



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

## ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

## CHARAKTERIZACE VLASTNOSTÍ ELEKTRODOVÝCH MATERIÁLŮ A ELEKTROD PRO ELEKTROCHEMICKÉ ZDROJE PROUDU POMOCÍ RENTGENOVÉ DIFRAKČNÍ SPEKTROSKOPIE

XRD CHARACTERIZATION OF ELECTRODES AND ELECTRODE MATERIALS FOR  
ELECTROCHEMICAL POWER SOURCES

### BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

### AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ondřej Klvač

### VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Ondřej Čech, Ph.D.

BRNO 2018

# Bakalářská práce

bakalářský studijní obor **Mikroelektronika a technologie**

Ústav elektrotechnologie

**Student:** Ondřej Klvač

**ID:** 186112

**Ročník:** 3

**Akademický rok:** 2017/18

**NÁZEV TÉMATU:**

## **Charakterizace vlastností elektrodových materiálů a elektrod pro elektrochemické zdroje proudu pomocí rentgenové difrakční spektroskopie**

**POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:**

Podle pokynů vedoucího práce připravte elektrody a sestavte měřicí přípravek pro měření difrakce, studujte závislost změny struktury na stavu nabití elektrochemického článku s připravenými elektrodami. Stanovte, zda se u daného materiálu jedná o fázové změny, nebo jde pouze o změny mřížkových parametrů vlivem interkalace iontů alkalických kovů.

**DOPORUČENÁ LITERATURA:**

Podle pokynů vedoucího práce.

**Termín zadání:** 5.2.2018

**Termín odevzdání:** 31.5.2018

**Vedoucí práce:** Ing. Ondřej Čech, Ph.D.

**Konzultant:**

**doc. Ing. Jiří Háze, Ph.D.**  
*předseda oborové rady*

**UPOZORNĚNÍ:**

Autor bakalářské práce nesmí při vytváření bakalářské práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.

## **ABSTRAKT**

Práce popisuje možnosti zkoumání elektrod akumulátorů pomocí rentgenové difrakční spektroskopie. Zprvu je věnována pozornost výpočtu teoretického difraktogramu. Jsou rozebrány možnosti in-situ a ex-situ technik a sestavena literární rešerše. Teoretické předpoklady jsou v praktické části porovnány s měřením elektrod sodíkových a lithiových článků, u kterých byla provedena analýza krystalografických fází a změn mřížkových parametrů. Závěrem jsou diskutovány možnosti budoucího výzkumu.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

XRD, difrakce, RTG, in-situ, ex-situ, grafit, elektroda, sodík, lithium, interkalace, mřížkové parametry

## **ABSTRACT**

The thesis describes available choices of methods for research of electrochemical power source electrode structure by x-ray diffraction spectroscopy. At first there is a theoretical computation of diffractogram. Then there are discussed possibilities of in-situ and ex-situ techniques as background research. Practical part of thesis compares theoretical assumptions to measurements of lithium and sodium cells, including analyze of crystallographic phases and lattice constants. As a conclusion, there are discussed possibilities of subsequent research.

## **KEYWORDS**

XRD, diffraction, x-ray, in-situ, ex-situ, graphite, electrode, sodium, lithium, intercalation, lattice constants

KLVAČ, O. Charakterizace vlastností elektrodových materiálů a elektrod pro elektrochemické zdroje proudu pomocí rentgenové difrakční spektroskopie. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2018. 60 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Ondřej Čech, Ph.D..

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svoji bakalářskou práci na téma „Charakterizace vlastností elektrodových materiálů a elektrod pro elektrochemické zdroje proudu pomocí rentgenové difrakční spektroskopie“ vypracoval samostatně pod vedením vedoucího semestrálního projektu a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedeného semestrálního projektu dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením tohoto semestrálního projektu jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a/nebo majetkových a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brně dne .....

.....

(podpis autora)

## **PODĚKOVÁNÍ**

Děkuji vedoucímu práce Ing. Ondřeji Čechovi Ph.D. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc při zpracování.

V Brně dne .....

.....

(podpis autora)

# OBSAH

<b>Úvod</b>	<b>9</b>
<b>1 Teoretický úvod</b>	<b>10</b>
1.1 Difrakce záření .....	10
1.2 Krystalický stav látky .....	11
1.3 Difrakce na práškovém vzorku .....	13
1.3.1 Frakční souřadnice .....	15
1.3.2 Thomsonův rozptyl a polarizační faktor P .....	15
1.3.3 Atomový rozptylový faktor $f_n$ .....	16
1.3.4 Násobnost m .....	16
1.3.5 Lorentzův faktor .....	17
1.3.6 Fotoelektrický jev .....	17
1.3.7 Absorpce záření .....	18
1.4 Lithiové a sodíkové elektrochemické články .....	20
1.4.1 Princip funkce .....	21
1.4.2 Grafit .....	22
1.4.3 Keramika .....	24
1.5 Způsoby měření difraktogramu .....	24
1.5.1 In-situ XRD .....	25
1.5.2 Ex-situ XRD .....	27
1.6 Užitý přístroj a metody .....	28
1.6.1 Zdroj RTG .....	29
1.6.2 Clony .....	30
1.6.3 Detektor .....	30
1.6.4 Konkrétní parametry .....	32
<b>2 Praktická část</b>	<b>33</b>
2.1 Složení grafitových interkalačních materiálů .....	33



