

LATVIJAS UNIVERSITĀTE  
FIZIKAS, MATEMĀTIKAS UN OPTOMETRIJAS FAKULTĀTE



**Kaspars Kaprāns**

**PĀREJAS METĀLU OKSĪDU ELEKTRODU  
MATERIĀLU PĒTĪJUMI PIELIETOJUMIEM  
LITIJA JONU BATERIJĀS**

PROMOCIJAS DARBS

Zinātnes doktora grāda (Ph.D.) iegūšanai dabaszinātnēs  
fizikas un astronomijas nozarē  
Apakšnozare: Materiālu fizika

Darba vadītājs: Dr.ķīm. G. Bajārs

Rīga, 2024

Promocijas darbs ir izstrādāts Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūtā laika posmā no 2015. līdz 2023. gadam.

Darbs sastāv no ievada, četrām nodaļām, aizstāvamajām tēzēm, un literatūras saraksta.

Darba forma: disertācija fizikas un astronomijas zinātņu nozarē, materiālu fizikas apakšnozarē.

Darba zinātniskais vadītājs: *Dr. chem.* **Gunārs Bajārs**, Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūta vadošais pētnieks.

Darba recenzenti:

- 1) **Māris Knite**, *Dr. habil. phys.*, profesors, Rīgas Tehniskā universitāte;
- 2) **Andris Šutka**, *Dr. phys.*, profesors, Rīgas Tehniskā universitāte;
- 3) **Tomas Šalkus**, *Dr.*, profesors, Viļņas Universitāte, Lietuva.

Promocijas darba aizstāvēšana notiks Latvijas Universitātes Fizikas, astronomijas un mehānikas zinātņu nozares promocijas padomes atklātajā sēdē 2024. gada 19. Aprīlī, plkst. 15:00, Latvijas Universitātes 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 un astronomijas zinātņu nozares promocijas

padomes priekšsēdētājs

\_\_\_\_\_ / *Dr. habil. phys. Linards Skuja* /

*(paraksts)*

promocijas padomes sekretāre

\_\_\_\_\_ / *Sintija Siliņa* /

*(paraksts)*

© Latvijas Universitāte, 2024

© *Kaspars Kaprāns*, 2024

**Veltīts mana tēta piemiņai...**

## ANOTĀCIJA

Darbā pētīti ar elektroforētiskās izgulsnēšanas metodi iegūti dzelzs oksīda, titāna dioksīda un reducēta grafēna oksīda (rGO) litija jonu bateriju elektroda materiāli un novērtēta pielietojamība litija jonu baterijās.

Izpētīti un salīdzināti iegūto elektrodu materiālu sastāvi, struktūra un morfoloģija, izmantojot skenējošo elektronu mikroskopiju, atomspēku mikroskopiju, rentgenstaru difrakcijas analīzi, Ramana spektroskopiju, rentgenstaru mikrospēktrālo analīzi un rentgenstaru fotoelektronu spektroskopiju.

Trīskomponentu  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{rGO}$  anodmateriāls uzrādīja labāku elektroķīmisko veiktspēju, salīdzinot ar divkomponentu  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$  un  $\text{TiO}_2/\text{rGO}$  elektrodiem. Iegūtās lādiņietilpības pie izlādes strāvas 0.5 mA ir 571, 683, 729 mAh/g attiecīgajiem nanokompozīta elektrodu materiāliem  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  molārās attiecībās 1:1 (FT11), 2:1 (FT21) un 3:1 (FT31). Pēc 400 veiktajiem uzlādes – izlādes cikliem ar strāvu 1 mA, nanokompozīts FT11 ciklēšanas noslēgumā saglabā 58 %, FT21 - 81 % un FT31 - 17 % no sākotnējās lādiņietilpības. Pamatojoties uz ātrumspejas, ciklējāmības un lādiņietilpības mērījumu rezultātiem secināts, ka nanokompozīts ar  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  un  $\text{TiO}_2$  molārajām attiecībām 2:1 ir perspektīvs augstas veiktspējas elektroda materiāls litija jonu baterijām.

Darbā iegūtie rezultāti paplašina izpratni par divu pārejas metālu oksīdu mijiedarbību augstas veiktspējas litija jonu bateriju elektroda materiālu iegūšanā, izmantojot lētu, vienkāršu un videi draudzīgu metodi. Iespēja pielāgot elektroda materiāla īpašības (ātrumspeju, lādiņietilpību, ciklējāmību), padara to daudzsolu tādus litija jonu bateriju pielietojumos kā portatīvie datori, elektriskie darbarīki, viedtālruni, droni, elektromobiļi u.c.

**Atslēgvārdi:** elektroda materiāls, elektroforētiskā izgulsnēšana, pārejas metālu oksīdi, litija jonu baterija, uzlāde - izlāde.

## ABSTRACT

The electrode materials of iron oxide, titanium dioxide and reduced graphene oxide (rGO) for lithium-ion batteries were investigated by electrophoretic deposition and their applicability was evaluated.

A composition, structure and morphology of the electrode materials were investigated by scanning electron microscopy, atomic force microscopy, X-ray diffraction analysis, Raman spectroscopy, X-ray microspectral analysis and X-ray photoelectron spectroscopy.

The ternary  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{rGO}$  anode material showed better electrochemical performance compared to binary  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$  and  $\text{TiO}_2/\text{rGO}$  electrodes. Obtained gravimetric capacities at the discharge current 0.5 mA are 571, 683, 729 mAh/g for the respective nanocomposite electrode materials  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  in molar ratios of 1:1 (FT11), 2:1 (FT21) and 3:1 (FT31). After 400 charge-discharge cycles at current value 1 mA, the nanocomposites retain 58 %, 81 % and 17 % of its initial gravimetric capacity for FT11, FT21 and FT31, respectively. Based on results of rate capability, cyclability and gravimetric capacity measurements, the nanocomposite with a molar ratio of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  to  $\text{TiO}_2$  (2:1) is a promising high performance electrode material for lithium-ion batteries.

The results obtained in this work extend understanding about interaction between two transition metal oxides for the preparation of high performance electrode materials for lithium-ion batteries by using a cheap, simple, and environmentally friendly method. The possibility to adjust a properties of electrode material (rate capability, gravimetric capacity, cyclability) makes it promising for lithium-ion battery applications such as laptops, power tools, smartphones, drones, electric cars, etc.

**Keywords:** electrode material, electrophoretic deposition, transition metal oxides, lithium-ion battery, charge-discharge.

# Saturs

|   |    |
|---|----|
| DARBĀ IZMANTOTIE APZĪMĒJUMI UN SAĪSINĀJUMI .....        | 9  |
| 1. IEVADS .....   | 12 |
| 1.1 Motivācija.....                                     | 12 |
| 1.2 Darba mērķis un uzdevumi.....                       | 14 |
| 1.3 Autora ieguldījums un zinātniskā novitāte .....     | 14 |
| 2. TEORĒTISKĀ DAĻA .....                                | 15 |
| 2.1 Elektroda potenciāli.....                           | 15 |
| 2.2 Termodinamiskie procesi un elektroda kinētika.....  | 19 |
| 2.3 Masas pārnese elektrodā.....                        | 20 |
| 2.4 Baterijas uzbūve un darbība .....                   | 22 |
| 3. LITERATŪRAS APSKATS .....                            | 26 |
| 3.1 Anodmateriāli .....                                 | 26 |
| 3.2 Pseudokapacitāte .....                              | 30 |
| 3.3 Katodmateriāli .....                                | 32 |
| 3.4 Lādiņa uzglabāšanas dinamika un kinētika .....      | 35 |
| 3.5 Elektroda - elektrolīta robežvirsmas .....          | 38 |
| 3.6 Elektrolīts .....                                   | 40 |
| 3.7 Literatūras apskata kopsavilkums.....               | 41 |
| 4. EKSPERIMENTA METODIKA .....                          | 42 |
| 4.1 Izmantotie materiāli.....                           | 42 |
| 4.1.1 Titāna dioksīds.....                              | 42 |
| 4.1.2 Dzelzs oksīds.....                                | 45 |
| 4.1.3 Grafēna oksīds .....                              | 46 |
| 4.2 Nanokristālisku kārtiņu izgatavošanas tehnika ..... | 50 |
| 4.3 Izmantotās iekārtas un metodes.....                 | 57 |
| 4.3.1 Rentgendifraktometrija.....                       | 57 |
| 4.3.2 Skenējošā elektronu mikroskopija.....             | 60 |

|   |     |
|---|-----|
| 4.3.3 Ramana spektroskopija.....  | 61  |
| 4.3.4 Cikliskā voltamperometrija .....  | 62  |
| 4.3.5 Hronopotenciometrija.....   | 64  |
| 4.3.6 Elektroķīmiskās impedances spektroskopija.....  | 65  |
| 4.4. Kopsavilkums.....  | 67  |
| 5. REZULTĀTI UN DISKUSIJA .....   | 68  |
| 5.1. Ar elektroforētiskās izgulsnēšanas metodi iegūti dzelzs oksīda, titāna dioksīda un reducētas grafēna oksīda elektrovadošas piedevas elektroda materiālu pētījumi ...   | 68  |
| 5.1.1 Suspensiju sagatavošana.....  | 68  |
| 5.1.2 Suspensiju elektriskās vadītspējas un zeta potenciāla mērījumi .....  | 69  |
| 5.1.3 Elektroforētiskā izgulsnēšana .....   | 71  |
| 5.1.4 Skenējošā elektronu mikroskopija.....   | 72  |
| 5.1.5 Rentgenstaru difrakcijas analīze .....  | 74  |
| 5.1.6 Ramana spektroskopija.....  | 76  |
| 5.1.7 Aktīvās virsmas laukuma un porainības mērījumi .....  | 77  |
| 5.1.8 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /rGO, TiO <sub>2</sub> /rGO un rGO elektrodu materiālu elektroķīmiskās veiktspējas mērījumi.....                                       | 78  |
| 5.1.9 Ātrumspejas mērījumi .....  | 79  |
| 5.1.10 Ciklējāmība.....   | 82  |
| 5.1.11 Cikliskā voltamperometrija .....   | 82  |
| 5.1.12 Elektroķīmiskā impedances spektroskopija .....   | 86  |
| 5.1.13 Secinājumi par elektroforētiski izgulsnētiem dzelzs oksīda, titāna dioksīda un reducētas grafēna oksīda elektrovadošas piedevas elektroda materiālu pētījumiem ..... | 93  |
| 5.2 Dažāda kvantitatīvā sastāva dzelzs oksīda un titāna dioksīda elektrodu kompozītmateriālu pētījumi .....   | 95  |
| 5.2.1 Kompozītmateriāla elektrodu iegūšana .....  | 95  |
| 5.2.2 Skenējošā elektronu mikroskopija.....   | 97  |
| 5.2.3 Aktīvās virsmas laukuma un porainības mērījumi .....  | 99  |
| 5.2.4 Atomspēku mikroskopija.....   | 99  |
| 5.2.5 Rentgenstaru difrakcijas analīze.....   | 100 |

|   |     |
|---|-----|
| 5.2.6 Ramana spektroskopija.....  | 104 |
| 5.2.7 Rentgenstaru mikrospektrālā analīze.....  | 105 |
| 5.2.8 Rentgenstaru fotoelektronu spektroskopija .....   | 107 |
| 5.2.9 Nanokompozītu elektrodu materiālu elektroķīmiskās veiktspējas mērījumi .....  | 112 |
| 5.2.10 Ciklējāmība.....   | 115 |
| 5.2.11 Cikliskā voltamperometrija .....   | 118 |
| 5.2.12 Elektroķīmiskā impedances spektroskopija .....   | 122 |
| 5.2.13 Secinājumi par elektroforētiski izgulsnētiem mainīga kvantitatīvā sastāva Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>un TiO <sub>2</sub> nanokompozītu elektrodu materiālu pētījumiem ..... | 125 |
| 5.2.14 Iespējamie tālāko pētījumu virzieni.....   | 127 |
| 6. AIZSTĀVAMĀS TĒZES .....  | 129 |
| 7. LITERATŪRAS SARAKSTS .....   | 130 |
| 8. AUTORA ZINĀTNISKĀS PUBLIKĀCIJAS .....  | 146 |
| 9. KONFERENČU TĒŽU SARAKSTS .....   | 147 |
| 10. PIELIKUMS.....  | 150 |



## DARBĀ IZMANTOTIE APZĪMĒJUMI UN SAĪSINĀJUMI

$\bar{\mu}$  – elektroķīmiskais potenciāls

$\bar{\mu}_j$  – jona elektroķīmiskais potenciāls

A – darbs

$A_k$  – darbs, kas veikts ķīmiskas dabas spēku pārvarēšanai

C – strāvas stiprums, kas nepieciešams, lai vienā stundā izlādētu vai uzlādētu elektroda materiālu ar augstāko tam iespējamo lādiņietilpību (mēra mA/g)

$C_{\text{grav}}$  – elektroda gravimetriskā lādiņietilpība

$C_O$  – oksidējošos vielu koncentrācija

$C_R$  – reducējošos vielu koncentrācija

$C_j$  – jonu koncentrācija

d – biezums vai ģeometrisks parametrs

$D_j$  – jona j difūzijas koeficients

$D_O$  – oksidējošās vielas difūzijas koeficients

$D_R$  – reducējošās vielas difūzijas koeficients

E – elektroķīmiskās šūnas potenciāls

$E_A$  – anoda potenciāls

$E_K$  – katoda potenciāls

$E^0$  – elektroda standartpotenciāls

$E_{OC}$  – elektroķīmiskās šūnas atvērta ķēdes potenciāls (*open circuit potential*)

G – Gibbsa potenciāls

$G_k$  – īpatnējais (molārā) Gibbsa potenciāls komponentei k, (J/mol)

$G^0$  – standarta Gibbsa potenciāls

H – entalpija

i – strāvas blīvums

$i_f$  – Faradejiskās strāvas blīvums

$i_c$  – kapacitatīvās strāvas blīvums

$i_{MAX}$  – maksimālais strāvas blīvums

I – strāvas stiprums

$\tilde{I}$  – maiņstrāvas stiprums

j – imaginārā vienība

l – biezums vai attālums

n – elektronu vai jonu molu skaits uz reakcijā piedalošos reaģentu molu skaitu

P – jauda

p – spiediens

q - lādiņš

$Q_0$  – admitances ( $1/Z$ ) vērtība pie leņķiskās frekvences  $\omega = 1$  rad/s

R – pretestība vai universālā gāzu konstante ( $R = 8,3144621(75) \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )

$R_{el}$  – elektrolīta pretestība

$R_{\check{s}}$  – elektroķīmiskās šūnas pretestība

$R_{ct}$  – lādiņa pārnese pretestība

$R_S$  – elektroķīmiskās šūnas īpatnējā omiskā pretestība

S – laukums vai entropija

t – laiks

T - temperatūra

U – spriegums

$U_{līdzsv}$  – elektroķīmiskās šūnas līdzsvara spriegums

U – sistēmas iekšējā enerģija

v - ātrums

V - tilpums

x – anodmateriālu atstājušo litija atomu daļa ( $1 \geq x \geq 0$ ) vai attālums

Z - impedance

$z_j$  – lādiņnesēju molu skaits vienā mola reaģenta

$z_e$  – elektronu molu skaits vienā molā reaģenta

$\delta$  - Nernsta difūzijas slāņa biezums

$\varepsilon$  – elektrodzinējspēks (EDS)

$\varepsilon_F$  – Fermī enerģija

$\mu^A$  – anoda ķīmiskais potenciāls

$\mu^K$  – katoda ķīmiskais potenciāls

$\mu_e^A$  – elektronu ķīmiskais potenciāls anodā

$\mu_e^K$  – elektronu ķīmiskais potenciāls katodā

$\Delta\mu$  – ķīmisko potenciālu starpība

$\Delta\mu_j$  – jonu ķīmisko potenciālu starpība

$\mu_k$  – komponentes k ķīmiskais potenciāls

$\rho$  – īpatnējā pretestība

$\sigma$  – vadītspēja vai Varburga koeficients

$\sigma_j$  – materiāla jonu vadītspēja

- $\sigma_m$  – strāvas kolektora elektronu vadītspēja  
 $\sigma_e$  – elektroda elektronu vadītspēja  
 $\phi$  – elektrostatiskais potenciāls  
 $\varphi$  - fāze  
 $\phi_E$  – elektrolīta elektrostatiskais potenciāls  
 $\phi_K$  – katoda elektrostatiskais potenciāls  
 $\phi_A$  – anoda elektrostatiskais potenciāls  
 $\Phi_G$  – Galvani potenciāls  
 $\Phi_G^{1,2}$  – Galvani potenciālu starpība starp elektrodu 1 un elektrodu 2  
 $\omega$  – leņķiskā frekvence

## SAĪSINĀJUMI

- AFM Atomspēku mikroskopija (angļu val. – *atomic force microscopy*)  
CV Cikliskā voltamperometrija  
DMC Dimetilkarbonāts  
EC Etilēnkarbonāts  
EDX Rentgenstaru mikrospektrālā analīze (angļu val. – *energy-dispersive X-ray spectroscopy*)  
EIS Elektroķīmiskā impedances spektroskopija (angļu val. – *electrochemical impedance spectroscopy*)  
EPD Elektroforētiskā izgulsnēšana (angļu val. – *electrophoretical deposition*)  
OCV Atvērtās ķēdes spriegums (no angļu val. *open circuit voltage*)  
EDS Elektrodzinējspēks  
EDL (*electric double layer*) elektriskais dubultslānis  
IHB Iekšējā Helmholca plakne  
OHP Ārējā Helmholca plakne  
SEM Skenējošā elektronu mikroskopija  
SOC Uzlādes stāvoklis (angļu val. – *state of charge*)  
XPS Rentgena fotoelektronu spektroskopija (angļu val. – *X-ray photoelectron spectroscopy*)  
XRD Rentgena staru difrakcija (no angļu val. *X-ray diffraction*)

# 1. IEVADS

## 1.1 Motivācija

Vārdu savienojumi „globālā sasilšana” un „alternatīvā enerģija” cilvēces apziņā tiek asociēti ar vēja ģeneratoriem vai plašiem saules bateriju laukiem, bet mūsdienās aizvien aktuālāks kļūst jautājums, kā dabai draudzīgo enerģiju uzkrāt, ne tikai saražot. Strauji pieaugošais pārnēsājamo elektroierīču tirgus un aktualizējusies zaļā domāšana padara pētījumus šajā jomā ļoti aktuālus. Portatīvie datori, elektriskie darbarīki, viedtālruni un elektromobiļi, kuriem pēdējo gadu laikā strauji pieaugusi jauda, rada pastiprinātu vajadzību pēc baterijām ar augstu enerģijas blīvumu un labu ciklētāmību [1].

Litija jonu baterija (LJB) ir vairākkārt uzlādējama elektriskās enerģijas uzglabāšanas ierīce. Tā sastāv no diviem elektrodiem - katoda un anoda, elektrolīta, separatora un integrētas drošības mikroshēmas, kas ļauj izvairīties no baterijas bojājumiem pārlādēšanas vai pārlietu straujas izlādes gadījumā. Lielākā daļa inovāciju ietver sevī uzlabojumus atsevišķās komponentēs [2]. Šajā promocijas darba pētījumā likts uzsvars uz lādiņietilpību, ciklētāmību un ātrumspeju, kas ir galvenie LJB darbību raksturojošie parametri.

Pārejas metālu oksīdi ir raksturīgi ar augstu teorētisko lādiņietilpību, ko nodrošina konversijas tipa reakcija elektroda materiāla litizācijas procesā, tomēr, elektrodu elektroķīmiski ciklējot, notiek neatgriezeniskas materiāla kristālrežģa struktūras izmaiņas, kas noved pie straujas un neatgriezeniskas lādiņietilpības samazināšanās [3]. Tā kā LJB elektroda materiāla svarīga īpašība ir arī elektriskā vadītspēja, bet pārejas metālu oksīdi parasti ir slikti elektronu vadītāji, kompozītmateriāla sintēzē tiek iekļauts arī elektronu vadošs materiāls (ogle vai tās allotropā forma). Skatoties plašākā kontekstā, divu un vairāk materiālu apvienošana LJB elektrodu pielietojumos, ļauj sintezēt elektrodmateriālu ar īpašībām, kas nepieciešamas augstas veiktspējas baterijai. Apvienojot materiālus ar ievērojamu gravimetrisko lādiņietilpību, augstu mehānisko stiprību un labu elektrovadītspēju, iespējams iegūt jaunus LJB elektrodu materiālus, kas var būtiski uzlabot baterijas elektroķīmisko veiktspēju [8-9].

Elektroforētiskā izgulsnēšana (EPD) ir ārējā elektriskā lauka izraisīta lādētu daļiņu kustība koloidālā šķīdumā un izgulsnēšanās uz elektrisko strāvu vadošas pamatnes, veidojot plānu materiāla kārtiņu. Salīdzinot ar citām kārtiņu iegūšanas metodēm, tā ir lēta, vienkārša un netiek izmantotas toksiskas ķīmiskas vielas. Attiecībā uz materiāla kārtiņu iegūšanas procesu ir vērts pieminēt, ka metode ļauj viegli kontrolēt kārtiņas morfoloģiju un biezumu, mainot elektroforētiskās izgulsnēšanas laiku un elektriskā lauka lielumu [7].

Promocijas darbā tika pētītas elektroforētiski izgulsnētas kompozītmateriāla kārtiņas, kas sastāv no diviem pārejas metālu oksīdiem ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ) un reducēta grafēna oksīda kā elektrovadošas piedevas. Dzelzs oksīds ir raksturīgs ar augstu teorētisko lādiņietilpību ( $1006 \text{ mAhg}^{-1}$ ), bet vāju elektroķīmiskās ciklēšanas noturību. Tā kā  $\text{TiO}_2$  kristāltrežģa tilpuma izmaiņas elektroda materiāla litizācijas laikā ir  $\approx 4 \%$  un tam raksturīga augsta elektroķīmiskā ciklēšanas noturība,  $\text{TiO}_2$  tika izmantots pētāmā kompozītmateriāla elektroda elektroķīmiskās ciklēšanas stabilitātes nodrošināšanai [3].

Šobrīd LJB elektrodu materiālu sintēzei tiek izmantotas tādas plaši izplatītas metodes kā termiskā sakausēšana [4], hidrotermālā sintēze [5], ķīmiskā sintēze [6], atomāro slāņu izgulsnēšana [7] un ķīmisko tvaiku izgulsnēšana [8]. Neskatoties uz šo metožu plašo izplatību, tām ir daži nopietni trūkumi:

1. To izmantošana prasa lielus ekonomiskos resursus;
2. Karsēšana augstās temperatūrās ( $T > 1000 \text{ K}$ ) var bojāt elektroda materiāla struktūru, paaugstinot tā trauslumu, kas rezultātā izraisa aktīvā materiāla un strāvu vadošas pamatnes elektriskā kontakta zudumu;
3. Elektroda materiāla sintēzes veikšanai nepieciešamas dārgas, lielas un sarežģītas iekārtas;
4. Elektroda materiāla sintēzes process ir laikietilpīgs;
5. Nevar izmantot aktīvā elektroda materiāla pamatnes materiālus, kas nav noturīgi pret augstām temperatūrām un spiedieniem;
6. Ierobežota strāvu vadošas pamatnes ģeometriskās formas izvēle, kas ir saistīta ar izmantojamās iekārtas parametriem;
7. Izmantotās vielas ir viegli gaistošas un toksiskas.

Darbā izmantotā elektroda materiāla sintēzes metode ir elektroforētiskā izgulsnēšana, kuras galvenās priekšrocības ir:

1. Samazināts (5-10 min) elektroda materiāla sintēzes laiks;
2. Elektroforētiskās izgulsnēšanas veikšanai ir nepieciešams tikai līdzstrāvas barošanas bloks un divi elektrodi, kas ievietoti suspensijā;
3. Nav ierobežoti pamatnes ģeometriskie izmēri;
4. Nav nepieciešamas saistvielas;
5. Netiek izmantotas toksiskas vielas un neveidojas bīstami atkritumi;
6. EPD metode ir ekonomiski izdevīga un vienkārši pielietojama;
7. Iespēja kontrolēt iegūstamās materiāla kārtiņas biezumu un morfoloģiju, mainot tādas EPD procesa parametrus kā ārējā elektriskā lauka lielums un izgulsnēšanas laiks.

Elektroforētiskās izgulsnēšanas metodes izmantošana elektrodu materiālu sintēzē būtiski samazina LJB ražošanas izmaksas, padara ražošanas procesu "zaļāku". Pielietojot EPD metodi, tiek

paātrināts elektroda materiālu ražošanas process un nerodas bīstamie atkritumi, kas ir svarīgs apkārtējo vidi ietekmējošs faktors. Elektroforētiski iegūtais  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{rGO}$  elektroda kompozītmateriāls apvieno divas litija jonu baterijai svarīgas īpašības: augstu gravimetrisko lādiņietilpību un ilgstošu litija jonu baterijas stabilitāti vairākkārtēju uzlādes – izlādes ciklu laikā.

## 1.2 Darba mērķis un uzdevumi

Promocijas darba mērķis ir, pielietojot elektroforētisko izgulsnēšanu, iegūt  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  un reducēta grafēna oksīda kompozītmateriāla kārtiņas. Izpētīt to fizikālās un elektroķīmiskās īpašības atkarībā no suspensijas sastāva un novērtēt to pielietojamību litija jonu baterijās. Lai to paveiktu, tika izvirzīti šādi uzdevumi:

1. Izmantojot elektroforētiskās izgulsnēšanas metodi iegūt  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$ ,  $\text{TiO}_2/\text{rGO}$  un reducēta grafēna oksīda (rGO) kārtiņas;
2. Ar elektroforētiskās izgulsnēšanas metodi iegūt nanokompozīta kārtiņas ar dažādām pārejas metālu oksīdu molārajām attiecībām un reducēta grafēna oksīda elektrovadošu piedevu;
3. Izpētīt un salīdzināt iegūto nanokompozīta kārtiņu sastāvu, struktūru un morfoloģiju;
4. Noteikt elektrodu materiālu lādiņietilpību un novērtēt uzlādes - izlādes procesa kinētiku;
5. Izvērtēt iegūtos rezultātus un prognozēt kompozītmateriāla pielietojamību litija jonu baterijās.

## 1.3 Autora ieguldījums un zinātniskā novitāte

Darba autors ir veicis:

1. Nanokompozīta kārtiņu elektroforētisko izgulsnēšanu, suspensiju analīzi un ieguvis visas darbā pētītās materiāla kārtiņas;
2. Visu iegūto materiālu retgendifrakcijas mērījumus un nanokompozītu materiālu fāžu kvantitatīvā sastāva novērtējumu izmantojot Ritvelda metodi;
3. Bateriju pusšūnu salikšanu, iegūto mērījumu vizualizāciju un rezultātu analīzi;

Darba autors ir patstāvīgi apguvis un pielietojis elektroķīmiskās impedances spektru modelēšanu un iegūto datu interpretāciju. Darba autors ir pirmais un korespondējošais autors divām zinātniskām publikācijām citējamajos žurnālos par promocijas darba tēmu.

Pirmo reizi ar elektroforētiskās uznešanas metodi iegūtas dzelzs oksīda, titāna dioksīda un grafēna oksīdu nanokompozīta materiāla kārtiņas un novērtēts elektroda materiāla potenciāls pielietojumiem litija jonu baterijās atkarībā no suspensijas sastāva.

## 2. TEORĒTISKĀ DAĻA

### 2.1 Elektroda potenciāli

Lai iegūtu priekšstatu par potenciāla rašanās mehānismu aplūkosim divus metālus. Ja tie ir izolēti, starp tiem var eksistēt kāda potenciālu starpība, kas saistīta ar varbūtīgi akumulētiem lādiņiem. Ja metāli nonāk elektriskā kontaktā, notiks lādiņu pārdale, un materiāli iegūs noteiktu potenciālu attiecību. Ja metāli ir identiski, potenciālu starpība būs 0. Savukārt, ja lietoti divi dažādi metāli, pastāvēs kāda noteikta potenciālu starpība (skat. v-mu 2.1).

$$\psi_{G,(2,1)} = \phi_2 - \phi_1 \quad (2.1)$$

Šo potenciālu starpību sauc par Galvani potenciālu un tas rodas tādēļ, ka katrā metālā uz virsmas elektroniem darbojas atšķirīga stipruma ķīmiskie spēki. Tas izraisa elektronu pāreju no metāla ar zemāku izejas darbu (enerģiju, kas nepieciešama, lai elektronu no Fermī līmeņa izvilktu vakuumā) uz metālu ar augstāku izejas darbu. Rezultātā viens no metāliem tiks uzlādēts pozitīvi, otrs – negatīvi. Abos metālos esošie nekompensētie lādiņi uzkrājas pie metālu kontakta robežvirsmas un veido elektrisko dubultslāni. Lādiņu radītais elektriskais lauks aptur elektronu tālāku kustību [10].

Ķīmisko mijiedarbību starp lādiņnesējiem apraksta ķīmiskais potenciāls  $\mu$ , kas ir elektronu potenciālā enerģija mijiedarbības procesos. Līdzīgi kā tiek definēta elektrostatisks potenciālu starpība, tāpat var tikt definēta arī ķīmisko potenciālu starpība daļiņām. Darbs  $A_k$ , kas veikts pretēji ķīmiskajiem spēkiem, pārvietojot  $z$  molus daļiņu (skat. v-mu 2.2.).

$$\Delta\mu = \frac{A_k}{z} \quad (2.2)$$

Ķīmiskais potenciāls atbilst vienam molam vielas, tāpēc arī  $z$  vērtība tiek mērīta molos. Kopējā lādēto daļiņu potenciālā enerģija vienā molā ar lādiņu  $n \cdot F$  ir elektrostatisks un ķīmiskās komponentes summa (skat. v-mu 2.3.).

$$\bar{\mu} = \mu + nF\phi \quad (2.3)$$

$n$  – elektrisko elementārlādiņu skaits, ko nes viens lādiņnesējs (elektrona gadījumā  $n=1$ ),  $F$  – Faradeja konstante,  $F=N_Ae=96485$  C/mol. Lielumu  $\bar{\mu}$  sauc par elektroķīmisko potenciālu [11].

Līdzsvara stāvoklī abu saskarē esošo metālu elektroķīmiskie potenciāli ir vienādi (skat. v-mu 2.4.).

$$\bar{\mu}_1 = \bar{\mu}_2 \quad (2.4)$$

Vielas ķīmiskais potenciāls rāda, cik lielu sistēmas brīvās enerģijas  $\Delta G$  izmaiņu rada dotās vielas daudzuma izmaiņa par 1 molu. Vielas A ķīmiskais potenciāls ir sistēmas Gibbsa enerģijas parciālais atvasinājums pēc dotās vielas molu skaita sistēmā (skat. v-mu 2.5.).

$$\mu_A = \left(\frac{\partial G}{\partial n_A}\right)_{T, p, n} \quad (2.5.)$$

$\mu_A$  – vielas A ķīmiskais potenciāls,  $n_A$  – vielas A molu skaits sistēmā.

Vienkāršotā veidā var uzrakstīt, ka:

$$\mu_A \approx \frac{\Delta G}{\Delta n_A} \quad (2.6.)$$

$\Delta n_A$  – vielas A molu skaita izmaiņa sistēmā,  $\Delta G$  – Gibbsa enerģijas izmaiņa, ko rada vielas A molu skaita izmaiņa.

Tātad ķīmiskais potenciāls ir Gibbsa enerģijas parciālais atvasinājums pēc atsevišķa komponenta kvantitatīvā parametra izobārā ( $p$ -const) un izotermālā ( $T$ -const) procesā. Vienādojums 2.6. definē  $\mu_A$  kā dotās fāzes Gibbsa enerģijas pieaugumu izotermālā un izobārā procesā, ja sistēmai pievada komponentu A, bet pārējo komponentu kvantitatīvie parametri ir konstanti. Aplūkojot citus termodinamiskos potenciālus var secināt, ka tos var definēt izmantojot vienādojumu 2.5 un pārrakstot iegūstam v-mu 2.7.

$$\mu_A = \left(\frac{\partial F}{\partial n_A}\right)_{T, V, n} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_A}\right)_{S, p, n} \quad \mu_A = \left(\frac{\partial U}{\partial n_A}\right)_{S, V, n} \quad (2.7.)$$

F - Helmholca enerģija, kas raksturo lietderīgo darbu, ko var iegūt no slēgtas termodinamiskas sistēmas izohorā vai izobārā procesā, U – sistēmas iekšējā enerģija, H – sistēmas entalpija (siltuma enerģija).

Fāžu pārejās ķīmiskais potenciāls ir intensitātes faktors, bet ekstensitātes faktors ir pārejošā komponenta masas. Dotā komponenta fāžu pāreja var notikt tikai no komponenta, kurā ķīmiskais potenciāls ir lielāks uz fāzi, kurā tas ir mazāks. Tādas pārejas rezultātā ķīmiskais potenciāls pirmajā fāzē samazinās, bet otrajā palielinās. Rezultātā ķīmiskā potenciāla starpība heterogēnā sistēmā abās fāzēs samazinās un laika momentā, kad tas abās fāzēs ir vienāds, iestājas līdzsvars. Konstantā temperatūrā un spiedienā vispārīgs fāžu pārejas nosacījums ir parādīts vienādojumā (2.8.), bet līdzsvara stāvoklim attiecīgi 2.9.

$$\sum \mu_i dn_i = 0 \quad (2.8.)$$

Ja vielas brīvā enerģija pieaug, tā izmaina sistēmas kopējo enerģiju. Ķīmiskā potenciāla jēdziens definē, kādēļ daļa reakciju norisinās līdz galam, bet citās iestājas ķīmiskais līdzsvars.

$$\mu_A = G_A^0 + R \cdot T \cdot \ln(X_A) \quad (2.9.)$$

$X_A$  - vielas A molārā daļa



Koncentrācijas, kas izteiktas molārajā daļā, nesatur mērvienības. Var pieņemt tās skaitliskās vērtības intervālā  $0 < X_A \leq 1$  un naturālā logaritma vērtības intervālā  $-\infty < \ln(X_A) \leq 0$ . Tīras vielas  $X_A = 1$ . Ķīmiskais potenciāls ir molārā brīvās enerģijas standartvērtība vienam molam vielas  $\mu_A = G_A^0$ .

Reakcijas noris līdz galam tad, ja ķīmiskais potenciāls ir niecīgs. Ja reakcijas produktu ķīmiskie potenciāli ir vērā ņemami lielumi, tad reakcijas līdz galam nenorit, bet iestājas līdzsvars, tādējādi izejvielu ķīmisko potenciālu summa ir vienāda ar reakcijas produktu ķīmisko potenciālu summu un  $\Delta G_{\text{reakcijas}} = 0$ . Ķīmiskais potenciāls vienai un tai pašai vielai dažādās vidēs ir atšķirīgs. Tādēļ ķīmiskā potenciāla jēdziens ļauj labāk izprast vielas nevienmērīgo sadalījumu heterogēnās sistēmās. Heterogēnās sistēmās vielas koncentrāciju izmaiņa notiek tik ilgi, kamēr ķīmiskais potenciāls visās sistēmas daļās (fāzēs) kļūst vienāds (koncentrācijas var atšķirties) [11]. Galvani potenciāls līdzsvara stāvoklī ir:

$$\psi_G = \Delta\phi = -\frac{\Delta\mu}{nF} \quad (2.10)$$

Divu kopā saliktu metāla plāksnišu, Galvani potenciālu nav iespējams ne aprēķināt, ne izmērīt, jo, pievienojot mēriekārtu, arī tās Galvani potenciāls tiks iekļauts mērījumos. Citādi tas ir elektroķīmiskajā šūnā, jo tur lādiņnesēji ir ne tikai elektroni, bet arī joni. To transports notiek atšķirīgās elektroķīmiskās šūnas daļās – elektroni tiek transportēti ārējā ķēdē, bet jonu migrācija notiek elektrolītā. Tā kā pārvietošanās ceļi ir atšķirīgi, lādiņi viens otru nekompensē un elektroķīmiskai šūnai var nomērīt elektrodzinējspēku (EDS) jeb pārtrauktās ķēdes potenciālu (OCP – open circuit potential). Kā izriet no Volta likuma, elektronus vadošajam materiālam šajā gadījumā nav nozīmes un EDS var tikt nomērīts neatkarīgi no elektrodus savienošo vadu materiāla. Elektroķīmiskajā šūnā EDS ietver sevī divu elektrodu potenciālu, tomēr jāņem vērā, ka starp elektrodiem atrodas elektrolīts. Arī starp elektrodu un elektrolītu pastāv kāda noteikta potenciālu starpība. Galvani potenciāls starp materiālu un elektrolītu ir aprēķināms, izmantojot v-mu 2.11.

$$\Psi_{G(M,E)} = \phi_M + \phi_E. \quad (2.11)$$

Arī elektroķīmiskajā šūnā visiem tās komponentiem ir spēkā sakarība (2.4). Nomērīto potenciālu starpību iespējams izteikt kā:

$$\varepsilon = \Psi_{G(M_2,E)} - \Psi_{G(M_1,E)} + \Psi_{G(M_1,M_2)} \quad (2.12)$$

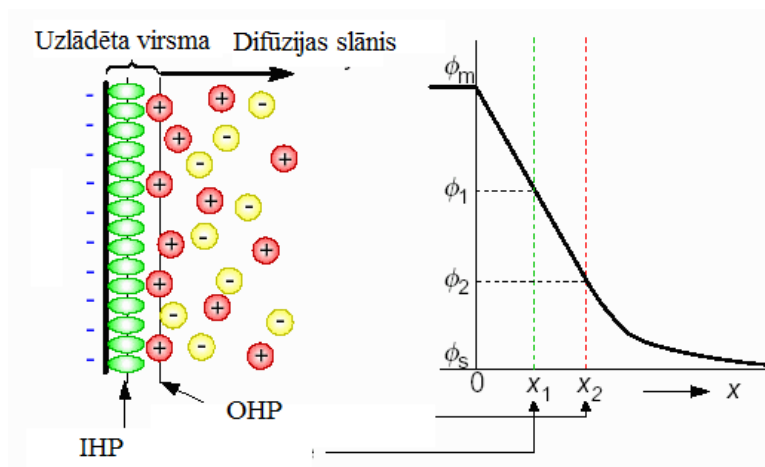
vai

$$\varepsilon = E_1 - E_2 = \left( \phi_{M_2} - \phi_E - \frac{\mu_{M_2}}{nF} \right) - \left( \phi_{M_1} - \phi_E - \frac{\mu_{M_1}}{nF} \right) = \Delta\phi + \frac{\Delta\mu}{nF} = \psi_{G(M_1,M_2)} \quad (2.13)$$

$E_1$  un  $E_2$  – abu attiecīgo elektrodu potenciāli.

Elektroķīmiskās šūnas potenciālu šādā gadījumā veido divu elektrodu lādiņu summa, un, sekojot vienādojumam (2.12), elektroda potenciālu iespējams uzrakstīt kā:

$$\phi = \varepsilon = \Psi_{G(M,E)} - \Psi_{G(M,M_R)} + \Psi_{G(M_R,E)} \quad (2.14)$$



2.1 att. IHP – iekšējā Helmholca plakne, OHP – ārējā Helmholca plakne [6]

Galvani potenciālu eksistence starp dažādām vadošām materiāla fāzēm ir saistīta ar elektrisko dubultslāni (EDL - electric double layer) uz materiālu robežvirsmām (skat. 2.1.att). Divi slāņi, kas veido dubultslāni ir ļoti plāni, robežās no 0,1 līdz 0,4 nm. Šī iemesla dēļ eksistē dubultslāņa pseidokapacitāte, kas sasniedz līdz pat  $0.1 \mu\text{Fcm}^{-2}$ , un potenciāla izmaiņas notiek tieši šajā

daļā. Elektrodu potenciāls nav vienīgais EDS ietekmējošais faktors. Potenciālu starpība rodas ne tikai uz elektroda - elektrolīta robežvirsmas, bet arī paša elektroda iekšienē, tomēr šajā gadījumā var pieņemt, ka elektrovadītspēja ir noteicošā un difūzijas potenciālu radītās EDS izmaiņas nenozīmīgas. Pētījumos pārsvarā tiek izmantota trīs elektrodu šūna, kura sastāv no darba elektroda, references elektroda un pretelektroda. Šādā sistēmā darba elektroda potenciāls tiek mērīts pret references elektroda potenciālu. Elektroķīmiskās šūnas jauda aprēķināma no vienādojuma:

$$P = UI \quad (2.15)$$

savukārt spriegums  $U$  ir atkarīgs no baterijas līdzsvara sprieguma  $U_{\text{līdzsv.}}$  (ārējā ķēdē neplūst strāva  $I$ ) un šūnas iekšējās pretestības  $R_s$ :

$$U = U_{\text{līdzsv.}} - IR_s \quad (2.16)$$

Šūnas kopējo pretestību  $R_s$  veido elektrolīta, abu elektrodu un abu elektroda - elektrolīta robežslāņu pretestības. Līdzsvara spriegumu nosaka katoda un anoda materiālu ķīmiskie potenciāli  $\mu_A$  un  $\mu_K$ , kā arī reakcijas daļiņu lādiņš  $n \cdot F$ :

$$U_{\text{līdzsv.}} = -\frac{\mu_A - \mu_K}{nF} \quad (2.17)$$

Parasti līdzsvara potenciāls nav lielāks par 5 V, jo to ierobežo esošie katoda un anoda materiāli.

Litija jonu bateriju elektrolītam jābūt jonu vadošam un elektronu nevadošam. Svarīgi, lai elektrolītam būtu pēc iespējas mazāka pretestība un augsta litija jonu vadītspēja. Elektrolīta pretestība  $R_{el}$  aprēķināma kā:

$$R_{el} = \frac{L}{\sigma_j S} \quad (2.18)$$

kur  $L$  – attālums starp elektrodiem,  $S$  – elektrodu laukums,  $\sigma_j$  – elektrolīta jonu vadītspēja. Joni migrē difundējot, tāpēc elektrolīta jonu vadītspēja pieaug, pieaugot temperatūrai un attiecīgi samazinoties viskozitātei – samazinās elektrolīta pretestība [3].

## 2.2 Termodinamiskie procesi un elektroda kinētika

Aprakstam, kuros jānoskaidro sistēmas sākuma un beigu stāvokļi, ērti izmantot termodinamiku, piemēram, lai noteiktu teorētiski maksimālo iespējamo enerģiju, ko iespējams iegūt no elektroķīmiskā elementa. Reakcijas termodinamiskie parametri ir:  $\Delta H$  – reakcijas entalpijas izmaiņa jeb izdalītās vai absorbētās siltuma enerģijas daudzums,  $\Delta G$  – brīvā reakcijas entalpija jeb Gibbsa enerģijas izmaiņa, kas apraksta maksimālo ķīmisko enerģiju, ko iespējams pārvērst elektriskajā enerģijā,  $\Delta S$  – reakcijas entropija, parāda atgriezeniskos enerģijas zudumus, kas rodas ķīmisko vai elektroķīmisko procesu rezultātā. Sakarība starp šiem fizikālajiem lielumiem ir:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (2.19)$$

$T \cdot \Delta S$  tiek saukts par atgriezenisko siltuma efektu un raksturo siltuma zudumus,  $\Delta G$  ir iespējams atrast, izmantojot Gibbsa - Helmholca vienādojumu izobāriskam procesam:

$$\Delta G = \Delta H - nFT \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right) \quad (2.20)$$

$n$  – elektrisko elementārlādiņu skaits, ko nes viens lādiņnesējs,  $\varepsilon$  – baterijas EDS. Lielumu  $\left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)$  var noteikt izmērot EDS pie divām dažādām temperatūrām, tad  $\left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right) \approx \left( \frac{\Delta \varepsilon}{\Delta T} \right)$ .

Baterijā elektrods veido elektrisko dubultslāni ar jonus vadošu elektrolītu. Starp elektrolītu un elektrodu uzlādes laikā notiek reakcija līdz iestājas līdzsvars. Brīvi elektroni elektrolītā ilgstoši nevar pastāvēt, tāpēc tie var vai nu reaģēt vai atbrīvoties uz elektroda virsmas. Bez ārēja pielikta sprieguma daļa litija jonu no anoda pāriet šķīdumā un uzlādē to pozitīvi, bet elektroni paliek uz katoda un uzlādē to negatīvi. Starp katodu un šķīdumu rodas potenciālu starpība – elektroda potenciāls. Šāds process nevar turpināties ilgi, jo uz katoda palikušie elektroni elektrostātiski aizkavē jonu tālāko pāriešanu no katoda šķīdumā. Ja ar ārējo sprieguma avotu elektronus aizvada no katoda, tad turpinās reakcija. Ja elektronus pie katoda pievada, tad tie elektrostātiski pievelk šķīduma katjonus un tos izlādē –  $\text{Li}^+$  joni atgriežas katodā. Elektroķīmiskajā šūnā notiekošajām uzlādes - izlādes reakcijām ir iespējami daudzi starpstāvokļi, kuru mehānismi nav pilnīgi izpētīti, bet, ja zināms sistēmas sākuma un beigu stāvoklis, tad potenciālu izotermiskam procesam apraksta Nernsta vienādojums:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln a \quad (2.21)$$

$E$  – pirmā veida elektroda potenciāls (metāls, kas iegremdēts savu jonu šķīdumā),

$E_0$  – elektroda normālpotenciāls elektrolītā, kur jonu aktivitāte ir 1,

$a$  – jonu aktivitāte.

Jonu aktivitāte  $a$  tiek definēta kā  $\mu = \mu^0 + RT \ln a$ . Divu elektrodu šūnas radīto EDS var aprakstīt kā

$$\varepsilon = E_1 - E_2 = E_{0,1} - E_{0,2} + \frac{RT}{n_1 F} \ln a_1 - \frac{RT}{n_2 F} \ln a_2 = E_{0,1} - E_{0,2} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1^{\frac{1}{n_1}}}{a_2^{\frac{1}{n_2}}}, \quad (2.22)$$

$E_{0,1}$  – pozitīvā elektroda normālpotenciāls,  $E_{0,2}$  – negatīvā elektroda normālpotenciāls,  $n_1$  un  $n_2$  - jona lādiņš.

No vienādojuma redzams, ka  $\frac{RT}{F}$  ir mazs skaitlis un litija jonu baterijās  $n_1 = n_2 = 1$ . Tas nozīmē, ka, ja vien jonu aktivitātes neatšķiras, potenciāls mainās samērā maz un tuvināti (skat. v-mu 2.23):

$$\varepsilon = E_{0,1} - E_{0,2}. \quad (2.23)$$

Faradeja konstantes un apmainīto elektrisko lādiņu skaita  $n$  reizinājums  $n \cdot F$  izsaka ar reakciju saistītā elektriskā lādiņa lielumu (C/mol), un  $n \cdot F \cdot U_0$  saista cauri elektroķīmiskajai šūnai izgājušo lādiņu ar vielas daudzumu (tiek mērīts J/mol), turklāt vienādojumu (2.24):

$$Q = n \cdot F \cdot U_0 \quad (2.24)$$

sauc par Faradeja likumu, kas saista cauri elektroķīmiskajai šūnai izgājušo lādiņu ar vielas daudzumu. Gravimetriskā lādiņietilpība nosaka materiāla spēju uzkrāt elektrisko lādiņu, kas rēķināta uz masas vienību ( $\text{mAhg}^{-1}$ ). Dažreiz tiek ņemts vērā spriegums, iegūstot enerģētisko materiāla kapacitāti ( $\text{mWhg}^{-1}$ ). Bieži tiek mērīta lādiņa vai enerģijas uzglabāšanas efektivitāte tilpumā jeb volumetriskā lādiņietilpība, kas tiek izteikta  $\text{mAhcm}^{-3}$  un  $\text{mWhcm}^{-3}$  [10].

## 2.3 Masas pārnese elektrodā

Masas pārnese elektrodā var notikt šādos veidos – konvekcija, migrācija, kas rodas no elektriskā potenciāla gradienta, un difūzija koncentrācijas gradienta ietekmē. Konvekciju var novērot eksperimentālā ceļā un tās matemātiskais apraksts ir salīdzinoši vienkāršs. Migrācijas komponenti var nodrošināt mainot elektrodiem pielikto potenciālu, ko var novērot izmērot baterijas ārējā ķēdē plūstošo strāvu. Trešais no masas pārnesei procesiem, difūzija koncentrācijas gradienta ietekmē, ir dominējošais masas pārnesei veids baterijās [6]. Difūzijas matemātiskajam aprakstam izmanto Fika vienādojumu, kurš nosaka plūsmu, kura attālumu  $x$  veic laikā  $t$  un ir proporcionāla koncentrācijas gradientam:

$$q = D \frac{\delta C}{\delta x} \quad (2.25)$$

$q$  – plūsma,  $D$  – difūzijas koeficients,  $C$  – koncentrācija.

Koncentrācijas izmaiņas ātrumu laikā apraksta izteiksme:

$$\frac{\delta C}{\delta t} = D \frac{\delta^2 C}{\delta x^2} \quad (2.26)$$

Izteiksmi (2.26) sauc par Fika otro difūzijas likumu un vienādojuma risināšanai nepieciešami robežnosacījumi. Tie tiek izvēlēti atbilstoši elektroda un izmantotās elektroanalītiskās tehnikas īpašībām.

Masas pārnesei ir liela nozīme bateriju pielietojumos. Kamēr difūzijas procesi bateriju ikdienas lietošanā ir nozīmīgi, nosakot maksimālo tajās plūstošo strāvu, arī migrācijas efekti dažreiz ir bateriju veiktspēju ierobežojoši – elektriskā lauka gradients ap nevienmērīgas formas elektroda virsmu var palielināt migrāciju šādās vietās un izraisīt dendrītu veidošanos, kas rada īssavienojumu un neatgriezeniskus bateriju bojājumus [3].

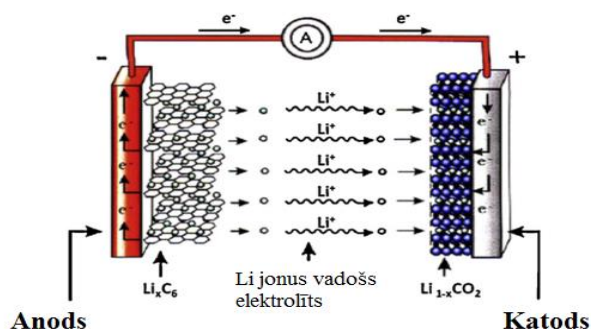
Izplatītākais masas pārnese veids ir atomu vai molekulu difūzija koncentrācijas gradienta ietekmē. Šāda procesa teorētiskais apraksts ir labi izstrādāts kristāliskām cietām vielām. Atomu pārnese ātrumu raksturo difūzijas koeficients, kas pieaug eksponenciāli, palielinoties temperatūrai. Katras kristāliskas vielas atomiem ir konstanta difūzijas aktivācijas enerģija. Nekristāliskas vielas difūzijas aktivācijas enerģijas pazeminātā blīvuma dēļ ir mazākas nekā attiecīgās vielas kristāliskajā stāvoklī kā arī nekristāliskās vielas struktūrā eksistē „tukšumi”, kuros atomi vai molekulas var ērti lokalizēties. Nekristāliskas vielas var izmantot atomu vai molekulu akumulēšanai, piemēram, šādās vielās var realizēt ūdeņraža molekulu uzkrāšanu.

Lai palielinātu atomu vai jonu difūzijas ātrumu pētāmajā cietajā vielā, papildus koncentrācijas gradientam pieliek ārējo elektrisko lauku. Elektrodiffūzija tiek realizēta, kad ārējā viela difundē pētāmajā vielā jonu veidā. Tā kā šāda tipa masas pārnese notiek vienlaicīgi ar elektriskā lādiņa pārnesei, tas var tikt realizēts tad, ja ārējās vielas joni nomaina jonus pētāmajā vielā, kuri difundē ārā no vielas, lai saglabātu materiāla elektrisko neitralitāti. Stiklveida  $\text{SiO}_2$  elektrodiffūzijas ceļā stiklā esošos sārmu metāla jonus var efektīvi nomainīt ar vienvērtīgajiem vara, sudraba vai zelta joniem, kurus vēlāk pakāpeniski nomaina protoni. Elektroda materiālam jābūt ar pietiekami augstu gravimetrisko lādiņietilpību un elektroda potenciālu attiecībā pret litiju. Atkārtoti atdodot un saņemot litija jonus, elektroda materiālam jāspēj saglabāt sākotnējā struktūra un ne mazāk svarīga ir augsta elektronu un jonu vadītspēja. Daudziem materiāliem tā ir vāja, tāpēc tie tiek legēti ar pārejas metāliem vai nelielos daudzumos tiek pievienoti izteikti elektronu vadītāji, piemēram, dažādi ogleis alotropiskie veidi. Lai materiāls būtu komerciāli pielietojams, tā iegūšanā izmantotajiem reaģentiem jābūt lētiem un sintēzes procesam relatīvi vienkāršam [3].

Pastāv daudzi baterijas elektrodu raksturojoši parametri, tomēr daži no tiem ir būtiskāki un vairāk izmantoti par citiem. Viens no tiem ir elektroda līdzsvara potenciāls, no kā veidojas elektroķīmiskās šūnas atvērtās ķēdes jeb līdzsvara potenciāls ( $E_{oc}$ ). Lai gan  $E_{oc}$  var tikt aprēķināts arī tikai no teorētiskiem apsvērumiem, tas ir atkarīgs arī no materiāla tīrības un litija satura tajā. Viens no svarīgākajiem elektroda materiālu raksturojošajiem lielumiem ir tā gravimetriskā lādiņietilpība. Tā var tikt mērīta kulonos uz gramu vielas ( $C/g$ ), taču tradicionāli to uzdod miliampērstundās uz gramu ( $mAhg^{-1}$ ). Saistīts lielums ir materiāla ciklējāmība jeb lādiņietilpības saglabāšanās, elektrodmateriālu atkārtoti uzlādējot un izlādējot. Viens no elektrodmateriālu raksturojošajiem lielumiem ir difūzijas koeficients, ko tradicionāli izsaka kvadrātcentimetros uz sekundi ( $cm^2s^{-1}$ ) un tas raksturo litija jona spēju migrēt materiāla tilpumā. Augstāks difūzijas koeficients nozīmē ātrāku jonu difūziju. Tā kā difūzija ir noteicošais masas pārnese veids litija jonu baterijās, augstāks difūzijas koeficients nozīmē arī augstāku plūstošo strāvu [13].

## 2.4 Baterijas uzbūve un darbība

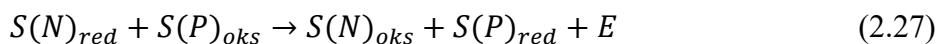
Baterija ir ierīce, kas tiešā veidā pārveido tās aktīvajos materiālos uzkrāto ķīmisko enerģiju elektriskajā oksidēšanās - reducēšanās reakciju veidā. Eksistē divu veidu baterijas – primārās un sekundārās. Primārās baterijas savu ķīmisko enerģiju elektriskajā spēj pārvērst tikai vienreiz, kamēr sekundārās paredzētas vairākiem uzlādes - izlādes cikliem. Robeža starp primāro un sekundāro bateriju nav konkrēta, jo daudzas primārās noteiktos apstākļos var tikt uzlādētas atkārtoti, tomēr tās nav pārāk stabilas. Pārejas



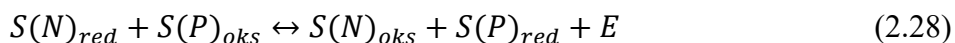
2.2 att Vienkāršots baterijas izlādes process [2]

metālu un reducēta grafēna oksīda kompozītmateriāls darbā tiek pētīts kā sekundāro bateriju anodmateriāls, tāpēc ar vārdu baterija darba kontekstā tiks saprasta sekundārā baterija jeb vairākkārt uzlādējamā baterija. Baterija sastāv no savstarpēji virknē savienotām elektroķīmiskām šūnām [1]. Elektrodi tiek definēti kā katods (pozitīvais elektrods) un anods (negatīvais elektrods) kuri ievietoti elektrolītā - jonus vadošā (elektronus bloķējošā) vielā, kas parasti ir šķidrā vai cietā agregātstāvoklī. Atkarībā no tā vai baterija tiek uzlādēta vai izlādēta, uz viena elektroda notiek oksidēšanās (elektronu atdošana), uz otra vienlaicīgi reducēšanās reakcija (elektronu pievienošana). Ja ārējā ķēde ir noslēgta, starp elektrodiem cauri elektrolītam pārvietojas joni, ārējā ķēdē – elektroni. Elektronu plūsma ārējā ķēdē nodrošina strāvu, kurai var pievienot elektroenerģijas patērētāju (skat. 2.2. att.) [4]. Uz elektrodiem notiekošo reakciju var aprakstīt ar vienādojumu 2.27:

metālu un reducēta grafēna oksīda kompozītmateriāls darbā tiek pētīts kā sekundāro bateriju anodmateriāls, tāpēc ar vārdu baterija darba kontekstā tiks saprasta sekundārā baterija jeb vairākkārt uzlādējamā baterija. Baterija sastāv no savstarpēji virknē savienotām elektroķīmiskām šūnām [1]. Elektrodi tiek definēti kā katods (pozitīvais elektrods) un anods (negatīvais elektrods) kuri ievietoti elektrolītā - jonus vadošā (elektronus bloķējošā) vielā, kas parasti ir šķidrā vai cietā agregātstāvoklī. Atkarībā no tā vai baterija tiek uzlādēta vai izlādēta, uz viena elektroda notiek oksidēšanās (elektronu atdošana), uz otra vienlaicīgi reducēšanās reakcija (elektronu pievienošana). Ja ārējā ķēde ir noslēgta, starp elektrodiem cauri elektrolītam pārvietojas joni, ārējā ķēdē – elektroni. Elektronu plūsma ārējā ķēdē nodrošina strāvu, kurai var pievienot elektroenerģijas patērētāju (skat. 2.2. att.) [4]. Uz elektrodiem notiekošo reakciju var aprakstīt ar vienādojumu 2.27:



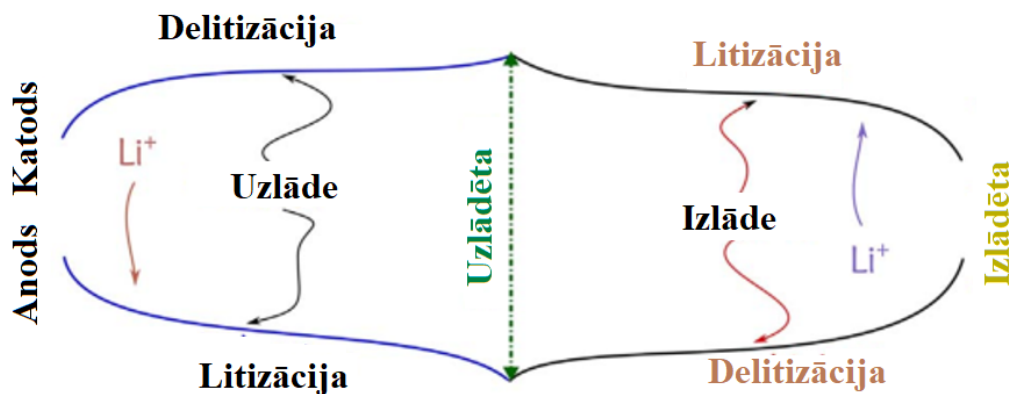
S (N) – negatīvā elektroda materiāls (anods), S (P) – pozitīvā elementa materiāls (katods), E – reakcijas laikā izdalītā enerģija. Izlādes laikā anods tiek oksidēts un katods - reducēts. Sekundārajām baterijām reakcijas ir apgriezeniskas (skat. v-mu 2.28) [5].



Litijs ir viegls un reaktīvs metāls, kas ir efektīvs elektroķīmiskai enerģijas uzglabāšanai. Lai izprastu LJB darbību, kā piemēru var apskatīt baterijas modeli, kur darba elektrods ir metāla oksīds, bet pretelektrods un atskaites elektrods vienlaicīgi – metālisks litijs. Baterijas darbības laikā starp elektrodiem, kuri atrodas elektrolītā, ārēja elektriskā lauka ietekmē, plūst litija joni, kas interkalācijas un/vai konversijas reakciju rezultātā savienojas attiecīgo elektrodu, bet baterijas ārējā ķēdē plūst elektriskā strāva – elektroni. Šī iemesla dēļ LJB pieder pie “šūpuļkrēsla tipa baterijām (*rocking chair battery*). Nosaukums veidojies  $Li^+$  katjoniem pārvietojoties („šūpojoties”) starp elektrodiem. Tā kā joni nevis adsorbējas uz elektroda virsmas, bet gan interkalē (ievietojas) elektrodos, tiek novērsta dendrītu (elektroda virsmas artefaktu) veidošanās un līdz ar to nevēlams elektroķīmisko šūnu īsslēguma risks. Litijs ir raksturīgs ar augstu reaktivitāti, apgrūtinot stabila pasivējoša slāņa veidošanos, kas novērstu turpmāko reakciju ar elektrolītu.

Kā viena no priekšrocībām ir LJB montāža izlādētā stāvoklī, tādējādi nav jānodrošinās pret īssavienojumiem to salikšanas laikā, kas samazina ražošanas izmaksas. Būtiski ir panākt, lai jonu injekcijas rezultātā, elektroda materiāla tilpums mainītos minimāli. Liela tilpuma izmaiņa rada baterijas kopējās elektroķīmiskās veiktspējas pasliktināšanos, kuras cēlonis elektroda materiāla mikroplaisas vai/un aktīvā materiāla un strāvas kolektora kontakta zudums. Runājot par lādiņietilpību, būtiski ir pieminēt, ka pastāv sākotnējā lādiņietilpība un atgriezeniskā lādiņietilpība, no kurām svarīgākā ir atgriezeniskā, jo tā definē, cik daudz litija jonus iespējams “izvilkt” no aktīvā materiāla pēc “ievietošanās” procesa beigām. Šie joni nodrošinās relatīvi nemainīgu lādiņietilpību noteiktai baterijas uzlādes - izlādes ciklu veikšanai. Tas nozīmē, ka lādiņietilpība nav  $x$ , ja elektroda materiālā iespējams interkalēt  $x$  litija jonus, bet deinterkalēt tikai  $x/2$  [10].

Baterijas šūnas uzlādes process ietver sevī anoda litizāciju un katoda delitizāciju, izlādes laikā procesi ir pretēji (skat. 2.3.att.) Lai nodrošinātu vienotu terminoloģiju šajā darbā runājot par izlādi - uzlādi, interkalāciju - deinterkalāciju, konversiju - dekonversiju, tiks lietoti termini litizācija un delitizācija.



2.3 att. Uz katoda un anoda notiekošie procesi uzlādes - izlādes laikā [14]

Uzlādētā bateriju šūnā spriegums starp elektrodiem ir maksimālais – lielākais iespējamais katoda pozitīvais un anoda negatīvais potenciāls. Izlādes laikā notiek anoda delitizācija, potenciāls kļūst “vairāk” pozitīvs, bet katodā notiek tā litizācija un tā potenciāls samazinās kļūstot “mazāk” pozitīvs. Izlādētā bateriju šūnā, darba spriegums ir minimāls. Augsta elektroda materiāla litizācijas spēja, dažkārt tiek uzlūkota kā augsta jonu ietilpība enerģijas uzglabāšanai, taču tas nav īsti korekti. Reālo lādiņietilpību nosaka no delitizācijas līknes, jo praksē svarīgāk ir tas cik daudz litija var “izvilkt” no elektroda materiāla, pēc tam kad notikusi tā “ievietošanās” [14].

Baterijas šūnas darbību raksturojošie parametri dalās divās grupās:

1) termodinamiskie jeb līdzsvara parametri, kas var tikt sasniegti tad, kad šūnā neplūst strāva un iestājas līdzsvars;

2) kinētiskie parametri, kas apraksta sistēmas stāvokli reducēšanās - oksidēšanās reakciju norises laikā – kad baterijas atrodas izlādētā vai uzlādētā stāvoklī;

Starp jebkuras uzlādētas baterijas elektrodiem pastāv potenciālu starpība – baterijas EDS un to var nomērīt pat baterijām, kas ir izlādējušās [11].

Litija jonu migrācijas pretestība uz elektrolīta - elektroda robežvirsmas ir proporcionāla attiecībai starp elektroda un aktīvo daļiņu saskares virsmas laukumu un nosaka, ka augstas elektroķīmiskās veiktspējas elektrodam ir poraina struktūra, kas sastāv no pēc iespējas sīkākām daļiņām – nanodaļiņām. Lai saglabātu augstu lādiņietilpību un efektīvi izmantotu visu materiāla struktūru, būtiski nodrošināt stabili elektrisko kontaktu starp elektrodu veidojošajām daļiņām arī pēc atkārtotiem litizācijas - delitizācijas cikliem. Atgriezeniskā reakcija ietver sevī pirmā veida fāzu pāreju un tādā veidā daļiņas zaudē elektrisko kontaktu viena ar otru. Elektroķīmiskās ciklēšanas procesā notiek materiāla pulverizēšanās, kas var izraisīt elektriskā kontakta zaudumu ar strāvas kolektoru un neatgriezenisku lādiņietilpības zudumu. Pētījumos konstatēts, ka jonu difūzija cauri elektroda - elektrolīta robežvirsmas var nebūt pietiekami ātra, lai uzturētu doto strāvu, tādējādi ne visas elektroda materiāla daļiņas ir pieejamas jonu injekcijai. Nepieejamā elektroda materiāla frakcija pieaug līdz ar strāvas palielināšanos,



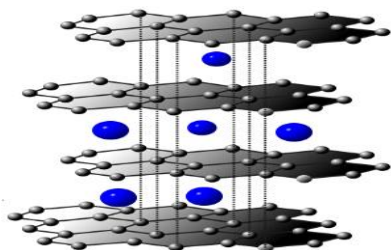
radot difūzijas ierobežotu gravimetriskās lādiņietilpības kritumu, kas turpinās līdz ar strāvas pieaugumu [1].

Izvēloties augstas elektrovadītspējas elektroda materiālu, nav nepieciešams pievienot elektrovadošas piedevas, piemēram, oglekļa alotropās formas, kas paver iespēju praksē konstruēt elektrodus, kuru gravimetriskā lādiņietilpība būtu tuva teorētiskai. Elektroda konstrukcijā izmantotā materiāla kristālrežģim jābūt iespējami elastīgam, kas atvieglotu jonu difūziju un paaugstinātu baterijas ātrumspeju – spēju saglabāt lādiņietilpību pieaugot strāvai. Izmantojot plānslāņu elektrodus var panākt lielu strāvas blīvumu, kas ir būtiski augstas jaudas baterijām. Tā kā sākotnējā lādiņietilpība ir saistīta ar pasivējošā slāņa veidošanos uz elektroda (*SEI - Solid Electrolyte Interface*) un ir atkarīga no elektrolīta iedarbībai pakļautās virsmas laukuma, tad lādiņietilpības zudumus ietekmē gan materiāla grauda izmērs, gan ģeometriskā forma, kā arī elektroda virsmas morfoloģija. Būtiska loma elektroda sintēzes procesā ir aktīvā materiāla biežumam un porainībai, kā arī sagatavošanas spiedienam. Labai baterijas veiktspējai, elektroda porainībai jābūt precīzi pielāgotai. Zemas porainības elektrods raksturīgs ar nepietiekamu slapināšanos elektrolītā, bet pārāk augsta porainība nozīmē nestabilu elektrisko kontaktu starp elektrodu veidojošām daļiņām. Dažkārt, lai uzlabotu materiāla porainību izmanto poru veidojošus aģentus. Veidojoties SEI slānim, kontaktprestība starp daļiņām var pieaugt līdz vērtībai, kas izraisa elektroda daļiņu izolāciju. Baterijas šūnas veiktspēja ir atkarīga no elektroda materiāla sintēzes tehnoloģijas un saistvielām, kas pievienotas modificējot elektroda materiāla struktūru. Jāņem vērā, ka jebkura saistvielas samazina gravimetrisko lādiņietilpību, jo tā ir masas daļa elektroda aktīvajā materiālā, kas ir elektroķīmiski neaktīva. Tā kā baterijas šūnas veiktspēja ir kompleksa un vairumā gadījumu nav ideāla, notiek mēģinājumi simulēt elektroda materiāla dizainu un fizikālos parametrus, izmantojot teorētiskus aprēķinus un modelēšanu [10].

### 3. LITERATŪRAS APSKATS

#### 3.1 Anodmateriāli

Pirmais izmantotais negatīvā elektroda jeb anoda materiāls litija jonu baterijās, galvenokārt augstās gravimetriskās lādiņietilpības ( $3800 \text{ mAhg}^{-1}$ ) dēļ, bija metāliskais litijs. Litija joni izlādes procesā spēj pārvietoties cauri elektroda virsmas pasivējošajam slānim, taču uzlādes procesā tie mēdz izveidot dendrītus (lāstekveida izaugumus) uz litija elektroda virsmas, kas var radīt elektrisku kontaktu starp katodu un anodu, izraisot īsslēgumu. Tādējādi radās nepieciešamība meklēt citus anoda



3.1 att.  $\text{LiC}_6$  materiāla struktūra [11]

materiālus, kuriem būtu zemāks ķīmiskais potenciāls kā metāliskam litijam. Labs materiāls šādiem nolūkiem izrādījās grafitis, kura Fermī enerģija ir tikai par aptuveni  $0.5 \text{ eV}$  zemāka kā litijam. Litijs var atgriezeniski interkalēties grafitā, veidojot  $\text{LiC}_6$  savienojumu (skat. 3.1. att.) [10]. Tā kā praktiskās baterijās anoda potenciāls ir no  $0.5\text{-}1.5 \text{ V}$ , tad pētījumos tiek izmantots intervāls robežās no  $0\text{-}2 \text{ V}$  pret  $\text{Li/Li}^+$ . Potenciāla lēcieni un kritumi galvanostatiskajās līknēs parasti liecina par potenciāla

logu kurā novērojama elektriskā dubultslāņa kapacitāte, tāpēc pētot galvanostatiskās līknes, jāņem vērā pseidokapacitātes klātbūtne. Anods ir negatīvais elektrods, kurš izlādes laikā oksidējas, tāpēc kā strāvu vadošo pamatni (strāvas kolektoru) izmanto varu, kas saistīts ar tā oksidēšanās potenciālu ( $3.045 \text{ V}$  pret  $\text{Li/Li}^+$ ) vai arī pret oksidēšanos noturīgu nerūsējošo tēraudu [15].

