspenzije raste (2-3  $\rightarrow$  6-7), što je kontrolisano količinom limunske kiseline (0.02  $\rightarrow$  0 mol). Podešavanjem pH na neutralnu vrijednost uz dodatak amonijum-hidroksida tokom sinteze, mijenja se put reakcije i priroda kompleksa na bazi Fe, čineći ga tako sposobnijim za reakciju i sa fosfatima i sa pirofosfatima. To dovodi do stvaranja miješanog polianjonskog jedinjenja kao glavne faze, oslobođenog od individualnih pirofosfata. Tako dobijena faza pokazuje obećavajuće performanse skladištenja natrijuma, izmjerene u vodenom elektrolitu, veće od onih izmjerenih za heterostrukturu i sposobne da dostigne teorijsku vrijednost specifičnog kapaciteta pri relativno visokoj gustini struje od 1 A g<sup>-1</sup>.

Niz uzoraka sa različitim težinskim udjelima  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  je sintetisan promjenom odnosa limunske kiseline i Fe, sa svrhom da se razumiju ključni odgovorni za konačni sastav NFPP faze. Pregledom literature i pažljivim posmatranjem boje suspenzije u različitim fazama postupaka sinteze, riješena su neka ključna pitanja u vezi sa reakcionim putem NFPP tokom postupka sagorijevanja gela. Naime, utvrđeno

je da tip kompleksa, pod uticajem početne količine limunske kiseline i pH suspenzije, određuje put reakcije i konačni fazni sastav. Ovi parametri zapravo kontrolišu Fe-kompleksaciju i oksidaciju, uključujući tip Fe-koordinacije, gdje se dominantne kompleksne vrste prebacuju s oksalata na citrat, kako pH raste. Budući da je limunska kiselina visoko protonizovana, pri nižim vrijednostima pH Fe-joni ostaju uglavnom koordinisani sa oksalatima, koji se daljim tokom sinteze talože do pirofosfata. Povećanje pH deprotonira karboksilne grupe limunske kiseline, tako ih "aktivira" da se koordinišu sa jonima gvožđa i dalje stvore kompleks amonijum-feri-citrata odgovornog za stvaranje miješane faze.

Uvidom u morfologiju čestica svih sintetisanih kompozita, uočeno je da su sitnije čestice karakteristične za individualne pirofosfate, a kako raste sadržaj miješanih fosfata-pirofosfata a samim tim opada udio individualnih pirofosfata, da se javljaju veći aglomerati. Osim različitog faznog sastava, na morfologiju sintetisanih kompozita uticaj ima i sadržaj ugljenika, gdje se javljaju veći aglomerati kada je u kompozitu primjećen manji sadržaj ugljenika.

Dalje, i FTIR i CV predloženi su kao pomoćne metode uz XRD za identifikaciju frakcije  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  u  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  smješi, budući da su te metode prepoznate kao vrlo osjetljive na male količine individualnih pirofosfata. Stoga su predloženi sljedeći koraci za uspješnu identifikaciju male frakcije  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  faze:

- Područje X-zraka treba uvijek biti predstavljeno od  $2\theta = 5^\circ$  jer je najbolji način za razlikovanje  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  od  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  korištenjem različitih položaja intenzivnih refleksija pod malim uglom  $2\theta = 9^\circ$  (za NFPP) i  $2\theta = 11^\circ$  (za NFP).
- FTIR može identifikovati pirofosfatnu fazu na temelju razdvajanja niskofrekventnog simetričnog P-O-P ( $718$  i  $737\text{ cm}^{-1}$ ).
- Pojava širokog redoks para niskog potencijala (na  $-0,39/-0,43\text{ V}$  u odnosu na ZKE ili  $2,56/2,52\text{ V}$  u odnosu na  $\text{Na}^+/\text{Na}$ ) može identifikovati prisutnost NFP u smješi, gdje je njegov trenutni odgovor prilično izražen kada su prisutne male količine pirofosfata.

Dodatno, nekoliko uzoraka s različitim težinskim udjelima NFPP i NFP, omogućilo je nedvosmisleno dodjeljivanje vibracionih modova ovih faza i uspješnu korelaciju CV profila s faznim sastavom. Uočeno je karakteristično CV ponašanje za heterostrukturu, s visokom i niskom količinom miješane faze u elektrolitu koji sadrži jone Na. Uticaj pirofosfatne faze na redoks ponašanje NFPP se ogleda kroz sljedeće ponašanje:

- Pri manjim brzinama polarizacije od 5 do 50 mV s<sup>-1</sup> pad kapaciteta je nešto manje izražen za uzorak sa samo miješanom fazom, u odsustvu individualnih pirofosfata, usled bolje difuzije Na<sup>+</sup> jona kroz 3D mrežu NFPP faze.
- Pri većim brzinama polarizacije od 50 do 400 mV s<sup>-1</sup> transport elektrona postaje problem i primjećuje se manji pad kapaciteta sada za individualne pirofosfate, što se može povezati sa grafitizovanijom prirodom ugljenika koji ga okružuju.
- Kompozit sa većim udjelom individualnih pirofosfata (74 u odnosu na 26 %) je pokazao bolju stabilnost ali uz manju vrijednost kapaciteta u odnosu na kompozit sa najvećim udjelom miješanih fosfata-pirofosfata (92 %).
- Specifični kapacitet sodijacije/desodijacije povećava se sa smanjenjem gustine struje sa 1 A g<sup>-1</sup> na 0.25 A g<sup>-1</sup> za kompozit sa većim udjelom individualnih pirofosfata (74 u odnosu na 26 %), dok je njegova vrijednost za kompozit sa najvećim udjelom miješanih fosfata-pirofosfata (92 %) praktično neosjetljiva na istu promjenu struje.

Zatim, primjećeno je da kako raste brzina polarizacije tako je i manja razlika između vrijednosti specifičnih kapaciteta uzoraka sa i bez saharoze. Tačnije, najmanja razlika u vrijednosti kapaciteta između uzoraka sa i bez saharoze je uočena za one snimljene na 5 mV s<sup>-1</sup>, gdje se pretpostavlja da je veći udio miješane faze imao uticaja, shodno tome da miješana faza ima bolje performanse pri manjim brzinama polarizacije usled bolje difuzije jona Na<sup>+</sup> kroz 3 D kanale. Za ostale brzine primjećena je razlika za oko pola manje vrijednosti specifičnih kapaciteta za kompozit bez saharoze u odnosu na kompozit sa saharozom. Isto je potvrđeno i metodom hronopotenciometrije, pri različitim gustinama struje.

Pri ispitivanju kompozita sintetisanih pri  $\text{pH} \approx 3$  u vodenom rastvoru  $\text{LiNO}_3$ , uočeno je da dolazi do zamjene jona Na sa jonima Li, u određenoj mjeri, kod obje faze prisutne u kompozitu, što je potvrđeno njihovim redoks ponašanjem. Dobijene vrijednosti specifičnih kapaciteta su mnogo veće pri snimanju u  $\text{NaNO}_3$  ( $69 \text{ mAh g}^{-1}$  u  $\text{LiNO}_3$  u odnosu na  $111 \text{ mAh g}^{-1}$  u  $\text{NaNO}_3$  pri gustini struje od  $0.25 \text{ A g}^{-1}$ ).

Pri ispitivanju kompozita sintetisanog pri  $\text{pH} \approx 7$  u vodenom rastvoru  $\text{LiNO}_3$ , takođe je uočeno da dolazi do uspješne zamjene ovih jona i da slično kao i u literaturi, pri ovakvoj elektrohemijskoj zamjeni se dobija miješani Na/Li katodni materijal za litijum-jonske baterije. Ako se uporede vrijednosti kapaciteta u ova dva elektrolita, vidi se da pri svim gustinama struje, osim pri najvećoj od  $10 \text{ A g}^{-1}$ , kombinacija jona Na/Li gdje oba jona učestvuju u procesima interkalacije/deinterkalacije doprinosi većoj vrijednosti kapaciteta. Ipak, iako su postignute veće vrijednosti kapaciteta u  $\text{LiNO}_3$ , njihovo zadržavanje sa povećanjem gustina struje je lošije u odnosu na ono dobijeno u  $\text{NaNO}_3$ . Iz navedenog bi se moglo zaključiti da prisustvo oba jona doprinosi većoj vrijednosti specifičnog kapaciteta ali da je sa povećanjem gustina struje ili brzina polarizacije ta prednost miješanog elektrolita umanjena u smislu manjeg kapaciteta i manjeg zadržavanja njegove vrijednosti. Preciznije, prisustvo jona  $\text{Na}^+$  u procesima interkalacije/deinterkalacije svakako da stabilizuje strukturu NFPP materijala, dok prisustvo  $\text{Li}^+$  jona čini strukturu manje stabilnom pri većim gustinama struje i brzinama polarizacije.

