

LATVIJAS UNIVERSITĀTE  
FIZIKAS UN MATEMĀTIKAS FAKULTĀTE



Gints Kučinskis

**NANOŠTRUKTURĒTA  $\text{LiFePO}_4$  TILPUMA  
UN PLĀNSLĀŅU LITIJA JONU BATERIJU  
KATODMĀTERIĀLU PĒTĪJUMI**

Promocijas darba kopsavilkums

Doktora grāda iegūšanai fizikā  
Apakšnozare: materiālu fizika

Rīga, 2015

Promocijas darbs izstrādāts Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūtā  
laika posmā no 2012. gada līdz 2015. gadam



IEGULDĪJUMS TAVĀ NĀKOTNĒ

Šis darbs izstrādāts ar Eiropas Sociālā fonda atbalstu projektā «Atbalsts doktora studijām Latvijas Universitātē». Nr. 2009/0138/1DP/1.1.2.1.2./09/IPIA/VIAA/004.

Darbs sastāv no ievada, 4 nodaļām, secinājumiem un literatūras saraksta.

Darba forma: disertācija fizikas nozarē, materiālu fizikas apakšnozarē

Darba zinātniskais vadītājs: LU Cietvielu fizikas institūta vadošais pētnieks,  
Cietās vielas jonikas laboratorijas vadītājs  
*Dr. chem.* Gunārs Bajārs

Darba recenzenti:

- 1) Guntars Vaivars, *Dr. chem.*, vadošais pētnieks,  
Latvijas Universitātes Ķīmijas fakultāte;
- 2) Tomas Šalkus, *Dr. phys.*, pētnieks, asociētais profesors,  
Viļņas Universitātes fizikas fakultāte;
- 3) Jānis Grabis, *Dr. habil. sc. ing.*, direktors, Plazmas procesu laboratorijas  
vadītājs, Rīgas Tehniskās universitātes Neorganiskās ķīmijas institūts.

Promocijas darba aizstāvēšana notiks 2015. gada 27. augustā plkst. 15:00 Latvijas  
Universitātes Fizikas, astronomijas un mehānikas nozares promocijas padomes  
atklātā sēdē LU Cietvielu fizikas institūta konferenču zālē, Ķengaraga ielā 8, Rīgā.

Ar promocijas darbu un tā kopsavilkumu var iepazīties Latvijas Universitātes  
Bibliotēkā Rīgā, Raiņa bulvārī 19.

LU Fizikas zinātņu nozares  
specializētās promocijas  
padomes priekšsēdētājs: \_\_\_\_\_ *Dr. habil. phys.* Linards Skuja

promocijas padomes sekretāre: \_\_\_\_\_ Laureta Buševica

© Latvijas Universitāte, 2015

© Gints Kučinskis, 2015

ISBN 978-9934-18-044-6

# ANOTĀCIJA

Darbā pētīts  $\text{LiFePO}_4$  litija jonu bateriju katodmateriāls un tā plānās kārtiņas. Analizētas  $\text{LiFePO}_4$  elektroķīmisko īpašību un uzlādes un izlādes ātrumspejas uzlabošanas iespējas, optimizējot sintēzi un eksperimentējot ar reducēta grafēna oksīda elektrovadošu piedevu. Iegūtas  $\text{LiFePO}_4$  plānās kārtiņas un pētīta to struktūra, morfoloģija un elektroķīmiskās īpašības. Analizēts un uzlabots katoda sekvenciālas daļiņu uzlādes modelis  $\text{LiFePO}_4$  tilpuma materiālam un plānajām kārtiņām. Pētījuma rezultāti sniedz paplašinātu izpratni par  $\text{LiFePO}_4$  notiekošajiem fundamentālajiem litija injekcijas un ekstrakcijas procesiem un demonstrē priekšnosacījumus, kas nepieciešami  $\text{LiFePO}_4$  katoda ātrumspejas uzlabošanai.

**Atslēgvārdi:** litija jonu baterijas;  $\text{LiFePO}_4$ ; katods; plānās kārtiņas

# SATURS

1. Ievads .....	5
1.1. Tēmas raksturojums .....	5
1.2. Darba zinātniskā novitāte .....	6
1.3. Darba mērķis un uzdevumi .....	7
2. Literatūras apskats .....	8
2.1. Litija jonu baterija .....	8
2.2. $\text{LiFePO}_4$ litija jonu bateriju katodmateriāls .....	8
2.3. Plāno kārtiņu tehnoloģija .....	11
3. Eksperimentālās metodes .....	12
3.1. $\text{LiFePO}_4$ sagatavošana .....	12
3.2. Sintezēto materiālu sastāva, struktūras un morfoloģijas pētījumi ...	13
3.3. Plāno kārtiņu iegūšana .....	13
3.4. Plāno kārtiņu sastāva, struktūras un morfoloģijas pētījumi .....	13
3.5. Elektroķīmiskie mērījumi .....	14
3.6. Secīgas $\text{LiFePO}_4$ graudu uzlādes un izlādes pētījumi ar rentgenstaru absorbciju .....	15
4. Rezultāti un diskusija .....	16
4.1. $\text{LiFePO}_4$ tilpuma materiāls un $\text{LiFePO}_4/\text{C}/\text{rGO}$ nanokompozīts ...	16
4.2. $\text{LiFePO}_4$ plāno kārtiņu elektroķīmiskās īpašības .....	19
4.2.1. Ar impulsu lāzera uznešanas metodi iegūtās plānās kārtiņas ..	19
4.2.2. Ar magnetrona uzputināšanu iegūtās plānās kārtiņas .....	22
4.3. $\text{LiFePO}_4$ daļiņu secīgas uzlādes un izlādes pētījumi .....	23
4.3.1. $\text{LiFePO}_4$ tilpuma materiāla in-situ XAS mērījumi .....	23
4.3.2. $\text{LiFePO}_4$ secīgas uzlādes un izlādes pētījumi plānajās kārtiņās .....	24
Secinājumi .....	28
Aizstāvamās tēzes .....	30
Izmantotā literatūra .....	31
Promocijas darba rezultātu aprobācija .....	35
Zinātniskie projekti .....	35
Zinātniskie semināri un konferences .....	35
Starptautiskās konferences .....	35
Vietējās konferences .....	36
Zinātniskās skolas .....	36
Zinātniskās publikācijas .....	37
SCI Publikācijas .....	37
Citas publikācijas .....	37
Pateicības .....	38

# 1. IEVADS

## 1.1. Tēmas raksturojums

Litija jonu baterijas ir viens no populārākajiem vairākkārt uzlādējamo bateriju veidiem.  $\text{LiFePO}_4$  ir litija jonu bateriju katodmateriāls, kas sākotnēji tika paredzēts mazjaudas baterijām [1]. Pateicoties vairākiem nozīmīgiem uzlabojumiem materiāla sagatavošanā, galvenokārt elektronu vadošu piedevu pielietošanai [2] un graudu izmēru samazināšanai [3],  $\text{LiFePO}_4$  šobrīd kļuvis par vienu no perspektīvākajiem augstas jaudas litija jonu bateriju elektrodu materiāliem. Tas izceļas ar augstu lādiņietilpību, stabilitāti [4] un lielisku ciklējāmību [5], ko nodrošina nelielās tilpuma izmaiņas litija injekcijas un ekstrakcijas rezultātā [1, 6]. Neskatoties uz to, ka  $\text{LiFePO}_4$  ir viens no visvairāk pētītajiem litija jonu bateriju katodmateriāliem, joprojām pastāv vairākas neskaidrības par tā darbības pamatprincipiem [7]. Aktīvi pētījumi notiek arī ar  $\text{LiFePO}_4$  fizikāli ķīmisko īpašību uzlabošanu saistītās jomās [7–11].

Tālākai  $\text{LiFePO}_4$  ātrumspejas (spējas strauji atdot vai uzņemt sevī litiju) paaugstināšanai var būt izšķiroša nozīme  $\text{LiFePO}_4$  veiksmīgai pielietošanai komerciālās litija jonu baterijās. Viens no vienkāršākajiem  $\text{LiFePO}_4$  ātrumspejas uzlabošanas veidiem ir tā zemās elektrovadītspējas ( $10^{-9}$  S/cm [12–14]) palielināšana, izmantojot elektronu vadošas piedevas. Bieži  $\text{LiFePO}_4$  ātrumspejas uzlabošanai izmantotas oglekļa elektrovadošas piedevas [15–22]. Pateicoties neseniem atklājumiem [23], aizvien pieejamāks un vairāk pētīts kļūst grafēns, kurš izceļas ar vienu no augstākajām elektronu vadītspējām istabas temperatūrā [24]. Neseni pētījumi liecina, ka grafēnu iespējams pielietot kā elektronu vadošu piedevu litija jonu bateriju materiālos [9, 25–44]. Tomēr joprojām nepastāv vienotas izpratnes par to, kāda graudu struktūra ir piemērotāka  $\text{LiFePO}_4$  – reducēta grafēna oksīda (rGO) kompozīta gadījumā [45]. Atsevišķi pētījumi apgalvo, ka labākas elektroķīmiskās īpašības ļauj iegūt graudu struktūra, kurā novērojama vienmērīga  $\text{LiFePO}_4$  un rGO sajaukšanās [26–28, 33–35, 46], savukārt daži par optimālu uzskata graudu struktūru, kur rGO iekļauj sevī jeb pārklāj  $\text{LiFePO}_4$  graudus [9, 29, 31] vai kur  $\text{LiFePO}_4$  daļiņas ir izsēdinātas uz rGO slāņiem, iespējams, saistoties pie tā ar ķīmiskām saitēm [30]. Šajā darbā iegūti  $\text{LiFePO}_4$  – rGO nanokompozīti ar dažādām graudu struktūrām un pētīta graudu struktūras ietekme uz kompozīta fizikāli ķīmiskajām īpašībām.

Skatoties plašākā kontekstā,  $\text{LiFePO}_4$  ātrumspejas uzlabošanai lielu ieguldījumu var dot precīza izpratne par litija injekcijas un ekstrakcijas procesiem  $\text{LiFePO}_4$  [47]. Uzlādes un izlādes laikā  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  graudā vienlaicīgi var eksistēt ar litiju bagāta un litiju maz saturoša fāze [48–51], un pastāv vairāki modeļi, kas apraksta, kā minētās fāzes var izkārtoties  $\text{LiFePO}_4$  graudā [1, 52–56].  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  elektrodā, kas atrodas līdzsvara stāvoklī, vienlaicīgi pastāv gan graudi, kas

galvenokārt sastāv no ar litiju bagātās  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  fāzes, gan graudi, kuri litiju satur maz [53, 54, 57]. Līdz šim nav uzskatāmi parādīts, kā  $\text{LiFePO}_4$  elektrodā uzlādes un izlādes laikā litija daudzums atšķiras atsevišķos  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  graudos. Šis darbs minēto parādību mēģina uzskatāmi demonstrēt ar *in-situ* rentgenstaru absorbcijas mērījumu palīdzību.

Pēdējā laikā publicēti vairāki pētījumi, kas analizē  $\text{LiFePO}_4$  elektriskā potenciāla atkarību no litija koncentrācijas, izdarot secinājumus par secīgu  $\text{LiFePO}_4$  daļiņu uzlādi un izlādi [58–61]. Secīga  $\text{LiFePO}_4$  graudu uzlāde un izlāde iespējama, pateicoties nemonotonai litija ķīmiskā potenciāla  $\text{LiFePO}_4$  atkarībai no litija koncentrācijas [47, 59], nelielām atšķirībām dažādu izmēru  $\text{LiFePO}_4$  graudu standartpotenciālos [62, 63], kā arī atšķirīgam elektriskajam kontaktam starp graudiem un strāvas kolektoru [59]. Unikāla sistēma fundamentālu elektroķīmisko mērījumu veikšanai ir plānā kārtiņa. Tajā nav nepieciešams lietot elektronu vadītspēju uzlabojošas piedevas vai saistvielas, tādējādi radot visai homogēnu sistēmu, kurā turklāt liela daļa  $\text{LiFePO}_4$  graudu vienlaicīgi ir tiešā kontaktā gan ar strāvas kolektoru, gan elektrolītu. Šādas unikālas graudu struktūras materiāla pētījumi var sniegt padziļinātu izpratni par līdz šim novērotajām elektroķīmiskā rakstura parādībām, īpaši uz pieņēmuma par secīgu  $\text{LiFePO}_4$  graudu uzlādi un izlādi balstīto neizzūdošo  $\text{LiFePO}_4$  sprieguma histerēzi [59, 60].

Paralēli iespējai ar  $\text{LiFePO}_4$  plānajām kārtiņām veikt fundamentālus pētījumus, ar plāno slāņu tehnoloģiju iegūtiem litija jonu bateriju elektrodiem ir arī ar praktiskiem pielietojumiem saistītas priekšrocības. Plāno slāņu elektrodus iespējams iegūt uz dažādu formu pamatnēm, turklāt to enerģijas blīvums ir augstāks salīdzinājumā ar parasto litija jonu bateriju elektrodiem [64]. Ir vairāki pētījumi, kas demonstrē arī plāno slāņu baterijas izveides iespējas [65–67]. Pateicoties nelielajām  $\text{LiFePO}_4$  tilpuma izmaiņām ciklēšanas laikā (ap 5 % [6]), tas ir izcili piemērots katods cietvielu plāno slāņu litija jonu baterijām. Darbā pētīta  $\text{LiFePO}_4$  plāno kārtiņu iegūšana ar impulsu lāzera uznešanas un magnetrona uzputināšanas metodēm, analizējot iegūto plāno kārtiņu fizikāli ķīmiskās īpašības un iespējamo iegūšanas tehnoloģiju optimizāciju.

## 1.2. Darba zinātniskā novitāte

Šajā darbā padziļināti pētīts  $\text{LiFePO}_4$  litija jonu bateriju katodmateriāls un tā fizikāli ķīmiskās īpašības. Pētīta līdz šim neskaidrā  $\text{LiFePO}_4$  – rGO dažādu sagatavošanas metožu un graudu struktūru ietekme uz kompozīta fizikāli ķīmiskajām īpašībām, tādējādi iegūstot  $\text{LiFePO}_4/\text{C}/\text{rGO}$  materiālu, kas ir izcili piemērots pielietošanai augstas jaudas un lielas ietilpības litija jonu baterijās. Darbā iegūtas augstas tīrības  $\text{LiFePO}_4$  plānās kārtiņas ar vienu no lielākajām literatūrā ziņotajām lādiņietilpībām. Pirmo reizi unikālajā plāno kārtiņu graudu struktūrā pētītas vairākas secīgai graudu uzlādei un izlādei raksturīgas elektroķīmiskas parādības. Uzskatāmi demonstrēta secīga graudu uzlāde  $\text{LiFePO}_4$

tilpuma materiāla elektrodā. Unikālais izmantoto eksperimentālo metožu kops sniedz uz eksperimentiem balstītas zināšanas, kas var būtiski palīdzēt tālākā  $\text{LiFePO}_4$  un citu litija jonu bateriju elektrodu materiālu izstrādē un to fizikāli ķīmisko īpašību optimizācijā.

### 1.3. Darba mērķis un uzdevumi

Darba mērķis ir paplašināt izpratni par  $\text{LiFePO}_4$  litija jonu bateriju katodmateriāla darbības principiem, kas dotu iespējas palielināt litija injekcijas un ekstrakcijas procesa ātrumu  $\text{LiFePO}_4$  un potenciāli arī citu divu fāžu litija injekcijas un ekstrakcijas materiālu katodos.

Darba mērķa sasniegšanai izvirzīti šādi darba uzdevumi:

- iegūt  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ /reducēta grafēna oksīda kompozītmateriālus, analizēt to fizikāli ķīmiskās īpašības atkarībā no iegūšanas metodes,
- iegūt  $\text{LiFePO}_4$  plānās kārtiņas un analizēt to fizikāli ķīmiskās īpašības,
- eksperimentāli analizēt secīgu  $\text{LiFePO}_4$  graudu uzlādi un izlādi tilpuma materiālam,
- lēnas un ļoti lēnas uzlādes un izlādes eksperimentos pārbaudīt secīgas  $\text{LiFePO}_4$  graudu uzlādes un izlādes modeļa atbilstību  $\text{LiFePO}_4$  plānajās kārtiņās.