2.1.1	P63-mmC .....	37
2.1.2	SFG 6 .....	38
2.1.3	280H.....	38
2.1.4	COND 5995 .....	39
2.2	Složení keramického interkalačního materiálu .....	40
2.3	Příprava elektrod .....	40
2.4	Měření čistých elektrod .....	42
2.5	Měření elektrod po interkalaci .....	43
2.6	Lithium-sírový článek.....	48
2.7	Diskuze výsledků a poznatky pro budoucí výzkum .....	49
<b>Závěr</b>		<b>51</b>
<b>literatura</b>		<b>52</b>
<b>Seznam obrázků</b>		<b>55</b>
<b>A. Příloha – Difraktogramy grafitů</b>		<b>57</b>
<b>B. Příloha – Difraktogramy Grafitových Elektrod</b>		<b>58</b>
<b>C. Příloha – Difraktogramy Keramiky a keram. elektrod</b>		<b>59</b>
<b>D. Příloha – Difraktogramy elektrod Li – S článku</b>		<b>60</b>

# ÚVOD

V dnešní době je snaha vytvářet elektronická zařízení s vysokým výpočetním výkonem na co nejmenší ploše. Tento trend klade vysoké nároky na schopnost akumulátorů zajistit napájení po dostatečně dlouhou dobu. Průměrný mobilní telefon tedy vydrží v aktivním režimu ani ne den bez nabíjení.

Ke zvýšení kapacity při stálých rozměrech je třeba detailně prostudovat změny v atomové struktuře materiálu, jež zajišťuje ono „nabití“. Až poté lze diskutovat jejich efektivitu a zkoumat možnosti vhodnějších modifikací.

Rentgenová difrakční spektroskopie (dále jen XRD), je schopna zkoumat materiál až na úroveň rozmístění jednotlivých atomů. Odtud lze odvodit celou řadu zásadních informací, jež mohou procesy objasnit a následně lze odvodit možnosti, jak dojít ke zdokonalení.

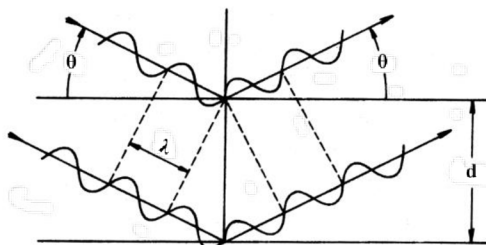
# 1 TEORETICKÝ ÚVOD

V následujících podkapitolách je popsána terminologie krystalografie, fyzikální procesy při XRD, užité metody a zařízení. Diskutovány jsou též předpoklady chování struktury užitých materiálů pro interkalaci.

## 1.1 Difrakce záření

Synonymem pro pojem difrakce je slovo ohyb. V tomto případě popisujeme světlo jako vlnění, elektrické a magnetické, jež je kolmé ke směru šíření i jednotlivé složky sobě vzájemně. Dále platí fakt, že v případě setkání dvou elektromagnetických vlnění dochází k vektorovému sčítání jejich okamžitých hodnot. Díky tomu mohou nastat dvě situace známé jako konstruktivní či destruktivní interference záření, tedy v případě dvou zdrojů o stejné amplitudě ke zvýšení výsledné amplitudy na dvojnásobek, či úplnému zániku záření.

S využitím výše zmíněných informací lze odvodit chování záření při odrazu na dvojvrstvě, jež se svou podstatou blíží základu námi užívané metody. Na následujícím obrázku (obr. 1.1) je paprsek monochromatického záření dopadající na dvojvrstvu, kdy se jeho část odrazí od horní vrstvy a druhá od spodní vrstvy.



Obr. 1.1: Difrakce na dvojvrstvě (převzato z [1])

Díky tomu, že paprsek odražený od druhé vrstvy urazí delší dráhu, dojde k fázovému posuvu. Konstruktivní interference nastává v případě, že je fázový posuv roven celistvému násobku vlnové délky, což nastává při pouze na některých úhlech daných geometrií, jak uvádí Braggova rovnice (1),

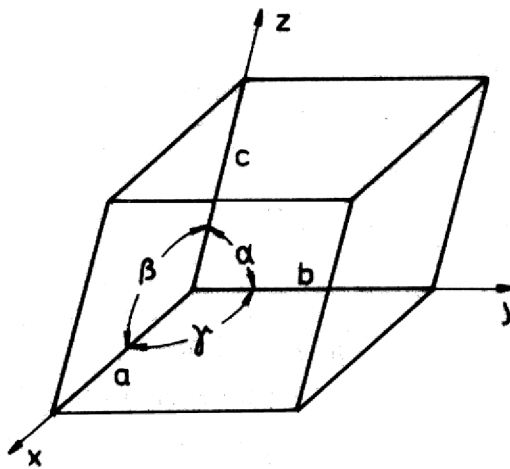
$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (1)$$

kde  $\lambda$  vyjadřuje vlnovou délku,  $\theta$  úhel záření s rovinou,  $d$  vzdálenost rovin a  $n$  je celé číslo. Pokud tedy máme zdroj záření o známé vlnové délce, lze plynulou změnou úhlu a měření výsledné amplitudy zjistit vzdálenost mezi rovinami [1].