Efektīva anodmateriāla meklējumi neaprobežojas tikai ar oglekli un litiju, tiek pētīts arī amorfs silīcijs [16], Si nanovadi [17], Si kompozīti [18,19], titāna dioksīds [20] un tā nanovadi [21]. Pētījumos, kuros apskatīta oglekļa savienojumu ietekme uz dzelzs oksīda anodmateriālu, secināts, ka oglekļa piedevu masas daļai ir būtiska loma bateriju šūnas ciklējamības, lādiņietilpības un vadītspējas izmaiņās [22]. Grafēns apvienojumā ar dzelzs oksīdu samazina baterijas iekšējo pretestību un saīsina litija jonu difūzijas trajektoriju kā arī kavē dzelzs oksīda graudu aglomerāciju, tādējādi novēršot lādiņietilpības samazināšanos un materiāla pulverizāciju litizācijas-delitizācijas laikā. Baterijas darbības laikā vairākkārtēji uzlādes - izlādes cikli, anodmateriālā rada mikroskopiskas tilpuma fluktuācijas, kas izraisa tā degradāciju un pulverizāciju. Grafēna vai rGO piedeva samazina šo faktoru ietekmi uz baterijas elektroķīmisko veiktspēju [23].

Ja oglekļa alotropo formu procentuālais sastāvs ir pārāk zems, daļa graudu veido aglomerātus, kas rada strauju lādiņietilpības kritumu un samazina elektronu vadītspēju, savukārt, ja oglekļa koncentrācija ir pārāk augsta, lādiņietilpība ir stabila, tomēr tās vērtība ir ierobežota ar oglekļa zemo

teorētisko lādiņtilpību ( $372 \text{ mAhg}^{-1}$ ). Tāpat pētījumos tiek aplūkota arī graudu izmēra ietekme un secināts, ka tieši nanoizmēra graudu klātbūtne rada augstas veiktspējas LJB elektrodmateriālus [18-20]. Plašāk pētītie anodmateriāli apkopoti tabulā 3.1

3.1 tabula. Izplatītāko LJB anodmateriālu lādiņietilpības un litija uzglabāšanas veids.

| <b>Materiāls</b>   | <b>Teorētiskā lādiņietilpība, mAhg<sup>-1</sup></b> | <b>Litija uzglabāšanas veids</b> |
|--|---|----------------------------------|
| Grafīts  | 372   | Interkalācija [24-26]            |
| Nanostrukturēti oglekļa materiāli (grafēns, oglekļa nanošķiedras, porainais ogleklis)                                    | 1750  | Interkalācija [27-29]            |
| Metālu oksīdi Cu <sub>2</sub> O, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , MoO <sub>3</sub> u.c. | 375-1170  | Konversija [30-31]               |
| Metālu Fosfīdi Li <sub>x</sub> M <sub>y</sub> P <sub>4</sub> (M: V, Ti, Cu, Fe, Mn) CoP <sub>3</sub> , MnP <sub>4</sub>  | 700-1800  | Konversija [32,33]               |
| Metālu sulfīdi Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub> , FeS <sub>2</sub> , MoS <sub>2</sub> , SnS u.c.                           | 400-1300  | Konversija [34-35]               |
| Germānijs  | 700-1800  | Piemaisījums [15,24]             |
| Silīcijs   | 4200  | Piemaisījums [15,24]             |
| Alva   | 960   | Piemaisījums [15,24]             |
| Fosfors  | 2596  | Piemaisījums [46,47]             |
| Antimons   | 660   | Piemaisījums [15,24]             |
| Indijs   | 1012  | Piemaisījums [15,24]             |

Jaunu anodmateriālu sintēzei izvirzītās prasības:

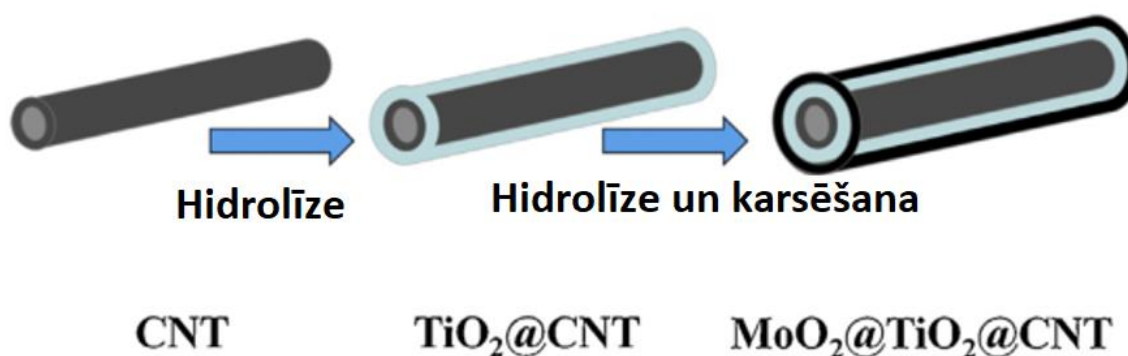
- 1) liels aktīvās virsmas laukums;
- 2) augsta litija jonu difūzija un elektronu vadāmība;
- 3) minimālas materiāla tilpuma fluktuācijas elektroķīmiskās ciklēšanas laikā;
- 4) zemas materiāla sintēzes izmaksas [36].

Pēc darbības potenciāla anodmateriālus iedala:

- 1) zems – lielākā daļa delitizācija procesu notiek zem 1 V, kas raksturīgi periodiskās grupas IV un V elementiem;

- 2) vidējs - delitizācijas potenciāls 1-2 V, kurā ietilpst plaša spektra materiālu veidi (pārejas metālu oksīdi, halogenīdi);
- 3) augsts - delitizācijas potenciāls virs 2 V;
- 4) plašs - raksturīga pseidokapacitatīva uzvedība potenciālu diapazonā 0-3 V, kurā ietilpst jauktas valences nanostrukturēti materiāli [14].

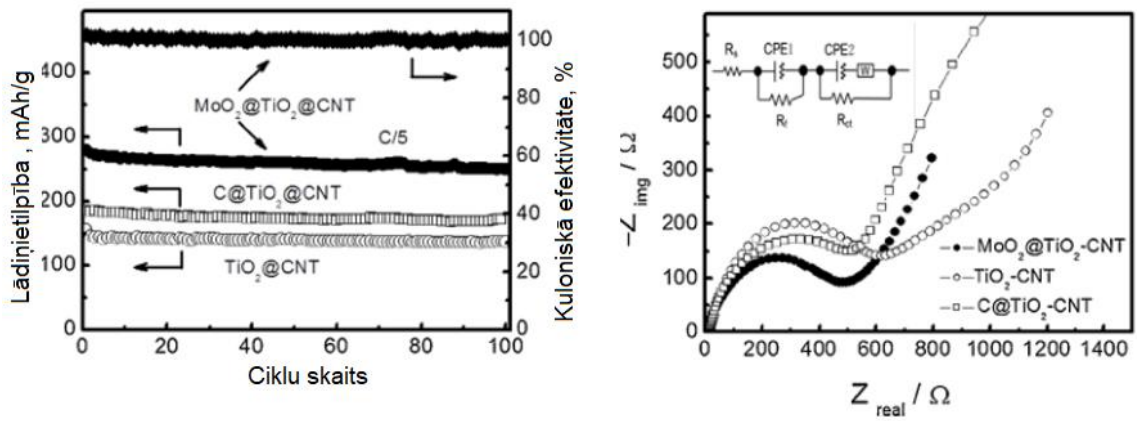
Iemesli, kāpēc, sintezējot jaunus anodmateriālus, veido kompozītmateriālus, ir to pozitīvo īpašību apvienošana, kas dod ieguldījumu kopējā baterijas elektroķīmiskās veiktspējas uzlabošanā un attīstīšanā. Tā, piemēram, izmantojot hidrolīzes metodi, elektroda sintēzes procesā apvienoti divi pārejas metālu oksīdi -  $\text{TiO}_2$  un  $\text{MoO}_2$ , kas uzklāti uz oglekļa nanocaurulītēm (*CNT* – *Carbon Nanotubes*), (skat. 3.2. att.). Tā kā CNT ir raksturīga augsta mehāniskā stabilitāte un elektronu vadītspēja, tas darbojas kā karkass, kas satur kopā titāna oksīda un molibdēna oksīda pārklājumus, vienlaicīgi nodrošinot elektronu plūsmu uzklātajos materiālos. Titāna oksīds nodrošina papildus struktūras stabilitāti elektroķīmiskās ciklēšanas laikā, molibdēna oksīds - augstu lādiņietilpību un elektronu vadāmību, tādējādi uzlabojot baterijas šūnas ātrumspeju, kas ir svarīga augstas jaudas bateriju pētījumos [37].



3.2 att. Trīs komponentu anodmateriāla sintēzes shēma [37]

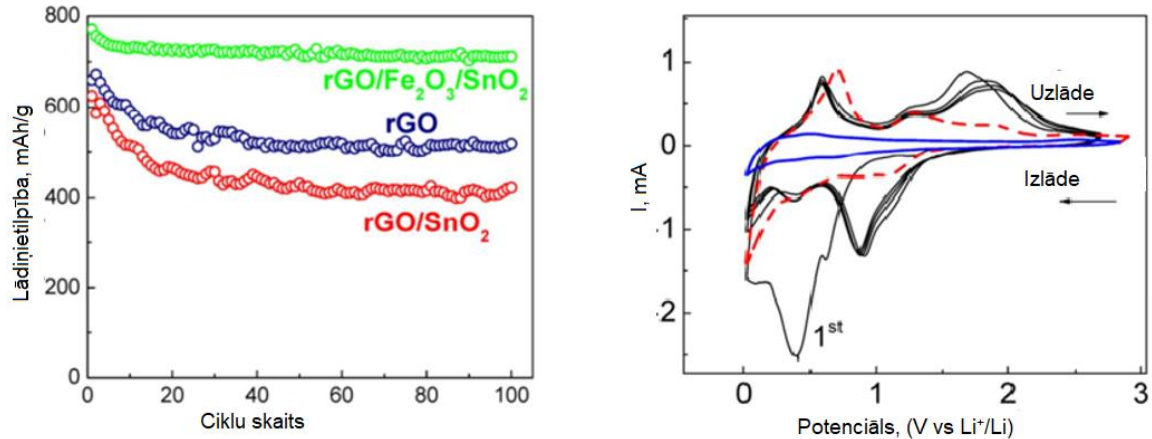
Katra materiāla izvietojumam elektroda materiāla heterostruktūrā ir būtiska nozīme. Veidojot dažādas heterostruktūras, tiek veidota “sendviča” struktūra, kurā elektronus vadošie un ar augstu mehānisko stiprību raksturīgie materiāli ir saistīti ar augstas teorētiskās lādiņietilpības materiāliem. Tāpat arī elektronus vadošo materiālu funkcija kopējā sistēmā ir saglabāt minimālas elektrodmateriāla tilpuma izmaiņas baterijas uzlādes-izlādes laikā. Šāda materiālu apvienošana palielina litija jonu difūzijas ātrumu, vienlaicīgi nodrošinot augstu elektronu plūsmu.

Sintezētais elektroda kompozītmateriāls uzrāda gravimetrisko lādiņietilpību  $279 \text{ mAhg}^{-1}$ , kas 100 uzlādes – izlādes ciklu laikā nedaudz samazinās līdz vērtībai  $249 \text{ mAhg}^{-1}$ , kas liecina par augstu materiāla struktūras noturību elektroķīmiskās ciklēšanas laikā. No elektroķīmiskās impedances spektra tika secināts, ka  $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2/\text{CNT}$  kompozītmateriāla lādiņa pārnese pretestība starp pētāmajiem elektroda materiāliem ir viszemākā, kas liecina par augstu lādiņa kinētiku un stabila elektroda-elektrolīta robežslāņa veidošanos (skat. 3.3.att) [37].



3.3 att. Triju komponentu elektroda  $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2/\text{CNT}$  ciklējāmības un elektroķīmiskās impedances spektra raksturlīknes [37].

Kā perspektīvs anodmateriāls litija jonu bateriju pielietojumos literatūrā minēts reducēta grafēna oksīda (rGO),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  un  $\text{SnO}_2$  dzelzs un alvas oksīda apvienošana vienā elektroda materiālā. Sintēze veikta, izmantojot *in situ* izgulsnēšanas metodi, kuras laikā  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanodaļiņas, tiek izgulsnētas uz grafēna oksīda virsmas un pēc tam veikta grafēna oksīda ķīmiskā reducēšana ar  $\text{SnCl}_2$ . Alvas oksīda loma ir nepieļaut dzelzs oksīda nanodaļiņu agregāciju, litija jonu injekcijas-ekstrakcijas laikā. Reducēts grafēna oksīds nodrošina elektronus vadošas matricas funkciju. Ciklēšanas parametri elektrodam, kas sintizēts no katra atsevišķa materiāla, salīdzinot ar triju komponentu struktūru, ievērojami atšķiras. Mazākas lādīnietilpības svārstības uzlādes - izlādes ciklu laikā un augstāka gravimetriskās lādīnietilpības saglabāšanās spēja, tika novērota  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2/\text{rGO}$  elektrodam (skat. 3.4 att. pa kreisi) [38].



3.4 att.  $\text{rGO}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ ,  $\text{rGO}/\text{SnO}_2$  un  $\text{rGO}$  elektrodu lādīnietilpības saglabāšanās līknes pēc 100 uzlādes – izlādes cikliem (pa kreisi) un cikliskās voltammogrammas (pa labi). Zilā līkne –  $\text{rGO}$ , sarkanā –  $\text{rGO}/\text{SnO}_2$ . Melnā –  $\text{rGO}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$  [38].

Aplūkojot ciklisko voltamogrammu grafikus (skat. 3.4. att. pa labi) tika konstatēts, ka katra atsevišķa materiāla uzlādes - izlādes līkņu izveidotie ģeometrisko figūru laukumi aizņem mazākus laukumus kā triju komponentu elektroda materiāls. Šo laukumu vērtības ir cieši saistītas ar elektroda

materiāla spēju akumulēt litija jonus, līdz ar to tieši ietekmējot lādiņietilpības vērtību, kas šajā gadījumā ir augstāka rGO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub>.

Sintizējot nanokompozītus, pētnieki izmanto ne tikai pārejas metālu oksīdus, bet arī tīrus materiālus. Tā, piemēram, Si/Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rGO nanokompozīts uzrāda uzlabotu lādiņietilpību un ātrumspeju, salīdzinot ar katra atsevišķa elektrodmateriāla veiktspēju [39]. Literatūras dati par triju komponentu anodmateriāliem tika apkopoti tabulā (skat. tabulu 3.2).

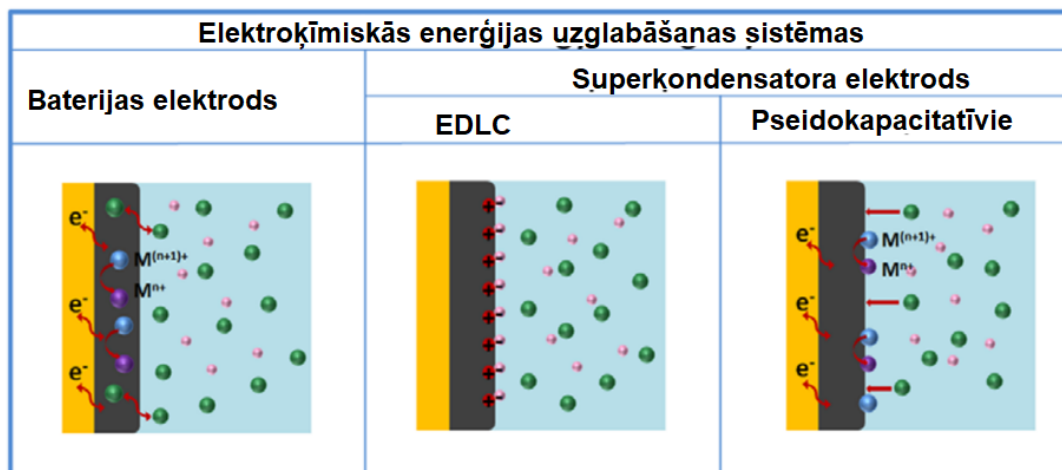
3.2 tabula. Triju komponentu anodmateriālu lādiņietilpība kā funkcija no ciklējamības.

| Ternārais kompozīts                                       | Anodmateriāla sintēzes metode  | Lādiņietilpība kā funkcija no ciklējamības   |
|---|--|--|
| MnCO <sub>3</sub> /Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /rGO    | Mehāniska maisīšana  | Pēc 200 uzlādes - izlādes cikliem saglabā 988 mAhg <sup>-1</sup> gravimetrisko lādiņietilpību pie izlādes strāvas 100 mA g <sup>-1</sup> [40]. |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SnO <sub>2</sub> /grafēns | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nanodaļiņu nogulsnešana uz GO virsmas | Pēc 100 uzlādes - izlādes cikliem saglabā 700 mAhg <sup>-1</sup> gravimetrisko lādiņietilpību pie izlādes strāvas 400 mA g <sup>-1</sup> [41]. |
| MoO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> /CNT                   | Hidrolīze, apstrāde augstā temperatūrā Ar/H <sub>2</sub> plūsmā      | Pēc 5000 uzlādes - izlādes cikliem saglabā 93 mAhg <sup>-1</sup> gravimetrisko lādiņietilpību pie izlādes strāvas 30 C [37].                   |
| TiO <sub>2</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /C       | Atomāru slāņu izgulsnešana   | Pēc 200 uzlādes/izlādes cikliem, saglabā 530 mAhg <sup>-1</sup> gravimetriskās lādiņietilpības, izlādes strāva 200 mA g <sup>-1</sup> [6].     |

Apkopojot literatūrā iegūto informāciju, tika secināts, ka triju komponentu elektrodmateriāli uzrāda labākus baterijas kopējos rādītājus salīdzinājumā ar katru atsevišķa elektroda materiāla veiktspēju.

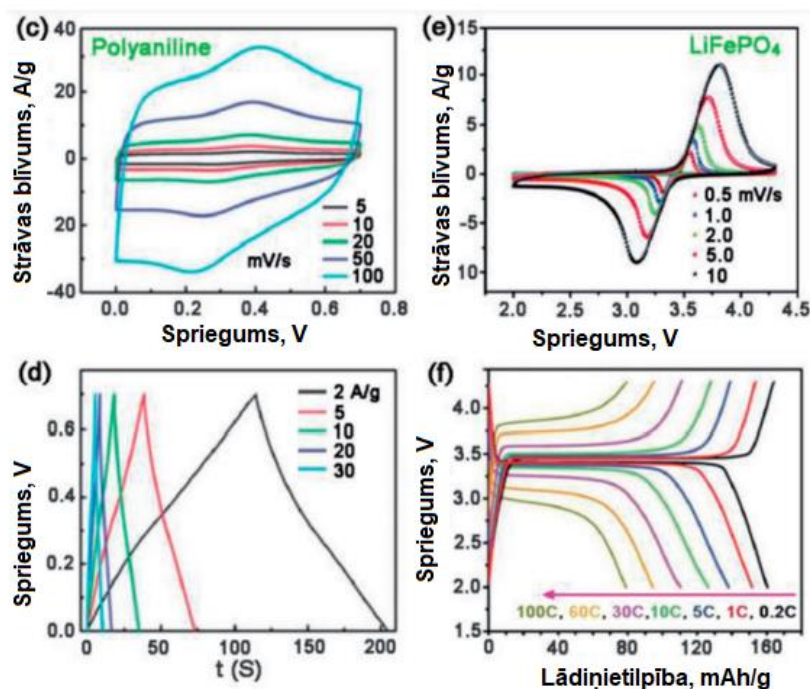
### 3.2 Pseudokapacitāte

Kopš kondensatoru attīstības sākuma, robeža starp baterijām un superkondensatoriem joprojām nav īsti definēta, tomēr tam ir liela praktiska nozīme. Pseudokapacitāti, ko sauc arī par lādiņa uzglabāšanas Faradeisko procesu, salīdzina ar elektriskā dubultslāņa kapacitāti un tā nav tā lādiņietilpība, kas parādās baterijas elektroda materiāla reducēšanās - oksidēšanās procesos. Baterijas elektroda materiāla lādiņietilpību raksturo difūzijas process, kurā aktīvais jons iespiežas cietvielas kristālrežģī, kamēr pseudokapacitāti veidojošās oksidēšanās - reducēšanās reakcijas attiecas tikai uz elektroda virsmu vai tuvu virsmai notiekošajiem procesiem (skat. 3.5 att.).



3.5 att. Elektroķīmiskie lādiņa uzglabāšanas mehānismi. EDLC – kondensators, kura darbība balstās uz elektriskā dubultslāņa efektu [202].

Bateriju elektroda materiālam ir skaidri definēti reducēšanās – oksidēšanās maksimumi, ko novēro cikliskās voltamogrammas (CV) līknēs, bet pseudokapacitatīvam materiālam raksturīga virkne reducēšanās - oksidēšanās pozīciju pie dažādiem elektriskajiem potenciāliem. Elektroda materiāla enerģijas ietilpību raksturo strāvas blīvuma maksimumi cikliskās voltamogrammas līknēs un noteikti plato reģioni pie konkrētiem spriegumiem galvanostatiskajos profilos. Pseudokapacitatīvs materiāls savukārt raksturīgs ar vairākiem platiem, neizteiktiem maksimumiem CV līknēs, kas pārklāj viens otru, un raksturīgām diagonālām līnijām galvanostatiskajos profilos (skat. 3.6 att.) [42-43].



3.6 att. Polianilīna pseudokapacitatīvā elektroda (c,d) un LiFePO<sub>4</sub> bateriju katoda (e,f) cikliskās voltammogrammas (augšā) un attiecīgās galvanostatiskās uzlādes - izlādes līknes (apakšā) [42].

Palielinot elektroda materiāla aktīvo virsmu, samazinās litija jona difūzijas trajektorijas garums un uzlabojas ātrumspeja, bet baterijas darbība sāk vairāk līdzināties pseudokapacitatīvai, ko uzrāda

CV platie maksimumi un izlādes līkņu slīpuma koeficienta pieaugums galvanostatiskajos profilos. Pseudokapacitāte raksturīga lielam daudzumam anodmateriālu, taču tas nenozīmē, ka tie nav derīgi enerģijas uzglabāšanai, tomēr šī atšķirība no baterijām raksturīgā lādīnietilpības veidošanās mehānisma jāņem vērā praktiskajos pielietojumos, tāpēc pētnieki tos klasificē kā pseudokapacitatīvos anodmateriālus [44-45].

Pseudokapacitatīva lādīņa uzglabāšanas attiecas uz elektroda materiāla virsmu vai tuvu virsmai notiekošajiem procesiem, kurā notiek atgriezeniskas Faradeiska rakstura reducēšanās – oksidēšanās reakcijas. Kapacitātes pieaugums rodas saskaņā ar uzņemtā lādīņa ( $\Delta Q$ ) daudzuma attiecību pret kopējā potenciāla pieaugumu ( $\Delta V$ ), respektīvi, atvasinājums  $dQ/dV$  ir vienāds ar kapacitāti. Pseudokapacitāte atspoguļo faradeisku procesu, kurā lādīņa uzglabāšana balstīta uz reducēšanās – oksidēšanās reakcijām, tādējādi pētījumos pieņem, ka pētāmais elektroda materiāls uzlādes – izlādes procesu kontekstā darbojas “nedaudz kā baterija”. Tomēr kvazi – taisnstūrveida CV līknes un gandrīz lineāri galvanostatiskie profili uzrāda faradeisku lādīņa uzglabāšanas procesu, kas nav ierobežots ar difūziju cietvielu materiālā. Lādīņa uzglabāšanas, kas balstīta uz elektriskā dubultslāņa efektu (EDL), notiek ne-Faradeiskas lādīņa uzkrāšanās veidā, kurā novērojama elektriskā lādīņa atdalīšana (skat. 3.5 att.). Līdzīgi kā pseudokapacitatīvie, arī EDL procesi notiek uz elektroda virsmas. Tādējādi var secināt, ka kapacitātes izcelsme, kas balstīta uz Faradeisku vai ne-Faradeisku procesu, veido skaidru robežu par veidu kādā tā rodas - vai nu EDL procesos, vai arī kā pseudokapacitāte [202]. Cikliskajā voltammogrammā dzelzs oksīda elektroda materiāls uzrāda labi definētus, atdalītus divus maksimumus pie konkrētiem spriegumiem, bet galvanostatiskajās līknēs novērojama vairāk pseudokapacitatīva uzvedība plašā potenciāla diapazonā [46].

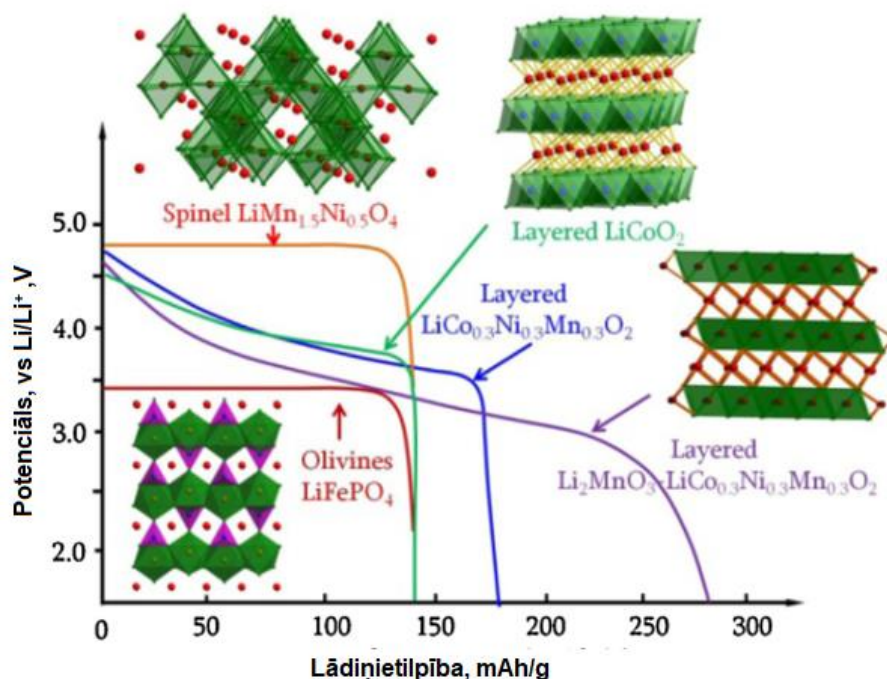
### 3.3 Katodmateriāli

Liela daļa pētījumu litija jonu baterijas attīstībā fokusējas uz atbilstoša katodmateriāla meklējumiem, kurā būtu atvieglota litija jonu injekcija un ekstrakcija pie augstiem potenciāliem (4 V pret  $\text{Li/Li}^+$ ) [14]. Katods ir baterijas pozitīvais elektrods, uz kura izlādes laikā notiek reducēšanās reakcijas. Kā strāvas kolektoru katodmateriāla pētījumos parasti izmanto alumīniju, kas ir saistīts ar tā augsto oksidēšanās potenciālu (4.7 V pret  $\text{Li/Li}^+$ ), līdz ar to tas ir elektroķīmiski stabils. Katoda veiktspēja atkarīga no izmantotā materiāla morfoloģijas, mikrostruktūras un elektroķīmiskajām īpašībām. Enerģijas uzglabāšanu nodrošina divi galvenie mehānismi – interkalācija un konversija. Interkalācijas procesā katodmateriāla funkcija ir litija jonu “uztveršanas tīkls”, kurā joni iespiežas atomu telpā un izgulsnējas starp materiāla slāņiem. Konversijas tipa enerģijas uzglabāšana ir cietās vielas reducēšanās - oksidēšanās reakcijas, kurās notiek kristāliskā režģa izmaiņas ar sekojošu ķīmisko



saišu saraušanu un rekombināciju. Ievērojama elektroda materiāla tilpuma izmaiņa litizācijas – delitizācijas laikā un vāja elektronu vadītspēja konversijas tipu katodmateriālu izstrādē joprojām ir liels izaicinājums pētniekiem. Pēc enerģija uzglabāšanas tipa katodmateriāli iedalās trijās kategorijās - halogenīdi, pārejas metālu oksīdi un polianjonu kompozīti. Lielākā daļa pētījumu fokusējas uz pārejas metālu oksīdiem, kas saistīts ar augsto enerģijas uzglabāšanas ietilpību [47].

Pēc struktūras katoda materiāli iedalās – olivīna (*olivine*), slāņainā (*layered*) un špineļa (*spinel*) tipa (skat. 3.7 att.). Slāņainās struktūras  $\text{LiCoO}_2$  (LCO) ir viens no biežāk izmantotajiem katodmateriāliem, tomēr tas nav ērts lielām baterijām, jo liela daudzuma kobalta izmantošana enerģijas uzglabāšanas ierīcēs ir ekonomiski nelietderīga. Slāņainās struktūras pārejas metāla oksīda katodmateriāls ir ar 20-30 % augstāku gravimetrisko lādiņietilpību kā LCO, bet salīdzinoši vāju elektroķīmisko ciklētāmību. Piemēram, ternārā sistēma  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  ( $x + y + z = 1$ ) (NMC) ir raksturīga ar augstu lādiņietilpību, labu elektroda ātrumspeļu un ciklētāmību [48].



3.7 att. Katodmateriālu tipu vizualizācija, attiecīgās teorētiskās lādiņietilpības un litija jonu izvietojums materiāla struktūrā (sarkanie punkti) [48].

Plaši izplatīti ir špineļu tipa katodmateriāli, kuru raksturīgā struktūrformula ir  $\text{AB}_2\text{O}_4$ , un plašāk izmantotais šīs grupas katodmateriāls ir  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (LMO). Spineļa struktūras katodmateriāla teorētiskā lādiņietilpība ir no  $100 - 120 \text{ mAhg}^{-1}$ , un tās pamatā ir 3D režģis, kas nodrošina labu litija jonu kinētiku. Viena no galvenajām priekšrocībām, salīdzinot ar citiem tipiem, ir spineļa struktūras augstā noturība atkārtotos uzlādes - izlādes ciklos. Tas saistīts ar veidu, kā tiek nodrošināta litija jonu kinētika materiālā, un necīgajām tilpuma izmaiņām elektroķīmiskās ciklēšanas laikā. Šī tipa katodmateriāli ir jutīgi pret ārējās vides temperatūras izmaiņām un, pieaugot vides temperatūrai, LMO struktūras materiālu elektroķīmiskās ciklēšanas rādītāji sāk kristies. Tā kā špineļa tipa katodmateriāli ir raksturīgi

ar labu struktūras noturību, bet slāņainā tipa katodmateriāliem ir augstāka teorētiskā lādiņietilpība, tad, lai uzlabotu katodmateriāla elektroķīmiskās veiktspējas rādītājus, bieži tiek sintezēts atbilstošs LMO un NMC struktūras materiālu sajaukums.

LFP jeb  $\text{LiFePO}_4$  olivīna tipa polianjoniski katodmateriāli joprojām tiek plaši pētīti saistībā ar materiāla pielietojumiem augstas jaudas sekundārajās baterijās un noturīgo stabilitāti pie lielām temperatūras izmaiņām. Skābekļa saišu saraušana no LFP tipa katodmateriāla tiek kavēta stipras P-O saites dēļ, kura saglabājas pat pie ekstrēmiem ārējās vides apstākļiem, tādējādi nodrošinot augstu materiāla struktūras stabilitāti, kas garantē bateriju drošību un stabilitāti nestandarta apstākļos. Tādi būtiski materiālu izvēles faktori kā zemas izmaksas un videi draudzīgs, padara to par piemērotu katodmateriālu bateriju ražošanai elektromobiļu industrijā [49-51]. Izplatītāko katodmateriālu īpašības apkopotas tabulā 3.3.

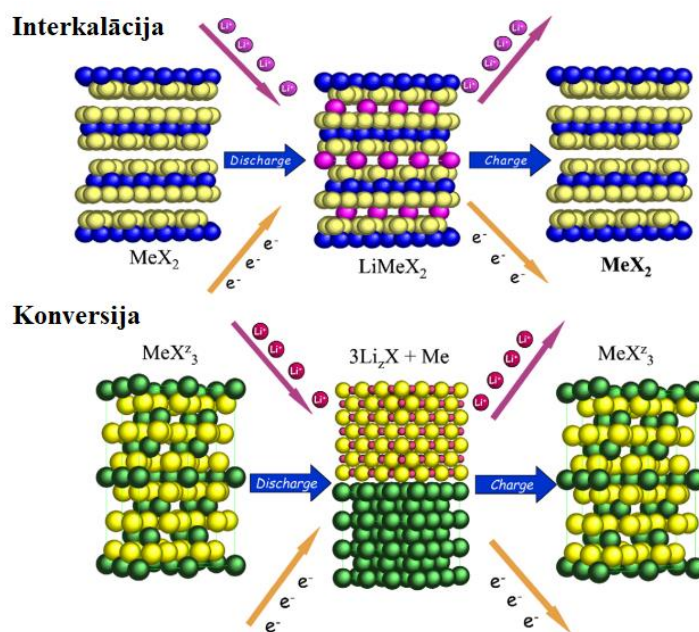
3.3 tabula. Izplatītāko katodmateriālu īpašības [47].

| Katodmateriāls  | Gravimetriskā lādiņietilpība, $\text{mAhg}^{-1}$ | Potenciāls pret $\text{Li/Li}^+$ , V | Gravimetriskā enerģijas ietilpība, $\text{Whkg}^{-1}$ | Volumetriskā enerģijas ietilpība, $\text{WhL}^{-1}$ |
|---|--|--------------------------------------|---|---|
| $\text{LiCoO}_2$  | 151  | 4                                    | 602   | 3073  |
| $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}$ (NCA)                               | 195  | 3.8                                  | 742   | 3784  |
| $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ (Špineļa)   | 119  | 4.05                                 | 480   | 2065  |
| $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$ (NMC-nestehiometrisks)                  | 220  | 4                                    | 720   | 3600  |
| $\text{LiFePO}_4$   | 161  | 3.4                                  | 549   | 1976  |
| $\text{LiCoO}_2$ -<br>$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (7:3) | 180  | 3.9                                  | -   | -   |
| $\text{LiV}_3\text{O}_8$  | 275  | 3-4                                  | -   | -   |
| Li-S sistēmas   | 1000   | 2-2.4                                | 1550  | -   |

Katodmateriālu enerģijas uzglabāšanas mehānisms vairumā gadījumu ir interkalācija, līdz ar to arī termodinamiskie aprēķini katram no tiem ir līdzīgi [14]. Slāņveida  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}$  (NMC) materiāli var ir daudzsoļa un ekonomiski izdevīga alternatīva LJB katodmateriālu pielietojumos. Tos var uzlādēt līdz augstākiem robežpotenciāliem (angļu val. *cut-off voltage*)  $\text{Mn}^{4+}$  klātbūtnes dēļ, kas stabilizē struktūru un nodrošina lielāku praktiski sasniedzamo lādiņietilpību ( $>160 \text{mAhg}^{-1}$ ). NMC uzrāda augstu teorētisko lādiņietilpību ( $275 \text{mAhg}^{-1}$ ). un minimālas fāžu pārejas uzlādes - izlādes ciklu laikā 2.5-4.4 V sprieguma diapazonā. Ni, Mn un Co dažādos veidos uzlabo NMC katodmateriāla veiktspēju. Ar Ni piesātināti materiāli uzrāda augstu izlādes jaudu, ar Mn - nodrošina augstu ciklēšanas ilgumu un termālo drošību, savukārt ar Co piesātināti materiāli nodrošina efektīvu ātrumspeļu [219].

### 3.4 Lādiņa uzglabāšanas dinamika un kinētika

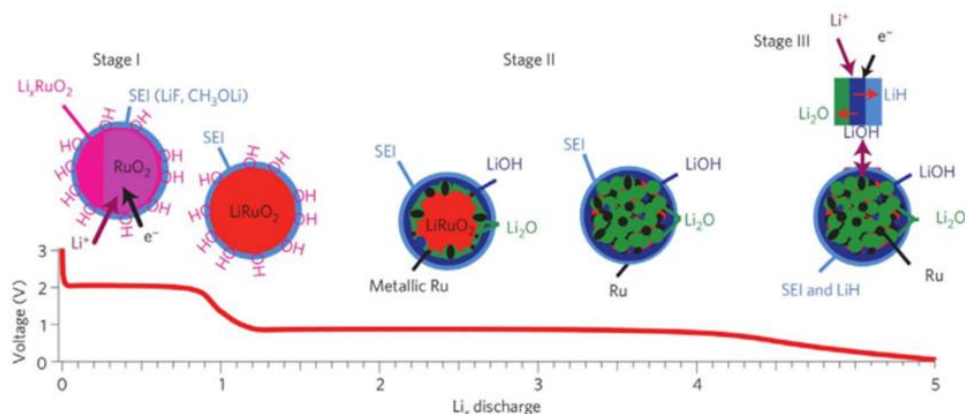
Interkalācijas, piemaisījuma un konversijas reakcijas ir trīs pamata mehānismi, kas dominē enerģijas uzglabāšanā LJB. Tipiskie interkalācijas anoda materiāli (grafīts,  $\text{TiO}_2$  u.c.) ir raksturīgi ar vienu vai vairākiem jonu transporta kanāliem, kas nodrošina litija jonu interkalāciju bez būtiskām materiāla struktūras izmaiņām. Piemaisījuma gadījumā veidojas saite starp litija jonu un pamata materiāla atomu (A), piem., Si, Ge, Sn, veidojot Li-A cietvielu maisījumu. Konversijas tipa enerģijas uzglabāšanas reakcija norisinās, litija jonam saistoties ar bināras struktūras materiālu (MX), kur M - pārejas metāli (Fe, Co, Cu) un X – oksidētājs (O, S, F). Procesa gaitā metāla (M) katjons tiek reducēts uz  $M^0$ , izveidojot savienojumu  $\text{LiX}$  [52]. Interkalācijas procesu var iedalīt divās kategorijās - homogēna cietvielu fāze un divu fāžu robežvirsmā. Tradicionālā grafīta anodam raksturīgais mehānisms litija uzglabāšanai ir interkalācija, taču aktīvi pētījumi notiek arī konversijas tipa anodmateriālu izstrādē. Interkalācijas materiālu struktūra ir cieta un neelastīga, ar ierobežotu litija injekcijas spēju, līdz ar to šo materiālu elektroķīmiskā ciklētāmība ir ievērojami labāka, jo tā struktūra netiek būtiski mainīta materiāla uzlādes - izlādes laikā. Konversijas materiālu lielākais trūkums ir lielās materiāla tilpuma izmaiņas ciklēšanas laikā, bet to gravimetriskā lādiņietilpība ir ievērojami augstāka, jo lielāks daudzums jonu var iedarboties ar aktīvo materiālu. Tipiska konversija reakcija:  $M_nO_x + xLi^+ + xe^- = M_n + xLi_2O$  un interkalācijas reakcija:  $MY + xLi = Li_xMY$  [61]. Konversijas un interkalācijas enerģijas uzglabāšanas mehānismi parādīti 3.8 att.



3.8 att. Konversijas un interkalācijas mehānismi enerģijas uzglabāšanai [53]

Pētnieku grupa Yan Hu et.al., pētot papildus lādiņietilpības rašanās cēloņus konversijas tipa elektroda materiāliem, veica  $\text{RuO}_2$  izpēti, izmantojot cietvielu kodolmagnētiskās rezonanses analīzi un

*in situ* rentgenstaru metodes. Iegūtie rezultāti uzrādīja materiāla fāzes izmaiņas elektroda materiāla litizācijas laikā (skat. 3.9 att.).



3.9 att. RuO<sub>2</sub> grauda daudzpakāpju litizācijas process un attiecīgā galvanostatiskā izlādes līkne [54]

Litizācija process sākas ar tetragonālā RuO<sub>2</sub> izmaiņu uz ortorombiskās fāzes LiRuO<sub>2</sub>. Kā blakus produkts konversijas reakcijā sintezējas litija hidroksīds ar sekojošu rutēnija metālisko daļiņu un Li<sub>2</sub>O veidošanos. Izpētīts, ka litija hidroksīds neveidojas elektrolīta sabrukšanas rezultātā, bet no uz grauda virsmas piesaistītajām -OH grupām. Pie 0.8 V sprieguma RuO<sub>2</sub> reducējas un veidojas 1.3 nm rutēnija metāla nanodaļiņas. Zem 0.8 V sprieguma LiOH veido Li<sub>2</sub>O un LiH. Izmantojot kodolmagnētisko rezonansi, tika novērota elektroda-elektrolīta robežvirsmas veidošanās visā izlādes procesā. Lai gan LiOH veidošanās un tai sekojošā atgriezeniskā formēšanās par Li<sub>2</sub>O un LiH ir identificēti kā galvenais papildu lādiņietilpības cēlonis, to var ietekmēt arī tādi procesi kā litija adsorbēcija uz metālisko rutēnija nanodaļiņu virsmas un atgriezeniska SEI veidošanās [54].

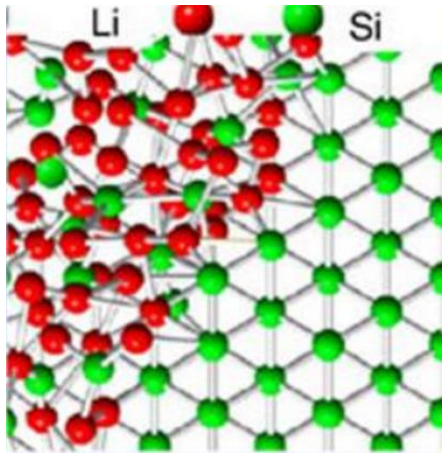
Viens no izplatītākajiem konversijas tipa materiālu pētījumu virzieniem ir elektroda materiāla tilpuma izmaiņu samazināšana uzlādes - izlādes procesu laikā. Elektroda materiāla tilpuma izmaiņas rada struktūras nestabilitāti, elektriskā kontakta ar strāvas kolektoru zudumu, mikroplaisas un nevēlamas blakusreakcijas ar elektrolītu, un tas ir viens no galvenajiem cēloņiem ievērojamiem lādiņietilpības zudumiem. Iespējamais risinājums būtu aktīvā materiāla ievietošana cietas vielas matricā, kā, piemēram, mezoporainā oglekļa apvalkā. Šādā sistēmā elektroda aktīvais materiāls būtu saistīts ar pamatnes materiālu, savukārt, poras nodrošinātu nepieciešamo telpu aktīvā materiāla tilpuma maiņai. Daudzi pētījumi tiek fokusēti uz aktīvā materiāla integrēšanu oglekļa nanostruktūrās, kas vienlaicīgi pildītu elektronu vadoša perkolācijas tīkla un mehāniskā amortizatora funkcijas [53].

Konversijas tipa elektroda materiālā vēl viens būtisks faktors ir aktīvo daļiņu izmēra samazināšana, lai uzlabotu elektroda elektroķīmisko reaktivitāti. Tā kā konversijas reakcija notiek katrā atsevišķā materiāla graudā, var secināt, ka, jo mazāks būs daļiņas izmērs, jo straujāk noritēs konversijas reakcija, un attiecīgi augstākas jaudas baterijas būs iespējams projektēt. Pārejas metālu oksīdu nanodaļiņu pielietojums konversijas tipa elektroda materiālu sintēzē uzlabo tā gravimetrisko lādiņietilpību un kopējo baterijas veiktspēju [55].

Aktīvais virsmas laukums (*SSA – Specific Surface Area*) ir virsmas un tilpuma attiecība, kuras pieaugums uzlabo difūzijas ātrumu elektroda materiālā. To novēro interkalācijas tipa elektroda materiālos, kad lielāka ātrumspeja ir tieši nanostrukturētiem materiāliem ar augstāku SSA vērtību. Pseudokapacitatīviem anoda materiāliem virsmas enerģijas vērtībai un reducēšanās - oksidēšanās potenciāliem novērojamas svārstības plašā potenciālu diapazonā. Virsmas laukuma palielināšana, samazinot graudu izmērus no mikro uz nano izmēriem, neietekmē lādiņietilpību zem 1 V, bet sprieguma diapazonā no 1-2 V tiek novērota pseudokapacitāte, tādējādi kopējā gravimetriskā lādiņietilpība dubultojas salīdzinājumā ar mikro strukturētu materiālu [56].

Interkalācija ir lādiņa uzglabāšanas process, kurā litija joni ievietojas materiāla slāņainajā struktūrā vai adsorbējas pie grafīta plāksņu malām ar Van der Vālsa saitēm [57]. Tipiska interkalācijas reakcija novērojama, ja materiāla kristāliskajā režģī (piem.  $\text{TiO}_2$ ), ievietojas noteikts daudzums litija jonu, nesagraujot tā struktūru. Interkalācijas tipa materiāla kristālrežģa sakārtotība vai nesakārtotība saistīta ar tā morfoloģiju. Kristāliskā režģa struktūra nosaka interkalācijas procesam nepieciešamo enerģijas daudzumu un reducēšanās - oksidēšanās reakciju pozīciju pieejamību elektroda materiālā, bet materiāla graudu morfoloģija ietekmē litija jonu difūzijas trajektorijas garumu. Piemēram, lai uzlabotu elektroda materiāla veiktspēju, pielieto tā karsēšanu augstās temperatūrās, kas palielina materiāla kristāliskumu, bet samazina porainību [58-59]. Karsēšanas mērķis ir palielināt litija jonu difūziju, kas ir atvieglota kristāliskās materiāla struktūrās, bet vienlaicīgi ar kristāliskuma pieaugumu un porainības samazināšanos samazinās materiāla mijiedarbība ar elektrolītu. Elektrolīta kontakts ar elektroda materiālu ir būtisks faktors litija jonu elektroķīmiskās kinētikas nodrošināšanā, kas ir saistīta ar tādu būtisku elektroda materiāla veiktspējas parametru kā ātrumspeja. Jo vājāks elektrolīta kontakts ar elektroda materiālu, jo zemāka litija jona spēja transportēties no vienas vides otrā, tādējādi krītas elektroda materiāla spēja strauji atdot vai uzņemt lielu daudzumu jonu, kas rezultātā samazina baterijas ātrumspeju. No iepriekš minētā var secināt, ka baterijas elektroķīmiskā veiktspēja nav vienkārši definējama, kontrolējot materiāla kristāliskumu un elektroda virsmas morfoloģiju, bet jāņem vērā visi baterijās notiekošo difūzijas procesu ietekmējošie parametri [14].

Piemaisījuma tipa reakcijā iespējams uzglabāt vairāk litija, līdz ar to šādi materiāli raksturīgi ar salīdzinoši augstu lādiņietilpību, piemēram, silīcija teorētiskā gravimetriskā lādiņietilpība ir  $4198 \text{ mAhg}^{-1}$ , germānija -  $1623 \text{ mAhg}^{-1}$ ) [60]. Tomēr, veidojoties jonu vai/un kovalentajai saitei ar pamatmateriāla atomiem, būtiski tiek izmainīta materiāla struktūra un sarautas saites starp pamatmateriāla atomiem. Rezultātā tiek zaudēts elektriskais kontakts starp daļiņām, un, mainoties materiāla tilpumam, rodas mehāniskie spriegumi, kā rezultātā notiek materiāla kristāliskās struktūras sagraušana. Piemaisījuma reakcijas shematisks attēlojums starp litija joniem un silīcija atomiem aplūkojams 3.10 att.



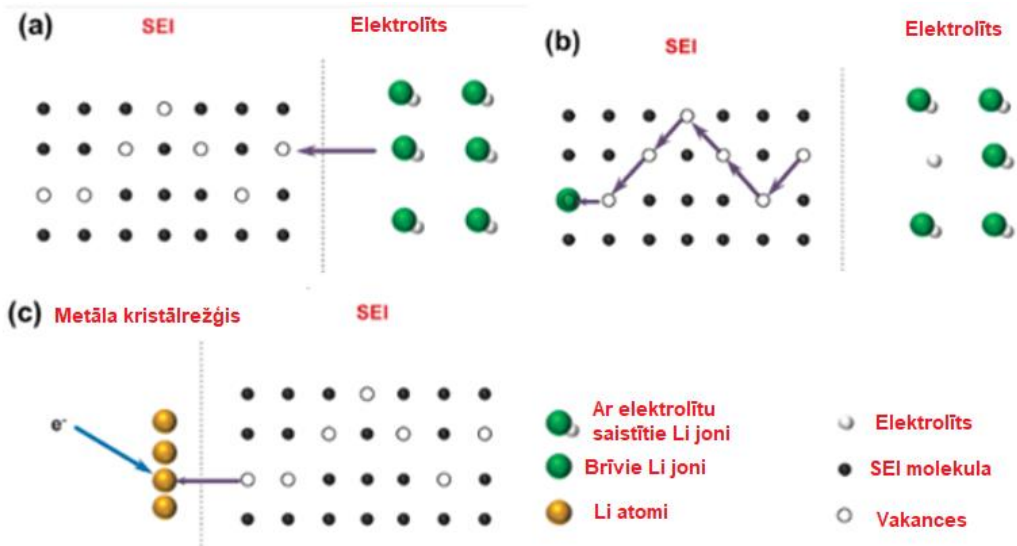
3.10 att. Piemaisījuma tipa reakcija starp litija un silīcija atomiem [61]

Tipiska piemaisījumu reakcija ir, kad elements (A) vai metāls (M) veido savienojumu ar litija jonu:  $A + xLi = Li_xA$  vai  $M + xLi = Li_xM$ . Lai samazinātu kristāliskās struktūras izmaiņas uzlādes - izlādes procesos, elektroda materiāla sintēzes stratēģija iekļauj sevī tādu materiālu pievienošanu, kas amortizē mehāniskos spriegumus un nodrošina struktūras integritāti, piemēram, grafēns vai reducēts grafēna oksīds [60].

### 3.5 Elektroda - elektrolīta robežvirsmā

Bateriju elektroķīmiskās veiktspējas testos kā elektrolīts parasti tiek izmantots neorganiska savienojuma litija heksafluorofosfāta ( $LiPF_6$ ) 1 M šķīdums etilēnkarbonātā (EC) un dimetilkarbonātā (DMC) ar masas attiecībām 1:1. Tas ir termiski stabils plašā temperatūru diapazonā, darbojas kā papildus litija jonu avots baterijas šūnā un spēj saglabāt ķīmisko stabilitāti plašā sprieguma diapazonā (0 - 4.5 V). Elektrolīta sabrukšanas procesā notiek elektrolīta disociācija, veidojot cietvielu LiF un gāzveida PF<sub>5</sub> [62]. Viena no elektrolīta funkcijām ir uz elektroda virsmas veidot stabilu pasivējošo slāni (*Solid Electrolyte Interface, SEI*), kas nodrošina baterijas darbību, novēršot elektroda materiāla šķīšanas procesus elektrolītā. Tāpat SEI slānis nodrošina pietiekami plašu sprieguma diapazonu, kurā elektrolīts saglabā stabilitāti [63]. Bateriju šūnā vienlaicīgi norisinās gan ķīmiskās, gan elektroķīmiskās reakcijas, tādējādi elektroda-elektrolīta robežvirsmas struktūra un morfoloģija atkarīga no daudziem faktoriem. Uz SEI virsmas veidojas funkcionālās grupas, kas saglabā stabilas dziļās elektroda struktūras, un papildus litijs var tikt uzglabāts funkcionālo grupu tuvumā [64]. Svarīgs faktors, kas nodrošina labu baterijas elektroķīmisko veiktspēju, ir augsta litija jona difūzija SEI robežslānī. Schematiski litija jonu difūzija parādīta 3.11 att.

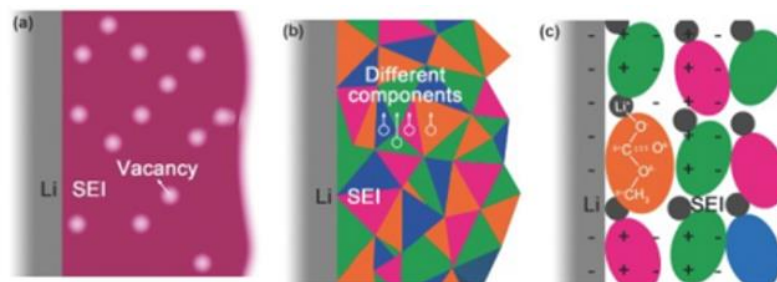




3.11 att. Litija jonu difūzija elektrolīta – elektroda robežvirsmā: a) litija joni pamet elektrolīta molekulas, tādējādi iegūstot pieeju šotki vakancēm, kas atrodas SEI slānī; b) litija joni migrē SEI slānī, izmantojot šotki vakances; c) katjoni sasniedz anoda virsmu un, pievienojot elektronu no strāvas kolektora, izgulsnējas kā metāliskais litijs [64].

Elektroda - elektrolīta robežvirsmā ciklēšanas laikā var novērot nestabilitātes, kas saistītas ar anodmateriāla tilpuma izmaiņām. Piemēram, grafiits maina savu tilpumu ~ 10 %, bet silīcijs ~ 400% robežās. Fizikālie parametri, kas raksturo labi noformējušos SEI slāni, ir: augsta jonu vadītspēja, noteikts biezums un augsts elastības koeficients, kas amortizē elektroda materiāla tilpuma izmaiņas. Pasivējošā slāņa nestabilitāte novērojama pie ekstrēmi zemām vai augstām temperatūrām un lielām uzlādes - izlādes strāvām, kā rezultātā izveidojies SEI slānis aug biezāks vai kļūst nestabils, samazinot kopējo baterijas veiktspēju [64].

Kad metāliskais litijs ar tam pielikto strāvu nonāk kontaktā ar elektrolīta šķīdumu, notiek strauja ķīmiska reakcija, kuras rezultātā nešķīstošie savienojumi, kas veidojas parazītiskās reakcijās starp litija katjoniem un elektrolīta produktiem, izgulsnējas uz anoda virsmas, veidojot SEI slāni. Tā veidošanas ietekmē elektroda materiāls, elektrolīta sāļi un bateriju šūnas darbības parametri, tādējādi var teikt, ka katrs elektroda pasivējošais slānis ir ar savu unikālu, neatkārtojamo struktūru. Izšķir vairākus SEI veidošanās modeļus (skat. 3.12 att.) [65].



3.12 Pasivējošā elektrods-elektrolīts slāņa iespējamie modeļi: a) Peleda, b) Mozaīka, c) Kulona [64].

Primārais SEI veidošanās mehānisms balstīts uz virsmas reakcijām, kas ir pakāpeniska, noteiktu elektrolīta komponentu reducēšana. Tādējādi SEI slānim raksturīga integrāla struktūra ar dažiem Šotkija defektiem, caur kuriem notiek jonu migrācija (skat. 3.12 a). Mozaīkas modelī pasivējošais slānis veidojas, izgulsnējoties nesķīstošiem savienojumiem uz negatīvi lādētā anoda. Elektroda - elektrolīta robežslānim piemīt mozaīkas morfoloģija, ļaujot litija joniem migrēt starpfāzu robežās (skat. 3.12 b). Kulona mijiedarbības rezultātā izveidojies SEI slānis raksturīgs ar reakcijā iesaistīto komponentu izgulsnēšanos atkarībā no to elektriskā lādiņa. Litija joni izvietojas virpusē attiecībā pret pozitīvi lādētajiem savienojumiem, tādējādi izveidojas elektriskais dubultslānis, kura stabilitāti nodrošina elektrostatiskie Kulona spēki (skat. 3.12 c). Salīdzinot ar iepriekšminētajiem modeļiem, Kulona modelim piemīt augstāka stabilitāte, kas saistīta ar adhēzijas spēkiem, kurus inducē jonu pāri [64].

Tā kā apgriezenisku elektroķīmisku reakciju laikā veidojas dendrīti, metālisku litiju praksē nepielieto, bet izmanto litija injekcijas materiālus, kuru ciklēšanas efektivitāti nosaka, pētot litija spēju veikt noteiktu uzlāžu - izlāžu ciklu skaitu pirms tas kļūst elektroķīmiski neaktīvs. Viens no faktoriem, kas ietekmē ciklēšanas efektivitāti, ir litija zudumi, veidojoties SEI slānim. Jonu transporta rezultātā pasivējošais slānis var tikt lokāli sildīts, kā rezultātā daži no apgabaljiem var kļūt elektrovadoši. Šajos SEI apgabalos izgulsnējas litijs, kļūstot elektroķīmiski neaktīvs [10].

### 3.6 Elektrolīts

Litija jonu baterijas elektrolīta funkcija ir jonu transportēšana starp katodu un anodu. Elektrolītu var uzskatīt par LJB inerto komponentu, un tam jāparāda stabilitāte gan pret katoda, gan anoda virsmu. LJB darbības laikā elektrolīts saglabā ķīmisko stabilitāti un visi faradeiskie procesi notiek elektrodos. Elektrolītam jāatbilst šādiem minimālajiem kritērijiem: 1) labs jonu vadītājs un elektronu izolators, lai jonu ( $\text{Li}^+$ ) transportēšana būtu viegla un baterijas pašizlāde būtu minimāla; 2) stabilam plašā sprieguma diapazonā, saglabājot stabilitāti katoda un anoda darbības potenciālu diapazonā; 3) inerts attiecībā pret citām LJB komponentēm, piemēram, separators, elektrodu pamatnes un baterijas korpusa materiāli; 4) termiski stabils. Šķidrājiem elektrolītiem gan kušanas, gan viršanas temperatūrai jābūt ārpus ekspluatācijas temperatūrām; 5) zemu toksicitāti; 6) jābalstās uz ilgtspējīgu ķīmiju, kas nozīmē, ka elementiem jābūt pieejamiem un sintēzes procesam ekonomiski izdevīgam un vienkāršam; 7) pēc iespējas zemākām materiālu un ražošanas izmaksām. Elektrolītus var iedalīt: 1) neūdens elektrolītos, kas sastāv no litija sāls, kas izšķīdināta organiskā šķīdinātājā vai šķīdinātāju maisījumā, 2) ūdens šķīdumā, kas sastāv no litija sāls, kas izšķīdināta ūdenī, 3) jonu šķīdumos, kas sastāv no organiskās



sāls ( $R^+X^-$ ), kas legēta ar litija sāls ekvivalenta daļu ( $Li^+X^-$ ), 4) polimēru elektrolītos - gēla polimērā un cietā polimērā, un 5) hibrīda elektrolītos [220].

### 3.7 Literatūras apskata kopsavilkums

Pirmajā nodaļā par elektrodu potenciāliem tika aplūkots, kā rodas potenciālu starpība starp diviem dažādiem metāliem - Galvani potenciāls, kas definē, ka baterijā nepieciešami divi elektrodi, starp kuriem pastāv potenciālu starpība. Tāpat tika novērtēta elektriskā dubultslāņa loma elektrodu mijiedarbībā un summārā potenciāla veidošanā kā arī apskatīti elektroķīmisko procesu termodinamiskie parametri un aprakstīta masas pārnese, no kuriem būtiskākais bateriju elektroķīmiskās veiktspējas nodrošināšanā ir difūzija.

Nodaļā par baterijām tika aplūkota baterijas darbība un elektroķīmisko veiktspēju ietekmējošie faktori, notiekošie procesi elektrodu litizācijas – delitizācijas laikā, kā arī trīs fundamentālo baterijas komponentu - katoda, anoda un elektrolīta nozīme šajā sistēmā. Detalizētāka anodmateriāla un katodmateriāla izpratne, kā arī citu pētnieku veiktais darbs pie triju komponentu materiālu sintēzes ļauj apzināties dažādu materiālu atšķirīgo ieguldījumu litija jonu baterijas darbībā.

Nodaļās par lādiņa uzglabāšanas dinamiku un kinētiku aplūkots atšķirīgais enerģijas uzglabāšanas veids dažādiem materiāliem un tā nozīme kopējās bateriju elektroda materiāla lādiņietilpības veidošanā. Apskatīta elektroda materiāla graudu izmēra, virsmas morfoloģijas un struktūras nozīme bateriju veiktspējas uzlabošanā.

No iepriekšminētā tika secināts, ka konversijas tipa pārejas metālu oksīdu elektrodu materiāli dod ieguldījumu augstas enerģijas uzglabāšanas nodrošināšanā. Piemēram, dzelzs oksīda teorētiskā lādiņietilpība ir  $1006 \text{ mAhg}^{-1}$ , bet ar augstu mehānisko stabilitāti raksturīgajam titāna dioksīdam ir būtiska nozīme elektroda stabilitātes nodrošināšanā, atkārtotu baterijas uzlādes - izlādes ciklu laikā. Reducēts grafēna oksīds nodrošina augstu elektronu vadītspēju, bez kā nav iedomājams augstas veiktspējas baterijas elektroda materiāls. Šo trīs materiālu apvienošana eventuāli ļautu sintezēt elektroda materiālu ar uzlabotiem bateriju elektroķīmiskās veiktspējas rādītājiem, kas radītu jaudīgu, stabilu un energoietilpīgu litija jonu bateriju.

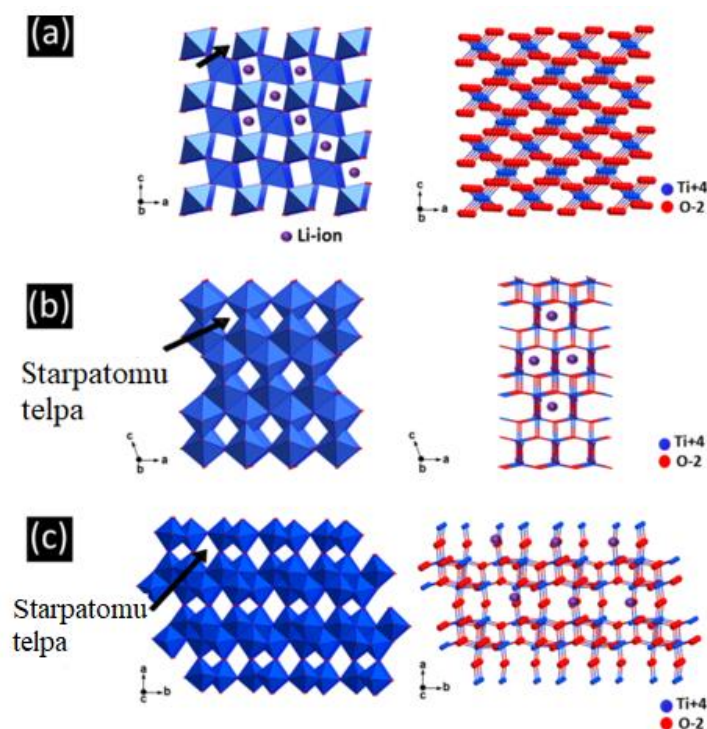
No literatūras apskata tika secināts, ka pētījuma veikšanai rodas nepieciešamība sintezēt nanoizmēra pārejas metālu oksīdu un elektrovadošas piedevas kompozītmateriāla kārtiņas un izpētīt to fizikālās un elektroķīmiskās īpašības. Pētījuma gaitā veikt elektroķīmiskos mērījumus, noteikt sintezēto elektrodu lādiņietilpības un izpētīt uzlādes - izlādes procesa kinētiku. Noslēgumā izvērtēt rezultātus un prognozēt kompozītmateriāla pielietojamību litija jonu baterijās.

## 4. EKSPERIMENTA METODIKA

### 4.1 Izmantotie materiāli

#### 4.1.1 Titāna dioksīds

Zināmas astoņas titāna dioksīda alotropās formas - rutilis, anatāzs, brukīts,  $\text{TiO}_2$  - B,  $\text{TiO}_2$  - R,  $\text{TiO}_2$  - H,  $\text{TiO}_2$  - II un  $\text{TiO}_2$  - III. Intensīvāk pētītie ir rutilis, anatāzs un brukīts, kuriem raksturīga unikāla kristāliskā režģa struktūra (skat. 4.1. att.). Rutilis ir termodinamiski stabilākā fāze, anatāzam un brukītam raksturīga metastabilitāte.



4.1 att.  $\text{TiO}_2$  kristāliskās struktūras: a) rutilis, b) anatāzs un c) brukīts. Ar bultiņām norādīta starpatomu telpa, kurā notiek litija jonu ievietošanās [36].

Interkalācija procesu ietekmē materiāla kristāliskums, daļiņu izmērs, morfoloģija, aktīvās virsmas laukums un izmantotā titāna dioksīda fāze. Tā, piemēram, samazinot daļiņu izmēru līdz 20 nm, uzlabojas titāna dioksīda termodinamiskā stabilitāte. Raksturīgais interkalācijas vienādojums:  $x\text{Li}^+ + \text{TiO}_2 + xe^- \leftrightarrow \text{Li}_x\text{TiO}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). Litija jonu interkalācija procesam titāna dioksīda struktūrā piemīt anizotropija. Termodinamiski vieglākais interkalācijas process notiek caur c asi kanāliem, a un b plaknes netiek iesaistītas. Litija jona ievietošanās notiek titāna dioksīda starpatomu telpā (skat. 4.1. att.). Difūzijas koeficients litija jonam migrējot pa c asi ir daudzkārt lielāks ( $10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ ) par tā vērtību a un b plaknēs ( $10^{-14} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ ).

Rutilam piemīt tetragonāla simetrija ar telpisko grupu  $P4_2/mnm$  ar  $\text{TiO}_6$  oktaedriem, kas savienojas ar robežvirsmām c asī, kamēr oktaedru stūri izvietoti ab plaknēs. Interkalācijas procesā litija joni migrē tetraedra trijās skaldnēs, kas atrodas blakus ab plaknei, tādējādi ir apgrūtināta litija jonu

spēja sasniegt  $\text{TiO}_6$  oktaedru interkalācijas vietas, un noteiktā laika momentā litija jonu ievietošanās ir kavēta vai apturēta elektrostatisko atgrūšanās spēku iedarbībā [36]. Elektroda materiāla morfoloģijas kontrole var tikt aplūkota kā viens no nosacījumiem augstas bateriju veiktspējas nodrošināšanai. Termodinamiski nestabilā titāna dioksīda anatāza fāze neatgriezeniski pāriet rutila fāzē karsējot pie temperatūras  $\approx 450^\circ\text{C}$ , un fāžu maiņas temperatūras vērtība ir atkarīga no daļiņu izmēra un piemaisījumiem. Rutila fāzes veidošanās, karsējot anatāza daļiņas rada ievērojamu daļiņu augšanu, kas apgrūtina litija jonu interkalāciju, tādēļ, mainot materiāla fāzi, pielieto materiāla precipitāciju ūdenī vai jonu šķīdumos [66]. Šajā darbā izmantots anatāza fāzes titāna dioksīds ar nelielu rutila fāzes piejaukumu, kas veidojas grafēna oksīda reducēšanas procesā.

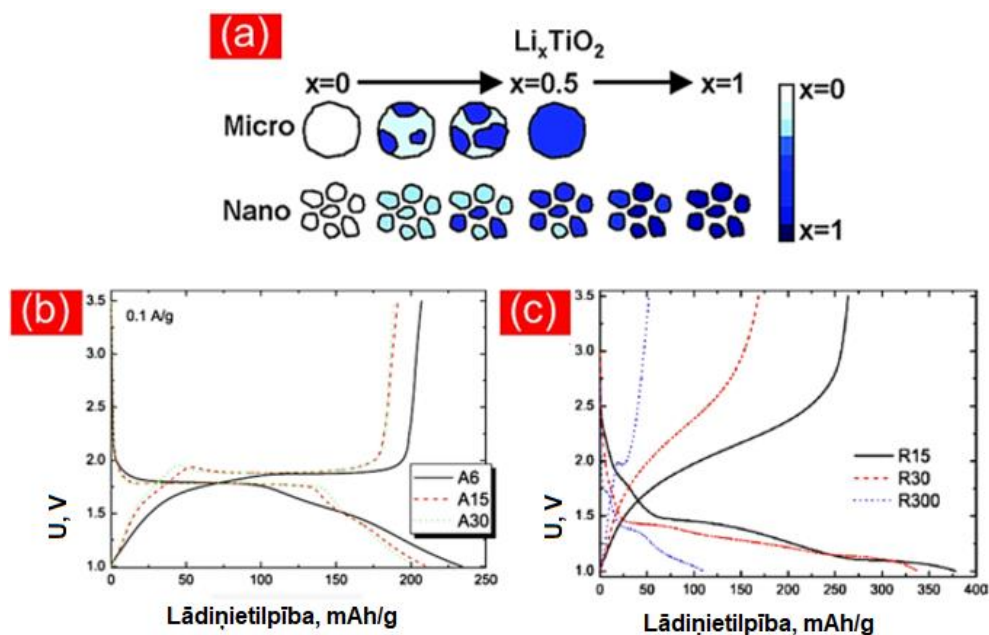
Starp visiem pārejas metālu oksīdiem titāna dioksīds raksturīgs ar augstu mehānisko izturību (Junga modulis  $E = 288 \text{ GPa}$ ) un tā litija interkalācijas potenciāls attiecībā pret metālisko litiju ir robežās no 1.5 līdz 1.8 V. Augstais interkalācijas potenciāls pasargā bateriju no dendrītu veidošanās, paaugstinot elektroda materiāla drošību un noturību elektroķīmiskās ciklēšanas laikā. Titāna dioksīds ir ekoloģisks, ekonomiski izdevīgs un tam raksturīgas nelielas kristāliskā režģa tilpuma izmaiņas ( $\approx 4\%$ ) elektroķīmiskās ciklēšanas laikā [67]. Rutila, anatāza un brukīta fizikāli - ķīmiskie raksturlielumi apkopoti tabulā 4.1.