## 2. LITERATŪRAS APSKATS

### 2.1. Litija jonu baterija

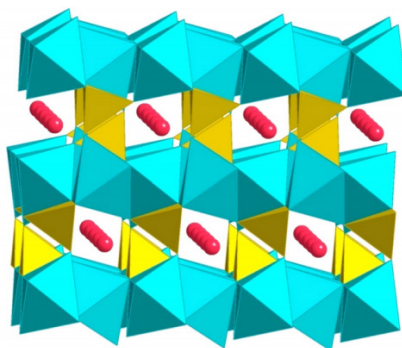
Baterija ir ierīce, kas tās aktīvajos materiālos uzglabāto ķīmisko enerģiju tiešā veidā pārveido elektriskajā enerģijā, izmantojot elektroķīmisko oksidēšanās – reducēšanās reakciju [68]. Baterija var sastāvēt no vienas elektroķīmiskās šūnas vai vairākām virknē, paralēli vai jauktā slēgumā saslēgtām elektroķīmiskajām šūnām. Elektroķīmiskā šūna ir bateriju pamata sastāvdaļa, tā sastāv no anoda jeb negatīvā elektroda, katoda jeb pozitīvā elektroda un elektrolīta – jonu vadītāja un elektronu izolatora, kas atrodas starp abiem elektrodiem. Litija jonu baterijas balstās uz litiju jonu pārvietošanos starp katodu un anodu.

Galvenokārt pateicoties iepriekšējiem litija jonus vadošu elektrodu pētījumiem [69–71], 1991. gadā pārdošanā pirmo reizi nonāca litija jonu baterijas, tās ražoja *Sony* [72]. Dažādu uzlabojumu rezultātā moderno litija jonu bateriju ietilpība ir gandrīz trīskāršojusies [73]. Šobrīd litija jonu baterijas tiek izmantotas portatīvajā elektronikā, elektriskajos darbarīkos, kā arī hibrīdautomobiļos un elektroautomobiļos [74, 75]. Lai gan litija jonu baterija ir starp populārākajām bateriju tehnoloģijām pasaulē, tajā joprojām nepieciešami nopietni uzlabojumi, un liela daļa progresa litija jonu bateriju nozarē balstās uz dažādu materiālu pētījumiem [76, 77].

### 2.2. $\text{LiFePO}_4$ litija jonu bateriju katodmateriāls

Fosfātu savienojumi, kāds ir arī  $\text{LiFePO}_4$ , ir salīdzinoši jauna litija jonu bateriju katodmateriālu klase, par ko pirmo reizi ziņots 1997. gadā [1]. Šiem savienojumiem ir ortorombisks kristālrežģis – struktūra redzama 2.1. att. Minerāloģijā šādu struktūru sauc par trifilītu (angļu val. – *triphylite*). Litija joni šāda tipa materiālos ievietojas viendimensionālās ķēdēs jeb viendimensionālos kanālos [010] kristalogrāfiskajā virzienā. [78]

Eksperimenti ir parādījuši, ka, salīdzinot ar citiem pārejas metāliem, kas tiek izmantoti  $\text{LiMPO}_4$  (M – pārejas metāls), labākas elektroķīmiskās īpašības uzrāda tieši  $M = \text{Fe}$  [11]. Tas ir arī vislētākais materiāls no ražošanas izejvielu skatupunkta. Tāpat



2.1.att.  $\text{LiMPO}_4$  struktūra, zili – pārejas metāla joni, dzelteni – P joni, sarkani – Li joni [78]



LiFePO<sub>4</sub> ir arī vismazāk toksiskais materiāls no LiMPO<sub>4</sub> materiālu klases [79]. Papildus LiMPO<sub>4</sub> ir ķīmiski stabili materiālu klase – arī pašai zudums baterijām ar LiMPO<sub>4</sub> katodu ir neliels. Mazo tilpuma izmaiņu dēļ arī lādīnietilpības zudumi elektroķīmiskās ciklēšanas laikā ir mazi. Tas ir veicinājis LiFePO<sub>4</sub> katoda pielietojumus transporta nozarē – elektriskajos un hibrīdautomobiļos [80, 81]. LiFePO<sub>4</sub> elektronu vadītspēja ir 10<sup>-9</sup> S/cm [12–14], un tā ir par vairākām kārtām zemāka kā citiem biežāk izmantotajiem katodmateriāliem – LiCoO<sub>2</sub> un LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Eksperimentāli noteiktais efektīvais litija ķīmiskais difūzijas koeficients LiFePO<sub>4</sub> ir 10<sup>-10</sup> – 10<sup>-18</sup> cm<sup>2</sup>/s atkarībā no litija daudzuma (uzlādes stāvokļa) [12, 82–84].

Viens no svarīgiem LiFePO<sub>4</sub> raksturojošiem parametriem ir ātrumspeja jeb spēja strauji atdot un uzņemt sevī litiju. Bieži LiFePO<sub>4</sub> ātrumspejas uzlabošanai izmantotas oglekļa elektrovadošas piedevas [15–22], kas ne tikai uzlabo elektronu vadītspēju, bet arī novērš piemaisījuma fāžu veidošanos un samazina iegūto LiFePO<sub>4</sub> graudu izmēru [11]. Citi ātrumspejas uzlabošanas veidi ir graudu izmēru samazināšana, modificējot sintēzes procesu [85], pārklāšana ar litija jonu vadošām piedevām [86] un kompozītu veidošana ar citiem litija injekcijas un ekstrakcijas materiāliem [87, 88].

Pateicoties neseniem atklājumiem [23], aizvien pieejamāks un vairāk pētīts kļūst grafēns, kurš izceļas ar vienu no augstākajām elektronu vadītspējām istabas temperatūrā [24]. Parasti tā relatīvi vienkāršākās sagatavošanas un hidrofīlās dabas dēļ grafēna kompozītmateriālu sagatavošanā tiek izmantots grafēna oksīds (GO), kurš pēc tam tiek termiski vai kā citādi reducēts, veidojot reducētu grafēna oksīdu (rGO). Lai gan iepriekš parādīts, ka grafēnu ar labiem rezultātiem iespējams pielietot kā elektronu vadošu piedevu litija jonu bateriju materiālos [9, 25–44], joprojām nepastāv vienotas izpratnes par to, kāda graudu struktūra ir piemērotāka LiFePO<sub>4</sub> – rGO kompozīta gadījumā [45]. Atsevišķi pētījumi apgalvo, ka efektīvāka graudu struktūra ir vienmērīga LiFePO<sub>4</sub> un rGO graudu sajaukšanās [26–28, 33–35, 46], savukārt daži par optimālu uzskata graudu struktūru, kur rGO iekļauj sevī LiFePO<sub>4</sub> graudus, apliecoties ap tiem [9, 29, 31], vai kur LiFePO<sub>4</sub> daļiņas ir noenkurojušās uz rGO slāņiem, iespējams, saistoties pie tā ar ķīmiskām saitēm [30]. Dažādo izmantoto GO un LiFePO<sub>4</sub> sagatavošanas metožu savstarpēja rezultātu tieša salīdzināšana nav iespējama.

Saskaņā ar Gībisa fāžu likumu pēc LiFePO<sub>4</sub> galvanostatiskas uzlādes un izlādes līknēm secināms, ka pie zemām Li koncentrācijām veidojas cietais šķīdums Li<sub>β</sub>FePO<sub>4</sub> (β pozitīvs, tuvs 0) un līdzīgi pie augstām Li koncentrācijām veidojas cietais šķīdums Li<sub>1-α</sub>FePO<sub>4</sub> (α pozitīvs, tuvs 0), kamēr litija koncentrācijām, kas ir starp Li<sub>1-α</sub>FePO<sub>4</sub> un Li<sub>β</sub>FePO<sub>4</sub>, novērojams abu fāžu maisījums, veidojoties divfāžu sistēmai [49–51]. Robeža, pie kuras Li<sub>x</sub>FePO<sub>4</sub> no cietā šķīduma atdalās divās fāzēs un pēc tam atpakaļ cietajā šķīdumā, ir atkarīga ne tikai no temperatūras, bet arī daļiņu izmēra, jo, samazinoties daļiņu izmēram, palielinās virsmas laukuma – masas attiecība un līdz ar to arī relatīvais enerģijas daudzums, kas

nepieciešams divfāžu robežvirsmas izveidei [62, 89]. Papildus no daļiņu izmēra atkarīgs arī to elektriskais līdzsvara potenciāls [62, 89–91].

Vienas daļiņas ķīmiskais potenciāls parādīts 2.2. att. Ķīmisko potenciālu  $\mu$  un Gibbsa brīvo enerģiju  $G$  var saistīt caur litija daudzumu  $x$   $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  ( $0 < x < 1$ ):

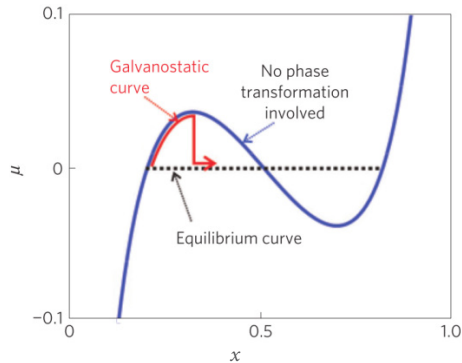
$$\frac{\partial G}{\partial x} = \mu, \quad (2.1.)$$

savukārt litija ķīmiskais potenciāls  $\text{LiFePO}_4$  var tikt tieši saistīts ar  $\text{LiFePO}_4$  elektrisko potenciālu  $E$ , izmantojot sakarību

$$E = -\frac{\mu}{e} + E_0, \quad (2.2.)$$

kur konstante  $e$  – elektrona lādiņš, konstante  $E_0$  – elektroda standartpotenciāls. Tiek pieņemts, ka galvanostatisku zemas strāvas eksperimentu rezultātā  $\text{Li}$  ķīmiskais potenciāls, pieaugot  $\text{Li}$  koncentrācijai  $\text{Li}_\beta\text{FePO}_4$  cietajā šķīdumā, seko 2.2. att. redzamajai sarkanajai liknei. Kādā brīdī notiek ar litiju bagātās  $\text{Li}_{1-\alpha}\text{FePO}_4$  un litiju maz saturošās fāzes  $\text{Li}_\beta\text{FePO}_4$  atdalīšanās, un līdz ar to arī straujš vienas daļiņas litija ķīmiskā potenciāla kritums. Pēc tam, injicējot  $\text{Li}_\beta\text{FePO}_4/\text{Li}_{1-\alpha}\text{FePO}_4$  papildus litiju, mainās tikai abu fāžu daudzums, līdz ar to litija ķīmiskais potenciāls paliek nemainīgs līdz brīdim, kamēr litija molārā attiecība ir sasniegusi stehiometriju  $\text{Li}_{1-\alpha}\text{FePO}_4$ . Šajā brīdī tālāka litija injekcija izmaina litija koncentrāciju cietajā šķīdumā  $\text{Li}_{1-\alpha}\text{FePO}_4$ , līdz ar to saskaņā ar Gibbsa fāžu likumu  $\text{Li}$  ķīmiskais potenciāls atkal pieaug. No līdzsvara novirzītos stāvokļos ķīmiskā potenciāla – litija koncentrācijas likne var atšķirties no 2.2. att. redzamās [47].

Tipiskā pētījumiem izmantotā elektrodā atrodas ap  $10^{10}$   $\text{LiFePO}_4$  graudu. Neseni *ex-situ* pētījumi liecina, ka visos graudos litijs netiek injicēts vienlaicīgi, notiek graudu secīga uzlāde un izlāde [53, 54, 57]. Pastāv vairākas elektroķīmiskas parādības, kas norāda uz graudu secīgu uzlādi un izlādi [58, 59, 61, 92, 93]. Viena no šādām parādībām ar vistālejošākajām sekām attiecībā uz  $\text{LiFePO}_4$  secīgas uzlādes un izlādes modeli ir  $\text{LiFePO}_4$  neizzūdošā sprieguma histerēze [59].



2.2.att. Litija ķīmiskā potenciāla atkarība no litija daudzuma  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  vienai daļiņai; līdzsvara likne bez fāžu pārejas attēlota zila, ar fāžu pāreju galvanostatiska eksperimenta laikā – sarkana, līdzsvara likne ar fāžu pāreju – ar melnu pārtrauktu līniju [59]

Neizzūdošās sprieguma histerēzes pētījumā M. Gaberščka grupa demonstrē, ka pulverveida  $\text{LiFePO}_4$  elektrodam, pat veicot uzlādi un izlādi ar C/1000 lielu strāvu ( $C = 170 \text{ mA/g}$ ), novērojama 20 mV atšķirība starp uzlādes un izlādes spriegumiem [59]. Šāda sprieguma histerēze nevar rasties kinētisku iemeslu dēļ un ir skaidrojama ar termodinamiskiem apstākļiem – precīzāk, specifisko vienas  $\text{LiFePO}_4$  daļiņas ķīmiskā potenciāla liknes formu (2.2. att.). Izlādējot  $\text{LiFePO}_4$  elektrodu,  $\text{LiFePO}_4$  graudi secīgi iziet caur 2.2. att. redzamo sarkanās (galvanostatiskās izlādes) liknes maksimumu, taču, tā kā  $\text{LiFePO}_4$  graudu skaits ir ļoti ievērojams un tie šim punktam iziet cauri secīgi viens pēc otra, tā vietā lai pie augstākām litija koncentrācijām novērotu ķīmiskā potenciāla kritumu, tiek novērots plato, ko veido atsevišķu graudu galvanostatiskās uzlādes litija ķīmiskā potenciāla maksimumi. Simetrisks process notiek izlādes laikā, un tas izskaidro ap 20 mV lielo sprieguma histerēzi.

### 2.3. Plāno kārtiņu tehnoloģija

Parasti par plāno kārtiņu sauc plānu materiāla slāni, kurš iegūts uz pamatnes vienu pēc otra uznesot atomus, molekulas vai jonus [94]. Plānās kārtiņas atšķiras no biežajām kārtiņām, kas tiek iegūtas, samazinot trīsdimensionāla materiāla biezumu vai uz pamatnes vienu pēc otra uznesot lielus atomus, molekulu vai jonu klasterus vai graudus.

Izšķir fizikālās un ķīmiskās plāno kārtiņu iegūšanas metodes. Fizikālā plāno kārtiņu iegūšanā galvenokārt izmanto mehāniskus, elektromehāniskus vai termodinamiskus procesus, kamēr ķīmiskajās plāno kārtiņu iegūšanas metodēs parasti šķidr izejmateriāls ķīmisku pārmaiņu ceļā pārveidojas par cietu plāno kārtiņu. Pazīstamākās fizikālās plāno kārtiņu iegūšanas metodes ir fizikālā tvaiķa metodes (rezistīvā, induktīvā, elektronu staru, impulsu lāzera, lokizlādes), uzputināšanas metodes (katoda, magnetrona, līdzstrāvas, maiņstrāvas, impulsu u.c.) un elektrodinamiskā uzklāšana.

Impulsu lāzera plāno kārtiņu uzvešanas metodē (PLD) vakuuma kamerā ar augstas enerģijas lāzera pulsus tiek apstarots mērķis. Tā rezultātā tiek ierosināti mērķa atomi, notiek mērķa ablācija un virsmas slāņa eksfoliācija, kā arī veidojas plazma [95]. Lāzera un mērķa mijiedarbības rezultātā radušies produkti veido virzītu daļiņu plūsmu pamatnes virzienā. Daļa no minētajām daļiņām nosēžas uz substrāta, veidojot plāno kārtiņu. Metode ir vienkārši optimizējama, tāpēc ieguvusi augstu popularitāti zinātniskajās laboratorijās.

Magnetrona uzputināšanas metode ir vēl viena plaši izplatīta fizikālā plāno kārtiņu iegūšanas metode. Pretēji PLD, magnetrona uzputināšanu salīdzinoši viegli var veikt arī liela izmēra virsmu pārklāšanai. Metodes pamatā ir inertas gāzes atomu sadursmes ar izputināmā materiāla mērķi, kas var būt veidots no sapresēta pulvera vai monolīta metāla vai sakausējuma.