## 1.2 Krystalický stav látky

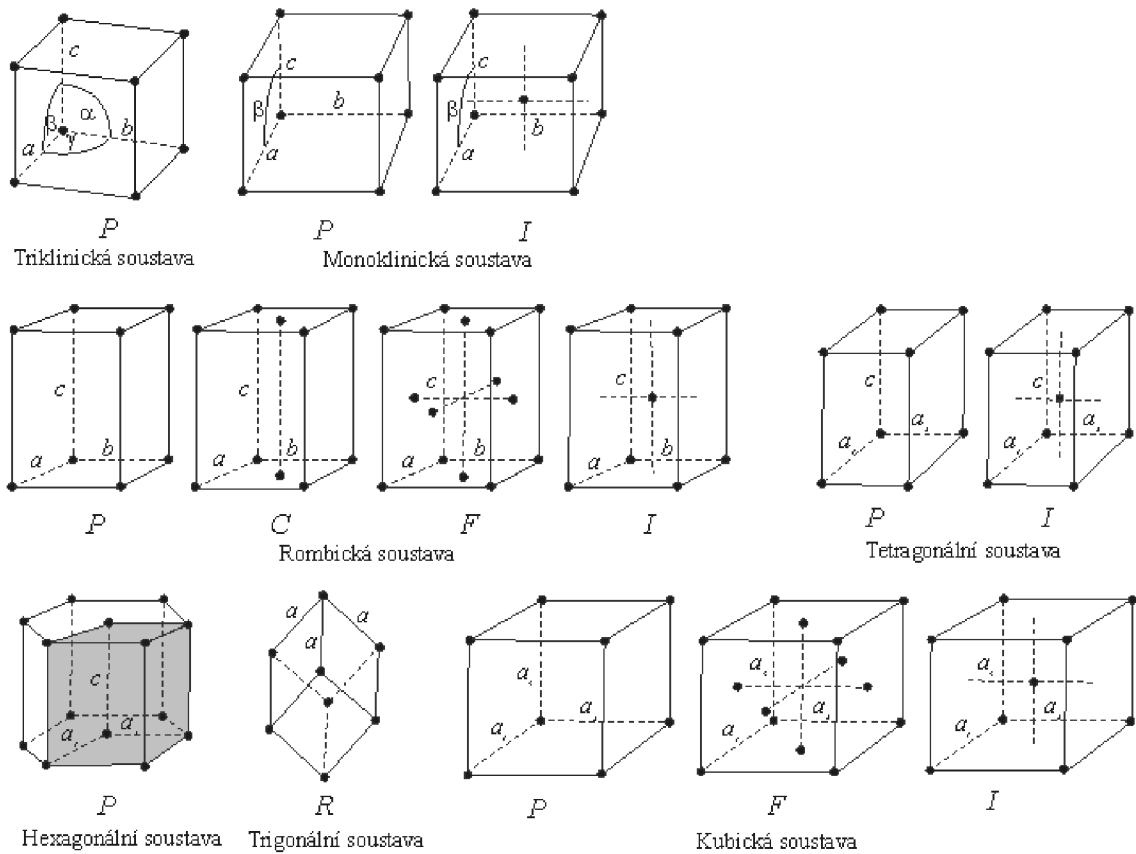
V případě že je energie tepelného pohybu natolik nízká, že vzniknou mezi molekulami stabilní vazby, nachází se látka v tuhém skupenství, kde ji lze dále dělit na látky amorfní, mezomorfní a krystalické. Krystalické látky lze zkoumat pomocí XRD díky pravidelnému uspořádání částic jež se v prostoru opakuje a nastává za účelem minimalizace energie. Vzhledem k těmto skutečnostem se vyznačují ostrým bodem tání a alespoň jednou anizotropní vlastností [1].

K popisu opakování slouží definice tzv. elementární buňky. Jedná se o prostorový útvar, znázorněný na Obr. 1.2.



Obr. 1.2: Popis elementární buňky (převzato z [1])

Elementární buňka obsahuje výřez nejmenšího možného objemu krystalu, který je svým skládáním schopen správně sestavit celý objem a přesně definuje rozmístění atomů. Podle vzájemných délek stran a velikostí úhlů dělíme elementární buňky dle A. Bravais na 14 typů, jak ukazuje obr. 1.3 [1].



Obr. 1.3: 14 Bravaisových mřížek (převzato z [1])

Bravaisova mřížka nedefinuje vnější tvar krystalu, v jejích rozích nemusí být obsažen atom. Hlavním důvodem pro jejich zmínku je možnost popisu a práce s rovinami, tvořených atomy, jež se nachází někde v jejím prostoru. Značení orientace roviny je provedeno pomocí Millerových indexů  $(h, k, l)$ , jež jsou celými čísly definovanými jako  $|a|/h$ ,  $|b|/k$ ,  $|c|/l$  dle konvence na Obr. 1.2. Díky opakování Bravaisových mřížek bude v objemu krystalu velké množství paralelních rovin schopných vytvářet interferenci zmiňovanou v předchozí kapitole [1].

Často se lze setkat s pojmem reciproká mříž, jež umožňuje snadnější řešení některých otázek. Jednou z těch důležitých je odvození výpočtu mřížkových parametrů. V recipročném prostoru jsou vektory  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  nahrazeny reciprokými vektory  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$ ,  $\mathbf{c}^*$  dle definice:

$$\mathbf{a}^* = \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})}, \quad \mathbf{b}^* = \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})}, \quad \mathbf{c}^* = \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})}. \quad (2)$$

Jmenovatel lze též užít pro výpočet objemu buňky  $V_a$  [2].