4.1 tabula. Rutila, anatāza un brukīta fizikāli - ķīmiskie raksturlielumi [68]

| Titāna dioksīda fāze | Telpiskā grupa         | Blīvums, $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ | Režģa parametri, A         | Litizācijas spēja, molos (tilpuma materiāls) | Litizācijas spēja, molos (nanodaļiņas) |
|----------------------|------------------------|--|----------------------------|--|--|
| Rutils               | Tetragonāla $P4_2/mnm$ | 4.13                                   | a=4.59<br>c=2.96           | 0.1  | 0.85                                   |
| Anatāzs              | Tetragonāla $I4_1/amd$ | 3.79                                   | a=3.79<br>c=9.51           | 0.5  | 1.0                                    |
| Brūkīts              | Ortorombisks, $Pbcv$   | 3.99                                   | a=9.17<br>b=5.46<br>c=5.14 | 0.1  | 1.0                                    |

Būtiskākie  $\text{TiO}_2$  ierobežojumi bateriju pielietojumos ir tā zemā teorētiskā lādīnietilpība ( $335 \text{ mAhg}^{-1}$ ) un vājā elektriskā vadītspēja, kas ir robežās no  $10^{-12}$  līdz  $10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ . Piemēram, tādas elektrodu materiālu sintēzē plaši izplatītas elektrovadošas piedevas kā grafēns, elektronu vadītspēja ir  $667 \text{ Scm}^{-1}$  [69-70]. Lādīņa kinētika elektroda materiālā ir atkarīga no to veidojošo daļiņu ģeometriskās formas, izmēra, struktūras stabilitātes un kristāliskuma. Litija jona interkalācija  $\text{TiO}_2$  kristālrežģī ir difūzijas kontrolēts process, līdz ar to elektroda materiāla elektroķīmiskā veiktspēja ir cieši saistīta ar

litija difūzijas koeficientu un difūzijas trajektorijas garumu. Tā kā difūzijas koeficients katram materiālam ir definēts, bet litija jona difūzijas trajektorijas garums ir atkarīgs no elektroda materiāla veidojošo daļiņu izmēra, tad, sintizējot jaunus bateriju elektroda materiālus, ir būtiski izmantot nanoizmēra titāna dioksīda daļiņas. Rezultātā, tiek palielināta elektroda – elektrolīta kontaktpvirsmas, uzlabota baterijas lādētspēja (skat. 4.2.att. b un c). un ātrumspeja. Pētnieku grupa, Wagemarker et al., pētot titāna dioksīda nanodaļiņas, konstatēja, ka, samazinot daļiņu izmēru, būtiski pieaug elektroda materiāla lādētspēja. Tika secināts, ka anatāza fāzes mikrodaļiņās spēj ievietoties tikai pusmols litija jonu, savukārt samazinot daļiņu izmēru līdz nanomērogam, litija jonu ievietošanās spēja pieaug divas reizes, sasniedzot vienu molu litija uz vienu molu titāna dioksīda (skat. 4.2 att. a) [69].



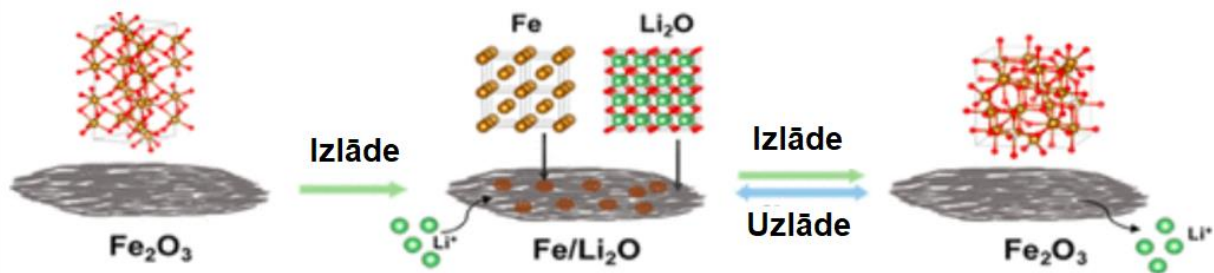
4.2 att.  $\text{TiO}_2$  daļiņu izmēra ietekme uz litija jonu ievietošanās spēju,  $x$ - litija daudzums molos (a),  $\text{TiO}_2$  daļiņas izmēra ietekme uz elektroda materiāla lādētspēju anatāzā (b) un rutilam (c). Grafikos iekļauti A un R - attiecīgie daļiņu izmēri nanometros [36].

Anatāza fāzei raksturīga tetragonālā kristāliskā režģa struktūra, kurā  $\text{TiO}_6$  oktaedri ir izvietoti viendimensionālā zigzag veida ķēdē. Materiāla fāžu pārejas litija interkalācijas laikā notiek litija jonu atgrūšanās spēku dēļ, kas rada ortorombisku, nesakārtotu struktūru. Litijam interkalējoties, notiek režģa deformācija, (samazinās  $c$ -ass, palielinās  $b$ -ass), bet kopējā šūnas tilpuma maiņa ir niecīga. Titāna dioksīda, kam raksturīgā litija ievietošanās reakcija ir interkalācija, apvienošana ar konversijas tipa pārejas metāla oksīdiem (dzelzs, kobalta, niķeļa u.c. oksīdu) ir viena no stratēģijām, kā uzlabot konversijas tipa materiāla stabilitāti un samazināt kristālrežģa tilpuma izmaiņas elektroķīmiskās ciklēšanas laikā [70].

#### 4.1.2 Dzelzs oksīds

Starp pārejas metālu oksīdiem dzelzs oksīdam ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) raksturīga viena no augstākajām teorētiskajām lādiņietilpībām ( $1006 \text{ mAhg}^{-1}$ ).  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  plašāk izplatītās materiāla fāzes ir alfa (hematīts), beta, gamma (megemīts), tas pieder pie III grupas pārejas metālu oksīdiem. Valences elektroni dzelzs atomā, tāpat kā visiem pārejas metāliem, izvietojas vairākās orbitālēs, tādēļ savienojumos dzelzs var mainīt oksidācijas pakāpi, no kurām biežāk sastopamās ir +2 un +3. Dzelzs atomam ir astoņi valences elektroni, un skābekļa elektronegativitātes dēļ tas var veidot bivalentu vai trivalentu saiti ar skābekli. Izveidojies stabilais savienojums -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ir viens no visplašāk sastopamajiem oksīdiem uz Zemes [71].

Dzelzs oksīda primitīvā šūna var būt kubiska, ortorombiska un romboedriska, attiecīgās kristāliskā režģa konstantes  $a = 5 \text{ \AA}$  un  $c = 13 \text{ \AA}$ . Tā kā  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ir plaši izplatīts dabā, nav toksisks, viegli iegūstams ķīmiskais elements, tas ir kļuvis par perspektīvu materiālu litija jonu bateriju elektrodu materiālu pielietojumos. Tomēr tā elektronu vadāmība ir zema, kas apgrūtina elektroda materiāla reducēšanās - oksidēšanās reakciju norisi baterijas šūnas uzlādes - izlādes laikā. Literatūrā minētā dzelzs oksīda plānās kārtiņas elektriskā pretestība ir  $21.5 \text{ M}\Omega$ , īpatnējā pretestība  $2.8 \text{ }\Omega \cdot \text{cm}$ , lādiņnesēju koncentrācija  $n = 0.15 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  un elektrovadītspēja  $0.358 \cdot 10^{-2} \text{ }\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$  [72]. Litija uzglabāšanas veids ir konversijas tipa reakcija, kurā litija jonu ievietošanās laikā dzelzs oksīds tiek reducēts Fe nanoklāstos, kas disperģēti  $\text{Li}_2\text{O}$  matricā, savukārt elektroda materiāla delitizācijas procesā notiek atgriezeniska atjaunošanās elementu sākotnējos oksidācijas stāvokļos (skat. 4.3. att.). Notiekošās reducēšanās un oksidēšanās reakcijas ir:  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + x\text{Li}^+ + xe^- \rightarrow \text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$  un  $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3 + (6-x)\text{Li}^+ + (6-x)e^- \leftrightarrow 2\text{Fe}^0 + 3\text{Li}_2\text{O}$ . Reducēšanās laikā, litija joniem reaģējot ar  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , veidojas pārejas fāze  $\text{Li}_x(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ . Dzelzs (III) oksīds elektroķīmiski inducētā konversijas reakcijā saista litija jonus, un 1 mols dzelzs oksīda uzņem 6 molus litija  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{Li} \leftrightarrow 2\text{Fe} + 3\text{Li}_2\text{O}$ . Konversijas reakcijas apgriezeniskums ir ierobežots, kas saistīts ar  $\text{Li}_2\text{O}$  vājo elektronu vadītspēju, un tas rada lielus elektroda materiāla lādiņietilpības zudumus un zemu Kulona efektivitāti. Ievērojamo tilpuma izmaiņu dēļ elektroķīmiskās ciklēšanas laikā (aptuveni 200%), rodas neatgriezeniskas izmaiņas elektroda materiāla pasivējošajā kārtiņā, kas būtiski samazina kopējo baterijas lādiņietilpību un veiktspēju [73]. Dzelzs oksīda litizācijai raksturīga  $\text{Fe}^{3+}$  pāreja uz  $\text{Fe}^0$ , kas ietver daudzpakāpju elektronu pānesi metāla atomā, kas rezultējas ar augstu litija uzglabāšanas spēju. Tomēr apgriezeniskā reakcija, kas nozīmē  $\text{Li}^+$  jona izvilksanu no  $\text{Li}_2\text{O}$ , ir termodinamiski grūtāks process. Piedāvātās risinājumu stratēģijas fokusējas uz atvieglotu litija jona izvilksanu no  $\text{Li}_2\text{O}$  matricas un elektroda struktūras stabilitātes uzlabojumiem. Viena no metodēm, kā uzlabot materiāla trūkumus, ir izmantot dažādas morfoloģijas nanostrukturētus materiālus, mainot to porainību, un elektroda materiāla sintēzē izmantot dažādu ķīmisko elementu mikro un nano daļiņu kombinācijas. Oglekļa allotropo formu iekļaušana elektroda materiālā samazina tilpuma izmaiņu radītos struktūras defektus un nodrošina elektronu vadītspēju [74 - 75].

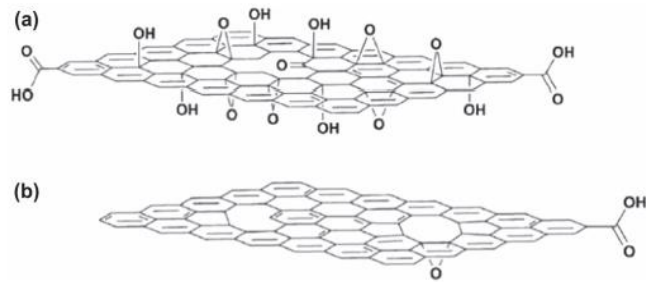


4.3 att. Dzelzs (III) oksīda elektroda materiāla litizācijas – delitizācijas shematisks process [76].

Pēc 0.05 mol litija jonu ievietošanās dzelzs oksīda kristālrežģī notiek pāreja no heksagonālās uz kubisko kristāla struktūru. Tālākās materiāla litizācijas reakcijā veidojas  $\text{Fe}^0$  klāsteri un amorfais  $\text{Li}_2\text{O}$ , savukārt delitizācijas reakcijā veidojas kubiskas kristāliskās struktūras  $\text{Li}_2\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Kristāliskās struktūras pāreju raksturojošā reakcija ir:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (heksagonāls)  $\rightarrow \text{Li}_x(\text{Fe}_2\text{O}_3) \rightarrow \text{Li}_2\text{Fe}_2\text{O}_3$  (kubisks)  $\leftrightarrow \text{Fe}^0 + \text{Li}_2\text{O}$  (amorfis). Tā kā reakcijas laikā ir izveidojusies litija oksīda izolējošā matrica, daļa lādiņietilpības tiek zaudēta pirmajos litija ekstrakcijas ciklos. Pieaugot uzlādes-izlādes ciklu skaitam, izveidojušies dzelzs klāsteri pieaug izmēros un kļūst elektroķīmiski neaktīvi, radot ievērojamus lādiņietilpības zudumus [77]. Elektroda materiāla, kas satur dzelzs oksīda nanodaļiņas, lādiņietilpība ciklējot sākotnēji pieaug, un par to ziņo daudzas pētnieku grupas. Tas saistīts ar pakāpenisku litija oksīda matricā ietvertā litija atbrīvošanos, kas tur tika saistīts pirmo uzlādes - izlādes ciklu laikā. Ciklu skaitam pieaugot, veidojas aizvien vairāk dzelzs nanograudu, un sākotnējās daļiņas tiek „skaldītas” vēl sīkākos izmēros, rezultātā elektroķīmiski neaktīvā  $\text{Li}_2\text{O}$  daļā veidojas elektriskais kontakts, un tas sāk piedalīties reakcijā. No otras puses, robežslāņu pieaugums starp cietvielas fāzēm, kas veidojas ciklēšanas laikā, nodrošina kanālus jonu transportam, tādējādi tiek palielināts uzņemtā litija daudzums un attiecīgi pieaug lādiņietilpība. Elektroda materiāls, kas sintezēts, izmantojot materiāla nanodaļiņas, uzrāda labāku veiktspēju kā izmēros lielāki graudi, tomēr būtisks lādiņietilpības zudums uzlādes - izlādes ciklu laikā un zema Kulona efektivitāte, kas rodas no lielām tilpuma izmaiņām, joprojām ir liels izaicinājums pētniekiem [78 -79].

#### 4.1.3 Grafēna oksīds

Grafēns ir oglekļa atomu monoslānis ar unikālām elektriskajām un mehāniskajām īpašībām. Tā kā tīra grafēna sintēze nav ekonomiski izdevīga, izmanto grafēna oksīdu, kuru reducē, tā fizikālās īpašības tuvinot grafēnam [80]. Pētījumā izmantots termiski reducēts grafēna oksīds (rGO). (skat. 4.4 att.), no kura reducēšanas laikā tiek atdalītas = O un - OH grupas.



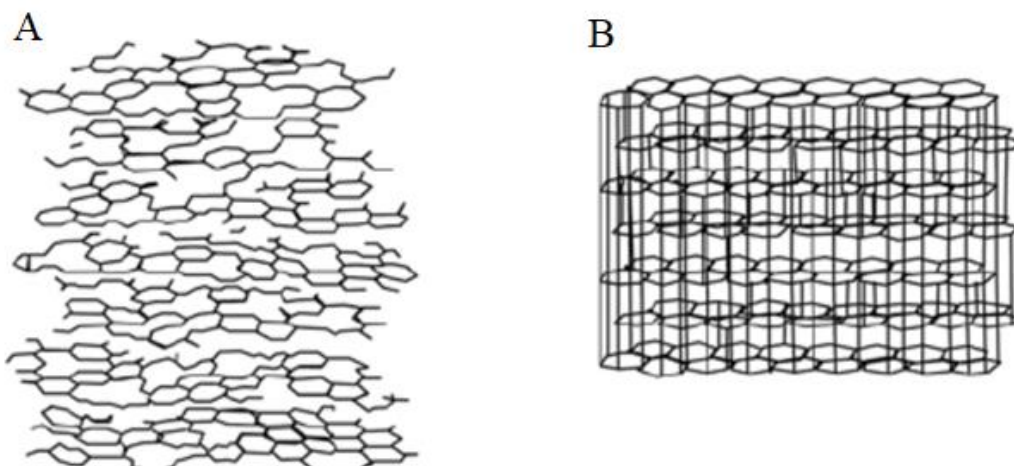
4.4.att. a - grafēna oksīds, b - reducēts grafēna oksīds [80].

Hidroksil- un epoksil- funkcionālās grupas sagrauj materiāla elektronu struktūru, tādējādi nereducēts grafēna oksīds ir vājš strāvas vadītājs. Grafēna fizikālās īpašības apkopotas tabulā 4.2.

4.2 tab. Grafēna fizikālās īpašības [80]

|                          |  |
|--------------------------|--|
| Elektronu kustīgums      | $200 - 2000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{cm}^{-1}$ |
| Siltumvadītspēja         | $30 - 250 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$              |
| Junga modulis            | 300000 MPa   |
| Cietība                  | 130000 MPa   |
| Virsmas laukums          | $1200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$                      |
| Elektriskā vadītspēja    | $666 \text{ Scm}^{-1}$                               |
| Aizliegtās zonas platums | 0.35 - 0.78 eV                                       |
| Stiepes izturība         | 900 MPa  |

Vairākslāņu grafēnam eksistē slāņu kraušanas defekti - plāksnes, starp kurām darbojas Van der Valsa elektrostatisks dabas spēki, ir nobīdījušās viena pret otru vai rotācijas rezultātā izvietojas asimetriski (skat. 4.5. att).

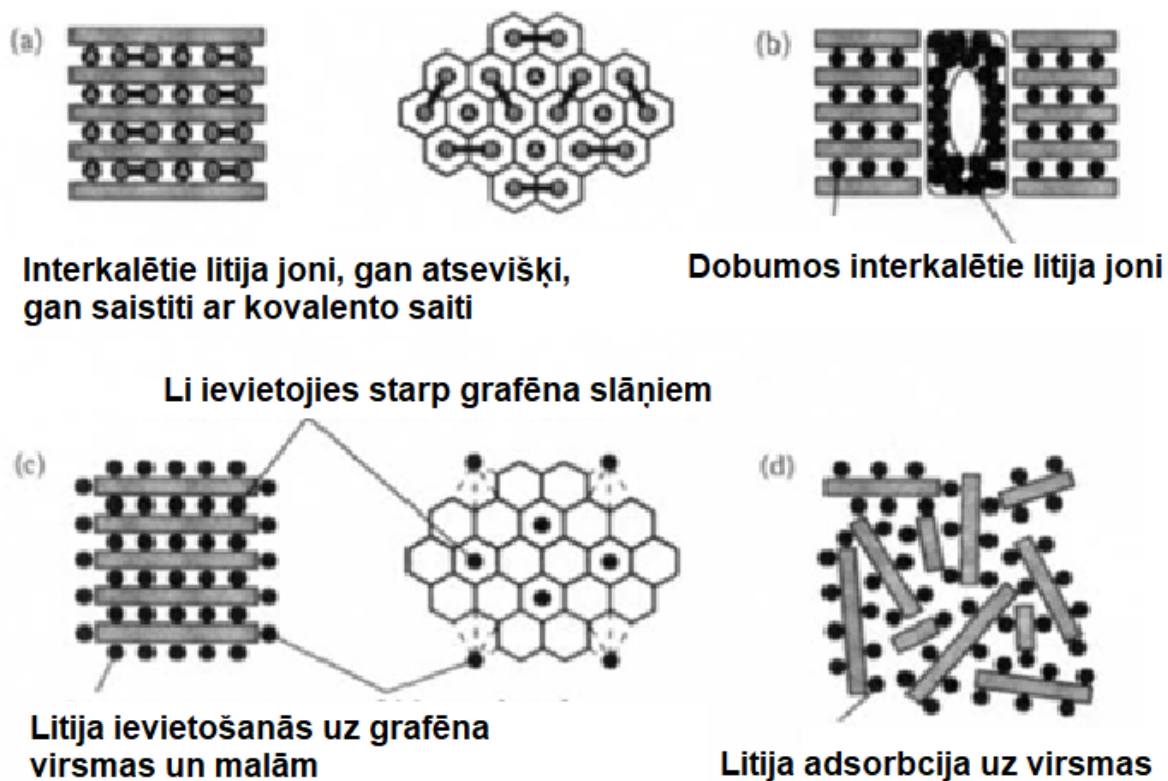


4.5 att. A - vairākslāņu grafēna plāksnes ir noslīdējušas viena pret otru vai rotācijas rezultātā izvietojas asimetriski, B - vairākslāņu grafēna ideālā struktūra [81].

Oglekļa atomi saistīti ar kovalentām saitēm, t.i., tiem ir kopīgi valences elektroni un attiecīgās režģa konstantes a un b ir identiskas ( $2.5 \text{ \AA}$ ), attālums starp atomiem -  $1.4 \text{ \AA}$ . Grafēnam ir



divdimensionāla anizotropiska struktūra, un tā elektriskā vadāmība atkarīga no slāņu orientācijas. Uz virsmas var būt novietotas OH, COOH un C=O funkcionālās grupas, kas piedalās skābju - bāzu reakcijās un dažādu organisku reakciju ierosināšanā, tāpēc iespējama neatgriezeniska reakcija starp oglekli saturošu anodu un organisko elektrolītu. Biežāk sastopamie litija ievietošanās mehānismi: starp grafēna slāņiem, adhēzija uz virsmas, kristālu defektos un mikroporās (4.6 att.) [81].

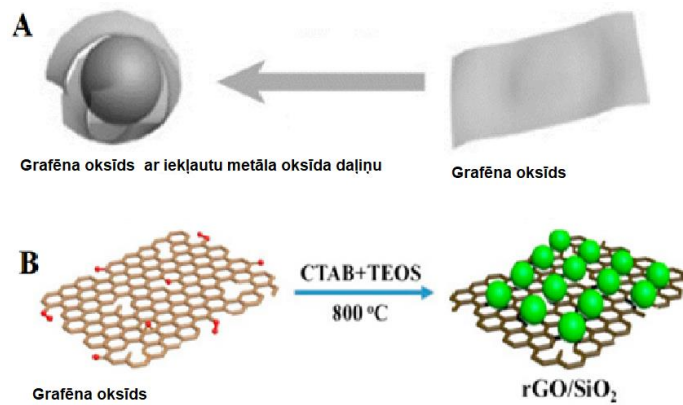


4.6 att. Litija ievietošanās mehānismi grafēna slāņos [81].

Pastāv lineāra korelācija starp izlādes lādiņietilpību un mikroporu daudzumu elektroda materiālā. Katjoni mikroporās tiek uzglabāti klāsteru veidā, kas saistīts ar to, ka atgrūšanās spēki palielinās, pieaugot jonu blīvumam. Litizācijas procesā litija joni ievietojas starp slāņiem un mikroporās vienlaicīgi, savukārt delitizācijas laikā tie sākumā deinterkalējas no slāņiem un tad no mikroporām. Iegūstot papildu vietas litija injekcijai, elektroda lādiņietilpība var kļūt pat augstāka par materiāla teorētisko lādiņietilpību.

Reducēts grafēna oksīds elektroda materiāla matricā veido perkolāciju tīklu, kas nodrošina tā elektrovadītspēju un uzlabo baterijas ātrumspeju. Viena no pieejām elektroda materiāla veikspējas uzlabošanā ir metāla oksīda daļiņu iekļaušana rGO slānī vai nanodaļiņu piesaistīšana rGO virsmai (skat. 4.7 att.) [82].





4.7 att. Metāla oksīda daļiņu iekļaušana rGO slānī (A). Silīcija dioksīda nanodaļiņu piesaiste rGO virsmai (B) [83].

Izmantojot skenējošo un caurejošo elektronu mikroskopiju, var nomērīt attāluma izmaiņas starp vairākslāņu grafēna slāņiem elektroda materiāla uzlādes un izlādes laikā. Uzlādētam elektrodam starpslāņu attālums pieaug, kas ir saistīts ar litija jona iespiešanos starp slāņiem. Sintezējot elektroda materiālu, jānodrošina elektrovadošas piedevas homogēna dispersija elektroda materiāla matricā, ko panāk, izmantojot noteiktu (parasti ap 10 %) pildvielas daudzumu tādējādi vāji vadošā aktīvā materiāla matrica kļūst elektrovadoša. Pildvielas koncentrāciju, pie kuras notiek pāreja no nevadoša vai vāji vadoša materiāla uz elektrovadošu, sauc par perkolācijas sliekšni. Ja matricu saturošās komponentes kādu ārēju faktoru iedarbības dēļ viena no otras attālinās, piemēram mehāniska deformācija, pārtrūkst starpmolekulārās saites ar sekojošu elektrovadošo pildvielu izvietojuma maiņu, radot elektriskās vadītspējas kritumu un baterijas veiktspējas samazināšanos [84]. Dažkārt izdevīgi izmantot porainu, trīsdimensionālu grafēnu, apvienojot to ar metāla oksīda nanodaļiņām. Šādas tehnoloģijas pielietošanas apsvērumi ir:

- 1) augsts aktīvās virsmas laukums, kas ļauj piesaistīt ievērojamu daudzumu metāla oksīda nanodaļiņu, paaugstinot uzņemtā litija daudzumu, kas rezultātā palielina gravimetrisko lādiņietilpību;
- 2) poras iekļauj metāla oksīda graudus, amortizējot tilpuma izmaiņas litizācijas - delitizācijas laikā; Izvairoties no tilpuma izmaiņu radītās ietekmes uz elektroda materiālu, tiek nodrošināts augsts reakcijas atgriezieniskums un laba materiāla ciklējāmība;
- 3) grafēns nodrošina augstu elektronu vadītspēju, tādējādi atvieglojot elektronu transportu cauri vāji vadošajām metāla oksīda nanodaļiņām, samazinot elektroda elektrisko pretestību.

Elektroda materiāla porainība nodrošina lielu elektroda - elektrolīta robežfāzes virsmas laukumu, radot pozitīvu ietekmi uz jonu difūzijas kinētiku, kā rezultātā uzlabojas baterijas ātrumspeja un litija jonu difūzija cietvielas struktūrā. Lai nodrošinātu labu baterijas veiktspēju, elektroda porainībai jābūt precīzi pielāgotai. Zemas porainības elektrods raksturīgs ar nepietiekamu slapināšanos elektrolītā, bet pārāk augsta porainība nozīmē vāju elektrisko kontaktu starp elektrodu veidojošām daļiņām [85].

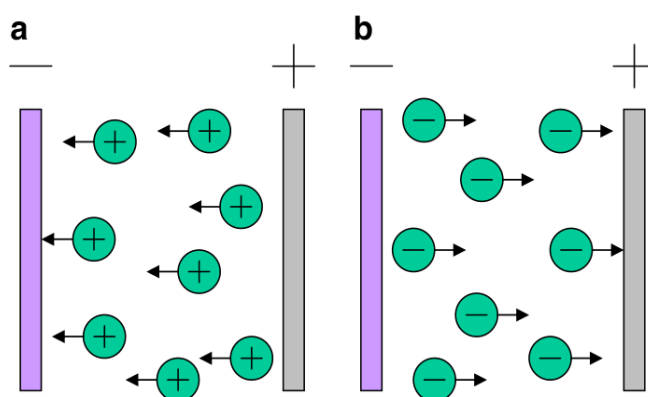
Noslēdzot sadaļu par izmantotajiem materiāliem, tika apkopoti literatūrā atrodamie dati par dzelzs oksīda, titāna oksīda un reducēta grafēna oksīda anodmateriālu pētījumos iegūtajiem rezultātiem (skat. 4.3 tab.).

4.3 tabula.  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$  un  $rGO$  anodmateriālu īpašības.

| Materiāls     | Morfoloģija                                     | Īpašības   |
|---------------|---|--|
| $TiO_2/rGO$   | Nanostabiņi piesaistīti pie $rGO$ slāņa virsmas | $87 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ gravimetriskā lādiņietilpība pie izlādes ātruma $30 \text{ C}$ [84].                                      |
| $TiO_2/rGO$   | $TiO_2$ nanoplāksnītes                          | $161 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ gravimetriskā lādiņietilpība pie izlādes ātruma $1 \text{ C}$ pēc 120 uzlādes-izlādes cikliem [86].      |
| $TiO_2/rGO$   | Iekapsulētas nanodaļiņas                        | $90 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ gravimetriskā lādiņietilpība pie izlādes ātruma $10 \text{ C}$ pēc 180 cikliem [88].                      |
| $Fe_2O_3$     | Sfēriskas nanodaļiņas                           | $660 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ gravimetriskā lādiņietilpība pie izlādes strāvas $0.6 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ pēc 100 cikliem [85]. |
| $Fe_2O_3/rGO$ | Iefītas nanodaļiņas                             | $1000 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ pie izlādes strāvas $0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ pēc 500 cikliem [87].                             |

## 4.2 Nanokristālisku kārtiņu izgatavošanas tehnika

Lai iegūtu pētāmās kārtiņas uz nerūsējošā tērauda pamatnes, tika izmantota līdzstrāvas elektroforētiskā materiāla izgulsnēšanas metode (EPD). Elektroforētiskās izgulsnēšanas laikā suspensijā esošās lādētās daļiņas ārējā elektriskā lauka ietekmē migrē uz vienu no elektrodiem, izgulsnējas uz tā, veidojot plānu nogulšņu kārtiņu. Viens no metodi ierobežojošiem faktoriem ir pamatnes elektrovadāmība – kārtiņas iespējams izgulsnēt tikai uz elektrovadošiem materiāliem (metāliem vai pusvadītājiem). Ja daļiņu kustība elektroforēzes laikā notiek pozitīvā elektroda virzienā, tad procesu sauc par anodisko izgulsnēšanu, savukārt, ja daļiņas virzās uz negatīvo elektrodu, runa ir par katodisko izgulsnēšanu (skat. 4.8. att.). [89].



4.8 att. Līdzstrāvas elektroforētiskās izgulsnēšanas shematisks attēlojums. a – katodiskā EPD, b – anodiskā EPD [7].

Ja pamatne pārklāta ar membrānas materiālu, iespējami gadījumi, kad daļiņas izveidojušas blīvu kārtiņu, kas nav mehāniski saistīta ar elektrodu. Suspendēto daļiņu elektroforētisko kustīgumu  $\mu$  matemātiski definē Henrija vienādojums (skat. v-mu 4.1):

$$\mu = f(kr) \frac{2\xi \varepsilon_r \varepsilon_0}{3\eta} \quad (4.1)$$

$\varepsilon_0$  – vakuuma relatīvā dielektriskā caurlaidība ( $\varepsilon_0=8.852 \cdot 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$ ),  $\varepsilon_r$  - vides relatīvā dielektriskā caurlaidība,  $\xi$  – zeta potenciāls (V),  $f(kr)$  – Henrija koeficients, kas atkarīgs no daļiņai apkārt esošā elektriskā dubultslāņa biezuma (nanodaļiņām parasti ( $f(kr)=1$ ),  $\eta$  – dinamiskā viskozitāte (Pa·s) [90]. Elektroforētiskās izgulnēšanas efektivitāti raksturojošs lielums ir iegūtās kārtiņas masa, ko definē izmantojot Hamakera vienādojumu (skat v-mu 4.2.):

$$m = C\mu SEt \quad (4.2)$$

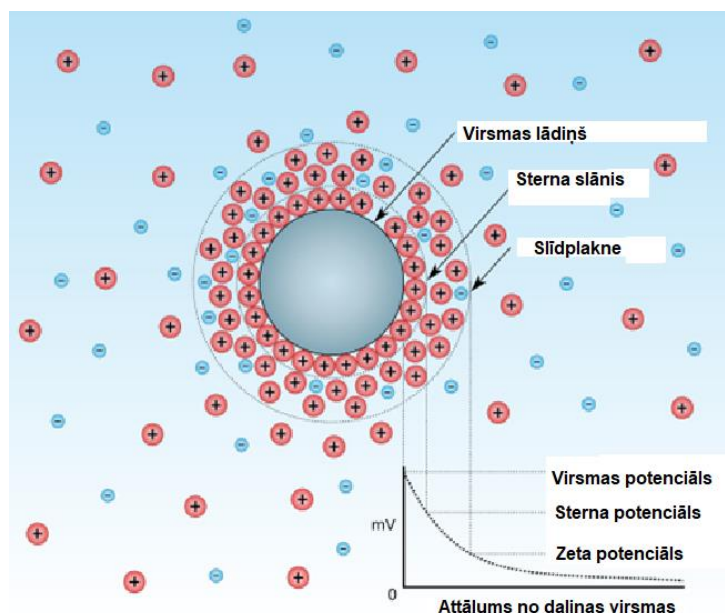
$m$  – kārtiņas masa, g;  $t$  – laiks, s;  $C$ - suspendēto daļiņu koncentrācija,  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ;  $\mu$  - elektroforētiskais kustīgums,  $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ;  $E$  – elektriskais lauks,  $\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$ ;  $S$  – izmantotās pamatnes laukums,  $\text{cm}^2$  [120].

Ūdenī disperģēto daļiņu savstarpējo mijiedabību un līdz ar to suspensijas stabilitāti apraksta DLVO (Dejaguin-Landau-Verwey-Overbeek) teorija, kas ņem vērā gan Van der Vālsa pievilksnās spēku, gan elektrostatisko atgrūšanās spēku ietekmi. Elektrostatiskā teorija apraksta daļiņu mijiedarbību pie zema potenciāla robežnosacījumiem, t.i., kad uz daļiņas virsmas esošā elementārlādiņa potenciālā enerģija ir mazāka par termālo ( $k_B T$ ). Divām sfēriskām daļiņām ar rādiiusiem ( $a$ ) un lādiņu ( $Z$ ), kas atrodas attālumā ( $r$ ) viena no otras, ņemot vērā dielektrisko konstanti ( $\varepsilon_r$ ) šķīdumam, kurā ir noteikta monovalentu jonu koncentrācija ( $n$ ), elektrostatisko potenciālu nosaka, izmantojot vienādojumu 4.3:

$$\beta U(r) = Z^2 \lambda_B \left( \frac{e^{ka}}{1+ka} \right)^2 \frac{e^{-kr}}{r} \quad (4.3)$$

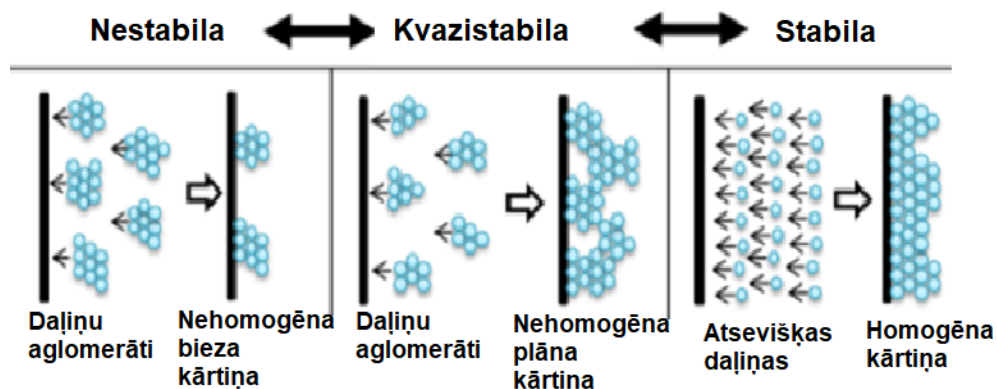
$k$  - Debaija – Hukeļa garums lādiņu ekranēšanai,  $k^2 = 4\pi\lambda_B n$ ,  $\lambda_B$  – Bora radiuss,  $\beta^{-1} = k_B T$  [120].

Plakni, kas atdala ar daļiņu cieši saistīto šķīdinātāja slāni no pārējās šķīduma daļas, sauc par slīdplakni. Slīdplaknes elektrisko potenciālu sauc par zeta ( $\zeta$ ) potenciālu (skat. 4.9 att.), kura skaitliskā vērtība un polaritāte ir atkarīga no daļiņas virsmas lādiņa blīvuma, pretēji lādēto jonu koncentrācijas, šķīdinātāja polaritātes un suspensijas temperatūras. Daļiņu kustīgumu elektroforētiskās izgulnēšanas laikā nosaka suspensijas dielektriskā konstante, zeta potenciāls, daļiņas izmērs un dispersās vides viskozitāte [91-92].



4.9 Zeta potenciāla veidošanās uz lādētas daļiņas virsmas [92].

Kvazistabilā suspensijā, kurā ir augsta suspendēto daļiņu koncentrācija, ir zemāks zeta potenciāls un šajā gadījumā dispersais šķīdums kļūst nestabils un flokulē (notiek daļiņu agregācija). Pievilkšanās spēki sāk dominēt pār atgrūšanās spēkiem, paaugstinot daļiņu aglomerācijas iespējamību, kas palielina suspendēto daļiņu ģeometrisko izmēru. Tā kā suspendētās daļiņas izmērs ietekmē uzņemtās kārtiņas morfoloģiju, sagatavošanas procesā ir svarīgi nodrošināt nosacījumus stabilas suspensijas izveidošanai (skat. 4.10 att.). No iepriekš minētā var secināt, ka suspendēto daļiņu koncentrācija ir svarīgs nosacījums stabilas suspensijas iegūšanai [92].

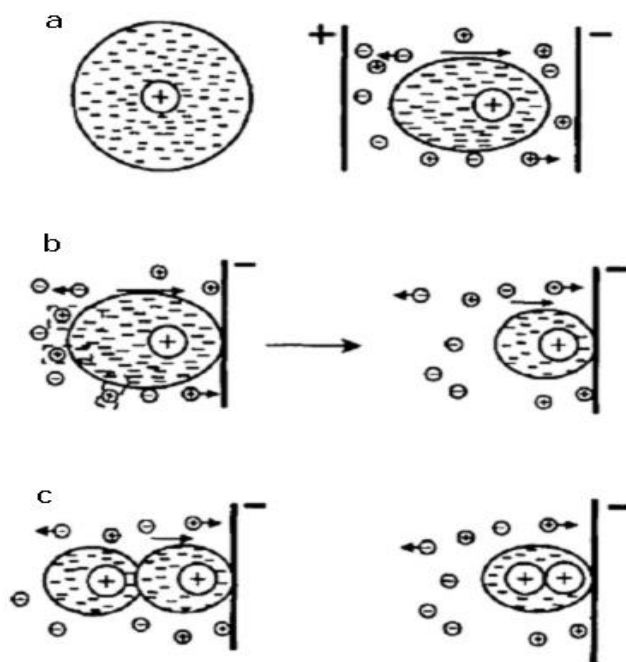


4.10 att. Suspensijas stabilitātes ietekme uz izgulsnētās kārtiņas morfoloģiju [93].

Elektroforētiski izgulsnētas kārtiņas iegūšanu iedala trīs posmos - stabilas suspensijas izveidošana, šķīdumā suspendēto lādēto daļiņu pārvietošanās elektriskajā laukā un daļiņu izgulsnēšanās uz elektroda blīvā un viendabīgā slānī [93]. Grillons ar kolēģiem izvirzīja mehānismu, kurā lādētās daļiņas neitralizējas saskarsmē ar elektrodu, kas izskaidrotu izgulsnējamā materiāla monoslāņu veidošanos uz pamatnes. Tomēr šis mehānisms neizskaidro daļiņu elektroforētiskās izgulsnēšanās procesu, kas norisinās daudzslāņu materiāla kārtiņas iegūšanas gadījumā vai tad, ja tiek

ierobežota lādētās daļiņas un elektroda saskarsme, piemēram, novietojot puscaurlaidīgu membrānu starp elektrodiem. Turpinot pētījumus, tika izvirzīta hipotēze, ka EPD procesa pēdējā posmā notiekošajai daļiņu koagulācijai ir līdzība ar gravitācijas procesu. Strauji pieaugušo daļiņu skaits pie elektroda izraisa spiedienu, kas ļauj tām pārvarēt savstarpējo atgrūšanos. Tas liecina, ka elektriskā lauka funkcija ir lādēto daļiņu koncentrēšana pie elektroda, kur kā atsevišķs process notiek aglomerātu veidošanās [94].

Pētnieku Sarkara un Nikolsona piedāvātais elektroķīmiskās koagulācijas modelis balstās uz daļiņas elektriskā dubultslāņa deformāciju, neņemot vērā elektrolīta koncentrācijas pieaugumu elektroda tuvumā. Daļiņām virzoties uz mērķa elektrodu, elektriskais dubultslānis zaudē savu simetriju un paliek biezāks daļiņas kustībai pretējā virzienā. Liosfēras deformāciju (skat. 4.11 att., a) nosaka elektriskā lauka stiprums un suspensijas dinamika. Tādējādi negatīviem joniem dziļākajā elektriskā dubultslāņa daļā nav nodrošināta pietiekama kuloniskā pievilkšanās un tie viegli atdalās (skat. 4.11 att., b). Divas daļiņas ar samazinātiem elektriskā dubultslāņa biezumiem, nonākot kontaktā, mijiedarbojas ar Van der Vālsa spēkiem un koagulē. Aprakstītais koagulācijas mehānisms iespējams arī starp daļiņu, kas virzās uz elektrodu, un daļiņu, kas jau izgulsnējušās uz elektroda virsmas (skat. 4.11 att., c) [95]. Elektroda virsmas tuvumā notiek elektriskā dubultslāņa novirze no simetrijas, kā rezultātā daļiņas koagulējas, tomēr vēlākos darbos Nikolsons norādīja, ka minētais modelis nav pilnīgs. Tika izvirzīta jauna teorija, kas balstīta uz  $H^+$  jonu koncentrācijas samazināšanos elektroda virsmas tuvumā kā rezultātā lokāli mainās pH vērtība, samazinās zeta potenciāls un daļiņas koagulē. Uzlabotais mehānisms ir vispārīgs un piemērojams jebkurai ūdeņraža jonus saturošai suspensijai [96].



4.11 att. Elektriskā dubultslāņa deformācija un daļiņu koagulācija elektriskā lauka ietekmē [95].

Koloidālā šķīduma stabilitāte nozīmē, ka lādētās daļiņas ir vienmērīgi izkliedētas sistēmā. Nonākot savstarpējā kontaktā uz tām iedarbojas Van der Vālsa spēki, un var notikt daļiņu aglomerācija, vēl pirms daļiņas nonāks kontaktā ar elektrodu. Izgulsnētajā kārtiņā tas parādās kā nevienmērīgs klājuma gradients, ar plānāku slāni virspusē un biezāku tuvāk pamatnei. Izmantojot jauktu cietfāžu sistēmas, elektroforētiskās izgulsnēšanas process kļūst sarežģītāks, jo šādā sistēmā nepieciešams kontrolēt visu izmantoto materiālu daļiņu zeta potenciālu, lai panāktu to kustību uz vienu un to pašu elektrodu un veiksmīgu izgulsnēšanos kompozītmateriāla kārtiņā. Daži pētnieki piedāvā suspendēto daļiņu lādiņu nodrošināt, izmantojot virsmas aktīvu vielu pievienošanu vai suspensijas pH vērtības novirzīšanu uz skābu vai sārmainu [97-98].

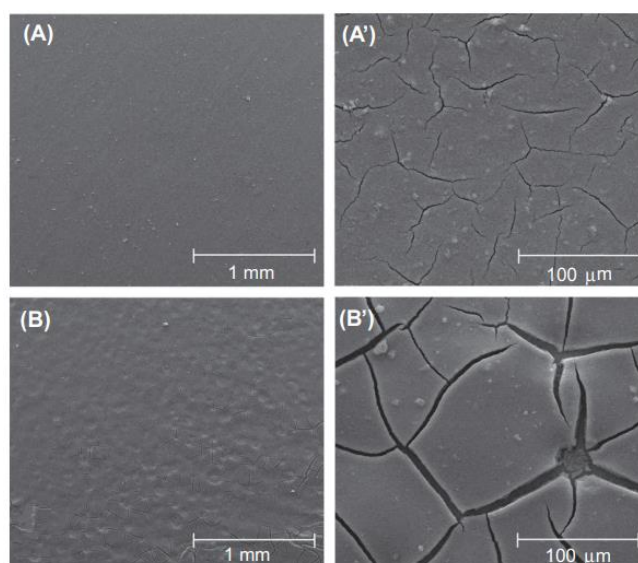
Suspensijas sagatavošanas procesā tiek pievienota skābe vai bāze, lai nodrošinātu veiksmīgam EPD procesam nepieciešamo daļiņu zeta potenciāla vērtību. Suspendēto daļiņu zeta potenciāls nodrošina sagatavotās suspensijas stabilitāti, jo palielina daļiņu savstarpējos atgrūšanas spēkus. Tiek uzskatīts, ka suspensija nav stabila, ja zeta potenciāls ir robežās no +25 mV līdz -25 mV. Maksimālā nestabilitāte novērojama suspensijas izoelektriskajā punktā, kad zeta potenciāls vienāds ar nulli. Zeta potenciāls nosaka daļiņu migrācijas virzienu, ātrumu un izgulsnētās kārtiņas blīvumu. Kopējā dispersās sistēmas stabilitāte atkarīga no elektrostātiskās un Van der Vālsa spēku mijiedarbības. Elektrostātiskā atgrūšanās ir nepieciešama, lai nenotiktu daļiņu aglomerācija. Ja starp daļiņām ir vāja elektrostātiskā atgrūšanās, tām pietuvojoties elektrodam attālums starp tām samazinās, un notiek aglomerācija. Tas nozīmē, ka iegūtās kārtiņas būs porainas, ar mazāku blīvumu, nekā gadījumā, ja starp daļiņām ir lielāka elektrostātiskā atgrūšanās. [98].

Darbā tika pētīta triju vielu –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  un grafēna oksīda - kompozītmateriāla iegūšana, izmantojot elektroforētiskās izgulsnēšanas metodi. Uzsākot darbu, tika definēti eksperimenta robežnosacījumi – dispersās fāzes koncentrācija, elektriskā lauka vērtība, suspensijas pH vērtība, suspendēto daļiņu zeta potenciāls un izgulsnēšanas laiks. Tabulā 4.4 apkopota literatūrā pieejamā informācija par veiksmīgu iepriekš minēto vielu daļiņu elektroforētisku izgulsnēšanu ūdens vidē uz tērauda pamatnes.

4.4 tabula Elektroforētiskās izgulsnēšanas procesa parametri

| Vielā                          | Konc. g/ml | E, Vcm <sup>-1</sup> | Laiks, min | Attālums starp elektrodiem, mm | Pievienotās vielas | Zeta potenciāls, mV | Literatūras avots |
|--------------------------------|------------|----------------------|------------|--------------------------------|--------------------|---------------------|-------------------|
| GO                             | 0.015      | 10                   | 1-10       | 10                             | -                  | - 45                | [99]              |
| GO                             | 0.01       | 10                   | 10         | 20                             | NaOH               | -                   | [99]              |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.008      | 3.8                  | 2          | 15                             | PVP                | - 21                | [89]              |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.01       | 5-20                 | 1          | 10                             | -                  | -                   | [89]              |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.005      | 10-30                | 10-20      | 10                             | CTAB               | + 22                | [100]             |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.0025     | 10                   | 0.5        | 10                             | -                  | - 10                | [101]             |

Viena no lielākajām EPD metodes priekšrocībām ir tās atkārtojāmība un kontrolējamība. Izšķir divu veidu elektroforētiskās izgulsnēšanas veidus – līdzstrāvas (DC) un maiņstrāvas (AC). Ar katru metodi iegūtās kārtiņas morfoloģija no vienas un tās pašas suspensijas var būtiski atšķirties. Izmantojot ar skenējošo elektronu mikroskopiju iegūtos attēlus dažādos palielinājumos, tika analizēti DC un AC elektroforētiski izgulsnēti TiO<sub>2</sub> pārklājumi (skat. 4.12 att).



4.12 att. TiO<sub>2</sub> elektroforētiski iegūtu pārklājumu attēli, izmantojot maiņstrāvas (A and A') un līdzstrāvas (B and B') metodi. U=5 V, t<sub>AC</sub> = 5 min, t<sub>DC</sub> = 1 min [102].

Līdzstrāvas EPD gadījumā iegūtās kārtiņas ir saplaisājušas, ar defektiem, bet litija jonu bateriju elektrodu materiālu pielietojumos tam, iespējams, var būt pozitīvs efekts. Tas saistīts ar saplaisājušo kārtiņu aktīvās virsmas laukumu pieaugumu un līdz ar to palielinātu litija jonu difūziju materiālā. Ar AC metodi iespējams elektroforētiski izgulsnēt homogēnas materiāla kārtiņas ar minimālu plaisu un defektu klātbūtni, kas nodrošina elektroda materiāla stabilitāti litizācijas - delitizācijas procesos.

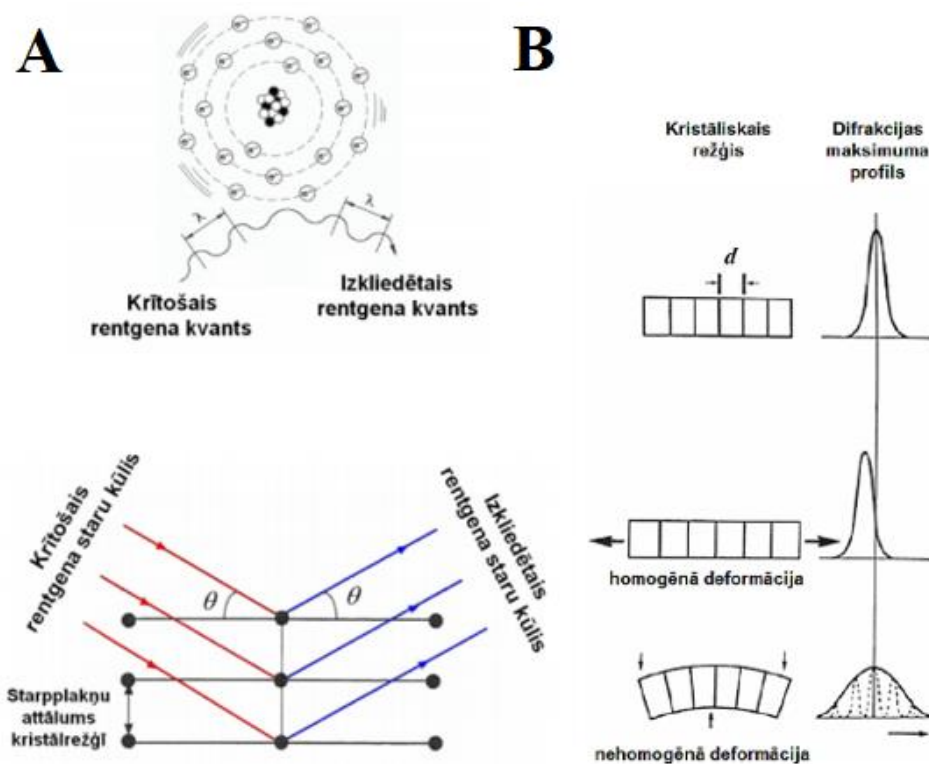
Izmantojot maiņstrāvu, tiek novērsta ūdens elektrolīze, kas ir būtiska problēma līdzstrāvas EPD gadījumā, tādējādi samazinās gāzes burbuļu veidošanās, un tiek uzlabota kārtiņas struktūras stabilitāte. Dažkārt, lai uzlabotu EPD procesa norisi un izgulsnētās kārtiņas kvalitāti, izmanto organiskas piedevas, piemēram, etanolu, kas daļēji novērš elektrolīzi, bet samazina daļiņu zeta potenciālu. Daļiņu ātrums, ārējā asimetriskā elektriskā lauka ietekmē, uzrāda nelineāru atkarību, kurā daļiņu migrācijas laiks palielinās, jo kustība notiek tikai AC signāla puscikla laikā. Suspendēto daļiņu migrāciju un izgulsnētās kārtiņas biezumu var kontrolēt, mainot maiņstrāvas viļņa formu un frekvenci [102].



## 4.3 Izmantotās iekārtas un metodes

### 4.3.1 Rentgendifraktometrija

Rentgendifraktometrija (XRD) ir nedestruktīva materiālu pētīšanas metode, kas balstīta uz rentgenstaru difrakciju pētāmās vielas kristālā. Pētāmās vielas kristālrežģis elektromagnētiskajam starojumam ar pietiekami mazu viļņa garumu darbojas kā difrakcijas režģis. Apstarojot vielu ar rentgenstarojumu, rentgenstaru kvanti mijiedarbojas ar vielu dažādos veidos. Atkarībā no enerģijas var notikt absorbcija atoma kodolā, elektrona – pozitrona pāra veidošanās, koherentā (Tomsona) vai nekoherentā (Komptona) izkliede. Rentgenstaru difrakcijas analīzē tiek izmantota elastīgā (Tomsona) izkliede, kuras rezultātā mainās rentgenstara kvanta virziens, bet enerģija saglabājas (skat. 4.13.att. A).



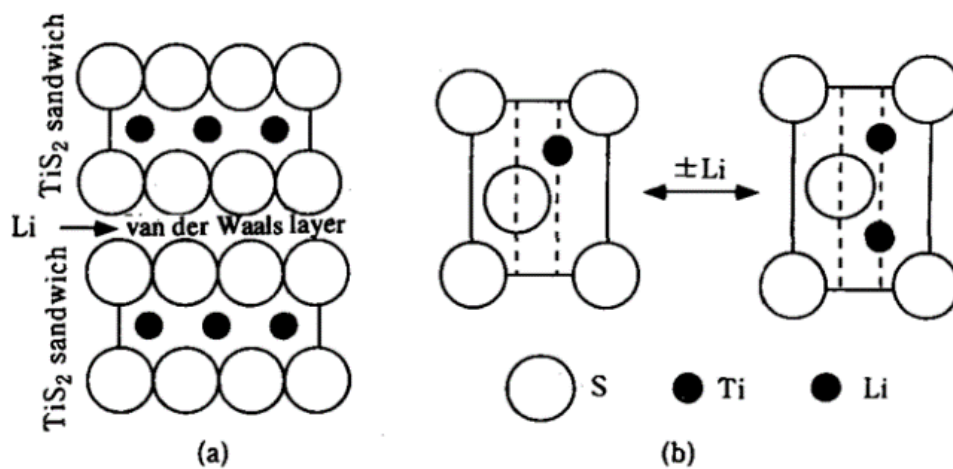
4.13 att. A - rentgenstaru Tomsona izkliede un difrakcija vielas kristālrežģī. B - homogēnas un nehomogēnas deformācijas izraisītās rentgenstaru difrakcijas ainu izmaiņas [104].

Rentgenstaru difrakcijas konstruktīvās interferences nosacījumu apraksta Brega formula (skat.v-  
mu 4.4.):

$$2d \sin(2\theta) = m\lambda \quad (4.4)$$

$m$  – interferences maksimuma kārtā,  $\lambda$  – rentgenstara viļņa garums,  $d$  – attālums starp pētāmā kristāla atomu slāņiem,  $\theta$  – leņķis starp krītošo staru un kristāla plakni [104].

Atkarībā no tā, kādiem  $2\theta$  leņķiem izpildās maksimuma nosacījumi, var tikt pētītas uzlādes - izlādes procesa radītās mehāniskās deformācijas elektroda materiāla kristāliskajā struktūrā (skat. 4.13 att. B). Ja elektroķīmiski ciklētā elektroda materiāla kristāliskā struktūra ir identiska vai tuva sākotnējai, tas var liecināt par augstu elektroda materiāla struktūras stabilitāti. Pētījumos var tikt izmantotas *in situ* rentgenstaru metodes, lai pētītu elektroda materiāla struktūras izmaiņas pēc atkārtotiem uzlādes - izlādes cikliem. Tā kā elektroda materiāla uzlādes - izlādes process ir saistīts ar kristāliskā režģa tilpuma izmaiņu (skat. 4.14 att. b), tad *in situ* metodes var dot vērtīgu informāciju gan par materiāla kristālrežģa spēju izturēt lielas tilpuma fluktuācijas, gan saglabāt struktūras stabilitāti elektroķīmiskās ciklēšanas procesa laikā, kas ir būtiski augstas ciklējamības elektrodu materiālu izstrādē. Ja elektroda materiāla struktūras izmaiņas ir nenozīmīgas, tas var liecināt par augstu elektroda materiāla ciklēšanas izturību [64].



4.14 att. a) Shematiska TiS<sub>2</sub> “sendviča” struktūra, kurā ievietojas litija joni, b) deinterkalācijas laikā samazinās režģa konstante un mainās starpatomu ķīmiskās saites garums [64].

Rentgendifrakcijas metodes iespējamie pielietojumi elektrodu materiālu pētījumos:

- 1) kvalitatīvā analīze - kristāliskās fāzes noteikšana. Kristālītu orientācijas noteikšana (Lorenca polarizācijas faktors);
- 2) materiāla kristāliskās struktūras identificēšana un fāžu daudzuma noteikšana, izmantojot Ritvelda metodi;
- 3) difraktogrammas maksimumu izpēte - kristālītu izmēra, defektu koncentrācijas, materiāla morfoloģijas, režģa parametru, termiskās izplešanās un mikrodeformāciju mērījumi;
- 4) kristālisko struktūru atomāro plakņu savstarpējā attāluma noteikšana [105].

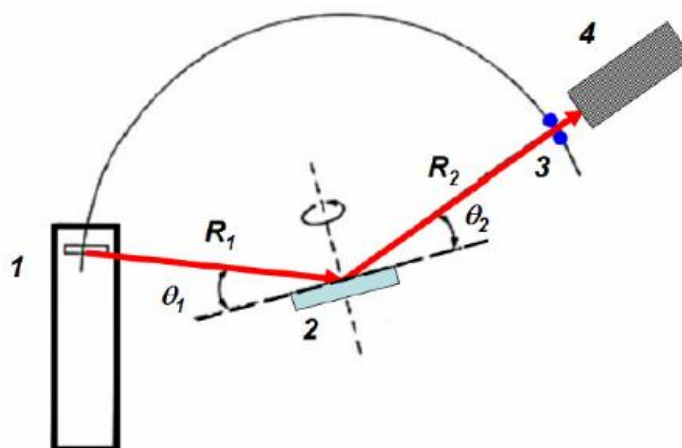
Analizējot iegūto difraktogrammu maksimumu platumus un formu, iespējams iegūt informāciju par kristālītu izmēriem, ko definē Šerera vienādojums (skat. v-mu 4.5):

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (4.5)$$

$D$  - kristalītu izmērs, nm;  $\lambda$  - rentgenstaru viļņa garums ( $\text{CuK}\alpha = 1.54 \text{ \AA}$ );  $\theta$  – leņķis starp krītošo rentgena staru un kristāla plakni, rad;  $k = 0.89 - 1.39$ , konstante, kura raksturo materiāla kristalītu ģeometrisko formu;  $\beta$  - difraktogrammas maksimuma pusplatums, (Full Width Half Maximum), rad [105].

No vienādojuma var aprēķināt kristalītu izmērus robežās no 5-500 nm. Jo mazāks pētāmā materiāla kristalītu izmērs, jo lielāka platuma maksimumi tiek novēroti. Maksimumu intensitāti ietekmē kristalītu izmērs, morfoloģija, materiāla fāzes daudzums un precīza pētāmā parauga sagatavošana pirms mērījuma veikšanas. Identiskiem paraugiem intensitāšu atšķirības difrakcijas ainās var būt saistītas ar atšķirīgu kristālisko struktūru augšanu. Metode, kurā abi rentgenstari - gan ienākošais, gan difragētais - ir gandrīz paralēli parauga virsmai, tiek izmantota plāno kārtiņu pētīšanai. Ar standarta Brega - Brentano ģeometriju kristālrežģa plaknes atrodas paralēli parauga virsmai. Rentgenstari iespiežas materiālā noteiktā dziļumā, kur tie tiek difragēti. Gadījumā, ja pētāmais paraugs ir plāna kārtiņa, stari pilnībā izies caur paraugu un difrakcijas aina nebūs novērojama. Šajā gadījumā tiek izmantota mazo leņķu difrakcijas metode, kurā  $2\theta$  leņķa diapazons ir no  $0.1 - 10^\circ$ . Metodei ir divas būtiskas priekšrocības – rentgenstara iespiešanās dziļums pētāmajā kārtiņā ir robežās līdz 100 nm un difrakcijas ainā var tikt iekļautas materiāla kristālrežģa plaknes, kas izvietojušās perpendikulāri virsmai [106].

Debajja metodē izmanto monohromatisko rentgena starojumu un pulverveida polikristālisku paraugu, kurā kristalītu izmērs ir robežās līdz  $10 \mu\text{m}$ . Difrakcijas ainas uzņemšana notiek ar detektora palīdzību, izmantojot jonizācijas vai scintilācijas skaitītāju. Iegūtā intensitātes atkarība no izkliedes leņķa saglabājas datorā, kas ļauj veikt tālāko datu analīzi, izmantojot precīzāko Ritvelda metodi. Mūsdienu difraktometros izmanto dažādas difrakcijas ainas iegūšanas tehnikas, no kurām Brega-Brentano ģeometrija ir visizplatītākā (skat. 4.15 att.).

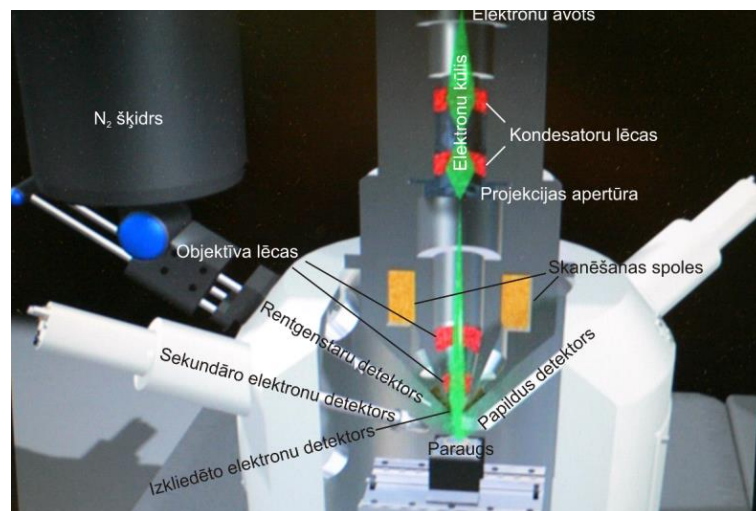


4.15 att. Difrakcijas ainas uzņemšanas shēma Brega - Brentano ģeometrijā. 1- rentgenlampas fokuss, 2- pulverveida polikristālisks paraugs, 3 – sprauga, 4 – detektors [106].

Attālums no rentgenlampas fokusa līdz paraugam ir vienāds ar attālumu starp paraugu un detektora ieejas spraugu,  $R_1 = R_2$ . Lai nodrošinātu atbilstošu fokusēšanu, iespējamas divas difrakcijas leņķu konfigurācijas:  $\theta - 2\theta$  un  $\theta - \theta$ . Pirmajā gadījumā rentgenlampas stāvoklis nemainās, pētāmais paraugs pagriežas par leņķi  $\theta_1 = \theta$  un detektors ar spraugu pagriežas uz leņķi  $\theta_2 = 2\theta$ . Otrajā gadījumā, rentgenlampa un detektors ar spraugu pagriežas vienlaicīgi uz leņķi  $\theta_1 = \theta_2 = \theta$ , bet paraugs atrodas vienā stāvoklī. Metodi izmanto šķidrumu pētīšanai, jo pagriezieni veikti vertikālā plaknē un paraugs visu laiku atrodas horizontāli [105-106].

### 4.3.2 Skenējošā elektronu mikroskopija

Pētāmo kārtiņu virsmas raksturošanai tika izmantots skenējošais elektronu mikroskops (SEM). Mikroskopa darbību nodrošina elektroni ar Debroji viļņa garumu, kas ļauj detalizēti pētīt kārtiņu virsmu ar izšķirtspēju  $\approx 0.5$  nm. Mikroskopijas veikšanai nepieciešamie elektroni tiek iegūti no iekārtas, kas sastāv no volframa kvēldiega, kura emitētie elektroni tiek paātrināti augstsprieguma elektriskajā laukā un kūlis fokusēts uz parauga virsmu. Elektronu staru fokusēšanas sistēmā ir iebūvētas speciālas izvērse spoles, kuras ļauj elektronu kūli pārvietot. Attēls veidojas, elektronu detektoram reģistrējot no parauga virsmas emitētos sekundāros elektronus (skat. 4.16 att.) [103].



4.16 att. Skenējošā elektronu mikroskopa uzbūve [103].

Elektroniem saskaroties ar pētāmo paraugu, notiek primāro elektronu izkliede, sekundāro elektronu ģenerēšanās un rentgenstarojuma emisija. Vāji vadošiem paraugiem tiek novērota virsmas uzlādēšanās, luminiscējošiem attiecīgi - katodluminiscence. Sekundārie elektroni, kas ir ar zemāku enerģiju, rodas elastīgu sadursmju rezultātā. Daļa elektronu tiek atstaroti, uztverti un pastiprināti, lai tos apstrādātu digitāli. Elektroniem saduroties ar pētāmo vielu, tiek izstarots arī rentgena starojums. Elektrona bremsēšanās rezultātā rentgenstaru viļņa diapazonā rodas nepārtraukts elektromagnētiskais starojums. Elektrons var izsist kādu no atoma iekšējās enerģētiskās čaulas elektroniem, un kāds no

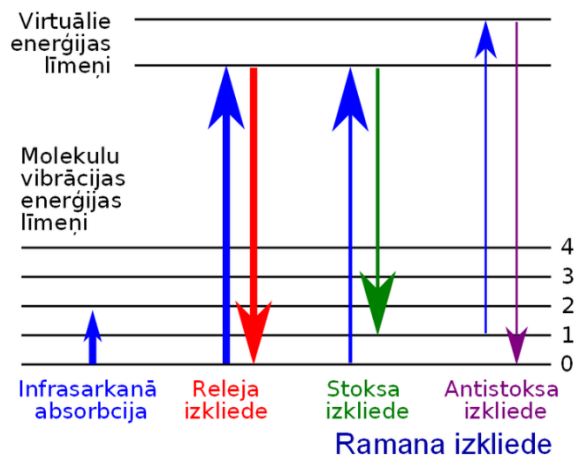
ārējās čaulas elektroniem var pārvietoties tuvāk kodolam, izstarojot augstas enerģijas rentgena kvantu. Tā kā šāds starojums ir unikāls katra elementa atomam, izmantojot metodi, var tikt veikta pētāmā parauga ķīmisko elementu kartēšana [107]. Izplatītākie skenējošās elektronu mikroskopijas pielietojumi materiālu pētīšanā ir:

- 1) virsmas morfoloģijas vizualizācija;
- 2) graudu izmēra noteikšana;
- 3) vairāku fāzu komponentu vizuāls novērtējums;
- 4) ķīmisko elementu kartēšana un daudzuma novērtējums, izmantojot izkliedētās enerģijas rentgenstaru spektroskopiju;
- 5) pētāmās kārtiņas biezuma noteikšana [108].

### 4.3.3 Ramana spektroskopija

Pētāmo kārtiņu grafēna oksīda reducēšanas pakāpes noteikšanai tika izmantota Ramana spektroskopija, kas balstīta uz monohromatiskas gaismas viļņa neelastīgu atstarošanos no pētāmā parauga virsmas. Ramana efektu novēro, kad pētāmā viela fotonus absorbē un tad reemitē ar atšķirīgu frekvenci, kas ir vai nu lielāka vai mazāka par sākotnējo. Ramana efekts balstīts uz molekulu polarizējamību ārējā elektriskā lauka ietekmē, kā rezultātā novēro molekulu struktūras deformāciju. Mijiedarbojoties ar paraugu, monohromatiskas gaismas elektriskā lauka komponente inducē elektrisko dipolmomentu, kas deformē molekulas, kā rezultātā tās sāk svārstīties ar noteiktu frekvenci. Gaismas izkliede bez frekvences maiņas tiek saukta par Releja izkliedi, un 99 % gadījumu gaismas fotons tiek izkliedēts tieši šādi. Tomēr iegūtajā spektrā tiek novērota izkliedēta gaisma, kurai mainījusies frekvence. Jaunās frekvences tiek sauktas par Ramana līnijām un tās veido Ramana spektru, kas katrai vielai ir unikāls. Ramana spektrs sastāv no divām frekvenču joslām:

- 1) frekvence ir mazāka par krītošās gaismas frekvenci  $f = f_0 - f_M$ . Molekula neelastīgas sadursmes rezultātā iegūst daļu fotona enerģijas – Stoksa josla;
- 2) frekvence ir lielāka par krītošās gaismas frekvenci  $f = f_0 + f_M$ . Molekula neelastīgas sadursmes rezultātā atdod fotonam daļu savas enerģijas – Antistoksa josla, (skat. 4.17 att.) [109-110].



4.17 att. A - Stoksa, antistoksa un Releja izkliedes joslas, B – gaismas fotona enerģijas izmaiņa Releja un Ramana izklierdē [109].

Joslu nosaukums cēlies no Stoksa likuma, kas nosaka, ka fluorescentās gaismas frekvence vienmēr ir mazāka par to ierosinošās gaismas frekvenci. Izplatītākie Ramana spektroskopijas pielietojumi ir:

- 1) var noteikt kristalogrāfisko orientāciju kristālu augšanas laikā, analizējot maksimumu intensitāšu attiecību;
- 2) plāno kārtiņu raksturošana, analizējot struktūru un virsmas īpašības;
- 3) oglekļa struktūru pētījumos, analizējot plaša spektra oglekļa materiālus ( grafītu, dimantu, grafēnu, oglekļa nanocaurulītes, fullerēnus u.c.) [111].