## 3. EKSPERIMENTĀLĀS METODEDES

### 3.1. LiFePO<sub>4</sub> sagatavošana

LiFePO<sub>4</sub>/C tika sintezēts šķīduma sintēzes ceļā. Kā izejvielas izmantoti LiH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> un FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O molārā attiecībā 1:1. Kā papildus ogle avots tika pievienota citronskābe (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>), tā sastādīja 16 % no kopējās reaģentu masas. Minēto reaģentu suspensija dejonizētā ūdenī tika maisīta ar magnētisko maisītāju, ūdeni lēnām iztvaicējot. Maisītāja pamatnes temperatūra bija 100 °C. Pēc izžūšanas prekursors tika samalts un 5 stundas karsēts 350 °C argona – ūdeņraža gāzu maisījuma plūsmā, ūdeņraža saturs – 5 tilpuma % (Ar / 5 vol.% H<sub>2</sub>). Pēc tam prekursors vēlreiz tika samalts un 5 h sinterēts 700 °C Ar / 5 vol.% H<sub>2</sub> plūsmā. Karsēšanas ātrums – 10 °C/min.

LiFePO<sub>4</sub>/C/rGO kompozīts tika iegūts trijos dažādos veidos, 3 % grafēna oksīdu (GO, *Bluestone*, daļiņu izmērs 1 – 20 μm) pievienojot dažādos sintēzes posmos un attiecīgi veicot arī paraugu numerāciju:

- LFP/C/rGO (1) – GO pievienots prekursora pagatavošanas laikā,
- LFP/C/rGO (2) – GO pievienots prekursoram pirms sinterēšanas,
- LFP/C/rGO (3) – GO pievienots gatavam LiFePO<sub>4</sub>/C, pēc tam papildus veicot grafēna oksīda reducēšanu 3.5 h 700 °C Ar / 5 vol.% H<sub>2</sub> plūsmā.

GO pievienošana vienmēr notikusi, maisot GO un pārējos reaģentus 40 ml dejonizēta ūdens, dejonizēto ūdeni iztvaicējot, kā tas aprakstīts iepriekš.

PLD mērķim izmantotā LiFePO<sub>4</sub> sintēze notika līdzīgi kā iepriekš aprakstītā LiFePO<sub>4</sub>/C sintēze. Sintēzē molārā attiecībā 1 : 1 izmantoti LiH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> un Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O. Reaģenti ar magnētisko maisītāju maisīti 60 ml dejonizēta ūdens, ūdeni iztvaicējot. Magnētiskā maisītāja pamatnes temperatūra bija 150 °C. Kad, ūdenim iztvaicējot, veidojas gēls, magnētiskā maisītāja pamatnes temperatūra samazināta līdz 100 °C, iztvaicējot atlikušo ūdeni. Iegūtais pulveris pēc tam samalts un 4 stundas 300 °C karsēts Ar / 5 vol.% H<sub>2</sub> plūsmā. Karsēšanas un dzesēšanas ātrums 5 °C/min. Pēc atdzesēšanas LiFePO<sub>4</sub> prekursors vēlreiz tika samalts un, izmantojot 400 kN spēku, izostatiski sapsēts tabletēs, kuru diametrs bija 15 mm un augstums – ap 3 mm. Pēc tam prekursora tabletes Ar / 5 vol.% H<sub>2</sub> plūsmā karsētas 500 °C temperatūrā 10 stundas (karsēšanas un dzesēšanas ātrums 5 °C / min). Pēc sintēzes paraugs atkal samalts. PLD mērķis izveidots, izostatiski presējot samalto LiFePO<sub>4</sub> pulveri tabletē ar 15 mm diametru un 3 mm biezumu ar spēku 800 kN. Lai novērstu mērķa plaisāšanu, sapsēstās tabletes 2 stundas Ar / 5 vol.% H<sub>2</sub> plūsmā karsētas 600 °C. Karsēšanas un dzesēšanas ātrums 5 °C / min. Tabletes virsma pirms katras plāno kārtiņu uznešanas pulēta ar smalku smilšpapīru.

### 3.2. Sintezēto materiālu sastāva, struktūras un morfoloģijas pētījumi

Iegūtie paraugi analizēti ar rentgenstaru difrakcijas ( $\text{Cu K}_\alpha$  starojums) un Ramana spektroskopijas palīdzību.  $\text{LiFePO}_4$ , kas paredzēts kā PLD mērķis, papildus tika analizēts arī ar induktīvi sapārotās plazmas optiskās emisijas spektroskopiju (angļu val. – *inductively coupled plasma optical emission spectroscopy, ICP-OES*).  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  un  $\text{LiFePO}_4/\text{C}/\text{rGO}$  papildus tika analizēti ar skenējošo elektronu mikroskopiju (SEM), oglekļa saturs tika noteikts ar termogravimetriskās analīzes (TGA) palīdzību, īpatnējais virsmas laukums un porainība tika analizēti ar Brunauera, Emeta, Tellera (BET) metodi.

### 3.3. Plāno kārtiņu iegūšana

$\text{LiFePO}_4$  plāno kārtiņu uznešanai ar PLD izmantots ArF ekscimēru lāzers ar viļņa garumu 248 nm. Lāzera stara enerģija pirms vakuuma kameras lēcas tika mainīta robežās starp 70 un 90 mJ, lāzera apstarotais mērķa laukums – 4.5 mm<sup>2</sup>. Lāzera pulsa frekvence – 5 Hz, pulsa ilgums 25 ns. Par mērķi izmantots iepriekš sagatavotais  $\text{LiFePO}_4$ . Sākotnēji vakuuma kamera atsūknēta līdz  $3 \cdot 10^{-6}$  mBar, tad papildīta ar argonu līdz 0.2 mBar spiedienam, gāzes plūsma – ap 3 sccm/s. Plānās kārtiņas uznešanas laikā mērķa rotācijas ātrums – 0.5 Hz, pirms plānās kārtiņas uznešanas mērķis apstrādāts ar 600 lāzera impulsiem. Plāno kārtiņu uznešanas laikā pamatnes temperatūra 500 – 530 °C. Plānās kārtiņas uznestas uz ar Nb dopētiem  $\text{SrTiO}_3$  (Nb:STO) no vienas puses pulētiem monokristāliem, Nb saturs – 0.5 masas %, kristalogrāfiskā orientācija (100), izmērs  $5 \times 5$  mm.

Plāno kārtiņu iegūšanai ar magnetrona uzputināšanas metodi izmantota A/S *Sidrabe* ražota magnetrona uzputināšanas iekārta. Tā izmantota radio frekvenču (RF) režīmā, izmantotā frekvence – 13.56 MHz, jauda 300 W. Kā mērķis izmantots ar 7 tonnu svaru (3.9 MPa spiedienu) sapsēts  $\text{LiFePO}_4$  (*Linyi Gelon New Battery Materials Co.*). Mērķa diametrs – 15 cm, attālums starp mērķi un substrātu – 15 cm. Pirms uzputināšanas vakuuma kamerā iegūts spiediens  $10^{-5}$  mBar. Pēc vakuuma kameras piepildīšanas ar uzputināšanas gāzi (argonu) vismaz 10 min. veikta priekšuzputināšana. Atsevišķos gadījumos plāno kārtiņu uznešanas laikā veikta substrāta karsēšana 500 °C. Plānās kārtiņas uznestas uz nerūsējošā tērauda, silīcija monokristāla un stikla pamatnēm. Daļai no plānajām kārtiņām veikta rekristalizācija 1 h 600 °C temperatūrā Ar atmosfērā.

### 3.4. Plāno kārtiņu sastāva, struktūras un morfoloģijas pētījumi

Ar magnetrona uzputināšanu iegūto plāno kārtiņu struktūra tika analizēta ar rentgenstaru difrakcijas (XRD) palīdzību, izmantojot  $\text{Cu K}_\alpha$  starojumu.

Morfoloģija tika analizēta, izmantojot SEM. Biezums mērīts ar profilometru uz silīcija monokristāla uznestai plānajai kārtiņai.

Ar PLD iegūto plāno kārtiņu struktūra tika pētīta ar XRD un aizskarošā stara (angļu val. – *grazing incidence*) XRD, izmantojot Cu  $K_{\alpha}$  staru avotu. Sastāva analīze tika veikta ar induktīvi sapārotās plazmas optiskās emisijas spektroskopiju (angļu val. – *inductively coupled plasma optical emission spectrometry, ICP-OES*). Plānās kārtiņas stehiometrija uz virsmas un tilpumā tika analizēta ar sekundāro jonu masu spektroskopiju (angļu val. – *secondary ion mass spectrometry, SIMS*), izmantojot 15 keV  $Ga^{+}$  jonu lielgabalu. Plāno kārtiņu virsma tika analizēta arī ar rentgena fotoelektronu spektroskopiju (angļu val. – *X-ray photoelectron spectroscopy, XPS*), spektri tika uzņemti vakuuma kamerā ar spiedienu zem  $2 \cdot 10^{-10}$  Torr, izmantojot Al  $K_{\alpha}$  rentgenstarus ar enerģiju 1486.6 eV. Morfoloģija tika pētīta ar SEM. Ar impulsu lāzera uznešanas metodi iegūto plāno kārtiņu virsma tika pētīta arī ar atomspēku mikroskopiju (angļu val. – *atomic force microscopy, AFM*), mikroskopu izmantojot pieskārsšanās režīmā. Tika lietota silīcija adata, kuras rādiuss mazāks par 10 nm. Plāno kārtiņu biezums tika noteikts vienā no diviem veidiem: aplūkojot pārļauztas plānās kārtiņas šķērsriezumu SEM vai ar fokusētu gallija jonu kūli (angļu val. – *focused ion beam, FIB*) izkodiņot daļu plānās kārtiņas un sīkāk aplūkojot minēto apgabalu SEM.

### 3.5. Elektroķīmiskie mērījumi

$LiFePO_4/C$ ,  $LiFePO_4/C/rGO$  un ar magnetrona uzputināšanu iegūto  $LiFePO_4$  plāno kārtiņu elektroķīmiskie mērījumi veikti divu elektrodu *Swagelok* tipa elektroķīmiskajā šūnā ar metāliska litija pretelektrodu, kas reizē izmantots arī kā salīdzināšanas elektrods. Pulverveida katodu elektrodi tika sagatavoti, n-metilpirolidonā sajaucot sagatavoto aktīvo materiālu ar acetilēna kvēpiem (angļu val. – *acetylene black*) un polivinilidēna fluorīdu masu attiecībā 75 : 15 : 10. Iegūtā suspensija 20 min tika malta lodīšu dzirnaviņās un pēc tam uzklāta uz alumīnija pamatnes, elektrodu diametrs – 10 mm. Kā elektrolīts izmantots 1 M  $LiPF_6$  šķīdums etilēnkarbonātā (EC) un dimetilkarbonātā (DMC) tilpuma attiecībā 1:1. Kā separatori lietoti *Whatman GF/F* stikla mikrošķiedras filtri. Elektroķīmiskās impedances spektroskopijas (EIS) mērījumiem kā elektrolīts izmantots 1 M  $LiClO_4$  šķīdums propilēnkarbonātā. Elektroķīmiskās šūnas saliktas ar argonu pildītā sausā boksā. Elektroķīmiskie mērījumi veikti, izmantojot potenciostatu *Volotalab PGZ-301* un *Solartron 1287A* apvienojumā ar frekvenču analizatoru *Solartron 1255*.

Ar PLD metodi iegūto  $LiFePO_4$  plāno kārtiņu mērījumi tika veikti *Swagelok* tipa elektroķīmiskajās šūnās. Tika izmantots metāliska litija pretelektrods, kas reizē kalpoja arī kā salīdzināšanas elektrods. Kā elektrolīts tika izmantots 1 M  $LiPF_6$  šķīdums EC un dietilkarbonātā (DEC) tilpuma attiecībā 1:1. Elektroķīmiskās šūnās izmantots *Celgard 2500* vienslāņa polipropilēna (PP) separatori.

Elektroķīmiskās šūnas saliktas ar argonu pildītā sausajā boksā ar O<sub>2</sub> un H<sub>2</sub>O daudzumu zem 1 ppm. Elektroķīmiskie mērījumi veikti, izmantojot potenciostatū *Voltalab PGZ-301*, *Voltalab PGZ-402*, *Autolab PGSTAT101*, kā arī *Solartron 1287A* apvienojumā ar frekvenču analizatoru *Solartron 1255*.

### 3.6. Secīgas LiFePO<sub>4</sub> graudu uzlādes un izlādes pētījumi ar rentgenstaru absorbciju

Rentgenstaru absorbcijas mērījumiem paredzētie LiFePO<sub>4</sub> elektrodi tika sagatavoti, n-metil pirolidonā sajaucot aktīvo materiālu, LiFePO<sub>4</sub> (*M.T.I. Corp.*), ar elektrovadošu ogles piedevu *Super P* un polivinilidēna fluorīdu masu attiecībā 75 : 15 : 10. Iegūtā suspensija tika uzklāta uz 15 μm biezas alumīnija folijas, elektrodu diametrs – 10 mm. Pirms šūnas salikšanas elektrodi 20 h tika žāvēti vakuuma krāsnī 100 °C temperatūrā. Elektroķīmiskajā divu elektrodu šūnā kā pretelektrods un salīdzināšanas elektrods tika izmantots metālisks litijs. Kā elektrolīts izmantots 1 M LiPF<sub>6</sub> šķīdums EC un DEC tilpuma attiecībā 1:1. Šūnā tika lietots *Celgard 2500* polipropilēna seperators ar biezumu 25 μm. Elektroķīmiskās šūnas saliktas ar argonu pildītā sausā boksā, kurā H<sub>2</sub>O un O<sub>2</sub> koncentrācijas bija zem 1 ppm. Eksperimentiem tika izmantota īpašas konstrukcijas divu elektrodu elektroķīmiskā šūna ar Be monokristālu logiem.

Rentgenstaru absorbcijas eksperimenti tika veikti BAMline staru līnijā BESSY II sinhrotronā Berlīnē, Vācijā. LiFePO<sub>4</sub> saturošajai šūnai tika uzņemti XANES (angļu val. – *X-ray absorption near edge structure*) spektri attēlveidošanas (angļu val. – *imaging*) režīmā Fe K-malas (7112 eV) tuvumā pirms un pēc uzlādes un izlādes, kā arī uzlādes un izlādes laikā. Izmantotais enerģiju apgabals: 7080–7150 eV. Atskaitei tika izmantota Fe folija. Balstoties uz Fe K-malas nobīdi tika konstatēta Fe valence. Tā kā ar litiju bagātā Li<sub>x</sub>FePO<sub>4</sub> galvenokārt būs sastopams Fe<sup>2+</sup>, bet litiju maz saturošā Li<sub>x</sub>FePO<sub>4</sub> – Fe<sup>3+</sup>, nosakot Fe valenci, iespējams spriest arī par litija daudzumu Li<sub>x</sub>FePO<sub>4</sub>.

Monohromatiska stara iegūšanai tika izmantots dubultais daudzslāņu monohromators (angļu val. – *double multilayer monochromator, DMM*). Pēc DMM atrodas Si (111) dubultais kristālu monohromators (angļu val. – *double crystal monochromator, DCM*). Pēc iziešanas caur paraugu rentgenstari nonāk uz lumīniscējoša ekrāna, no kura ar mikroskopa palīdzību gaisma tiek fokusēta uz gaismas detektora čipa. Detalizētāku informāciju par BESSY II līniju BAMline var iegūt literatūras avotos [96] un [97].