## 6. LITERATURA

- [1] S. Mentus, Elektrohemija, Fak. Za Fizičku Hem. Univ. u Beogradu, III Izd. Beogr. (2008).
- [2] D. Linden, T.B. Reddy, Handbook of batteries, Third Ed. McGraw-Hill. (2002).
- [3] M. Winter, R.J. Brodd, What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?, Chem. Rev. 104 (2004) 4245–4269. <https://doi.org/10.1021/cr020730k>.
- [4] I. Memišević, M. Beoković, Elektrohemijski izvori energije i punjači akumulatora, Admiral Books, Drugo Izd. Beogr. (2006).
- [5] M.J. Vujković, Uticaj uslova sinteze kompozita  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  i  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  na kinetiku interkalacije litijuma u organskim i vodenim elektrolitičkim rastvorima, Doktorska Disert. Beogr. (2013).
- [6] M.D. Milović, SINTEZA, STRUKTURNA I ELEKTROHEMIJSKA SVOJSTVA  $\text{LiFePO}_4$  i  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  KAO KATODNIH MATERIJALA ZA LITIJUM-JONSKE BATERIJE, Doktorska Disert. Beogr. (2016).
- [7] EC, Green Deal : Sustainable batteries for a circular and climate neutral economy, Eur. Commision. (2020) 10–11. [https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/ip\\_20\\_2312](https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/ip_20_2312).
- [8] M.S. Whittingham, Intercalation chemistry and energy storage, J. Solid State Chem. 29 (1979) 303–310. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(79\)90187-7](https://doi.org/10.1016/0022-4596(79)90187-7).
- [9] K. Brandt, F.C. Laman, Reproducibility and reliability of rechargeable lithium/molybdenum disulfide batteries, J. Power Sources. 25 (1989) 265–276. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(89\)85014-1](https://doi.org/10.1016/0378-7753(89)85014-1).
- [10] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, J.B. Goodenough,  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $0 < x \sim 1$ ): A NEW CATHODE MATERIAL FOR BATTERIES OF HIGH ENERGY DENSITY, Solid State Ionics. 3/4 (1981) 171–174. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0167273881900771>.
- [11] T. Ohzuku, Y. Makimura, Layered lithium insertion material of  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  for lithium-ion batteries, Chem. Lett. 30 (2001) 642–643. <https://doi.org/10.1246/cl.2001.642>.
- [12] M.M. Thackeray, L.A. de Picciotto, A. de Kock, P.J. Johnson, V.A. Nicholas, K.T. Adendorff, Spinel electrodes for lithium batteries - A review, J. Power Sources. 21

- (1987) 1–8. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(87\)80071-X](https://doi.org/10.1016/0378-7753(87)80071-X).
- [13] J.B.G. A.K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, C. Masquelier, S. Okada, Effect of Structure on the Fe<sup>3</sup>/Fe<sup>2</sup> Redox Couple in Iron Phosphates, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 1609–1613. <https://doi.org/10.1149/1.1837649>.
- [14] Y. Lyu, X. Wu, K. Wang, Z. Feng, T. Cheng, Y. Liu, M. Wang, R. Chen, L. Xu, J. Zhou, Y. Lu, B. Guo, An Overview on the Advances of LiCoO<sub>2</sub> Cathodes for Lithium-Ion Batteries, *Adv. Energy Mater.* 11 (2021) 1–29. <https://doi.org/10.1002/aenm.202000982>.
- [15] M.S. Whittingham, Lithium batteries and cathode materials, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4271–4301. <https://doi.org/10.1021/cr020731c>.
- [16] J. Zheng, S. Myeong, W. Cho, P. Yan, J. Xiao, C. Wang, J. Cho, J.G. Zhang, Li- and Mn-Rich Cathode Materials: Challenges to Commercialization, *Adv. Energy Mater.* 7 (2017) 1601284. <https://doi.org/10.1002/aenm.201601284>.
- [17] L. Zhu, C. Bao, L. Xie, X. Yang, X. Cao, Review of synthesis and structural optimization of LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> cathode materials for lithium-ion batteries applications, *J. Alloys Compd.* 831 (2020) 154864. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154864>.
- [18] P.I. Alexandru-Horatiu Marinceaș Fîruța Goga, Sorin-Aurel Dorneanu, Review on synthesis methods to obtain LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-based cathode materials for Li-ion batteries, *J. Solid State Electrochem.* 24 (2020) 473–497. <https://doi.org/10.1007/s10008-019-04467-3>.
- [19] P.U. Nzereogu, A.D. Omah, F.I. Ezema, E.I. Iwuoha, A.C. Nwanya, Anode materials for lithium-ion batteries: A review, *Appl. Surf. Sci. Adv.* 9 (2022) 100233. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2022.100233>.
- [20] L.S. Roselin, R.S. Juang, C. Te Hsieh, S. Sagadevan, A. Umar, R. Selvin, H.H. Hegazy, Recent advances and perspectives of carbon-based nanostructures as anode materials for Li-ion batteries, *Materials (Basel)*. 12 (2019) 1229. <https://doi.org/10.3390/ma12081229>.
- [21] H. Cheng, J.G. Shapter, Y. Li, G. Gao, Recent progress of advanced anode materials of lithium-ion batteries, *J. Energy Chem.* 57 (2021) 451–468. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.08.056>.
- [22] C. Liang, M. Gao, H. Pan, Y. Liu, M. Yan, Lithium alloys and metal oxides as high-capacity anode materials for lithium-ion batteries, *J. Alloys Compd.* 575 (2013)



- 246–256. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.04.001>.
- [23] Y. Shao-Horn, L. Croguennec, C. Delmas, E.C. Nelson, M.A. O’Keefe, Atomic resolution of lithium ions in LiCoO<sub>2</sub>, *Nat. Mater.* 2 (2003) 464–467. <https://doi.org/10.1038/nmat922>.
- [24] M.D. Bhatt, C. O’Dwyer, Recent progress in theoretical and computational investigations of Li-ion battery materials and electrolytes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 4799–4844. <https://doi.org/10.1039/c4cp05552g>.
- [25] F. Liu, S. Song, D. Xue, H. Zhang, Selective crystallization with preferred lithium-ion storage capability of inorganic materials, *Nanoscale Res. Lett.* 7 (2012) 1–17. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-149>.
- [26] M. Vujković, I. Stojković, M. Mitrić, S. Mentus, N. Cvjetićanin, Hydrothermal synthesis of Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/C nanostructured composites: Morphology and electrochemical performance, *Mater. Res. Bull.* 48 (2013) 218–223. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.09.071>.
- [27] Z. Gong, Y. Yang, Recent advances in the research of polyanion-type cathode materials for Li-ion batteries, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 3223–3242. <https://doi.org/10.1039/c0ee00713g>.
- [28] C. Masquelier, L. Croguennec, Polyanionic (phosphates, silicates, sulfates) frameworks as electrode materials for rechargeable Li (or Na) batteries, *Chem. Rev.* 113 (2013) 6552–6591. <https://doi.org/10.1021/cr3001862>.
- [29] J. Ling, C. Karuppiyah, S.G. Krishnan, M. V. Reddy, I.I. Misnon, M.H. Ab Rahim, C.C. Yang, R. Jose, Phosphate Polyanion Materials as High-Voltage Lithium-Ion Battery Cathode: A Review, *Energy and Fuels.* 35 (2021) 10428–10450. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01102>.
- [30] A. Manthiram, J.B. Goodenough, Lithium-based polyanion oxide cathodes, *Nat. Energy.* 6 (2021) 844–845. <https://doi.org/10.1038/s41560-021-00865-y>.
- [31] L. Li, L. Wu, F. Wu, S. Song, X. Zhang, C. Fu, D. Yuan, Y. Xiang, Review—Recent Research Progress in Surface Modification of LiFePO<sub>4</sub> Cathode Materials, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) A2138–A2150. <https://doi.org/10.1149/2.1571709jes>.
- [32] H. Zhang, Z. Zou, S. Zhang, J. Liu, S. Zhong, A review of the Doping Modification of LiFePO<sub>4</sub> as a Cathode Material for Lithium Ion Batteries, *Int. J. Electrochem. Sci.* 15 (2020) 12041–12067. <https://doi.org/10.20964/2020.12.71>.

- [33] N. Recham, J.N. Chotard, L. Dupont, C. Delacourt, W. Walker, M. Armand, J.M. Tarascon, A 3.6 v lithium-based fluorosulphate insertion positive electrode for lithium-ion batteries, *Nat. Mater.* 9 (2010) 68–74. <https://doi.org/10.1038/nmat2590>.
- [34] M.S. Islam, R. Dominko, C. Masquelier, C. Sirisopanaporn, A.R. Armstrong, P.G. Bruce, Silicate cathodes for lithium batteries: Alternatives to phosphates?, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 9811–9818. <https://doi.org/10.1039/c1jm10312a>.
- [35] S.I. Nishimura, M. Nakamura, R. Natsui, A. Yamada, New lithium iron pyrophosphate as 3.5 v class cathode material for lithium ion battery, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 13596–13597. <https://doi.org/10.1021/ja106297a>.
- [36] M. Milović, D. Jugović, M. Vujković, M. Kuzmanović, A. Mraković, M. Mitrić, Towards a green and cost-effective synthesis of polyanionic cathodes: comparative electrochemical behaviour of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ ,  $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/\text{C}$  and  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$  synthesized using methylcellulose matrix, *Bull. Mater. Sci.* 44 (2021) 144. <https://doi.org/10.1007/s12034-021-02397-3>.
- [37] N. V. Kosova, A.A. Shindrov,  $\text{Na}_3\text{FePO}_4\text{CO}_3$  as a cathode for hybrid-ion batteries—study of  $\text{Na}^+/\text{Li}^+$  electrochemical exchange, *Ionics (Kiel)*. 25 (2019) 5829–5838. <https://doi.org/10.1007/s11581-019-03128-9>.
- [38] H. Chen, G. Hautier, A. Jain, C. Moore, B. Kang, R. Doe, L. Wu, Y. Zhu, Y. Tang, G. Ceder, Carbonophosphates: A new family of cathode materials for Li-ion batteries identified computationally, *Chem. Mater.* 24 (2012) 2009–2016. <https://doi.org/10.1021/cm203243x>.
- [39] N. V. Kosova, A.A. Shindrov, Mixed polyoxyanion cathode materials, *Energy Storage Mater.* 42 (2021) 570–593. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.08.016>.
- [40] A. Gezović, M.J. Vujković, M. Milović, V. Grudić, R. Dominko, S. Mentus, Recent developments of  $\text{Na}_4\text{M}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$  as the cathode material for alkaline-ion rechargeable batteries: challenges and outlook, *Energy Storage Mater.* 37 (2021) 243–273. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.02.011>.
- [41] H. Kim, I. Park, D.H. Seo, S. Lee, S.W. Kim, W.J. Kwon, Y.U. Park, C.S. Kim, S. Jeon, K. Kang, New iron-based mixed-polyanion cathodes for lithium and sodium rechargeable batteries: Combined first principles calculations and experimental study, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 10369–10372. <https://doi.org/10.1021/ja3038646>.