#### 4.3.4 Cikliskā voltamperometrija

Cikliskā voltamperometrija (CV) ir viena no daudzpusīgākajām elektroķīmiskās analīzes tehnikām. Elektrodam tiek pielikts lineāri mainīgs spriegums un mērīta starp elektrodiem plūstošā strāva. Lai aprakstītu metodes principus svarīgi saprast oksidēšanās – reducēšanās reakcijas. Sekojošais vienādojums (skat. v-mu 4.6) apraksta apgriezenisku oksidēta atoma reducēšanos:



Cikliskajā voltamperometrijā mainīgo potenciālu ( $E_s$ ) apraksta vienādojums 4.7.

$$E = E_s - vt \quad (4.7)$$

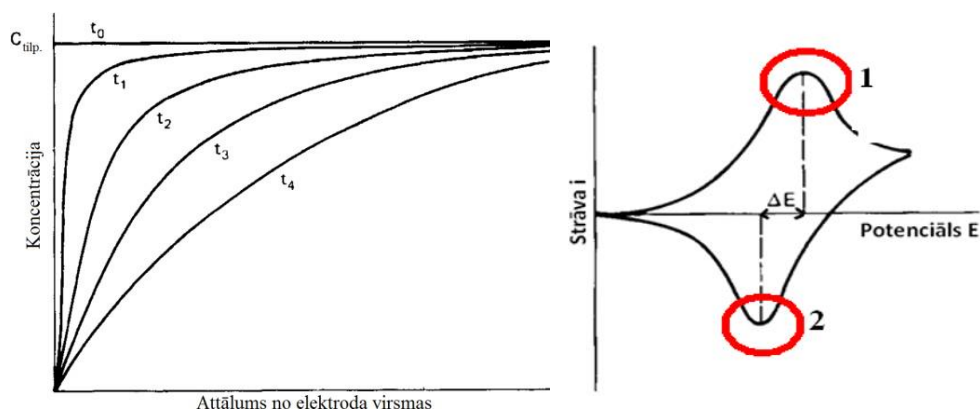
$E$  – sākuma potenciāls,  $t$  – laiks,  $v$  – potenciāla izmaiņas ātrums.

Apgriezenisko ciklu, kad potenciāls tiek nevis samazināts, bet palielināts, raksturo vienādojums 4.8.

$$E = E_s - v't, \text{ kur } v' = v \quad (4.8)$$

Elektrodam pieliktajam spriegumam tuvojoties elektroda apgriezeniskā procesa spriegumam, caur elektrodu plūstošās strāvas vērtība strauji pieaug. Nepārtraukti uz elektroda virsmas norisinoties

elektroķīmiskai reakcijai, Ox koncentrācija samazinās un atbilstoši samazinās arī strāvas pieauguma ātrums, ko raksturo koncentrācijas profili aktīvajām daļiņām elektroda tilpumā atkarībā no to attāluma līdz virsmai (skat. 4.18 att.) Palielinot spriegumu vēl vairāk, pamazām Ox koncentrācija elektroda tilpumā izlīdzinās. Mazo Ox koncentrāciju dēļ, samazinās difūzijas ātrums uz elektroda virsmas, tāpēc samazinās visas reducēšanās reakcijas ātrums un arī plūstošās strāvas stiprums [112].



4.18 att. Koncentrācijas profili aktīvajām daļiņām elektroda tilpumā atkarībā no to attāluma līdz virsmai,  $t_4 > t_0$  (pa kreisi) un cauri elektrodam plūstošās anodiskās strāvas maksimums (1) un katodiskās strāvas minimums (2) (pa labi).

Caur elektrodu plūstošā strāva atkarībā no pieliktā sprieguma tiek novērota kā labi izteikts maksimums un minimums (skat. 4.18 att.). Pēc maksimuma un minimuma līkņu formām var spriest par procesiem, kas norisinās uz elektroda. Virs x ass apzīmēts anodiskais strāvas maksimums un zem x ass attiecīgais katodiskais strāvas maksimums [1]. Tā kā mērījumus ietekmē arī starp elektrodu un elektrolītu esošais elektriskais dubultslānis, patieso elektroda potenciālu ietekmē gan dubultslāņa kapacitātes efekts, gan šķīduma omiskā pretestība, tāpēc vienādojums (4.7) pārrakstāms kā:

$$E = E_i - vt + r(i_f + i_c) \quad (4.9.)$$

$r$  – elektroķīmiskās šūnas pretestība,  $i_f$  – faradeiskā strāva (oksidēšanās – reducēšanās reakciju rezultātā plūstošā strāva),  $i_c$  – kapacitatīvā strāva (dubultslāņa kapacitātes rezultātā plūstošā strāva).

Pie maziem potenciāla izmaiņas ātrumiem, parasti zem 1 mV/s, kapacitātes efekti ir mazi un vairumā gadījumu var tikt ignorēti. Cikliskās voltamperometrijas metode sniedz gan kvalitatīvu, gan kvantitatīvu informāciju par elektrodā notiekošajiem procesiem. No cikliskās voltamperometrijas tiek iegūti dati par oksidēšanās – reducēšanās potenciāliem, reakcijas ātrumu un apgriezeniskumu. Ja elektronu pārnese no pētāmā elektroda virsmas ir ātra, iegūstamo maksimālo strāvu ierobežos aktīvo jonu difūzija līdz elektroda virsmai. Aplūkojot anodiskās strāvas maksimumu (skat 4.18 att.), redzams, ka sākotnēji, palielinoties virsspriegumam, strāvas stiprums pieaug, tomēr kādā brīdī tas sasniedz maksimumu. Šajā momentā maksimālo iegūstamo strāvu sāk ierobežot difūzija – daļiņas no cietā injekcijas elektroda tilpuma nespēj difundēt līdz virsmai pietiekošā ātrumā, lai nodrošinātu tālāku strāvas pieaugumu [3]. Voltampēru raksturlīknē strāvas maksimums ir proporcionāls sprieguma

izvērse ātruma kvadrātsaknei. Ja cikliskās voltamperometrijas līknes uzņemtas pie vairākiem izvērse ātrumiem, daļiņu ķīmiskās difūzijas koeficients var tikt noteikts, izmantojot Randlesa – Sevčika vienādojumu (skat. v-mu 4.10):

$$I_{max} = \frac{0,447F^{3/2}Sn^{3/2}D^{1/2}C_0v^{1/2}}{R^{1/2}T^{1/2}} \quad (4.10)$$

F – Faradeja konstante, n – elektronu skaits, kas pārņests pētītajā oksidēšanās – reducēšanās reakcijā, S - elektroda laukums, D – difūzijas koeficients, C<sub>0</sub> – aktīvo daļiņu koncentrācija, v – sprieguma izvērse ātrums, T – temperatūra, R – universālā gāzu konstante [112-113].

### 4.3.5 Hronopotenciometrija

Izmantojot hronopotenciometriju, tiek mērīta elektrodu elektriskā potenciāla izmaiņa, cauri šūnai plūstot konstantai strāvai. Ja ķēdē plūst konstanta strāva I, lādiņš Q, kas pārvietots no viena elektroda uz otru, vienāds ar ķēdē plūstošās strāvas stipruma I un laika t reizinājumu (skat v-mu 4.11.).

$$Q = I \cdot t \quad (4.11)$$

Elektrolītā notiek jonu pārvietošanās, bet ārējā ķēdē plūst elektroni, var teikt, ka tiek pētīta elektroda materiāla potenciāla atkarība no jonu koncentrācijas. Bateriju pētījumos elektrisko lādiņu pieņemts uzdot nevis kulonos, bet miliampērstundās. Elektroda materiāla lādiņietilpība ir noteikts lādiņa daudzums, ko tas var atdot vai uzņemt, kuru aprēķina izmantojot sakarību 4.12.

$$C_{grav} = \frac{t \cdot I}{m} \quad (4.12)$$

kur m – aktīvā elektroda materiāla masa, I – konstantās ārējā ķēdē plūstošās strāvas stiprums. Uzlādes un izlādes strāvas stiprumu pieņemts uzdot C vienībās, kur 1 C – strāva, ar kādu materiāls ar teorētiski iespējamo maksimālo lādiņietilpību būtu uzlādējams vienā stundā. Piemēram, ja materiāla teorētiskā lādiņietilpība ir 1006 mAh/g, kā tas ir Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gadījumā, tad atbilstoši 1 C stipruma strāva I<sub>1C</sub> = 1006 mA/g. Līdzīgā veidā, piemēram, stundas laikā ar 2 C stipru strāvu elektroda materiālu varētu uzlādēt no pilnībā izlādēta stāvokļa vai izlādēt no pilnībā uzlādēta stāvokļa divas reizes, un šīs strāvas stiprums ir atbilstoši 503 mA/g. Mazāks uzlādes un izlādes ātrums C vienībās nozīmē mazāku strāvu. Bateriju testos papildus elektroda materiāla lādiņietilpībai tiek analizēta arī ciklējāmību, kas ir elektroda materiāla spēja saglabāt lādiņietilpību atkārtotos uzādes/izlādes ciklos konstantas strāvas režīmā [113-114].



### 4.3.6 Elektroķīmiskās impedances spektroskopija

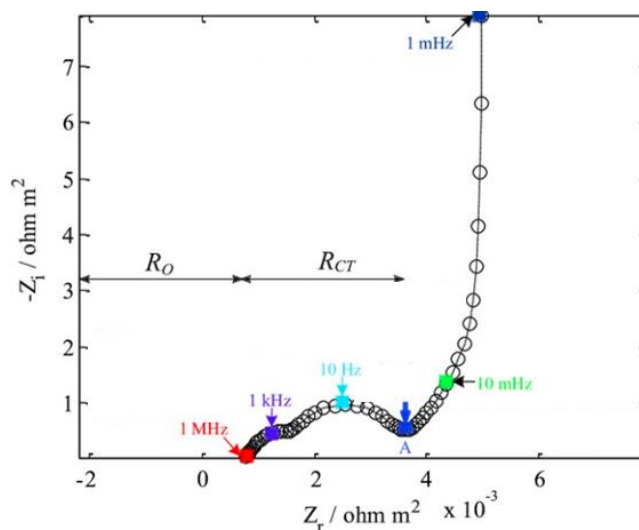
Izmantojot elektroķīmiskās impedances spektroskopiju (EIS), tiek mērīta pētāmā elektroda impedance, cauri baterijas šūnai plūstot mainīgas frekvences strāvai. Impedanci definē v-m 4.13.

$$Z = \frac{\tilde{U}}{\tilde{I}} \quad (4.13)$$

Mainīspriegums  $\tilde{U} = U_0 e^{j\omega t}$  un maiņstrāva  $\tilde{I} = I_0 e^{j\omega t}$  ( $\omega$  – leņķiskā frekvence,  $j$  – imaginārā vienība). Ieejas un izejas strāvas ir nobīdītas fāzē, tādējādi  $\tilde{I} = I_0 e^{j\omega t - j\phi}$ , no kurienes seko vienādojums 4.14.

$$Z = Z_0 e^{j\phi} = Z \cos \phi - j \sin \phi \quad (4.14)$$

Impedances mērījumi tiek attēloti ar Naikvista diagrammu, kur uz x ass atlikta impedances  $Z$  reālā daļa, bet uz y – imaginārā. Katrs spektra punkts pieder noteiktam frekvenču diapazonam, kuru dziļāka analīze var dot būtisku informāciju gan par lādiņa kinētiku, gan par pētāmā elektroda materiāla īpašībām (skat. att. 4.19.). Lai saistītu iegūtos rezultātus ar elektroda-elektrolīta mijiedarbības procesiem, tiek izveidota ekvivalentā shēma, kas apraksta mainīgos robežvirsmas lielumus. Ekvivalentās shēmās tiek izmantoti gan elektronikā sastopami elementi (pretestības, kondensatori un spoles), gan matemātiski modeļi [115].



4.19 att. Tipiska Naikvista līkne, iegūta ar EIS metodi.  $R_O$  – baterijas šūnas pretestība,  $R_{ct}$  – lādiņa pārnese pretestība [119].

Parasti ekvivalentās shēmas piemeklēšana tiek veikta ar datorprogrammu palīdzību, kuru veido, izmantojot tādas labi zināmas elementus kā, piemēram, rezistors un kondensators. Rezistora impedance nav atkarīga no frekvences un tam ir tikai reālā komponente, tāpēc rezistora radītā impedance  $Z = R$ . Rezistora pretestība parasti definē baterijas šūnas elektrolīta pretestību  $R_e$ . Kondensatoru veido, divas elekrovadošas plāksnes atdalot ar dielektriķi. Tā kapacitātes vērtība ir

atkarīga no plāksņu izmēra, attāluma starp tām un dielektriķa īpašībām. Kondensatora kapacitāti definē v-ms 4.15:

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r S}{d} \quad (4.15)$$

$\epsilon_0$  – elektriskā konstante,  $\epsilon_r$  – dielektriķa relatīvā dielektriskā caurlaidība,  $S$  – plāksnes virsmas laukums,  $d$  – attālums starp plāksnēm. Kondensatora impedanci apraksta v-ms 4.16:

$$Z = \frac{1}{j\omega C} \quad (4.16)$$

Kondensators ekvivalentās shēmas modelī definē elektriskā dubultslāņa kapacitāti.

Konstantās fāzes elements tiek lietots gadījumos, kad Naikvista diagramma ir nevis pusaplis ar centru uz x ass, kādu dotu parasts kondensators, bet daļa no apļa, kura centrs atrodas zem x ass. Šāda centra nobīde var tikt dažādi definēta, taču kopīgs ir fakts, ka kāds no sistēmas fizikālajiem lielumiem nav homogēns un tam pastāv sadalījums telpā. Matemātiski konstantās fāzes elementa impedanci apraksta v-ms 4.17.

$$Z = \frac{1}{Q_0(j\omega)^n} \quad (4.17)$$

$Q_0$  – admitances ( $1/Z$ ) vērtība pie leņķiskās frekvences  $\omega = 1$  rad/s.

Konstantā fāzes elementa fāžu nobīdes leņķis nav atkarīgs no frekvences un tam ir vērtība ( $90 \cdot n$ ), ja leņķis tiek mērīts grādos, tāpēc arī nosaukums - konstantās fāzes elements. Kad  $n = 1$ , konstantās fāzes elements atgādina kondensatoru, kad  $n = 0$  attiecīgi - rezistoru.

Difūzijas procesi elektroda materiālā rada pretestību, ko sauc par Varburga impedanci, kuru apraksta ekvivalentās shēmās lietotais Varburga elements. Varburga impedance ir atkarīga no potenciāla svārstību frekvences – pie augstākām frekvencēm tā ir maza, jo difundējošajām daļiņām jāpārvar neliels attālums. Pie mazām frekvencēm šis attālums palielinās, attiecīgi palielinās arī Varburga impedance. Vienādojums 4.18 apraksta bezgalīgu Varburga impedanci.

$$Z = \frac{\sigma(1-j)}{\sqrt{\omega}} \quad (4.18)$$

$\sigma$  – Varburga koeficients,  $\omega$  – leņķiskā frekvence. Naikvista diagrammā bezgalīgā Varburga impedance parādās kā diagonāla taisne ar virziena koeficientu 0.5. Varburga koeficientu definē v-ms 4.19.

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 S \sqrt{2}} \left( \frac{1}{C_0^* \sqrt{D_0}} + \frac{1}{C_R^* \sqrt{D_R}} \right) \quad (4.19)$$

$D_0$  – oksidējošās vielas difūzijas koeficients,  $D_R$  – reducējošās vielas difūzijas koeficients,  $S$  – elektroda virsmas laukums,  $n$  – elementārlādiņu skaits,  $C^*$  – tilpuma koncentrācija atbilstošajās

difundējošajās vielās ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ ). Varburga vienādojums ir spēkā, ja difundējošajam slānim ir bezgalīgs biezums. Ja biezums ir galīgs tad Varburga impedanci izsaka v- $\text{ms}$  4.20:

$$Z = \frac{\sigma(1-j)}{\sqrt{\omega}} \operatorname{tgh} \left( \delta \sqrt{\frac{j\omega}{D}} \right) \quad (4.20)$$

$\delta$  - Nernsta difūzijas slāņa biezums,  $D$  – difundējošās vielas difūzijas koeficienta vērtība.

Parasti elektrodā notiek vairāki procesi vienlaicīgi, tāpēc, veidojot ekvivalento shēmu, nepieciešams virknē vai paralēli saslēgt vairākus elementus [116-118].

#### 4.4. Kopsavilkums.

Nodaļā par izmantotajiem materiāliem tika apkopota informācija par to priekšrocībām un trūkumiem enerģijas uzglabāšanas ierīču pielietojumos un pamatots, kāpēc litija jonu baterijas elektroda materiāla pētījumos tika izvēlēti titāna dioksīds, dzelzs oksīds un reducēts grafēna oksīds. Detalizēti aplūkoti jautājumi par to apvienošanu nanokompozītā, lai sintezētu augstas veiktspējas elektroda materiālu. Tika apskatīts litija uzglabāšanas mehānisms un konstatēts, ka dzelzs oksīdā litijs uzglabājas konversijas reakcijā, savukārt titāna dioksīdā un reducētā grafēna oksīdā litija jonam, interkalējoties jeb ievietojoties materiāla kristālrežģī.

Kompozītmateriālu sintēze ir veids, kā panākt izmantoto materiālu sinerģiju, apvienojot konversijas tipa materiāla augsto lādiņietilpību, interkalācijas materiāla ciklēšanas noturību un elektronu vadītspēju. Šie faktori ir būtiski, sintezējot elektroda materiālu ar augstu lādiņietilpību, labu ciklētāmību un augstu ātrumspeju. Pētāmo elektroda materiālu sagatavošanas tehnoloģijas aprakstā uzsvērtas elektroforētiskās izgulsnēšanas metodes priekšrocības, izvēles kritēriji un precīzas suspensijas sagatavošanas nozīmīgums. Aplūktas maiņstrāvas un līdzstrāvas elektroforētiskās izgulsnēšanas priekšrocības un trūkumi.

Nodaļā par pētīšanas metodēm, kas izmantotas, analizējot izgulsnēto kārtiņu struktūru un morfoloģiju, uzsvērts katras metodes ieguldījums detalizētā materiāla raksturošanā, kas ļauj iegūt dziļāku izpratni par iegūto kārtiņu pielietojumiem litija jonu bateriju elektroda materiāla pētījumos. Tika secināts, ka skenējošā elektronu mikroskopija piemērota iegūto kārtiņu virsmas morfoloģijas un graudu izmēru raksturošanai, bet rentgendifrakcijas un Ramana spektroskopijas metodes - materiāla identificēšanā un grafēna oksīda reducēšanas pakāpes noteikšanai.

## 5. REZULTĀTI UN DISKUSIJA

### 5.1. Ar elektroforētiskās izgulsnēšanas metodi iegūti dzelzs oksīda, titāna dioksīda un reducētas grafēna oksīda elektrovadošas piedevas elektroda materiālu pētījumi

#### 5.1.1 Suspensiju sagatavošana

Uzsākot pētīt pārejas metālu oksīdu un elektrovadošas piedevas – reducēta grafēna oksīdu pielietojumu litija jonu baterijās, ir nepieciešams sagatavot šo materiālu darba elektrodus jeb pētāmās kārtiņas. Lai sagatavotu titāna oksīda  $\text{TiO}_2$ /grafēna oksīda (GO) suspensiju, tika izmantots 22.5 mg  $\text{TiO}_2$  nanodaļiņu pulveris (Sigma-Aldrich tīrība  $\geq 99.5\%$ , daļiņu izmērs līdz 21 nm), ko pievienoja 97.5 ml dejonizētam ūdenim (DI), kas iepriekš tika novietots uz magnētiskā maisītāja. Iegūtajai suspensijai tika pievienots 2.5 ml komerciālas GO ūdens suspensijas (*BGT Materials*, grafēna oksīda pārslu izmērs robežās no 1 – 20  $\mu\text{m}$ , suspensijas pH 7, GO koncentrācija 1 mg/ml). Līdzīgi tika sagatavota dzelzs oksīda/grafēna oksīda suspensija ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , *Sigma-Aldrich* tīrība  $\geq 99.5\%$ , daļiņu izmērs līdz 50 nm). Lai nodrošinātu vienmērīgu daļiņu dispersiju ūdenī, pagatavotās suspensijas vienu stundu tika izturētas ultraskaņas vannā (*Amsonic-Branson Ultrasonic cleaning tank, BC series*) un pēc tam maisītas uz magnētiskā maisītāja ( $t=30$  min,  $V=250$  apgr/min). Lai analizētu tīra grafēna oksīda fizikālos un elektroķīmiskos parametrus, elektroforētiskai uznešanai tika izmantota iepriekš minētā tīra grafēna oksīda ūdens suspensija. Sagatavoto suspensiju daļiņu koncentrācija 0.25 mg/ml. Izmantoto materiālu izvēles pamatojums bateriju elektroda materiālu pētījumiem apkopots tabulā 5.1.1.

5.1.1 tabula. Izmantoto materiālu izvēles pamatojums bateriju elektroda materiālu pētījumiem.

|                                    | Nanodaļiņu pulveris, <i>Sigma Aldrich</i> , $d < 50$ nm, megemīts, $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Nanodaļiņu pulveris, <i>Sigma Aldrich</i> , 90% anatāza, 10% rutila fāze, 21 nm TiO <sub>2</sub> | 1-20 $\mu$ m pārslas dejonizēta ūdens suspensijā, BGT materiāls, grafēna oksīds |
|------------------------------------|---|--|---|
| Junga modulis, GPa                 | 203-305   | 230-288  | 207 (0,7 nm monoslānis)   |
| Teorētiskā lādiņietilpība, mAh/g   | 1006  | 335  | 740-780   |
| Elektriskā vadītspēja, S/cm        | 10 <sup>-9</sup>  | 10 <sup>-7</sup>   | 6,7   |
| Litija uzglabāšanas reakcija       | Konversija  | Interkalācija  | Interkalācija   |
| Virsmas laukums, m <sup>2</sup> /g | 50-245  | 35-65  | 730-1200  |

Lai veiktu elektroforētisko izgulsnēšanu, ir nepieciešamas strāvu vadošas pamatnes, uz kurām no ūdens suspensijas tiks izgulsnētas iepriekš tur suspendētās nanodaļiņas. Šim mērķim tika izvēlētas apaļas, nērūsējošā tērauda pamatnes (marka AISI 316), kuru ģeometriskais laukums  $S = 0,63 \pm 0,01$  cm<sup>2</sup>, kas virsmas attīrīšanas un raupjuma iegūšanas nolūkā tika apstrādātas ar smilšpapīru (smilšpapīra graudainība P1500), piecas minūtes skalotas acetona (acetona tīrības pakāpe  $\geq 99,5\%$ ) un pēc tam dejonizētā ūdenī (elektriskā vadītspēja  $\sigma = 0,3$   $\mu$ Scm<sup>-1</sup>). Lai piešķirtu pārejas metālu oksīdu nanodaļiņām optimālo zeta potenciālu, suspensijai tika pievienots 0.1 ml 36 % HCl, kas nodrošina veiksmīgu nanodaļiņu izgulsnēšanos elektroforēzes laikā [120].

### 5.1.2 Suspensiju elektriskās vadītspējas un zeta potenciāla mērījumi

Lai analizētu iegūtās suspensijas, tika veikta zeta potenciāla, elektriskās vadītspējas un suspendēto nanodaļiņu hidrodinamiskā diametra noteikšana. Elektriskās vadītspējas noteikšanai tika izmantota mēriekārta (*Metrohm, Conductometer*, elektriskās vadītspējas noteikšanas diapazons 0.1  $\mu$ S - 500 mS, precizitāte  $\pm 1$  %, diapazons 1 mS - 500 mS). Zeta potenciāla, difūzijas koeficienta, elektroforētiskā kustīguma un hidrodinamiskā diametra noteikšanai tika izmantota mēriekārta (*Particle size analyzer, Litesizer<sup>TM</sup> 500, Anton Paar*, hidrodinamiskā diametra noteikšanas diapazons 0.3 nm – 10  $\mu$ m,

precizitāte  $\pm 2\%$ , zeta potenciāla noteikšanas diapazons robežās no - 600 līdz + 600 mV). Iegūtie rezultāti apkopoti tabulā 5.1.2.

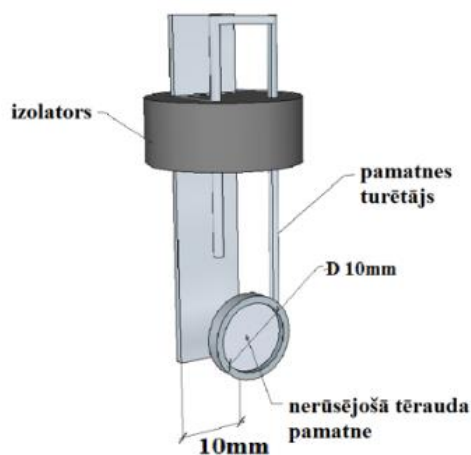
5.1.2 tabula. Suspensijas raksturojošo lielumu mērījumu rezultāti.

| Suspensijas veids                     | Hidro-dinamiskais diametrs, nm | Daļiņu difūzijas koeficients, $\mu\text{m}^2\text{s}^{-1}$ | Vadītspēja, $\text{mScm}^{-1}$ | Zeta potenciāls, mV | Elektroforētiskais kustīgums, $\mu\text{m}\cdot\text{cm}/\text{Vs}$ | Standart novirze*, mV |
|---------------------------------------|--------------------------------|--|--------------------------------|---------------------|---|-----------------------|
| <b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO</b> | 571                            | 0.85   | 0.42                           | +33                 | 2.6   | 0.72                  |
| <b>TiO<sub>2</sub>/GO</b>             | 154                            | 3.18   | 0.87                           | +39                 | 3.1   | 0.98                  |
| <b>GO</b>                             | 2294                           | 0.21   | 0.85                           | -5.2                | -0.41   | 0.28                  |

Lai varētu veikt mērījumus, suspensijas tika atšķaidītas ar destilētu ūdeni līdz ražotāja instrukcijā minētajai nepieciešamajai koncentrācijai. Lai panāktu suspendēto daļiņu vienmērīgu sadalījumu, pirms mērījumu veikšanas suspensijas tika izturētas 600 s ultraskaņas vannā. Mērījumi tika veikti darba kamerā uzturot konstantu temperatūru  $25 \pm 1$  °C. Lai izvairītos no gadījuma kļūdas un iegūtu nosakāmo parametru vidējās vērtības, mērījumi tika atkārtoti trīs reizes. Izvērtējot nomērītos iegūtos daļiņu hidrodinamiskos diametrus, rezultāti tika salīdzināti ar skenējošās elektronu mikroskopijas laikā iegūtajiem datiem. Apkopojot rezultātus, tika secināts, ka ar suspensiju analizatoru iegūtais daļiņu diametrs ir nedaudz lielāks par mikroskopijā noteikto graudu izmēru. Iepriekš minētais secinājums varētu būt saistīts ar materiāla daļiņu augsto agregācijas tendenci ūdens vidē. Skenējošā mikroskopija nodrošina pārskatu par parauga virsmas morfoloģiju un graudu izmēru sausā vidē, savukārt hidrodinamiskā diametra noteikšana notiek ūdens suspensijā, kas izskaidro graudu izmēru atšķirības. Tika secināts, ka visiem pētāmajiem materiāliem piemīt augsta agregācijas tendence ūdens vidē, kas izteiktāka ir dzelzs un grafēna oksīda suspensijai, kuras vidējais daļiņu hidrodinamiskais diametrs tika noteikts 571 nm. Grafēna oksīda augstā hidrodinamiskā diametra vērtība (2294 nm) ir skaidrojama ar tā ražotāja noteikto pārslu izmēru, kas ir robežās no 1-20  $\mu\text{m}$ . Veicot iegūto rezultātu analīzi konstatēts, ka no pētāmajām suspensijām titāna dioksīda/grafēna oksīda daļiņām ir augstākais difūzijas koeficients, gan elektroforētiskais kustīgums, kas varētu būt saistīts ar mazo titāna nanodaļiņas izmēru (līdz 21nm). Zeta potenciāla mērījumos abiem pārejas metālu oksīdiem tika konstatēta vērtība virs +30 mV, kas ir salīdzināms ar literatūrā minēto [121-122] un suspensijas uzrādīja zemu elektrisko vadītspēju ( $\approx 0.9 \text{ mScm}^{-1}$ ). Tā kā elektroforētiskais daļiņu kustīgums ir proporcionāls Zeta potenciālam, iegūtā vērtība ļauj secināt, ka ir panākti nepieciešamie nosacījumi sekmīgas elektroforētiskās izgulsnēšanas veikšanai.

### 5.1.3 Elektroforētiskā izgulsnēšana

Lai veiktu elektroforētisku materiāla izgulsnēšanu (EPD), divas uz speciāliem turētājiem nostiprinātas pamatnes tika ievietotas iepriekš sagatavotajā ūdens un nanodaļiņu suspensijā ar attālumu starp tām 10 mm (skat. 5.1.1 att.). Elektroforētiskā izgulsnēšana veikta istabas temperatūrā ( $T=293\text{K}$ ), gavanostatiskā (konstantas strāvas) režīmā, izmantojot līdzstrāvas barošanas bloku (*Agilent Technologies N5772A*); nomērītais suspensijas  $\text{pH} = 4$  (mērīts ar *pH-meter, Metrohm*), izgulsnēšanas laiks  $t = 300$  s, elektriskās strāvas stiprums  $I = 31$  mA. Ārējais elektrodiem pieliktais elektriskais lauks eksperimenta gaitā lineāri pieauga no  $6 \text{ Vcm}^{-1}$  līdz  $13 \text{ Vcm}^{-1}$  (skat. 10.6 att. pielikumā). Izgulsnēšanas procesā pozitīvi lādētās  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  daļiņas un GO pārslas, ārējā elektriskā lauka ietekmē, migrē negatīvā elektroda virzienā un pakāpeniski izgulsnējas uz tā.



5.1.1 att. Elektroforēzes veikšanai konstruētā divu elektrodu sistēma.

Lai no grafēna oksīda iegūtu elektrovadošu piedevu – reducētu grafēna oksīdu, kā arī kristalizētu izgulsnētās kārtiņas, tika veikta paraugu karsēšana Ar/H plūsmā. Argona un ūdeņraža gāzu tilpuma attiecība balonā 95/5, reducēšanas laiks 2 h, kuras laikā tika uzturēta konstanta temperatūra  $550^\circ\text{C}$ . Karsēšana tika veikta programmējamā cauruļveida mufelkrāsni *SNOL 0.2/1250*, karsēšanas solis  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ . (skat 5.1.2 att. apakšā). Reducējamās kārtiņas vienu stundu tika karsētas līdz  $550^\circ\text{C}$ , tad 2 h izturētas Ar/H plūsmā un pēc tam dzesētas līdz istabas temperatūrai, iegūstot reducētas pētāmā materiāla kārtiņas uz tērauda pamatnēm (skat. 5.1.2 att. augšā).



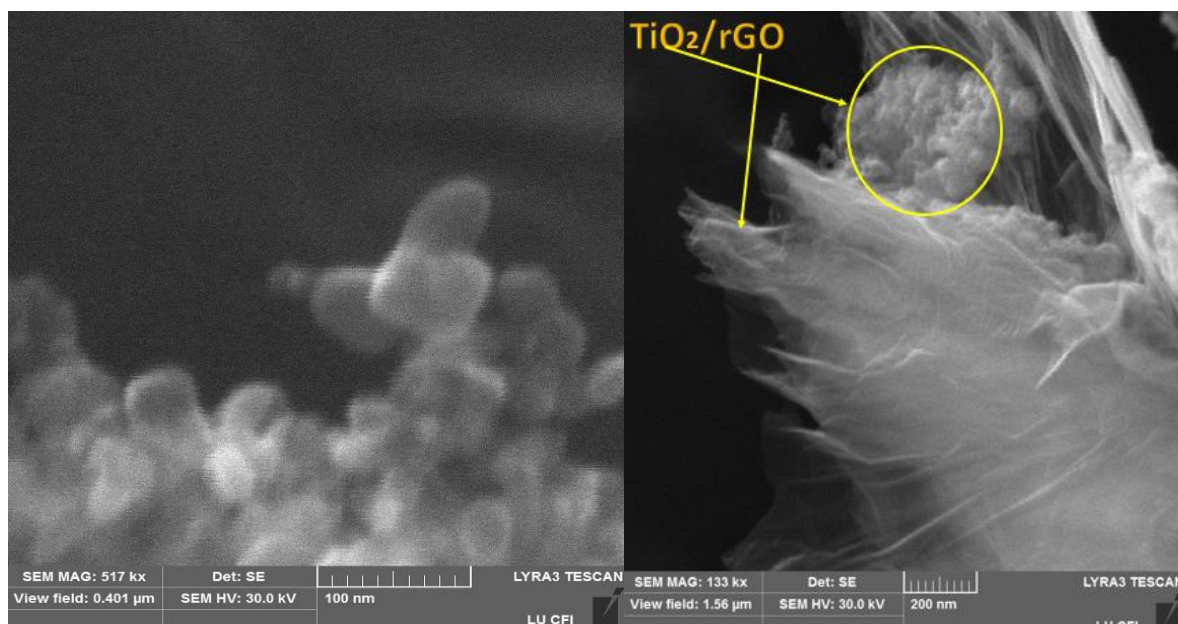
5.1.2 att. Augšā no kreisās - G, T un F attiecīgi reducēta grafēna oksīda,  $\text{TiO}_2/\text{rGO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$  paraugi uz tērauda pamatnēm un programmējamā cauruļveida mufeļkrāsns SNOL 0.2/1250 (apakšā).

Lai novērtētu iegūtās materiāla kārtiņas, tika veikta to biezumu un masas noteikšana. Biezums tika noteikts izmantojot profilometru (*Veeco Dektak stylus profilometer 150*, ar adatas diametru 12.5  $\mu\text{m}$ ). Kārtiņas masa tika noteikta kā masu starpība starp tērauda pamatni pirms un pēc EPD procesa. Masas noteikšanai tika izmantoti analītiskie svāri *Mettler Toledo XS105*, maksimālais masas robeža 41 g, precizitāte  $\pm 0,01$  mg. Iegūto kārtiņu masas tika novērtētas diapazonā no 0.35 - 0.65  $\pm 0.01$  mg, bet biezumi robežās no 2.2 - 4.8  $\pm 0.1$   $\mu\text{m}$ . Apkopojot iepriekš minēto, tika secināts, ka ar elektroforētiskās izgulsnēšanas metodi no diviem pārejas metālu oksīdiem un elektrovadošas piedevas veiksmīgi ir iegūti pētāmie bateriju elektroda materiāli.

#### 5.1.4 Skenējošā elektronu mikroskopija

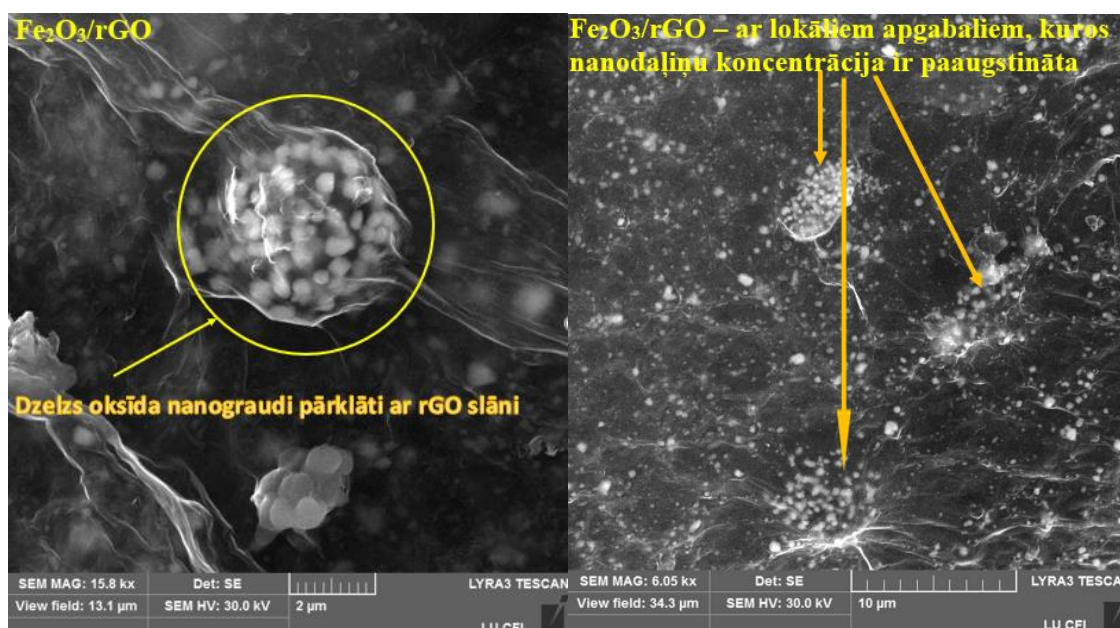
Lai iegūtu priekšstatu par pētāmā materiāla kārtiņu virsmas morfoloģiju, daļiņu izmēru un homogenitāti, tika veikta skenējošā elektronu mikroskopija, izmantojot mikroskopu (*SEM, Tescan Lyra 3*, elektronus paātrinošais spriegums 5 - 15 kV). Veicot  $\text{TiO}_2/\text{rGO}$  kārtiņas iegūto SEM attēlu vizuālo analīzi (skat 5.1.3 att.) tika secināts, ka reducēts grafēna oksīds ir redzams kā caurspīdīgas plēves [123], bet  $\text{TiO}_2$  nanodaļiņas un aglomerāti ievietojušies rGO slāņos vai arī piesaistījušās uz tā virsmas. Noteiktais  $\text{TiO}_2$  graudu izmērs ir robežās no 30 - 50 nm [124].





5.1.3 att. Titāna dioksīda un reducēta grafēna oksīdu SEM attēli.

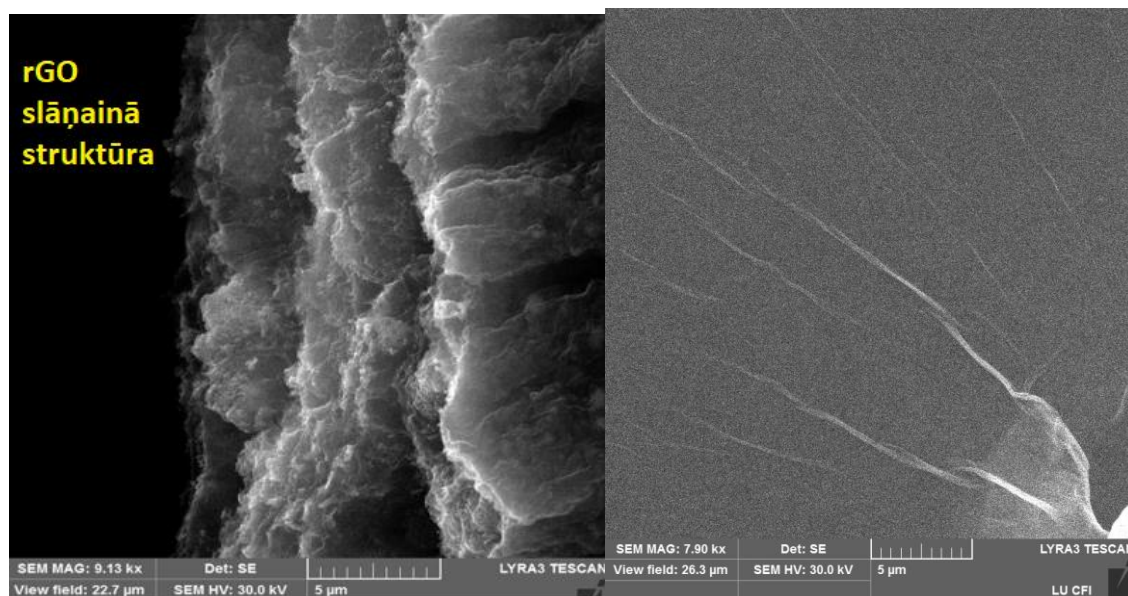
Aplūkojot attēlus, kas iegūti skenējot  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$  kārtiņas, tika novērots, ka elektronus vadošā piedeva ir redzama kā caurspīdīga plēve ar iekļautiem dzelzs oksīdu graudu aglomerātiem [14], kuru raksturīgie izmēri 5-6  $\mu\text{m}$ . Noteiktais dzelzs oksīda graudu izmērs ir robežās no 300-500 nm. Novērotie lokālie apgabali, kas ietver lielāku  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanodaļiņu koncentrāciju, salīdzinot ar apkārtējiem apgabaliem, liecina, ka elektroforēzes procesā izgulsnētā kārtiņa neuzklājas vienmērīgi, bet sāk augt no atsevišķiem apgabaliem (skat. 5.1.4 att.).



5.1.4 att. Dzelzs oksīda un reducēta grafēna oksīdu SEM attēli.

Ir vērts pieminēt, ka gan  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$ , gan  $\text{TiO}_2/\text{rGO}$  materiāla kārtiņās konstatēta materiāla graudu konglomerātu veidošanās. Aplūkojot iegūtos tīra reducēta grafēna oksīda attēlus, tika konstatēts, ka parādās grafēnam raksturīgā planārā morfoloģija. Var novērot, ka no tīra grafēna oksīda suspensijas

iegūtam elektrodam reducēšanas rezultātā rodas materiāla sablīvējumi, kas sastāv no pārslu krāvumiem - grafēna pārslas uznešanas procesā tiek sakrautas viena uz otras (skat 5.1.5 att.) [125].



5.1.5 att. Reducēta grafēna oksīda slāņainā struktūra (pa kreisi) un raksturīgā planārā morfoloģija (pa labi).

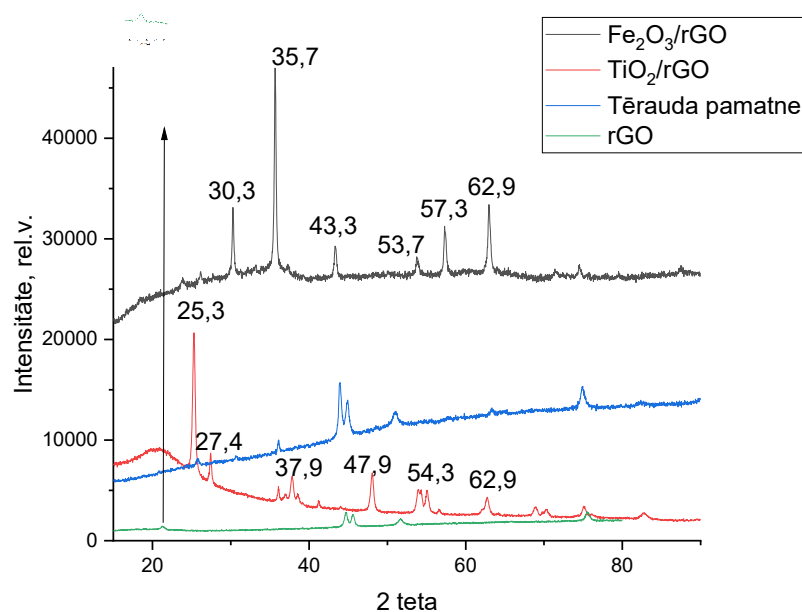
Apkopojot iegūtos rezultātus, secināts, ka  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  un  $\text{TiO}_2$  nanodaļiņas un aglomerāti elektroforētiskās izgulsnēšanas un reducēšanas procesā tiek apvienoti ar reducētu grafēna oksīda pārslām, iekļaujoties tā planārajā struktūrā. Tādējādi reducēta grafēna oksīda elektronus vadošā struktūra tiek efektīvi integrēta vāji vadošajās dzelzs oksīda un titāna dioksīdu matricās, izveidojot tajās elektrovadošu perkolāciju tīklu [126].

### 5.1.5 Rentgenstaru difrakcijas analīze

Rentgenstaru difrakcijas (XRD) mērījumiem tika izmantots difraktometrs *Rigaku MiniFlex 600*, ar Cu anodu, difrakcijas leņķa precizitāte  $\pm 0.02^\circ$ , izmantotais rentgenstaru viļņa garums  $\text{CuK}\alpha = 1.54 \text{ \AA}$ , darbības spriegums 45 kV, strāva 40 mA. Rentgenstruktūranalīze ir kristalogrāfijas metode, kurā ap atomiem esošie elektroni izkliedē (difragē) rentgenstarus, kā rezultātā iegūst rentgenstaru difrakcijas ainu kristālos. Pēc Brega likuma var noteikt kristālīta starpplākšņu attālumus, bet pēc Šerera vienādojuma aprēķināt tā izmērus [127]. Jāpiebilst, ka svarīgi nejaukt materiāla kristālitus ar graudiem. Graudu izmērus un morfoloģiju pētījuma rutīnā nosaka pēc SEM attēliem, bet kristālitu izmērus, analizējot difraktogrammas maksimumus, un pielietojot Šerera vienādojumu (skat. v-mu 4.5).

Lai izvairītos no tērauda pamatnes ietekmes uz difrakcijas ainām, pirms mērījumu veikšanas kārtiņas tika noskrāpētas no pamatnēm un iegūtais pulveris saberzts piestā. Izmantojot rentgenstaru

difraktometrijas analīzi, tika noteikts paraugu kristāliskums un identificēti iegūto kārtiņu sastāvā ietilpstošie materiāli (skat. 5.1.6 att.).



5.1.6 att.  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$ ,  $\text{TiO}_2/\text{rGO}$ , reducēta grafēna oksīda un tērauda pamatnes difrakcijas ainas.

$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$  nanokompozīta kārtiņa uzrādīja dzelzs oksīdam raksturīgos maksimumus pie difrakcijas leņķa  $2\theta$  vērtībām  $30.3^\circ$ ,  $35.7^\circ$ ,  $43.3^\circ$ ,  $53.7^\circ$ ,  $57.3^\circ$   $62.9^\circ$ , kas saskan ar references karti (*JCPDS-ICDD, Joint Committee on Powder Diffraction Standards – International Centre of Diffraction Data, Nr. 00-026-1136*) un apliecina dzelzs oksīda magemīta fāzes ( $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) klātbūtni pētāmajā kārtiņā. Reducēta grafēna oksīda klātbūtne kārtiņā netika novērota. Tam par iemeslu var minēt šādus faktorus:

- 1) rGO nelielais daudzums (10 wt%) sagatavotajā suspensijā;
- 2) grafēna oksīda amorfizāciju karsēšanas procesā;
- 3) reducēta grafēna oksīda plāksnītes aplocījušās ap dzelzs oksīda graudiem vai izvietojušās starp tiem;
- 4) viena vai dažu slāņu rGO nelielo biezumu.

Tā rezultātā nomērītais rGO difrakcijas maksimums ir vai nu ar nelielu intensitāti, vai arī to ir grūti identificēt [128]. Pielietojot kristalogrāfisko datu apstrādes programmu (*HighScore Plus, Malvern Panalytical*), tika analizēti iegūtie dati un rezultāti apkopoti tabulā 5.1.3.

5.1.3 tabula. Rentgenstruktūranalīzes rezultāti  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$ .

| Difrakcijas leņķis, $2\theta$ , ° | Kristalītu starpplakņu attālums; d, nm | Kristalītu izmērs; D, nm | Maksimumu intensitāte, % | Kristalogrāfiskie indeksi, hkl |
|-----------------------------------|--|--------------------------|--------------------------|--------------------------------|
| 30.3                              | 0.28                                   | 9.3                      | 30                       | 220                            |
| 35.7                              | 0.24                                   | 20.2                     | 100                      | 311                            |
| 43.3                              | 0.21                                   | 25.6                     | 20                       | 400                            |
| 53.7                              | 0.18                                   | 28.6                     | 20                       | 422                            |
| 57.3                              | 0.16                                   | 10.9                     | 40                       | 511                            |
| 62.9                              | 0.15                                   | 22.6                     | 60                       | 440                            |

TiO<sub>2</sub>/rGO nanokompozīta kārtiņa uzrādīja titāna dioksīdam raksturīgos maksimumus pie difrakcijas leņķa 2θ vērtībām 25.3°, 27.4°, 37.9°, 47.9°, 54.3°, 62.9°, kas saskan ar references karti (JCPDS-ICDD, nr. 01 – 078 - 2486) un apliecina, ka nanokompozīta sastāvā pārsvarā ir anatāza fāzes titāna dioksīds. Nelielu rutila fāzes piejaukumu apliecina nomērītais maksimums pie difrakcijas leņķa vērtības 27.4°. No iepriekš minētā secināts, ka reducēšanas procesā titāna dioksīda fāze nav mainījies. TiO<sub>2</sub>/rGO nanokompozītā tika novērots plats, zemas intensitātes reducēta grafēna oksīda maksimums (skat. 5.1.6 att. difrakcijas aina sarkanā krāsā), aptuvenā difrakcijas leņķa intervālā no 18-25°. Analogiski Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rGO arī TiO<sub>2</sub>/rGO dati tika analizēti un apkopoti tabulā 5.1.4.

5.1.4 tabula. Rentgenstruktūranalīzes rezultāti TiO<sub>2</sub>/rGO.

| Difrakcijas leņķis, 2θ, ° | Kristalītu starpplakņu attālums; d, nm | Kristalītu izmērs; D, nm | Maksimumu intensitāte, % | Kristalogrāfiskie indeksi, hkl |
|---------------------------|--|--------------------------|--------------------------|--------------------------------|
| 25.3                      | 0.35                                   | 30.5                     | 100                      | 101                            |
| 27.5                      | 0.32                                   | 55.1                     | 21                       | 110                            |
| 38.6                      | 0.23                                   | 56.6                     | 7                        | 112                            |
| 48.1                      | 0.19                                   | 30.3                     | 24                       | 200                            |
| 55.1                      | 0.17                                   | 36.9                     | 15                       | 211                            |
| 62.8                      | 0.15                                   | 47.6                     | 11                       | 213                            |

Ir vērts pieminēt, ka ar XRD iegūtajiem kristalītu izmēriem ir līdzība ar SEM analīzes rezultātiem, kas uzrāda titāna dioksīda graudu izmēru robežās no 30 – 50 nm (skat 5.1.3 att.).

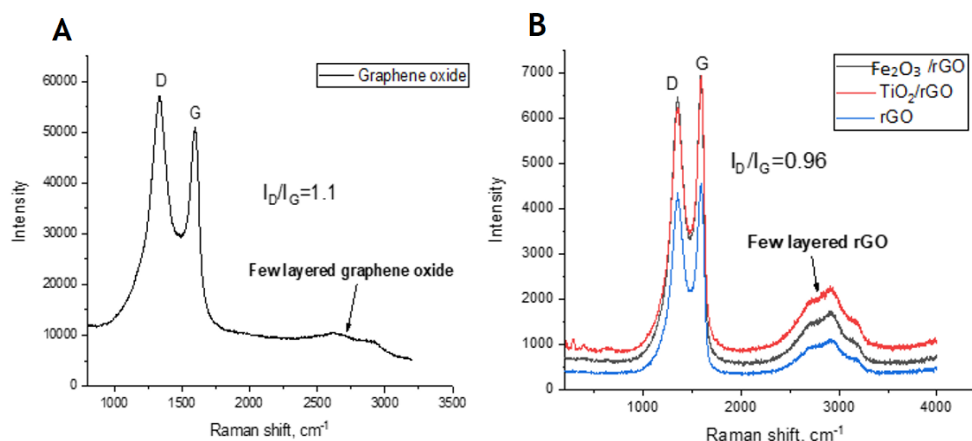
Reducēta grafēna oksīda kārtiņas difrakcijas aina, uzrādīja neizteiktu maksimumu difrakcijas leņķa diapazonā aptuveni no 20 - 22°, kas saskan ar citu autoru minēto (skat 5.1.6 att. difrakcijas aina zaļā krāsā) [128-129]. Analizējot iegūtos datus, tika aprēķināts vidējais kristalītu izmērs D (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rGO) = 19.5 nm (ražotāja definētais dzelzs oksīda nanodaļiņas izmērs ≤50 nm), bet D (TiO<sub>2</sub>/rGO) = 42.8 nm (ražotāja definētais titāna dioksīda nanodaļiņas izmērs ≤21 nm). No iegūtajiem rezultātiem tika secināts, ka titāna dioksīda kristalītu izmērs ir aptuveni divas reizes lielāks par dzelzs oksīda kristalīta izmēru, un līdz ar to TiO<sub>2</sub>/rGO nanokompozīts ir ar aptuveni divas reizes augstāku kristalizācijas pakāpi kā Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rGO nanokompozīta materiāls.

Jāpiebilst, ka daļiņas izmērs uzrāda viena diskrēta materiāla apgabala izmēru, kas var sastāvēt no viena vai vairākiem kristalītiem ar noteiktu orientāciju. Apkopojot rezultātus, tika secināts, ka pētāmajos materiālos piemaisījumi netika novēroti un difrakcijas ainas uzrādīja izmantoto pārejas metālu kristāliskajai struktūrai raksturīgos maksimumus.

### 5.1.6 Ramana spektroskopija

Lai pārlicinātos par grafēna oksīda veiksmīgu reducēšanos uz rGO, iegūtajām materiāla kārtiņām tika veikta Ramana spektroskopija (5.1.7 att.), izmantojot Ramana spektrometru *TriVista CRS Confocal TR777*, ražotājs “*GmbH*”, viļņa skaitļa diapazons 10 cm<sup>-1</sup> – 9000 cm<sup>-1</sup>, izšķirtspēja

0.1  $\text{cm}^{-1}$ , izmantotais lāzera viļņa garums 532 nm. Paraugos, kuros iespējama oglekļa klātbūtne, Ramana spektrā parādās D un G joslas, kuru intensitāšu attiecība raksturo oglekļa defektu un sakārtotās struktūras klātbūtni pētāmajā materiālā. Josla D attiecas uz pilnīgi simetrisku  $A_{1g}$  valences veidu, kas nav iespējama ideālu grafīta kristālu gadījumos un parādās defektu klātbūtnē. Nesakārtotas struktūras šajā kontekstā nozīmē tādus materiāla defektus kā vakances un graudu robežvirsmas. Šo joslu saista ar amorfa oglekļa struktūras klātbūtni materiālā. Josla G norāda uz  $E_{2g}$  simetriju, kas saistīta ar oglekļa atoma valentajām svārstībām aromātiskajā gredzenā un ķēdēs  $sp^2$  hibridizācijas plaknē un kuru saista ar sakārtotas oglekļa struktūras klātbūtni [130-131].



5.1.7 att. A - Nereducēta grafēna oksīda Ramana spektrs. B -  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$ ,  $\text{TiO}_2/\text{rGO}$  un reducēta grafēna oksīdu Ramana spektri.

Analizējot Ramana spektrus, tika novērota reducēta grafēna oksīda klātbūtne iegūtajos nanokompozītos un konstatēts, ka G joslas intensitāte pie viļņa skaitļa vērtības  $1600 \text{ cm}^{-1}$  ir nedaudz augstāka par D joslas intensitāti pie  $1350 \text{ cm}^{-1}$ , ko apliecina arī aprēķinātā  $I_D/I_G$  joslu intensitāšu attiecības vērtības samazināšanās. Grafēna oksīda D un G joslu intensitāšu attiecības aprēķinātā vērtība ir 1.1, savukārt pēc tā reducēšanas attiecīgi  $I_D/I_G = 0.96$ . No iepriekš minētā var secināt, ka reducēšanas procesā D un G joslu intensitāšu attiecība ir samazinājusies par 13 %, grafēna oksīda reducēšanas process noritējis veiksmīgi un notikusi daļēja oglekļa atomārās struktūras atjaunošanās. Plats maksimums viļņa skaitļa robežās no  $2500$  līdz  $3500 \text{ cm}^{-1}$  liecina par daudzslāņu grafēna (*FLG - Few Layered Graphene*) klātbūtni iegūtajās materiāla kārtiņās [132-134].

### 5.1.7 Aktīvās virsmas laukuma un porainības mērījumi

Virsmas laukums un vidējais poru izmērs ir materiālu raksturojoši lielumi, kas bateriju kontekstā ietekmē elektrodmateriāla un elektrolīta mijiedarbību, uzlabojot litija jonu kinētiku. Lai noskaidrotu un salīdzinātu minēto parametru vērtības, iegūtajām kārtiņām tika veikta BET (*Brunauer–Emmett–Teller*) analīze, izmantojot slāpekļa sorbcijas procesus uz cietās vielas daļiņām (*NOVA series, High*



speed surface area & Pore Size analyzer, LV Koksnes Ķīmijas Institūts). Iegūtie rezultāti apkopoti tabulā 5.1.5.

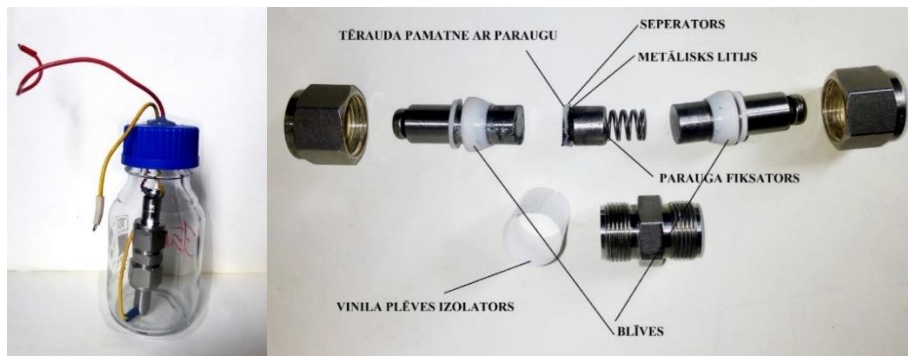
5.1.5 tabula. Iegūto kārtiņu aktīvās virsmas un porainības mērījumi.

|  | Virsmas laukums, $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ | Poru tilpums, $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ | Vidējais poru diametrs, nm |
|--|--|--|----------------------------|
| <b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rGO</b> | 33.1± 0.1                                  | 0.11± 0.005                              | 12.3± 0.1                  |
| <b>TiO<sub>2</sub>/rGO</b>             | 50.2± 0.1                                  | 0.16± 0.005                              | 12.4± 0.1                  |
| <b>rGO</b>                             | 41.7± 0.1                                  | 0.04± 0.005                              | 4.2± 0.1                   |

Lielāko virsmas laukumu  $50.2 \pm 0,1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  un poru tilpumu  $0.16 \pm 0,05 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  uzrādīja TiO<sub>2</sub>/rGO nanokompozīts, un abas nomērītās vērtības ir tuvas zinātniskajā literatūrā aprakstītajiem rezultātiem. Tika konstatēts, ka vidējais poru diametrs abām pārejas metālu oksīdu kārtiņām ir aptuveni 12 nm [135]. Jāpiebilst, ka Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rGO un TiO<sub>2</sub>/rGO nanokompozīti uzrādīja augstākas poru tilpuma un vidējā poru diametra vērtības, salīdzinot ar tīru reducēta grafēna oksīda kārtiņu. No veiktajiem mērījumiem secināts, ka apvienojot pārejas metālu oksīdu nanodaļiņas ar reducētu grafēna oksīdu, var iegūt porainas materiālu kārtiņas. Lielāks poru tilpums un poru diametrs nodrošina lielāku aktīvās virsmas laukumu, kas veicina elektrolīta mijiedarbību ar elektroda materiālu un rezultātā uzlabo baterijas veiktspēju [216].

### 5.1.8 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rGO, TiO<sub>2</sub>/rGO un rGO elektrodu materiālu elektroķīmiskās veiktspējas mērījumi

Elektrodu materiālu elektroķīmiskās veiktspējas mērījumi tika veikti saliekot bateriju pusšūnas (*half – cell*), kurās kā darba jeb pētāmais elektrods tika izmantotas iegūtās materiāla kārtiņas, bet pretelektrods – metālisks litijs (references elektrods). Visa sistēma atrodas elektrolītā, darba elektrodu un metālisku litiju atdala separators. Jāpiebilst, ka pilna šūna sastāv no bateriju šūnas, kurā kā elektrodi ir gan katodmateriāls, gan anodmateriāls. Bateriju pusšūnas veiktspējas mērījumi Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rGO, TiO<sub>2</sub>/rGO un rGO elektroda materiāliem tika veikti *Swagelok* tipa šūnā, materiāls – nerūsējošais tērauds 316, iekšējais diametrs – 12.7 mm (skat. 5.1.8 att.). Bateriju pusšūnas tika saliktas ar argonu pildītā cimdu kastē (“*Glove Box*”, *Unilab Pro Eco 4 gloves*, ražotājs “*MBraun*”, O<sub>2</sub> 0.5 ppm, H<sub>2</sub>O 0.5 ppm), izmantojot komerciālu elektrolītu LiPF<sub>6</sub> 1M šķīdums etilēnkarbonātā (EC) un dimetilkarbonātā (DMC), šķīdinātāju masas attiecība – 1:1 (*Sigma-Aldrich*, tīrība  $\geq 98.0\%$ ). Elektrolīta precīza tilpuma mērīšanai izmantota mikropipete *Proline Plus* (ražotājs “*Sartorius*”) (20-200  $\mu\text{L}$ ,  $\pm 0.02 \mu\text{L}$ ). Izmantotais separators – *Whatman* stikla mikrošķiedras filtrs GF/F (poru vidējais diametrs 0.7  $\mu\text{m}$ ) un atskaites elektrods – metālisks litijs (*Sigma Aldrich*, 0.75 mm x 19 mm). Lai nodrošinātu stabilas, homogēnas elektroda – elektrolīta robežvirsmas veidošanos, tika izmantota 5 wt% fluoretilēnkarbonāta (FEC) piedeva.

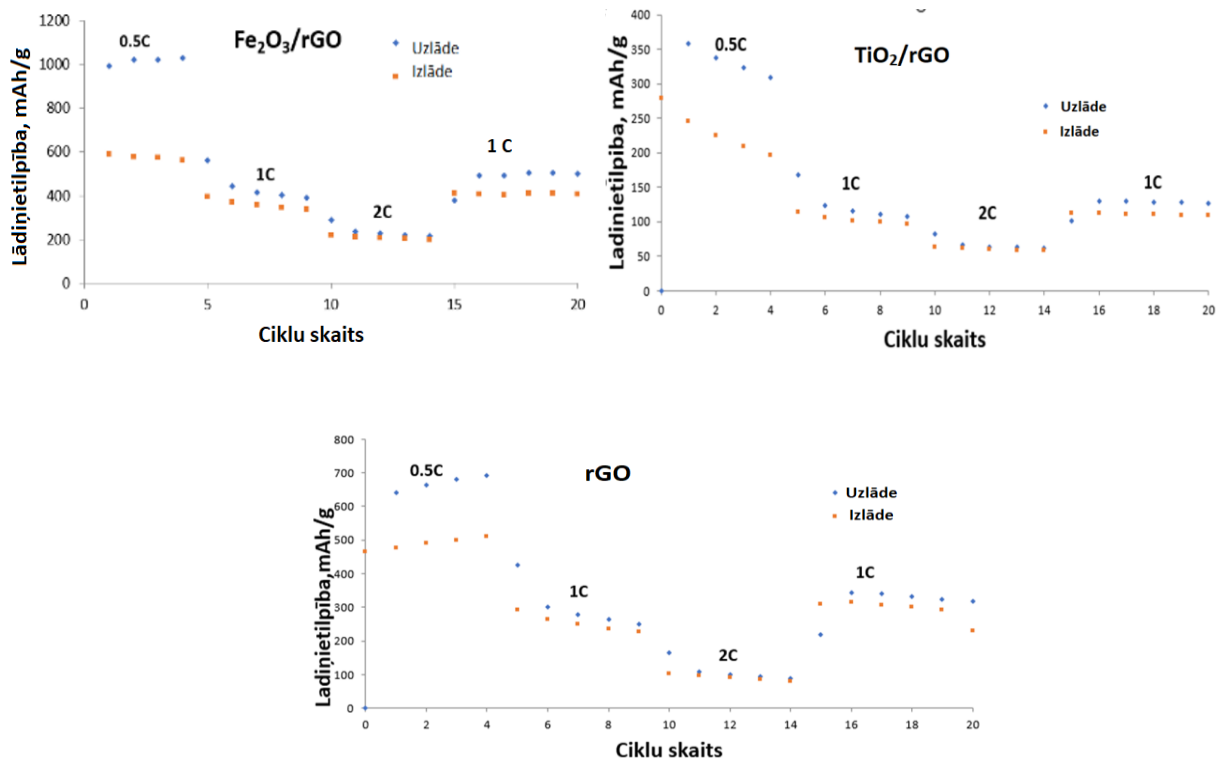


5.1.8 att. *Swagelok* tipa bateriju šūna saliktā (pa kreisi) un izjauktā (pa labi) veidā.

Bateriju mērījumi (ātrumspeja, ciklējāmība, cikliskā voltamperometrija - CV un elektroķīmiskā impedances spektroskopija - EIS) tika veikti, izmantojot potenciostatu - galvanostatu *BioLogic VMP3*. Impedances ekvivalento shēmu rezultāti iegūti un analizēti izmantojot *EC-Lab V11.41*, *Z-FIT-Bio-Logic* programmatūru, mērījumi veikti istabas temperatūrā ( $T = 298\text{K}$ ).

### 5.1.9 Ātrumspejas mērījumi

Lai noskaidrotu kā  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$ ,  $\text{TiO}_2/\text{rGO}$  un  $\text{rGO}$  elektroda materiāli saglabā lādiņietilpību pieaugot elektriskajai strāvai, tika veikti lādiņietilpības saglabāšanās mērījumi ar strāvas stipriem  $0.5\text{C}$ ,  $1\text{C}$  un  $2\text{C}$ . Pie katras strāvas vērtības tika veikti pieci uzlādes – izlādes cikli un iegūtie punkti attēloti grafiski (skat. 5.1.9 att.). Bateriju ātrumspejas (*Rate capability*) testos kā strāvas stipruma mērvienību pieņemts izmantot  $C$  vērtības jeb  $C$ -rate. Piemēram,  $1\text{C}$  nozīmē, ka izvēlētais strāvas stiprums ir tāds, lai materiālu ar teorētisko lādiņietilpību (dzelzs oksīda gadījumā  $1006\text{mAh/g}$ , no šejienes arī  $C$  vērtība  $1006\text{mA/g}$ ) šāda strāva varētu uzlādēt vai izlādēt stundas laikā. Atbilstoši, piemēram, strāvas stiprums  $2\text{C}$  nozīmētu  $2012\text{mA/g}$  stipru strāvu, kas materiālu spētu pilnībā izlādēt vai uzlādēt spētu 30 minūšu laikā. Tā kā elektrodu aktīvā masa šajā darbā noteikta zem viena miligrama, tad attiecīgi tiek veikts pārrēķins un iegūta  $C$  vērtība katram elektroda materiālam. Tā, piemēram,  $1\text{C}$  vērtība iegūtajiem elektroda materiāliem ir:  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO} = 0.62\text{mA}$ ,  $\text{TiO}_2/\text{rGO} = 0.17\text{mA}$  un  $\text{rGO} = 0.26\text{mA}$ .



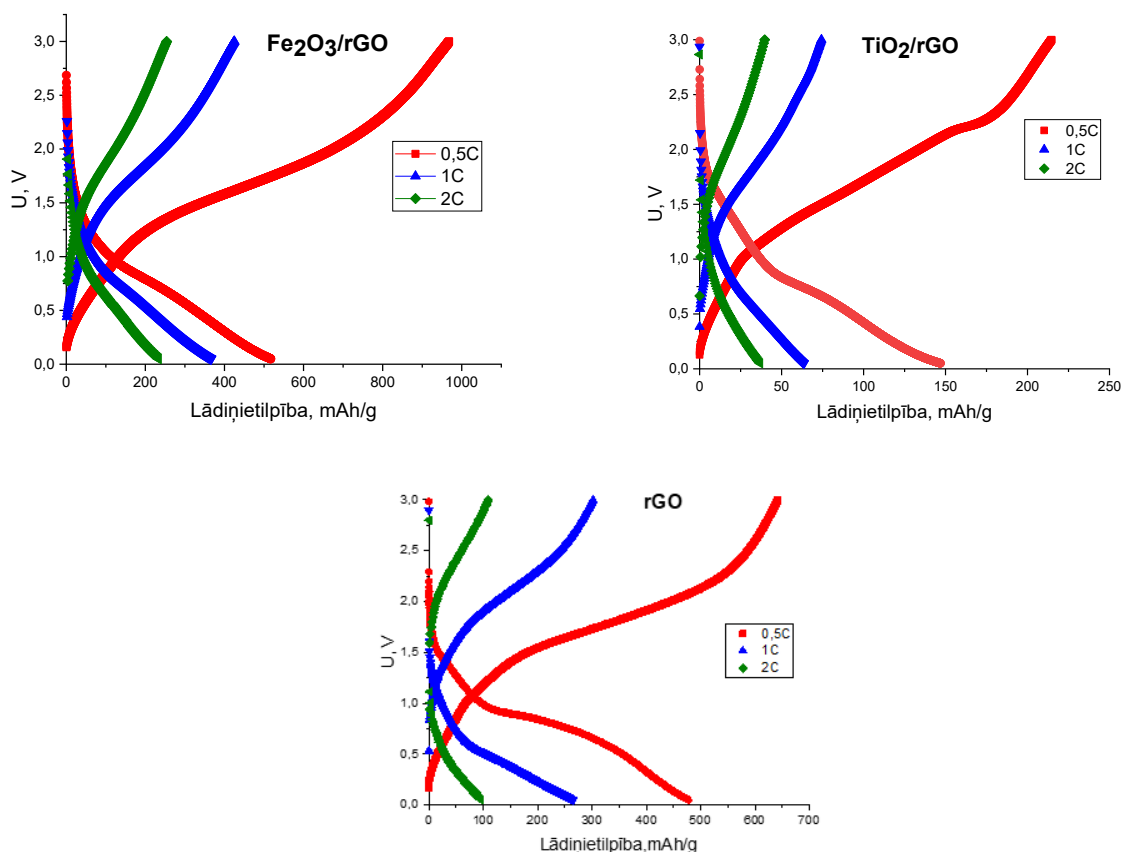
5.1.9 att. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rGO, TiO<sub>2</sub>/rGO un rGO elektrodu materiālu ātrumspejas mērījumi.