## 4. REZULTĀTI UN DISKUSIJA

### 4.1. $\text{LiFePO}_4$ tilpuma materiāls un $\text{LiFePO}_4/\text{C}/\text{rGO}$ nanokompozīts

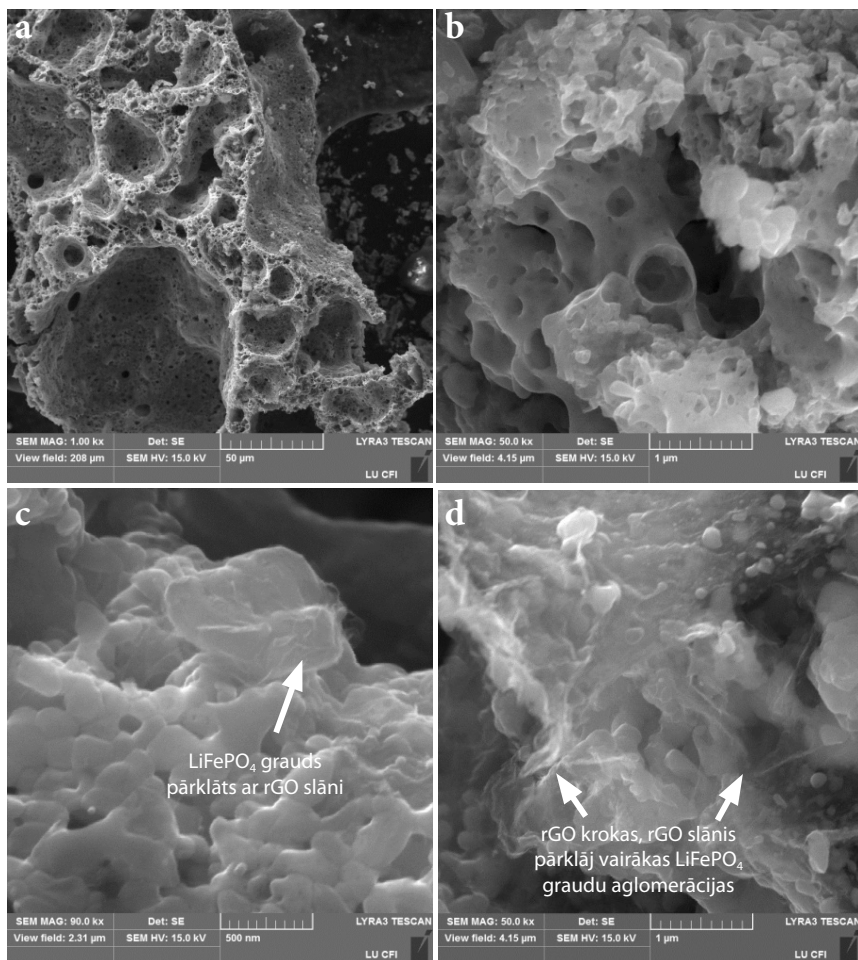
Rentgenstaru difrakcijas (XRD) analīze uzrāda visus  $\text{LiFePO}_4$  ortorombiskajam kristālrežģim un  $\text{Pnma}$  telpiskajai grupai atbilstošos maksimumus, piemaisījumi nav novērojami. Ramana spektroskopija uzrāda oglekļa D un G joslas pie attiecīgi  $1350\text{ cm}^{-1}$  un  $1600\text{ cm}^{-1}$ . Nav novērojamas nozīmīgas atšķirības paraugiem ar un bez rGO, tādējādi liecinot, ka lielāko signālu rada  $\text{LiFePO}_4$  graudu pārklājums ar oglekļa slāni. Tas saskan ar priekšstatu par ļoti plānām rGO plāksnītēm – sava mazā biezuma dēļ viena vai dažu slāņu rGO radītajam signālam vajadzētu būt ļoti vājam. TGA liecina, ka  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  satur 1.1 % oglekli, un apstiprina, ka  $\text{LiFePO}_4/\text{C}/\text{rGO}$  sastāvā papildus ir arī gandrīz 3 % rGO.

$\text{LiFePO}_4/\text{C}$  un  $\text{LiFePO}_4/\text{C}/\text{rGO}$  uzņemtie SEM attēli redzami 4.1. att. Graudu izmēri ir aptuveni 100–700 nm, iegūtie materiāli ir izteikti poraini (skatīt 4.1. a un b att.). Līdzīga graudu struktūra un poras novērotas arī  $\text{LiFePO}_4/\text{C}/\text{rGO}$  kompozītiem. Ar BET noteiktais virsmas laukums nav jutīgs pret rGO, tāpēc visiem kompozītiem ir vidēji  $30\text{ m}^2/\text{g}$ , poru vidējais tilpums –  $56\text{ mm}^3/\text{g}$ .

Viena un dažu slāņu grafēna plāksnīšu novērošana SEM ir sarežģīta, un bieži precīzu novērojumu veikšanai nepieciešamas modernas SEM iekārtas, jo viena vai dažu slāņu grafēns ir gandrīz caurspīdīgs elektronu stariem [98,99], tomēr visos sintezētajos  $\text{LiFePO}_4/\text{C}/\text{rGO}$  materiālos novērotas rGO plāksnes.  $\text{LiFePO}_4/\text{C}/\text{rGO}$  (1), kur GO tika pievienots iespējami agrākajā sintēzes posmā, vairāk novērojami rGO nanoslāņi, kas apklāvušies ap  $\text{LiFePO}_4$  daļiņām jeb pārklājuši tās (4.1. c att.), turklāt  $\text{LiFePO}_4$  daļiņas šķietami izsēdušās uz rGO nanoslāņiem. Paraugos  $\text{LiFePO}_4/\text{C}/\text{rGO}$  (2) un  $\text{LiFePO}_4/\text{C}/\text{rGO}$  (3), kuri iegūti attiecīgi GO pievienojot sintēzes otrajā solī vai pēc  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  sintēzes, pēc tam izveidojušos  $\text{LiFePO}_4/\text{C}/\text{GO}$  kompozītu termiski reducējot par  $\text{LiFePO}_4/\text{C}/\text{rGO}$ , novērotā graudu struktūra ir ievērojami atšķirīga. rGO slāņi galvenokārt sajaukušies ar  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  aglomerācijām (4.1. d att.). Ja novērojama apklāšanās ap  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ , tad rGO slāņi iekļauj sevī nevis vairs atsevišķus graudus, bet gan veselas aglomerācijas jeb graudu kopumus. Paraugos  $\text{LiFePO}_4/\text{C}/\text{rGO}$  (2) un  $\text{LiFePO}_4/\text{C}/\text{rGO}$  (3) nav novērojamas situācijas, kurās sīkas  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  daļiņas būtu noenkurojušās uz rGO nanoslāņiem.

rGO klātbūtne  $\text{LiFePO}_4/\text{C}/\text{rGO}$  kompozītmateriālā izraisījusi jau tā augstās  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  ātrumspejas palielināšanos (skatīt 4.2. att.).  $\text{LiFePO}_4/\text{C}/\text{rGO}$  (1) kompozītam iegūtā lādiņietilpība pie 0.1 C stipras strāvas ir  $163.5\text{ mAh/g}$ .  $\text{LiFePO}_4/\text{C}/\text{rGO}$  (1) paraugā rGO iekļautie  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  graudi ļauj iegūt ievērojamus ātrumspejas uzlabojumus – mērījumos ar galvanostatisku uzlādi un

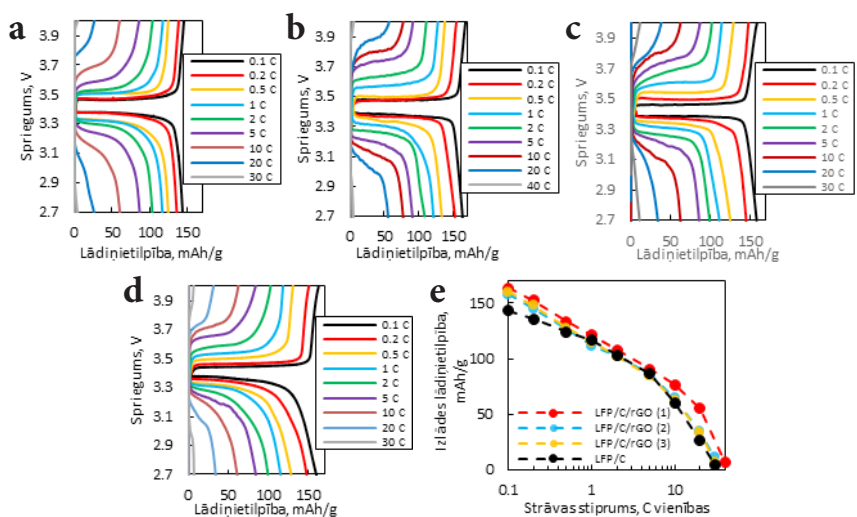




4.1. att. SEM attēli: (a) un (b) LiFePO<sub>4</sub>/C un tā poras; (c) LiFePO<sub>4</sub>/C/rGO (1) attēls ar LiFePO<sub>4</sub>/C graudu, kas pārklāts ar rGO; (d) LiFePO<sub>4</sub>/C/rGO (2)

izlādi ar 20 C jeb 3400 mA/g stipru strāvu iegūtās lādiņietilpības ir vairāk kā 2 reizes lielākas materiālam ar rGO iekļautiem LiFePO<sub>4</sub>/C graudiem kā parastam LiFePO<sub>4</sub>/C kompozītam, un izlādes lādiņietilpība pie 20 C ātruma sasniedz 55 mAh/g.

Lai gan vienmērīgi ar LiFePO<sub>4</sub>/C sajauktās rGO plāksnītes (paraugi LiFePO<sub>4</sub>/C/rGO (2) un (3)) rada nelielus ātrumspejas uzlabojumus, rGO izveidotais perkolācijas tīkls šādā graudu struktūrā acīm redzami nav pietiekoši efektīvs, lai panāktu ievērojamus ātrumspejas uzlabojumus.



4.2. att. Galvanostatiskās uzlādes un izlādes liknes (a)  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ , (b)  $\text{LiFePO}_4/\text{C}/\text{rGO}$  (1), (c)  $\text{LiFePO}_4/\text{C}/\text{rGO}$  (2), (d)  $\text{LiFePO}_4/\text{C}/\text{rGO}$  (3), kā arī (e) ātrumspējas grafiks; 1 C = 170 mA/g

Virs 5 C uzlādes un izlādes ātruma nomērītās galvanostatiskās lādīnietilpības ir augstākas rGO saturošajiem paraugiem. Šāds rezultāts sagaidāms rGO izveidotā elektrovadošā tīkla dēļ – tas uzlabo elektronu pārnesi katodmateriālā. Tomēr rGO dēļ lādīnietilpība ir pieaugusi ne tikai pie augstiem galvanostatiskās uzlādes un izlādes ātrumiem, bet arī zemākiem.  $\text{LiFePO}_4/\text{C}/\text{rGO}$  (1) paraugam, salīdzinot ar  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ , nomērīta par aptuveni 21 mAh/g augstāka lādīnietilpība pie 0.1 C stipras strāvas, un mazāk izteikti lādīnietilpības uzlabojumi novērojami arī pārējiem rGO saturošajiem paraugiem.

Lai noskaidrotu lādīnietilpību, kāda piemīt pašam rGO, tika veikti galvanostatiskās uzlādes un izlādes mērījumi tīram rGO. rGO uzlādes un izlādes liknes parāda, ka tikai neliela daļa no iegūtās 1050–1200 mAh/g augstās lādīnietilpības iegūstama spriegumu apgabalā starp 2.7 V un 4.0 V [100]. Līdz ar to  $\text{LiFePO}_4/\text{C}/\text{rGO}$  kompozītā litija interkalācija rGO slāņos nav vienīgais izskaidrojums nomērītajai augstākajai lādīnietilpībai pie 0.1 C strāvas. Iemesls, kāpēc iespējama papildus lādīņa uzglabāšana  $\text{LiFePO}_4/\text{C}/\text{rGO}$  kompozītos, visticamāk ir saistīts ar vairākām parādībām: palielinātu elektroķīmiski aktīvo  $\text{LiFePO}_4$  daļiņu īpatsvaru rGO elektronu vadošā tīkla dēļ, litija ķīmisku saistīšanos ar rGO (litija injekciju rGO) [9,101] un litija uzglabāšanu starpfāzu robežvirsmā, kā tas novērots atsevišķiem citu materiālu kompozītiem [90, 102].

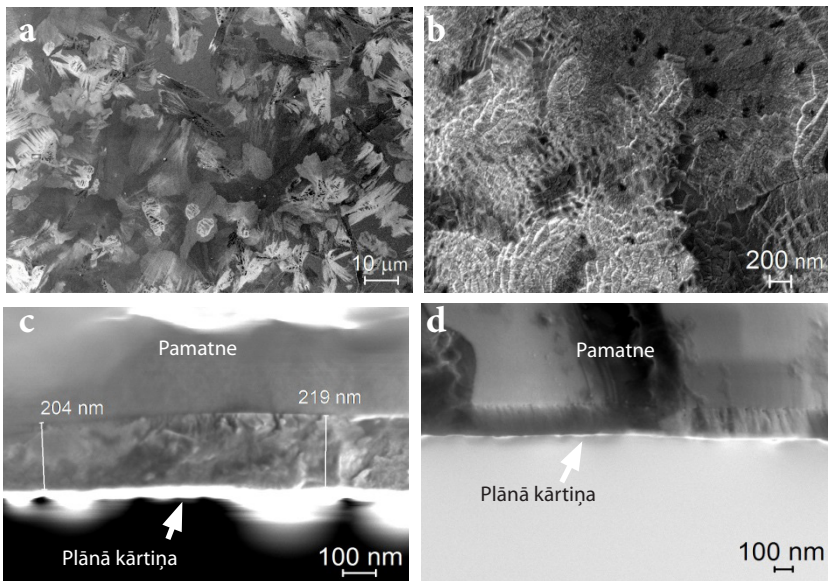
## 4.2. $\text{LiFePO}_4$ plāno kārtiņu elektroķīmiskās īpašības

### 4.2.1. Ar impulsu lāzera uznešanas metodi iegūtās plānās kārtiņas

Impulsu lāzera uznešanas mērķa izveidei sintezētā  $\text{LiFePO}_4$  XRD analīze uzrāda tīru  $\text{LiFePO}_4$ . Visi difraktogrammā redzami maksimumi atbilst ortorombiskajam  $\text{LiFePO}_4$  kristālrežģim, Pnma telpiskajai grupai. Arī Ramana spektroskopija un ICP-OES apstiprina, ka sintezētais materiāls ir tīrs  $\text{LiFePO}_4$ .

Arī iegūto plāno kārtiņu difraktogramma liecina, ka iegūtais materiāls ir tīrs  $\text{LiFePO}_4$ . ICP-OES uzrāda stehiometriju  $\text{Li}_{0.94}\text{Fe}_{1.01}\text{P}_{0.99}\text{O}_{3.96}$ , kas norāda uz nelielu litija iztvaikošanu plānās kārtiņas uznešanas laikā. SIMS uzrāda vienmērīgu Li, Fe un PO sadalījumu plānās kārtiņas tilpumā. XPS uzrāda  $\text{LiFePO}_4$  un  $\text{Fe}^{2+}$  raksturīgos maksimumus bez vēlā ņemamiem piemaisījumiem.

$\text{LiFePO}_4$  plānās kārtiņas SEM attēli (4.3. att.) liecina, ka iegūtās plānās kārtiņas sastāv no gareniskas formas daļiņām ar vidējo diametru ap  $5\ \mu\text{m}$ . Tos veido mazāka lieluma graudi ar diametru  $50\text{--}500\ \text{nm}$  (4.3. b att.). Graudu krāsas 4.3. a att. atšķiras graudu dažādo kristalogrāfisko orientāciju dēļ. Atsevišķās vietās novērojamas plaisas, kas visticamāk radušās Nb:STO pamatnes un  $\text{LiFePO}_4$  atšķirīgu termiskās izplešanās koeficientu rezultātā [103–105].

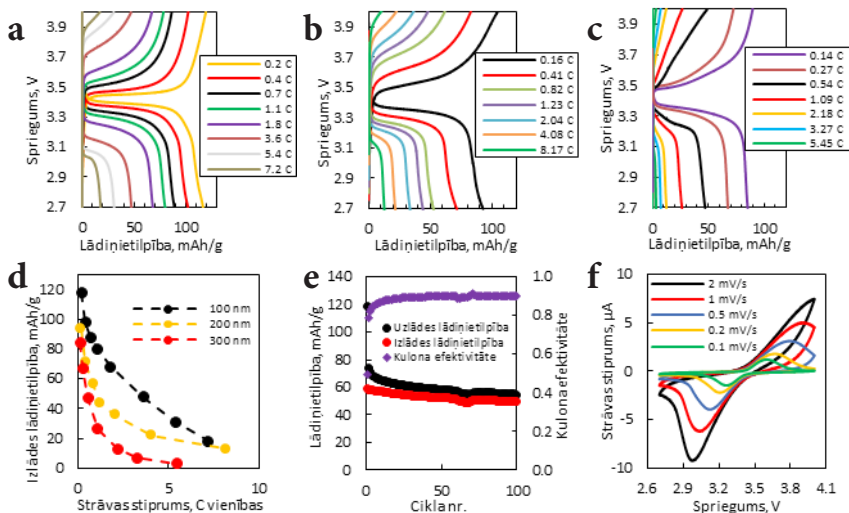


4.3.att. Ar PLD metodi iegūto  $\text{LiFePO}_4$  plāno kārtiņu SEM (a),(b) virsmas un (c),(d) šķērsriezuma attēli

LiFePO<sub>4</sub> plāno kārtiņu šķērsriezuma attēli (4.3. c, d att.) liecina, ka kārtiņa ir blīva, bez nozīmīgām porām un ar līdzenu virsmu. Virsmas līdzenumu apstiprina arī AFM, kuras rezultātu analīze liecina, ka reljefs reālo plānās kārtiņas virsmu, salīdzinot ar virsmas projekciju, palielina tikai par aptuveni 2 %. Plāno kārtiņu uznešanas ātrums bija 200 nm/h.