- [42] N. V. Kosova, V.A. Belotserkovsky, Sodium and mixed sodium/lithium iron ortho-pyrophosphates: Synthesis, structure and electrochemical properties, *Electrochim. Acta.* 278 (2018) 182–195. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.05.034>.
- [43] N. V Kosova, A.A. Shindrov, Effect of Mixed Li<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup>-ion Electrolyte on Electrochemical Performance of Na<sub>4</sub>Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in Hybrid Batteries, 5 (2019) 39. <https://doi.org/10.3390/batteries5020039>.
- [44] T.J. Boyadzhieva, V.G. Koleva, R.R. Kukeva, R.K. Stoyanova, Mechanochemically Desodiated Na<sub>4</sub>Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> as a Lithium and Sodium Storage Material, *ACS Appl. Energy Mater.* 4 (2021) 7182–7189. <https://doi.org/10.1021/acsaem.1c01269>.
- [45] M. Nose, K. Nobuhara, S. Shiotani, H. Nakayama, S. Nakanishi, H. Iba, Electrochemical Li<sup>+</sup> insertion capabilities of Na<sub>4-x</sub>Co<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and its application to novel hybrid-ion batteries, *RSC Adv.* 4 (2014) 9044–9047. <https://doi.org/10.1039/c3ra45836a>.
- [46] K. Xu, Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4303–4417.
- [47] D.S.W. Wu Li, J. R. Dahn, Rechargeable Lithium Batteries with Aqueous Electrolytes, *Science* (80-. ). 264 (1994) 1115–1118. <https://science.sciencemag.org/content/264/5162/1115>.
- [48] A. Eftekhari, High-Energy Aqueous Lithium Batteries, *Adv. Energy Mater.* 8 (2018) 1–14. <https://doi.org/10.1002/aenm.201801156>.
- [49] D. Bin, Y. Wen, Y. Wang, Y. Xia, The development in aqueous lithium-ion batteries, *J. Energy Chem.* 27 (2018) 1521–1535. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2018.06.004>.
- [50] C. Yang, J. Chen, T. Qing, X. Fan, W. Sun, A. von Cresce, M.S. Ding, O. Borodin, J. Vatamanu, M.A. Schroeder, N. Eidson, C. Wang, K. Xu, 4.0 V Aqueous Li-Ion Batteries, *Joule.* 1 (2017) 122–132. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2017.08.009>.
- [51] L. Sharma, A. Manthiram, Polyanionic insertion hosts for aqueous rechargeable batteries, *J. Mater. Chem. A.* 10 (2022) 6376–6396. <https://doi.org/10.1039/d1ta11080b>.
- [52] M. Manickam, P. Singh, S. Thurgate, K. Prince, Redox behavior and surface

- characterization of LiFePO<sub>4</sub> in lithium hydroxide electrolyte, *J. Power Sources*. 158 (2006) 646–649. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.08.059>.
- [53] J.Y. Luo, W.J. Cui, P. He, Y.Y. Xia, Raising the cycling stability of aqueous lithium-ion batteries by eliminating oxygen in the electrolyte, *Nat. Chem.* 2 (2010) 760–765. <https://doi.org/10.1038/nchem.763>.
- [54] M. Zhao, B. Zhang, G. Huang, H. Zhang, X. Song, Excellent rate capabilities of (LiFePO<sub>4</sub>/C)//LiV 308 in an optimized aqueous solution electrolyte, *J. Power Sources*. 232 (2013) 181–186. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.01.026>.
- [55] X.H. Liu, T. Saito, T. Doi, S. Okada, J. ichi Yamaki, Electrochemical properties of rechargeable aqueous lithium ion batteries with an olivine-type cathode and a Nasicon-type anode, *J. Power Sources*. 189 (2009) 706–710. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.08.050>.
- [56] Y. Liu, C. Mi, C. Yuan, X. Zhang, Improvement of electrochemical and thermal stability of LiFePO<sub>4</sub> cathode modified by CeO<sub>2</sub>, *J. Electroanal. Chem.* 628 (2009) 73–80. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2009.01.008>.
- [57] W. Duan, M. Zhao, Y. Mizuta, Y. Li, T. Xu, F. Wang, T. Moriga, X. Song, Superior electrochemical performance of a novel LiFePO<sub>4</sub>/C/CNTs composite for aqueous rechargeable lithium-ion batteries, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 22 (2020) 1953–1962. <https://doi.org/10.1039/c9cp06042a>.
- [58] H. Manjunatha, T. V. Venkatesha, G.S. Suresh, Electrochemical studies of LiMnPO<sub>4</sub> as aqueous rechargeable lithium-ion battery electrode, *J. Solid State Electrochem.* 16 (2012) 1941–1952. <https://doi.org/10.1007/s10008-011-1593-3>.
- [59] M. Minakshi, A. Pandey, M. Blackford, M. Ionescu, Effect of TiS<sub>2</sub> additive on LiMnPO<sub>4</sub> cathode in aqueous solutions, *Energy and Fuels*. 24 (2010) 6193–6197. <https://doi.org/10.1021/ef101063h>.
- [60] M. Minakshi, P. Singh, N. Sharma, M. Blackford, M. Ionescu, Lithium Extraction - Insertion from / into LiCoPO<sub>4</sub> in Aqueous Batteries, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 1899–1905. <https://doi.org/10.1021/ie102267x>.
- [61] M. Minakshi, P. Singh, D. Appadoo, D.E. Martin, Synthesis and characterization of olivine LiNiPO<sub>4</sub> for aqueous rechargeable battery, *Electrochim. Acta.* 56 (2011) 4356–4360. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.01.017>.

- [62] H. Wang, H. Zhang, Y. Cheng, K. Feng, X. Li, H. Zhang, All-NASICON LVP-LTP aqueous lithium ion battery with excellent stability and low-temperature performance, *Electrochim. Acta.* 278 (2018) 279–289. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.05.047>.
- [63] J.Y. Hwang, S.T. Myung, Y.K. Sun, Sodium-ion batteries: Present and future, *Chem. Soc. Rev.* 46 (2017) 3529–3614. <https://doi.org/10.1039/c6cs00776g>.
- [64] S. Mentus, the Novelties in the Development of Na-Ion Batteries, *Contemp. Mater.* 13 (2021) 1–17. <https://doi.org/10.7251/comen2201001m>.
- [65] M. Chen, Q. Liu, S.W. Wang, E. Wang, X. Guo, S.L. Chou, High-Abundance and Low-Cost Metal-Based Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries: Problems, Progress, and Key Technologies, *Adv. Energy Mater.* 9 (2019) 1–41. <https://doi.org/10.1002/aenm.201803609>.
- [66] J.L. Sudworth, The sodium/sulphur battery, *J. Power Sources.* 11 (1984) 143–154. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(84\)80080-4](https://doi.org/10.1016/0378-7753(84)80080-4).
- [67] J. Coetzer, A New High Energy Density Battery System, *J. Power Sources.* 18 (1986) 377–380. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(86\)80093-3](https://doi.org/10.1016/0378-7753(86)80093-3).
- [68] R.C. Galloway, A Sodium / Beta-Alumina / Nickel Chloride Secondary Cell, *J. Electrochem. Soc.* 134 (1987) 256–257. <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.2100421/pdf>.
- [69] C. Delmas, Sodium and Sodium-Ion Batteries: 50 Years of Research, *Adv. Energy Mater.* 8 (2018) 1–9. <https://doi.org/10.1002/aenm.201703137>.
- [70] N. Tapia-ruiz, A.R. Armstrong, H. Alptekin, M.A. Amores, H. Au, J. Barker, R. Boston, W.R. Brant, J.M. Brittain, Y. Chen, M. Chhowalla, Y. Choi, S.I.R. Costa, M.C. Ribadeneyra, S.A.M. Dickson, E.I. Eweka, J.D. Forero-saboya, C.P. Grey, Z. Li, S.F.L. Mertens, R. Mogensen, L. Monconduit, D.M.C. Ould, R.G. Palgrave, P. Poizot, A. Ponrouch, S. Renault, E.M. Reynolds, A. Rudola, R. Sayers, D.O. Scanlon, S. Sen, V.R. Seymour, B. Silv, G.S. Stone, C.I. Thomas, M. Titirici, J. Tong, T.J. Wood, D.S. Wright, R. Younesi, 2021 roadmap for sodium-ion batteries, *J. Phys. Energy.* 3 (2021) 031503. <https://doi.org/10.1088/2515-7655/AC01EF>.
- [71] Y. You, A. Manthiram, Progress in High-Voltage Cathode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries, *Adv. Energy Mater.* 8 (2018) 1–11. <https://doi.org/10.1002/aenm.201701785>.
- [72] Y. Fang, L. Xiao, Z. Chen, X. Ai, Y. Cao, H. Yang, Recent Advances in Sodium-Ion