Informaci o orientaci rovin a jejich vzdáleností v sobě nese vektor  $\mathbf{H}_{hkl}$ , definovaný jako

$$\mathbf{H}_{hkl} = \mathbf{a}^*h + \mathbf{b}^*k + \mathbf{c}^*l, \quad (3)$$

z čehož vyplývá, že jeho orientace je na roviny kolmá a jeho velikost je převrácenou hodnotou skutečné mezirovinné vzdálenosti. Pokud tedy označíme skutečnou mezirovinnou vzdálenost rovin jako  $d_{hkl}$ , pak je její vztah s vektorem  $\mathbf{H}_{hkl}$ :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = |\mathbf{H}_{hkl}|^2, \quad (4)$$

kde lze pomocí úprav s využitím výše zmíněných informací přejít do tvaru

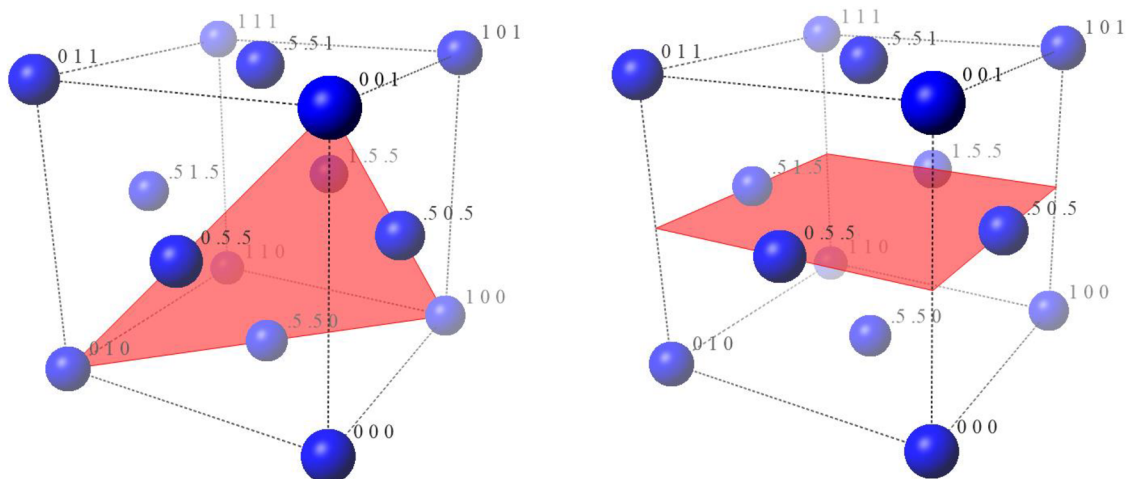
$$\begin{aligned} \frac{1}{d_{hkl}^2} = & \frac{1}{(1 + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma)} \cdot \\ & \cdot \left\{ \frac{h^2 \sin^2 \alpha}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2 \sin^2 \gamma}{c^2} + \right. \\ & + \frac{2hk}{ab} (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) + \frac{2kl}{bc} (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) \\ & \left. + \frac{2lh}{ac} (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta) \right\}, \quad (5) \end{aligned}$$

kde  $a$ ,  $b$ ,  $c$  již značí délky stran. Tento složitý výraz zůstane v originálním tvaru pouze pro soustavu triklinickou, kde jsou rozdílné délky stran i velikosti úhlů. V ostatních případech nastává značné zjednodušení, kupříkladu pro soustavu kubickou, na níž bude v následující kapitole vysvětlen celý princip práškové difrakce, přechází vzorec do tvaru

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} [2]. \quad (6)$$

### 1.3 Difrakce na práškovém vzorku

Předpokládejme krystalickou látku, jež je rozdrcena na dostatečné množství malých částic s náhodnou orientací. Pro příklad bylo počítáno se vzorkem mědi, jež je i v experimentální části užita jako součást elektrody akumulátoru. Měď má atomy uspořádány do kubické plošně orientované Bravaisovy mřížky (dále jen  $\text{Cu}_{\text{FCC}}$ ) s délkou hrany  $a = 3,58191 \text{ \AA}$  (záznam COD ID 4105040) jehož modely vytvořené v programu Crystal-Maker lze vidět na Obr. 1.4.



Obr. 1.4: Elementární buňky Cu<sub>FCC</sub> (perspektivní pohled)

Na tuto látku budeme vysílat v určitém rozmezí úhlů paprsek monochromatického záření o dostatečně krátké vlnové délce (pro příklad  $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ ) a měřit intenzitu výsledného paprsku, jež vzniká difrakcí na atomových rovinách. Pro ilustraci jsou v obrázku červeně vyznačeny roviny (111) vlevo a (002) vpravo.

Pokud je pro nějaký úhel splněna Braggova podmínka (1), najde se ve vzorku dostatečný počet krystalitů orientovaných tímto směrem a intenzita prudce vzroste. Výsledkem experimentu je tzv. difraktogram, tedy závislost intenzity difraktovaného záření na úhlu.