Iegūtās lādiņietilpības plānajām kārtiņām ir līdz 118 mAh/g 100 nm plānās kārtiņas gadījumā (skatīt 4.4. att.). Iegūtā lādiņietilpība līdzinās ap 70 % no teorētiskās LiFePO<sub>4</sub> lādiņietilpības 170 mAh/g. Lādiņietilpība ir augsta, salīdzinot ar literatūras datiem citām LiFePO<sub>4</sub> plānajām kārtiņām bez oglekļa piedevām [84, 106–115]. Visi attēlotie plāno kārtiņu galvanostatiskie mērījumi tika veikti modificētās divu elektrodu elektroķīmiskajās šūnās, kas konstruētas, lai izvairītos no nevēlamām blakus reakcijām, kas saistītas ar elektrolīta sadalīšanos – pie mazām elektroķīmiski aktīvā materiāla masām signāls no šādām blakus reakcijām kļūst ievērojams.

Plānajām kārtiņām piemīt arī ļoti laba ciklējāmība – LiFePO<sub>4</sub> 200 nm plānās kārtiņas izlādes lādiņietilpība 100 uzlādes izlādes ciklu laikā ar 0.7 C uzlādes un izlādes strāvu saglabājas 85 % līmenī no sākotnējās lādiņietilpības (4.4. e att.). Cikliskās voltamperometrijas (CV) līknes uzrāda litija injekciju un ekstrakciju raksturīgos maksimumus (4.4. f att.).



4.4.att. Galvanostatiskas uzlādes un izlādes eksperimenti (a) 100 nm, (b) 200 nm un (c) 300 nm biežām LiFePO<sub>4</sub> plānajām kārtiņām, (d) ātrumspeja pie dažādiem kārtiņu biežumiem, (e) 200 nm biežas kārtiņas ciklējāmības un (f) CV līknes, 1 C = 170 mA/g

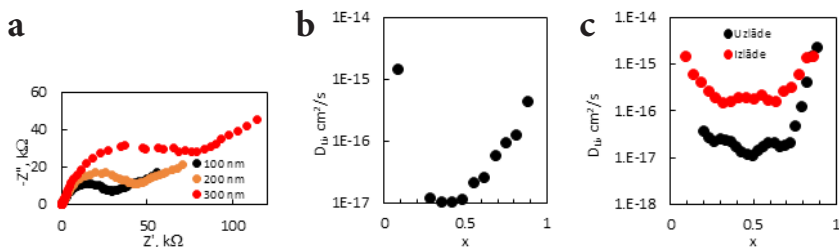
Vairākām plānajām kārtiņām neilgi pēc elektroķīmiskās šūnas salikšanas veikti elektroķīmiskās impedances spektroskopija (EIS) mērījumi – rezultāti 4.5.att. Pieaugot  $\text{LiFePO}_4$  plānās kārtiņas biezumam, acīm redzami pieaug lādiņa pārnese pretestība, un novērotās lādiņa pārnese pretestības vērtības ir tuvas sagaidāmajai kārtiņas elektronu pretestībai.

Izmantojot EIS un galvanostatiskās pārtrauktās titrācijas metodes (GITT) datus, noteikti efektīvie ķīmiskie litija difūzijas koeficienti  $\text{LiFePO}_4$  plānajā kārtiņā. Noteiktie efektīvie ķīmiskie litija difūzijas koeficienti redzami 4.5. b un c att. Litija daudzumiem, kas tuvi stehiometrijai  $\text{Li}_{0.5}\text{FePO}_4$ , difūzijas koeficients  $D_{\text{Li}} \approx 1 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Pie augstākām un zemākām litija koncentrācijām difūzijas koeficienti ir lielāki.

Ar GITT vidējas uzlādes un izlādes stāvokļos aprēķinātais difūzijas koeficients ir ap  $10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$  vai  $10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ , atkarībā no tā, vai aprēķini izdarīti no uzlādes vai izlādes GITT līknēm. Aprēķinātie koeficienti uzlādes un izlādes gadījumos atšķiras, jo plānās kārtiņas delitiācijas procesam ir lielāka pretestība (lielāki virsspriegumi) kā litija injekcijai plānajā kārtiņā, kas saistīts ar faktu, ka plānā kārtiņa iegūta stehiometrijā, kas tuva  $\text{LiFePO}_4$  (nevis  $\text{FePO}_4$ ).

Gan ar EIS, gan GITT aprēķinātie difūzijas koeficienti ir tuvi un saskan arī ar efektīvajām litija ķīmiskā difūzijas koeficienta vērtībām, kas šajā darbā noteiktas no CV rezultātiem, izmantojot Randlesa–Sevčika vienādojumu, un ir  $10^{-18} - 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

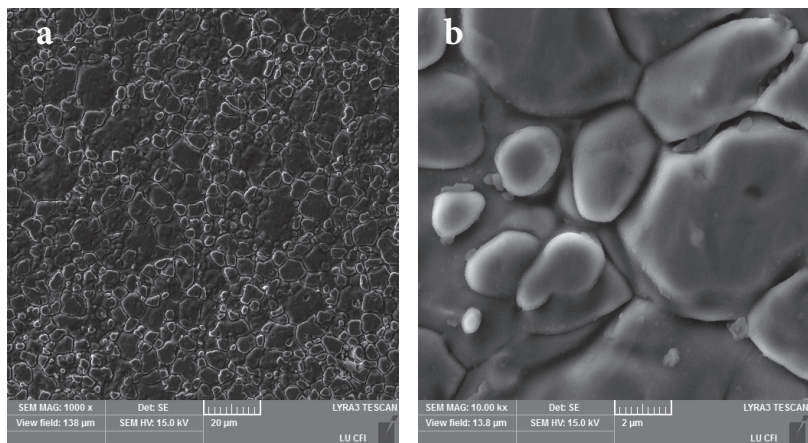
Interpretējot rezultātus, jāievēro, ka, pirmkārt, modelis, no kura izriet  $D_{\text{Li}}$  aprēķināšanai izmantotais vienādojums, neņem vērā, ka vienlaicīgi aktīvs var būt nevis viss elektrods, bet tikai daļa no tā, kā tas ir  $\text{LiFePO}_4$  gadījumā [116]. Otrkārt, minētā metode izstrādāta vienfāzes materiāliem, nevis materiāliem, kuros novērojama divu fāžu atdalīšanās, līdz ar to brīvās enerģijas izmaiņa, kas veidojas, atdaloties ar litiju bagātajai un litiju maz saturošajai fāzei, netiek ņemta vērā [117]. Minēto iemeslu dēļ aprēķinātie difūzijas koeficienti drīzāk saucami par efektīvajiem vai šķietamajiem litija ķīmiskajiem difūzijas koeficientiem, un tie raksturo ne vien pašu  $\text{LiFePO}_4$  materiālu, bet arī litija kinētiku  $\text{LiFePO}_4$  pētītajos elektrodos.



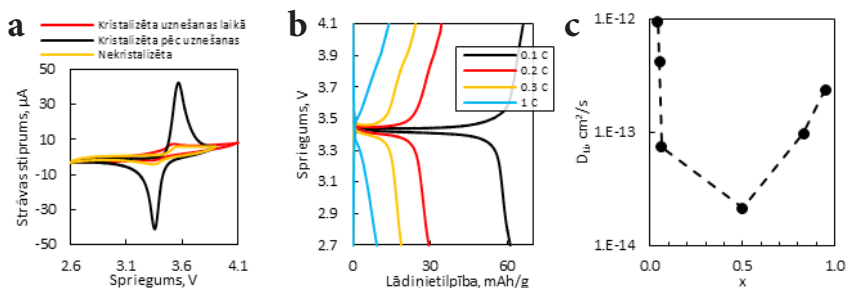
4.5.att. (a) EIS rezultāti dažādu biezumu  $\text{LiFePO}_4$  plānajām kārtiņām; efektīvie ķīmiskie litija difūzijas koeficienti 200 nm biezi  $\text{LiFePO}_4$  plānajai kārtiņai, kas iegūti, izmantojot (b) EIS un (c) GITT datus

#### 4.2.2. Ar magnetrona uzputināšanu iegūtās plānās kārtiņas

Ar magnetrona uzputināšanu iegūto plāno kārtiņu XRD liknes apliecina, ka iegūtās un pēc tam rekristalizētās plānās kārtiņas sastāv no kristāliska  $\text{LiFePO}_4$ . 4.6. att. parādīti ar magnetrona uzputināšanu iegūtas plānās kārtiņas SEM attēli. Uz kārtiņas virsmas novērojami atsevišķi graudi, kuru izmēri ir 1–10  $\mu\text{m}$ . Lai gan tie izvietoti blīvi, starp graudiem var novērot izteiktas graudu robežas. Plāno kārtiņu uznešanas gaitā nav radušās plaisas, virsmas adhēzija ir pietiekoši laba, lai plānā kārtiņa stingri turētos pie pamatnes.



4.6.att. Ar magnetrona uzputināšanu iegūto  $\text{LiFePO}_4$  plāno kārtiņu SEM attēli



4.7. att. (a) CV dažādi iegūtām  $\text{LiFePO}_4$  plānajām kārtiņām ( $v = 1 \text{ mV/s}$ ), (b) galvanostatiskās uzlādes un izlādes liknes, (c) efektīvais ķīmiskais litija difūzijas koeficients dažādos plānās kārtiņas uzlādes stāvokļos

CV liknes 4.7. a att. liecina, ka labākās elektroķīmiskās īpašības iegūstamas, rekristalizējot plāno kārtiņu pēc tās uznešanas. Rekristalizācija ir nozīmīga, jo uzputināšanas laikā uz pamatnes nonākušajām daļiņām var nepietikt enerģijas,



lai izveidotu sakārtotu kristālisku struktūru. Ar magnetrona uzputināšanu iegūto plāno kārtiņu lādiņietilpība ir līdz 61 mAh/g pie 0.1 C jeb 17 mA/g izlādes strāvas 1000 nm biežai plānajai kārtiņai (4.7. b att.). 1 C = 170 mA/g. Pie augstākām strāvām nomērītās izlādes lādiņietilpību vērtības ir 30 mAh/g pie 0.2 C strāvas, 19 mAh/g pie 0.3 C un 10 mAh/g pie 1 C.

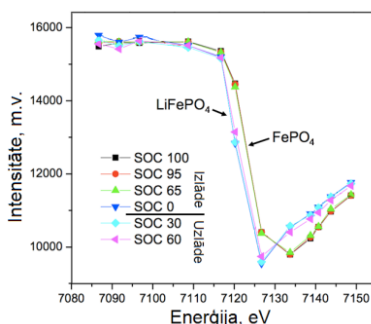
Ar magnetrona uzputināšanas metodi iegūtajām  $\text{LiFePO}_4$  plānajām kārtiņām noteiktie efektīvie ķīmiskie litija difūzijas koeficienti (4.7. c att.) ir par vairākām kārtām augstāki kā ar PLD iegūtajām plānajām kārtiņām noteiktais, taču sakrīt ar visai plašo literatūrā noteikto efektīvo difūzijas koeficientu vērtībām, kas ir robežās no  $10^{-18}$  līdz  $10^{-10}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  [12, 82–84]. Tā kā minēto koeficientu vērtības nosaka arī kinētiska rakstura parametri, visticamāk atšķirīgās vērtības radījusi materiāla atšķirīgā morfoloģija, graudu struktūra un iespējamie piemaisījumi.

### 4.3. $\text{LiFePO}_4$ daļiņu secīgas uzlādes un izlādes pētījumi

#### 4.3.1. $\text{LiFePO}_4$ tilpuma materiāla in-situ XAS mērījumi

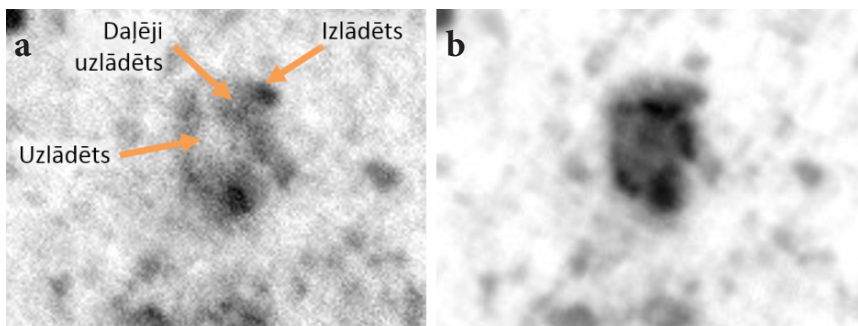
$\text{LiFePO}_4$  katods tika uzlādēts, iegūstot  $\text{FePO}_4$ . Vispirms uzlāde notika konstantas strāvas, tad – konstanta sprieguma režīmā. Izmantotā konstantā strāva – 0.27 mA (atbilst 2 C jeb 340 mA/g). Notiekot uzlādei un no 2 ( $\text{LiFePO}_4$ ) uz 3 ( $\text{FePO}_4$ ) paaugstinoties dzelzs atoma valences elektronu skaitam, dzelzs K čaulas rentgenstaru absorbcijas mala tiek nobīdīta uz augstāku enerģiju pusi. Novērojama K malas nobīde no 7127 eV uz 7131 eV, kas ir saskaņā ar līdz šim veikto pētījumu rezultātiem [118–123].

$\text{LiFePO}_4$  daļiņai cauri izgājušo rentgena staru intensitāte dažādos  $\text{LiFePO}_4$  elektroda uzlādes un izlādes stāvokļos (*state of charge, SOC*) parādīta 4.8. att. Sākotnēji elektrods tiek izlādēts, taču  $\text{LiFePO}_4$  daļiņas SOC nemainās līdz pat mērījumam 65% uzlādētā stāvoklī. Tomēr pilnībā izlādētā stāvoklī skaidri redzams, ka apskatītajā daļiņā dzelzs ir mainījis oksidācijas pakāpi uz  $\text{Fe}^{3+}$ . Uzlādējot  $\text{LiFePO}_4$  elektrodu, ne 30%, ne 60% uzlādētā stāvoklī aplūkotajā daļiņā dzelzs joprojām nav pilnībā mainījis savu oksidācijas pakāpi atpakaļ uz  $\text{Fe}^{2+}$ . Pie 60% uzlādes gan ir novērojamas pirmās pazīmes par daļiņas uzlādi, par ko liecina  $\text{Fe}^{3+}$  signāla parādīšanās. Tātad konkrētā daļiņa tiek uzlādēta un izlādēta pie noteikta litija daudzuma katodā, kas apskatītās daļiņas gadījumā atbilst aptuvenai elektroda kopējai stehiometrijai  $\text{Li}_{0.5}\text{FePO}_4$  –  $\text{Li}_{0.6}\text{FePO}_4$ .



4.8.att.  $\text{LiFePO}_4$  daļiņai cauri izgājušo rentgena staru intensitāte dažādos elektroda uzlādes un izlādes stāvokļos

Lai sīkāk aplūkotu  $\text{LiFePO}_4$  graudu secīgu uzlādi un izlādi, tika apskatīta  $\text{LiFePO}_4$  graudu aglomerācija 35 % uzlādes stāvoklī (4.9. att.). 7127 eV rentģena staru enerģijā (4.9. a att.) ir tieši  $\text{Fe}^{2+}$  K absorbcijas maksimumā, taču pirms  $\text{Fe}^{3+}$  absorbcijas malas maksimuma, tāpēc attēlā  $\text{Fe}^{2+}$  saturošais  $\text{LiFePO}_4$  redzams tumšāks, kamēr  $\text{Fe}^{3+}$  saturošais  $\text{FePO}_4$  – gaišāks. Par Fe sadalījumu kopējā attēlā var spriest pēc 4.9. b att., kur parādīts signāls no tā paša apgabala pie rentģenstaru enerģijas pirms Fe absorbcijas malas.