- Battery Materials, *Electrochem. Energy Rev.* **1** (2018) 294–323. <https://doi.org/10.1007/s41918-018-0008-x>.
- [73] A.M. Skundin, T.L. Kulova, A.B. Yaroslavtsev, Sodium-Ion Batteries (a Review), *Russ. J. Electrochem.* **54** (2018) 113–152. <https://doi.org/10.1134/S1023193518020076>.
- [74] X. Pu, H. Wang, D. Zhao, H. Yang, X. Ai, S. Cao, Z. Chen, Y. Cao, Recent Progress in Rechargeable Sodium-Ion Batteries: toward High-Power Applications, *Small*. **15** (2019) 1–33. <https://doi.org/10.1002/sml.201805427>.
- [75] T. Perveen, M. Siddiq, N. Shahzad, R. Ihsan, A. Ahmad, M.I. Shahzad, Prospects in anode materials for sodium ion batteries - A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **119** (2020) 109549. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109549>.
- [76] K. Song, C. Liu, L. Mi, S. Chou, W. Chen, C. Shen, Recent Progress on the Alloy-Based Anode for Sodium-Ion Batteries and Potassium-Ion Batteries, *Small*. **17** (2021) 1–26. <https://doi.org/10.1002/sml.201903194>.
- [77] L. Li, Y. Zheng, S. Zhang, J. Yang, Z. Shao, Z. Guo, Recent progress on sodium ion batteries: Potential high-performance anodes, *Energy Environ. Sci.* **11** (2018) 2310–2340. <https://doi.org/10.1039/c8ee01023d>.
- [78] X. Zhou, A. Zhao, Z. Chen, Y. Cao, Research progress of tunnel-structural Na<sub>0.44</sub>MnO<sub>2</sub> cathode for sodium-ion batteries: A mini review, *Electrochem. Commun.* **122** (2021) 106897. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106897>.
- [79] J. Peng, W. Zhang, Q. Liu, J. Wang, S. Chou, H. Liu, S. Dou, Prussian Blue Analogues for Sodium-Ion Batteries: Past, Present, and Future, *Adv. Mater.* **2108384** (2022) 1–20. <https://doi.org/10.1002/adma.202108384>.
- [80] Y. Xu, M. Zhou, Y. Lei, Organic materials for rechargeable sodium-ion batteries, *Mater. Today*. **21** (2018) 60–78. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2017.07.005>.
- [81] X. Yin, S. Sarkar, S. Shi, Q.A. Huang, H. Zhao, L. Yan, Y. Zhao, J. Zhang, Recent Progress in Advanced Organic Electrode Materials for Sodium-Ion Batteries: Synthesis, Mechanisms, Challenges and Perspectives, *Adv. Funct. Mater.* **30** (2020) 1–21. <https://doi.org/10.1002/adfm.201908445>.
- [82] Z.G. Liu, R. Du, X.X. He, J.C. Wang, Y. Qiao, L. Li, S.L. Chou, Recent Progress on Intercalation-Based Anode Materials for Low-Cost Sodium-Ion Batteries, *ChemSusChem*. **14** (2021) 3724–3743. <https://doi.org/10.1002/cssc.202101186>.

- [83] S.P. Guo, J.C. Li, Q.T. Xu, Z. Ma, H.G. Xue, Recent achievements on polyanion-type compounds for sodium-ion batteries: Syntheses, crystal chemistry and electrochemical performance, *J. Power Sources*. 361 (2017) 285–299. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.07.002>.
- [84] Q. Ni, Y. Bai, F. Wu, C. Wu, Polyanion-type electrode materials for sodium-ion batteries, *Adv. Sci.* 4 (2017) 1600275. <https://doi.org/10.1002/advs.201600275>.
- [85] P. Barpanda, L. Lander, S.I. Nishimura, A. Yamada, Polyanionic Insertion Materials for Sodium-Ion Batteries, *Adv. Energy Mater.* 8 (2018) 1–26. <https://doi.org/10.1002/aenm.201703055>.
- [86] T. Jin, H. Li, K. Zhu, P.F. Wang, P. Liu, L. Jiao, Polyanion-type cathode materials for sodium-ion batteries, *Chem. Soc. Rev.* 49 (2020) 2342–2377. <https://doi.org/10.1039/c9cs00846b>.
- [87] Y. Yuan, Q. Wei, S. Yang, X. Zhang, M. Jia, J. Yuan, X. Yan, Towards high-performance phosphate-based polyanion-type materials for sodium-ion batteries, *Energy Storage Mater.* 50 (2022) 760–782. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2022.06.008>.
- [88] Y. Fang, J. Zhang, L. Xiao, X. Ai, Y. Cao, H. Yang, Phosphate Framework Electrode Materials for Sodium Ion Batteries, *Adv. Sci.* 4 (2017) 1600392. <https://doi.org/10.1002/advs.201600392>.
- [89] S. Oh, S. Myung, J. Hassoun, B. Scrosati, Y. Sun, Reversible NaFePO<sub>4</sub> electrode for sodium secondary batteries, *Electrochem. Commun.* 22 (2012) 149–152. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2012.06.014>.
- [90] J. Kim, D. Seo, H. Kim, I. Park, J. Yoo, Unexpected discovery of low-cost maricite NaFePO<sub>4</sub> as a high-performance electrode for Na-ion batteries, *Energy Environ. Sci.* 8 (2015) 540–545. <https://doi.org/10.1039/C4EE03215B>.
- [91] Y. Liu, N. Zhang, F. Wang, X. Liu, L. Jiao, L.Z. Fan, Approaching the Downsizing Limit of Maricite NaFePO<sub>4</sub> toward High-Performance Cathode for Sodium-Ion Batteries, *Adv. Funct. Mater.* 28 (2018) 1–9. <https://doi.org/10.1002/adfm.201801917>.
- [92] A. Gutierrez, S. Kim, T.T. Fister, C.S. Johnson, Microwave-Assisted Synthesis of NaCoPO<sub>4</sub> Red-Phase and Initial Characterization as High Voltage Cathode for Sodium-Ion Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 9 (2017) 4391–4396. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b14341>.



- [93] K. Saravanan, C.W. Mason, A. Rudola, K.H. Wong, P. Balaya, The first report on excellent cycling stability and superior rate capability of  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  for sodium ion batteries, *Adv. Energy Mater.* 3 (2013) 444–450. <https://doi.org/10.1002/aenm.201200803>.
- [94] D. Guo, J. Qin, Z. Yin, J. Bai, Y.K. Sun, M. Cao, Achieving high mass loading of  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ @carbon on carbon cloth by constructing three-dimensional network between carbon fibers for ultralong cycle-life and ultrahigh rate sodium-ion batteries, *Nano Energy*. 45 (2018) 136–147. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.12.038>.
- [95] P. Barpanda, T. Ye, S.I. Nishimura, S.C. Chung, Y. Yamada, M. Okubo, H. Zhou, A. Yamada, Sodium iron pyrophosphate: A novel 3.0 v iron-based cathode for sodium-ion batteries, *Electrochem. Commun.* 24 (2012) 116–119. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2012.08.028>.
- [96] H. Kim, R.A. Shakoar, C. Park, S.Y. Lim, J.S. Kim, Y.N. Jo, W. Cho, K. Miyasaka, R. Kahraman, Y. Jung, J.W. Choi,  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  as a promising iron-based pyrophosphate cathode for sodium rechargeable batteries: A combined experimental and theoretical study, *Adv. Funct. Mater.* 23 (2013) 1147–1155. <https://doi.org/10.1002/adfm.201201589>.
- [97] H.J. Song, D.S. Kim, J.C. Kim, S.H. Hong, D.W. Kim, An approach to flexible Na-ion batteries with exceptional rate capability and long lifespan using  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  nanoparticles on porous carbon cloth, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 5502–5510. <https://doi.org/10.1039/c7ta00727b>.
- [98] V.A. Online, P. Barpanda, J. Lu, T. Ye, M. Kajiyama, S. Chung, N. Yabuuchi, S. Komaba, A. Yamada, A layer-structured  $\text{Na}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$  pyrophosphate cathode for sodium-ion batteries, *RSC Adv.* 3 (2013) 3857–3860. <https://doi.org/10.1039/c3ra23026k>.
- [99] H. Kim, C.S. Park, J.W. Choi, Y. Jung, Defect-Controlled Formation of Triclinic  $\text{Na}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$  for 4 v Sodium-Ion Batteries, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 55 (2016) 6662–6666. <https://doi.org/10.1002/anie.201601022>.
- [100] C.S. Park, H. Kim, R.A. Shakoar, E. Yang, S.Y. Lim, R. Kahraman, Y. Jung, J.W. Choi, Anomalous manganese activation of a pyrophosphate cathode in sodium ion batteries: A combined experimental and theoretical study, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 2787–2792. <https://doi.org/10.1021/ja312044k>.
- [101] P. Barpanda, T. Ye, M. Avdeev, S.C. Chung, A. Yamada, A new polymorph of