Polohu i vzájemnou relativní intenzitu maxim (reflexí rovin) ve výsledném difraktogramu získaného za ideálních podmínek lze vypočítat, pokud máme k dispozici kompletní popis elementární buňky. Mezirovinné vzdálenosti roviny získané z rovnice (5) potažmo pro případ zmíněného Cu<sub>FCC</sub> do rovnice (6), lze dosadit do Braggovy rovnice (1), ze které vyplynou úhly, pod kterými konstruktivní interference může nastat. Intenzita na těchto úhlech je dána vzorcem

$$I_{hkl} = c \cdot m \cdot P \cdot L \cdot \left[ \sum_n f_n \cdot e^{2\pi i(hx+ky+lz)} \right]^2, \quad (7)$$

kde  $I_{hkl}$  vyjadřuje intenzitu příslušné roviny  $hkl$ ,  $m$  násobnost,  $P$  polarizační faktor,  $L$  Lorenzův faktor,  $f_n$  atomový rozptylový faktor  $n$ -tého atomu s frakčními souřadnicemi  $x$ ,  $y$ ,  $z$  a  $c$  zahrnuje několik faktorů (počáteční intenzita, citlivost detektoru, absorpce, ...) nezávislých na rovině – tedy i úhlu. Jednotlivé proměnné a důležité faktory jsou dále rozebrány [3,4,5].

### 1.3.1 Frakční souřadnice

Zápis souřadnic je podobný jako v případě Millerových indexů, tedy  $|a|/x$ ,  $|b|/y$ ,  $|c|/z$  a jsou zobrazeny na obr. 1. 4. Nutno podotknout, že pokud bychom skládáním takových elementárních buněk chtěli definovat prostor krystalu, nastala by kolize krajních atomů (totožnému místu by náležely dva či více atomů). Při výpočtu je možno situaci řešit více způsoby.

Mohou být uváženy všechny atomy, ale s určením podílu, kterým zasahují do buňky - 8 vrcholových zasahuje osminou, 6 stěnových polovinou, celkem tedy 4 celé atomy. Méně náročným způsobem je uvažovat pouze ty, u nichž při skládání buněk nebude docházet ke kolizím a definice prostoru zůstane zachována. V tomto případě jsou jimi atomy na frakčních souřadnicích  $(0; 0; 0)$ ,  $(0,5; 0,5; 0)$ ,  $(0,5; 0; 0,5)$  a  $(0; 0,5; 0,5)$ .

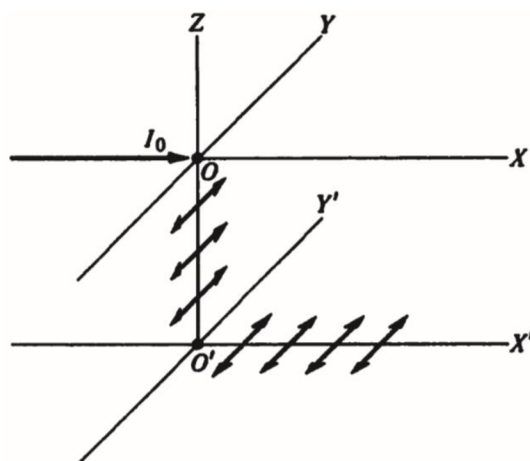
### 1.3.2 Thomsonův rozptyl a polarizační faktor P

Právě tento typ rozptylu je žádoucí a vytváří žádoucí příspěvek výsledné intenzity. Elektrony díky svému náboji při interakci s elektromagnetickým vlněním získávají určité zrychlení a díky tomu se stávají též zdrojem vlnění o stejné frekvenci (příspěvek jádra je zanedbatelný). Intenzita výsledného rozptylu na elektronu se řídí Thomsonovou rovnicí, jež má tvar

$$I = I_0 \frac{e^4}{m^2 c^4 R^2} \left( \frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \right), \quad (8)$$

kde  $I_0$  vyjadřuje počáteční intenzitu,  $e$  náboj elektronu,  $m$  jeho hmotnost,  $c$  rychlost světla a  $R$  je vzdálenost od elektronu. Důležitý je výraz v závorce, nazývaný polarizační faktor. Princip polarizace je znázorněn na obr. 1.5 [2,3].





Obr. 1.5: Princip polarizace elektromagnetického záření (převzato z [2])

Paprsek  $I_0$  rozmítá elektron v bodě O do všech směrů roviny YZ, nicméně v bodě  $O'$  již vidíme pouze Y složku. Pokud bude v bodě  $O'$  detektor, bude pro něj záření polarizované, maximální na ose  $X'$ , ale nulové na ose  $Y'$  [2].

V praxi se musí naměřené údaje dle výrazu v závorce upravit, jelikož například při úhlu  $2\theta = 90^\circ$  postupuje primární svazek ve směru  $I_0$ , bod O vyjadřuje vzorek a detektor je v bodě  $O'$ . Výsledkem je polarizace a poloviční výsledná intenzita (v případě nepolarizovaného primárního svazku) [4].

### 1.3.3 Atomový rozptylový faktor $f_n$

Z první části Thomsonova vzorce lze vyvodit, že čím větší protonové číslo atom má, tím větší bude intenzita, jež sekundárně vyzáří. Ve skutečnosti závisí na více faktorech. Změřené hodnoty se v Mezinárodních tabulkách pro rentgenovou krystalografii ([6]) nachází v závislosti na faktoru  $\sin\theta/\lambda$  [ $\text{\AA}^{-1}$ ] vycházejícího z Braggovy rovnice (1) [4, 6].