4.9.att.  $\text{LiFePO}_4$  daļiņu aglomerāts (a) 35 % uzlādētā stāvoklī, signāls pie 7127 eV enerģijas; (b) signāls pirms Fe absorbcijas malas (7109 eV); 35% uzlādētā stāvoklī dažādas aglomerāta daļas atrodas atšķirīgos uzlādes un izlādes stāvokļos

Katodam atrodoties 35% uzlādētā stāvoklī, novērojami gan uzlādēti (tumšāki), gan izlādēti (gaišāki), gan daļēji uzlādēti  $\text{LiFePO}_4$  graudi. Tātad pat viena aglomerāta ietvaros iespējams saskatīt graudus dažādos uzlādes stāvokļos. Šis novērojums apstiprina secīgu  $\text{LiFePO}_4$  graudu uzlādi. Tā kā novērojami vairāki daļēji uzlādēti  $\text{LiFePO}_4$  graudi, secināms, ka vienlaicīgi litijs tiek injicēts un ekstrahēts no vairākiem graudiem, tādejādi jebkurā brīdī elektroķīmiski aktīvs ir noteikts daļiņu kopums. Pirmo reizi veicot  $\text{LiFePO}_4$  litija jonu bateriju katodmateriāla XANES attēlveidošanas eksperimentus elektroķīmiskajā šūnā *in-situ*, gūti pierādījumi  $\text{LiFePO}_4$  graudu secīgai uzlādei un izlādei.

#### 4.3.2. $\text{LiFePO}_4$ secīgas uzlādes un izlādes pētījumi plānajās kārtiņās

Ar PLD iegūtajām plānajām kārtiņām tika veikti sprieguma histerēzes mērījumi. Sprieguma histerēzes mērījumu pamatā ir galvanostatiskas uzlādes un izlādes eksperimenti ierobežotā lādiņu apgabalā ar atvērtās ķēdes potenciāla mērījumiem starp tiem. Līdzīgi kā literatūrā [59], arī šajā darbā sprieguma histerēzes mērījumi tika veikti divfāzu litija koncentrāciju apgabalā, kas atbilst  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ , kur spēkā aptuvena sakarība  $0.1 < x < 0.9$ . Shematiski eksperimentu norise parādīta 4.10. att. Attēlā parādītais cikls tika atkārtots vairākas reizes, mainot histerēzes mērījumiem izmantotās strāvas lielumu.



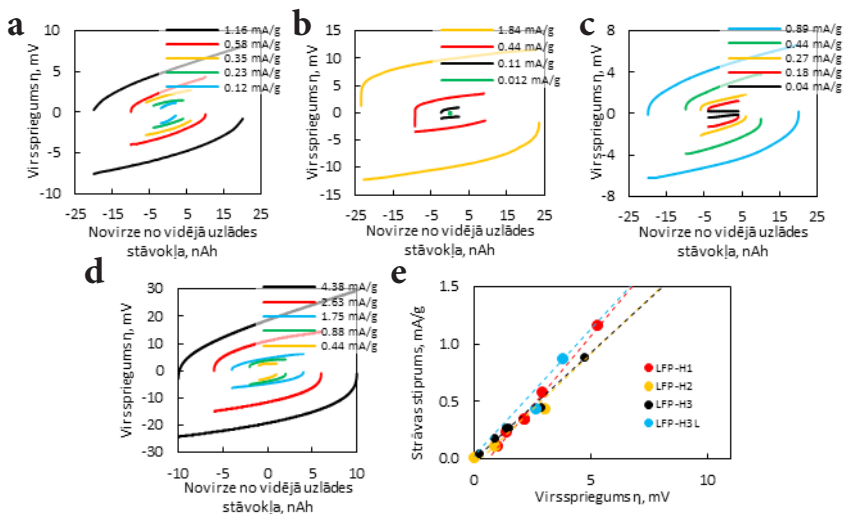
3 pilni uzlādes/izlādes  
ciklī ar strāvu, kas atbilst  
1 C

Uzlāde līdz aptuveni 45%  
uzlādētām stāvoklim ar  
strāvu, kas atbilst 1 C

24 h OCV,  
3 stundu uzlāde,  
12 h OCV,  
3 stundu izlāde,  
12 h OCV

#### 4.10.att. Viena sprieguma histerēzes mērījumu cikla shematiskais attēlojums, OCV – atvērtās ķēdes potenciāls (angļu val. – *open circuit voltage, OCV*)

Sprieguma histerēzes mērījumi tika veikti 4 plānajām kārtiņām. LFP-H1 – 100 nm bieža, LFP-H2 un LFP-H3 – 200 nm biezas, LFP-H3L – plānā kārtiņa LFP-H3, kas pārklāta ar 400 nm biezu LiPON slāni. Kārtiņu elektroķīmiski aktīvās masas tika savstarpēji normalizētas, balstoties uz plāno kārtiņu ātrumspejām. Sprieguma histerēzes grafiki un Butlera – Volmera – tipa atkarība ar virsspriegumu un strāvas savstarpējo atkarību parādītas 4.11.att.

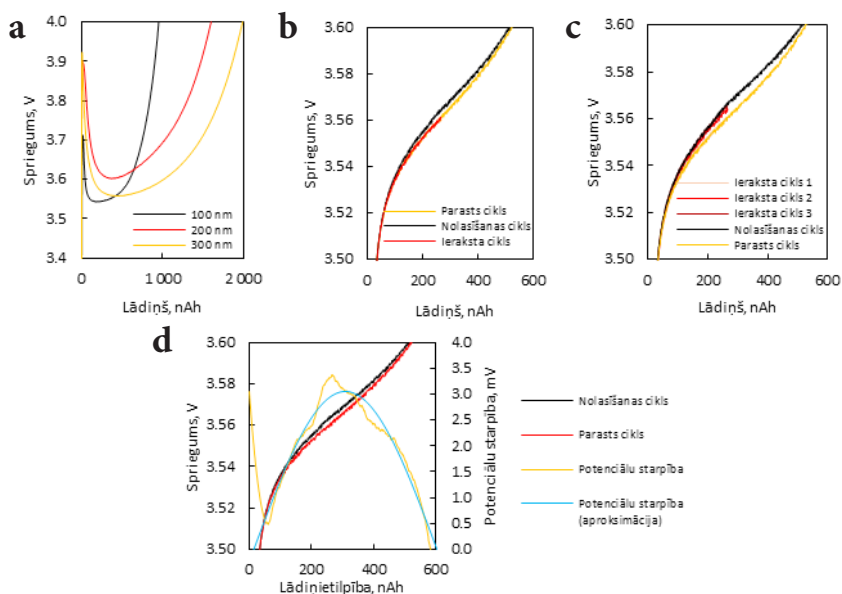


#### 4.11.att. Sprieguma histerēze pie dažādiem strāvas stipriem paraugiem (a) LFP-H1, (b) LFP-H2, (c) LFP-H3, (d) LFP-H3L; (e) Butlera – Volmera tipa sakarība starp virsspriegumiem un uzlādes – izlādes strāvām

Iegūtie dati liecina, ka plānajām kārtiņām pie bezgalīgi mazas strāvas, veicot uzlādi 1 – 5% apjomā pie vidējiem uzlādes un izlādes stāvokļiem nav novērojama sprieguma histerēze vai arī tā ir ļoti neliela. Pat pieņemot, ka virssprieguma atkarība no strāvas mazu strāvu apgalā nav ekstrapolējama, izmantojot lineāru sakarību, par izzūdošu sprieguma histerēzi liecina vairāki eksperimentāli iegūtie datu punkti, kas uzrāda sprieguma histerēzi pat zem 2 mV.

Rezultāti ir pretrunā ar esošo modeli, kas paredz neizzūdošu sprieguma histerēzi nemonotonās litija ķīmiskā potenciāla – koncentrācijas atkarības un sešas daļiņu uzlādes un izlādes dēļ [59]. Sprieguma histerēzes izzušana liecina, ka plānajā kārtiņā sešas graudu uzlāde un izlāde var notikt ievērojami atšķirīgā veidā kā tilpuma materiālā. Visticamāk arī katrā graudā tā notiek veidā, kas ir pietiekami novirzīts no līdzsvara stāvokļa, lai neveidotos nemonotona litija ķīmiskā potenciāla – koncentrācijas atkarība. Jāņem arī vērā, ka starpgraudu masas pārnese plānajā kārtiņā var ievērojami atšķirties no tās, kāda novērojama tilpuma materiālā. Tā kā graudi ir daudz ciešāk saistīti un tos neatdala oglekļa pārklājuma vai elektrolīta slānis, masas pārnese starp tiem var notikt daudz efektīvāk, kas var ietekmēt arī veidu, kā litijs tiek injicēts un ekstrahēts no  $\text{LiFePO}_4$  grauda. Papildus nozīmīga loma var būt arī materiāla iekšējiem mehāniskajiem spriegumiem.

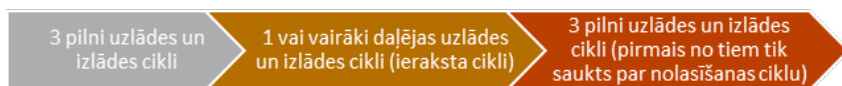
$\text{LiFePO}_4$  plānajām kārtiņām novēroti vēl divi elektroķīmiski efekti. Pirmkārt, pirmajā galvanostatiskās uzlādes līknēs novērojams  $\text{LiFePO}_4$  neraksturīgi augsts lokāls elektriskā potenciāla maksimums uzlādes sākumā (skatīt 4.12. a att.). Otrkārt, plānajām kārtiņām novērojams atmiņas efekts – skatīt 4.12. b, c, d att., par atmiņas efektu mērījumu norisi sīkāk lasīt literatūras avotā [58].



4.12.att. Elektroķīmiski efekti  $\text{LiFePO}_4$  plānajās kārtiņās: (a) lokāls elektriskā potenciāla maksimums uzlādes sākumā (uzlādes strāva 200 nA), (b) un (c) atmiņas efekts ar vienu un trijiem ieraksta cikliem un (d) potenciālu starpība, kas radusies atmiņas efekta rezultātā

Visticamākais skaidrojums lokālajam elektriskā potenciāla maksimumam ir plānās kārtiņas vienlaicīga graudu uzlāde līdz minētajam maksimumam ciētā šķīduma režīmā, pēc kura notiek neatgriezeniskas izmaiņas plānās kārtiņas struktūrā (plaisu veidošanās), kuru rezultātā enerģētiski izdevīgāka kļūst ar litiju bagātās un litiju maz saturošās fāzes atdalīšanās un secīga  $\text{LiFePO}_4$  kārtiņas graudu uzlāde un izlāde. Minētais efekts novērots vairākos  $\text{LiFePO}_4$  tilpuma materiāla elektrodu pētījumos [58, 86, 124–126], taču nekad nav bijis tik izteikts un arī sīkāk nav ticis analizēts.

Secīgu  $\text{LiFePO}_4$  graudu vai to aglomerāciju uzlādi un izlādi apstiprina arī fakts, ka tiek novērots atmiņas efekts. Paša atmiņas efektu mērījumu norise shematiski parādīta 4.13.att. Atmiņas efekta [58] pamatā ir apstākļi, ka rakstīšanas ciklā tiek uzlādēta un izlādēta tikai daļa no elektroda graudiem, tādējādi elektrods nonāk metastabilā stāvoklī, kas noved pie paaugstināta virssprieguma nākošajā pilnajā uzlādē. Salīdzinot ar novērojumiem tilpuma materiālam, atmiņas efekta potenciāla pacēlums ir izstiepts un nav tik ļoti lokalizēts pie konkrēta lādiņa. Atmiņas efekta esamība apliecina, ka arī  $\text{LiFePO}_4$  plānajā kārtiņā notiek secīga  $\text{LiFePO}_4$  graudu uzlāde un izlāde, taču tās rezultātā novērojamās uzlādes un izlādes sprieguma izmaiņas ir ievērojami mazākas kā tilpuma materiālam.



4.13.att. Atmiņas efektu mērījumu norises shematisks attēlojums

# SECINĀJUMI

Izpildot darba uzdevumus, ir sasniegts darba mērķis – iegūta paplašināta izpratne par  $\text{LiFePO}_4$  litija jonu bateriju katodmateriāla darbības principiem, kas dod iespējas palielināt litija injekcijas un ekstrakcijas procesu ātrumu litija dzelzs fosfāta ( $\text{LiFePO}_4$ ) un potenciāli arī citu divu fāžu litija injekcijas un ekstrakcijas materiālu katodos. Atbilstoši šī darba nodaļām, kurās rezultāti apskatīti, izdalāmi 3 galvenie secinājumi.

1. Lai gan šajā darbā pētītais  $\text{LiFePO}_4/\text{C}/\text{rGO}$  (rGO – reducēts grafēna oksīds) kompozītmateriāls ir ar izcilu ātrumspeju, salīdzinot ar iepriekš iegūtajiem  $\text{LiFePO}_4/\text{C}/\text{rGO}$  kompozītiem [9, 25–34, 127], galvenā novitāte ir izdarītie secinājumi par optimālo  $\text{LiFePO}_4/\text{C}/\text{rGO}$  graudu struktūru. GO (grafēna oksīda) pievienošana iespējami agrākā sintēzes posmā ļauj iegūt graudu struktūru, kurā rGO loksnes pārklājušās  $\text{LiFePO}_4$  graudus un  $\text{LiFePO}_4$  izsēdināts uz rGO slāņiem. Šādā veidā izveidots rGO elektrovadošs tīkls ir optimāls lielas lādiņietilpības un izcilas ātrumspejas sasniegšanai. Vēlākos sintēzes posmos pievienots GO arī veido graudu struktūru, kurā rGO plāksnes vienmērīgi sajaukušās ar  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ , tomēr tās tik labi neapklājas ap  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  graudiem un to aglomerācijām. Graudu struktūra, kurā  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  graudi iekļauti rGO vai izsēdināti uz tā, ļauj paaugstināt  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  galvanostatiski nomērīto lādiņietilpību arī pie maza strāvas stipruma. Papildus iegūto lādiņietilpību iespējams skaidrot ar rGO izveidoto elektrovadošā tīkla ietekmi, litija saistīšanos pie rGO plāksnītēm un litija uzglabāšanu  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  – rGO robežvirsmā. Iegūta augstā  $\text{LiFePO}_4/\text{C}/\text{rGO}$  lādiņietilpība un ātrumspeja padara pētīto kompozītmateriālu pievilcīgu pielietošanai modernajās litija jonu baterijās.
2. Ar PLD (impulsu lāzera uznešanas) metodi iegūtas ļoti augstas lādiņietilpības  $\text{LiFePO}_4$  plānās kārtiņas To lādiņietilpība ir līdz 118 mAh/g, kas ir viena no augstākajām lādiņietilpībām, kas iegūtas tīra  $\text{LiFePO}_4$  plānajām kārtiņām.  $\text{LiFePO}_4$  divfāžu dabas un secīgas graudu uzlādes un izlādes dēļ litija efektīvais ķīmiskās difūzijas koeficients ir zemāks pie stehiometrijas  $\text{Li}_{0.5}\text{FePO}_4$  un ir ap  $10^{-17}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ . Uz strāvas kolektora un elektrolīta robežvirsmas pie elektroķīmiskās šūnas spriegumiem, kas tuvi 2.7 un 4.0 V, notiek nevēlamas ar elektrolīta sadalīšanos saistītas blakus reakcijas. Darbā būtiski uzlabota mērījumu veikšanas metodika, lai minētās blakus reakcijas novērstu. Ar radio frekvenču magnetrona uzputināšanas metodi uz nerūsējošā tērauda pamatnes iegūtās relatīvi augstas lādiņietilpības (līdz 61 mAh/g) plānās kārtiņas uzskatāmi parāda, ka pastāv iespēja šo plāno kārtiņu uznešanas metodi izmantot liela izmēra  $\text{LiFePO}_4$  plāno kārtiņu iegūšanai, tādējādi radot iespēju nākotnē izveidot arī liela izmēra cietvielu plāno slāņu litija jonu bateriju.