- Na<sub>2</sub>MnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> as a 3.6 v cathode material for sodium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A*. 1 (2013) 4194–4197. <https://doi.org/10.1039/c3ta10210f>.
- [102] N. Recham, J.-N. Chotard, L. Dupont, K. Djellab, M. Armand, J.-M. Tarascon, Ionothermal Synthesis of Sodium-Based Fluorophosphate Cathode Materials, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) A993. <https://doi.org/10.1149/1.3236480>.
- [103] Y. Kawabe, N. Yabuuchi, M. Kajiyama, N. Fukuhashi, T. Inamasu, Synthesis and electrode performance of carbon coated Na<sub>2</sub>FePO<sub>4</sub>F for rechargeable Na batteries, *Electrochem. Commun.* 13 (2011) 1225–1228. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.08.038>.
- [104] A. Langrock, Y. Xu, Y. Liu, S. Ehrman, A. Manivannan, C. Wang, Carbon coated hollow Na<sub>2</sub>FePO<sub>4</sub>F spheres for Na-ion battery cathodes, *J. Power Sources*. 223 (2013) 62–67. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.09.059>.
- [105] H. Zou, S. Li, X. Wu, M.J. McDonald, Y. Yang, Spray-drying synthesis of pure Na<sub>2</sub>CoPO<sub>4</sub>F as cathode material for sodium ion batteries, *ECS Electrochem. Lett.* 4 (2015) A53–A55. <https://doi.org/10.1149/2.0061506eel>.
- [106] S.W. Kim, D.H. Seo, H. Kim, K.Y. Park, K. Kang, A comparative study on Na<sub>2</sub>MnPO<sub>4</sub>F and Li<sub>2</sub>MnPO<sub>4</sub>F for rechargeable battery cathodes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 3299–3303. <https://doi.org/10.1039/c2cp40082k>.
- [107] X. Lin, X. Hou, X. Wu, S. Wang, M. Gao, Y. Yang, Exploiting Na<sub>2</sub>MnPO<sub>4</sub>F as a high-capacity and well-reversible cathode material for Na-ion batteries, *RSC Adv.* 4 (2014) 40985–40993. <https://doi.org/10.1039/c4ra05336b>.
- [108] Y. Kee, N. Dimov, A. Staykov, S. Okada, Investigation of metastable Na<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub> as a cathode material for Na-ion secondary battery, *Mater. Chem. Phys.* 171 (2016) 45–49. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.01.033>.
- [109] S. Li, J. Guo, Z. Ye, X. Zhao, S. Wu, J.X. Mi, C.Z. Wang, Z. Gong, M.J. McDonald, Z. Zhu, K.M. Ho, Y. Yang, Zero-Strain Na<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub> as Novel Cathode Material for Sodium-Ion Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 8 (2016) 17233–17238. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b03969>.
- [110] W. Guan, B. Pan, P. Zhou, J. Mi, D. Zhang, J. Xu, Y. Jiang, A High Capacity, Good Safety and Low Cost Na<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub>-Based Cathode for Rechargeable Sodium-Ion Battery, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 9 (2017) 22369–22377. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b02385>.
- [111] K. Kaliyappan, Z. Chen, Facile solid-state synthesis of eco-friendly sodium iron

- silicate with exceptional sodium storage behaviour, *Electrochim. Acta.* 283 (2018) 1384–1389. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.07.034>.
- [112] C.Y. Chen, K. Matsumoto, T. Nohira, R. Hagiwara, Na<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub> as a positive electrode material for sodium secondary batteries using an ionic liquid electrolyte, *Electrochem. Commun.* 45 (2014) 63–66. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2014.05.017>.
- [113] H. Zhu, J. Wang, X. Liu, X. Zhu, Facile preparation of a Na<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub>/C/graphene composite as a high performance cathode for sodium ion batteries, *RSC Adv.* 7 (2017) 14145–14151. <https://doi.org/10.1039/c7ra00198c>.
- [114] D. Zhang, Z. Ding, Y. Yang, S. Zhao, Q. Huang, C. Chen, L. Chen, W. Wei, Fabricating 3D ordered macroporous Na<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub>/C with hierarchical pores for fast sodium storage, *Electrochim. Acta.* 269 (2018) 694–699. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.03.045>.
- [115] M. Law, V. Ramar, P. Balaya, Na<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub> as an attractive high capacity cathode material for sodium-ion battery, *J. Power Sources.* 359 (2017) 277–284. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.05.069>.
- [116] J.C. Treacher, S.M. Wood, M.S. Islam, E. Kendrick, Na<sub>2</sub>CoSiO<sub>4</sub> as a cathode material for sodium-ion batteries: Structure, electrochemistry and diffusion pathways, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 32744–32752. <https://doi.org/10.1039/c6cp06777h>.
- [117] V.S. Rangasamy, S. Thayumanasundaram, J.P. Locquet, Solvothermal synthesis and electrochemical properties of Na<sub>2</sub>CoSiO<sub>4</sub> and Na<sub>2</sub>CoSiO<sub>4</sub>/carbon nanotube cathode materials for sodium-ion batteries, *Electrochim. Acta.* 276 (2018) 102–110. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.04.166>.
- [118] B. Senthilkumar, C. Murugesan, L. Sharma, S. Lochab, P. Barpanda, An Overview of Mixed Polyanionic Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries, *Small Methods.* 3 (2019) 1–23. <https://doi.org/10.1002/smtd.201800253>.
- [119] A. Zhao, Y. Fang, X. Ai, H. Yang, Y. Cao, Mixed polyanion cathode materials: Toward stable and high-energy sodium-ion batteries, *J. Energy Chem.* 60 (2021) 635–648. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2021.01.014>.
- [120] G. Hautier, A. Jain, H. Chen, C. Moore, S.P. Ong, G. Ceder, Novel mixed polyanions lithium-ion battery cathode materials predicted by high-throughput ab initio computations, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 17147–17153. <https://doi.org/10.1039/c1jm12216a>.

- [121] Y. Li, S. Tang, J. Zhang, K. Yamashita, L. Ni, Understanding the electrochemical properties of bulk phase and surface structures of  $\text{Na}_3\text{TMPO}_4\text{CO}_3$  (TM= Fe, Mn, Co, Ni) from first principles calculations, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 22 (2020) 25325–25334. <https://doi.org/10.1039/d0cp01355b>.
- [122] C. Wang, M. Sawicki, S. Emani, C. Liu, L.L. Shaw,  $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$  - A high capacity, multi-electron transfer redox cathode material for sodium ion batteries, *Electrochim. Acta.* 161 (2015) 322–328. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.125>.
- [123] N. V. Kosova, A.A. Shindrov, A.B. Slobodyuk, D.G. Kellerman, Thermal and structural instability of sodium-iron carbonophosphate ball milled with carbon, *Electrochim. Acta.* 302 (2019) 119–129. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.02.001>.
- [124] B. Xie, R. Sakamoto, A. Kitajou, K. Nakamoto, L. Zhao, S. Okada, Y. Fujita, N. Oka, T. Nishida, W. Kobayashi, M. Okada, T. Takahara, Cathode Properties of  $\text{Na}_3\text{FePO}_4\text{CO}_3$  Prepared by the Mechanical Ball Milling Method for Na-ion Batteries, *Sci. Rep.* 10 (2020) 3–8. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-60183-3>.
- [125] G.G. Eshetu, G.A. Elia, M. Armand, M. Forsyth, S. Komaba, T. Rojo, S. Passerini, Electrolytes and Interphases in Sodium-Based Rechargeable Batteries: Recent Advances and Perspectives, *Adv. Energy Mater.* 10 (2020) 2000093. <https://doi.org/10.1002/aenm.202000093>.
- [126] K. Vignarooban, R. Kushagra, A. Elango, P. Badami, B.E. Mellander, X. Xu, T.G. Tucker, C. Nam, A.M. Kannan, Current trends and future challenges of electrolytes for sodium-ion batteries, *Int. J. Hydrogen Energy.* 41 (2016) 2829–2846. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.12.090>.
- [127] M. Liu, H. Ao, Y. Jin, Z. Hou, X. Zhang, Y. Zhu, Y. Qian, Aqueous rechargeable sodium ion batteries: developments and prospects, *Mater. Today Energy.* 17 (2020) 100432. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2020.100432>.
- [128] R. Demir-Cakan, M.R. Palacin, L. Croguennec, Rechargeable aqueous electrolyte batteries: From univalent to multivalent cation chemistry, *J. Mater. Chem. A.* 7 (2019) 20519–20539. <https://doi.org/10.1039/c9ta04735b>.
- [129] D. Bin, F. Wang, A.G. Tamirat, L. Suo, Y. Wang, C. Wang, Y. Xia, Progress in Aqueous Rechargeable Sodium-Ion Batteries, *Adv. Energy Mater.* 8 (2018) 1–31. <https://doi.org/10.1002/aenm.201703008>.

- [130] A.J. Fernández-Ropero, D. Saurel, B. Acebedo, T. Rojo, M. Casas-Cabanas, Electrochemical characterization of NaFePO<sub>4</sub> as positive electrode in aqueous sodium-ion batteries, *J. Power Sources*. 291 (2015) 40–45. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.05.006>.
- [131] M. Vujković, S. Mentus, Fast sodiation/desodiation reactions of electrochemically delithiated olivine LiFePO<sub>4</sub> in aerated aqueous NaNO<sub>3</sub> solution, *J. Power Sources*. 247 (2014) 184–188. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.08.062>.
- [132] K. Shiprath, H. Manjunatha, A. Ratnamala, S. Ramesh, K.C.B. Naidu, Electrochemical Study of NaFePO<sub>4</sub> Cathode Material in Aqueous Sodium-ion Electrolyte, *Biointerface Res. Appl. Chem.* 13 (2023) 1–14. <https://doi.org/10.33263/BRIAC132.186>.
- [133] Y.H. Jung, C.H. Lim, J.H. Kim, D.K. Kim, Na<sub>2</sub>FeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> as a positive electrode material for rechargeable aqueous sodium-ion batteries, *RSC Adv.* 4 (2014) 9799–9802. <https://doi.org/10.1039/c3ra47560c>.
- [134] K. Nakamoto, Y. Kano, A. Kitajou, S. Okada, Electrolyte dependence of the performance of a Na<sub>2</sub>FeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>//NaTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> rechargeable aqueous sodium-ion battery, *J. Power Sources*. 327 (2016) 327–332. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.07.052>.
- [135] A. Gutierrez, N.A. Benedek, A. Manthiram, Crystal-chemical guide for understanding redox energy variations of M<sup>2+/3+</sup> couples in polyanion cathodes for lithium-ion batteries, *Chem. Mater.* 25 (2013) 4010–4016. <https://doi.org/10.1021/cm401949n>.
- [136] M. Casas-Cabanas, V. V. Roddatis, D. Saurel, P. Kubiak, J. Carretero-González, V. Palomares, P. Serras, T. Rojo, Crystal chemistry of Na insertion/deinsertion in FePO<sub>4</sub>-NaFePO<sub>4</sub>, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 17421–17423. <https://doi.org/10.1039/c2jm33639a>.
- [137] N. V. Kosova, D.O. Rezepova, O.A. Podgornova, A.B. Slobodyuk, S.A. Petrov, M. Avdeev, A comparative study of structure, air sensitivity and electrochemistry of sodium iron pyrophosphates Na<sub>2-x</sub>Fe<sub>1+x/2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (x = 0; 0.44), *Electrochim. Acta*. 235 (2017) 42–55. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.03.058>.
- [138] G. Longoni, J.E. Wang, Y.H. Jung, D.K. Kim, C.M. Mari, R. Ruffo, The Na<sub>2</sub>FeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-carbon nanotubes composite as high rate cathode material for sodium ion batteries, *J. Power Sources*. 302 (2016) 61–69. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.10.033>.