### 1.3.4 Násobnost m

Násobnost se projeví, pokud má rovina své krystalograficky ekvivalentní roviny. Jinými slovy, roviny se liší pouze orientací k souřadným osám. Pro příklad rovina (100) má své krystalograficky ekvivalentní roviny (010), (001), (-100), (0-10), (00-1). Tyto roviny se poté dávají do složených závorek -  $\{100\}$ . Počet ekvivalentních rovin je násobností (někdy též četností) a právě o tuto násobnost bude intenzita z dané roviny větší [1, 4].

### 1.3.5 Lorentzův faktor

Zmiňované atomové roviny nejsou pouze dvourozměrný geometrický objekt. Atomy, jež je tvoří, totiž nejsou nekonečně malými body, a proto má rovina určitou šíři. Výsledkem je, že do výsledné intenzity difraktovaného svazku přispívají i krystality nepatrně pootočené. Lorentzův faktor závisí na úhlu difrakce dle rovnice

$$L = \frac{k}{(\sin^2\theta \cdot \cos\theta)}, \quad (9)$$

kde  $L$  vyjadřuje Lorentzův faktor,  $k$  konstantu a  $\theta$  je úhel při němž se faktor uplatňuje. Jinými slovy, pozorovatelná konstruktivní interference nastává i pro malé rozmezí úhlů okolo toho vypočteného pomocí Braggovy rovnice (1). Toto rozšíření je přímo úměrné velikosti krystalitů, jež lze určit z rovnice

$$d = \frac{0,89 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (10)$$

kde  $d$  je velikost krystalitu,  $\lambda$  je vlnová délka užitého záření a  $\beta$  vyjadřuje FWHM (z anglického Full Width at Half Maximum), tedy šíři peaku v polovině jeho výšky [4, 5].

### 1.3.6 Fotoelektrický jev

Pokud je záření reprezentováno jako tok částic o energii větší, než je ta mezi elektronovými orbitaly atomu, na něž dopadá, pak při interakci může dojít k pohlcení energie přestoupením elektronu do vyšší orbity. Tento jev vytváří nežádoucí pozadí, jelikož během velmi krátké doby dojde k přestoupení elektronu zpět a vyzáří se foton o rozdílné energii (oproti primárnímu svazku). Jev je nejvýraznější, pokud je energie primárního svazku těsně nad energií přechodu mezi orbitaly a v těchto případech je nutné, aby měřicí zařízení jev ošetřilo [5, 7].

### 1.3.7 Absorpce záření

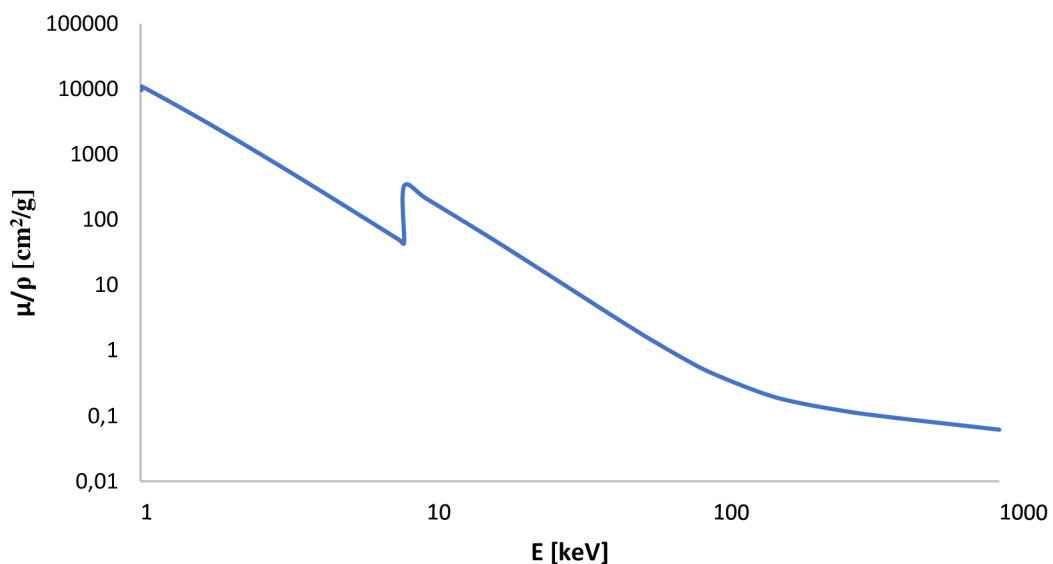
Díky výše uvedeným i některým dalším jevům dochází při průchodu záření látkou ke ztrátě intenzity dle rovnice

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu \cdot l}, \quad (11)$$

kde  $\mu$  vyjadřuje tzv. lineární koeficient útlumu a  $l$  je tloušťka průchodu. Lineární koeficient útlumu je funkcí několika veličin dle

$$\mu = f(E, \rho, Z), \quad (12)$$

kde  $E$  je energie,  $Z$  protonové číslo materiálu a  $\rho$  hustota. Zatímco pro jednotlivé energie a prvky jsou v tabulkách změřené hodnoty, hustota chybí z důvodu příliš velké variability. Proto bývá v tabulkách udáván hmotnostní koeficient útlumu, na hustotě nezávislý. Jeho rozměr je nejčastěji  $[\text{cm}^2/\text{g}]$ , ke získání potřebného lineárního koeficientu s rozměrem  $[\text{cm}^{-1}]$  je nutné vynásobení hustotou ( $[\text{g}/\text{cm}^3]$ ). Příklad průběhu hmotnostního koeficientu útlumu niklu je znázorněn na následujícím obr. 1.6.