Izvērtējot Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rGO, TiO<sub>2</sub>/rGO un rGO elektrodu materiālu ātrumspejas mērījumus, tika novērtēta iegūto eksperimentālo lādīnietilpību procentuālā korelācija ar teorētiskajām lādīnietilpībām. Augstākā iegūtā Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rGO gravimetriskā izlādes lādīnietilpība pie 0.5 C ir 604 mAh/g jeb 60 % no teorētiskās lādīnietilpības 1006 mAh/g. Nanokompozīta TiO<sub>2</sub>/rGO augstākā iegūtā izlādes lādīnietilpība pie 0.5 C ir 280 mAh/g, kas ir 83 % no teorētiskās lādīnietilpības 335 mAh/g. Tīra reducēta grafēna oksīda elektrods pie 0.5 C strāvas uzrādīja izlādes lādīnietilpību 473 mAh/g, kas ir 64 % no teorētiskās lādīnietilpības 744 mAh/g. No ātrumspejas mērījumiem, tika secināts, ka TiO<sub>2</sub>/rGO nanokompozīts sasniedz lādīnietilpību, kas ir vistuvāk tā teorētiskajai, bet Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rGO un rGO uzrāda vien aptuveni 60 % no to teorētiskajām lādīnietilpībām.

Turpinot analizēt ātrumspejas grafikus tika konstatēts, ka, palielinoties bateriju pusšūnai pieliktajam strāvas stiprumam, visu pētāmo elektroda materiālu lādīnietilpība pakāpeniski samazinās. Tā piemēram, strāvas stipruma vērtībai pieaugot no 0.5C līdz 2C, pētāmo elektroda materiālu Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rGO, TiO<sub>2</sub>/rGO un rGO attiecīgās gravimetriskās lādīnietilpības samazinājās par 64 %, 73 % un 77 %. No iegūtajiem rezultātiem redzams, ka no visiem pētāmo elektrodu materiāliem, visaugstāko toleranci pret strāvas pieaugumu uzrāda Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rGO.

Lai identificētu iespējamās plāto pie noteiktām sprieguma vērtībām un raksturotu pētāmo elektrodu materiālu uzlādes – izlādes līknes, tika konstruēti galvanostatiskie profili (skat. 5.1.10 att.).





5.1.10 att. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rGO, TiO<sub>2</sub>/rGO un rGO elektrodu materiālu galvanostatiskās uzlādes – izlādes līknes.

Analizējot pētāmo elektrodu materiālu galvanostatiskās uzlādes – izlādes līknes, tika konstatēti neizteikti uzlādes izlādes plato, kuri raksturo pētāmo materiālu elektroķīmisko veiktspēju. Elektroda materiāls Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rGO pie strāvas stipruma 0.5 C uzrādīja izlādes plato pie 0.8 V, kas raksturīgs pakāpeniskam Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> un reducēšanas procesam no Fe<sup>3+</sup> uz Fe<sup>0</sup>. TiO<sub>2</sub>/rGO un rGO elektrodu materiāliem tika konstatēts neizteikts plato sprieguma diapazonā no 0.6 – 0.9 V, kas atbilst litija jona interkalācijai elektroda materiāla struktūrā [136 -137]. Pētāmo elektrodu gravimetriskās lādiņietilpības samazināšanās, pieaugot izlādes strāvas stiprumam apkopota tabulā 5.1.6.

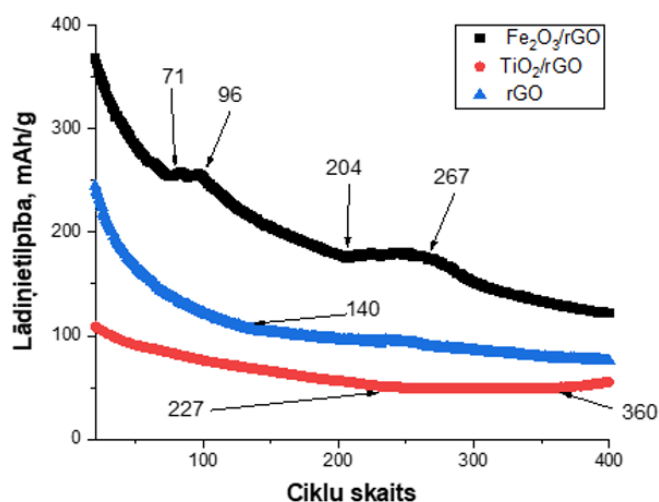
5.1.6 tabula. Elektrodu gravimetriskā lādiņietilpības pieaugot izlādes strāvai

|  | 0.5C, [mAhg <sup>-1</sup> ] | 1C, [mAhg <sup>-1</sup> ] | 2C, [mAhg <sup>-1</sup> ] |
|--|-----------------------------|---------------------------|---------------------------|
| <b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rGO</b> | 604                         | 412                       | 218                       |
| <b>TiO<sub>2</sub>/rGO</b>             | 280                         | 121                       | 78                        |
| <b>rGO</b>                             | 473                         | 305                       | 108                       |

Neskatoties uz augsto dzelzs oksīda teorētisko lādiņietilpību (1006 mAh/g), eksperimentāli sasniegtā vērtība ir vien 604 mAh/g, kas liek meklēt jaunas pieejas, kā paaugstināt dzelzs oksīda lādiņietilpību un stabilitāti.

### 5.1.10 Ciklējāmība

Hronopotenciometrija vai arī praksē bieži dēvēta par elektroda materiāla ciklējāmību, pēta sprieguma izmaiņas uz baterijas elektroda, kad tajā plūst konstanta elektriskā strāva. Lai novērtētu elektroda stabilitāti atkārtotu uzlādes - izlādes ciklu laikā, tika uzņemtas galvanostatiskās līknes un aprēķināta elektroda materiāla lādiņietilpība kā funkcija no ciklu skaita (5.1.11 att.). Sprieguma intervālā no 0.05-3 V tika veikti 400 uzlādes - izlādes cikli ar strāvas stiprumu 1C.



5.1.11 att. Lādiņietilpība kā funkcija no izlādes ciklu skaita.

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rGO elektroda materiāls uzrāda sākotnējo lādiņietilpību 378 mAh/g, kas pēc 71 cikliem samazinās, iegūstot vērtību 255 mAh/g. No 71-96 uzlādes – izlādes ciklam lādiņietilpība stabilizējas un sāk samazināties, pie 204 uzlādes – izlādes cikla iegūstot vērtību 174 mAh/g. Turpmākos 63 ciklus turpina stabilizēties, ciklēšanas noslēgumā uzrādot lādiņietilpību 122 mAh/g, kas ir 32 % no sākotnējās lādiņietilpības.

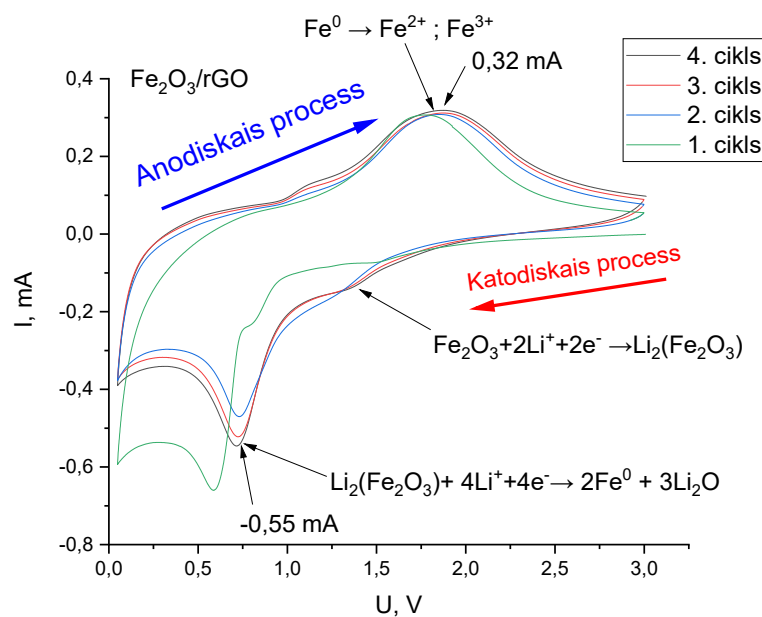
TiO<sub>2</sub>/rGO elektroda materiāla ciklēšanas mērījumi uzrādīja sākotnējo lādiņietilpību 112 mAh/g, kas pamazām samazinās pirmo 227 uzlādes - izlādes ciklu gaitā, sasniedzot vērtību 54 mAh/g. Ciklēšanas diapazonā no 250-360 cikliem lādiņietilpība stabilizējas un pat nedaudz pieaug pie 400 cikla iegūstot vērtību 67 mAh/g, kas ir 62 % no sākotnējās lādiņietilpības. Šāda elektroķīmiskā veiktspēja liecina par materiāla augstāku izturību ciklēšanas laikā, salīdzinot ar Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rGO un rGO elektroda materiāliem. Reducēta grafēna oksīda ciklējāmības mērījumi uzrāda sākotnējo lādiņietilpību 258 mAh/g, kam seko eksponenciāls lādiņietilpības zudums līdz 140 uzlādes - izlādes ciklam, pēc kura lādiņietilpības samazināšanās kļūst lēzenāka, iegūstot vērtību 71 mAh/g jeb 28 % no sākotnējās lādiņietilpības.

### 5.1.11 Cikliskā voltamperometrija

Cikliskā voltamperometrija (CV) ir viena no daudzpusīgākajām elektroķīmiskās analīzes metodēm. Elektrodam tiek pielikts lineāri mainīgs spriegums un mērīta starp elektrodiem plūstošā

strāva, kas dod informāciju par oksidēšanās – reducēšanās reakciju norisi plašā potenciālu diapazonā. Lai iegūtu informāciju par litija injekcijas - ekstrakcijas maksimumiem, elektroda materiāla elektroķīmisko aktivitāti un aprēķinātu litija difūzijas koeficientus, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rGO un TiO<sub>2</sub>/rGO elektroda materiāliem tika veikta voltamperometrija pie sprieguma izvērse ātrumiem 0.1, 0.2, 0.5, 1 mV/s. Uzsākot pētījumu, tika veikti tīras elektroforētiski izgulsnētas rGO kārtiņas elektroda materiāla mērījumi, kuru mērķis bija iegūt informāciju par rGO ieguldījumu Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rGO un TiO<sub>2</sub>/rGO elektrodu materiālu elektroķīmiskajā veiktspējā. Ņemot vērā rGO masas daļu (≈ 10 %) pētāmajos elektrodu materiālos, rGO materiāla ietekmi uz Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rGO un TiO<sub>2</sub>/rGO elektrodu veiktspēju var uzskatīt par minimālu. Tā kā darba mērķis ir veikt pārejas metālu oksīdu elektroda materiālu pētījumus, bet rGO šī darba kontekstā tiek izmantots kā elektronu vadoša piedeva pie vāji vadošām Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> un TiO<sub>2</sub> matricām, tad turpmākā pētījuma gaitā rGO elektroķīmiskā aktivitāte vairs netiek aplūkota.

Lai raksturotu Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rGO elektroda materiāla fāzu pārejas un oksidēšanās - reducēšanās procesus, tika salīdzināti pirmie četri CV cikli (5.1.12 att) un no grafikiem noteiktas maksimālās litija injekcijas - ekstrakcijas strāvas vērtības pie noteiktiem sprieguma izvērse ātrumiem. No rezultātiem tika aprēķināts anodiskais (uzlādes) un katodiskais (izlādes) litija difūzijas koeficients (D, cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>), kā arī iegūta informācija par litija jonu kinētiku pētāmajā elektrodā.



5.1.12 att. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rGO elektroda materiāla pirmie četri CV cikli. Sprieguma izvērse ātrums 1 mV/s, sprieguma diapazons 0.05 - 3V.

Cikliskās voltamperometrijas ceturtajā ciklā, kad pētāmais materiāls ir elektroķīmiski nostabilizējies, katodiskās reakcijas ciklā var identificēt divus maksimumus pie sprieguma vērtībām – 1.34 V (plats, neizteikts) un 0.72 V (izteikts maksimums), kas sakrīt ar literatūrā minēto [138-139]. Identificētie CV maksimumi apliecina pētāmā elektroda materiāla daudzpakāpju litizācijas procesu, kurā notiek pakāpeniska Fe<sup>3+</sup> reducēšanās uz Fe<sup>0</sup> un elektrolīta-elektroda robežvirsmas formēšanās.

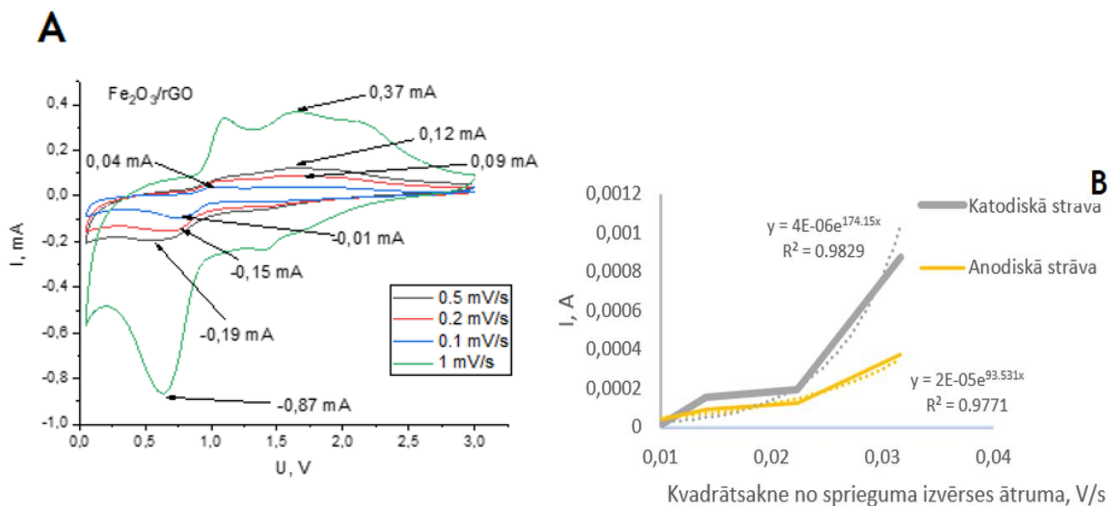
Pie 1.34 V notiek  $\text{Fe}^{3+}$  reducēšanās uz  $\text{Fe}^{2+}$  un attiecīgā reducēšanās reakcija ir:  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Li}_2(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ . Otrs litija injekcijas strāvas maksimums pie 0.72 V parādās, turpinoties  $\text{Li}_2(\text{Fe}_2\text{O}_3)$  reducēšanās procesam, kā rezultātā rodas  $\text{Fe}^0$  un  $\text{Li}_2\text{O}$ . Attiecīgā reducēšanās reakcija ir  $\text{Li}_2(\text{Fe}_2\text{O}_3) + 4\text{Li}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{Fe}^0 + 3\text{Li}_2\text{O}$ . Divi anodiskie maksimumi pie 1.11 V un 1.87 V apliecina pakāpenisku  $\text{Fe}^0$  oksidācijas procesu uz  $\text{Fe}^{2+}$  un  $\text{Fe}^{3+}$ .

Salīdzinot cikliskās voltamperometrijas līknes, tika novērots, ka pētāmā elektroda katodisko maksimumu formas ir līdzīgas, bet intensitātes atšķiras. Izņemot pirmo ciklu, kurā norisinās elektrodmateriāla stabilizēšanās un SEI veidošanās, katram nākamajam ciklam katodiskā maksimuma strāvas vērtība pieaug no 0.47 mA (2. ciklā) uz 0.54 mA (4. ciklā). Voltamperometrijas ciklu rezultātā rodas litija injekcijas strāvas starpība  $\Delta I = 0.07$  mA. Novērojumam ir zināma līdzība ar elektroķīmiskās impedances spektroskopijā iegūtajiem rezultātiem, kuros novērota lādiņa pārnese pretestības samazināšanās un pētāmā elektroda vadītspējas uzlabošanās, pieaugot uzlādes - izlādes ciklu skaitam. No iepriekš minētā tika secināts, ka cikliskās voltamperometrijas rezultāti uzrāda līdzīgu tendenci: pieaugot uzlādes – izlādes ciklu skaitam, palielinās cauri elektrodam plūstošā elektriskā strāva. Strāvas pieauguma cēloņi tuvāk aplūkoti elektroķīmiskās impedances spektroskopijas sadaļā. Novērots, ka 2., 3. un 4. cikls daļēji pārklājas, kas norāda uz nosacītu parauga ciklēšanas stabilitāti [140].

Lai noteiktu litija ķīmisko difūzijas koeficientu,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$  elektrodam tika uzņemtas CV līknes pie sprieguma izvēršes ātrumiem 0.1, 0.2, 0.5, 1  $\text{mVs}^{-1}$ . (5.1.13 att.). Voltamperometrijā noteiktās litija injekcijas strāvas maksimumu intensitātes mainās kā funkcija no sprieguma izvēršes ātruma. Tipiskā voltampēru raksturlīknē, strāvas maksimums ir proporcionāls sprieguma izvēršes ātruma kvadrātsaknei. Ja voltamperometrijas līknes uzņemtas pie vairākiem izvēršes ātrumiem, litija ķīmisko difūzijas koeficientu var noteikt, izmantojot sakarību (skat. v - mu 5.1.1), ko sauc par Randlesa – Sevcika vienādojumu [2-3]:

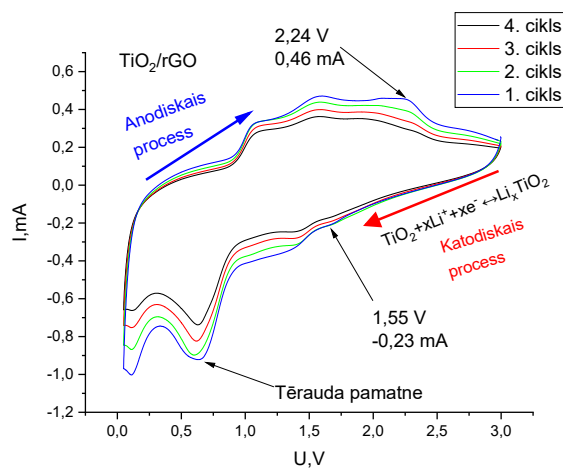
$$I_{max} = \frac{0,447F^{3/2}Sn^{3/2}D^{1/2}C_0v^{1/2}}{R^{1/2}T^{1/2}} \quad (5.1.1)$$

D - difūzijas koeficients,  $\text{cm}^2/\text{s}$ ;  $I_{max}$  – strāva maksimumos, A; R – universālā gāzu konstante,  $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; T – temperatūra, K; n – iesaistīto elektronu skaits; F – Faradeja konstante,  $\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; A – elektroda laukums,  $\text{cm}^2$ ;  $C_0$  – koncentrācija,  $\text{mol}/\text{cm}^3$ ; v – sprieguma izvēršes ātrums,  $\text{V}/\text{s}$ .



5.1.13 att.  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$  elektroda cikliskās voltamperometrijas līknes (A) pie sprieguma izvērse ātrumiem 0.1, 0.2, 0.5 un 1  $\text{mVs}^{-1}$  un litija injekcijas maksimumu strāva kā funkcija no sprieguma izvērse ātruma kvadrātsaknes (B).

Lielums  $I \cdot v^{-1/2}$  jeb maksimālās strāvas stipruma daļījums ar sprieguma izvērse ātruma kvadrātsakni noteikts no grafika (skat. 5.1.13 att. B). Izmantojot Randelsa – Sevčika vienādojumu tika aprēķināts efektīvais litija difūzijas koeficients (skat. 5.1.7 tab.). Aprēķinātās litija difūzijas koeficienta vērtības  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$  elektroda materiālam ir  $16 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$  (katodiskās strāvas maksimums) un  $3 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$  (anodiskās strāvas maksimums), kas saskan arī ar literatūrā minēto [19]. Turpinot pētījumus, tika veikti CV mērījumi  $\text{TiO}_2/\text{rGO}$  elektroda materiālam (skat. 5.1.14 att.).



5.1.14 att.  $\text{TiO}_2/\text{rGO}$  elektroda materiāla pirmie četri CV cikli. Sprieguma izvērse ātrums 1  $\text{mVs}^{-1}$ , sprieguma diapazons 0.05-3 V.

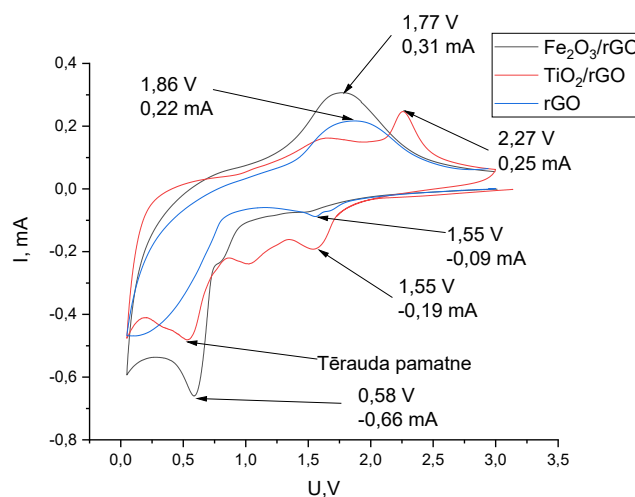
Katodiskā procesa ciklos var redzēt litija injekcijas maksimumus  $\text{TiO}_2$  materiāla struktūrā sprieguma intervālā 1.36 V - 1.40 V, kas atbilst titāna dioksīda reducēšanās reakcijai, kurā samazinās titāna oksidēšanās pakāpe no  $\text{Ti}^{4+}$  uz  $\text{Ti}^{3+}$ . Pretējs oksidēšanās process norisinās anodiskā procesa ciklos sprieguma intervālā no 1.93 - 2.27 V. Litija injekcijas - ekstrakcijas procesu titāna kristālrežģī apraksta reakcijas vienādojums:  $\text{TiO}_2 + x\text{Li}^+ + xe^- \leftrightarrow \text{Li}_x\text{TiO}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). Cikliskās voltamperometrijas

līknes pārklāj viena otru, kas liecina par labu oksidēšanās - reducēšanās reakcijas apgriezeniskumu [141-142]. Litija injekcijas strāvas vērtības vairākkārtēju CV ciklu laikā nedaudz samazinās, kas apliecina pētāmā elektroda polarizāciju un SEI slāņa augšanu [28]. Līdzīgi kā  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$  elektrodam tika aprēķināts  $\text{TiO}_2/\text{rGO}$  litija difūzijas koeficients un tā vērtība noteikta ar kārtu  $10^{-14}$  [143-144]. Aprēķinātie litija difūzijas koeficienti tika apkopoti tabulā 5.1.7.

5.1.7 tabula. Izmantojot Randelsa – Sevčika vienādojumu aprēķinātie litija difūzijas koeficienti.

| Elektrods                          | Anodiskās strāvas<br>$D \cdot 10^{-14}$ , [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ] | Katodiskās strāvas<br>$D \cdot 10^{-14}$ , [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ] |
|------------------------------------|--|---|
| $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$ | 3  | 16  |
| $\text{TiO}_2/\text{rGO}$          | 5  | 1   |

Lai salīdzinātu iegūto elektroda materiālu litija injekcijas - ekstrakcijas maksimumus, tika konstruēts grafiks (skat. 5.1.15 att.). Salīdzinot pētāmo elektrodu CV līknes, tika secināts, ka  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$  ir lielākā litija injekcijas strāvas vērtība (-0.66 mA), kas liecina par augstu litija uzglabāšanas spēju. To pierāda arī aprēķinātais difūzijas koeficients, kas ir būtiski lielāks par  $\text{TiO}_2/\text{rGO}$  elektroda difūzijas koeficientu.



5.1.15 att.  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$ ,  $\text{TiO}_2/\text{rGO}$  un rGO elektrodu materiālu cikliskās voltamogrammas. Sprieguma izvērse ātrums ir  $1 \text{ mVs}^{-1}$ . Sprieguma diapazons ir 0.05-3 V.

Salīdzinot pētāmo elektrodu cikliskās voltamperometrijas līknes ar uzlādes - izlādes profiliem, tika secināts, ka katodisko litija injekcijas maksimumu sprieguma vērtības ir salīdzināmas ar identificētajiem sprieguma stabilizēšanās plato reģioniem uzlādes - izlādes profilos (skat 5.1.10 att.).

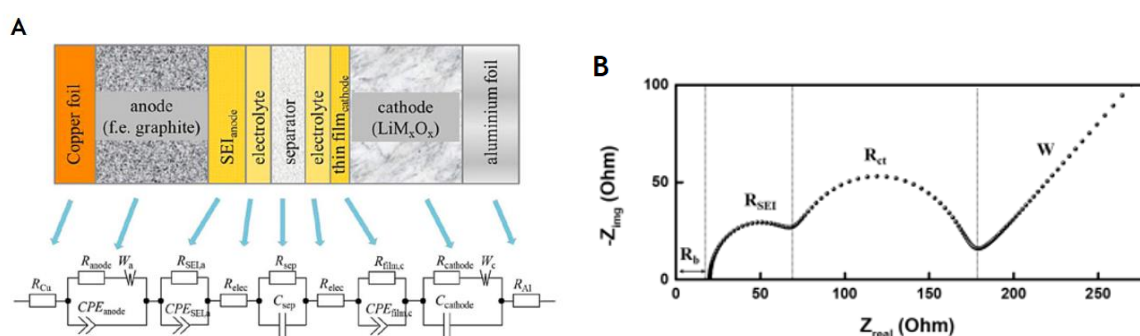
### 5.1.12 Elektroķīmiskā impedances spektroskopija

Salīdzinot ar citām bateriju veiktspēju raksturojošām metodēm, elektroķīmiskajai impedances spektroskopijai (EIS) ir vairākas priekšrocības litija jonu baterijas elektroda materiālu pētījumiem,

enerģijas uzglabāšanas un pielietošanas nolūkiem. Kā vienu no būtiskākajām priekšrocībām var pieminēt to, ka vienā mērījuma reizē var iegūt informāciju par:

- 1) bateriju pusšūnas omisko pretestību ( $R_b$ ), kas apvieno strāvas kolektora, separatora un elektrolīta pretestību, un var sniegt vērtīgus datus par par baterijas novecošanās procesiem (*SOH - State Of Health*),
- 2) elektrolīta - elektroda robežslāņa (*SEI, Solid – Electrolyte Interface*) pretestību un kapacitāti ( $R_{sei}$ ,  $CPE_{sei}$ ),
- 3) lādiņa (jonu un elektronu) pārnese pretestību cauri aktīvajam materiālam un elektroda kapacitāti ( $R_{ct}$ ,  $CPE_{el}$ ),
- 4) litija jonu difūzijas procesu pētāmajā elektrodā, ko apraksta Warburga impedance,  $W$  [146].

Tā kā elektroda virsmai parasti ir raksturīgs raupjums un nehomogenitāte, tad LJB komponentu kapacitātēm nepiemīt ideālam kondensatoram raksturīgās vērtības, tās aizvieto ar konstantās fāzes elementu (ekvivalentajā shēmā apzīmē ar  $Q$  vai  $CPE$ ), kas ļauj iegūt precīzākus modelēšanas datus. Pilna baterijas šūnas EIS spektra modelēšanai nepieciešamā ekvivalentā shēma un tipiska Naikvista diagramma attēlota 5.1.16 att.

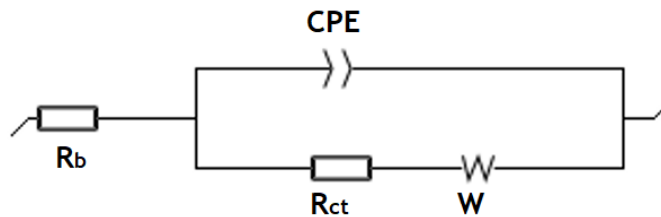


5.1.16 att. Pilnas baterijas ekvivalentā shēma elektroķīmisko procesu modelēšanai (A) un tipiska bateriju pusšūnas Naikvista diagramma (B) [145].

Tā kā mērījumos izmantotajā baterijas pusšūnā, pārējo komponentu kapacitatīvie, induktīvie un rezistīvie parametri nav limitējošie, tad ekvivalentās shēmas modelēšanā iegūtie dati attiecas tikai uz pētāmo elektrodu. Pretelektrodā un separatorā notiekošie procesi baterijas pusšūnas gadījumā netiek aplūkoti. Lādiņa pārnese pretestība  $R_{ct}$  mainās atkarībā no uzlādes - izlādes stāvokļa, un šādi pētījumi var dot nozīmīgu informāciju par pētāmā elektroda materiāla elektroķīmisko kinētiku [145-147].

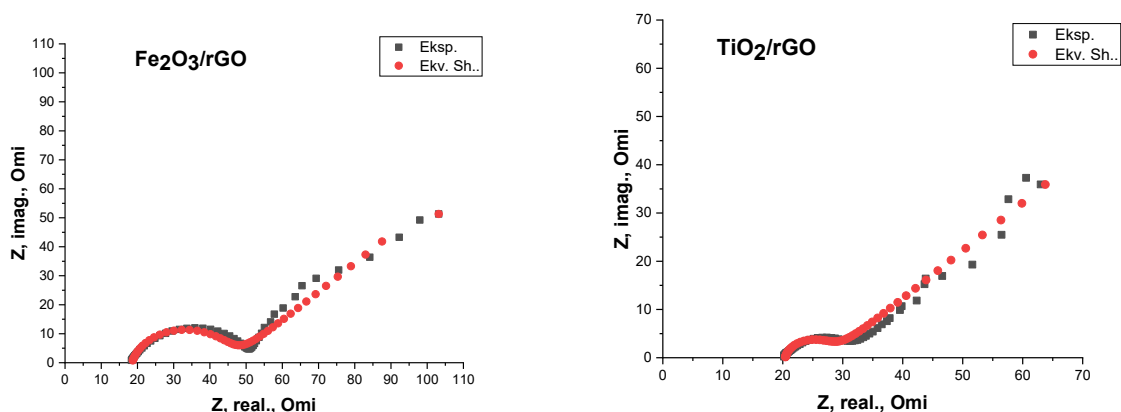
Lai novērtētu lādiņa pārnese pretestību ( $R_{ct}$ ) starp pētāmā elektroda un izmantotā elektrolīta robežvirsmu, kā arī iegūtu informāciju par litija jonu kinētiku pētāmajā materiālā un noteiktu litija ķīmisko difūzijas koeficientu,  $Fe_2O_3/rGO$  un  $TiO_2/rGO$  elektrodiem tika veikti EIS mērījumi. Katrs spektrs uzņemts pie atšķirīga šūnas sprieguma, vispirms to stabilizējot 6 h, līdz šūnā plūstošās strāvas vērtība būtiski nemainās. Pirms katra mērījuma tika veikti trīs galvanostatiski uzlādes - izlādes cikli ar strāvu 1C, ar mērķi nodrošināt elektrolīta un aktīvā materiāla mijiedarbību un stabila SEI slāņa

noformēšanos. Mērījumu veikšanai bateriju pusšūnai pielikts maiņspriegums, kura frekvence tiek mainīta virzienā no lielākas uz mazāku. Frekvenču diapazons: 0.01 Hz – 100 kHz, maiņspriegums  $U(\omega) = 10$  mV. Mērījumi tika veikti pie baterijas šūnas spriegumiem - 0.05, 0.2, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5 un 3 V. Iegūtās Naikvista līknes tika analizētas ar *EC-Lab V11.41*, *Z-FIT BioLogic* programmatūru izmantojot ekvivalentās shēmas datus (skat. 5.1.17 att.).



5.1.17 att. EIS iegūto rezultātu modelēšanai izmantotā ekvivalentā shēma.

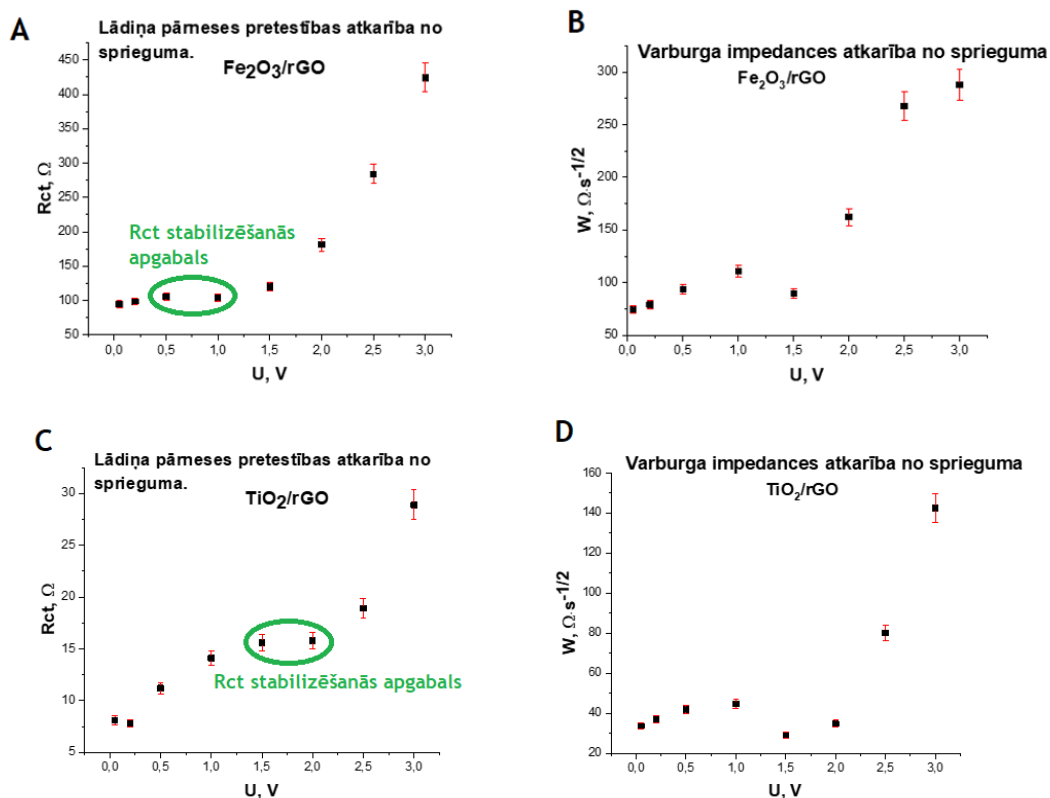
Ekvivalentā shēma sastāv no divām virknē saslēgtām pretestībām:  $R_b$  - īpatnējā omiskā pretestība un  $R_{ct}$  – lādiņa pārnese pretestība, kā arī  $W$  - Varburga elementa, un paralēli saslēgta konstanta fāzes elementa (CPE, neideāla kondensatora) [148]. Lai analizētu  $Fe_2O_3/rGO$  un  $TiO_2/rGO$  elektrodu materiāla eksperimentālo impedances spektru sakritību ar ekvivalentās shēmas datiem, tika konstruēti grafiki, kuros vienā koordinātu plaknē ievietoti gan eksperimentālais, gan aprēķinātais EIS spektrs pie bateriju pusšūnas  $U = 0.5$  V (skat. 5.1.18 att.).



5.1.18 att.  $Fe_2O_3/rGO$  un  $TiO_2/rGO$  elektrodu eksperimentālās un aprēķinātās Naikvista līknes pie bateriju pusšūnas  $U = 0.5$  V.

Analizējot iegūtos rezultātus tika novērota laba eksperimentālo un aprēķināto EIS spektru sakritība un secināts, ka noteiktā lādiņa pārnese pretestība ir  $TiO_2/rGO$  elektrodam ( $R_{ct}=12 \Omega$ ), kas ir būtiski mazāka kā  $Fe_2O_3/rGO$  elektroda materiālam ( $R_{ct}=105 \Omega$ ). Iegūtie dati demonstrē stratēģiju kā kā atvieglot lādiņa pārnese, piemēram, integrējot abus pārejas metālu oksīdus vienā elektroda materiālā. Elektroķīmiskās impedances spektru ekvivalentās shēmas modelēšanas rezultāti pētāmajiem elektrodu materiāliem tika apkopoti tabulās 10.1, 10.2 un ievietoti pielikumā. Analizējot iegūtos rezultātus, tika konstruēti grafiki - lādiņa pārnese pretestības un Varburga impedance kā funkcija no bateriju pusšūnas sprieguma (skat. 5.1.19 att.).





5.1.19 att.  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$  un  $\text{TiO}_2/\text{rGO}$  elektrodu materiāla lādiņa pārnese pretestība (A, C) un Varburga impedance (B, D) kā funkcija no baterijas pusšūnas sprieguma.

Aplūkojot iegūtos grafikus, tika konstatēts, ka, jo vairāk tiek izlādēta bateriju pusšūna un pētāmais elektrods tiek piesātināts ar litija joniem, jo vairāk samazinās lādiņa pārnese un litija difūzijas pretestība. Novērotā eksponenciālā sakarība eventuāli rada iespēju izstrādāt metodi, kurā LJB uzlādes stāvoklis, tiktu novērtēts pamatojoties uz  $R_{ct}$  un Varburga impedances vērtību. Lādiņa pārnese pretestību izsaka sakarība 5.1.2.

$$R_{ct} = \frac{RT}{Fk_{Li^+}c_{1,max}c_{Li^+}^{0.5}y^{0.5}(1-y)^{0.5}} \quad (5.1.2)$$

F - Faradeja konstante, R – universālā gāzu konstante, T – apkārtējās vides temperatūra,  $k_{Li}$  – Litija sākotnējā reakcijas ātruma konstante,  $c_{1, max}$  – sākotnējā aktīvā elektroda materiāla daļiņu koncentrācija,  $c_{Li^+}$  - sākotnējā litija cietvielu fāzes daļiņu koncentrācija, y – interkalēta litija jonu daudzums pētāmajā elektrodā [145].

Vienādojums nosaka saistību starp interkalēto litija jonu daudzumu pētāmajā elektrodā (y) un lādiņa pārnese pretestību ( $R_{ct}$ ). Tas paredz, ka  $R_{ct}$  samazinās, ja  $y < 0.5$ , un pieaug, ja  $y > 0.5$  [145].  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$  elektroda materiālam (5.1.19 att. A) tika novērota  $R_{ct}$  stabilizēšanās baterijas pusšūnas sprieguma intervālā no 0.5 līdz 1 V, bet  $\text{TiO}_2/\text{rGO}$  (5.1.19 att. C) elektrodam sprieguma intervālā no 1.5-2 V. Iepriekš minētais apgalvojums norāda uz to, ka norādītajos sprieguma intervālos katram no pētāmajiem elektrodēm litija jonu daudzums pētāmajā elektrodā ir 0.5 jeb 50 %. Salīdzinot iegūtos

rezultātus ar cikliskajā voltamperometrijā veiktajiem novērojumiem, tika secināts, ka litija injekcijas strāvas maksimumi ir pie sprieguma vērtībām  $U_{\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}} = 0.7 \text{ V}$  un  $U_{\text{TiO}_2/\text{rGO}} = 1.6 \text{ V}$ . Tā kā minētās sprieguma vērtības atrodas lādiņa pārnesei pretestības stabilizēšanās sprieguma intervālā, kas norāda uz litija jonu daudzumu ( $y=0.5$  jeb 50%) pētāmajā elektrodā, tika secināts, ka CV litija injekcijas strāvas maksimumu un sprieguma vērtības dod nozīmīgu informāciju par injicēto litija jonu daudzumu pētāmajā elektrodā.

$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$  un  $\text{TiO}_2/\text{rGO}$  elektrodu materiālu Varburga impedances pieaug, palielinoties bateriju pusšūnas spriegumam. Novērojumam ir līdzība ar tendenci, kādu uzrāda aprēķinātie litija difūzijas koeficienti, kas samazinās pieaugot spriegumam. Varburga impedances jeb difūzijas pretestības maksimālās vērtības korelē ar difūzijas koeficienta minimumu.

Litija difūzijas koeficients tika aprēķināts pie noteiktiem bateriju pusšūnas spriegumiem, izmantojot sakarību 5.1.3. Iegūtie dati apkopoti grafikos, un pievienots salīdzinājums ar citu pētnieku iegūtiem rezultātiem (5.1.20 att.).

$$D = \frac{R^2 T^2}{2A^2 n^4 F^4 C^2 \sigma^2} \quad (5.1.3)$$

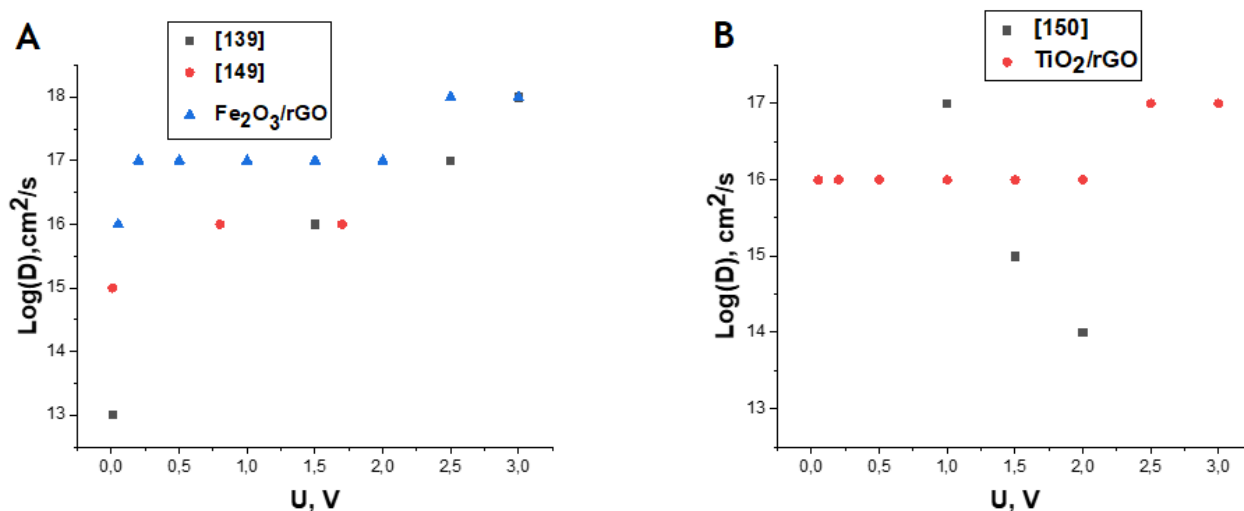
$D$  - difūzijas koeficients,  $\text{cm}^2/\text{s}$ ;  $\sigma$  – Varburga koeficients,  $\Omega \cdot \text{s}^{-0.5}$ ;  $A$  – elektroda laukums,  $\text{cm}^2$ ;  $C$  – koncentrācija,  $\text{mol}/\text{cm}^3$ ;  $R$  – universālā gāzu konstante,  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $T$  – temperatūra,  $\text{K}$ ;  $n$  – iesaistīto elektronu skaits;  $F$  – Faradeja konstante,  $\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$  [35;139].

Tā kā lielākā daļa mainīgo vienādojumā 5.1.3 ir konstanti lielumi, tika secināts, ka pētāmā elektroda materiāla litija difūzijas koeficients ir apgriezti proporcionāls Varburga impedances un litija jonu molārās koncentrācijas reizinājuma kvadrātam. Iegūtie rezultāti tika apkopoti tabulā 5.1.8.

5.1.8 tabula. Ar elektroķīmiskās impedances metodi noteiktie litija difūzijas koeficienti un salīdzinājums ar citu pētnieku rezultātiem.

| U, V | $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$<br>D, $\text{cm}^2/\text{s}$ ,<br>[šis darbs] | $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$ ,<br>D, $\text{cm}^2/\text{s}$<br>[139] | $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$ ,<br>D, $\text{cm}^2/\text{s}$ ,<br>[149] | $\text{TiO}_2/\text{rGO}$ ,<br>D, $\text{cm}^2/\text{s}$ ,<br>[šis darbs] | $\text{TiO}_2/\text{rGO}$<br>D, $\text{cm}^2/\text{s}$<br>[150] |
|------|--|--|--|---|---|
| 0.05 | $1.1 \cdot 10^{-16}$   | $3.6 \cdot 10^{-15}$   | $10^{-13}$   | $4.9 \cdot 10^{-16}$  |   |
| 0.2  | $8.9 \cdot 10^{-17}$   |  |  | $4.1 \cdot 10^{-16}$  |   |
| 0.5  | $6.3 \cdot 10^{-17}$   |  |  | $3.1 \cdot 10^{-16}$  |   |
| 1    | $4.5 \cdot 10^{-17}$   | $3.6 \cdot 10^{-16}$   |  | $2.8 \cdot 10^{-16}$  | $10^{-17}$  |
| 1.5  | $6.9 \cdot 10^{-17}$   |  | $10^{-16}$   | $6.5 \cdot 10^{-16}$  | $10^{-16}$  |
| 2    | $2.1 \cdot 10^{-17}$   | $3.5 \cdot 10^{-16}$   |  | $4.6 \cdot 10^{-16}$  | $10^{-13}$  |
| 2.5  | $7.7 \cdot 10^{-18}$   |  | $10^{-17}$   | $8.6 \cdot 10^{-17}$  |   |
| 3    | $9.1 \cdot 10^{-18}$   |  | $10^{-18}$   | $2.7 \cdot 10^{-17}$  |   |

No 5.1.8 tabulas datiem secināts, ka atkarībā no bateriju pusšūnas sprieguma, difūzijas koeficienti vienam elektroda materiālam var atšķirties pat par divām kārtām. Izmantojot EIS un CV metodes ir sarežģīti iegūt precīzus datus par litija difūzijas koeficientu pētāmā elektroda nehomogēnās uzbūves dēļ, kā rezultātā litija injekcijas un ekstrakcijas reakcija nenotiek visā elektrodā vienlaicīgi. Precīzākam formulējumam literatūrā tiek izmantots jēdziens “efektīvais difūzijas koeficients”, kurš ietver arī šos aspektus [39].



5.1.20 att. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rGO (A) un TiO<sub>2</sub>/rGO (B) elektroda materiālu litija difūzijas koeficients kā funkcija no baterijas pusšūnas sprieguma.

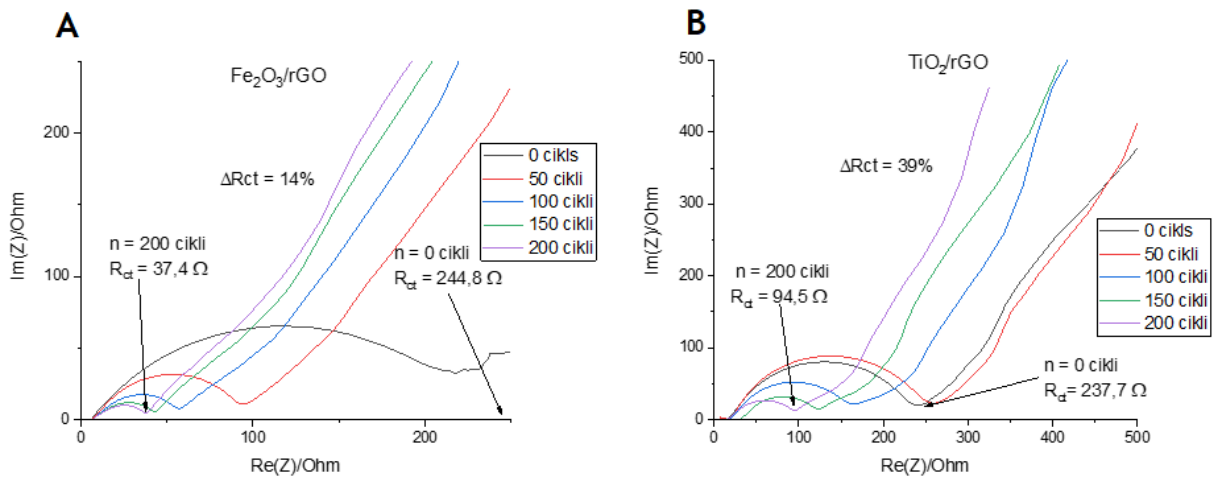
Pētnieku grupa [151], ņemot vērā ar litiju bagātās un litiju maz saturošās fāzes atdalīšanos elektroda materiālā, modelējot ir nonākuši pie secinājuma, ka reālais litija jonu difūzijas koeficients ir tuvs tādām, kas iegūtas pie zemām un augstām litija koncentrācijām jeb pie augstiem un zemiem baterijas pusšūnas spriegumiem. Līdz ar to faktiskais difūzijas koeficients noteikts ar EIS metodi Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rGO un ir  $1.1 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ , bet TiO<sub>2</sub>/rGO elektrodam  $4.9 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ , kā arī novērota difūzijas koeficienta vērtības samazināšanās, palielinoties šūnas spriegumam [139;152].

Litija difūzijas koeficientu vērtības, kas noteiktas ar CV un EIS metodēm atšķiras pat par vairākām kārtām, kam cēlonis vēl tiek pētīts, bet ar abām metodēm noteikto difūzijas koeficientu atšķirību novērojuši arī citi autori [35] (skat. 5.1.9 tab.).

5.1.9 tabula. Ar EIS un CV metodēm noteiktie litija difūzijas koeficienti.

|                                     | Cikliskā voltamperometrija, D, cm <sup>2</sup> /s · 10 <sup>-14</sup> | Elektroķīmiskā impedances spektroskopija, D, cm <sup>2</sup> /s · 10 <sup>-16</sup> |
|-------------------------------------|---|---|
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /rGO | 16  | 1   |
| TiO <sub>2</sub> /rGO               | 1   | 5   |

Turpinot analizēt elektrodu materiālus, tika uzņemti EIS spektri ik pēc 50 uzlādes - izlādes cikliem (5.1.21 att.).

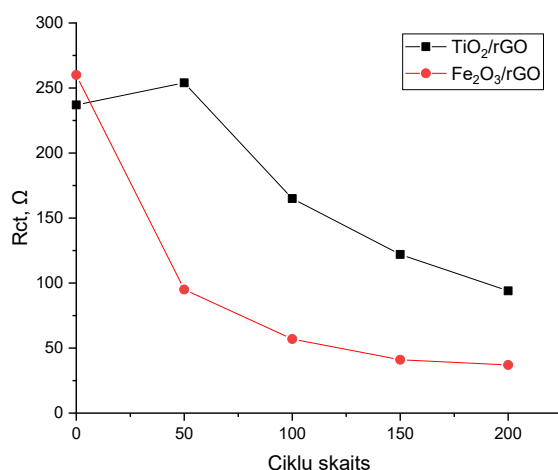


5.1.21 att.  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$  (A) un  $\text{TiO}_2/\text{rGO}$  (B) elektroda materiālu Naikvista līknes un novērotais lādiņa pārnese pretestības samazinājums pēc noteikta uzlādes - izlādes ciklu skaita.  $\Delta R_{ct}$  – lādiņa pārnese vērtība pēc 200 uzlādes - izlādes cikliem izteikta procentos.

Iegūtie rezultāti liecina par pakāpenisku lādiņa pārnese pretestības samazināšanos, palielinoties uzlādes - izlādes ciklu skaitam, ko novērojuši arī citi pētnieki [209] (skat. 5.1.22 att.). Analizējot zinātnisko literatūru, tika izvirzītas divas hipotēzes:

1. Pārejas metālu oksīdu secīgas uzlādes - izlādes laikā veidojas metāla nanodaļiņas, kas uzlabo elektroda elektrisko vadītspēju un samazina lādiņa pārnese pretestību [153],
2. Elektroķīmiskā ciklēšana ietekmē nanokompozīta elektrodu materiāla nanodaļiņu savstarpējo mijiedarbību, kas uzlabo tā elektrisko vadītspēju un litija jonu kinētiku [154].

No abiem pārejas metālu oksīdiem  $\text{TiO}_2/\text{rGO}$  elektroda materiālam novērojama augstāka stabilitāte, uz ko norāda lādiņa pārnese pretestības samazināšanās salīdzinājums.  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$  elektrodam pēc 200 uzlādes – izlādes cikliem  $R_{ct}$  vērtība ir 37.4  $\Omega$ , kas ir vien 14 % no sākotnējās vērtības.  $\text{TiO}_2/\text{rGO}$  elektrodam  $R_{ct}$  vērtība ir 94.5  $\Omega$ , kas ir 39 % no sākotnējās lādiņa pārnese pretestības vērtības. Izdarītie secinājumi ļauj runāt par nepieciešamību veikt  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$  elektroda materiāla uzlabojumus, kas stabilizētu tā lādiņa pārnese pretestību uzlādes – izlādes ciklu laikā.



5.1.22 att. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rGO un TiO<sub>2</sub>/rGO elektroda materiālu lādiņa pārnese pretestība kā funkcija no uzlādes -izlādes ciklu skaita.

Veicot iegūtā grafika analīzi, tika secināts, ka abu elektroda materiālu lādiņa pārnese pretestības eksponenciāli samazinās, pieaugot uzlādes - izlādes ciklu skaitam. TiO<sub>2</sub>/rGO elektrodam tika novērota SEI slāņa stabilizēšanās, uz ko norāda lādiņa pārnese pretestības nelielais pieaugums pirmajos piecdesmit uzlādes - izlādes ciklos (skat 5.1.22 att.).

### 5.1.13 Secinājumi par elektroforētiski izgulsnētiem dzelzs oksīda, titāna dioksīda un reducētas grafēna oksīda elektrovadošas piedevas elektroda materiālu pētījumiem

Šajā nodaļā tika aplūkota līdzstrāvas elektroforētiskās izgulsnēšanas metodes izmantošana Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rGO un TiO<sub>2</sub>/rGO bināru kompozītmateriālu kārtiņu iegūšanai. Analizēta iegūto elektrodu materiālu virsmas morfoloģija un struktūra, kā arī veikti bateriju pusšūnu mērījumi. Apkopojot rezultātus, secināts, ka no ūdens suspensijas ar elektroforētiskās izgulsnēšanas metodi no diviem pārejas metālu oksīdiem un elektrovadošas piedevas iespējams veiksmīgi iegūt mehāniski noturīgas un porainas bateriju elektrodu materiālu kārtiņas. Reducēts grafēna oksīds veido elektrovadošu perkolāciju tīklu, mijiedarbojoties ar Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> un TiO<sub>2</sub> nanodaļiņām un/vai to aglomerātiem, kas veiksmīgi iekļaujas rGO planārajā struktūrā.

Rentgenstaru difrakcijas analīze uzrādīja izmantoto pārejas metālu struktūrai raksturīgos difrakcijas maksimumus un noteiktu materiāla kristāliskumu ar attiecīgo kristālītu vidējo izmēru  $D(\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}) = 19.5 \text{ nm}$  un  $D(\text{TiO}_2/\text{rGO}) = 42.8 \text{ nm}$ . Iegūtās kārtiņas sastāv no dzelzs oksīda  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (magemīta), anatāza fāzes TiO<sub>2</sub> un nelielu rutila fāzes TiO<sub>2</sub> piejaukumu. Ramana spektroskopijas rezultāti apliecina veiksmīgu grafēna oksīda reducēšanās procesa norisi, uz ko norāda D un G joslu intensitāšu attiecība samazināšanās par 13 %.

Analizējot rezultātus, kas aprakstīti sadaļā par pētāmo elektrodu elektroķīmisko veiktspēju

secināts, ka Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rGO nanokompozīta elektrods sasniedz augstāko gravimetrisko izlādes lādiņietilpību 604 mAh/g (pie izlādes strāvas 0.5 C), kas ir 60 % no tā teorētiskās lādiņietilpības. Iegūtais secinājums liek meklēt jaunas pieejas, kā paaugstināt dzelzs oksīda eksperimentālo lādiņietilpību un stabilitāti.

No ciklējāmības mērījumiem secināts, ka TiO<sub>2</sub>/rGO elektroda elektroķīmiskā veiktspēja apliecina materiāla augstāku izturību ciklēšanas laikā, salīdzinot ar Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rGO un rGO elektroda materiāliem. Veicot pētījumus par TiO<sub>2</sub>/rGO apvienošanu ar Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rGO, tiku iegūta vērtīga informācija jaunu bateriju elektrodu materiālu izstrādei, ar augstiem ciklējāmības rādītājiem.

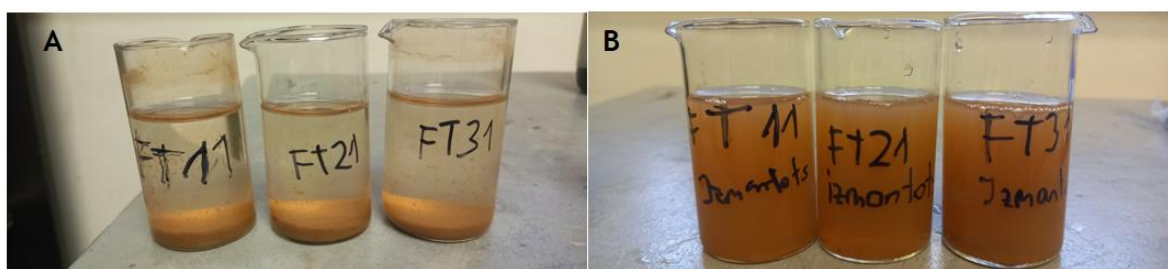
No cikliskās voltamperometrijas rezultātiem noteikts, ka augstākais litija difūzijas koeficients ir Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rGO elektroda materiālam ( $D = 1.6 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) un secināts, ka, pieaugot ciklu skaitam, palielinās cauri elektrodam plūstošā strāva. Veicot elektroķīmiskās impedances spektroskopijas rezultātu analīzi, novērota gan Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rGO, gan TiO<sub>2</sub>/rGO elektrodu lādiņa pārnese pretestības ( $R_{ct}$ ) samazināšanās pēc vairākkārtējiem uzlādes un izlādes cikliem. Novērojums liecina par elektroda materiāla struktūras nestabilitāti, tomēr TiO<sub>2</sub>/rGO elektrodam  $R_{ct}$  samazināšanās process norit lēnāk, kas norāda uz elektroda materiāla augstāku stabilitāti, elektroķīmiskās veiktspējas procesos.

TiO<sub>2</sub>/rGO elektroda materiāls uzrādīja strauju lādiņietilpības samazināšanos, pieaugot izlādes strāvai, bet augstu stabilitāti ciklējāmības mērījumos. Tas paver iespējas titāna dioksīda pielietošanai augstas lādiņietilpības elektrodu materiālu ciklēšanas rādītāju uzlabošanā.

## 5.2 Dažāda kvantitatīvā sastāva dzelzs oksīda un titāna dioksīda elektrodu kompozītmateriālu pētījumi

### 5.2.1 Kompozītmateriāla elektrodu iegūšana

Lai iegūtu elektrodu materiālus turpmākiem pētījumiem, tika sagatavotas suspensijas ar dažādām  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  un  $\text{TiO}_2$  molārajām attiecībām - 1:1, 2:1 un 3:1 (skat. 5.2.1 att). Termins “molārās attiecības” darba kontekstā tiks lietots, lai apzīmētu suspensiju sagatavošanas procesu, kurā iesverot materiālus, ņemtas vērā katra ķīmiskā savienojuma molmasas. Iegūtie elektroda materiāli tika marķēti ar šādiem apzīmējumiem - FT11, FT21 un FT31, kuros ietverts katra pārejas metāla oksīda latīniskā nosaukuma pirmais burts un attiecīgā suspensijas sagatavošanā izmantotā materiāla molārā masas daļa. Kā elektrovadoša piedeva tika izmantoti 10 wt% grafēna oksīda, kas pēc attiecīgo nanokompozītu kārtiņu iegūšanas tiek reducēts. Detalizēti suspensiju sagatavošanas un elektroforētiski izgulsnēto kārtiņu reducēšanas process ir aprakstīts darba 5.1 nodaļā. Sagatavošanas procesā tika novērots, ka suspensijas stabilitāte samazinās pēc grafēna oksīda pārslu pievienošanas (skat. pielikumu 10.2 att.), tāpēc, lai novērstu suspendēto daļiņu sedimentēšanos, elektroforētiskās izgulsnēšanas (EPD) laikā tika nodrošināta suspensijas nepārtraukta maisīšana ar ātrumu 20 apgr/min. Sagatavoto suspensiju novērojumi liecināja par vizuālu atšķirību pirms (5.2.1 att. A) un pēc (5.2.1 att. B) elektroforētiskā izgulsnēšanas procesa, tāpēc katra pētāmā kārtiņa tika iegūta izmantojot tikko sagatavotu ūdens suspensiju. Tā kā pēc EPD procesa novērota suspensiju stabilizēšanās, tika izvirzīta hipotēze, ka EPD procesa laikā ļoti aktīvi izgulsnējas tieši grafēna oksīda pārslas, kurām piesaistījās dzelzs oksīda un titāna oksīda nanodaļiņas. Minēto hipotēzi daļēji apstiprina arī skenējošās elektronu mikroskopijas attēlu analīze.



5.2.1 att. Dažādu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  un  $\text{TiO}_2$  molāro attiecību ūdens suspensijas pirms (A) un pēc (B) elektroforētiskā izgulsnēšanas procesa.

Lai izpētītu un salīdzinātu sagatavotās FT11, FT21 un FT31 ūdens suspensijas, tika veikta zeta potenciāla, elektriskās vadītspējas, elektroforētiskā kustīguma un suspendēto nanodaļiņu hidrodinamiskā diametra noteikšana. Izmantotie mērinstrumenti un aparātūra ir aprakstīta nodaļā

5.1.2. Iegūtie mērījumu rezultāti apkopoti tabulā 5.2.1.

5.2.1 tabula. FT11, FT21, FT31 suspensiju mērījumu rezultāti.

| Suspensijas veids | Hidro-dinamiskais diametrs, nm | Daļiņu difūzijas koeficients, $\mu\text{m}^2\text{s}^{-1}$ | Vadītspēja $\text{mS}\text{cm}^{-1}$ | Zeta potenciāls, mV | Elektroforētiskais kustīgums, $\mu\text{m}\cdot\text{cm}/\text{Vs}$ | Zeta poētnciāl standart novirze, mV |
|-------------------|--------------------------------|--|--------------------------------------|---------------------|---|-------------------------------------|
| FT11              | 2803 ± 280                     | 0.15   | 0.77                                 | + 11.6              | 0.61  | 0.51                                |
| FT21              | 2578 ± 260                     | 0.17   | 0.64                                 | + 14.8              | 0.83  | 0.57                                |
| FT31              | 2342 ± 235                     | 0.18   | 0.57                                 | + 19.2              | 0.96  | 0.22                                |

Analizējot iegūtos rezultātus, tika konstatēts, ka pieaugot  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  saturam pētāmajā suspensijā, daļiņu hidrodinamiskais diametrs samazinās, bet suspendēto daļiņu difūzijas koeficients pieaug. Minēto likumsakarību, izskaidro Stoksa – Einšteina vienādojums (v-ms 5.2.1).

$$D = \frac{T \cdot k_B}{6\pi\eta r_h} \quad (5.2.1)$$

D – difūzijas koeficients, T – temperatūra,  $k_B$  – Bolzmaņa konstante,  $\eta$  – šķidrums viskozitāte,  $r_h$  – hidrodinamiskais rādiuss [221].

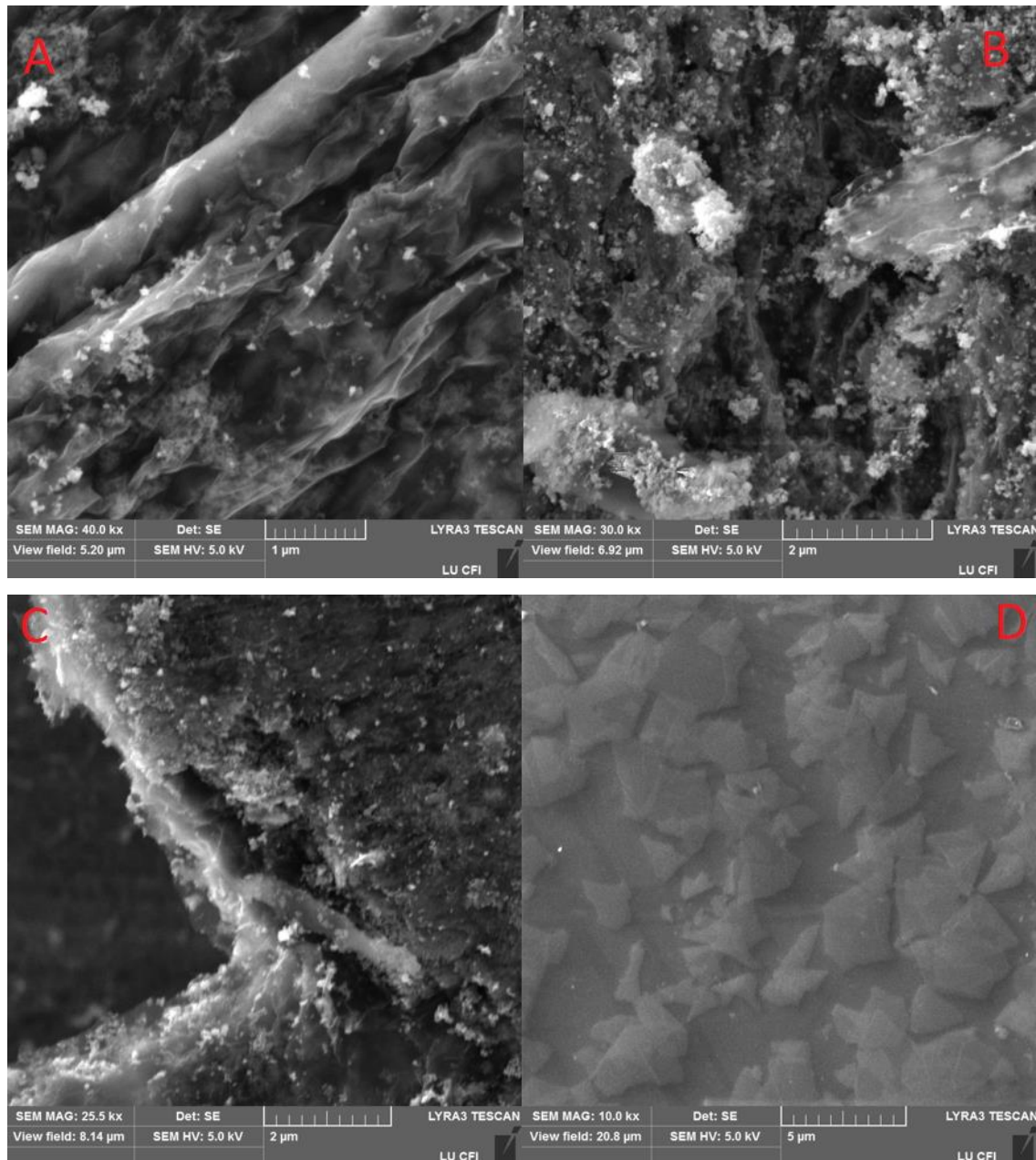
No zinātniskās literatūras zināms, ka zeta potenciāls ir proporcionāls šķidrums viskozitātei un daļiņu elektroforētiskajam kustīgumam. Sakarību apliecina arī iegūtie mērījumu rezultāti, kas uzrāda daļiņu elektroforētiskā kustīguma pieaugumu suspensijās, kurās ir pievienots palielināts  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  daudzums un līdz ar to ir augstāks suspendēto daļiņu zeta potenciāls [155]. Nomērītais augstais hidrodinamiskais diametrs ( $d > 2000\text{nm}$ ), iespējams, saistīts ar izmantoto grafēna oksīda pārslu izmēru (2294 nm), kurām piesaistītas  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  un  $\text{TiO}_2$  nanodaļiņas, ko apliecina arī SEM attēli (5.2.2 att. D). Salīdzinot ar  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{GO}$  un  $\text{TiO}_2/\text{GO}$  suspensijām (skat. 5.1.2 tabulu), daudzkomponentu suspensijās tika konstatēts vairākkārtējs suspendēto daļiņu hidrodinamiskā diametra pieaugums. Novērojums liecina, ka ūdens suspensijās, kurās ir klātesošs gan  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  gan  $\text{TiO}_2$ , nanodaļiņu agregācija notiek efektīvāk, kas sakrīt arī ar literatūras datiem [156]. Nomērītais polidispersitātes indekss (PDI), kas raksturo suspendēto daļiņu izmēra sadalījuma ielumu, visām daudzkomponentu suspensijām pārsniedz vērtību 0.2 un norāda, ka sagatavotās FT11, FT21 un FT31 suspensijas ir polidispersas, ar plašu daļiņu izmēra diapazonu. Lai elektroforētiski izgulsnētajās kārtiņās iegūtu elektrovadošu reducēta grafēna oksīda perkolāciju tīklu, iegūtās nanokompozīta materiāla kārtiņas tika reducētas. Izmantojot analītiskos svarus un virsmas profilometriju, tika noteiktas iegūto nanokompozīta kārtiņu masas un biezumi, kuru intervāls attiecīgi no  $0.55 - 0.93 \pm 0.01$  mg, bet biezumi no  $3.8 - 6.1 \pm 0.1$   $\mu\text{m}$ . Apkopojot



rezultātus secināts, ka ar līdzstrāvas elektroforētiskās izgulsnēšanas metodi no ūdens suspensijām ar dažādām  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  un  $\text{TiO}_2$  molārajām attiecībām un grafēna oksīda elektrovadošas piedevas, iespējams iegūt nanokompozīta materiāla kārtiņas.