3.  $\text{LiFePO}_4$  pētot Fe K-malas rentgenstaru absorbcijas piemalas struktūru (XANES) *in-situ* attēlveidošanas režīmā tika parādīts, kā  $\text{LiFePO}_4$  graudi uzlādējas viens pēc otra. Pat vienas aglomerācijas ietvaros vidējā uzlādes stāvoklī ieraugāmas ar litiju bagātas un litiju maz saturošas  $\text{LiFePO}_4$  daļiņas. Pirmo reizi  $\text{LiFePO}_4$  plānajām kārtiņām veikti secīgu graudu uzlādi un izlādi raksturojoši elektroķīmiski mērījumi – izdarīti sprieguma histerēzes un atmiņas efekta novērojumi pie ļoti mazām strāvām. Eksperimentālie rezultāti norāda, ka  $\text{LiFePO}_4$  plānajām kārtiņām pretēji tilpuma materiālam novērojama gandrīz izzūdoša sprieguma histerēze. Lai gan vairākas elektroķīmiskas iezīmes liecina, ka plānajās kārtiņās joprojām notiek graudu-pēc-grauda tipa uzlāde un izlāde, sprieguma histerēzes izzušana nozīmē, ka  $\text{LiFePO}_4$  graudi uzņem un atdod litiju atšķirīgā veidā, salīdzinot ar tilpuma materiālu. Tas saistīts ar atšķirīgo plānās kārtiņas graudu struktūru un norāda, ka graudu robežām  $\text{LiFePO}_4$  katodā ir izšķiroša nozīme. Šajā darbā veiktie pētījumi kalpo par pamatu tālākiem esošā secīgu  $\text{LiFePO}_4$  uzlādes un izlādes modeļa uzlabojumiem, ņemot vērā litija jonu un elektronu starpgraudu pārnesei īpatnības. Ilgtermiņā rezultāti var ļaut uz aprēķiniem balstītā ceļā iegūt lielas jaudas  $\text{LiFePO}_4$  un citu divfāžu litija injekcijas materiālu elektrodus.

## AIZSTĀVAMĀS TĒZES

1.  $\text{LiFePO}_4$  daļiņu izsēdināšana uz reducēta grafēna oksīda slāņiem un  $\text{LiFePO}_4$  graudu ietveršana reducētā grafēna oksīda slāņos ir viens no efektīvākajiem veidiem kā uzlabot  $\text{LiFePO}_4$  ātrumspeju. Reducēta grafēna oksīda –  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  robežvirsmā  $\text{LiFePO}_4/\text{C}/\text{rGO}$  kompozītā rada iespējas materiālā uzglabāt papildus litiju.
2. Ar impulsu lāzera uznešanas metodi iegūtas  $\text{LiFePO}_4$  plānās kārtiņas bez elektrovadošām piedevām, kuru lādiņietilpība ir tuva tilpuma materiāla elektrodu lādiņietilpībai. Ar magnetrona uznešanas metodi iegūtas  $\text{LiFePO}_4$  plānās kārtiņas, kas var kalpot kā katods liela izmēra plānslāņu litija jonu baterijām.
3. Litija injekcija un ekstrakcija  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  tilpuma elektrodā un plānajās kārtiņās notiek secīgi graudu pēc grauda.  $\text{LiFePO}_4$  plānslāņu elektrodam novērota gandrīz izzūdoša sprieguma histerēze, kas norāda uz būtiskām atšķirībām litija injekcijas un ekstrakcijas mehānismos  $\text{LiFePO}_4$  plānajā kārtiņā salīdzinājumā ar tilpuma materiāla elektrodu.

# IZMANTOTĀ LITERATŪRA

- [1] A.K. Padhi, K. Nanjundaswamy, J. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 1188.
- [2] P.P. Prosini, D. Zane, M. Pasquali, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 3517.
- [3] A. Yamada, S.C. Chung, K. Hinokuma, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A224.
- [4] A.S. Andersson, *Electrochem. Solid-State Lett.* 3 (1999) 66.
- [5] M. Takahashi, H. Ohtsuka, K. Akuto, Y. Sakurai, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A899.
- [6] T. Maxisch, G. Ceder, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 174112.
- [7] R. Malik, A. Abdellahi, G. Ceder, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) A3179.
- [8] R. Tian, G. Liu, H. Liu, L. Zhang, X. Gu, Y. Guo, H. Wang, L. Sun, W. Chu, *RSC Adv.* 5 (2015) 1859.
- [9] B. Lung-Hao Hu, F.-Y. Wu, C.-T. Lin, A.N. Khlobystov, L.-J. Li, *Nat. Commun.* 4 (2013) 1687.
- [10] J. Wang, X. Sun, *Energy Environ. Sci.* 8 (2015) 1110.
- [11] K. Zaghbi, A. Guerfi, P. Hovington, A. Vjih, M. Trudeau, A. Mauger, J.B. Goodenough, C.M. Julien, *J. Power Sources* 232 (2013) 357.
- [12] P.P. Prosini, M. Lisi, D. Zane, M. Pasquali, *Solid State Ionics* 148 (2002) 45.
- [13] S. Shi, L. Liu, C. Ouyang, D. Wang, Z. Wang, L. Chen, X. Huang, *Phys. Rev. B* 68 (2003) 195108.
- [14] R. Amin, J. Maier, P. Balaya, D.P. Chen, C.T. Lin, *Solid State Ionics* 179 (2008) 1683.
- [15] Z. Zhang, C. Qu, M. Jia, Y. Lai, J. Li, *J. Cent. South Univ.* 21 (2014) 2604.
- [16] J. Li, B.L. Armstrong, C. Daniel, J. Kiggans, D.L. Wood, *J. Colloid Interface Sci.* 405 (2013) 118.
- [17] O. Toprakci, L. Ji, Z. Lin, H.A.K. Toprakci, X. Zhang, *J. Power Sources* 196 (2011) 7692.
- [18] C.Y. Wu, G.S. Cao, H.M. Yu, J. Xie, X.B. Zhao, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 23090.
- [19] M.M. Doeff, Y. Hu, F. McLarnon, R. Kostecki, *Electrochem. Solid-State Lett.* 6 (2003) A207.
- [20] B. Jin, E.M. Jin, K.-H. Park, H.-B. Gu, *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 1537.
- [21] X. Sun, J. Li, C. Shi, Z. Wang, E. Liu, C. He, X. Du, N. Zhao, *J. Power Sources* 220 (2012) 264.
- [22] L. Kavan, R. Bacsá, M. Tunckol, P. Serp, S.M. Zakeeruddin, F. Le Formal, M. Zúkalová, M. Graetzel, F. Formal, *J. Power Sources* 195 (2010) 5360.
- [23] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A.A. Firsov, *Science* 306 (2004) 666.
- [24] D.R. Cooper, B. D'Anjou, N. Ghattamaneni, B. Harack, M. Hilke, A. Horth, N. Majlis, M. Massicotte, L. Vandsburger, E. Whiteway, V. Yu, *ISRN Condens. Matter Phys.* 2012 (2012).
- [25] C. Su, X. Bu, L. Xu, J. Liu, C. Zhang, *Electrochim. Acta* 64 (2012) 190.
- [26] J. Yang, J. Wang, D. Wang, X. Li, D. Geng, G. Liang, M. Gauthier, R. Li, X. Sun, *J. Power Sources* 208 (2012) 340.
- [27] Y. Zhang, W. Wang, P. Li, Y. Fu, X. Ma, *J. Power Sources* 210 (2012) 47.
- [28] Y. Tang, F. Huang, H. Bi, Z. Liu, D. Wan, *J. Power Sources* 203 (2012) 130.
- [29] H. Xu, J. Chang, J. Sun, L. Gao, *Mater. Lett.* 83 (2012) 27.
- [30] L. Wang, H. Wang, Z. Liu, C. Xiao, S. Dong, P. Han, Z. Zhang, X. Zhang, C. Bi, G. Cui, *Solid State Ionics* 181 (2010) 1685.
- [31] X. Zhou, F. Wang, Y. Zhu, Z. Liu, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 3353.
- [32] Y. Ding, Y. Jiang, F. Xu, J. Yin, H. Ren, Q. Zhuo, Z. Long, P. Zhang, *Electrochem. Commun.* 12 (2010) 10.
- [33] Y. Wang, Z.-S. Feng, J.-J. Chen, C. Zhang, *Mater. Lett.* 71 (2012) 54.

- [34] O. Toprakci, H.A.K. Toprakci, L. Ji, Z. Lin, R. Gu, X. Zhang, *J. Renew. Sustain. Energy* 4 (2012) 013121.
- [35] F.-Y. Su, C. You, Y.-B. He, W. Lv, W. Cui, F. Jin, B. Li, Q.-H. Yang, F. Kang, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 9644.
- [36] H. Wang, Y. Yang, Y. Liang, L.-F. Cui, H.S. Casalongue, Y. Li, G. Hong, Y. Cui, H. Dai, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 50 (2011) 7364.
- [37] J.-G. Kim, H.-K. Kim, J.-P. Jegal, K.-H. Kim, J.-Y. Kim, S.-H. Park, K.-B. Kim, *Proc. Int. Conf. Nanomater. Appl. Prop.* (2012) 3.
- [38] S.-M. Bak, K. Nam, C. Lee, K.-B.K.-H. Kim, H. Jung, X.-Q. Yang, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 17309.
- [39] W. Zhang, Y. Zeng, C. Xu, N. Xiao, Y. Gao, L.-J. Li, X. Chen, H.H. Hng, Q. Yan, *Beilstein J. Nanotechnol.* 3 (2012) 513.
- [40] X. Rui, D. Sim, K. Wong, J. Zhu, W. Liu, C. Xu, H. Tan, N. Xiao, H.H. Hng, T.M. Lim, Q. Yan, *J. Power Sources* 214 (2012) 171.
- [41] Y. Jiang, W. Xu, D. Chen, Z. Jiao, H. Zhang, Q. Ma, X. Cai, B. Zhao, Y. Chu, *Electrochim. Acta* 85 (2012) 377.
- [42] H. Liu, G. Yang, X. Zhang, P. Gao, L. Wang, J. Fang, J. Pinto, X. Jiang, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 11039.
- [43] J. Zhu, R. Yang, K. Wu, *Ionics (Kiel)*. 0 (2012) Available only online.
- [44] H. Liu, P. Gao, J. Fang, G. Yang, *Chem. Commun. (Camb)*. 47 (2011) 9110.
- [45] G. Kucinskis, G. Bajars, J. Kleperis, *J. Power Sources* 240 (2013) 66.
- [46] F.-Y. Su, Y.-B. He, B. Li, X.-C. Chen, C.-H. You, W. Wei, W. Lv, Q.-H. Yang, F. Kang, *Nano Energy* 1 (2012) 429.
- [47] P. Bai, D.A. Cogswell, M.Z. Bazant, *Nano Lett.* 11 (2011) 4890.
- [48] K. Weichert, W. Sigle, P. a van Aken, J. Jamnik, C. Zhu, R. Amin, T. Acartürk, U. Starke, *J. Maier, J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 2988.
- [49] C. Delacourt, P. Poizat, J.-M. Tarascon, C. Masquelier, *Nat. Mater.* 4 (2005) 254.
- [50] J.L. Dodd, R. Yazami, B. Fultz, *Electrochem. Solid-State Lett.* 9 (2006) A151.
- [51] F. Zhou, T. Maxisch, G. Ceder, *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006) 155704.
- [52] A.S. Andersson, J.O. Thomas, *J. Power Sources* 97-98 (2001) 498.
- [53] C. Delmas, M. Maccario, L. Croguennec, F. Le Cras, F. Weill, *Nat. Mater.* 7 (2008) 665.
- [54] G. Brunetti, D. Robert, P. Bayle-Guillemaud, J.L. Rouvière, E.F. Rauch, J.F. Martin, J.F. Colin, F. Bertin, C. Cayron, *Chem. Mater.* 23 (2011) 4515.
- [55] L. Gu, C. Zhu, H. Li, Y. Yu, C. Li, S. Tsukimoto, J. Maier, Y. Ikuhara, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 4661.
- [56] Y. Sun, X. Lu, R. Xiao, H. Li, X. Huang, *Chem. Mater.* 24 (2012) 4693.
- [57] M.E. Schuster, D. Teschner, J. Popovic, N. Ohmer, F. Girgsdies, J. Tornow, M.G. Willinger, D. Samuelis, M.-M. Titirici, J. Maier, R. Schlögl, *Chem. Mater.* 26 (2014) 1040.
- [58] T. Sasaki, Y. Ukyo, P. Novák, *Nat. Mater.* 12 (2013) 569.
- [59] W. Dreyer, J. Jamnik, C. Guhlke, R. Huth, J. Moskon, M. Gaberscek, *Nat. Mater.* 9 (2010) 448.
- [60] J. Moskon, J. Jamnik, M. Gaberscek, *Solid State Ionics* 238 (2013) 24.
- [61] M.A. Roscher, O. Bohlen, J. Vetter, *Int. J. Electrochem.* 2011 (2011) 1.
- [62] C. Zhu, *Size Effects on Lithium Storage and Phase Transition in LiFePO<sub>4</sub>/FePO<sub>4</sub> System*, University of Stuttgart, 2013.
- [63] C. Zhu, L. Gu, L. Suo, J. Popovic, H. Li, Y. Ikuhara, J. Maier, *Adv. Funct. Mater.* 24 (2014) 312.
- [64] A. Patil, V. Patil, D. Wook Shin, J.-W. Choi, D.-S. Paik, S.-J. Yoon, *Mater. Res. Bull.* 43 (2008) 1913.



- [65] Y. Yang, Z. Peng, G. Wang, G. Ruan, X. Fan, L. Li, H. Fei, R.H. Hauge, J.M. Tour, ACS Nano 8 (2014) 7279.
- [66] N.J. Dudney, Mater. Sci. Eng. B 116 (2005) 245.
- [67] Y. Wang, B. Liu, Q. Li, S. Cartmell, S. Ferrara, Z. Daniel, J. Xiao, J. Power Sources 286 (2015) 330.
- [68] D. Linden, T.B. Reddy, Handbook of Batteries, 3rd Edition, McGraw-Hill, 2002.
- [69] M. Thomas, P. Bruce, J. Goodenough, Solid State Ionics 17 (1985) 13.
- [70] M.M. Thackeray, W.I.F. David, P.G. Bruce, J.B. Goodenough, Mater. Res. Bull. 18 (1983) 461.
- [71] K. Mizushima, P. Jones, P. Wiseman, J. Goodenough, Solid State Ionics 3-4 (1981) 171.
- [72] Y. Nishi, J. Power Sources 100 (2001) 101.
- [73] R. Van Noorden, Nature 507 (2014) 26.
- [74] K.A. Kiehne, Battery Technology Handbook, Marcel Dekker, Inc., 2003.
- [75] M. Hu, X. Pang, Z. Zhou, J. Power Sources 237 (2013) 229.
- [76] J. Chen, Materials (Basel). 6 (2013) 156.
- [77] J.B. Goodenough, K.-S. Park, J. Am. Chem. Soc. 135 (2013) 1167.
- [78] B. Xu, D. Qian, Z. Wang, Y.S. Meng, Mater. Sci. Eng. R Reports 73 (2012) 51.
- [79] R. Huggins, Advanced Batteries, Springer, 2009.
- [80] J. Xu, S. Dou, H. Liu, L. Dai, Nano Energy 2 (2013) 439.
- [81] Y. Zhang, C.-Y. Wang, X. Tang, J. Power Sources 196 (2011) 1513.
- [82] A.V. Churikov, A.V. Ivanishchev, I.A. Ivanishcheva, V.O. Sycheva, N.R. Khasanova, E.V. Antipov, Electrochim. Acta 55 (2010) 2939.
- [83] G. Bajars, G. Kucinskis, J. Smits, J. Kleperis, A. Lulis, IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 38 (2012) 012019.
- [84] K. Tang, X. Yu, J. Sun, H. Li, X. Huang, Electrochim. Acta 56 (2011) 4869.
- [85] M. Gaberscek, R. Dominko, J. Jamnik, Electrochem. Commun. 9 (2007) 2778.
- [86] B. Kang, G. Ceder, Nature 458 (2009) 190.
- [87] X. Zhang, H. Guo, X. Li, Z. Wang, L. Wu, Solid State Ionics 212 (2012) 106.
- [88] N. Amdouni, K. Zaghib, F. Gendron, A. Mauger, C.M. Julien, Ionics (Kiel). 12 (2006) 117.
- [89] N. Meethong, H.-Y.S. Huang, W.C. Carter, Y.-M. Chiang, Electrochem. Solid-State Lett. 10 (2007) A134.
- [90] J. Jamnik, J. Maier, Phys. Chem. Chem. Phys. 5 (2003) 5215.
- [91] K.T. Lee, W.H. Kan, L.F. Nazar, J. Am. Chem. Soc. 131 (2009) 6044.
- [92] V. Srinivasan, J. Newman, Electrochem. Solid-State Lett. 9 (2006) A110.
- [93] H. Matsui, T. Nakamura, Y. Kobayashi, M. Tabuchi, Y. Yamada, J. Power Sources 195 (2010) 6879.
- [94] K. Wasa, M. Kitabatake, H. Adachi, Thin Film Materials Technology, Sputtering of Compound Materials, William Andrew, Inc., 2004.
- [95] M. Ohring, Materials Science of Thin Films, Elsevier, 2002.
- [96] W. Görner, M.P. Hentschel, B.R. Müller, H. Riesemeier, M. Krumrey, G. Ulm, W. Diete, U. Klein, R. Frahm, Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip. 467-468 (2001) 703.
- [97] A. Rack, S. Zabler, B.R. Müller, H. Riesemeier, G. Weidemann, A. Lange, J. Goebbels, M. Hentschel, W. Görner, Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip. 586 (2008) 327.
- [98] J.H. Warner, F. Schaffel, M. Rummeli, A. Bachmatiuk, Graphene: Fundamentals and Emergent Applications, 1st ed., Elsevier, 2012.
- [99] J.D. Stoll, A. Kolmakov, Nanotechnology 23 (2012) 505704.