Obr. 1.6: Průběh hmotnostního koeficientu útlumu niklu (data převzata z [9])

Výrazná nelinearita, jež nastává při energii 8,3328 keV se nazývá absorpční hrana a je způsobena výše zmíněným fotoelektrickým jevem [8].

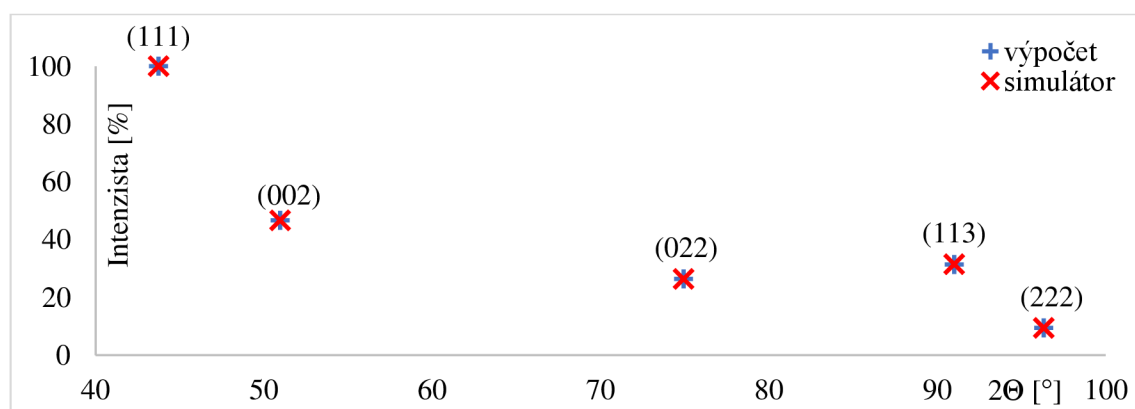
Díky absorpci bude mít vzorek s nekonečnou tloušťkou konečnou intenzitu reflektovaného záření. V praxi je vhodné mít tloušťku takovou, aby nedocházelo k přispěvku držáku do výsledné intenzity.

Pro ověření teorie byly u  $\text{Cu}_{\text{FCC}}$  vypočteny proměnné a dosazeny do rovnice (7). Pro srovnání byl difraktogram také simulován programem CrystalDiffra. Výsledky se nachází na tabulce níže:

Tab. 1: Vypočtené faktory a intenzity difrakčních maxim

rovina			$m$	$d$	$2\Theta$	$fn$	$P$	$L$	$[F_{\text{HKL}}]^2$	$I_{\text{vyp.}}$	$I_{\text{simul.}}$
h	k	l	[-]	[Å]	[°]	[Å <sup>-1</sup> ]	[-]	[-]	[a. u.]	[%]	[%]
1	1	1	8	2,068	43,736	22,061	0,761	3,883	3619	100,0	100,0
0	0	2	6	1,791	50,947	20,665	0,698	2,994	2940	46,6	46,6
0	2	2	12	1,266	74,926	16,667	0,534	1,703	1917	26,3	26,4
1	1	3	24	1,080	90,997	14,667	0,500	1,402	1787	31,4	31,4
2	2	2	8	1,034	96,309	14,084	0,506	1,351	1809	9,4	9,4

Sloupec  $[F_{\text{HKL}}]^2$  jsou hodnoty získané výpočtem výrazu hranaté závorky v rovnici (7). Absolutní hodnoty intenzit vypočtených a simulovaných jsou vždy rozdílné z důvodu neznámé konstanty  $c$  z rovnice (7), nicméně důležitá je pozice a poměr mezi maximy (poměr je vztažen k nejvyšší intenzitě). Pozice maxim je totožná, největší odchylka intenzity činí 0,27 %. Tento výsledek ověřuje správnost teorie nezbytné pro orientaci v difraktogramu s dostatečnou přesností (viz obr. 1.7).



Obr. 1.7: Porovnání vypočteného difraktogramu se simulovaným

## 1.4 Lithiové a sodíkové elektrochemické články

Výzkum nových typů akumulátorů je reakcí na technologický pokrok. Za zlomové období lze považovat 70. léta minulého století, kdy značně stoupla poptávka po vysoko-kapacitních, spolehlivých a efektivních akumulátorech malých rozměrů [34].

Pozornost byla zaměřena na alkalické kovy, především sodík a lithium, v roce 1976 byl prezentován první experiment využívající lithium interkalované do sulfidu titaničitého [31]. Od tohoto okamžiku začalo probíhat množství výzkumů hledajících ideální interkalační materiál [32, 33], teoretický popis zkoumaných v této práci je v podkapitolách [34].

Sodík vykazuje oproti lithiu řadu nevýhod, jak ukazuje srovnávací tab. 2 níže, a proto se od něj pozornost po výzkumu z roku 1976 odvrátila [34].