### 5.2.2 Skenējošā elektronu mikroskopija

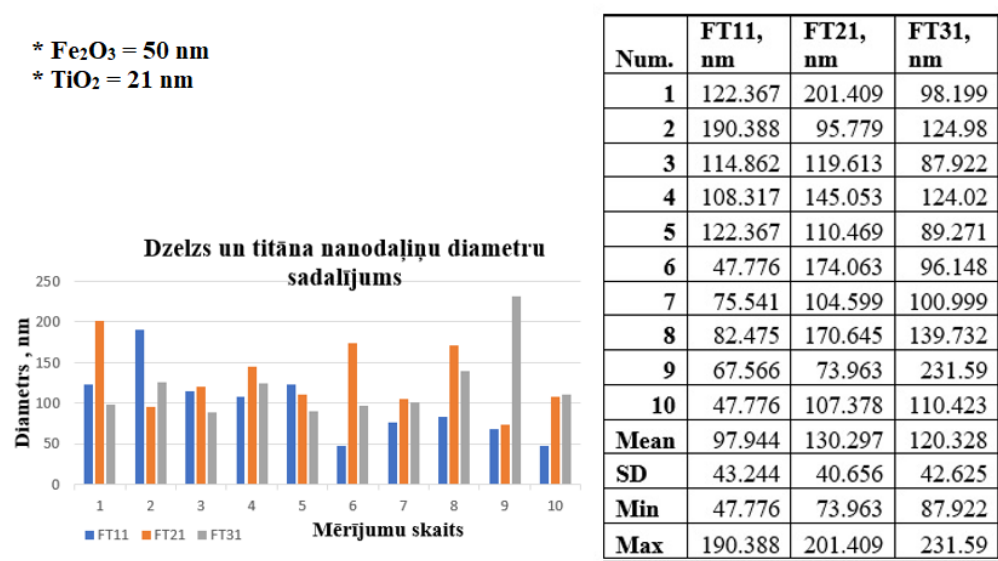
Lai novērtētu iegūto FT11, FT21 un FT31 nanokompozītu kārtiņu virsmas morfoloģiju, daļu izmēru un homogenitāti, tika veikta skenējošā elektronu mikroskopija.



5.2.2 att. Skenējošās elektronu mikroskopijas attēli: A - FT11, B – FT21, C – FT31 un D - grafēna oksīda pārslas.

Analizējot iegūtos SEM attēlus, tika novērota reducēta grafēna oksīda matrica, kurai piesaistījušās  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  un  $\text{TiO}_2$  nanodaļiņas un to aglomerāti. (skat. 5.2.2 att. A). Uz nanokompozīta

virsmas tika konstatēta atsevišķa rGO pārslas, kas noklāta ar Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> un TiO<sub>2</sub> nanodaļiņām (skat. 5.2.2 att. B), kas liecina par nanodaļiņu augsto adhēzijas spēju. Reducēta grafēna oksīda pārslas nanokompozīta materiāla struktūrā pilda stabilizatora funkciju, piesaistot nanodaļiņas uz virsmas vai arī iekļaujot tās daudzslāņu rGO slāņainajā struktūrā. Iegūtais materiāls ir mehāniski noturīgs un nodrošina Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kristāliskās struktūras saglabāšanos elektroda elektroķīmiskās ciklēšanas laikā [157]. Turpinot SEM attēlu analīzi, konstatēts, ka, izgulsnējot grafēna oksīda pārslas, iegūst daudzslāņu grafēna oksīda materiāla kārtiņas (skat. 5.2.2 att. C), ko apliecina arī Ramana spektroskopijas rezultāti (skat. 5.1.6 att.). Izmantojot attēlu analīzes programmu *ImageJ*, konstatēts, ka izmantotā grafēna oksīda vidējie pārslu izmēri ir 3114 μm (garums) un 1554 μm (platums) (skat. 5.2.2 att. D). Pētāmās kārtiņas tika novērtētas kā nehomogēnas un graudainas, kā arī konstatēti daļiņu aglomerāti, ko apliecina arī atomspēku mikroskopijas rezultāti (skat. 5.2.4 att.). Apkopojot novērojumus, tika secināts, ka elektroforētiskās izgulsnēšanas procesā iegūstamā materiāla kārtiņa uzklājas uz tērauda pamatnes gan no atsevišķām Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> un TiO<sub>2</sub> nanodaļiņām, gan to aglomerātiem. Aglomerātu klātbūtne pētāmajos materiālos daļēji izskaidro iegūto kārtiņu virsmas nehomogenitāti. Lai noteiktu nanodaļiņu vidējo izmēru nanokompozītā, lielākās un mazākās nanodaļiņu diametru vērtības, tika veikta iegūto datu apstrāde un vizualizēšana, izmantojot digitālo attēlu apstrādes programmu *ImageJ* (*source code from OpenJDK, AZUL*) (skat. 5.2.3 att.).



5.2.3 att. Izmantoto nanodaļiņu diametru sadalījuma histogramma (pa kreisi) un datu apstrādes rezultāti (pa labi). \* - ražotāja definētie Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> un TiO<sub>2</sub> nanodaļiņu izmēri.

Analizējot iegūtos datus konstatēts, ka visiem pētāmajiem materiāliem noteiktais daļiņu vidējais diametrs ir līdzīgs, tomēr novērota neliela izmēra pieauguma tendence, palielinoties Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> daudzumam nanokompozītā. Noteiktās standartnovirzes vērtības norāda un ievērojamu nanodaļiņu diametru izkliedi, no kā var secināt, ka kārtiņa ietver gan atsevišķas nanodaļiņas gan to aglomerātus.

### 5.2.3 Aktīvās virsmas laukuma un porainības mērījumi

Lai noteiktu FT11, FT21 un FT31 nanokompozīta materiālu kārtiņu aktīvās virsmas laukumu un porainības novērtējumu, tika veikta BET (*Brunauer–Emmett–Teller*) analīze izmantojot slāpekļa sorbcijas procesus uz cietās vielas daļiņām (skat. 5.2.2 tab.).

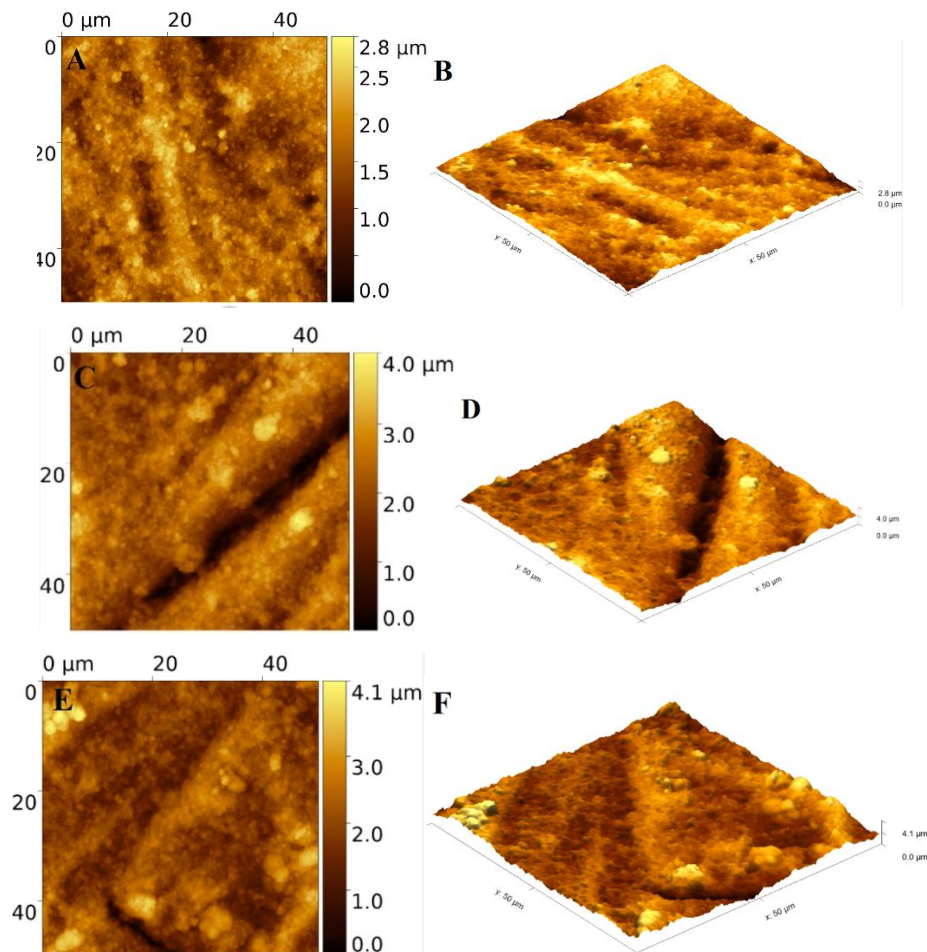
5.2.2 tabula. FT11, FT21, FT31 nanokompozīta kārtiņu aktīvās virsmas un porainības mērījumi

|             | <b>Virsmas laukums, m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup></b> | <b>Poru tilpums, cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup></b> | <b>Vidējais poru diametrs, nm</b> |
|-------------|---|---|-----------------------------------|
| <b>FT11</b> | 47.6  | 0.24  | 12.8                              |
| <b>FT21</b> | 43.5  | 0.19  | 12.2                              |
| <b>FT31</b> | 36.4  | 0.13  | 11.9                              |

Analizējot nanokompozītu aktīvās virsmas laukuma un porainības mērījumu rezultātus, tika secināts, ka, palielinoties Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> daudzumam pētāmajās kārtiņās, aktīvās virsmas laukums un poru tilpums samazinās. Nomērītais nanokompozīta kārtiņas FT11 aktīvais virsmas laukums ir tuvs tādas pašas proporcijas Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> un TiO<sub>2</sub> kārtiņas aktīvās virsmas laukumam iegūtam ar sola - gela metodi [210]. Rezultāti uzrādīja, ka FT31 nanokompozīta kārtiņa spēj sasniegt vien 76 % no FT11 kārtiņas aktīvās virsmas laukuma vērtības. Minētais secinājums norāda uz pareizas materiālu proporcijas nozīmīgumu, lielas aktīvās virsmas kārtiņu sintēzē, lai iegūtu augstas elektroķīmiskās veiktspējas elektrodus litija jonu baterijām [158]. Pētāmo nanokompozītu kārtiņu poru diametrs ir ≈ 12.5 nm. Salīdzinot FT11, FT21 un FT31 nanokompozītu materiāla kārtiņu poru diametra un tilpuma rezultātus, tika konstatēts, ka vidējais poru tilpums samazinās, palielinoties dzelzs oksīda daudzumam nanokompozītā, kas saskan arī ar literatūras datiem [159-160].

### 5.2.4 Atomspēku mikroskopija

Lai novērtētu iegūto FT11, FT21 un FT31 nanokompozīta kārtiņu reljefu, tika veikta kārtiņu virsmas analīze, izmantojot atomspēku mikroskopiju (*Atomic Force Microscopy, AFM, Renishaw*). Analizējot iegūtos attēlus, pētāmajām nanokompozītu kārtiņām tika novēroti Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> un TiO<sub>2</sub> nanodaļiņu aglomerāti, ar diametru robežās no 2-3 μm (skat 5.2.4 att. B, D, F), kas sakrīt ar SEM metodē iegūtajiem rezultātiem. Starp graudiem novērojamas reljefa izmaiņas – galvenokārt padziļinājumi un paaugstinājumi, taču plaisas netika konstatētas, kas liecina par kārtiņas noturību karsēšanas procesā. Viena aglomerāta ietvaros augstuma izmaiņas ir robežās no 1-3 μm.

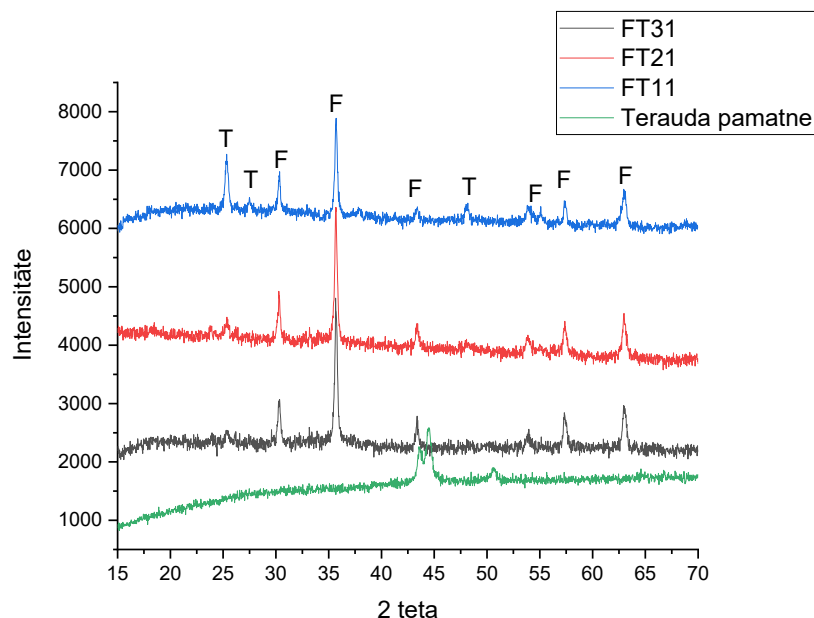


5.2.4 att. Atomspēku mikroskopijas rezultāti A, B - FT11, C, D – FT21, E, F – FT31.

Tika novēroti reljefa padziļinājumi līdz pat 4  $\mu\text{m}$  dziļumā, kas varētu būt saistīts ar tērauda pamatnes apstrādē izmantotā spilšpapīra graudu lielumu (skat 5.2.4 att. D, F). Apkopojot rezultātus, tika secināts, ka reljefs būtiski palielina reālo kārtiņas virsmu, visām pētāmajām kārtiņām uz virsmas novērojami nanodaļiņu aglomerāti un iegūtās kārtiņas var tikt uzskatītas par nelīdzenām.

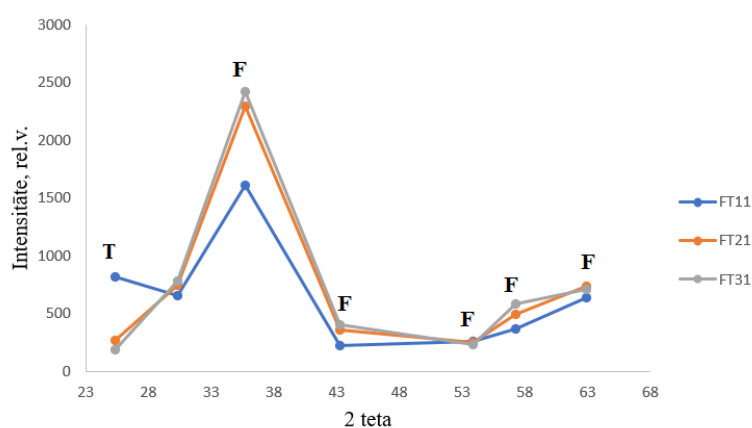
### 5.2.5 Rentgenstaru difrakcijas analīze

Lai identificētu materiālu fāzes un noskaidrotu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  un  $\text{TiO}_2$  daudzumus nanokompozītos, tika veikta rentgenstaru difrakcijas analīze (XRD) un iegūtas attiecīgās difraktogrammas. Pirms mērījumu veikšanas, pētāmā materiāla kārtiņa tika noskrāpēta no pamatnes, ar mērķi izvairīties no tērauda pamatnei raksturīgajiem rentgenstaru difrakcijas maksimumiem un iegūtu precīzākus datus par  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  daudzumu pētāmajos materiālos. Uzskatāmībai tika nomērīta arī tīras izmantotās tērauda pamatnes rentgenstaru difrakcijas aina (skat 5.2.5 att.).



5.2.5 att. FT11, FT21 un FT31 nanokompozītu rentgenstaru difrakcijas ainas. Ar T un F apzīmēti attiecīgie Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> un TiO<sub>2</sub> maksimumi. Mērījuma solis 10°min<sup>-1</sup>.

Analizējot rentgenstaru difrakcijas ainas konstatēts, ka iegūtās nanokompozīta kārtiņas sastāv no magemīta fāzes Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (apzīmēts ar F) un anatāza fāzes TiO<sub>2</sub> ar nelielu rutila fāzes TiO<sub>2</sub> piejaukumu (apzīmēts ar T) [164], kas apliecina, ka, pirmo reizi, izmantojot līdzstrāvas elektroforētisko izgulsnēšanu, tika veiksmīgi iegūtas Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> un TiO<sub>2</sub> kompozītmateriāla kārtiņas. Reducēta grafēna oksīda klātbūtne pētāmajos materiālos netika novērota, kas, iespējams, saistīts ar tā nelielo daudzumu (10 wt%) sākotnējā suspensijā. Lai noskaidrotu, vai iegūtajās nanokompozīta kārtiņās ir dažāds Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> daudzums, tika konstruēts grafiks, kurā attēlota katra raksturīgā dzelzs oksīda maksimuma intensitātes skaitliskā vērtība kā funkcija no rentgenstaru difrakcijas leņķa [161-162] (skat. 5.2.6 att.).



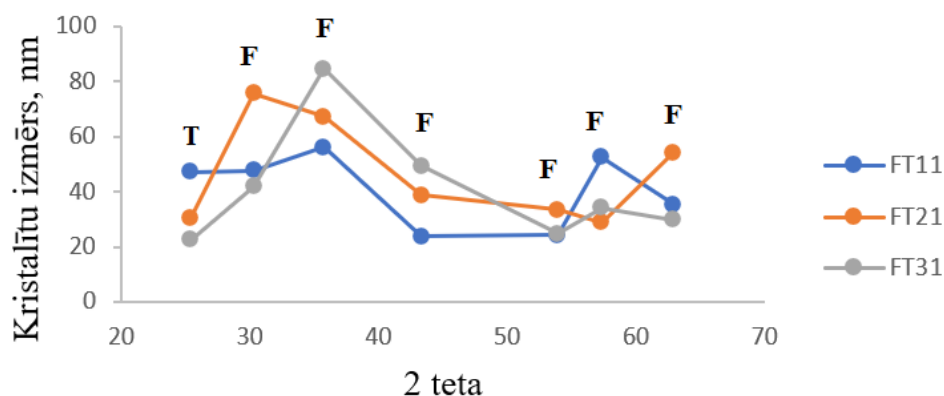
5.2.6 att. FT11, FT21 un FT31 nanokompozītu rentgenstaru difraktogrammu intensitāšu salīdzinājums.

Analizējot konstruēto grafiku, konstatēts, ka Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> daudzums nanokompozīta kārtiņās pieaug, palielinoties dzelzs oksīda daudzumam sagatavotajās suspensijās. No grafika redzams, ka pētāmajās kārtiņās mainās arī TiO<sub>2</sub> daudzums, kaut arī sagatavotajās suspensijās tā masas daļa bija konstanta.

Minētais novērojums apstiprina hipotēzi, ka  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  daudzums izejas suspensijā ietekmē  $\text{TiO}_2$  nanodaļiņu elektroforētiskās izgulsnēšanas parametrus, kā arī iegūstamās kārtiņas sastāvu. Tas atbilst sākotnējam uzstādījumam, iegūt nanokompozīta kārtiņas ar dažādām pārejas metālu oksīdu masas daļām. Jāpiebilst, ka uz XRD mērījumiem sagatavoto paraugu biežumi un masas bija līdzīgas, tādējādi izslēdzot kļūdu, kas saistīta ar lielāku pētāmo parauga biežumu [163].

Izmantojot datu apstrādes programmu (*Xpert HighScore Plus, Malvern Panalytical*), FT11, FT21 un FT31 nanokompozītiem, tika noteiktas materiālu fāzes un kristalītu izmēri, kas aprēķināti izmantojot datu analīzes programmas *OriginPro2019b* un *Dataviewer 1.5*. Aprēķinot iegūto XRD maksimumu pusplatumu (FWHM) vērtības, tika izmantota aproksimācijas funkcija *Pseudo Voigt*, kas apvieno gan Gausa, gan Lorenca matemātiskās funkcijas. Lai samazinātu kristalīta izmēra aprēķina kļūdu, tika ņemts korekcijas koeficients ( $\text{FWHM}-0.07^\circ$ ). Iegūtie rezultāti apkopoti tabulās 10.3, 10.4, 10.5 un ievietoti pielikumā.

No aprēķinātajiem datiem noteikts vidējais pētāmo materiālu kristalītu izmērs. Rezultāti uzrādīja attiecīgo nanokompozītu materiāla kristalītu izmēru: FT11 = 36.4 nm, FT21 = 47.1 nm un FT31 = 53.2 nm, kā arī secināts, ka, palielinoties  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  daudzumam kārtiņā, nedaudz pieaug kārtiņas kristāliskums (skat. 5.2.7 att.). Tas varētu būt saistīts ar relatīvi lielākiem izmantotā  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanodaļiņu izmēriem (>50 nm), kas materiāla kristalizācijas procesā veido lielākus kristalītu domēnus [167 -168].



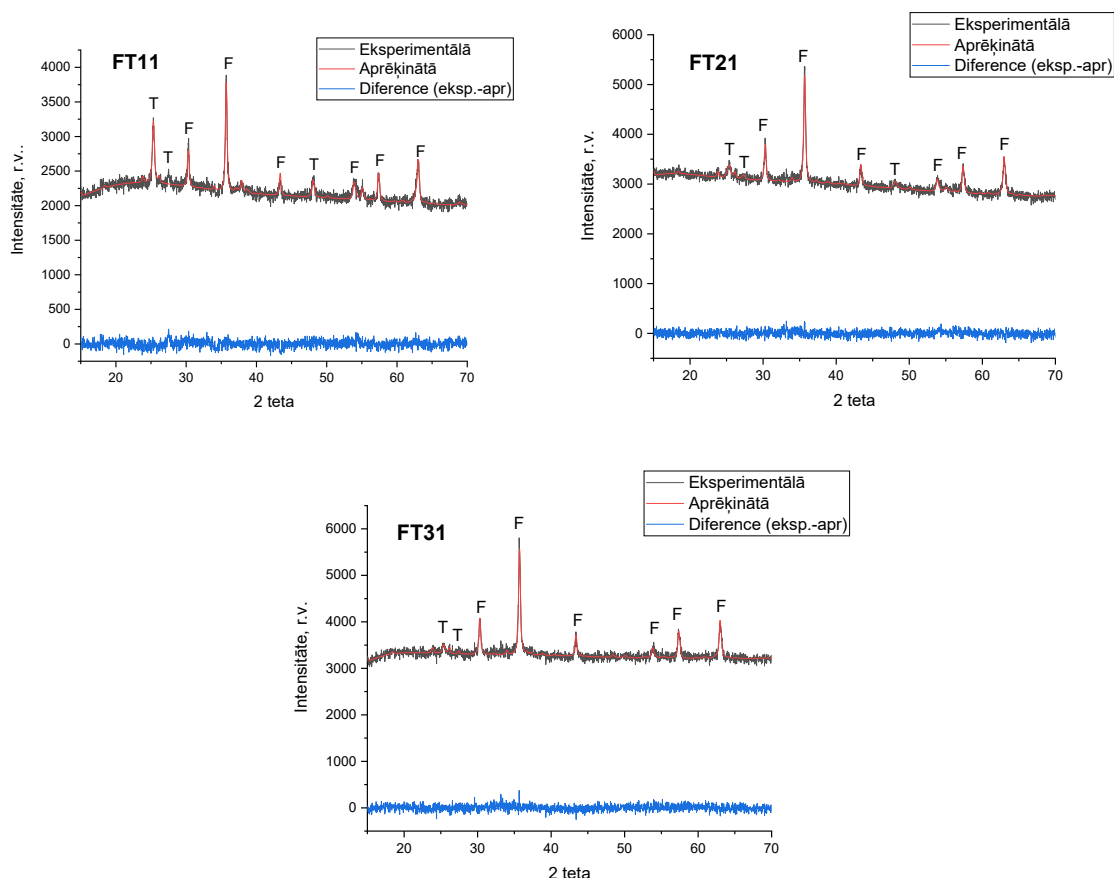
5.2.7 att. Noteiktais materiāla kristalītu izmērs atkarībā no rentgenstaru difrakcijas leņķa.

Nanokompozītos, kuros ir palielināta  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanodaļiņu koncentrācija, paaugstinātais kristalītu izmērs, iespējams ir saistāms ar dzelzs oksīda nanodaļiņu aktīvo piesaisti rGO pārslām, ko uzrāda SEM rezultāti (skat. 5.2.2 att.B), tādējādi veidojot lielākus kristalītu aglomerātus. Kristalītu izmērs nosaka materiāla kristāliskumu, tādējādi var secināt, ka FT31, starp pētāmajiem nanokompozītiem, ir ar augstāko kristāliskuma pakāpi [169].

Izmantojot atvērtā koda programmu (*Profex BGMN 5.2.0*), veikta nanokompozītu fāžu daudzuma novērtēšana izmantojot Ritvelda metodi, kas balstīta uz nomērīto rentgendifrakcijas maksimumu formas un intensitāšu kvantitatīvo analīzi, izmantojot datu dekonvolūciju un



salīdzinājumu ar references (aprēķinātajām) difraktogrammām (skat. 5.2.7 att.). Rezultātā tiek aprēķināti pētāmā materiāla fāzu svara procenti [165-166].



5.2.7 att. FT11, FT21 un FT31 nanokompozītu ar Ritvelda metodi iegūtie rezultāti

Aprēķinātā pētāmo nanokompozītu vidējā aproksimācijas labuma ( $\chi^2 \approx 1.14$ ) skaitliskā vērtība ir tuvu noteiktajai pieļaujamā tuvinājuma robežai  $\chi^2 = 1.5$  (skat. 5.2.3 tabulu), kas apliecina augstu aprēķinātās rentgenstaru difrakcijas ainu atbilstību eksperimentālajiem datiem.

5.2.3 tabula. FT11, FT21, FT31 nanokompozīta kārtiņu aprēķinātie materiāla fāzu daudzumi

|             | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,<br>wt%,<br>(magemīts) | TiO <sub>2</sub> , wt%<br>(anatāza<br>fāze) | TiO <sub>2</sub> ,<br>wt%,<br>(rutila<br>fāze) | Svērtais<br>profila<br>faktors, R <sub>wp</sub> | Sagaidāmais<br>profila faktors,<br>R <sub>exp</sub> | Pieļaujamā<br>tuvinājuma<br>robeža |
|-------------|--|---|--|---|---|------------------------------------|
| <b>FT11</b> | 55±0.01  | 35±0.01                                     | 10±0.01  | 2.34  | 2.16  | 1.08                               |
| <b>FT21</b> | 79±0.02  | 14±0.01                                     | 7±0.02   | 1.99  | 1.84  | 1.08                               |
| <b>FT31</b> | 88±0.02  | 9±0.01                                      | 3±0.01   | 2.21  | 1.76  | 1.25                               |

Analizējot iegūto kārtiņu sastāvu, tika konstatēts, ka nanokompozīti FT21 un FT31 atbilst tām molārajām vielu attiecībām, kas tika definētas sagatavojot suspensijas materiālu elektroforētiskai izgulsnēšanai. Nelela novirze no sākotnējā daudzuma tika konstatēta nanokompozītam FT11, kur aprēķinātie svara procenti ir 55:45 wt.%, kaut gan suspensijā sagatavotā svara procentu attiecība bija

60:30 wt.%. Elektroforētiski izgulsnētajā FT11 nanokompozīta kārtiņā konstatētā novirze no sākotnējā uzstādījuma ļauj secināt, ka suspensijā, kurās ir paaugstināta TiO<sub>2</sub> nanodaļiņu koncentrācija, to uznešanas process norisinās straujāk, palielinot TiO<sub>2</sub> daudzumu izgulsnētajā kārtiņā. Izmantojot Ritvelda metodi, tika noteikti FT11, FT21 un FT31 nanokompozīta kārtiņu raksturīgie kristalītu izmēri (skat. 5.2.4 tab.).

5.2.4 tabula. FT11, FT21 un FT31 nanokompozīta kārtiņu aprēķinātie kristalītu izmēri

|             | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , nm,<br>(magemīta fāze) | TiO <sub>2</sub> , nm<br>(anatāza fāze) | TiO <sub>2</sub> , nm<br>(rutila fāze) | Vidējais kristalīta izmērs, nm |
|-------------|---|---|--|--------------------------------|
| <b>FT11</b> | 45 ± 2  | 31 ± 2                                  | 35 ± 8                                 | 37±2                           |
| <b>FT21</b> | 38 ± 1  | 16 ± 2                                  | 17 ± 6                                 | 24±2                           |
| <b>FT31</b> | 38 ± 2  | 26 ± 7                                  | 32 ± 9                                 | 32±2                           |

Analizējot iegūtos datus, tika secināts, ka noteiktie materiāla kristalītu izmēri ir tuvi ražotāja definētajam dzelzs oksīda un titāna dioksīda nanodaļiņas izmēram, kas liecina, ka suspensijas sagatavošanas procesā izmantotās pārejas metālu oksīdu nanodaļiņas ir saglabājušas savu sākotnējo izmēru. Izmantojot Ritvelda metodi, tika aprēķināts Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> un TiO<sub>2</sub> kristāliskā režģa tilpums (skat. 5.2.5 tab.) iegūtajos nanokompozītos [173].

5.2.5 tabula. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> un TiO<sub>2</sub> kristāliskā režģa tilpums iegūtajos nanokompozītos

|             | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , A <sup>3</sup><br>(magemīta fāze) | TiO <sub>2</sub> , A <sup>3</sup><br>(anatāza fāze) | TiO <sub>2</sub> , A <sup>3</sup><br>(rutila fāze) |
|-------------|--|---|--|
| <b>FT11</b> | 581.7437   | 136.3533  | 62.5748  |
| <b>FT21</b> | 581.7019   | 136.5996  | 63.4203  |
| <b>FT31</b> | 581.6810   | 138.5561  | 62.8424  |

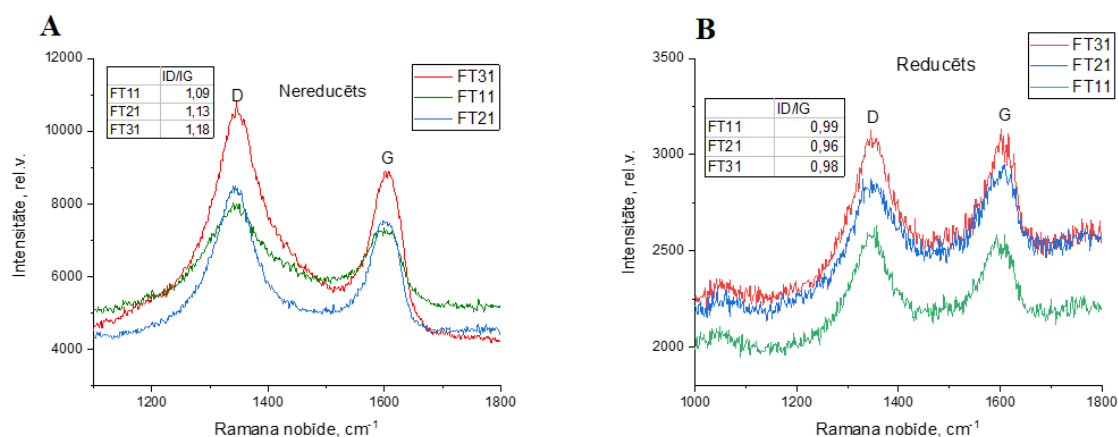
Iegūtie rezultāti uzrādīja tendenci, kuras izskaidrošana prasa padziļinātākus iegūto nanokompozītu materiālu struktūras pētījumus. Palielinoties Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> daudzumam nanokompozītā, anatāza fāzes TiO<sub>2</sub> kristāliskā režģa tilpums palielinās par 2.2028 A<sup>3</sup>, bet magemīta fāzes Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kristāliskā režģa tilpums samazinās par 0.0627 A<sup>3</sup>, kas, iespējams, saistīts ar kārtiņas blīvuma pieaugumu uz ko norāda arī kārtiņu porainības samazināšanās pieaugot Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> daudzumam.

## 5.2.6 Ramana spektroskopija

Lai pārlicinātos par veiksmīgu grafēna oksīda reducēšanos un noteiktu rGO kristalītu izmērus, tika veikti Ramana spektroskopijas mērījumi. Pētāmā materiāla ierosināšanai izmantotais lāzera viļņa garums  $\lambda = 532$  nm. Iegūtie rezultāti uzrādīja sekmīgu grafēna oksīda reducēšanos uz rGO, par ko



liecina D (Ramana nobīde = 1350 cm<sup>-1</sup>) un G (Ramana nobīde = 1600 cm<sup>-1</sup>) joslu intensitāšu attiecības vērtības samazināšanās (skat. 5.2.8 att.).



5.2.8 att. FT11, FT21 un FT31 nanokompozītu Ramana spektri pirms (A) un pēc (B) reducēšanas.

Lai noteiktu reducēta grafēna oksīda kristalīta izmērus un novērtētu kristalizācijas pakāpi pēc reducēšanas, tika izmantots vienādojums 5.2.2 [171] un iegūtie rezultāti apkopoti tabulā 5.2.6.

$$L = \frac{\lambda^4 \cdot 2.4 \cdot 10^{-10}}{I_D/I_G} \quad (5.2.2)$$

L – kristalītu izmērs, nm;  $\lambda$  – lāzera viļņa garums, nm;  $I_D/I_G$  – maksimumu intensitāšu attiecība.

5.2.6 tabula. Aprēķinātie grafēna oksīda kristalītu izmēri.

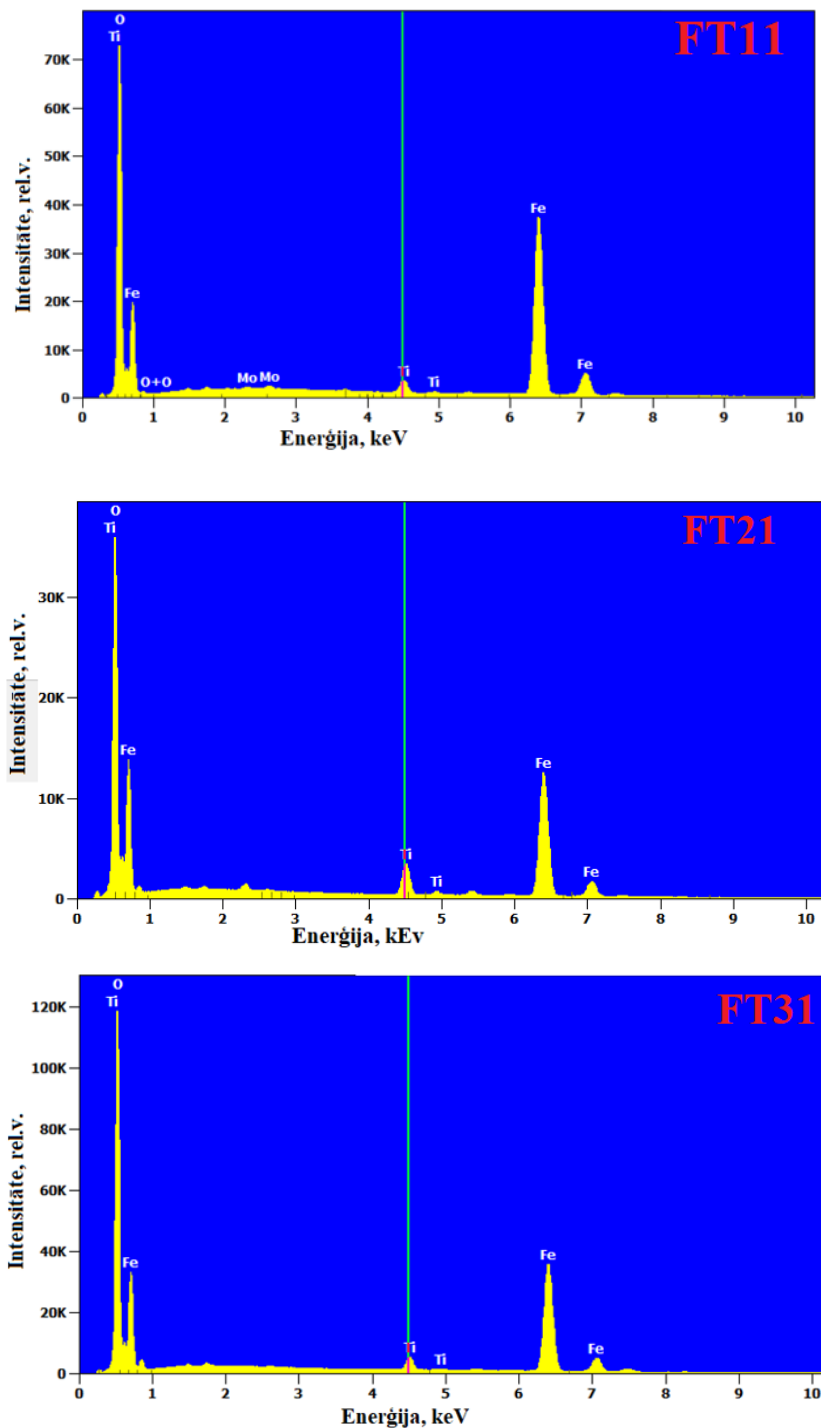
|             | Grafēna oksīda kristalīta izmērs, nm | Reducēts grafēna oksīda kristalīta izmērs, nm |
|-------------|--------------------------------------|---|
| <b>FT11</b> | 17.6                                 | 19.2  |
| <b>FT21</b> | 17.1                                 | 20.1  |
| <b>FT31</b> | 16.4                                 | 18.6  |

Apkopojot rezultātus, tika secināts, ka grafēna oksīda reducēšanas process noritējis veiksmīgi un reducēta grafēna oksīda kristalizācijas pakāpe ir palielinājusies par aptuveni 10 %.  $I_D$  un  $I_G$  joslu intensitāšu attiecība, kas raksturo oglekļa defektu un sakārtotās struktūras klātbūtni materiālā, pēc grafēna oksīda reducēšanas samazinājusies par vidēji 8 %, kas apliecina veiksmīgu reducēšanas procesa norisi [172].

### 5.2.7 Rentgenstaru mikrospektrālā analīze

Lai iegūtu informāciju par nanokompozītu kārtiņu sastāvu un novērtētu ķīmisko elementu daudzumu, tika veikta rentgenstaru mikrospektrālā analīze (EDX), izmantojot iekārtu (SEM, Tescan Lyra 3, elektronus pātrinošais spriegums 5- 15 kV, detektors EDX Oxford X-Max 50 mm<sup>2</sup>). Katra ķīmiskā elementa atomam piemīt raksturīgais jeb izkļiedētais rentgenstarojums, ko tas izstaro,

mijiedarbojoties ar elektronu kūli. Analizējot izkliedēto rentgenstarojumu, var spriest par ķīmisko elementu sadalījuma raksturu pētāmajā materiālā (homogēns vai nehomogēns) un novērtēt to daudzumus. EDX metodē tiek mērīts pētāmā materiāla atomu K enerģētiskā līmeņa emitēto rentgenstaru fotonu skaits kā funkcija no jonizācijas enerģijas [174]. Pētāmo paraugu sagatavošanas procesā iegūtās kārtiņas tika noskrāpētas no tērauda pamatnes un pielīmētas uz speciālas oglekļa lentas. Pētāmo nanokompozītu FT11, FT21 un FT31 nomērītie EDX spektri aplūkojami 5.2.9 att.



5.2.9 att. FT11, FT21 un FT31 nanokompozītu EDX spektri.

Veicot iegūto EDX spektru vizuālo analīzi, tika konstatēts, ka pētāmie nanokompozīta materiāli sastāv no Fe, Ti un O ķīmiskajiem elementiem, kas ietilpst to materiālu sastāvā, kas tika izmantoti sākotnējās suspensijas pagatavošanai. Mo un Cr klātbūtne pētāmajos materiālos skaidrojama kā nevēlams piemaisījums, kas rodas sagatavojot paraugus EDX mērījumiem, kad pētāmais materiāls tiek atdalīts no tērauda pamatnes. Ķīmiskā elementa Cl klātbūtne spektros skaidrojama ar suspensijai pievienoto 36 % sālskābi suspendēto daļiņu zeta potenciāla palielināšanas nolūkā.

Ķīmisko elementu kvantitatīvā analīze uzrādīja pakāpenisku Fe daudzuma palielināšanos, palielinoties tā daudzumam izejas suspensijā. Tika konstatēta Ti daudzuma palielināšanās, kaut arī tā masas daļa visās sagatavotajās suspensijās bija konstanta. To varētu skaidrot ar hipotēzi, ka līdz ar Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanodaļiņu koncentrācijas palielināšanos suspensijā pieaug arī EPD procesā izgulsnēto TiO<sub>2</sub> nanodaļiņu daudzums (skat. 5.2.7 tab.).

*5.2.7 tabula. Ar EDX metodi noteiktie dzelzs, titāna un skābekļa svara procenti.*

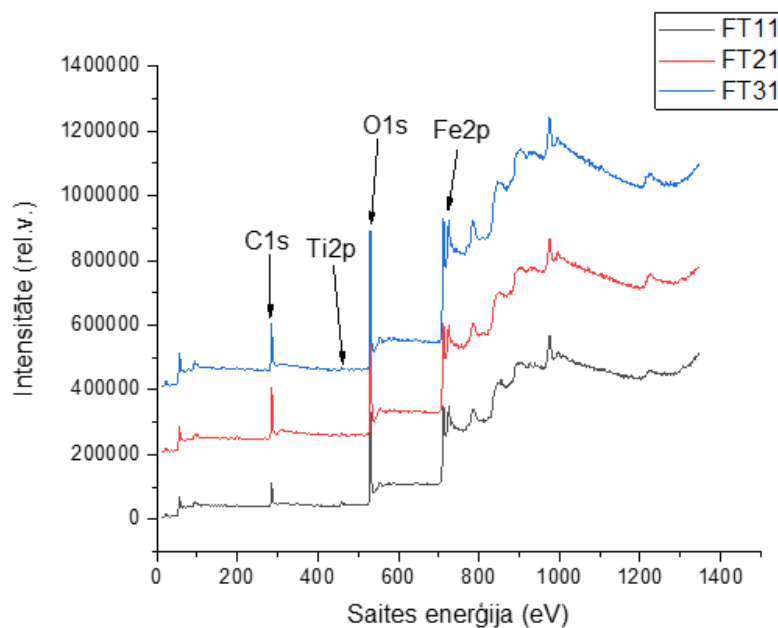
|             | <b>FT11, wt%</b> | <b>FT21, wt%</b> | <b>FT31, wt%</b> |
|-------------|------------------|------------------|------------------|
| <b>Fe K</b> | 68.6             | 72.4             | 76.3             |
| <b>Ti K</b> | 3.1              | 4.7              | 7.1              |
| <b>O K</b>  | 28.3             | 22.9             | 16.6             |

Veicot spektru analīzi, secināts, ka nomērītie Fe intensitāšu maksimumu novietojumi uz x-ass atbilst dzelzs oksīda magemīta fāzei [175], bet Ti intensitāšu maksimumi atbilst titāna dioksīda anatāza fāzei [176]. Fe, Ti un O sadalījums visos pētāmajos materiālos ir relatīvi homogēns, kas apliecina vienmērīgu materiāla izgulsnēšanos EPD laikā [187]. Nanokompozīta materiālā FT31 tika konstatēti vairāki apgabali, kuros Ti koncentrācija ir palielināta, kas varētu liecināt par paaugstinātu TiO<sub>2</sub> nanodaļiņu aglomerāciju sagatavotajās suspensijās vai arī elektroforētiskās izgulsnēšanas laikā. Tā kā FT31 suspensijā ir visaugstākā Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molārā daļa, tad var izvirzīt hipotēzi par paaugstinātu Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanodaļiņu koncentrāciju ietekmi uz TiO<sub>2</sub> nanodaļiņu aglomerācijas tendenci ūdens vidē. Lai pierādītu esošo hipotēzi, būtu nepieciešams veikt padziļinātākus pētījumus par nanodaļiņu savstarpējo mijiedarbību, kas varētu būt viens no nākotnes virzieniem elektroforētiski izgulsnētu materiāla kārtiņu pētījumos. Nanokompozīta sastāvā esošo Ti un Fe daudzuma sadalījuma attēli ir apjomīgi un nav informatīvi, tāpēc tika ievietoti pielikumā (skat. 10.3, 10.4 un 10.5 att.).

## 5.2.8 Rentgenstaru fotoelektronu spektroskopija

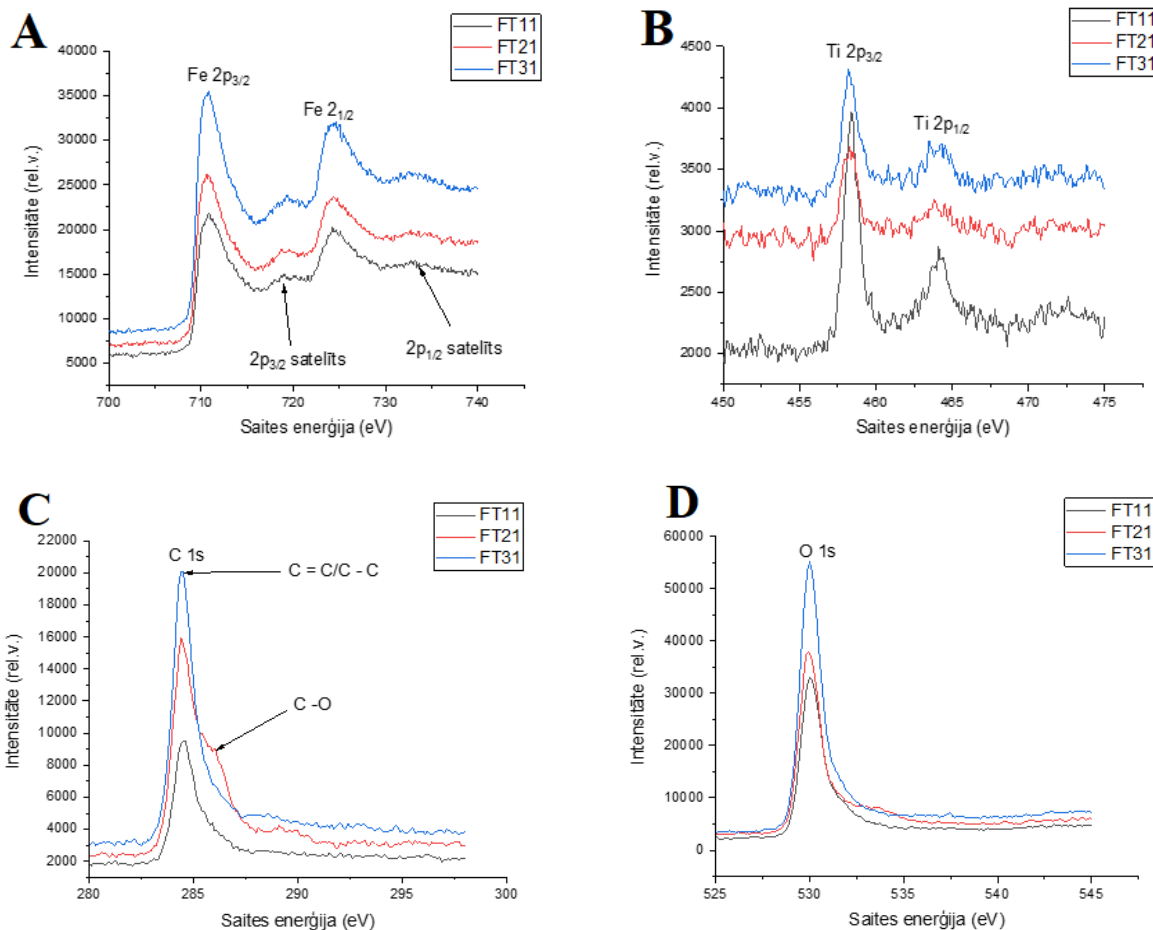
Lai noteiktu elektroforētiski izgulsnēto FT11, FT21 un FT31 nanokompozītu materiālu sastāvā esošo ķīmisko elementu valences un ķīmisko elementu daudzumu, tika veikta rentgenstaru fotoelektronu spektroskopija (*XPS - X-ray photoelectron spectroscopy*), izmantojot mērinstrumentu

(*ESCALAB Xi, "ThermoFisher"*). Metodē tiek izmantoti zemas enerģijas ( $\approx 1.5$  keV) monohromatiski rentgena stari, kas ierosina atomu iekšējo čaulu (parasti K čaulas) elektronus plānā pētāmā parauga virsmas daļā ( $\approx 10$  nm biezumā), izraisot fotoelektronu atbrīvošanos. XPS metodi bieži dēvē par virsmas jutīgu materiālu pētījumu metodi. Novērtējot fotoelektronu enerģiju, tiek identificēti pētāmā materiāla sastāvā esošie ķīmiskie elementi un iegūta vērtīga informācija par ķīmisko saišu dabu. Analizējot fotoelektronu enerģijas maksimumu intensitātes, tiek noteikts ķīmisko elementu daudzums. XPS metode ir ārkārtīgi jutīga visiem ķīmiskajiem elementiem (jutīgums  $\approx 0.1$  at %), izņemot H un He, kas saistīts ar šo elementu pretošanos jonizācijai [177-178]. Lai iegūtu pārskatu par pētāmajiem materiāliem, tika uzņemti visu pētāmo nanokompozītu pilnie XPS spektri (skat. 5.2.10 att.).



5.2.10 att. FT11, FT21 un FT31 nanokompozītu pilnie XPS spektri.

Veicot XPS spektra analīzi, tika konstatēta tipiskie Fe, Ti, C un O atomu enerģētiskajiem pamatlīmeņiem raksturīgie maksimumi. Lai veiktu identificēto ķīmisko elementu detalizētāku analīzi, noteiktu oksidācijas pakāpes un starpatomu saites, tika uzņemti papildus XPS mērījumi šauros enerģijas diapazonos, ar augstāku izšķirtspēju ap konstatētajiem maksimumiem (5.2.11 att.).



5.2.11 att. FT11, FT21 un FT31 nanokompozītu XPS spektri šaurās enerģijas diapazonos. A- dzelzs, B – titāns, C- ogleklis, D – skābeklis.

Analizējot XPS spektrus, kas uzņemti šaurā enerģijas diapazonā (skat. 5.2.11 att. A), tika konstatēts, ka Fe 2p nomērītais spektrs spina - orbītas mijiedarbības dēļ ir sadalījies divās komponentēs [179]. Veicot vizuālo analīzi, tika konstatēti divi plati maksimumi pie saites enerģijas vērtībām attiecīgi 711.3 eV un 724.7 eV, kas ir raksturīgs Fe 2p<sub>3/2</sub> un Fe 2p<sub>1/2</sub> spina – orbītai, kā arī novēroti divi satelītmaksimumi (angļu val. – *shake-up satellites*), kas veidojas, papildus elektrona izraušanai ierosinot jaunizveidoto jonu. Minētie satelītmaksimumi atrodas pie 719.2 eV un 733.6 eV saites enerģijas vērtībām un ir raksturīgi Fe<sup>3+</sup> saturošiem ķīmiskajiem savienojumiem. Zinātniskajā literatūrā minēts, ka savienojumos, kuros Fe oksidēšanās pakāpe ir 2+, konstatēto maksimumu abscisu ass vērtības ir novirzījušās nedaudz zemāk [180-181].

Analizējot titānam raksturīgo XPS spektru, tika konstatēti divi spina orbītu Ti 2p<sub>3/2</sub> un Ti 2p<sub>1/2</sub> maksimumi (skat. 5.2.11 att. B) pie saites enerģijas vērtībām 459.4 eV un 465.7 eV, kas apstiprina Ti<sup>4+</sup> klātbūtni pētāmajos materiālos [182]. Oglekļa maksimumi pie saites enerģijas vērtībām 284.84 eV un 286.12 eV tiek saistīti ar C = C/C – C un C – O oglekļa atomu grupām un apliecina reducēta grafēna oksīda klātbūtni pētāmajos nanokompozītos (skat. 5.2.11 att. C) [183]. Turpinot vizuālo rezultātu

analīzi, tika konstatēts O1s maksimums pie saites enerģijas 531.2 eV (skat. 5.2.11 att. D), kas raksturīgs skābekļa atomam, kurš saistīts ar Fe<sup>3+</sup> un Ti<sup>4+</sup> [184-187].

Nomērīto XPS spektru maksimumu abscisu ass vērtības pētāmajiem materiāliem ir līdzīgas, bet raksturīgie laukumi zem līknes ir atšķirīgi. Aprēķinos tika izmantota intensitāšu maksimumu laukumu integrēšana datu analīzes programmā *OriginPro 2019b*. Pamatojoties uz iepriekš minēto secināts, ka pētāmie nanokompozītu materiāli sastāv no vieniem un tiem pašiem ķīmiskajiem elementiem, kuru daudzums katrā kompozītmateriālā ir atšķirīgs (skat. 5.2.8 tab.).

5.2.8 tabula. Ar XPS metodi noteiktie dzelzs, titāna, skābekļa un oglekļa atomprocenti.

|                  | FT11 | FT21 | FT31 |
|------------------|------|------|------|
| <b>Fe, at. %</b> | 49   | 58   | 64   |
| <b>Ti, at. %</b> | 28   | 22   | 12   |
| <b>O, at. %</b>  | 16   | 7    | 5    |
| <b>C, at. %</b>  | 7    | 13   | 19   |

Lai varētu korekti salīdzināt XPS metodē iegūtos ķīmisko elementu daudzuma rezultātus ar EDX iegūtajiem datiem, nomērītie ķīmisko elementu atomu procenti (at. %) tika pārrēķināti uz svara procentiem (wt%). Piemērs Fe wt. % pārrēķināšanai uz Fe at. % parādīts vienādojumā 5.2.2 un rezultāti tika apkopoti tabulā 5.2.9.

$$wt. \% Fe = \frac{at.\% Fe \cdot M(Fe)}{(at.\% Fe \cdot M(Fe) + at.\% Ti \cdot M(Ti) + at.\% C \cdot M(C) + at.\% O \cdot M(O))} \quad (5.2.2)$$

M – attiecīgā ķīmiskā elementa molmasa.

5.2.9 tabula. Aprēķinātie dzelzs, titāna, skābekļa un oglekļa svara procenti.

|                  | FT11 | FT21 | FT31 |
|------------------|------|------|------|
| <b>Fe, wt. %</b> | 62   | 71   | 80   |
| <b>Ti, wt. %</b> | 30   | 23   | 13   |
| <b>O, wt. %</b>  | 6    | 3    | 2    |
| <b>C, wt. %</b>  | 2    | 3    | 5    |

Ķīmisko elementu kvantitatīvā analīze uzrādīja pakāpenisku Fe daudzuma pieaugumu un Ti daudzuma samazināšanos pētāmajos materiālos. Augstākā titāna svara procentu skaitliskā vērtība tika novērota nanokompozītā FT11, kas saskan ar rentgenstaru difrakcijas analīzē izmantotās Ritvelda metodes aprēķinu. Salīdzinot kvantitatīvos aprēķinus, kas veikti ar XPS, EDX un XRD, tika konstatēts, ka visas izmantotās materiālu pētīšanas metodes uzrāda Fe daudzuma palielināšanos, pieaugot dzelzs molārajai daļai suspensijā. Minētais novērojums ļauj secināt, ka ar EPD metodi var pielāgot pētāmā

materiāla sastāvu, sagatavojot suspensijas ar noteiktām materiālu molārajām attiecībām. Ir vērts pieminēt, ka gan XPS, gan XRD metodes uzrādīja pakāpenisku Ti daudzuma samazināšanos izgulsnētajā kārtiņā, pieaugot Fe molārajai daļai suspensijā. Turpinot rezultātu analīzi tika konstatēts, ka, pieaugot dzelzs daudzumam, oglekļa daudzums palielinās. Izdarītais novērojums ļauj izvirzīt hipotēzi, ka elektroforētiskās izgulsnēšanas laikā dzelzs oksīda nanodaļiņas saistās ar grafēna oksīda pārslām un izgulsnējās uz tērauda pamatnes. Apkopojot rezultātus, secināts, ka ar elektroforētiskās izgulsnēšanas metodi iegūtas Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> un TiO<sub>2</sub> nanokompozīta kārtiņas, kas ļauj novērtēt bateriju veiktspēju kā funkciju no pārejas metāla oksīdu daudzumiem binārā elektroda materiālā.

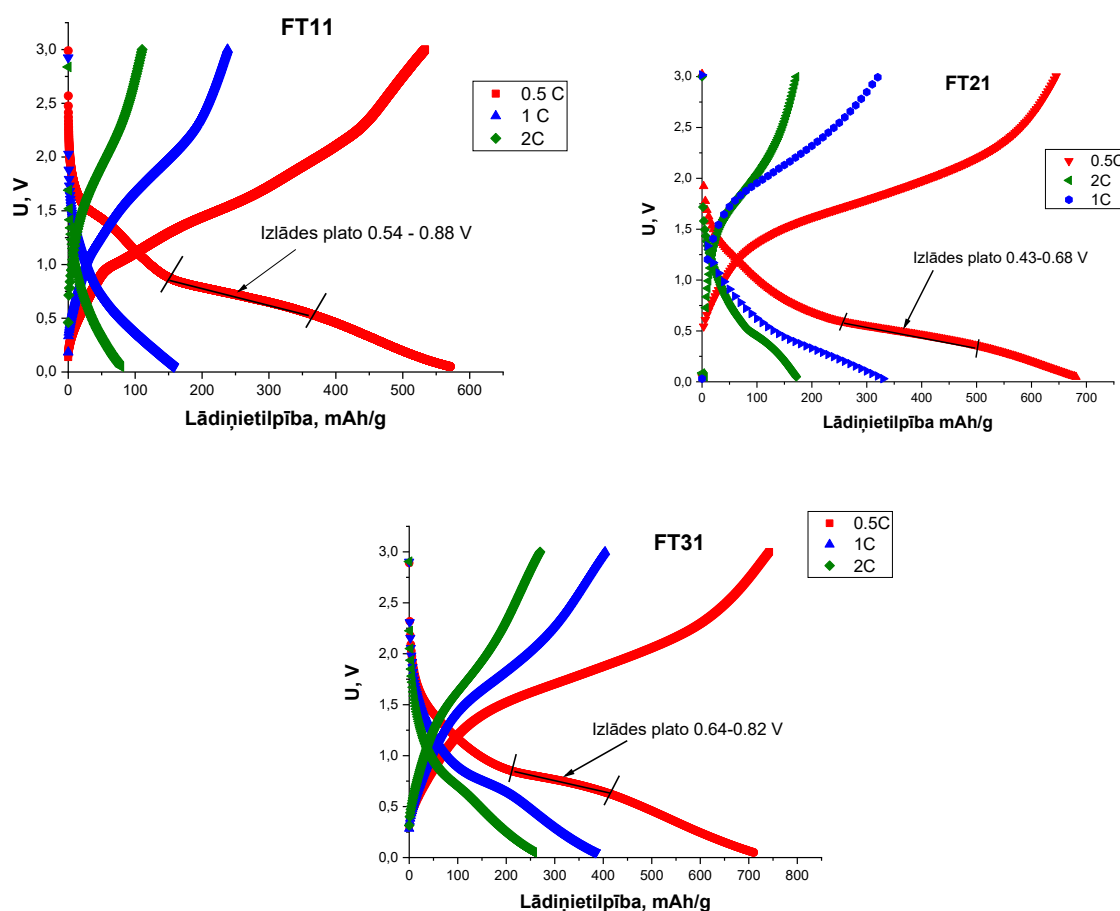
Labākai rezultātu pārskatāmībai, nanokompozītu sastāva kvantitatīvais novērtējums apkopots tabulā 5.2.10.

5.2.10 tabula. FT11, FT21, FT31 nanokompozīta sastāva kvantitatīvais novērtējums

|      | Vidējais kristalītu izmērs, nm | Ķīmisko elementu daudzums noteikts ar EDX, wt% |    |    | Ķīmisko elementu daudzums noteikts ar XPS, wt% |    |   |   | Ar Ritvelda metodi no XRD datiem aprēķinātie materiāla fāzu daudzumi, wt% |                                   |                                  |
|------|--------------------------------|--|----|----|--|----|---|---|---|-----------------------------------|----------------------------------|
|      |                                | Fe   | Ti | O  | Fe   | Ti | O | C | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (magemīta fāze)                          | TiO <sub>2</sub> , (anatāza fāze) | TiO <sub>2</sub> , (rutila fāze) |
| FT11 | 37 ± 2                         | 67   | 4  | 29 | 62   | 30 | 6 | 2 | 55±0.01   | 35±0.01                           | 10±0.01                          |
| FT21 | 24 ± 2                         | 72   | 5  | 23 | 71   | 23 | 3 | 3 | 79±0.02   | 14±0.01                           | 7±0.02                           |
| FT31 | 32 ± 2                         | 76   | 7  | 17 | 80   | 13 | 2 | 5 | 88±0.02   | 9±0.01                            | 3±0.01                           |

## 5.2.9 Nanokompozītu elektrodu materiālu elektroķīmiskās veiktspējas mērījumi

Lai novērtētu nanokompozītu materiālu pielietojumu litija jonu baterijās tika saliktas bateriju pusšūnas un veikti elektroķīmiskās veiktspējas mērījumi. Detalizētu bateriju pusēnu salikšanas aprakstu skatīt sadaļā 5.1.8. Lai noteiktu nanokompozītu elektroda materiālu gravimetriskās lādiņietilpības tika uzņemtas uzlādes - izlādes līknes, pie dažādām izlādes strāvām (skat. 5.2.12 att.), Pie izlādes strāvas 0.5C, uzlādes – izlādes līknes uzrāda nelielus, kvazi - lineārus apgabalus sprieguma intervālā no 0.4 līdz 0.8 V, kas atbilst  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  pakāpeniskam reducēšanās procesam, kurā  $\text{Fe}^{3+}$  mainās oksidācijas pakāpe uz  $\text{Fe}^0$ . Šajā procesā kā blakusprodukts veidojas  $\text{Li}_2\text{O}$  un formējas elektroda – elektrolīta robežvirsmas (SEI) slānis [187].



5.2.12 att. FT11, FT21 un FT31 nanokompozīta elektrodu galvanostatiskās uzlādes - izlādes līknes uzņemtas pie strāvas stiprumiem 0.5C, 1C un 2C.

Lai novērtētu eksperimentāli un teorētiski noteiktās lādiņietilpības procentuālo korelāciju, no galvanostatiskajām uzlādes - izlādes līknēm tika noteikta eksperimentālā lādiņietilpība, bet nanokompozītu teorētiskās lādiņietilpības tika aprēķinātas, ņemot vērā katra pārejas metāla oksīda molārās daļas reizinājumu ar  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  un rGO teorētisko lādiņietilpību. Veicot rezultātu analīzi,



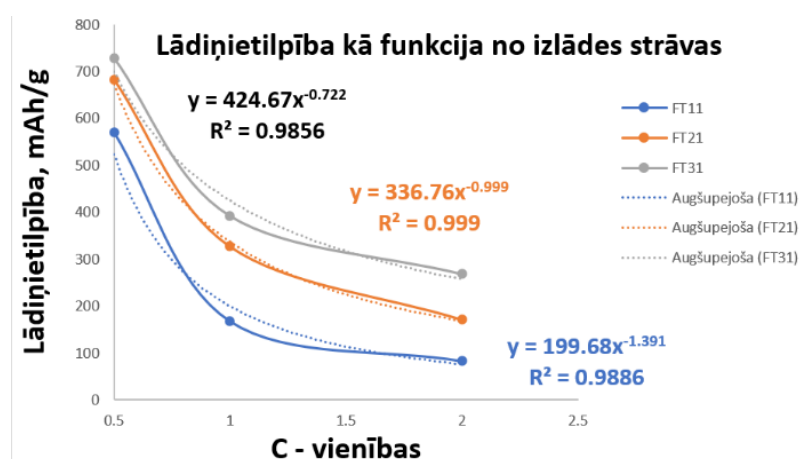
konstatēts, ka starp pētāmajiem elektroda materiāliem augstākā lādiņietilpība ir FT31 nanokompozītam - 729 mAh/g jeb 68 % no teorētiskās lādiņietilpības, kas ir par 17 % vairāk kā tīra Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rGO (604 mAhg<sup>-1</sup>) lādiņietilpība. Dažas pētnieku grupas ziņo par Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> un TiO<sub>2</sub> nanokompozīta elektroda uzlabotu lādiņietilpību salīdzinājumā ar katra atsevišķa pārejas metāla oksīda elektroda materiāliem, kas liecina, ka Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> un TiO<sub>2</sub> nanodaļiņu elektroķīmiskā aktivitāte efektīvi mijiedarbojas, radot elektroda materiālu ar augstāku gravimetrisko lādiņietilpību [187-191].

Nanokompozītu elektrodu materiālu FT11 lādiņietilpības ir attiecīgi 571 mAh/g jeb 77 % no teorētiskās lādiņietilpības un FT21 ir 683 mAh/g jeb 88 % no teorētiskās lādiņietilpības. Ir vērts piebilst, ka FT21 nanokompozīta elektroda materiāls uzrādīja lādiņietilpības vērtību, kas ir vistuvāk tā teorētiskajai lādiņietilpībai. No minētā novērojuma var secināt, ka FT21 elektroda materiālam raksturīga augstākā litija injekcijas spēja un elektroķīmiskā aktivitāte. Nanokompozītu elektroda materiālu gravimetriskās lādiņietilpības ir salīdzināmas un pat nedaudz augstākas par citu pētnieku iegūtajiem rezultātiem [192-195]. Elektrodu materiālu lādiņietilpības pie dažādām izlādes strāvām apkopotas tab. 5.2.11.

5.2.11 tabula FT11, FT21, FT31 nanokompozīta elektrodu materiālu gravimetriskā lādiņietilpības pie dažādām izlādes strāvām.

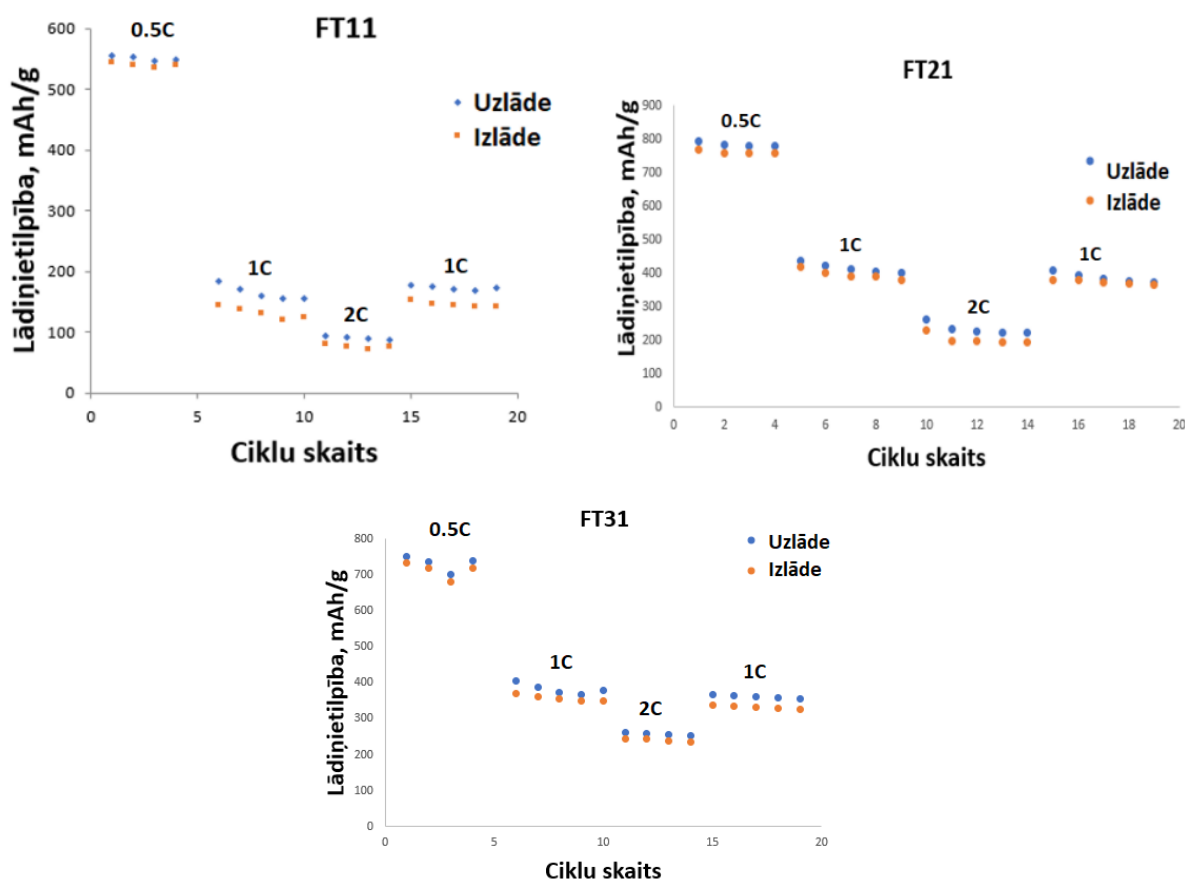
|             | 0.5C, [mAhg <sup>-1</sup> ] | 1C, [mAhg <sup>-1</sup> ] | 2C, [mAhg <sup>-1</sup> ] |
|-------------|-----------------------------|---------------------------|---------------------------|
| <b>FT11</b> | 571±57                      | 168±17                    | 83±8                      |
| <b>FT21</b> | 683±68                      | 327±33                    | 171±17                    |
| <b>FT31</b> | 729±73                      | 392±39                    | 268±27                    |

Analizējot datus, tika konstatēts, ka, palielinoties Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> daudzumam, pieaug elektroda materiāla gravimetriskā lādiņietilpība. Lai novērtētu gravimetriskās lādiņietilpības zuduma straujumu, pieaugot izlādes strāvai, tika konstruēts grafiks - lādiņietilpība kā funkcija no izlādes strāvas stipruma (C-vienībās) (5.2.13 att.).



5.2.13 att. FT11, FT21 un FT31 nanokompozīta elektrodu lādiņietilpība kā funkcija no izlādes strāvas stipruma.