- [100] K. Kaprans, G. Bajars, G. Kucinskis, A. Dorondo, J. Mateuss, J. Gabrusenoks, J. Kleperis, A. Lusis, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 77 (2015) 012042.
- [101] R. Mukherjee, A. V Thomas, D. Datta, E. Singh, J. Li, O. Eksik, V.B. Shenoy, N. Koratkar, *Nat. Commun.* 5 (2014) 3710.
- [102] J. Maier, *Nat. Mater.* 4 (2005) 805.
- [103] D.E. McCready, Y. Liang, V. Shutthanandan, C.M. Wang, S. Thevuthasan, *Adv. X-Ray Anal.* ISSN 1097- (2006) 175.
- [104] D. de Ligny, P. Richet, *Phys. Rev. B* 53 (1996) 3013.
- [105] Z. Chen, Y. Ren, Y. Qin, H. Wu, S. Ma, J. Ren, X. He, Y.-K. Sun, K. Amine, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 5604.
- [106] V. Palomares, I. Ruiz de Larramendi, J. Alonso, M. Bengoechea, a. Goñi, O. Miguel, T. Rojo, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 2563.
- [107] M. Köhler, F. Berkemeier, T. Gallasch, G. Schmitz, *J. Power Sources* 236 (2013) 61.
- [108] K.-F. Chiu, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) A129.
- [109] J. Hong, C. Wang, N.J. Dudney, M.J. Lance, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) A805.
- [110] J. Xie, N. Imanishi, T. Zhang, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 4631.
- [111] X.-J. Zhu, L.-B. Cheng, C.-G. Wang, Z.-P. Guo, P. Zhang, G.-D. Du, H.-K. Liu, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 14518.
- [112] Z.G. Lu, M.F. Lo, C.Y. Chung, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 7069.
- [113] F. Sauvage, E. Baudrin, L. Gengembre, J. Tarascon, *Solid State Ionics* 176 (2005) 1869.
- [114] C. Yada, Y. Iriyama, S.-K. Jeong, T. Abe, M. Inaba, Z. Ogumi, *J. Power Sources* 146 (2005) 559.
- [115] S.-W. Song, R.P. Reade, R. Kosteki, K.A. Striebel, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A12.
- [116] Y. Li, F. El Gabaly, T.R. Ferguson, R.B. Smith, N.C. Bartelt, J.D. Sugar, K.R. Fenton, D.A. Cogswell, A.L.D. Kilcoyne, T. Tyliszczak, M.Z. Bazant, W.C. Chueh, *Nat. Mater.* (2014).
- [117] Y. Zhu, C. Wang, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 2830.
- [118] A. Deb, U. Bergmann, S.P. Cramer, E.J. Cairns, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 5200.
- [119] C.T. Love, A. Korovina, C.J. Patridge, K.E. Swider-Lyons, M.E. Twigg, D.E. Ramaker, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) A3153.
- [120] A. Deb, U. Bergmann, E.J. Cairns, S.P. Cramer, *J. Synchrotron Radiat.* 11 (2004) 497.
- [121] A. Deb, U. Bergmann, E.J. Cairns, S.P. Cramer, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 7046.
- [122] M. Giorgetti, M. Berrettoni, S. Scaccia, S. Passerini, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 2750.
- [123] C.-W. Hu, T.-Y. Chen, K.-S. Shih, P.-J. Wu, H.-C. Su, C.-Y. Chiang, A.-F. Huang, H.-W. Hsieh, C.-C. Chang, B.-Y. Shew, C.-H. Lee, *J. Power Sources* 270 (2014) 449.
- [124] W. Shang, L. Kong, X. Ji, *Solid State Sci.* 38 (2014) 79.
- [125] J. Li, J. Wu, Y. Wang, G. Liu, C. Chen, H. Liu, *Mater. Lett.* 136 (2014) 282.
- [126] K.M. Kim, Y.-G. Lee, K.-Y. Kang, Y.S. Yang, J. Kim, *RSC Adv.* 2 (2012) 3844.
- [127] J. Yang, J. Wang, Y. Tang, D. Wang, X. Li, Y. Hu, R. Li, G. Liang, T.-K. Sham, X. Sun, *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 1521.

# PROMOCIJAS DARBA REZULTĀTU APROBĀCIJA

## Zinātniskie projekti

Promocijas darbs ir saistīts ar šādu zinātnisko projektu izpildi:

- Latvijas zinātņu padomes sadarbības projekts “Kontrolējamas porainības kompozitmateriālu sintēze un pētījumi plāno slāņu un to sistēmu iegūšanai enerģijas uzkrāšanas un pārveidošanas pielietojumiem”, projekts Nr. 666/2014 (2014–2018),
- Taivānas–Latvijas–Lietuvas zinātniskās sadarbības projekts “Materiālu un tehnoloģiju pilnveidošana modernām litija jonu baterijām” (2012–2014),
- Valsts pētījumu programma materiālzinātnēs (2010–2014).

## Zinātniskie semināri un konferences

### Starptautiskās konferences

- **G.Kucinskis, G.Bajars, K.Bikova, A.Dindune, J.Ronis, D.Valdniece, J.Kleperis** (25-29/06/2014) Preparation and characterization of  $\text{LiFePO}_4$  thin films deposited by RF magnetron sputtering, *11<sup>th</sup> International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport*, Gdansk, Poland, Book of Abstracts: p. 61.
- **G.Kucinskis, G.Bajars, J.Kleperis** (01-04/10/2012)  $\text{LiFePO}_4$  cathode for thin film lithium ion batteries, *COST action MP1004 Think Tank meeting*, Kayseri, Turkey
- **G.Kucinskis, G.Bajars, J.Kleperis** (27-31/08/2012) Electrochemical analysis of  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  cathode material for Li-ion batteries, *14<sup>th</sup> International Conference – School “Advanced Materials and Technologies”*, Palanga, Lithuania, Book of Abstracts: p. 140.
- **G.Kucinskis, G.Bajars, J.Kleperis, A.Lusis, A.Dindune, Z.Kanepe, J.Ronis** (01-04/07/2012) Preparation and electrochemical properties of  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  Bulk Material and Thin Films, *10<sup>th</sup> International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport*, Chernogolovka, Russia, Book of Abstracts: p. 76.
- **G.Kucinskis, G.Bajars, J.Kleperis, A.Dindune, Z.Kanepe, J.Ronis** (17-20/04/2012) Synthesis and Electrochemical Performance of  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  Cathode Material for Lithium Ion Batteries, *International conference on Functional materials and nanotechnologies*. Institute of Solid State Physics, University of Latvia, Riga, Book of abstracts: p. 162.
- **G.Kucinskis, G.Bajars, J.Kleperis, L.Grinberga** (15-18/04/2012) Structure and electrochemical performance of  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ . *10<sup>th</sup> Spring Meeting of ISE*. Perth, Australia, Book of Abstracts: p.113.

- **G.Kucinskis, J.Smits, L.Grinberga, G.Bajars, J.Kleperis** (22-24/11/2010) Physical and electrochemical characteristics of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  thin film cathode material for lithium-ion batteries. *6<sup>th</sup> Russian conference on Physical problems of hydrogen energetics*, St.Petersburg, Russia, Book of Abstracts: p. 167-168.
- **G.Kucinskis, G.Bajars, J.Kleperis, A.Lusis, J.Smits** (01-04/07/2010) Kinetic Characteristics of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  Thin Films, *9<sup>th</sup> International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport*, Riga, Latvia, Book of Abstracts: p. 123.

### **Vietējās konferences**

- **G.Kučinskis, G.Bajārs, J.Kleperis** (24-26/02/2015)  $\text{LiFePO}_4$  litija jonu bateriju katodmateriāla sprieguma histerēze. *LU CFI 31. zinātniskā konference*, Rīga, LU Cietvielu fizikas institūts, Tēžu krājums: lpp. 74.
- **G.Kucinskis, K.Bikova, G.Bajārs, J.Kleperis** (19-21/02/2014)  $\text{LiFePO}_4/\text{gra}$ fēns nanokompozīta sintēze un elektroķīmiskās īpašības. *LU CFI 30. zinātniskā konference*, Rīga, LU Cietvielu fizikas institūts, Tēžu krājums: lpp. 96.
- **G.Kucinskis, G.Bajārs, J.Kleperis, K.Bikova** (20-22/02/2013)  $\text{LiFePO}_4/\text{gra}$ fēns katodmateriāls litija jonu baterijām. *LU CFI 29. zinātniskā konference*, Rīga, LU Cietvielu fizikas institūts, Tēžu krājums: lpp. 93.
- **G.Kučinskis, G.Bajārs, J.Šmits, J.Kleperis** (14-16/02/2011)  $\text{LiFePO}_4$  plāno kārtiņu un tilpuma materiāla morfoloģijas un elektroķīmisko īpašību salīdzinājums. *LU CFI 27. zinātniskā konference*, Rīga, LU Cietvielu fizikas institūts, Tēžu krājums: lpp. 31.
- **G.Kučinskis, J.Šmits, G.Bajārs, J.Kleperis, G.Čikvaidze** (17-19/02/2010) Litija dzelzs fosfāta struktūras un impedances pētījumi, *LU CFI 26. zinātniskā konference*, Rīga, Latvija, Tēžu krājums: lpp. 80.

### **Zinātniskās skolas**

- Dalība un uzstāšanās ar stenda referātu "Deposition and electrochemical characterization of  $\text{LiFePO}_4$  thin films" skolā „*São Paulo School of Advanced Sciences on Electrochemistry, Energy Conversion and Storage (SPASECS)*” (07-15/12/2013), Sanpaulu, Brazīlija.
- Dalība COST Action MP1106 rīkotajā seminārā *Smart and Green Interfaces – from single bubbles and drops to industrial, environmental and biomedical applications* (23-25/05/2013), Enschede, Nīderlande.

## Zinātniskās publikācijas

### *SCI Publikācijas*

- **K.Kaprans, G.Bajars, G.Kucinskis, A.Dorondo, J.Mateuss, J.Gabrusenoks, J.Kleperis, A.Lusis** (2015) Electrophoretic Nanocrystalline Graphene Film Electrode for Lithium ion Battery. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 77, 5 lpp. (012042)
- **G.Kucinskis, G.Bajars, J.Kleperis** (2013) Graphene in Lithium Ion Battery Cathode Materials: A review. *Journal of Power Sources*, vol. 240, 14 lpp. (lpp. 66-79)
- **G.Bajars, G.Kucinskis, J.Smits, J.Kleperis, A.Lusis** (2012) Characterization of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  Composite Thin Films Using Electrochemical Impedance Spectroscopy. *IOP Conference Series: Material Sciences and Engineering*, vol.38, 5 lpp. (012019)
- **G.Bajars, G.Kucinskis, J.Smits, J.Kleperis** (2011) Physical and Electrochemical Properties of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  Thin Films Deposited by DC and RF Magnetron Sputtering. *Solid State Ionics*, vol.188, 5 lpp. (lpp. 156-159)
- **J.Smits, G.Kucinskis, G.Bajars, J.Kleperis** (2011) Structure and Electrochemical Characteristics of  $\text{LiFePO}_4$  as Cathode Material for Lithium-Ion Batteries. *Latvian Journal of Physics and Technical Sciences*, vol. 48, Nr. 2, 4 lpp (lpp. 27-31)

### *Citas publikācijas*

- **G.Kucinskis, G.Bajars, J.Kleperis** (2012) Electrochemical Properties of  $\text{LiFePO}_4$  Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering. *International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology*, 6 lpp., # 9

## PATEICĪBAS

Izsaku pateicību darba vadītājam, LU CFI Cietās vielas jonikas laboratorijas vadītājam, LU CFI vadošajam pētniekam Dr. Gunāram Bajāram par neizmērojamu palīdzību darba tapšanā, sniedzot vērtīgus padomus gan saistībā ar rezultātu plānošanu, gan datu analīzi un interpretāciju. Tāpat izsaku pateicību LU CFI Ūdeņraža enerģētikas materiālu laboratorijas vadītājam, LU CFI vadošajam pētniekam Dr. Jānim Kleperim par vērtīgiem padomiem un diskusijām saistībā ar rezultātu analīzi un eksperimentu plānošanu. Liels paldies arī LU CFI Pusvadītāju materiālu nodaļas vadītājam Dr. Andrejam Lūsim par vērtīgajām diskusijām un padomiem.

Pateicos arī pārējiem LU CFI darbiniekiem, kas palīdzēja darba tapšanā – īpaši Kārlim Kundziņam par SEM attēliem, Reinim Ignatānam un Aijai Plaudei par XRD attēlu uzņemšanu, Jevgēņijam Gabrusenokam un Aleksejam Kuzminam par Ramana spektroskopijas mērījumiem, Jānim Balodim par palīdzību ar magnetrona izpūtinašanu, Vladimiram Ņemcevam, Mārtiņam Vanagam un Artūram Grudulam par palīdzību ar nestandarta tehniskajiem risinājumiem, Jānim Straumēnam, Leonīdam Birjānam un Vladimiram Ivanovam par palīdzību ar atsevišķu eksperimentālo iekārtu izveidi, Jānim Manikam un Robertam Zabelam par mērījumiem ar AFM. Liels paldies arī pārējiem LU CFI Cietās vielas jonikas laboratorijas un Ūdeņraža enerģētikas laboratorijas kolēģiem.

Pateicos *A/S Sidrabe* par iespēju izmantot uzņēmuma magnetrona izpūtinašanas iekārtu. Paldies par palīdzību arī Edmundam Mačevskim un Viktoram Kozlovam.

Ļoti lielu pateicību izsaku arī kolēģiem no Maksa Planka institūta cietvielu fizikas pētījumiem Štutgartē, Vācijā – īpaša pateicība Dr. Dominikam Samuelis un Prof. Joahīmam Maieram. Pateicība arī Dr. Hermanim Šīram. Īpaša pateicība doktorantiem Nilsam Omeram un Čia-Čin Čen. Pateicos arī pārējiem Maksa Planka institūta cietvielu fizikas pētījumiem kolēģiem Štutgartē par palīdzību ar paraugu raksturošanu un palīdzību ar nestandarta tehniskajiem risinājumiem.