- [139] J.M. Clark, P. Barpanda, A. Yamada, M.S. Islam, Sodium-ion battery cathodes  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  and  $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ : Diffusion behaviour for high rate performance, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 11807–11812. <https://doi.org/10.1039/c4ta02383h>.
- [140] S.M. Wood, C. Eames, E. Kendrick, M.S. Islam, Sodium Ion Diffusion and Voltage Trends in Phosphates  $\text{Na}_4\text{M}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  ( $\text{M} = \text{Fe, Mn, Co, Ni}$ ) for Possible High-Rate Cathodes, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 15935–15941. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b04648>.
- [141] S.P. Ong, V.L. Chevrier, G. Hautier, A. Jain, C. Moore, S. Kim, X. Ma, G. Ceder, Voltage, stability and diffusion barrier differences between sodium-ion and lithium-ion intercalation materials, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 3680–3688. <https://doi.org/10.1039/c1ee01782a>.
- [142] S.M. Wood, R. Tripathi, L.F. Nazar, M.S. Islam, Na-Ion Mobility in Layered  $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$  and Olivine  $\text{NaFePO}_4$ , *ECS Meet. Abstr.* MA2014-04 (2014) 260–260. <https://doi.org/10.1149/ma2014-04/2/260>.
- [143] K.M. Bui, V.A. Dinh, S. Okada, T. Ohno, Hybrid functional study of the NASICON-type  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ : crystal and electronic structures, and polaron-Na vacancy complex diffusion, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 30433–30439. <https://doi.org/10.1039/c5cp05323d>.
- [144] X. Pu, H. Wang, T. Yuan, S. Cao, S. Liu, L. Xu, H. Yang, X. Ai, Z. Chen, Y. Cao,  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{C}$  nanospheres as low-cost, high-performance cathode material for sodium-ion batteries, *Energy Storage Mater.* 22 (2019) 330–336. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.02.017>.
- [145] X. Deng, W. Shi, J. Sunarso, M. Liu, Z. Shao, A Green Route to a  $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ -Based Cathode for Sodium Ion Batteries of High Rate and Long Cycling Life, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (2017) 16280–16287. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b03933>.
- [146] N. Böckenfeld, A. Balducci, Determination of sodium ion diffusion coefficients in sodium vanadium phosphate, *J. Solid State Electrochem.* 18 (2014) 959–964. <https://doi.org/10.1007/s10008-013-2342-6>.
- [147] F. Sanz, C. Parada, U. Amador, M.A. Monge, C. Ruiz Valero,  $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ , a new sodium cobalt phosphate containing a three-dimensional system of large intersecting tunnels, *J. Solid State Chem.* 123 (1996) 129–139. <https://doi.org/10.1006/jssc.1996.0161>.
- [148] F. Sanz, C. Parada, J.M. Rojo, C. Ruíz-Valero, Synthesis, structural characterization,

- magnetic properties, and ionic conductivity of  $\text{Na}_4\text{MII}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$  (MII = Mn, Co, Ni), *Chem. Mater.* **13** (2001) 1334–1340. <https://doi.org/10.1021/cm001210d>.
- [149] H. Kim, I. Park, S. Lee, H. Kim, K.Y. Park, Y.U. Park, H. Kim, J. Kim, H.D. Lim, W.S. Yoon, K. Kang, Understanding the electrochemical mechanism of the new iron-based mixed-phosphate  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$  in a Na rechargeable battery, *Chem. Mater.* **25** (2013) 3614–3622. <https://doi.org/10.1021/cm4013816>.
- [150] H. Moriwake, A. Kuwabara, C.A.J. Fisher, M. Nose, H. Nakayama, S. Nakanishi, H. Iba, Y. Ikuhara, Crystal and electronic structure changes during the charge-discharge process of  $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ , *J. Power Sources.* **326** (2016) 220–225. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.07.006>.
- [151] T. Yuan, Y. Wang, J. Zhang, X. Pu, X. Ai, Z. Chen, H. Yang, Y. Cao, 3D graphene decorated  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$  microspheres as low-cost and high-performance cathode materials for sodium-ion batteries, *Nano Energy.* **56** (2019) 160–168. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.11.011>.
- [152] L. Zhang, X. He, S. Wang, N. Ren, J. Wang, J. Dong, F. Chen, Y. Li, Z. Wen, C. Chen, Hollow-Sphere-Structured  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)/\text{C}$  as a Cathode Material for Sodium-Ion Batteries, *Chem. Mater.* **33** (2021) 25972–25980. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c04035>.
- [153] J. Zhang, L. Tang, Y. Zhang, X. Li, Q. Xu, H. Liu, Polyvinylpyrrolidone assisted synthesized ultra-small  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$  particles embedded in 1D carbon nanoribbons with enhanced room and low temperature sodium storage performance, *J. Power Sources.* **498** (2021) 229907. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229907>.
- [154] B. Senthilkumar, G. Ananya, P. Ashok, S. Ramaprabhu, Synthesis of Carbon coated Nano- $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  as a Novel Cathode Material for Hybrid Supercapacitors, *Electrochim. Acta.* **169** (2015) 447–455. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.04.088>.
- [155] M. Chen, W. Hua, J. Xiao, D. Cortie, W. Chen, E. Wang, Z. Hu, Q. Gu, X. Wang, S. Indris, S.L. Chou, S.X. Dou, NASICON-type air-stable and all-climate cathode for sodium-ion batteries with low cost and high-power density, *Nat. Commun.* **10** (2019) 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-09170-5>.
- [156] X. Ma, X. Wu, P. Shen, Rational Design of  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$  Nanoparticles Embedded in Graphene: Toward Fast Sodium Storage Through the



- Pseudocapacitive Effect, *ACS Appl. Energy Mater.* 1 (2018) 6268–6278. <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b01275>.
- [157] L. Tang, X. Liu, Z. Li, X. Pu, J. Zhang, Q. Xu, H. Liu, Y.G. Wang, Y. Xia, CNT-Decorated  $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{Co}(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  Microspheres as a Novel High-Voltage Cathode Material for Sodium-Ion Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 11 (2019) 27813–27822. <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b01275>.
- [158] M. Nose, H. Nakayama, K. Nobuhara, H. Yamaguchi, S. Nakanishi, H. Iba,  $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ : A novel storage material for sodium-ion batteries, *J. Power Sources*. 234 (2013) 175–179. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.01.162>.
- [159] M. Zarrabeitia, M. Jáuregui, N. Sharma, J.C. Pramudita, M. Casas-Cabanas,  $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  through Correlative Operando X-ray Diffraction and Electrochemical Impedance Spectroscopy, *Chem. Mater.* 31 (2019) 5152–5159. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b01054>.
- [160] P.R. Kumar, R. Essehli, H.B. Yahia, R. Amin, I. Belharouak, Electrochemical studies of a high voltage  $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ -MWCNT composite through a selected stable electrolyte, *RSC Adv.* 10 (2020) 15983–15989. <https://doi.org/10.1039/d0ra02349c>.
- [161] X. Liu, L. Tang, Z. Li, J. Zhang, Q. Xu, H. Liu, Y. Wang, Y. Xia, Y. Cao, X. Ai, An Al-doped high voltage cathode of  $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  enabling highly stable 4 v full sodium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A*. 7 (2019) 18940–18949. <https://doi.org/10.1039/c9ta04450g>.
- [162] H. Zhang, I. Hasa, D. Buchholz, B. Qin, D. Geiger, S. Jeong, U. Kaiser, S. Passerini, Exploring the Ni redox activity in polyanionic compounds as conceivable high potential cathodes for Na rechargeable batteries, *NPG Asia Mater.* 9 (2017) e370-8. <https://doi.org/10.1038/am.2017.41>.
- [163] P.R. Kumar, H.B. Yahia, I. Belharouak, M.T. Sougrati, S. Passerini, R. Amin, R. Essehli, Electrochemical investigations of high-voltage  $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  cathode for sodium-ion batteries, 3 (2019) 2–9. <https://doi.org/10.1007/s10008-019-04448-6>.
- [164] H. Kim, G. Yoon, I. Park, K.Y. Park, B. Lee, J. Kim, Y.U. Park, S.K. Jung, H.D. Lim, D. Ahn, S. Lee, K. Kang, Anomalous Jahn-Teller behavior in a manganese-based mixed-phosphate cathode for sodium ion batteries, *Energy Environ. Sci.* 8 (2015) 3325–3335. <https://doi.org/10.1039/c5ee01876e>.