Visiem pētāmajiem nanokompozīta elektroda materiāliem tika novērota līdzīga, eksponenciāla lādiņietilpības samazināšanās, palielinoties strāvas stiprumam. Lai noskaidrotu, kā FT11, FT21 un FT31 nanokompozīta elektroda materiāli saglabā lādiņietilpību, pieaugot elektriskajai strāvai, tika veikti elektroda lādiņietilpības saglabāšanās mērījumi ar dažādiem izlādes strāvas stipriem 0.5C, 1C un 2C. Pie katras strāvas vērtības veikti pieci uzlādes – izlādes cikli un iegūtās lādiņietilpības vērtības kā funkcija no strāvas stipruma attēlotas grafiski (skat. 5.2.14 att.). Izlādes strāvas 1C vērtība, kas tika aprēķināta ņemot vērā pētāmās kārtiņas masu, ir: FT11 = 0.33 mA, FT21 = 0.52 mA un FT31 = 0.84 mA.



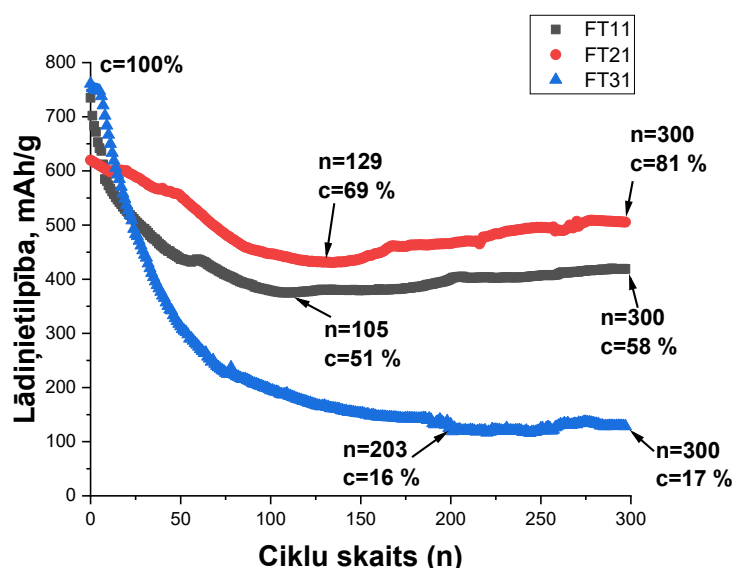
5.2.14 att. FT11, FT21 un FT31 nanokompozīta elektrodu lādiņietilpības saglabāšanās mērījumi pie izlādes strāvas stipriem 0.5C, 1C un 2C.

Veicot grafiku analīzi, tika konstatēts, ka palielinoties bateriju pusšūnai pieliktajam strāvas stiprumam, visu pētāmo elektroda materiālu lādiņietilpība pakāpeniski samazinās. Tā, piemēram, strāvas stipruma vērtībai pieaugot no 0.5C līdz 2C, pētāmo elektroda materiālu FT11, FT21 un FT31 attiecīgās gravimetriskās lādiņietilpības samazinājās par 85 %, 77 % un 64 %. No iegūtajiem rezultātiem redzams, ka no visiem pētāmajiem elektrodu materiāliem augstāko toleranci pret strāvas stipruma pieaugumu uzrāda FT31 nanokompozīta elektrods. No rezultātiem tika secināts, ka, jo augstāka ir Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> masas daļa elektrodā, jo augstāka ir elektroda lādiņietilpība un ātrumspeja. Jāpiebilst, ka FT31 nanokompozīta konstatētā lādiņietilpības samazināšanās procentuālā vērtība (64 %) ir

identiska tīra  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$  elektroda materiāla lādiņietilpības samazināšanās procentuālālai vērtībai, kas tika aplūkota rezultātu pirmajā daļā. No iepriekš minētā secināts, ka nanokompozītam ar  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  un  $\text{TiO}_2$  molārajām daļām 3:1, titāna dioksīda ietekme uz elektroda materiāla ātrumspeju ir minimāla vai arī tās nav vispār. Lai novērtētu pētāmo elektrodu materiāla stabilitāti pēc tam, kad tie pakļauti lielām uzlādes – izlādes strāvām, pēdējie pieci cikli tika veikti ar strāvu 1 C. Iegūtie rezultāti uzrādīja labu reakcijas atgriezeniskumu un augstu pētāmo nanokompozītu materiāla struktūras noturību [187].

### 5.2.10 Ciklējāmība

Lai novērtētu pētāmo elektroda materiālu spēju saglabāt lādiņietilpību vairākkārtēju uzlādes - izlādes ciklu laikā, tika uzņemtas galvanostatiskās uzlādes - izlādes līknes (skat. 5.2.15 att.) un konstruēts grafiks – izlādes lādiņietilpība kā funkcija no uzlādes – izlādes ciklu skaita. Mērījuma spriegumu intervāls ir 0.05-3 V, kuros tika veikti 300 pētāmā elektroda materiāla uzlādes - izlādes cikli ar strāvas stiprumu 1C.



5.2.15 att. FT11, FT21 un FT31 nanokompozīta elektrodu lādiņietilpība kā funkcija no izlādes ciklu skaita.

No ciklējāmības līknēm ir redzams, ka visiem pētāmajiem elektroda materiāliem sākotnējo uzlādes – izlādes ciklu laikā novērojama lādiņietilpības samazināšanās, kas ir saistīta ar  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  daļiņu pulverizāciju litija injektācijas - ekstrakcijas laikā, izraisot elektriskā kontakta zudumu starp elektroda materiāla daļiņām un tērauda strāvas kolektoru. Pulverizācija ir elektroda materiāla daļiņu homogēnās struktūras zaudēšana stiepes un/vai spiedes rezultātā, kuras cēlonis ir atkārtota daļiņu tilpuma izmaiņa litija injektācijas un ekstrakcijas procesā [217]. Salīdzinot iegūtās ciklējāmības līknes, tika konstatēts, ka vislēnākā lādiņietilpības samazināšanās sākotnējo uzlādes – izlādes ciklu laikā novērojama FT11

un FT21 elektroda materiāliem. Uzlabotā elektroķīmiskā veiktspēja, iespējams, saistīta ar palielināto  $\text{TiO}_2$  daudzumu elektroda materiālā (skat. 5.2.10 tab. FT11, FT21, FT31 nanokompozīta materiālu kvantitatīvais novērtējums). Titāna dioksīda nanodaļiņas kavē  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  daļiņu pulverizāciju, saglabājot to struktūras integritāti, ko var novērot nanokompozītu FT11 un FT21 ciklējāmības līkņu stabilizācijā pēc simts uzlādes - izlādes cikliem. Turpretī FT31 nanokompozīta elektroda materiālam, kurā  $\text{TiO}_2$  daudzums ir vismazākais, šāda tendence nav novērojama un lādiņietilpības rādītāji eksponenciāli samazinās visu 300 uzlādes – izlādes ciklu laikā [208].

Pētāmie nanokompozītu elektrodi uzrādīja relatīvi augstas sākotnējās gravimetriskās lādiņietilpības, kuru vērtības: FT11= 735 mAh/g, FT21= 620 mAh/g un FT31= 752 mAh/g. Analizējot iegūtās ciklēšanas līknes, konstatēts, ka augstākā lādiņietilpības saglabāšanās tika novērota nanokompozīta elektroda materiālam FT21, kas pēc 129 uzlādes - izlādes cikliem saglabā 69 % no sākotnējās lādiņietilpības vērtības. Turpinoties FT21 elektroda materiāla ciklēšanai, gravimetriskā lādiņietilpība pieaug un iegūst vērtību 508 mAh/g jeb 81 % no sākotnējās lādiņietilpības (skat. 5.2.15 att.).

FT11 un FT31 nanokompozītu elektrodu materiāli uzrādīja vājākus ciklēšanas rādītājus gan sākotnējos izlādes - uzlādes ciklos, zaudējot lielāku daļu lādiņietilpības, gan arī pēc 300 uzlādes – izlādes cikliem uzrādot zemāku saglabātās lādiņietilpības procentuālo daudzumu. Tā, piemēram, nanokompozīts FT11 ciklēšanas noslēgumā saglabā 58 % lādiņietilpības, kuras vērtība ir 420 mAh/g, bet FT31 vien 17 %, kas ir 128 mAh/g. Analizējot nanokompozīta FT31 ciklējāmības rādītājus, tika secināts, ka palielināts  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  daudzums nanokompozītā nodrošina augstāku sākotnējo lādiņietilpību, bet nepietiekamu ciklēšanas stabilitāti. Zemie ciklējāmības rādītāji ir saistīti ar lielajām  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  materiāla tilpuma izmaiņām litija injekcijas laikā, kas paātrina elektroda struktūras pulverizāciju un kontakta elektrods – strāvas kolektors zudumu [196].

Lādiņietilpības palielināšanās elektroda materiāla elektroķīmiskās ciklēšanas laikā nav raksturīga tikai nanoizmēra  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  kompozītiem, bet tika novērota arī citiem konversijas tipa 3D pārejas metālu oksīdiem, kā piemēram  $\text{Co}_2\text{O}_3$  un  $\text{MnO}_2$  [196]. Lādiņietilpības palielināšanās skaidrojumam tika izvirzīti vairāki mehānismi:

- 1) zema sprieguma intervālā 0 - 1.9 V, elektrolītam reducējoties, apkārt metāla nanodaļiņām veidojas organiska polimēra - želejveida kārtiņa, kurā ievietojas litija joni, nodrošinot papildus lādiņietilpību līdz pat 800 uzlādes – izlādes cikliem [197 -198];
- 2) metāla nanodaļiņu un elektrolīta robežvirsmas telpā uzkrājas nekompensēti litija joni, ko kompensē elektroni no nanodaļiņu virsmas [199-201];
- 3) ciklēšanas laikā elektroda materiālā veidojas arvien jaunas litija injekcijas “vietas”, t.i. palielinās elektroķīmiski aktīvie apgabali, kas rezultātā rada papildus elektroda materiāla lādiņietilpību [6; 205];

4) Fe nanodaļiņas, kas veidojas kā neatgriezenisko reakciju blakusprodukts un lokalizējas  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  graudu robežvirsmā, uzlabo aktīvā materiāla elektrisko vadītspēju un atvieglo oksidēšanās - reducēšanās reakciju norisi, kas rezultātā rada papildus elektroda materiāla lādiņietilpību [6; 204; 206].

Papildu lādiņietilpības rašanās, kas tika novērota FT11 un FT21 nanokompozītiem, iespējams, saistīta ar uz elektroda materiāla virsmas notiekošajiem procesiem. Uz virsmas notiekošos lādiņa uzglabāšanu iedala faradeiskos (pseudokapacitāte) un nefaradeiskos (elektriskā dubultslāņa kapacitāte) procesos. Pseudokapacitatīvais lādiņa uzglabāšanas mehānisms vairāk attiecas uz lādiņa uzglabāšanu SEI slānī un metāla nanodaļiņu/ $\text{Li}_2\text{O}$  robežvirsmā. Elektriskā dubultslāņa enerģijas uzkrāšanas mehānisms attiecas uz statisku elektriskā lādiņa uzkrāšanu uz materiāliem ar palielinātu aktīvo virsmas laukumu [203].

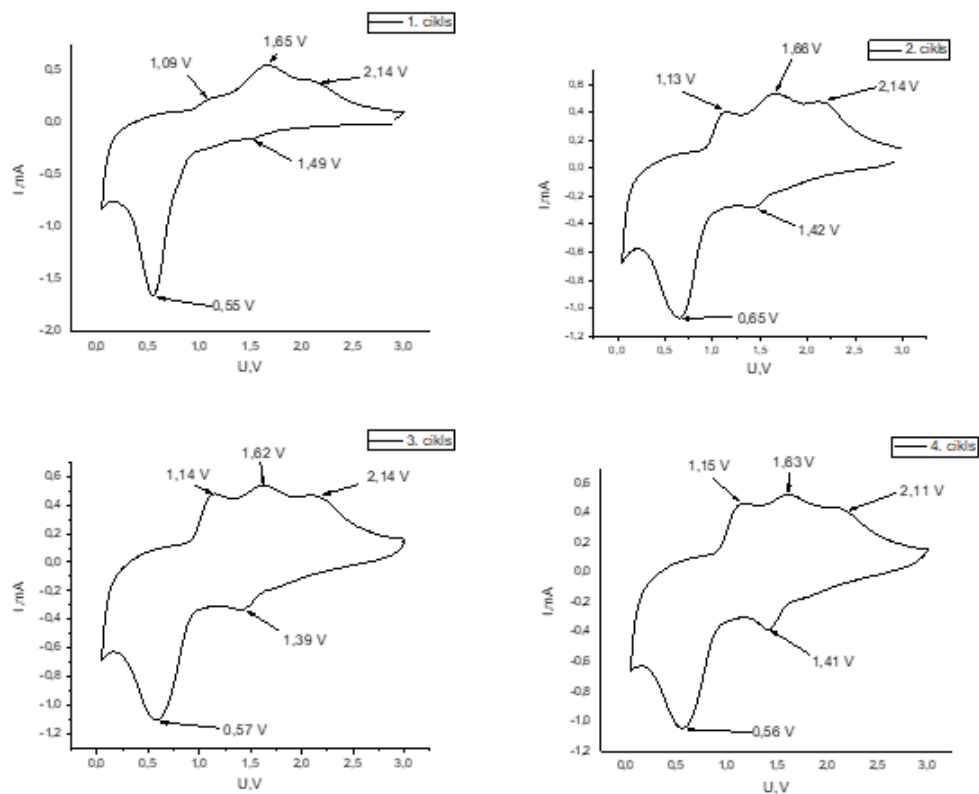
Lai salīdzinātu FT21 trīskomponentu elektroda materiāla elektroķīmiskās veiktspējas rādītājus ar citu pētītiem iegūtajiem rezultātiem, tika izveidota tabula (skat. tab. 5.2.12), kurā uzrādīta gan pētāmā elektroda materiāla sagatavošanas metode, gan savstarpēji salīdzināti pētāmā elektroda materiāla ātrumspejas un ciklējāmības rādītāji.

5.2.12 tabula. Trīskomponentu elektrodu elektroķīmiskās veiktspējas salīdzinājums ar citu pētnieku iegūtajiem rezultātiem.

| Trīskomponentu elektrods   | Elektroda sintēzes metode     | Ātrumspeja  | Ciklējāmība   |
|--|-------------------------------|---|---|
| <b>TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/C</b>                         | Termiskā sakausēšana          | Lādiņietilpība 558 mAhg <sup>-1</sup> pie izlādes strāva 0.5 C (500 mAg <sup>-1</sup> ) | Lādiņietilpība 438 mAhg <sup>-1</sup> pēc 400 uzlādes/izlādes cikliem [192]       |
| <b>TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CNT</b>                       | Hidrotermālā sintēze          | Lādiņietilpība 487 mAhg <sup>-1</sup> pie izlādes strāva 0.5 C (500 mAg <sup>-1</sup> ) | Lādiņietilpība 436 mAhg <sup>-1</sup> pēc 600 uzlādes/izlādes cikliem [193]       |
| <b>TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CNF</b>                       | Ķīmiskā sintēze               | Lādiņietilpība 592 mAhg <sup>-1</sup> pie izlādes strāva 500 mAg <sup>-1</sup>          | Lādiņietilpība 576 mAhg <sup>-1</sup> pēc 200 uzlādes/izlādes cikliem [194]       |
| <b>TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/C</b>                         | Atomāro slāņu izgulsnēšana    | Lādiņietilpība 525 mAhg <sup>-1</sup> pie izlādes strāva 400 mAg <sup>-1</sup>          | Lādiņietilpība 591 mAhg <sup>-1</sup> pēc 200 uzlādes/izlādes cikliem [195].      |
| <b>TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rGO, (FT21 nanokompozīts)</b> | Elektroforētiskā izgulsnēšana | Lādiņietilpība 683 mAhg <sup>-1</sup> pie izlādes strāva 0.5 C (500 mAg <sup>-1</sup> ) | Lādiņietilpība 508 mAhg <sup>-1</sup> pēc 300 uzlādes/izlādes cikliem [šis darbs] |

### 5.2.11 Cikliskā voltamperometrija

Lai iegūtu informāciju par FT11, FT21 un FT31 elektrodu materiālu litija jonu injekcijas - ekstrakcijas maksimumiem, materiāla elektroķīmisko aktivitāti un aprēķinātu litija jonu difūzijas koeficientu, tika veikta cikliskā voltamperometrija (CV) pie dažādiem sprieguma izvērse ātrumiem 0.1, 0.2, 0.5, 1 mV/s. Pēc mērījumu veikšanas visiem pētāmajiem elektroda materiāliem detalizētāk tika analizēti pirmie četri CV cikli. Tā kā iegūtie rezultāti uzrādīja līdzīgas strāvas maksimumu un sprieguma vērtības, tad nanokompozīta elektrodiem FT21 un FT31 pirmo CV četru ciklu attēli ievietoti pielikumā (skat. 10.7 un 10.8 att.), bet elektrodam FT11 uzņemtās CV līknes aplūkojamas 5.2.16 att. CV līknes uzņemtas pie sprieguma izvērse ātruma 1 mVs<sup>-1</sup> un no grafikiem nolasītas maksimālās strāvas vērtības.



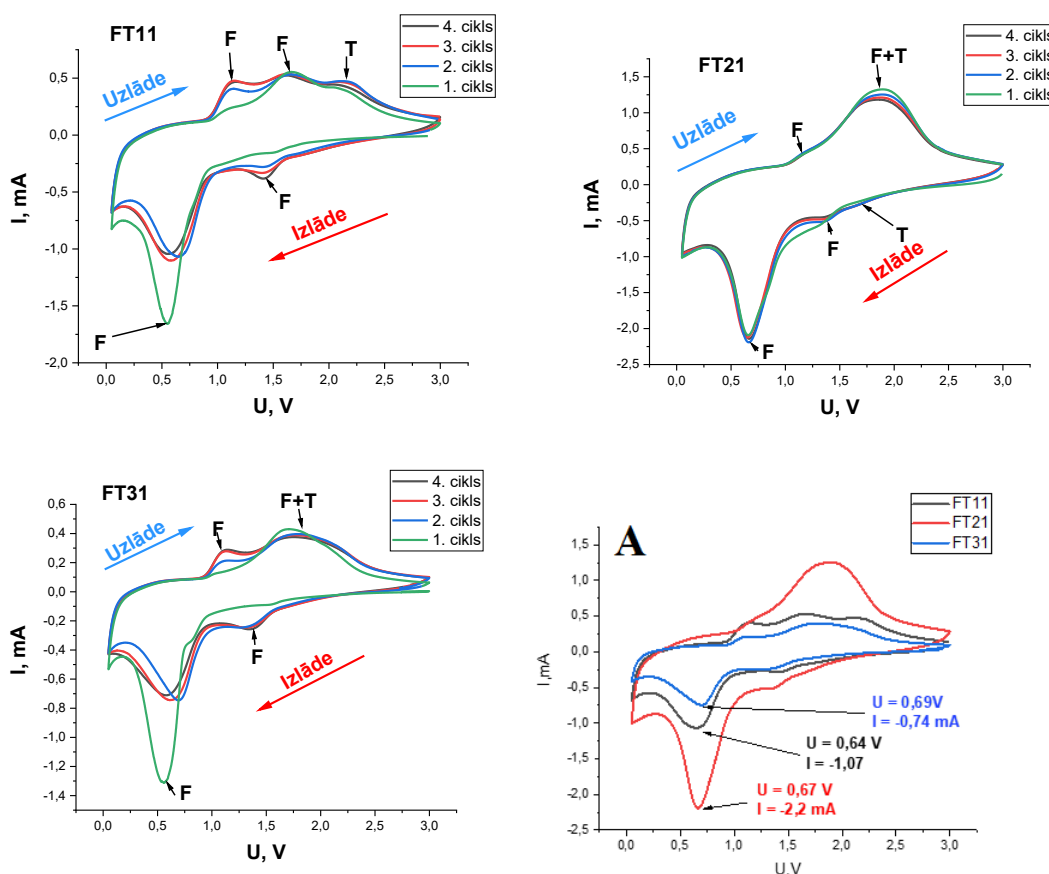
5.2.16 att. FT11 nanokompozīta pirmie četri CV cikli. Sprieguma izvērse ātrums  $1 \text{ mVs}^{-1}$ , diapazons 0.05-3 V.

No CV līkņēm ir redzami nanokompozīta sastāvā esošā  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  anodiskajām (1.1 V un 1.6 V) un katodiskajām (0.6 V un 1.4 V) reakcijām raksturīgie maksimumi. Skaidrības labad ir vērts pieminēt, ka katodiskais jeb izlādes cikls bateriju elektrodu materiālu pētījumu kontekstā atbilst litija jonu ievietošanās procesam pētāmajā elektrodā, t.i., norit pētāmā elektroda materiāla reducēšanās reakcija. Pretējs process norisinās anodiskā jeb uzlādes procesa laikā [187]. Katodiskā cikla maksimums pie sprieguma vērtības  $\approx 1.7 \text{ V}$  liecina par  $\text{Li}^+$  interkalāciju  $\text{TiO}_2$  struktūrā, veidojot stehiometrisku savienojumu  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$ . Titāna dioksīda fāzes pāreja no tetragonālas uz ortorombisku netika novērota [6]. Strāvas maksimumi pie katodiskā cikla sprieguma vērtībām  $\approx 0.6 \text{ V}$  un  $\approx 1.4 \text{ V}$  liecina par konversijas reakciju elektroda materiālā un sekojošu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  reducēšanos par  $\text{Fe}^0$ . Strāvas maksimums pie sprieguma vērtības  $\approx 0.6 \text{ V}$  korelē ar pētāmā elektroda materiāla ātrumspejas mērījumos iegūtajiem rezultātiem, kuros tika konstatēts izlādes plato intervāls sprieguma diapazonā no 0.4 - 0.8 V. Ir vērts pieminēt, ka šajā sprieguma diapazonā konstatētais strāvas maksimums raksturo gan elektroda-elektrolīta robežslāņa formēšanos uz pētāmā elektroda virsmas, gan Fe nanodaļiņu un amorfa  $\text{Li}_2\text{O}$  veidošanos elektroda materiālā. Hipotētiski daļa no reducētā dzelzs daudzuma turpmākajos ciklos vairs netiek oksidēta un nepiedalās enerģijas uzglabāšanas procesos, kas izskaidro iespējamo lādiņa pārnesei pretestības samazināšanos pēc vairākkārējiem uzlādes - izlādes cikliem, kas šī darba 1. rezultātu daļā veiktajos pētījumos tika konstatēts ar elektroķīmiskās impedances spektroskopijas metodi. Attiecīgā elektroda materiālā notiekošā konversijas reakcija ir:  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + x\text{Li}^+ + xe^- \rightarrow \text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$

(kubiska  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  struktūra). Attiecīgā elektroda materiāla reducēšanās reakcija:  $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3 + (6-x)\text{Li}^+ + (6-x)e^- \rightarrow 4\text{Li}_2\text{O} + 3\text{Fe}^0$  [188; 206].

Uzlādes jeb anodiskā cikla maksimumi pie sprieguma vērtībām  $\approx 1.6$  V un  $\approx 1.1$  V atbilst  $\text{Li}_2\text{O}$  konversijai un  $\text{Li}^+$  jonu ekstrakcijai jeb izvilkšanai no  $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$  struktūras, kurā notiek Fe pakāpenisks oksidēšanās process:  $\text{Fe}^0 \rightarrow \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$  [193]. Strāvas maksimums pie sprieguma vērtības  $\approx 2.1$  V atbilst  $\text{Li}^+$  jonu ekstrakcijai no  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$  kristāliskās struktūras [142; 153].

Lai novērtētu pētāmo elektroda materiālu CV ciklu savstarpējo sakritību, salīdzinātu līknes un iegūtu informāciju par materiālu elektroķīmisko kinētiku, tika uzņemti pirmie četri CV cikli pie sprieguma izvēršes ātruma  $1 \text{ mVs}^{-1}$  (skat. 5.2.17 att.).



5.2.17 att. FT11, FT21 un FT31 nanokompozītu elektrodu pirmo četru ciklu cikliskās voltamogrammas pie sprieguma izvēršes ātruma  $1 \text{ mVs}^{-1}$ . F -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  un T –  $\text{TiO}_2$  materiālam raksturīgie strāvas maksimumi. A – FT11, FT21 un FT31 elektroda materiāla pirmais CV cikls.

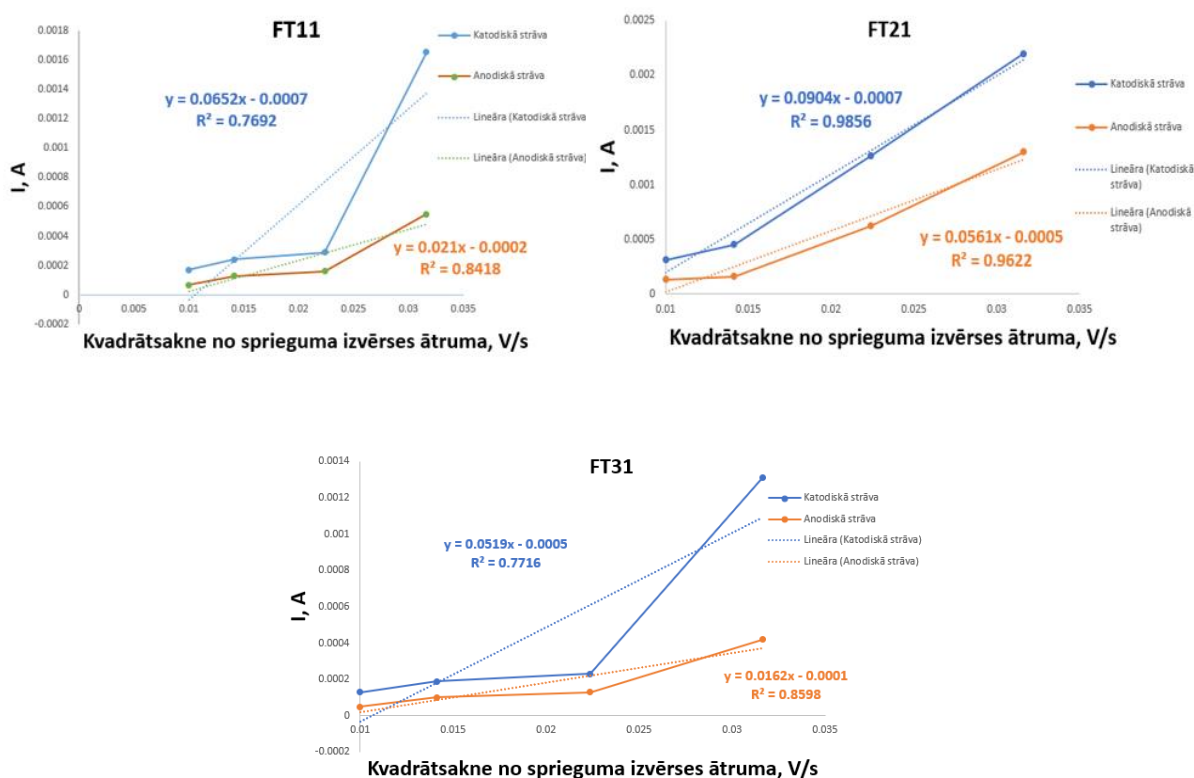
Salīdzinot iegūtās CV līknes, tika konstatēts, ka nanokompozītiem FT11 un FT31 izlādes ciklā, katodiskās strāvas maksimuma intensitāte pie  $\approx 0.6$  V ir augstākā pirmajā ciklā. Nākamajos ciklos minētā strāvas maksimuma intensitāte samazinās, kas liecina par neatgriezeniskām ķīmiskām reakcijām pētāmajā elektroda materiālā un daļēju sākotnējās lādiņietilpības zudumu, kas norisinās elektroda elektroķīmiskās stabilizācijas laikā un ir saistīts ar SEI slāņa formēšanās procesu [6; 194-195]. Veicot nanokompozīta FT21 līkņu analīzi un salīdzināšanu ar pārējiem pētāmajiem elektrodi



materiāliem, visos ciklos tika novērots lielākais litija injekcijas strāvas maksimums ( $I = 2.2 \text{ mA}$ ) un labākais reakcijas apgriezeniskums, kas liecina par FT21 elektroda materiāla augstu elektroķīmisko aktivitāti un litija injekcijas spēju.

Izmantojot datu analīzes programmu *OriginPro 2019* un noteiktā integrāļa funkciju, tika aprēķināti FT11, FT21 un FT31 elektrodu materiālu otrā CV cikla katodisko un anodisko līkņu ietvertu matemātisko laukumu attiecība pret x asi. Iemesls, kāpēc tika izvēlēts otrais CV cikls, ir saistīts ar to, ka pirmajā ciklā notiek materiāla elektroķīmiskā stabilizēšanās un elektrolīta-elektroda robežvirsmas veidošanās. Līdz ar to pirmā cikla izmantošana matemātisko laukumu analīzei, var dot neobjektīvu informāciju par elektroda materiālā notiekošajiem procesiem. Jo tuvāk laukumu attiecība ir vērtībai 1, jo apgriezeniskāka elektroķīmiskā reakcija ir novērojama pētāmajā elektroda materiālā [193]. Iegūtie rezultāti uzrādīja šādas  $S_k/S_a$  vērtības: FT11=1.09, FT21 = 1.06 un FT31 = 1.19.

Apkopojot rezultātus, tika secināts, ka FT21 elektroda materiālam novērota vairāku CV ciklu savstarpēja sakritība, kas liecina par labu reakcijas apgriezeniskumu un elektroda materiāla struktūras stabilitāti oksidēšanās – reducēšanās reakciju laikā, ko apliecināja arī veiktā CV ciklu matemātisko laukumu attiecības analīze [207]. Lai aprēķinātu litija difūzijas koeficientu, tika izmantotas pie dažādiem sprieguma izvērse ātrumiem uzņemtās CV līknes, un konstruēti grafiki - maksimālās litija injekcijas – ekstrakcijas strāvas stiprums kā funkcija no potenciāla izmaiņas ātruma kvadrātsaknes (skat. 5.2.18 att.).



5.2.18 att. FT11, FT21 un FT31 elektrodu katodiskās un anodiskās strāvas maksimumu stipruma atkarība no potenciāla izmaiņas ātruma kvadrātsaknes.

Izmantojot aproksimācijas taisnes un Randelsa-Sevčika vienādojumu (skat. v-mu 5.2.3), var aprēķināt litija jonu difūzijas koeficientu pētāmajā elektroda materiālā:

$$D_{Li} = \frac{RT}{0.1992 \cdot F^3 n^3 C_0^2} \cdot \left( \frac{dI}{dv^{1/2}} \right)^2 \quad (5.2.3)$$

D - difūzijas koeficients, cm<sup>2</sup>/s; R – universālā gāzu konstante, J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>; T – temperatūra, K; n – iesaistīto elektronu skaits; F – Faradeja konstante, C·mol<sup>-1</sup>; A – elektroda laukums, cm<sup>2</sup>; C – litija jonu koncentrācija, mol/cm<sup>3</sup>.

Atvasinājuma dI/(dv)<sup>1/2</sup> vērtība tiek noteikta, ar regresijas analīzi nosakot taisnes virziena koeficientus (skat. 5.2.18 att.) un par kļūdu pieņemot divas standartnovirzes. No Randelsa – Sevčika vienādojuma izriet, ka I = f (dU/dt)<sup>1/2</sup> un funkcijas grafikam jābūt lineāram. Novirze no linearitātes liecina par oksidēšanās - reducēšanās reakcijas kvaziapgriezeniskumu un apraksta elektrona pārnesi, kas šajā gadījumā nenotiek brīvas difūzijas veidā, bet caur virsmas absorbcijas procesiem. Aprēķinātie litija difūzijas koeficienti pētāmajos elektroda materiālos apkopoti tabulā 5.2.13.

5.2.13 tabula. Izmantojot Randelsa – Sevčika vienādojumu aprēķinātie litija difūzijas koeficienti.

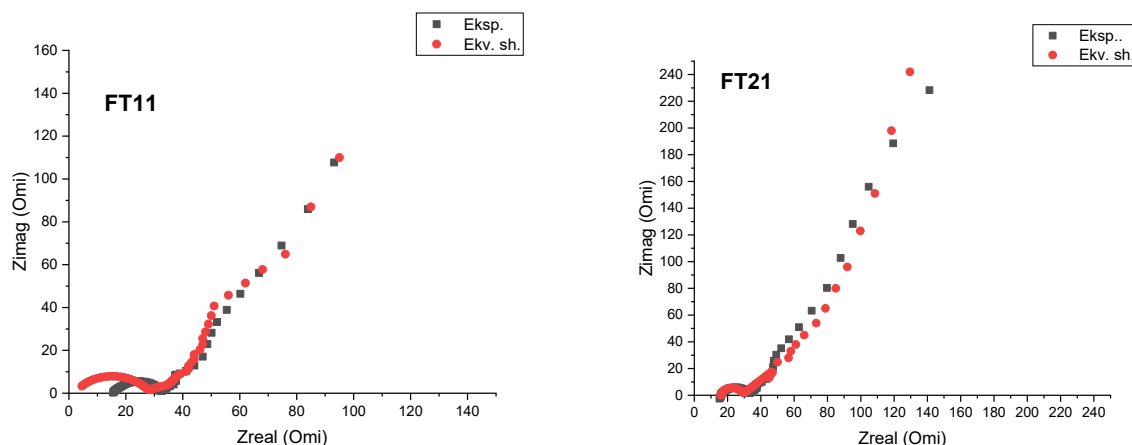
| Elektrods | Anodiskās strāvas<br>D, · 10 <sup>-13</sup> [cm <sup>2</sup> /s] | Katodiskās strāvas<br>D, · 10 <sup>-13</sup> [cm <sup>2</sup> /s] |
|-----------|--|---|
| FT11      | 0.7  | 5.9   |
| FT21      | 3.6  | 11.5  |
| FT31      | 0.4  | 3.7   |

Izvērtējot tabulā apkopotos datus, tika secināts, ka lielāko katodiskās un anodiskās strāvas litija difūzijas koeficientu uzrāda FT11 un FT21 nanokompozīta elektroda materiāls. Apkopojot iegūtos ciklējāmības, elektroķīmiskās aktivitātes un litija difūzijas koeficienta rezultātus, turpmākiem pētījumiem tika izvēlēts padziļināti analizēt FT11 un FT21 nanokompozīta elektroda materiālus.

## 5.2.12 Elektroķīmiskā impedances spektroskopija

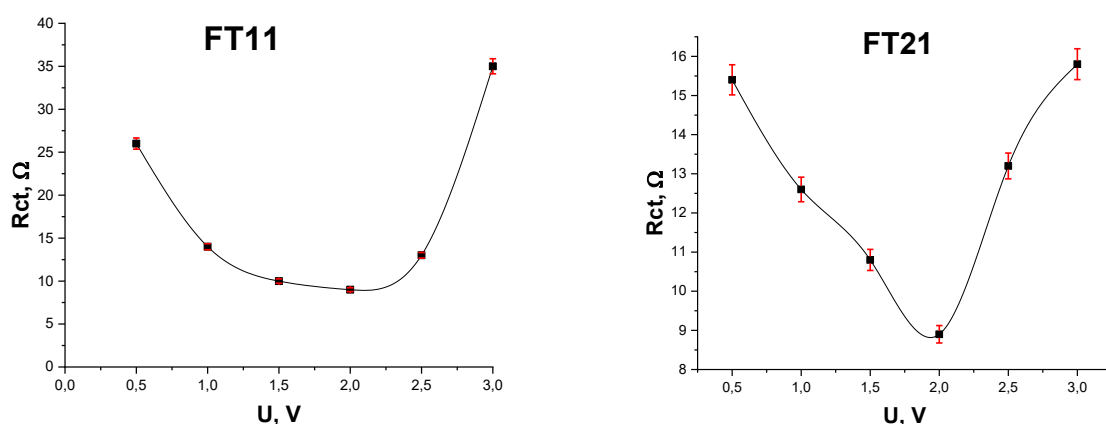
Lai novērtētu lādiņa pārneses pretestību (R<sub>ct</sub>) starp elektroda un elektrolīta robežvirsmu, iegūtu informāciju par litija jonu kinētiku pētāmajā materiālā un noteiktu litija difūzijas koeficientu, tika veikti elektroķīmiskās impedances spektroskopijas (EIS) mērījumi. Katrs EIS spektrs uzņemts pie atšķirīga baterijas pusšūnas sprieguma, vispirms to stabilizējot 6 h, līdz šūnā plūstošās strāvas vērtība būtiski nemainās. Lai nodrošinātu elektrolīta un pētāmā elektroda materiāla mijiedarbību kā arī stabila SEI slāņa noformēšanos, pirms katra EIS mērījuma tika veikti trīs galvanostatiski uzlādes - izlādes cikli ar strāvu 1C. Mērījumu veikšanai bateriju pusšūnai tiek pielikts maiņspriegums, kura frekvence tiek mainīta virzienā no lielākas uz mazāku. Izmantotais frekvenču diapazons ir robežās no 100 kHz līdz 10 mHz un maiņspriegums U(ω) = 10 mV. Mērījumi tika veikti pie dažādiem bateriju pusšūnu spriegumiem. Lai iegūtu ekvivalento shēmu datus Naikvista līknes tika analizētas ar *EC-Lab VII.41*,

Z-FIT-Bio-Logic programmatūru. Ekvivalentā shēma atbilst iepriekš izmantotajai (skat. 5.1.17 att.). Iegūtie ekvivalentās shēmas rezultāti tika apkopoti tabulās un ievietoti pielikumā (skat. 10.6 un 10.7 tab.). Lai analizētu FT11 un FT21 elektrodu materiāla eksperimentālo impedances spektru sakritību ar ekvivalentās shēmas datiem, tika konstruēti grafiki, kuros vienā koordinātu plaknē ievietoti gan eksperimentālais, gan aprēķinātais EIS spektrs pie  $U = 0.5 \text{ V}$  (skat. 5.2.19 att.).



5.2.19 att. FT11 un FT21 elektrodu eksperimentālie un aprēķinātie EIS spektri pie  $U = 0.5 \text{ V}$ .

Analizējot rezultātus, secināts, ka mazākā lādiņa pārnese pretestība pie baterijas pusšūnas sprieguma  $U = 0.5 \text{ V}$  novērota FT21 elektrodam ( $R_{ct}=15.4 \text{ } \Omega$ ), kas ir par 40 % mazāka kā FT11 elektroda materiālam. Samazinātā  $R_{ct}$  vērtība norāda uz efektīvu lādiņa pārnesei un elektroda – elektrolīta robežvirsmā un līdz ar to augstāku FT21 elektroda materiāla ātrumspeju [212], ko apliecina arī 5.2.10 sadaļā apkopotie rezultāti, kuros veikti pētāmo elektrodu materiālu ātrumspejas mērījumi. Nanokompozīta elektrodam FT21 tika novērota laba eksperimentālā EIS spektra sakritība ar aprēķināto. Lai analizētu lādiņa pārnese pretestību kā funkciju no baterijas pusšūnas uzlādes sprieguma, tika konstruēti grafiki  $R_{ct}=f(U)$  (skat. 5.2.20 att.). Lādiņa pārnese pretestības relatīvo kļūdu veido aktīvā elektroda masas noteikšanas kļūda.

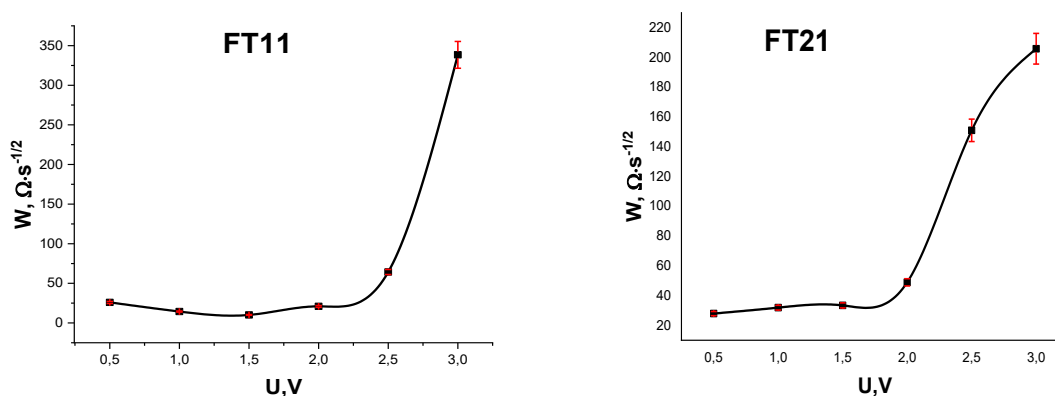


5.2.20 att. FT11 un FT21 elektrodu lādiņa pārnese pretestība kā funkcija no baterijas pusšūnas uzlādes stāvokļa.

Veicot pētāmo elektroda materiālu  $R_{ct} = f(U)$  grafiku analīzi, tika konstatēta būtiska  $R_{ct}$  atkarība no bateriju pusšūnas uzlādes stāvokļa. Lādiņa pārnese pretestības vērtība samazinās, bateriju pusšūnai uzlādējoties līdz aptuveni 60 % jeb  $\approx 2V$  un tad atkal palielinās, tuvojoties un pat pārsniedzot  $R_{ct}$  sākotnējo vērtību pie 100 % uzlādētas bateriju pusšūnas. Ir vērts piebilst, ka sprieguma vērtība 2 V ir vienāda ar baterijas pusšūnas atvērtās ķēdes potenciālu jeb līdzsvara spriegumu. Šāda lādiņa pārnese pretestības atkarība no baterijas pusšūnas uzlādes stāvokļa sakrīt arī ar citu autoru novēroto [213-214]. Zemākā lādiņa pārnese pretestība ir bateriju pusšūnas līdzsvara stāvoklī, jo tad starp katodu un anodu ir visaugstākā apmaiņas strāva – vienlīdz labi var noritēt litija jonu interkalācija vai ekstrakalācija pētāmajā elektrodā. Ja notiek novirze no līdzsvara stāvokļa (uzlādes vai izlādes laikā), pētāmajā elektrodā samazinās litija jonu interkalācijas vietu skaits vai litija jonu daudzums, kas var ekstrakalēties no tā. Izmantojot Butlera-Volmera vienādojumu (skat. v-mu 5.2.4), ir iespējams aprēķināt cauri elektrodam plūstošo apmaiņas strāvu kā funkciju no lādiņa pārnese pretestības, kas noteikta pie līdzsvara sprieguma [212]:

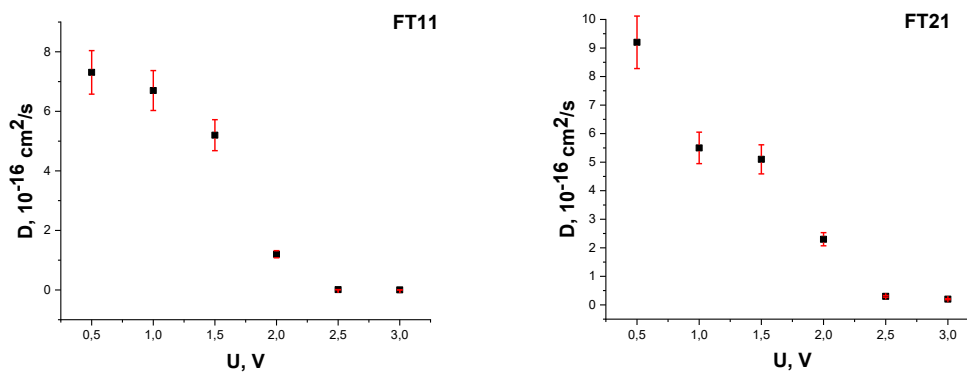
$$I_0 = \frac{R \cdot T}{n \cdot F \cdot R_{ct}} \quad (5.2.4)$$

Nanokompozīta elektrodiem FT11 un FT21 cauri pētāmajam elektrodam plūstošā apmaiņas strāvas vērtība ir  $\approx 1.7$  mA, kas korelē ar no CV katodiskajām līknēm noteiktajām litija injekcijas strāvas vērtībām, kas ir attiecīgi 1.3 mA un 2.2 mA. Lai novērtētu FT11 un FT21 elektrodu materiālu teorētiski aprēķināto Varburga impedanci kā funkciju no baterijas sprieguma, tika konstruēti grafiki (skat.5.2.21 att.).



5.2.21 att. FT11 un FT21 elektrodu teorētiski aprēķinātā varburga impedance kā funkcija no baterijas pusšūnas uzlādes stāvokļa.

Lai aprēķinātu pētāmo elektrodu litija difūzijas koeficientus pie dažādiem baterijas pusšūnas spriegumiem, tika izmantots vienādojums 5.1.3 un ekvivalentās shēmas modelēšanā iegūtie dati. Rezultāti attēloti grafiski (skat. 5.2.22 att.) un apkopoti tabulā, kas ievietota pielikumā (skat. pielikumu tab. 10.8). Difūzijas koeficienta relatīvā kļūda nepārsniedz 10 %.



5.2.22 att. FT11 un FT21 elektrodu materiālu aprēķinātais litija jonu difūzijas koeficients kā funkcija no baterijas pusšūnas uzlādes stāvokļa.

Aplūkojot iegūtos grafikus, (skat. 5.2.21 un 5.2.22 att.), tika novērota likumsakarība - pieaugot baterijas pusšūnas uzlādes spriegumam, palielinās varburga impedance un samazinās litija difūzijas koeficients, kas sakrīt arī ar citu autoru iegūtajiem rezultātiem [214]. Lai salīdzinātu aprēķināto litijadifūzijas koeficientu rezultātus, iegūtus ar CV un EIS metodēm, izveidota tabula 5.2.14.

5.2.14 tabula. Ar EIS un CV metodēm noteiktie litija difūzijas koeficienti.

|      | Cikliskā voltamperometrija, $D, \text{cm}^2/\text{s} \cdot 10^{-13}$ | Elektroķīmiskā impedances spektroskopija, $D, \text{cm}^2/\text{s} \cdot 10^{-16}$ |
|------|--|--|
| FT11 | 5.9  | 7.3  |
| FT21 | 11.5   | 9.2  |

Analizējot tabulā apkopotos datus, tika konstatēts, ka, izmantojot CV un EIS metodes, aprēķināto litija difūzijas koeficientu vērtības atšķiras par vairākām kārtām, un ar abām metodēm augstākā difūzijas koeficienta vērtība tika noteikta FT21 nanokompozīta elektroda materiālam. Aprēķināto litija difūzijas koeficientu nesakrītībai cēlonis vēl tiek pētīts, bet ar abām metodēm noteikto difūzijas koeficientu atšķirību novērojuši arī citi pētnieki [35; 211].

### 5.2.13 Secinājumi par elektroforētiski izgulsnētiem mainīga kvantitatīvā sastāva Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> un TiO<sub>2</sub> nanokompozītu elektrodu materiālu pētījumiem

Šajā nodaļā tika aplūkota elektroforētiskās izgulsnēšanas metodes pielietošana pētāmo elektrodu iegūšanai ar dažādām Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> un TiO<sub>2</sub> molārajām attiecībām. Analizēta iegūto elektrodu kārtiņu virsmas morfoloģija, materiāla struktūra un noteikts ķīmisko elementu daudzums nanokompozītos. Izmantojot elektroforētiskās izgulsnēšanas metodi, iegūtas pētāmās kārtiņas ar dažādām pārejas metālu oksīdu masas daļām un reducēta grafēna oksīda elektrovadošu piedevu. Secinājumi, apkopojot rezultātus:

1. Izmantojot SEM un AFM metodes konstatēts, ka elektroforētiskās izgulsnēšanas procesā materiāla kārtiņa uzklājas gan no atsevišķām nanodaļiņām, gan nanodaļiņu aglomerātiem, kas rada nelīdzenumus un nehomogenitātes, palielinot aktīvās virsmas laukumu. Izmantojot SEM metodi, noteikts, ka vidējais nanodaļiņu izmērs iegūtajiem nanokompozīta materiāliem ir robežās no 100 - 120 nm, kas ir lielāks par ražotāja uzdotiem komerciālajiem nanodaļiņu izmēriem, apliecinot, ka elektroforētiskās izgulsnēšanās procesā notiek daļiņu aglomerācija. Tika konstatēta neliela daļiņu izmēra pieauguma tendence, palielinoties  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  daudzumam nanokompozīta materiālā.
2. Konstatēta elektroforētiski izgulsnētās nanokompozīta kārtiņas virsmas laukuma un poru tilpuma samazināšanās, pieaugot  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  daudzumam sagatavotajās suspensijās. Minētais novērojums norāda uz pareizas izvēlēto materiālu proporcijas nozīmīgumu lielas aktīvās virsmas kārtiņu sintēzē, lai iegūtu augstas elektroķīmiskās veiktspējas elektrodus litija jonu baterijām.
3. Analizējot kārtiņu sastāvu, konstatēts, ka iegūto nanokompozītu sastāvs ir līdzīgs tām vielu molārajām attiecībām, kas tika definētas sagatavojot suspensijas. Ķīmisko elementu sadalījums ir vienmērīgs un homogēns, uz ko norāda rentgenstaru difrakcijas analīze un Ritvelda metode materiāla fāžu daudzuma novērtēšanai.
4. Palielinoties dzelzs oksīda daudzumam nanokompozītos, magemīta fāzes  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  kristāliskā režģa tilpums samazinās par  $0.0627 \text{ \AA}^3$ , bet anatāza fāzes  $\text{TiO}_2$  kristāliskā režģa tilpums palielinās par  $2.2028 \text{ \AA}^3$ , kas iespējams saistīts ar kārtiņas blīvuma pieaugumu, uz ko norāda arī kārtiņu porainības samazināšanās, pieaugot  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  daudzumam.
5. Izmantojot EDX un XPS metodes, tika konstatēts, ka pētāmie nanokompozītu materiāli sastāv no vieniem un tiem pašiem ķīmiskajiem elementiem (Fe, Ti, O un C), kuru daudzums katrā kompozītmateriālā ir atšķirīgs.
6. Ar elektroforētiskās izgulsnēšanas metodi iegūtas  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  un  $\text{TiO}_2$  nanokompozīta kārtiņas, kas ļauj novērtēt bateriju veiktspēju kā funkciju no pārejas metāla oksīdu daudzumiem elektroda materiālā.
7. Veicot iegūto nanokompozītu elektrodu lādiņietilpības mērījumus, konstatēts, ka, palielinoties  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  daudzumam, pieaug elektroda materiāla gravimetriskā lādiņietilpība. Starp pētāmajiem elektroda materiāliem augstākā iegūtā lādiņietilpība ir ternāram FT31 nanokompozītam -  $729 \text{ mAh/g}$  jeb 68 % no teorētiskās lādiņietilpības, kas ir par 18 % vairāk kā bināra nanokompozīta  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$  ( $604 \text{ mAhg}^{-1}$ ) lādiņietilpība. Nanokompozīta elektroda materiāls FT21 uzrādīja lādiņietilpību, kas ir vistuvāk tā teorētiskajai (88 % no teorētiskās lādiņietilpības jeb  $683 \text{ mAh/g}$ ), kas liecina, ka FT21 elektroda materiālam raksturīga augsta litija injekcijas spēja un elektroķīmiskā aktivitāte.
8. Salīdzinot iegūtās ciklējāmības līknes, tika konstatēts, ka vislētākā lādiņietilpības samazināšanās uzlādes – izlādes ciklu laikā novērojama FT11 un FT21 elektroda materiāliem. Uzlabotā elektroķīmiskā veiktspēja saistīta ar palielināto  $\text{TiO}_2$  daudzumu elektroda materiālā. Analizējot nanokompozītu elektrodu ciklējāmības rādītājus, secināts, ka palielināts  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  daudzums

nanokompozītā nodrošina augstāku sākotnējo lādiņietilpību, bet nepietiekamu ciklēšanas stabilitāti. Nanokompozītiem FT11 un FT21 tika novērota lādiņietilpības palielināšanās elektroda materiāla elektroķīmiskās ciklēšanas laikā, kas saistīta ar faradeisko un nefaradeisko elektriskā lādiņa uzglabāšanas mehānismu. Nanokompozīta FT21 gravimetriskā lādiņietilpība ciklēšanas laikā nedaudz pieaug un iegūst vērtību 508 mAh/g jeb 81 % no sākotnējās lādiņietilpības.

9. Veicot cikliskās voltamperometrijas mērījumus, novērota FT21 nanokompozīta elektroda materiāla vairāku CV ciklu savstarpēja sakritība, kas liecina par augstu reakciju apgriezeniskumu un materiāla struktūras stabilitāti oksidēšanās – reducēšanās reakciju laikā, ko apliecināja arī veiktā CV ciklu matemātisko laukumu attiecības analīze.

10. Konstatēts, ka lielāko katodiskās un anodiskās strāvas litija difūzijas koeficientu uzrāda FT11 un FT21 nanokompozīta elektroda materiāls. Apkopojot iepriekš iegūtos ciklējamības, elektroķīmiskās aktivitātes un aprēķinātos litija difūzijas koeficienta rādītājus, turpmākiem pētījumiem tika izvēlēts padziļināti analizēt FT11 un FT21 nanokompozīta elektroda materiālus.

11. Analizējot iegūtos elektroķīmiskās impedances spektroskopijas rezultātus, secināts, ka mazākā lādiņa pārneses pretestība ir FT21 elektrodam ( $R_{ct}=15.4 \Omega$ ), kas ir par 42 % mazāka kā FT11 elektroda materiālam. Samazinātā  $R_{ct}$  vērtība norāda uz efektīvu lādiņa pārnesi elektroda materiālā un elektroda – elektrolīta robežvirsmā un līdz ar to augstāku FT21 elektroda materiāla ātrumspeju, ko apstiprina arī iepriekš veiktie ātrumspejas mērījumi.

12. Izmantojot CV un EIS metodes, noteiktie litija difūzijas koeficienti atšķiras par vairākām kārtām, bet ar abām metodēm aprēķinātā augstākā litija difūzijas koeficienta vērtība tika konstatēta FT21 nanokompozīta elektroda materiālam.

13. Pamatojoties uz ātrumspejas, ciklējamības un lādiņietilpības mērījumu rezultātiem, nanokompozīts ar  $Fe_2O_3$  un  $TiO_2$  molārajām koncentrācijām 2:1 (FT21) ir perspektīvs augstas veiktspējas elektroda materiāls litija jonu baterijām.

#### 5.2.14 Iespējamie tālāko pētījumu virzieni

Pastāv vairāki iespējamie tālāko pētījumu virzieni. Var tikt veikti *in-situ* rentgenstaru difraktometrijas elektroda materiāla pētījumi  $Fe_2O_3$  un  $TiO_2$  kompozītiem (tajā skaitā darba ietvaros iegūtajiem FT11 un FT21), analizējot elektroķīmiski aktīvos materiāla apgabalus un elektroda-elektrolīta robežslāni. *In-situ* XRD analīze ļautu novērtēt katra izmantotā materiāla reaktivitāti attiecībā uz litiju kā arī definēt optimālos uzlādes apstākļus, tādējādi nodrošinot elektroda materiāla struktūras saglabāšanos [218].

Lietderīgi būtu veikt padziļinātu nanokompozīta elektroda materiāla struktūras analīzi, īpašu uzmanību pievēršot  $Fe_2O_3$  un  $TiO_2$  graudu robežvirsmām, ko var veikt izmantojot augstas izšķirtspējas

transmisijas elektronu mikroskopiju un elektronu enerģijas zudumu spektroskopiju. Graudu robežas var veidot savstarpēji saistītu litija jonu transporta tīklu, nodrošinot efektīvu jonu transportu, un pētījumi šajā sfērā var dod lielu ieguldījumu augstas ātrumspejas elektroda materiālu izstrādē.



## 6. AIZSTĀVAMĀS TĒZES

Litija jonu bateriju anoda materiāla optimizēšanai ir izstrādāts elektronus un litija jonus vadošs plānās kārtiņas dzelzs oksīda/titāna dioksīda/grafēna oksīda kompozītmateriāls un videi draudzīga un ekonomiski izdevīga tā iegūšanas tehnoloģija.

- Elektroforētiskās izgulsnēšanas metode var tikt sekmīgi izmantota  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  un grafēna oksīda nanokompozītu kārtiņu iegūšanai no komerciāli pieejamiem materiāliem. Iegūtās kārtiņas ir porainas un mehāniski stabilas bez saistvielām.
- Divkomponentu dzelzs oksīda  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /reducētā grafēna oksīda (rGO) materiāls kā bateriju elektrods uzrāda lielāku lādiņietilpību, savukārt titāna dioksīda  $\text{TiO}_2$ /rGO elektrods – augstāku stabilitāti uzlādes - izlādes ciklu laikā.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /rGO augstā lādiņietilpība varētu būt saistīta gan ar dzelzs oksīda litizācijas procesam raksturīgo konversijas tipa reakciju, kas ir daudzelektronu process, kura laikā uz vienu molu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  tiek pārnesti 6 elektroni un 6 litija joni, gan ar pseidokapacitatīvo lādiņa uzglabāšanas mehānismu, kas raksturīgs dzelzs oksīda un oglekļa heterostruktūrām. Savukārt titāna dioksīda augstā stabilitāte saistīta ar  $\text{Li}^+$  un  $\text{Ti}^{3+}$  jonu rādus līdīgajiem izmēriem, kā rezultātā litija interkalācijas procesam raksturīgas minimālas ( $\approx 4\%$ )  $\text{TiO}_2$  kristāliskās struktūras izmaiņas, saglabājot materiāla integritāti.
- Trīskomponentu  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ /rGO elektroda elektroķīmiskās īpašības un līdz ar to baterijas veiktspēju ir iespējams uzlabot variējot  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  un  $\text{TiO}_2$  molārās attiecības suspensijā. Starp pētāmajiem materiāliem atrasts labākais elektroda materiāla sastāvs, ar  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  un  $\text{TiO}_2$  molārajām attiecībām 2:1 (FT21), kas nodrošina gan augstu lādiņietilpību, gan stabilitāti daudzkārtējas uzlādes - izlādes procesa laikā.

## 7. LITERATŪRAS SARAKSTS

- [1] M. Wakihara, O. Yamamoto, Lithium Ion Batteries, Fundamentals and Performance, WILEY-VCH, ISBN: 978-3-527-61198-0, November 2008, 261 Pages.
- [2] B. Scrosati, J. Garche, Lithium batteries: Status, prospects and future, Journal of Power Sources, Volume 195, Issue 9, 2010, Pages 2419-2430, ISSN 0378-7753.
- [3] C. G. Zosky, Handbook of Electrochemistry, Elsevier, 2007, ISBN-13: 978-0-444-51958-0.
- [4] F. G. Hone, N. A. Teegne, D. M. Andoshe, Advanced Materials for Energy Storage Devices, Electrode Materials for Energy Storage and Conversion; CRC Press: Boca Raton, 2021.
- [5] Y. Zhong, Y. Ma, Q. Guo et al., Controllable Synthesis of TiO<sub>2</sub>@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Core-Shell Nanotube Arrays with Double-Wall Coating as Superb Lithium-Ion Battery Anodes, Sci Rep 7, 40927, 2017.
- [6] J. Luo et al., Rationally designed hierarchical TiO<sub>2</sub>@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hollow nanostructures for improved lithium ion storage, Adv. Energy Mater, 2013, 3, 737–743.
- [7] L. Besra, M. Liu, A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD), Progress in Materials Science, 52, Issue 1, 2007, Pages 1-61, ISSN 0079-6425.
- [8] G. Kucinskis, G. Bajars, J. Kleperis, Graphene in lithium ion battery cathode materials: A review, Journal of Power Sources, 240, 2013, Pages 66-79.
- [9] H. Zhang et al., Micro-structured Si@Cu<sub>3</sub>Si@C ternary composite anodes for high performance Li-ion batteries, 2019, Ionics 25(10):4667–4673.
- [10] D. Linden, T. B. Reddy, Handbook of Batteries, 3rd Edition, McGraw-Hill, 2002, ISBN 0-07-135978-8.
- [11] V.S. Bagodsky, Fundamentals of Electrochemistry, Wiley-Interscience, 2006, ISBN-13: 978-0-471-70058-6.
- [12] U. Alksnis, Z. Kļaviņš, Fizikālā koloidālā ķīmija, 1990, Rīga, Zvaigzne, ISBN 5405001112.
- [13] J. Dillon, K. Sun, Microstructural design considerations for Li-ion battery systems, Current Opinion in Solid State and Materials Science, 16, Issue 4, 2012, Pages 153-162, ISSN 1359-0286.
- [14] A. Eftekhari, Low voltage anode materials for lithium-ion batteries, Energy Storage Materials, 7, 2017, Pages 157-180, ISSN 2405-8297.
- [15] N. Nitta, G. Yushin, High-Capacity Anode Materials for Lithium-Ion Batteries: Choice of Elements and Structures for Active Particles, Particle & Particle Systems, Characterization, 2014; 31, 317–336.

- [16] H. Jung, M. Park, Y. G. Yoon, G. B. Kim, and S. K. Joo, Amorphous silicon anode for lithium-ion rechargeable batteries *J. Power Sources*, Seoul, vol. 115, pp. 346-351, April 2003.
- [17] W. Xu, S. Vegunta, J. C. Flake, Surface-modified silicon nanowire anodes for lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 196, Issue 20, 2011, Pages 8583-8589, ISSN 0378-7753.
- [18] M. Thakur, M. Isaacson, S. L. Sinsabaugh, M. S. Wong, S. L. Biswal, Gold-coated porous silicon films as anodes for lithium ion batteries, *Journal of Power Sources*, Volume 205, 2012, Pages 426-432, ISSN 0378-7753.
- [19] B. Fuchsichler, C. Stangl, H. Kren, F. Uhlig, S. Koller, High capacity graphite–silicon composite anode material for lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, Volume 196, Issue 5, 2011, Pages 2889-2892, ISSN 0378-7753.
- [20] P. M. Dziewoński, M. Grzeszczuk, Lithium ion intercalation in partially crystalline TiO<sub>2</sub> electrodeposited on platinum from aqueous solution of titanium (IV) oxalate complexes, *Journal of Power Sources*, Volume 190, Issue 2, 2009, Pages 545-552, ISSN 0378-7753.
- [21] F. Wu, X. Li, Z. Wang, H. Guo, L. Wu, X. Xiong, X. Wang, A novel method to synthesize anatase TiO<sub>2</sub> nanowires as an anode material for lithium-ion batteries, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 509, Issue 8, 2011, Pages 3711-3715, ISSN 0925-8388.
- [22] Y. Wang, L. Yang, R. Hu, L. Ouyang, M. Zhu, Facile Synthesis of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-graphite Composite with Stable Electrochemical Performance as Anode Material for Lithium Ion Batteries, *Electrochimica Acta*, Volume 125, 2014, Pages 421-426, ISSN 0013-4686.
- [23] S.K. Yadav, J. W. Cho, J.W., Functionalized Graphene Nanoplatelets for Enhanced Mechanical and Thermal Properties of Polyurethane Nanocomposites, 2013, *Applied Surface Science*, 266, 360-367.
- [24] S. Goriparti, E. Miele, F. De Angelis, E. Di Fabrizio, R. P. Zaccaria, C. Capiglia, Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries, *Journal of Power Sources*, Volume 257, 2014, Pages 421-443, ISSN 0378-7753.
- [25] C. Chen, R. Agrawal, Y. Hao, C. Wang, C., Activated Carbon Nanofibers as High Capacity Anodes for Lithium-Ion Batteries, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2013, 2, M3074–M3077.
- [26] L. Ji, Z. Lin, M. Alcoutlabi, X. Zhang, Recent developments in nanostructured anode materials for rechargeable lithium-ion batteries, *Energy & Environmental Science*, 2011; 4, 2682-2699.
- [27] B.J. Landi et al., Carbon nanotubes for lithium ion batteries, *Energy & Environmental Science*, 2009; 2, 638-654
- [28] R.A. Adams et al., BinderFree N- and O-Rich Carbon Nanofiber Anodes for Long Cycle Life K-Ion Batteries, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017; 9, 17872–17881.
- [29] Z. Xiong, Y. Yun, H.J. Jin, Applications of Carbon Nanotubes for Lithium Ion Battery Anodes, *Materials*, 2013, 6, 1138–1158.

- [30] K. Cao, T. Jin, L. Yang, L. Jiao, Recent progress in conversion reaction metal oxide anodes for Li-ion batteries, *Materials Chemistry Frontiers*, 2017; 1, 2213–2242.
- [31] M.S. Balogun et al., Updates on the development of nanostructured transition metal nitrides for electrochemical energy storage and water splitting, *Materials Today*, 2017; 20, 425–451.
- [32] S. Boyanov et al., Nanostructured transition metal phosphide as negative electrode for lithium-ion batteries, *Ionics*, 2008; 14, 183–190.
- [33] L. Ji, Z. Lin, M. Alcoutlabi, X. Zhang, Recent developments in nanostructured anode materials for rechargeable lithium-ion batteries, *Energy & Environmental Science*, 2011; 4, 2682 - 2689
- [34] J. Zhao et al., The application of nanostructured transition metal sulfides as anodes for lithium ion batteries, *J. Energy Chem.* 27, 2018, 1536–1554.
- [35] X.H. Rui, N. Yesibolati, S.R. Li, C.C. Yuan, C.H. Chen, Determination of the chemical diffusion coefficient of  $\text{Li}^+$  in intercalation-type  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  anode material, *Solid State Ionics*, Volume 187, Issue 1, 2011, Pages 58-63, ISSN 0167-2738.
- [36] M. Madian, A. Eychmüller, L. Giebeler, Current Advances in  $\text{TiO}_2$ -Based Nanostructure Electrodes for High Performance Lithium Ion Batteries. *Batteries* 2018, 4, 7.
- [37] D. Yuan, W. Yang, J. Ni, L. Gao, Sandwich structured  $\text{MoO}_2@\text{TiO}_2@\text{CNT}$  nanocomposites with high-rate performance for lithium ion batteries, *Electrochimica Acta*, Volume 163, 2015, Pages 57-63, ISSN 0013-4686.
- [38] G. Xia et al., Graphene/ $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$  ternary nanocomposites as a high-performance anode for lithium ion batteries. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013 Sep, 11;5(17):8607-14.
- [39] A.R. Park et al., Si/ $\text{Ti}_2\text{O}_3$ /Reduced Graphene Oxide Nanocomposite Anodes for Lithium-Ion Batteries with Highly Enhanced Cyclic Stability. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015 Aug 26;7(33):18483-90.
- [40] Zhang R, Wang D, Qin L-C, et al.  $\text{MnCO}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{reduced}$  graphene oxide ternary anode materials for lithium-ion batteries: facile green synthesis and enhanced electrochemical performance. *J Mater Chem A*. 2017;5(32):17001-17011.
- [41] Shuo Liu et al,  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SnO}_2$  nanoparticle decorated graphene flexible films as high-performance anode materials for lithium-ion batteries *J. Mater. Chem. A*, 2014,2, 4598-4604.
- [42] B.E. Conway, Transition from “supercapacitor” to “battery” behavior in electrochemical energy storage, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 1539–1548.
- [43] P. Simon, Y. Gogotsi, B. Dunn, where batteries end and supercapacitors begin? *Science* 343, (2014) 1210–1211.
- [44] T. Ma, H. Yang, L. Lu, Development of hybrid battery–supercapacitor energy storage for remote area renewable energy systems, *Appl. Energy* 153 (2015) 56–62.

- [45] A. Vlad, N. Singh, J. Rolland, S. Melinte, P.M. Ajayan, J. Gohy, Hybrid supercapacitor-battery materials for fast electrochemical charge storage, *Sci. Rep.* 4, 2014.
- [46] J.F. Lu, Y.Y. Tsai, C.J. Tsai, Shape dependence of the electrochemical properties of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles as anode materials for lithium ion batteries, *RSC Adv.* 6, 2016, 26929–26935.
- [47] S.B. Chikkannanavar et al., A review of blended cathode materials for use in Li-ion batteries. *J. Power Sources* 2014, 248, 91–100.
- [48] L. Chaofeng, G. Z. Neale, G. Cao, Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries, *Materials Today*, Volume 19, Issue 2, 2016, Pages 109-123, ISSN 1369-7021.
- [49] Y. Mekonnen, A. Sundararajan and A. I. Sarwat, A review of cathode and anode materials for lithium-ion batteries, *SoutheastCon 2016*, Norfolk, VA, USA, 2016, pp. 1-6.
- [50] Y. Zhang, Y. Li, X. Xia et al. High-energy cathode materials for Li-ion batteries: A review of recent developments. *Sci. China Technol. Sci.* 58, 1809–1828 (2015).
- [51] C. Daniel, D. Mohanty, J. Li, D. L. Wood; Cathode materials review, *AIP Conference Proceedings* 16, June 2014; 1597 (1): 26–43.
- [52] Y. Yuan, K. Amine, J. Lu et al. Understanding materials challenges for rechargeable ion batteries within situ transmission electron microscopy. *Nat Commun* 8, 15806, 2017.
- [53] G. Amatucci, N. Pereira, Fluoride based electrode materials for advanced energy storage devices, *Journal of Fluorine Chemistry*, 2007, 128: 243-262.
- [54] Y. Hu et al. Origin of additional capacities in metal oxide lithium-ion battery electrodes. *Nature Mater* 12, 1130–1136, 2013.
- [55] Y. Yang, Z. Wang, R. Zhou, H. Guo, X. Li, Effects of lithium fluoride coating on the performance of nano-silicon as anode material for lithium-ion batteries, *Mater. Lett.* 184, 2016, 65–68.
- [56] T. Wang, S. Shi, F. Kong, G. Yang, B. Qian, F. Yin, The role of stable interface in nano-sized FeNbO<sub>4</sub> as anode electrode for lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta* 203 (2016) 206–212.
- [57] J.M. Tarascon, S. Grugeon, M. Morcrette, S. Laruelle, P. Rozier, P. Poizot, New concepts for the search of better electrode materials for rechargeable lithium batteries, *Comptes Rendus Chimie*, Volume 8, Issue 1, 2005, Pages 9-15, ISSN 1631-0748.
- [58] C. Lin et al., Monodispersed mesoporous Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>2</sub> submicrospheres as anode materials for lithium-ion batteries: morphology and electrochemical performances, *Nanoscale* 6(12): 6651-6660, 2014.
- [59] J.M. Tarascon, M. Armand, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, *Nature*. 2001, Nov 15, 414(6861):359-67.
- [60] D. Liu et al., Group IV Element (Si, Ge, Sn) - Based Alloying/Dealloying Anodes as Negative Electrodes for Full-Cell Lithium-Ion Batteries, *Small* 2017, 13, 1702000.