- [165] S. Ryu, J.E. Wang, J.H. Kim, R. Ruffo, Y.H. Jung, D.K. Kim, A study on cobalt substitution in sodium manganese mixed-anion phosphates as positive electrode materials for Na-ion batteries, *J. Power Sources*. 444 (2019) 227274. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227274>.
- [166] X. Wu, G. Zhong, Z. Tang, Y. Yang, Sol-gel synthesis of  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)/\text{C}$  nanocomposite for sodium ion batteries and new insights into microstructural evolution during sodium extraction, *J. Power Sources*. 327 (2016) 666–674. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.07.061>.
- [167] J.Y. Jang, H. Kim, Y. Lee, K.T. Lee, K. Kang, N.S. Choi, Cyclic carbonate based-electrolytes enhancing the electrochemical performance of  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$  cathodes for sodium-ion batteries, *Electrochem. Commun.* 44 (2014) 74–77. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2014.05.003>.
- [168] M.H. Lee, S.J. Kim, D. Chang, J. Kim, S. Moon, K. Oh, K.Y. Park, W.M. Seong, H. Park, G. Kwon, B. Lee, K. Kang, Toward a low-cost high-voltage sodium aqueous rechargeable battery, *Mater. Today*. 29 (2019) 26–36. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2019.02.004>.
- [169] A.J. Fernández-Ropero, M. Zarrabeitia, M. Reynaud, T. Rojo, M. Casas-Cabanas, Toward Safe and Sustainable Batteries:  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  as a Low-Cost Cathode for Rechargeable Aqueous Na-Ion Batteries, *J. Phys. Chem. C*. 122 (2018) 133–142. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b09803>.
- [170] B. Senthilkumar, A. Rambabu, C. Murugesan, S.B. Krupanidhi, P. Barpanda, Iron-Based Mixed Phosphate  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  Thin Films for Sodium-Ion Microbatteries, *ACS Omega*. 5 (2020) 7219–7224. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03835>.
- [171] S. Baskar, R. Angalakuthi, C. Murugesan, S.B. Krupanidhi, P. Barpanda, Exploration of Iron-Based Mixed Polyanion Cathode Materials for Thin Film Sodium-Ion Batteries, *ECS Meet. Abstr.* MA2018-01 (2018) 409–409. <https://doi.org/10.1149/ma2018-01/3/409>.
- [172] P.B. K. Sada, C. Murugesan, S. Baskar, Potassium Intercalation into Sodium Metal Oxide and Polyanionic Hosts: Few Case Studies, *ECS Trans.* 85 (2018) 207–214. <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/08513.0207ecst>.
- [173] X. Ma, Z. Pan, X. Wu, P.K. Shen,  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)@\text{NaFePO}_4@\text{C}$  core-double-shell architectures on carbon cloth: A high-rate, ultrastable, and flexible cathode for sodium ion batteries, *Chem. Eng. J.* 365 (2019) 132–141.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.173>.

- [174] Y. Cao, X. Xia, Y. Liu, N. Wang, J. Zhang, D. Zhao, Y. Xia, Scalable synthesizing nanospherical  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$  growing on MCNTs as a high-performance cathode material for sodium-ion batteries, *J. Power Sources*. 461 (2020) 228130. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228130>.
- [175] A.N. Pham, T.D. Waite, Oxygenation of Fe(II) in the Presence of Citrate in Aqueous Solutions at pH 6.0-8.0 and 25 °C: Interpretation from an Fe(II)/Citrate Speciation Perspective, *J. Phys. Chem. A*. 112 (2008) 643–651.
- [176] G. Pliego, J.A. Zazo, J.A. Casas, J.J. Rodriguez, Fate of iron oxalates in aqueous solution: The role of temperature, iron species and dissolved oxygen, *J. Environ. Chem. Eng.* 2 (2014) 2236–2241. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.09.013>.
- [177] H. Zhou, S. Upreti, N.A. Chernova, G. Hautier, G. Ceder, M.S. Whittingham, Iron and manganese pyrophosphates as cathodes for lithium-ion batteries, *Chem. Mater.* 23 (2011) 293–300. <https://doi.org/10.1021/cm102922q>.
- [178] I. Belharouak, C. Johnson, K. Amine, Synthesis and electrochemical analysis of vapor-deposited carbon-coated  $\text{LiFePO}_4$ , *Electrochem. Commun.* 7 (2005) 983–988. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2005.06.019>.
- [179] Y. Xia, W. Zhang, H. Huang, Y. Gan, J. Tian, X. Tao, Self-assembled mesoporous  $\text{LiFePO}_4$  with hierarchical spindle-like architectures for high-performance lithium-ion batteries, *J. Power Sources*. 196 (2011) 5651–5658. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.02.044>.
- [180] J. Wang, S. Zheng, H. Yan, H. Zhang, M. Hojamberdiev, B. Ren, Y. Xu, Na<sub>2</sub>EDTA-assisted hydrothermal synthesis and electrochemical performance of  $\text{LiFePO}_4$  powders with rod-like and block-like morphologies, *Mater. Chem. Phys.* 160 (2015) 398–405. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.05.005>.
- [181] R. Ling, S. Cai, S. Shen, X. Hu, D. Xie, F. Zhang, X. Sun, N. Yu, F. Wang, Synthesis of carbon coated  $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$  as cathode materials for high-performance sodium ion batteries, *J. Alloys Compd.* 704 (2017) 631–640. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.02.075>.
- [182] L. Chen, W. Feng, Z. Pu, X. Wang, C. Song, Impact of pH on preparation of  $\text{LiFePO}_4@\text{C}$  cathode materials by a sol-gel route assisted by biomineralization, *Ionics (Kiel)*. 25 (2019) 5625–5632. <https://doi.org/10.1007/s11581-019-03273-1>.

- [183] X. Chen, K. Du, Y. Lai, G. Shang, H. Li, Z. Xiao, Y. Chen, J. Li, Z. Zhang, In-situ carbon-coated  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  anchored in three-dimensional reduced graphene oxide framework as a durable and high-rate sodium-ion battery cathode, *J. Power Sources*. 357 (2017) 164–172. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.04.075>.
- [184] X. Ma, D. Wang, R. Xu, Y. Lai, X. Yu, Y. Liu, Iron-Based NASICON-Type  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$  Cathode for Zinc-Ion Battery:  $\text{Zn}^{2+}/\text{Na}^+$  Co-Intercalation Enabling High Capacity, *ChemSusChem*. 14 (2021) 5424–5433. <https://doi.org/10.1002/cssc.202101852>.
- [185] X. Li, Y. Meng, D. Xiao, Three-Dimensional Holey Graphene Modified  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)/\text{C}$  as a High-Performance Cathode for Rechargeable Sodium-Ion Batteries, *Chem. - A Eur. J.* 29 (2023) e202203381. <https://doi.org/10.1002/chem.202203381>.
- [186] X. Li, Y. Zhang, B. Zhang, K. Qin, H. Liu, Z.F. Ma, Mn-doped  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$  facilitating  $\text{Na}^+$  migration at low temperature as a high performance cathode material of sodium ion batteries, *J. Power Sources*. 521 (2022) 230922. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230922>.
- [187] X. Li, J. Zhang, Y. Zhang, B. Zhang, H. Liu, Q. Xu, Y. Xia, A facile Ball-Milling preparation strategy of Nitrogen-Doped carbon coated  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  Nano-Flakes with superior sodium ion storage performance, *Chem. Eng. Sci.* 260 (2022) 117951. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2022.117951>.
- [188] R. Essehli, B. El Bali, S. Benmokhtar, H. Fuess, I. Svoboda, S. Obbade, Synthesis, crystal structure and infrared spectroscopy of a new non-centrosymmetric mixed-anion phosphate  $\text{Na}_4\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ , *J. Alloys Compd.* 493 (2010) 654–660. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.12.181>.
- [189] J.L. Cao, L. Ni, C.C. Qin, Y.F. Tang, Y.F. Chen, Synthesis of hierarchical  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  spheres with high electrochemical performance via spray drying, *Ionics (Kiel)*. 23 (2017) 1783–1791. <https://doi.org/10.1007/s11581-017-2020-2>.
- [190] N. V. Kosova, V.R. Podugolnikov, E.T. Devyatkina, A.B. Slobodyuk, Structure and electrochemistry of  $\text{NaFePO}_4$  and  $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$  cathode materials prepared via mechanochemical route, *Mater. Res. Bull.* 60 (2014) 849–857. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.09.081>.
- [191] R.A. Shakoor, C.S. Park, A.A. Raja, J. Shin, R. Kahraman, A mixed iron-manganese based pyrophosphate cathode,  $\text{Na}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{P}_2\text{O}_7$ , for rechargeable sodium

- ion batteries, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** (2016) 3929–3935. <https://doi.org/10.1039/c5cp06836c>.
- [192] P. Barpanda, G. Liu, C.D. Ling, M. Tamaru, M. Avdeev, S.C. Chung, Y. Yamada, A. Yamada, Na<sub>2</sub>FeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: A safe cathode for rechargeable sodium-ion batteries, *Chem. Mater.* **25** (2013) 3480–3487. <https://doi.org/10.1021/cm401657c>.
- [193] J. Song, J. Yang, M.H. Alfaruqi, W. Park, S. Park, S. Kim, J. Jo, J. Kim, Communication Pyro-synthesis of Na<sub>2</sub>FeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Nano-plates as Cathode for Sodium-ion Batteries with Long Cycle Stability, *J. Korean Ceram. Soc.* **53** (2016) 406–410. <http://dx.doi.org/10.4191/kcers.2016.53.4.406>.
- [194] M. Nose, S. Shiotani, H. Nakayama, K. Nobuhara, S. Nakanishi, H. Iba, Na<sub>4</sub>Co<sub>2.4</sub>Mn<sub>0.3</sub>Ni<sub>0.3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: High potential and high capacity electrode material for sodium-ion batteries, *Electrochem. Commun.* **34** (2013) 266–269. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2013.07.004>.
- [195] Y. Lee, J. Lee, H. Kim, K. Kang, N.S. Choi, Highly stable linear carbonate-containing electrolytes with fluoroethylene carbonate for high-performance cathodes in sodium-ion batteries, *J. Power Sources.* **320** (2016) 49–58. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.04.070>.
- [196] J. Lee, Y. Lee, J. Lee, S.M. Lee, J.H. Choi, H. Kim, M.S. Kwon, K. Kang, K.T. Lee, N.S. Choi, Ultraconcentrated sodium bis(fluorosulfonyl)imide-based electrolytes for high-performance sodium metal batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **9** (2017) 3723–3732. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b14878>.
- [197] H.W. Jung, S.H. Lee, K.S. Ryu, Enhanced electrochemical performance Ru<sup>3+</sup> doped Li<sub>2</sub>FeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> as cathode for lithium ion batteries, *Int. J. Electrochem. Sci.* **13** (2018) 12024–12039. <https://doi.org/10.20964/2018.12.49>.
- [198] B. Zhang, X. Ou, J.C. Zheng, C. Shen, L. Ming, Y.D. Han, J.L. Wang, S.E. Qin, Electrochemical properties of Li<sub>2</sub>FeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> cathode material synthesized by using different lithium sources, *Electrochim. Acta.* **133** (2014) 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.03.188>.
- [199] L. Tan, S. Zhang, C. Deng, Fast lithium intercalation chemistry of the hierarchically porous Li<sub>2</sub>FeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/C composite prepared by an iron-reduction method, *J. Power Sources.* **275** (2015) 6–13. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.10.178>.

## 7. PRILOG

### 7.1. Objavljeni naučni radovi iz doktorske disertacije:

a) **Aleksandra Gezović**, Miloš Milović, Danica Bajuk-Bogdanović, Veselinka Grudić, Robert Dominko, Slavko Mentus, Milica J. Vujković, An effective approach to reaching the theoretical capacity of a low-cost and environmentally friendly  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$  cathode for Na-ion batteries, *Electrochimica Acta*, 476 (2024) 143718 <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.143718>

b) **A. Gezović<sup>#</sup>**, M.J. Vujković<sup>#,\*</sup>, M. Milović, V. Grudić, R. Dominko, S. Mentus, Recent developments of  $\text{Na}_4\text{M}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$  as the cathode material for alkaline-ion rechargeable batteries: challenges and outlook, *Energy Storage Materials*, 37 (2021) 243-273 <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.02.011>

### 7.2. Objavljenja saopštenja iz doktorske disertacije:

a) **Aleksandra Gezović**, Veselinka Grudić, Slavko Mentus, Milica Vujković, Electrochemical behaviour of  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  cathode in the lithium nitrate aqueous solution, Twenty-fourth Annual YUCOMAT 2023 Conference, Herceg Novi, Montenegro, September 4 - 8, **2023**

b) Milica Vujković, **Aleksandra Gezović**, Danica Bajuk-Bogdanović, Slavko Mentus, Core issues of the sol-gel process for designing a high-quality polyanionic  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  phase, Twenty-fourth Annual YUCOMAT 2023 Conference, Herceg Novi, Montenegro, September 4 - 8, **2023**

c) Milica Vujković, **Aleksandra Gezović**, Danica Bajuk Bogdanović, Tamara Petrović, Veselinka Grudić, Slavko Mentus, What Drives the Synthesis of Mixed Polyanionic  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  Cathode Material and Determines its Electrochemical Behavior?, Materials for Sustainable Development Conference (MATSUS) (/Materials-for-Sustainable-Development-Conference) Proceedings of MATSUS23 & Sustainable Technology Forum València (STECH23) (MATSUS23), #SusBat - Enabling Beyond Classical Li-ion Batteries through materials development and sustainability València, Spain, March 6 - 10, **2023**

d) **Aleksandra Gezović**, Miloš Milović, Danica Bajuk-Bogdanović, Veselinka Grudić, Slavko Mentus, Milica Vujković, pH-triggered sol-gel synthesis of  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  cathode material, Twenty-third Annual YUCOMAT 2022 Conference, Herceg Novi, Montenegro, August 29 - September 2, **2022**

e) **Aleksandra Gezović**, Milica Vujković, Veselinka Grudić, Miloš Milović, Danica Bajuk-Bogdanović and Slavko Mentus, Three-dimensional  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  polyanionic heterostructure: the synthesis and electrochemical behavior in the aqueous lithium and sodium nitrate solutions; 71<sup>st</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, August 30 - September 4, **2020**

f) **Aleksandra Gezović**, Veselinka Grudić, Miloš Milović, Danica Bajuk-Bogdanović, Milica Vujković, Polyanionic cathode material  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{C}$  for aqueous sodium-ion batteries, Twenty-first YUCOMAT 2019 & Eleventh WRTCS 2019, Herceg Novi, Montenegro, September 2 – 6, **2019**

## 8. BIOGRAFIJA

Aleksandra Gezović Miljanić je rođena 1995. godine u Nikšiću, Crna Gora. Osnovne studije Hemijske tehnologije završila je u Podgorici 2016. godine na Metalurško-tehnološkom fakultetu Univerziteta Crne Gore, čime je stekla zvanje BSc Hemijske tehnologije. Specijalističke studije Hemijske tehnologije završila je u Podgorici 2017. godine na Metalurško-tehnološkom fakultetu Univerziteta Crne Gore, odbranom specijalističkog rada pod nazivom „Korozija bakra u 0.51 M rastvoru NaCl i njegova zaštita ekstraktom propolisa“ sa ocjenom A, čime je stekla zvanje Spec. Hemijske tehnologije. Master akademske studije fizičke hemije na Fakultetu za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu završila je 2018. godine odbranom master rada pod naslovom „ $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$  kao katodni materijal za vodene natrijum-jonske baterije“, sa ocjenom 10, čime je stekla akademsko zvanje master fizikohemičar. Novembra, 2018. godine upisala je doktorske studije na Metalurško-tehnološkom fakultetu Univerziteta Crne Gore, finansirane od strane Ministarstva nauke Crne Gore kroz program stipendija za doktorska istraživanja u Crnoj Gori. Tokom doktorskih studija, boravila je šest mjeseci na Fakultetu za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu. Od 2018. godine učesnik je na više međunarodnih projekata koji se bave sistemima za skladištenje i konverziju energije, preciznije sintezom, fizičko-hemijskom i elektro-hemijskom karakterizacijom elektrodnih materijala. Dobitnik je nagrade za najbolju poster prezentaciju na „Twenty-third Annual YUCOMAT 2022 Conference, Herceg Novi, Crna Gora.



### Izjava o autorstvu

Potpisani-a: Aleksandra Gezović Milianić

Broj indeksa/upisa: 1/18

### IZJAVLJUJEM

da je doktorska disertacija pod naslovom

Ekološki polianjonski katodni materijali na bazi fosfata za litijum/natrijum-jonske  
baterije

- rezultat sopstvenog istraživačkog rada,
- da predložena disertacija ni u cjelini ni u djelovima nije bila predložena za dobijanje bilo koje diplome prema strudjskim programima drugih ustanova visokog obrazovanja, da su rezultati korektno navedeni, i
- da nijesam povrijedio/la autorska i druga prava intelektualne svojine koja pripadaju trećim licima.

U Podgorici

A. Gezović Milianić

Potpis doktoranda

## Izjava o istovjetnosi štampane i elektronske verzije doktorskog rada

Ime i prezime autora Aleksandra Gezović Milanić

Broj indeksa/upisa 1/18

Studijski program Hemijska tehnologija

Naslov rada

Ekološki polianjonski katodni materijali na bazi fosfata za litijum/natrijum-jonske baterije

Mentor Prof. dr Veselinka Grudić

Potpisani/a mentor Prof. dr Veselinka Grudić

Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovjetna elektronskoj verziji koju sam predao/la za objavljivanje u Digitalni arhiv Univerziteta Crne Gore.

Istovremeno izjavljujem da dozvoljavam objavljivanje mojih ličnih podataka u vezi sa dobijanjem akademskog naziva doktora nauka, odnosno zvanja doktora umjetnosti, kao što su ime i prezime, godina i mjesto rođenja, naziv disertacije i datum odbrane rada.

U Podgorici

A. Gezović Milanić

Potpis doktoranda

### Izjava o korišćenju

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku da u Digitalni arhiv Univerziteta Crne Gore pohrani moju doktorsku disertaciju pod naslovom:

**Ekološki polianjonski katodni materijali na bazi fosfata za litijum/natrijum-jonske baterije**

koja je moje autorsko djelo.

Disertaciju sa svim prilogima predao sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje.

Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalni arhiv Univerziteta Crne Gore mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (Creative Commons) za koju sam se odlučila.

1. Autorstvo

2. Autorstvo – nekomercijalno

3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerade

4. Autorstvo – nekomercijalno – dijeliti pod istim uslovima

5. Autorstvo – bez prerade

6. Autorstvo – dijeliti pod istim uslovima

U \_\_\_\_\_ Podgorici

Đ. Čerović Miljanić

Potpis doktoranda

1. Autorstvo - Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje djela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence, čak i u komercijalne svrhe. Ovo je najslobodnija od svih licenci.
2. Autorstvo - nekomercijalno. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje djela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu djela.
3. Autorstvo - nekomercijalno - bez prerade. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje djela, bez promjena, preoblikovanja ili upotrebe djela u svom djelu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu djela. U odnosu na sve ostale licence, ovom licencom se ograničava najveći obim prava korišćenja djela.
4. Autorstvo - nekomercijalno - dijeliti pod istim uslovima. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje djela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu djela i prerade.
5. Autorstvo - bez prerade. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje djela, bez promjena, preoblikovanja ili upotrebe djela u svom djelu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu djela.
6. Autorstvo - dijeliti pod istim uslovima. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje djela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu djela i prerada. Slična je softverskim licencama, odnosno licencama otvorenog koda.