- [61] E. Sivonxay, M. Aykol, K. Persson, The lithiation process and Li diffusion in amorphous SiO<sub>2</sub> and Si from first principles, *Electrochimica Acta*, Volume 331, 2020, 135344, ISSN 0013-4686.
- [62] C. Arbizzani, G. Gabrielli, M. Mastragostino, Thermal stability and flammability of electrolytes for lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, Volume 196, Issue 10, 2011, Pages 4801-4805, ISSN 0378-7753.
- [63] J. Liu et al., Preparation and characterization of lithium hexafluorophosphate for lithium-ion battery electrolyte, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2010, 20, pages 344-34.
- [64] X.B. Cheng, R. Zhang et al., A Review of Solid Electrolyte Interphases on Lithium Metal Anode. *Adv Sci (Weinh)*. 2015 Nov 17;3(3):1500213.
- [65] D. Josefine et al., Mechanical studies of the solid electrolyte interphase on anodes in lithium and lithium ion batteries, 2021, *Nanotechnology* 32, 502005.
- [66] S. Paul et al., TiO<sub>2</sub> as an Anode of High-Performance Lithium-Ion Batteries: A Comprehensive Review towards Practical Application. *Nanomaterials* 2022, 12, 2034.
- [67] D. Wang, D. Choi, et al., Self-assembled TiO<sub>2</sub>-graphene hybrid nanostructures for enhanced Li-ion insertion, *ACS Nano* 3 (4) (2009) 907–914.
- [68] Y. Liu, Y. Yang, Recent Progress of TiO<sub>2</sub>-Based Anodes for Li Ion Batteries, *Journal of Nanomaterials*, vol. 2016, Article ID 8123652, 15 pages, 2016.
- [69] H. Shi, C. Shi, Z. Jia, L. Zhang, H. Wang, J. Chen, Titanium dioxide-based anode materials for lithium-ion batteries: structure and synthesis. *RSC Adv.* 2022 Nov 23;12(52):33641-33652.
- [70] L. Suzhe, X. Wang, Y. Cheng, Y. Xia, P. Müller-Buschbaum, Anatase titanium dioxide as rechargeable ion battery electrode - A chronological review, *Energy Storage Materials*, Volume 45, 2022, Pages 201-264, ISSN 2405-8297.
- [71] J.F. Lu, Y.Y. Tsai, C.J. Tsai, Shape dependence of the electrochemical properties of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles as anode materials for lithium ion batteries, *RSC Adv.* 6 (2016) 26929–26935.
- [72] S. S. Shinde, R. A. Bansode, C. H. Bhosale, K. Y. Rajpure. Physical properties of hematite  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films: application to photoelectrochemical solar cells[J]. *J. Semicond.*, 2011, 32(1): 013001.
- [73] X. Zheng, J. Li, A review of research on hematite as anode material for lithium-ion batteries. *Ionics* 20, 1651–1663 (2014).
- [74] L. Zhang, H. Wu et al., Iron-oxide-based advanced anode materials for lithium-ion batteries. *Advanced energy materials*, 4(4), 2014, 1300958.
- [75] A. Sanson, O. Mathon, S. Pascarelli, Local vibrational dynamics of hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) studied by extended x-ray absorption fine structure and molecular dynamics, *J. Chem. Phys.* 14 June 2014; 140 (22): 224504.

- [76] J.H. Kwon et al., Reversible Conversion Reactions of Mesoporous Iron Oxide with High Initial Coulombic Efficiency for Lithium-ion Batteries, *ACS sustainable chemistry & engineering*, v. 9, 49 pp. 16627-16636.
- [77] A. D. Domínguez, M.P. Pico, I. Álvarez-Serrano, M. L. López, New Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Clay@C Nanocomposite Anodes for Li-Ion Batteries Obtained by Facile Hydrothermal Processes, *Nanomaterials (Basel)*. 2018, Oct 9;8(10):808.
- [78] H. Wang, G. Wang, S. Yuan, et al., Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-nanoparticle-decorated TiO<sub>2</sub> nanofiber hierarchical heterostructures with improved lithium-ion battery performance over wide temperature range, *Nano Res.* 8, 1659–1668, 2015.
- [79] M. Chen, et al., The Effect of Crystal Face of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the Electrochemical Performance for Lithium-ion Batteries. *Sci Rep* 6, 29381, 2016.
- [80] B.L. Dasari, et al., Graphene and derivatives – Synthesis techniques, properties, and their energy applications, *Energy*, 140, 766-778, 2017.
- [81] F. Rozpłoch, J. Patyk, J. Stankowski, Graphenes Bonding Forces in Graphite, *Acta Physica Polonica A* 112 (3), 2007, 557.
- [82] N. Morimoto, T. Kubo, Y. Nishina, Tailoring the Oxygen Content of Graphite and Reduced Graphene Oxide for Specific Applications. *Sci Rep* 6, 21715, 2016.
- [83] S. Zhuiykov, *Nanostructured Semiconductor Oxides for the Next Generation of Electronics and Functional Devices*, Woodhead Publishing, 2014, Pages 50-94, ISBN 9781782422204.
- [84] Q. Wu, B. Qu, et al., Alumina-coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-reduced graphene oxide composite electrode as a stable anode for lithium-ion battery, *Electrochim. Acta* 156, 2015, 147–153.
- [85] Y. Li, H. Zhang, P. K. Shen, Ultrasmall metal oxide nanoparticles anchored on three-dimensional hierarchical porous graphene-like networks as anode for high-performance lithium ion batteries, *Nano Energy*, Volume 13, 2015, Pages 563-572, ISSN 2211-2855.
- [86] D. Wang, D. Choi, et al., Self-assembled TiO<sub>2</sub>-graphene hybrid nanostructures for enhanced Li-ion insertion, *ACS Nano* 3 (4), 2009, 907–914.
- [87] G. Wang, T. Liu, et al., Preparation of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/graphene composite and its electrochemical performance as an anode material for lithium ion batteries, *J. Alloys Compd.* 509 (24) (2011) L216–L220.
- [88] B. Kurc, et al. Titanium dioxide/graphene oxide composite and its application as an anode material in non-flammable electrolyte based on ionic liquid and sulfolane. *J Solid State Electrochem* 20, 1971–1981, 2016.
- [89] V.O. Kollath, Q. Chen, R. Closset, J. Luyten, K. Traina, S. Mullens, A.R. Boccaccini, R. Cloots, AC vs. DC electrophoretic deposition of hydroxyapatite on titanium, *J. Eur. Ceram. Soc.* 33, 2013, 2715–2721.

- [90] Y. Wang, H. Ji, T. Chang, Y. Bi, Preparation, characterization and enhanced photocatalytic sterilization activity of Au/TiO<sub>2</sub> composite[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2020, 39(5): 1857-1865.
- [91] M. Ohshima, *The Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) Theory of Colloid Stability*. In *Electrical Phenomena at Interfaces and Biointerfaces: Fundamentals and Applications in Nano-, Bio-, and Environmental Sciences*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2012; p. 8.
- [92] I. Corni, et al., Electrophoretic deposition: From traditional ceramics to nanotechnology, 2008, *Journal of the European Ceramic Society* 28(7): 1353-1359.
- [93] D. Hanaor, et al., Anodic aqueous electrophoretic deposition of titanium dioxide using carboxylic acids as dispersing agents. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2011, 31, 1041–1047.
- [94] F. Grillon, et al., Quantitative image-analysis of electrophoretic coatings. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1992, 11, 272–275.
- [95] P. Sarkar, P.S. Nicholson, Electrophoretic deposition (EPD): mechanism, kinetics, and application to ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, 79, 1987–2002.
- [96] J.J. Van Tassel, C.A. Randall, Role of ion depletion on the electrophoretic deposition of alumina powder from ethanol with increasing quantities of HCl. *J. Mater. Sci.*, 2006, 41, 8031–8046.
- [97] H.Z. Abdullah, C.C. Screll, TiO<sub>2</sub> thick films by electrophoretic deposition. *J. Aus. Ceram. Soc.*, 2008, 44, 12-16.
- [98] L. Besra, M. Liu, A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD), *Progress in Materials Science*, volume 52, issue 1, pages 1–61, 2007, ISSN 0079-6425
- [99] S.J. An, et al., Thin Film Fabrication and Simultaneous Anodic Reduction of Deposited Graphene Oxide Platelets by Electrophoretic Deposition. *J. Phys. Chem. Lett.* 2010, 1, 1259–1263.
- [100] S. C. Mills, et al., Electrophoretic deposition of iron oxide nanoparticles to achieve thick nickel/iron oxide magnetic nanocomposite films. *AIP Advances* 1 January 2020; 10 (1): 015308.
- [101] S.D. Oberdick, S.A. Majetich, 2013, Electrophoretic deposition of iron oxide nanoparticles on templates. *J. Phys Chem, C* 117:18709–18718.
- [102] H.G. Krueger, A. Knote, U. Schindler, H. Kern, A. Boccaccini, Composite ceramic metal coatings by means of combined electrophoretic deposition, *J. Mater. Sci.*, volume 39, pages 839 – 844, 2004.
- [103] V. Zauls, R. Krutuhvostovs, Mācību kursa "Cietvielu un materiālu fizikas laboratorija" laboratorijas darbs "Skenējošā elektronu mikroskopija (SEM)". Latvijas Universitāte, 2005.
- [104] A. Kuzmins, Mācību kursa "Cietvielu un materiālu fizikas laboratorija" laboratorijas darba apraksts "Rentgenstaru absorbcija", Latvijas Universitāte, 2005.
- [105] R. Jenkins, R. L. Snyder, *Introduction to X-ray Powder Diffractometry*, Volume 138, First published: 27 June 1996, Print ISBN:9780471513391, Copyright 1996 John Wiley & Sons, Inc.



- [106] V. K. Pecharsky and P. Y. Zavalij, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of materials*”, Second Edition, Springer 2009: ISBN: 978-0-387-09578-3 e-ISBN: 978-0-387-09579-0.
- [107] W. Zhou, R. Apkarian, Z.L. Wang, D. Joy, *Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM)*. In *Scanning Microscopy for Nanotechnology*, Eds.; Springer Publishing: New York, NY, USA, 2006; pp. 1–40.
- [108] K. Akhtar, et al., *Scanning Electron Microscopy: Principle and Applications in Nanomaterials Characterization*. In *Handbook of Materials Characterization*; Sharma, S.K., Ed.; Springer Publishing: New York, NY, USA, 2018; pp. 113–145.
- [109] P. Rostron, D. Gerber, 2016, *Raman Spectroscopy, a review*, *International Journal of Engineering and Technical Research*, Volume 6. pp. 50-64.
- [110] R. Krishna, T.J. Unsworth, R. Edge, *Raman Spectroscopy and Microscopy*, Reference Module in *Materials Science and Materials Engineering*. Elsevier, 2016.
- [111] G. Mestl, *In situ Raman spectroscopy – a valuable tool to understand operating catalysts*. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2000, vol. 158, no. 1, pp. 45–65.
- [112] N. Elgrishi, et al., *A Practical Beginner’s Guide to Cyclic Voltammetry*. *J. Chem. Educ.* 2018, 95, 197–206.
- [113] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamental and Applications*, 2nd ed.; John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, 2001.
- [114] K.J. Lee, et al., *Electrochemical and Spectroscopic Methods for Evaluating Molecular Electrocatalysts*. *Nat. Rev. Chem.* 2017, 1 (5), 0039.
- [115] H.S. Magar, R.Y.A. Hassan, A. Mulchandani, *Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): Principles, Construction, and Biosensing Applications*. *Sensors (Basel)*. 2021 Oct 1;21(19):6578.
- [116] M. Zhang, et al., *Electrochemical Impedance Spectroscopy: A New Chapter in the Fast and Accurate Estimation of the State of Health for Lithium-Ion Batteries*. *Energies* 2023, 16, 1599.
- [117] Q. Lin, et al., *Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) Explanation of Single Crystal Cu (100)/Cu (111) in Different Corrosion Stages*. *Materials* 2023, 16, 1740.
- [118] E. Barsoukov, J.R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [119] E. Paccha-Herrera, et al., *Thermal Modeling Approaches for a LiCoO<sub>2</sub> Lithium-ion Battery—A Comparative Study with Experimental Validation*, *Batteries* 2020, 6, 40.
- [120] C. Mendoza, Z. González, Y. Castro, E. Gordo, B. Ferrari, *Improvement of TiN nanoparticles EPD inducing steric stabilization in non-aqueous suspensions*, *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 36, Issue 2, 2016, Pages 307-317, ISSN 0955-2219.

- [121] A. Demirezen, et al., Green synthesis of iron oxide nanoparticles using *Ceratonia siliqua* L. aqueous extract: improvement of colloidal stability by optimizing synthesis parameters, and evaluation of antibacterial activity against Gram-positive and Gram-negative bacteria, *International Journal of Materials Research*, vol. 113, no. 10, 2022, pp. 849-861.
- [122] A. Azouri, et al., 2006, Zeta potential studies of titanium dioxide and silver nanoparticle composites in water-based colloidal suspension, *Proceedings of 2006 Multifunctional Nanocomposites International Conference*.
- [123] I. Tiyek, U. Dönmez, B. Yıldırım, M. H. Alma, M. S. Ersoy, Ş. Karataş and M. Yazıcı, Synthesis of reduced graphene oxide by chemical method and its characterization, *Sakarya University Journal of Science*, vol. 20, no. 2, pp. 349-357, Aug. 2016.
- [124] Y.C. Hu, et al., Titanium Dioxide Nanoparticle Humidity Microsensors Integrated with Circuitry on-a-Chip. *Sensors* 2014, 14, 4177–4188.
- [125] K. Singh, et al., Nanostructured graphene/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> incorporated polyaniline as a high performance shield against electromagnetic pollution. *Nanoscale* 2013, 5, 2411–2420
- [126] A.M. Ziatdinov, P.G. Skrylnik, Films of Reduced Graphene Oxide with Percolation Networks of Nanographenes, *Defect and Diffusion Forum*, vol. 386, Trans Tech Publications, Ltd., Sept. 2018, pp. 388–393.
- [127] B.D. Cullity, S.R. Stock, 2001, *Elements of X-ray Diffraction*, Third Edition. Prentice-Hall.
- [128] D.S. Fisli, et al., 2019, Iron Oxide/Titania Composites for Radar Absorbing Material (RAM) Applications. *Ceramica*, 65 (375), 470–476.
- [129] R. Krakowiak, et al., TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Composite Systems—Preparation, Physicochemical Characterization, and an Attempt to Explain the Limitations That Arise in Catalytic Applications. *Appl. Sci.* 2022, 12, 882.
- [130] K. Kanishka H. De Silva, H.H. Huang, R. Joshi, M. Yoshimura, Restoration of the graphitic structure by defect repair during the thermal reduction of graphene oxide, *Carbon*, Volume 166, 2020, Pages 74-90, ISSN 0008-6223.
- [131] A.C. Ferrari, J. Robertson, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon.” *Physical Review B* 61, 2000: 14095-14107.
- [132] H. Dong, et al., An overview on limitations of TiO<sub>2</sub>-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures, *Water Research*, Volume 79, 2015, Pages 128-146, ISSN 0043-1354.
- [133] H. Liu, et al., Synthesis of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic microspheres and their properties of photocatalytic degradation dyestuff, *Catalysis Today*, Volume 175, Issue 1, 2011, Pages 293-298, ISSN 0920-586.

- [134] M.N. Tahir et al., Extraordinary Performance of Carbon-Coated Anatase TiO<sub>2</sub> as Sodium-Ion Anode. *Adv Energy Mater.* 2016 Feb;6(4):1501489.
- [135] A. Wanag, et al., Influence of rGO and Preparation Method on the Physicochemical and Photocatalytic Properties of TiO<sub>2</sub>/Reduced Graphene Oxide Photocatalysts. *Catalysts* 2021, 11, 1333.
- [136] I. S. Ahmed, M.S. Sanad, Maghemite-based anode materials for Li-Ion batteries: The role of intentionally incorporated vacancies and cation distribution in electrochemical energy storage, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 861, 2021, 157962, ISSN 0925-8388.
- [137] M. Madian, A. Eychmüller, L. Giebeler, Current Advances in TiO<sub>2</sub>-Based Nanostructure Electrodes for High Performance Lithium Ion Batteries. *Batteries* 2018, 4, 7.
- [138] N. Yan, et al., Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles Wrapped in Multi-walled Carbon Nanotubes with Enhanced Lithium Storage Capability. *Scientific Reports* 2013, 3 (1), 3392–3392.
- [139] B. Tian et al., 2015, Insight into lithium diffusion in conversion-type iron oxide negative electrode. *J Phys Chem, C* 119:919–925.
- [140] M.N Tahir et al., Extraordinary Performance of Carbon-Coated Anatase TiO<sub>2</sub> as Sodium-Ion Anode. *Adv Energy Mater.* 2016 Feb;6(4):1501489.
- [141] B. Kurc, et al., Titanium dioxide/graphene oxide composite and its application as an anode material in non-flammable electrolyte based on ionic liquid and sulfolane. *J. Solid State Electrochem* 20, 1971–1981, 2016.
- [142] Y. Fu, et al., TiO<sub>2</sub> nanorods anchor on reduced graphene oxide (R-TiO<sub>2</sub>/rGO) composite as anode for high performance lithium-ion batteries. *Appl. Surf. Sci.* 2019, 497, 143553
- [143] J. Li, et al., Improved Li-ion diffusion process in TiO<sub>2</sub>/rGO anode for lithium-ion battery, *Journal of Alloys, and Compounds*, Volume 727, 2017, Pages 998-1005, ISSN 0925-8388.
- [144] Y. Li, et al., Fabrication of TiO<sub>2</sub> hollow nanostructures and their application in Lithium ion batteries, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 651, 2015, Pages 685-689, ISSN 0925-8388.
- [145] W. Choi et al., Modeling and Applications of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) for Lithium-ion Batteries, *J. Electrochem. Sci. Technol.*, 2020;11(1):1-13.
- [146] R.C. Alexandria, et al., Electrochemical Impedance Spectroscopy of Metal Oxide Electrodes for Energy Applications *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3 (1), 66-98.
- [147] A.C. Lazanas, M.I. Prodromidis, Electrochemical Impedance Spectroscopy - A Tutorial, *ACS Meas. Sci. Au* 2023.
- [148] T. Stockley, K. Thanapalan, M. Bowkett, J. Williams, and M. Hathway, Advanced EIS techniques for performance evaluation of Li-ion cells, 19th World Congress the International Federation of Automatic Control, pp. 8610- 8615, 2014.

- [149] J. Hwang, et al., In Situ Electrochemical Impedance Measurements of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanofibers: Unravelling the Li-Ion Conduction Mechanism in Li-Ion Batteries. *Batteries* 2022, 8, 44.
- [150] M. Krajewski et al. Electrochemical properties of lithium–titanium oxide, modified with Ag–Cu particles, as a negative electrode for lithium-ion batteries, *RSC Adv.*, 2017, 7, 52151.
- [151] Y.K. Lee, J. Park, W. Lu, A Comprehensive Experimental and Modeling Study on Dissolution in Li-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 166, 2019, A1340–A1354.
- [152] S. Lee, W. Eom, H. Park, and T. H. Han, High-Temperature Stable Anatase Titanium Oxide Nanofibers for Lithium-Ion Battery Anodes, *ACS Applied Materials & interfaces*, 2017, 9 (30), 25332-25338.
- [153] Xia, H., Xiong, W., Lim, C.K. et al. Hierarchical TiO<sub>2</sub>-B nanowire@ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanothorn core-branch arrays as superior electrodes for lithium-ion microbatteries. *Nano Res.* 7, 1797–1808 (2014).
- [154] J. Chen, et al., Graphene-wrapped MnCO<sub>3</sub>/Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite as an advanced anode material for lithium-ion batteries: Synergistic effect and electrochemical performances, *Journal of Materials Science & Technology*, Volume 99, 2022, Pages 9-17, ISSN 1005-0302.
- [155] J. Christopher, J. Biermann, Preface to the Second Edition, Editor(s): Pratima Bajpai, Biermann's Handbook of Pulp and Paper (Third Edition), Elsevier, 2018, ISBN 9780128142387.
- [156] R. Krakowiak, et al., TiO<sub>2</sub>–Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Composite Systems—Preparation, Physicochemical Characterization, and an Attempt to Explain the Limitations That Arise in Catalytic Applications, *Appl. Sci.* 2022, 12, 8826.
- [157] I.S. Lyubutin, et al., Synthesis and characterization of graphene modified by iron oxide nanoparticles, *Materials Chemistry and Physics*, Volume 219, 2018, Pages 411-420, ISSN 0254-0584.
- [158] H. Wang, W. Yu, N. Mao, J. Shi, W. Liu, Effect of surface modification on high-surface-area carbon nanosheets anode in sodium ion battery, *Microporous and Mesoporous Materials*, Volume 227, 2016, Pages 1-8, ISSN 1387-1811.
- [159] C. A. Evans, *Encyclopedia of Materials Characterization: Surfaces, Interfaces, Thin Films*, Gulf Professional Publishing, Manning publications 1992, pages 751, ISBN – 0-7506-9168-9.
- [160] M. Machreki, et al., Preparation of porous  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films for efficient photoelectrocatalytic degradation of basic blue 41 dye, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Volume 9, Issue 4, 2021, 105495, ISSN 2213-3437.
- [161] S. Hillier, Accurate quantitative analysis of clay and other minerals in sandstones by XRD: Comparison of a Rietveld and a reference intensity ratio (RIR) method and the importance of sample preparation. *Clay Miner.* 2000, 35, 291–302.

- [162] X. Zhou, et al., XRD-based quantitative analysis of clay minerals using reference intensity ratios, mineral intensity factors, Rietveld, and full pattern summation methods: A critical review. *Solid Earth Sci.* 2018, 3, 16–29.
- [163] M. Birkholz, *Thin film analysis by X-ray scattering*. John Wiley & Sons, 2006.
- [164] S. Lee, W. Eom, H. Park, T. Han, High-Temperature Stable Anatase Titanium Oxide Nanofibers for Lithium-Ion Battery Anodes, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017 9 (30), 25332-25338.
- [165] T. Runčevski and C. M. Brown, The Rietveld Refinement Method: Half of a Century Anniversary, Tomče Runčevski and Craig M. Brown, *Crystal Growth & Design* 2021 21 (9), 4821-4822.
- [166] L. Zhang, J. Zhou, X. He, C. Chen, XRD-Rietveld Method for Evaluating the Leaching Characteristics of Hardened Cement Paste in Flowing Water, *Advances in Civil Engineering*, vol. 2020, Article ID 6715271, 2020.
- [167] A. Jabbarzadeh, B. Halfina, Unravelling the effects of size, volume fraction and shape of nanoparticle additives on crystallization of nanocomposite polymers, *Nanoscale Adv.*, 2019, Oct 17;1(12):4704-4721.
- [168] Q. Li, et al., Correlation between particle size/domain structure and magnetic properties of highly crystalline Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles., 2017, *Sci Rep* 7(1):1–7.
- [169] A. Kobylukh, et al., Effect of graphene material structure and iron oxides deposition method on morphology and properties of graphene/iron oxide hybrids, *Applied Surface Science*, Volume 573, 2022, 151567, ISSN 0169-4332.
- [170] S.S. El-Deen, A.M. Hashem, A.E. Abdel Ghany, S. Indris, H. Ehrenberg, A. Mauger, C.M. Julien, Anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles for lithium-ion batteries, *Ionics (Kiel)* 24, 2018, 2925–2934.
- [171] S. Perumbilavil, et al., White light Z-scan measurements of ultrafast optical nonlinearity in reduced graphene oxide nanosheets in the 400–700 nm region. *Appl. Phys. Lett.* 2015, 107, 051104.
- [172] N. Kumar and V. C. Srivastava, Simple Synthesis of Large Graphene Oxide Sheets via Electrochemical Method Coupled with Oxidation Process, Department of Chemical Engineering, Indian Institute of Technology Roorkee, Roorkee 247667, Uttarakhand, India, *ACS Omega*, 2018, 3, 10233–10242.
- [173] H.T. Brian, R factors in Rietveld analysis: How good is good enough?" *Powder Diffraction* 21, 2006, 67 - 70.
- [174] M. Scimeca, et al., Energy Dispersive X-ray (EDX) microanalysis: A powerful tool in biomedical research and diagnosis. *Eur J. Histochem.* 2018, Mar 15;62(1):2841.
- [175] X. Huifang, et al., Luogufengite: A new nano-mineral of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> polymorph with giant coercive field." *American Mineralogist* 102 (2017): 711 - 719.

- [176] K. Huang, et al., Enhanced Visible-Light Photocatalytic Performance of Nanosized Anatase TiO<sub>2</sub> Doped with CdS Quantum Dots for Cancer-Cell Treatment", *Journal of Nanomaterials*, vol. 2012, Article ID 720491, 12 pages, 2012.
- [177] J. Qu, H.M. Meyer, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), in: *Encycl. Tribol.*, Springer, US, Boston, MA, 2013, pp. 4133–4138.
- [178] D. N. G. Krishna, J. Philip, Review on surface-characterization applications of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS): Recent developments and challenges, *Applied Surface Science Advances*, Volume 12, 2022, 100332, ISSN 2666-5239.
- [179] L. Li, P. Ma, S. Hussain, L. Jia, D. Lin, X. Yin, Y. Lin, Z. Cheng, and L. Wang, FeS<sub>2</sub> /carbon hybrids on carbon cloth: A highly efficient and stable counter electrode for dye-sensitized solar cells," *Sustain. Energy Fuels*, vol. 3, p. 1749, 2019.
- [180] S. Wang, J.S. Lian, W.T. Zheng, Q. Jiang, Photocatalytic property of Fe doped anatase and rutile TiO<sub>2</sub> nanocrystal particles prepared by sol- gel technique, *Appl. Surf. Sci.*, 263 (2012), pp. 260-265.
- [181] C. Kapridaki, N. Xynidis, E. Vazgiouraki, N.K.-. Kontos, P.M. Kalaitzaki, Characterization of photoactive Fe-TiO<sub>2</sub> lime coatings for building protection: the role of iron content, *materials*, 12 (11), 2019, p. 1847.
- [182] S. Avasthi, et al., Hole-blocking titanium-oxide/silicon heterojunction and its application to photovoltaics. *Appl. Phys. Lett.* 2013, 102, 203901.
- [183] F. T. Johra, J. W. Lee, and W. G. Jung, Facile and safe graphene preparation on solution based platform, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 20, no. 5, pp. 2883–2887, Sep. 2014.
- [184] S. Stojadinovic, et al., Influence of iron doping on photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> coatings formed on titanium by plasma electrolytic oxidation. *J. Mater. Sci.-Mater. Electron.* 2018, 29, 9427–9434.
- [185] V. Maria da Silva Rocha, et al., Effect of copper on the photocatalytic activity of semiconductor-based titanium dioxide (anatase) and hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), *Materials Science and Engineering: B*, Volume 185, 2014, Pages 13-20, ISSN 0921-5107.
- [186] T. Fujii, F. M. F. de Groot, G. A. Sawatzky, F. C. Voogt, T. Hibma, and K. Okada, In situ XPS analysis of various iron oxide films grown by NO<sub>2</sub>-assisted molecular-beam epitaxy, *Phys. Rev. B* 59, 3195 – Published 15 January 1999.
- [187] L. Zuniga, et al., Centrifugally Spun  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/Carbon Composite Fibers as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Appl. Sci.* 2019, 9, 4032.

- [188] S. Li, et al., Bio-Inspired Hierarchical Nanofibrous Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>-Carbon Composite as a High-Performance Anode Material for Lithium-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2016, 8, 17343–17351.
- [189] L. Gao, et al., Hierarchical 3D TiO<sub>2</sub>@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoframework arrays as high-performance anode materials. *Nanoscale*, 2014, 6, 6463–6467.
- [190] Y. Fu, et al., Stem-like nano-heterostructural MWCNTs/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@TiO<sub>2</sub> composite with high lithium storage capability. *J. Alloys Compd.* 2016, 684, 419–427.
- [191] T.G. Qin, et al., Fabrication of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@TiO<sub>2</sub> core-shell nanospheres as anode materials for lithium-ion batteries. *J. Mater. Sci.-Mater. Electron.* 2018, 29, 12944–12950.
- [192] W. Zhao, et al., Porous TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoplate composites prepared by de-alloying method for Li-ion batteries, *Materials Letters*, Volume 211, 2018, Pages 254-257.
- [193] Y. Zhong, et al., Controllable Synthesis of TiO<sub>2</sub>@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Core-Shell Nanotube Arrays with Double-Wall Coating as Superb Lithium-Ion Battery Anodes. *Sci Rep* 7, 40927, 2017.
- [194] Y. Yang, et al., Enhanced electrochemical performance of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> grains grafted onto TiO<sub>2</sub>-Carbon nanofibers via a vapor-Solid reaction as anode materials for Li-Ion batteries, *Applied Surface Science*, Volume 463, 2019, Pages 322-330.
- [195] H. Xia, et al., Hierarchical TiO<sub>2</sub>-B nanowire@ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanothorn core-branch arrays as superior electrodes for lithium-ion microbatteries. *Nano Res.* 7, 1797–1808.
- [196] M. Liang, et al., Nanostructured Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Based Composites Prepared through Arc Plasma Method as Anode Materials in the Lithium-Ion Battery, *Journal of Nanomaterials*, 2016, art. no. 1207907.
- [197] L.Y. Beaulieu, et al., Reaction of Li with grain-boundary atoms in nanostructured compounds. *J. Electrochem. Soc.* 147, 3206–3212, 2000.
- [198] S. Laruelle, et al., On the origin of the extra electrochemical capacity displayed by MO/Li cells at low potential. *J. Electrochem. Soc.* 149, A627–A634, 2002.
- [199] P. Balaya, H. Li, L. Kienle, J. Maier, Fully reversible homogeneous and heterogeneous Li storage in RuO<sub>2</sub> with high capacity. *Adv. Funct. Mater.* 13, 621–625, 2003.
- [200] H. Li, et al., Li-storage via heterogeneous reaction in selected binary metal fluorides and oxides. *J. Electrochem. Soc.* 151, A1878–A1885, 2004.
- [201] H. Li, G. Richter, J. Maier, Reversible formation, and decomposition of LiF clusters using transition metal fluorides as precursors and their application in rechargeable Li batteries. *Adv. Mater.* 15, 736–739, 2003.
- [202] Jiang, Y.; Liu, J. Definitions of pseudocapacitive materials: A Brief Review. *Energy Environ. Mater.* 2019, 2, 30–37.
- [203] K. Redel, et al., Origin of extra capacity in advanced Li-Rich cathode materials for rechargeable Li-Ion batteries, *Chemical Engineering Journal*, Volume 424, 2021, 130293, ISSN 1385-8947.

- [204] S. Guo, et al., Porous TiO<sub>2</sub>-FeTiO<sub>3</sub>@Carbon nanocomposites as anode for high-performance lithium-ion batteries, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 858, 2021, 157635, ISSN 0925-8388.
- [205] S. Guo, S. Wang, N. Wu, J. Liu, Y. Nie, W. Liu, Facile synthesis of porous Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> microparticulates serving as anode material with enhanced electrochemical performances, *RSC Adv.* 5, 2015, 103767e103775.
- [206] Y. Yang, et al., Enhanced electrochemical performance of alpha-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> grains grafted onto TiO<sub>2</sub>-Carbon nanofibers via a Vapor-Solid reaction as anode materials for Li-Ion batteries. *Appl. Surf. Sci.* 2019, 463, 322–330.
- [207] B. Xue, T. Li, B. Wang, L. Ji, D. Yang and A. Dong, Self-assembled Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle doped TiO<sub>2</sub> nanorod superparticles with highly enhanced lithium storage properties, *Sustainable Energy Fuels*, 2018, 2, 616.
- [208] X. Zhang, et al., Ultralong life lithium-ion battery anode with superior high-rate capability and excellent cyclic stability from mesoporous Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@TiO<sub>2</sub> core-shell nanorods. *J Mater Chem A.* 2014; 2: 3912-3918.
- [209] S. Guo, et al., Porous TiO<sub>2</sub>-FeTiO<sub>3</sub>@carbon nanocomposites as anode for high-performance lithium-ion batteries, 2021, *J. Alloys Comp.* 858:157635.
- [210] T. A. Gad-Allah, S. Kato, S. Satokawa, T. Kojima, Role of core diameter and silica content in photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite, *Solid State Sci.* 38, 2007, 737–743.
- [211] P. P. Prosini, et al., Determination of the chemical diffusion coefficient of lithium in LiFePO<sub>4</sub>, *Solid State Ionics*, Volume 148, Issues 1–2, 2002, Pages 45-51, ISSN 0167-2738.
- [212] O. N. Laschuk, et al., Reducing the resistance for the use of electrochemical impedance spectroscopy analysis in materials chemistry, *RSC Advances* 11, 2021, 27925 - 27936.
- [213] K. Thanapalan, M. Bowkett, J. Williams, M. Hathway, T. Stockley, Advanced EIS Techniques for Performance Evaluation of Li-ion Cells, *IFAC Proceedings Volumes*, Volume 47, Issue 3, 2014, Pages 8610-8615, ISSN 1474-6670.
- [214] S. Hink, S. et al., Impedance Spectroscopic Investigation of Proton Conductivity in Nafion Using Transient Electrochemical Atomic Force Microscopy (AFM). *Membranes* 2012, 2, 237-252.
- [215] C.Y. Lee, et al., A Commercial Carbonaceous Anode with a-Si Layers by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition for Lithium Ion Batteries. *J. Compos. Sci.* 2020, 4, 72.
- [216] W. Kim, D. Jang, H. Kim, Understanding electronic and Li-ion transport of LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> electrodes affected by porosity and electrolytes using electrochemical impedance spectroscopy, *Journal of Power Sources*, Volume 510, 2021, 230338, ISSN 0378-7753.



- [217] A. Casimir, et al., Silicon-based anodes for lithium-ion batteries: Effectiveness of materials synthesis and electrode preparation, *Nano Energy*, Volume 27, 2016, Pages 359-376, ISSN 2211-2855.
- [218] M. Morcrette, Y. Chabre, G. Vaughan, G. Amatucci, J.-B. Leriche, S. Patoux, C. Masquelier, J.-M. Tarascon, In situ X-ray diffraction techniques as a powerful tool to study battery electrode materials, *Electrochimica Acta*, Volume 47, Issue 19, 2002, Pages 3137-3149, ISSN 0013-4686.
- [219] N. Srivastava, S. Kumar Singh, H. Gupta, D. Meghnani, R. Mishra, R. K. Tiwari, A. Patel, A. Tiwari, R. K. Singh, Electrochemical performance of Li-rich NMC cathode material using ionic liquid based blend polymer electrolyte for rechargeable Li-ion batteries, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 843, 2020, 155615, ISSN 0925-8388.
- [220] Q. Li, J. Chen, L. Fan, X. Kong, Y. Lu, Progress in electrolytes for rechargeable Li-based batteries and beyond, *Green Energy & Environment*, Volume 1, Issue 1, 2016, Pages 18-42, ISSN 2468-0257.
- [221] Mahesh Thakurathi, Eshan Gurung, M. Mustafa Cetin, Vidura D. Thalangamaarachchige, Michael F. Mayer, Carol Korzeniewski, Edward L. Quitevis, The Stokes-Einstein equation, and the diffusion of ferrocene in imidazolium-based ionic liquids studied by cyclic voltammetry: Effects of cation ion symmetry and alkyl chain length, *Electrochimica Acta*, Volume 259, 2018, Pages 245-252, ISSN 0013-4686.

## PROMOCIJAS DARBA REZULTĀTU APROBĀCIJA

### 8. AUTORA ZINĀTNISKĀS PUBLIKĀCIJAS

Autora publikāciju citējamības Hirša indekss ir 4, kopā SCOPUS datubāzē 5 publikācijas.

#### Ar promocijas darba saturu saistītās publikācijas:

- **K. Kaprans**, J. Mateuss, A. Dorondo, G. Bajars, G. Kucinskis, P. Lesnicenoks, Electrophoretically deposited  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> composite anchored on rGO with excellent cycle performance as anode for lithium-ion batteries. *Solid State Ionics* 319, 1-6 (2018), (Citēts 24 reizes).
- **K. Kaprans**, G. Bajars, G. Kucinskis, A. Dorondo, J. Mateuss, J. Gabrusenoks, Electrophoretic Nanocrystalline Graphene Film Electrode for Lithium Ion Battery, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 77 (1), 012042 (2015), (Citēts 6 reizes).

#### Ar darba tēmu mazāk saistītās publikācijas:

- A. Plavniece, A. Volperts, G. Dobeļe, A. Zhurinsh, **K. Kaprans**, I. Kruusenberg, Wood and black liquor-based N-doped activated carbon for energy application, *Sustainability* 13 (16), 923, (2021).
- G.Kucinskis, G.Bajars, K.Bikova, **K.Kaprans**, J.Kleperis, Microstructural Influence on Electrochemical Properties of LiFePO<sub>4</sub>/C/Reduced Graphene Oxide Composite Cathode, *Russian Journal of Electrochemistry* 55, 517-523 (2019).
- P. Lesnicenoks, M. Zvine, A. Januskevica, V.L.Muzikants, M.K.Jurjans, **K.Kaprans**, A.Volperts, G.Kucinskis, G. Bajars, G. Dobeļe, J. Kleperis, Nanostructured carbon materials as promoters of energy storage, *Bulgarian Chemical Communications* 48, 365-372, (2016).

## 9. KONFERENČU TĒŽU SARAKSTS

- **K. Kaprans**, Synergistic Behaviour of TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rGO Ternary Nanocomposite as Anode for Lithium-Ion Battery” Scholars Frontiers in Nanoscience and Nanotechnology Congress” NANOTEK2023, 2023, London, Great Britain, March 27 -28.
- **K. Kaprans**, G. Bajars, G. Kucinskis, Investigation of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> molar ratio impact on lithium – ion battery electrode performance, international conference on batteries - BATTERIES EVENT 2022, October 18-21, 2022.
- **K. Kaprans**, Synergistic behaviour of TiO<sub>2</sub>/ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rGO ternary nanocomposite as Anode for Lithium - Ion batteries, 7<sup>th</sup> International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials (HYMA -2022), October 19-22, 2022, Genoa, Italy, Available at SSRN: <https://ssrn.com/abstract=4240892>.
- **K. Kaprans**, A. Volperts, G. Bajars, G. Kucinskis, G. Dobeles, J. Kleperis, Nanostructured porous hybrid network of nitrogen-doped carbon as anode for Li-ion batteries, Functional Materials and Nanotechnologies, Vilnius, Lithuania, November 23-26, 2020, Book of Abstracts p.76
- G.Bajars, G.Kucinskis, **K. Kaprans**, J.Kleperis, Recent developments of electrode materials for lithium – ion batteries, 16th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport, Chernogolovka, Russia, 2018, Book of Abstracts: p. 47
- **K. Kaprans**, J. Mateuss, A. Dorondo, G. Bajars, J. Kleperis, Nanostructured Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> and reduced graphene oxide with excellent electrochemical performance as anode material for lithium ion batteries, COST TO-BE - FALL-2017, Riga, Latvia, June 11–13, 2017.
- **K.Kaprans**, J.Mateuss, A. Dorondo, G.Bajars, J. Kleperis, Electrophoretically deposited α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> composite anchored on rGO with excellent cycle performance as anode for lithium - ion batteries, 21st International Conference on Solid State Ionics, Padua, Italy, June 18-23, 2017, Book of Abstracts p.222
- **K. Kaprans**, J. Mateuss, A. Dorondo, G. Bajars, G.Kucinskis, J. Kleperis, Electrophoretically deposited graphene oxide/TiO<sub>2</sub> and ultrasmall Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles thin film composite as anode for highperformance lithium ion batteries, 12th International Symposium of Systems with Fast ionics transport ( ISSFIT -12), Kaunas, Lithuania, July 3-7, 2016.
- **K. Kaprans**, G. Bajars, A. Dorondo, J.Mateuss, G. Kucinskis, J. Gabrusenoks, J. Kleperis, A. Lūsis, Electrophoretic Graphene Film Electrode for Lithium Ion Battery, Joint 12th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity and 9th International Conference

Functional Materials and Nanotechnologies, September 29 – October 2 Riga, 2014, Book of Abstracts p.410

- Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūta gadskārtējās zinātniskās konferences (2014-2021).

## **Zinātniskie projekti**

Promocijas darbs ir saistīts ar šādu zinātnisko projektu izpildi:

1. “LU doktorantūras kapacitātes stiprināšana jaunā doktorantūras modeļa ietvarā” nr. 8.2.2.0/20/I/006», 01.07.2021.-31.10.2023.
2. Latvijas Zinātnes padomes fundamentālo un lietišķo pētījumu projektam nr. lzp-2020/1-0425 «Litija jonu akumulatoru elektrodu un šūnu dzīves cikla prognoze, izmantojot strāvas un sprieguma mērījumus», 2021-2023.
3. Nanostrukturēti ar slāpekli dopēti oglekļa materiāli kā enerģijas ieguves un uzglabāšanas tehnoloģiju veicinātāji, 2018. – 2021., NN-CARMA.
4. LU CFI Studentu un jauno zinātnieku projekts Nr. SJZS/2020/9, 2020.
5. H2020 SPIRE projekts, “Etilēna oksīda elektrokatalītiska sintēze no CO<sub>2</sub>” (COEXIDE), 2018 - 2019
6. A/S Sidrabe un Valsts Kompetences centra projekts, Litija vakumpārklājumu pielietojumi bateriju anodmateriālos, 2018 – 2019.
7. Latvijas zinātņu padomes sadarbības projekts “Kontrolējamas porainības kompozītmateriālu sintēze un pētījumi plāno slāņu un to sistēmu iegūšanai enerģijas uzkrāšanas un pārveidošanas pielietojumiem “, projekts nr. 666/2014, 2014 – 2018.

Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūts kā Ekselences centrs ir saņēmis Eiropas Savienības pamatprogrammas “Apvārsnis 2020” uzsaukuma H2020-WIDESPREAD-01-2016-2017-TeamingPhase2 projekta CAMART2, līguma Nr. 739508, atbalstu.

## **Vadītie kvalifikācijas darbi par tēmu**

Mihails Karaušs «AR ELEKTROFORĒTISKĀS IZGULSNĒŠANAS METODI IEGŪTS PĀREJAS METĀLU UN REDUCĒTA GRAFĒNA OKSĪDA ANODMATERIĀLS LITIJA JONU BATERIJĀM » (Bakalaura darbs, 2022). Bakalaura darbs sekmīgi tika aizstāvēts Latvijas Universitātē.

# PATEICĪBAS

Vēlos izteikt pateicību darba vadītājam Dr. chem. Gunāram Bajāram par neizmērojamo palīdzību darba izstrādē, sniedzot vērtīgus padomus gan par rezultātu plānošanu, gan datu analīzi un interpretāciju. Viņa milzīgās zināšanas, bagātīgā pieredze un nepārtrauktais atbalsts ir iedrošinājuši mani visu pētījuma laiku un ikdienā. Esmu patiesi pateicīgs par iespēju strādāt viņa vadībā.

Laboratorijas vadītājs Dr. phys. Gintam Kučinskim par vērtīgajiem padomiem un motivāciju turpināt darbu.

Reinim Ignatānam un Līgai Ignatānei par padomiem XRD datu interpretācijā.

Liels paldies arī pārējiem kolēģiem Enerģijas iegūšanas un uzglabāšanas laboratorijā.

Līgai Britālai par SEM un EDX mērījumiem.

Kārlim Kundziņam par SEM attēliem.

Ingaram Lukoševičam par XPS mērījumiem.

Jevgēņijam Gabrusenokam par Ramana spektru mērījumiem un auglīgām zinātniskām diskusijām.

Vēlos pateikties Dievam par vadību, kas man deva iespēju sasniegt savus mērķus un gūt panākumus.

Vēlos pateikties mammai un tētim par audzināšanu un par nenogurstošo darbu un atbalstu, lai sasniegtu savus sapņus un mērķus.

Vēlos pateikties savai sievai Rutai un dēliem Jēkabam, Kārlim un jaundzimušajai meitai Martai par pacietību un sapratni disertācijas izstrādes laikā.

Vēlos pateikties Cietvielu fizikas institūtam par to, ka tā ir jauka vieta, kur strādāt un attīstīt savu karjeru. Papildus vēlos izteikt pateicību Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūtā īstenotajam zinātniskās pētniecības projektam studentiem un jaunajiem pētniekiem Nr. SJZS/2020/9, 2020. gadā.

Finansējums promocijas darba izstrādei tika saņemts no grantu projekta "**Doktorantūras kapacitātes stiprināšana Latvijas Universitātē jaunā doktorantūras modeļa ietvarā**", identifikācijas Nr. 8.2.2.0/20/I/006.



**LATVIJAS  
UNIVERSITĀTE**

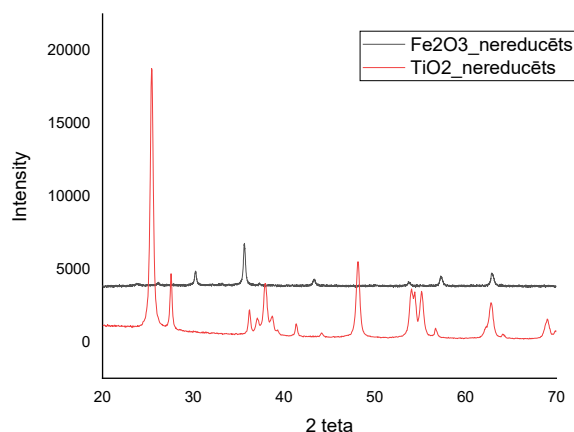
NACIONĀLAIS  
ATTĪSTĪBAS  
PLĀNS 2020



**EIROPAS SAVIENĪBA**  
Eiropas Sociālais  
fonds

ĪEGULDĪJUMS TAVĀ NĀKOTNĒ

## 10. PIELIKUMS



10.1 att.  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$  un  $\text{TiO}_2/\text{rGO}$  difrakcijas ainas pirms reducēšanas.

10.1. tabula. Elektroķīmiskās impedances spektra ekvivalentās shēmas modelēšanas rezultāti  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$  elektroda materiālam.

| Baterijas pusšūnas OCP spriegums, V | Baterijas pusšūnas pretestība, $\Omega$ | Konstantās fāzes elements, $\cdot 10^{-6} \text{ F} \cdot \text{s}^{1/a}$ | Konstantās fāzes elementa koeficients, a | Lādiņa pārnese pretestība, $\Omega$ | Varburga impedance, $\Omega \cdot \text{s}^{-1/2}$ |
|-------------------------------------|---|---|--|-------------------------------------|--|
| 0.05                                | 20.8                                    | 23.5  | 0.69                                     | 94.7                                | 74.4   |
| 0.2                                 | 15.34                                   | 45.3  | 0.61                                     | 98.5                                | 79.1   |
| 0.5                                 | 17.1                                    | 31.6  | 0.65                                     | 105.8                               | 93.8   |
| 1                                   | 18.4                                    | 35.6  | 0.64                                     | 104.4                               | 110.9  |
| 1.5                                 | 20.5                                    | 48.2  | 0.62                                     | 119.9                               | 89.9   |
| 2                                   | 19.8                                    | 42.3  | 0.63                                     | 181.1                               | 162.4  |
| 2.5                                 | 19.6                                    | 29.2  | 0.65                                     | 284.1                               | 267.7  |
| 3                                   | 19.4                                    | 19.5  | 0.68                                     | 424.5                               | 247.9  |

10.2. tabula. Elektroķīmiskās Impedances spektra ekvivalentās shēmas modelēšanas rezultāti  $\text{TiO}_2/\text{rGO}$  elektroda materiālam.

| Baterijas pusšūnas spriegums, V | Baterijas pusšūnas pretestība, $\Omega$ | Konstantās fāzes elements, $\cdot 10^{-6} \text{ F} \cdot \text{s}^{1/a}$ | Konstantās fāzes elementa koeficients, a | Lādiņa pārnese pretestība, $\Omega$ | Varburga impedance, $\Omega \cdot \text{s}^{-1/2}$ |
|---------------------------------|---|---|--|-------------------------------------|--|
| 0.05                            | 18.3                                    | 15.1  | 0.85                                     | 28.9                                | 33.7   |
| 0.2                             | 18.2                                    | 12.2  | 0.91                                     | 18.9                                | 37.1   |

|     |      |       |      |      |       |
|-----|------|-------|------|------|-------|
| 0.5 | 20.8 | 7.9   | 0.96 | 15.8 | 41.9  |
| 1   | 18.2 | 10.1  | 0.92 | 15.6 | 44.6  |
| 1.5 | 18.6 | 41.1  | 0.81 | 14.1 | 29.1  |
| 2   | 19.2 | 76.8  | 0.78 | 11.2 | 34.8  |
| 2.5 | 20.4 | 147.2 | 0.89 | 7.8  | 80.2  |
| 3   | 21.8 | 207.1 | 0.66 | 8.1  | 142.4 |



10.2 att.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ūdens suspensijas stabilitātes izmaiņa pēc grafēna oksīda pārslu pievienošanas. F-suspendētas tikai  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanodaļiņas. GO+F – suspendētas dzelzs oksīda nanodaļiņas un grafēna oksīda pārslas.

10.3.tabula. Rentgenstruktūranalīzes rezultāti FT11.

| Difrakcijas leņķis, $2\theta$ , ° | Maksimuma intensitāte, r.v. | Kristalītu izmērs; D, nm | Kristalogrāfiskie indeksi, hkl |
|-----------------------------------|-----------------------------|--------------------------|--------------------------------|
| 25.4 ( $\text{TiO}_2$ )           | 818                         | $47.2 \pm 3$             | 101                            |
| 27.5 ( $\text{TiO}_2$ )           | 155                         | $15.1 \pm 3$             | 110                            |
| 30.3 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )  | 654                         | $47.6 \pm 3$             | 220                            |
| 35.7 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )  | 1613                        | $56.1 \pm 3$             | 311                            |
| 43.3 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )  | 220                         | $23.8 \pm 3$             | 400                            |
| 48.1 ( $\text{TiO}_2$ )           | 239                         | $24.2 \pm 3$             | 200                            |
| 53.9 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )  | 257                         | $24.4 \pm 3$             | 422                            |
| 57.3 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )  | 365                         | $52.5 \pm 3$             | 511                            |
| 62.9 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )  | 635                         | $35.3 \pm 3$             | 440                            |

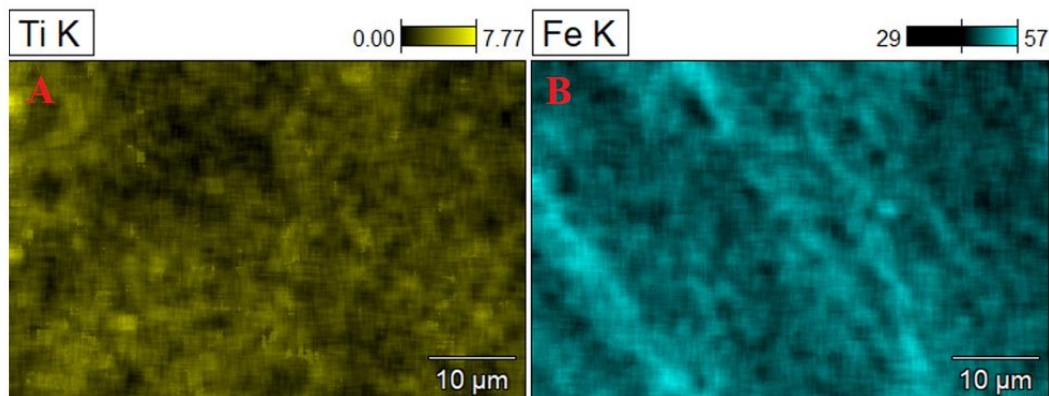
10.4 tabula. Rentgenstruktūranalīzes rezultāti FT21.

| Difrakcijas leņķis, $2\theta$ , °                | Maksimuma intensitāte, r.v. | Kristalītu izmērs; D, nm | Kristalogrāfiskie indeksi, hkl |
|--|-----------------------------|--------------------------|--------------------------------|
| 25.4 ( $\text{TiO}_2$ )                          | 264                         | $30.5 \pm 3$             | 101                            |
| 30.3 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )                 | 741                         | $75.8 \pm 3$             | 220                            |
| 35.7 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )                 | 2293                        | $67.3 \pm 3$             | 311                            |
| 43.3 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )                 | 359                         | $38.8 \pm 3$             | 400                            |
| 53.9 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )                 | 253                         | $33.4 \pm 3$             | 422                            |
| 57.3 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )                 | 489                         | $28.9 \pm 3$             | 511                            |
| <b>62.9 (<math>\text{Fe}_2\text{O}_3</math>)</b> | 737                         | $54.2 \pm 3$             | 440                            |

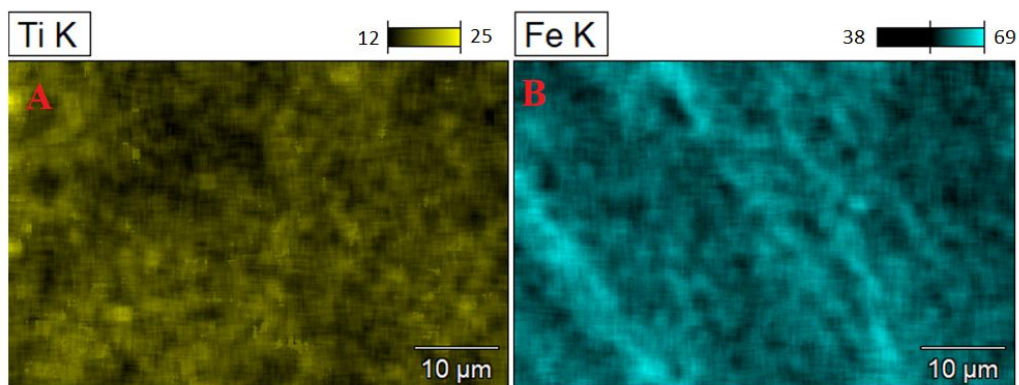
10.5 tabula. Rentgenstruktūranalīzes rezultāti FT31.

| Difrakcijas leņķis, $2\theta$ , ° | Maksimuma intensitāte, r.v. | Kristalītu izmērs; D, nm | Kristalogrāfiskie indeksi, hkl |
|-----------------------------------|-----------------------------|--------------------------|--------------------------------|
| 25.4 ( $\text{TiO}_2$ )           | 183                         | $22.7 \pm 3$             | 101                            |

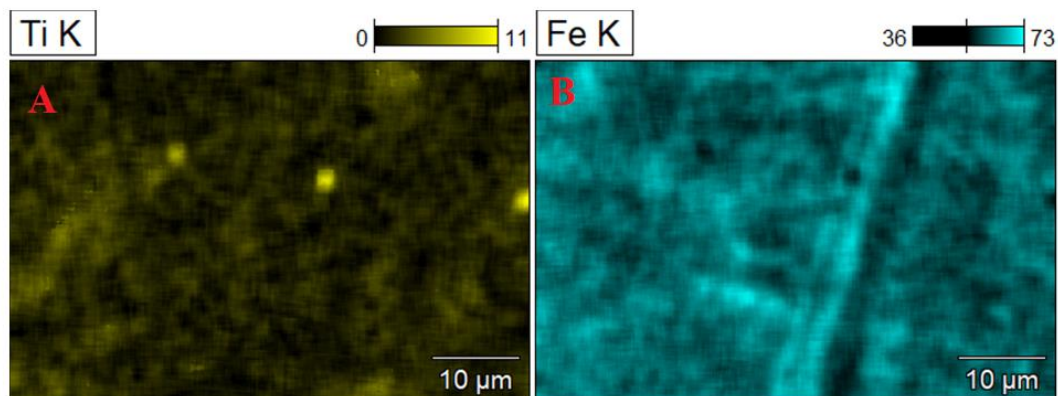
|  |      |          |     |
|--|------|----------|-----|
| 30.3 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | 777  | 41.9 ± 3 | 220 |
| 35.7 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | 2422 | 84.7 ± 3 | 311 |
| 43.3 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | 402  | 49.5 ± 3 | 400 |
| 53.9 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | 229  | 24.8 ± 3 | 422 |
| 57.3 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | 583  | 34.1 ± 3 | 511 |
| 62.9 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | 704  | 29.8 ± 3 | 440 |



10.3 att. FT11 nanokompozīta materiāla Ti (A) un Fe (B) daudzuma sadalījums.

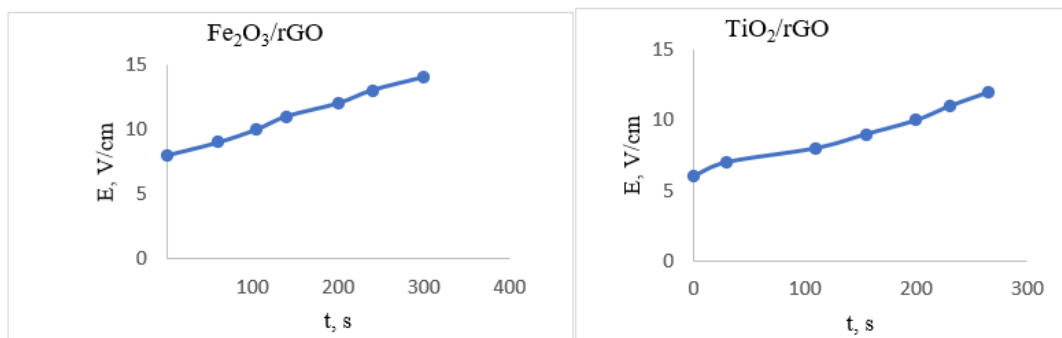


10.4 att. FT21 nanokompozīta materiāla Ti (A) un Fe (B) daudzuma sadalījums.

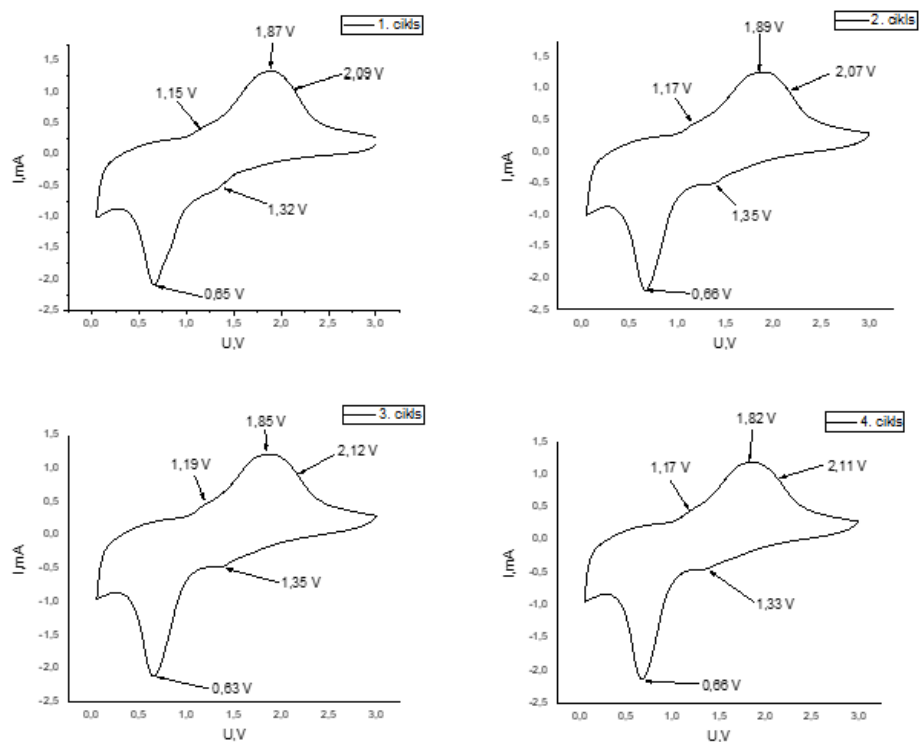


10.5 att. FT31 nanokompozīta materiāla Ti (A) un Fe (B) daudzuma sadalījums.

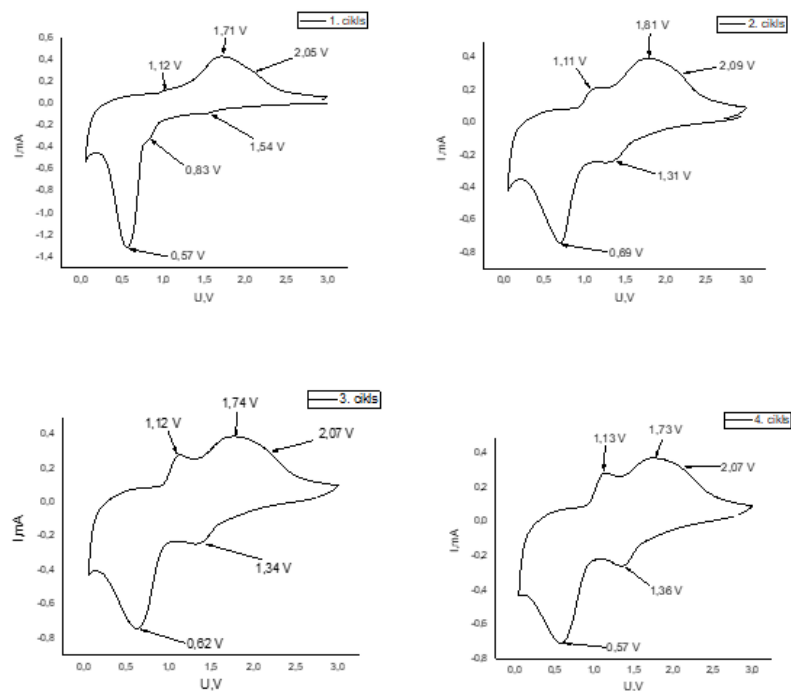




10.6 att. Elektriskā lauka izmaiņas EPD laikā.



10.7 att. FT21 nanokompozīta pirmie četri CV cikli. Sprieguma izvēršes ātrums  $1 \text{ mVs}^{-1}$ , diapazons 0.05-3 V.



10.8 att. FT31 elektroda pirmie četri voltamperometrijas cikli. Sprieguma izvērse ātrums 1 mV/s, diapazons 0.05-3 V.

10.6 tabula. EIS spektra ekvivalentās shēmas modelēšanas rezultāti FT11 nanokompozīta elektroda materiālam.

| Baterijas pusšūnas OCP spriegums, V | Baterijas pusšūnas pretestība, $\Omega$ | Konstantās fāzes elements, $\cdot 10^{-6} \text{ F} \cdot \text{s}^{1/a}$ | Konstantās fāzes elementa koeficients, a | Lādiņa pārnese pretestība, $\Omega$ | Varburga impedance, $\Omega \cdot \text{s}^{-1/2}$ |
|-------------------------------------|---|---|--|-------------------------------------|--|
| 0.5                                 | 2.2                                     | 11.1  | 0.69                                     | 25.9                                | 25.9   |
| 1                                   | 12.6                                    | 80.6  | 0.64                                     | 14.4                                | 29.1   |
| 1.5                                 | 15.5                                    | 27.8  | 0.82                                     | 10.1                                | 32.9   |
| 2                                   | 11.4                                    | 446   | 0.53                                     | 20.9                                | 56.4   |
| 2.5                                 | 3.5                                     | 1647  | 0.35                                     | 64.3                                | 535  |
| 3                                   | 13.5                                    | 1336  | 0.42                                     | 338.4                               | 657  |

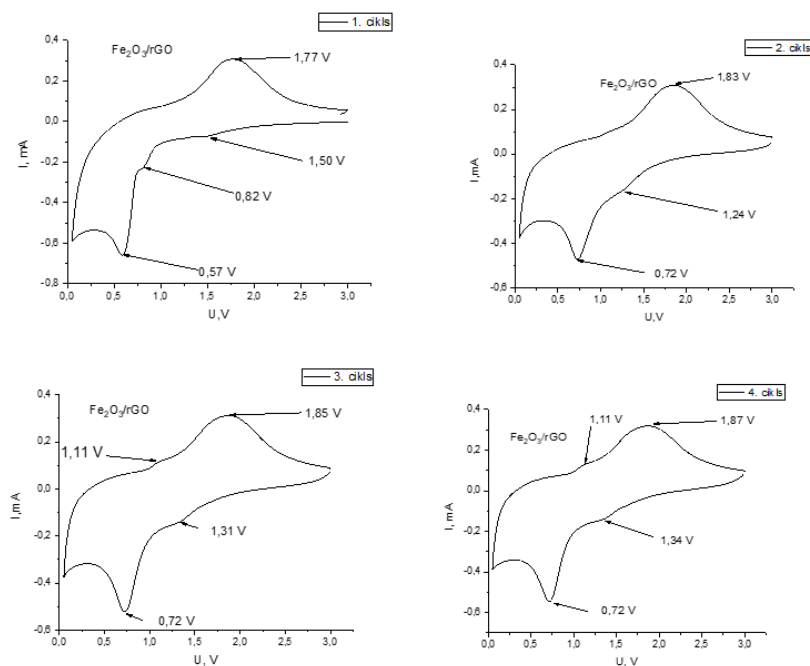
10.7 tabula. EIS spektra ekvivalentās shēmas modelēšanas rezultāti FT21 nanokompozīta elektroda materiālam.

| Baterijas pusšūnas OCP spriegums, V | Baterijas pusšūnas pretestība, $\Omega$ | Konstantās fāzes elements, $\cdot 10^{-6} \text{ F} \cdot \text{s}^{1/a}$ | Konstantās fāzes elementa koeficients, a | Lādiņa pārnese pretestība, $\Omega$ | Varburga impedance, $\Omega \cdot \text{s}^{-1/2}$ |
|-------------------------------------|---|---|--|-------------------------------------|--|
|-------------------------------------|---|---|--|-------------------------------------|--|

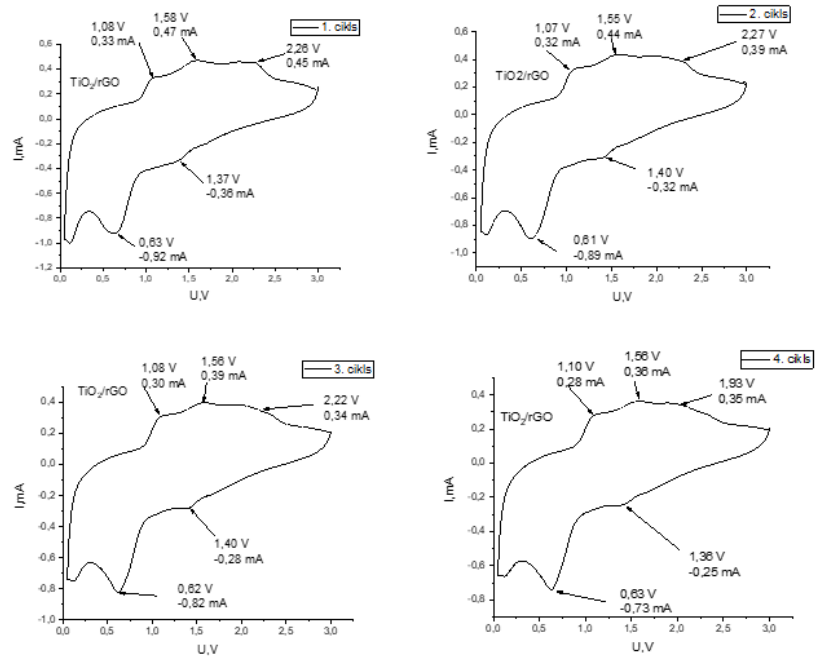
|     |      |      |      |      |       |
|-----|------|------|------|------|-------|
| 0.5 | 16.2 | 17.1 | 0.89 | 15.4 | 27.9  |
| 1   | 16.6 | 13.5 | 0.94 | 12.6 | 31.9  |
| 1.5 | 14.1 | 64.8 | 0.72 | 13.1 | 33.4  |
| 2   | 16.1 | 26.9 | 0.86 | 8.9  | 48.9  |
| 2.5 | 5.9  | 3.2  | 0.75 | 13.2 | 151   |
| 3   | 3.5  | 80.5 | 0.41 | 15.8 | 205.8 |

10.8 tabula. Ar EIS noteikti litija difūzijas koeficienti pie dažādiem baterijas pusšūnas spriegumiem.

| U, V | FT11<br>D, cm <sup>2</sup> /s<br>·10 <sup>-16</sup> | FT21<br>D, cm <sup>2</sup> /s<br>·10 <sup>-16</sup> |
|------|---|---|
| 0.5  | 8.3   | 7.2   |
| 1    | 6.7   | 5.5   |
| 1.5  | 5.2   | 5.1   |
| 2    | 1.8   | 2.3   |
| 2.5  | 0.01  | 0.3   |
| 3    | 0.001   | 0.2   |



10.9. att. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rGO pirmie četri CV cikli



10.10 att. TiO<sub>2</sub>/rGO pirmie četri CV cikli