Tab. 2: Srovnání vybraných vlastností užitých alkalických kovů [34]

Materiál	Lithium	Sodík
Specifická kapacita	3,86 Ah/g	1,16 Ah/g
Napětí článku	3,0 V	2,7 V
Teplota tavení	180,5 °C	97,7 °C
Poloměr iontu	0,69 Å	0,98 Å
Cena	(4,11 - 4,49) €/kg	(0,07 – 0,37) €/kg

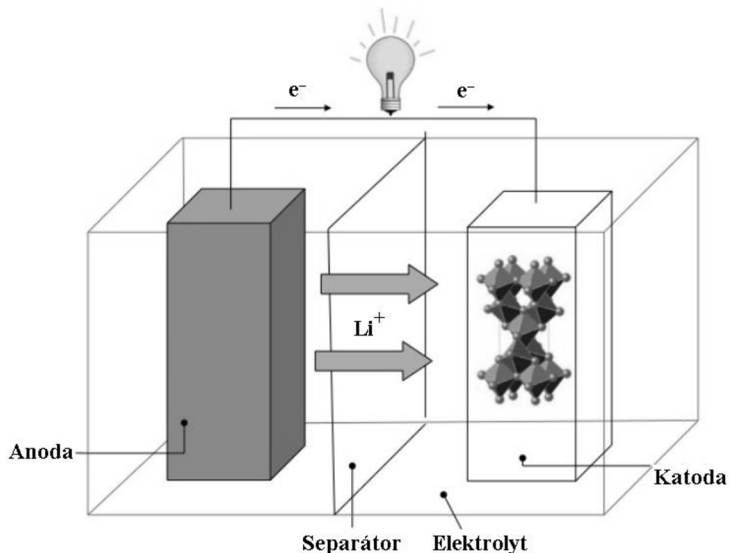
U sodíku je nižší napětí článku, tudíž i menší specifická kapacita, a to téměř třikrát. Jeho užití je nevhodné pro aplikace preferující malé rozměry. Lze však ocenit téměř neomezené zásoby ve srovnání s lithiem a z toho plynoucí nízkou cenou.

V dnešní době jsou však už technologické směry, kde rozměry nejsou kritické, na prvním místě je obrovská kapacita a vysoká cyklovatelnost. Typický příklad jsou elektromobily. Právě díky těmto aplikacím se k sodíkovým článkům vrací pozornost.

Nutno podotknout další nevýhodu sodíku, a to jeho reaktivitu, jež z něj dělá oproti lithiu ještě nebezpečnější materiál.

### 1.4.1 Princip funkce

Funkci znázorňuje obr. 1.8, kde je anodou alkalický kov a katodou elektrodová pasta s obsahem zkoumaného interkalačního materiálu – jedná se o tzv. poločlánek.



Obr. 1.8: Princip funkce článku při vybíjení (převzato z [34] a upraveno)

Při sestavení poločlánku je na elektrodách měřitelný potenciál. Elektrolyt obsahuje rozpuštěné ionty alkalického kovu, jež se mohou volně pohybovat, elektrony však procházet nemohou, tím pádem nemůže docházet k interkalaci, protože by nebyla splněna nábojová neutralita. Pokud je připojen vnější obvod, pohybuje se stejné množství elektronů a iontů směrem ke katodě a interkalují se. To se děje tak dlouho, dokud se nespořtřebují ionty nebo prostor pro interkalaci. Při nabíjení je pohyb nabitých částic opačný [34].

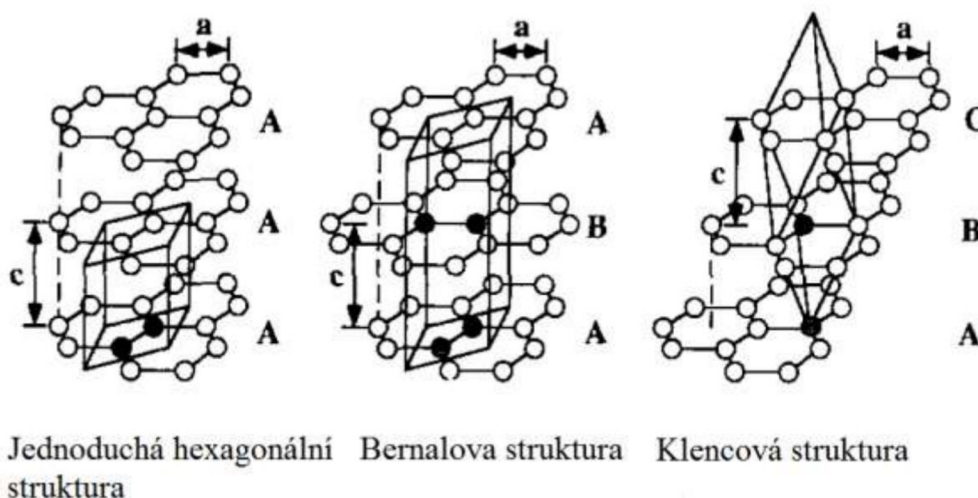
Pojmy mohou být zavádějící. Ačkoli je v námi užitém a výše popsaném poločlánku interkalační materiál katodou, ve standardním článku jej najdeme jako anodu, která je interkalována nabíjením.

Při sestavení poločlánku je potenciál mezi alkalickým kovem a interkalačním materiálem. Napětí klasického článku by však bylo nulové. Pokud poločlánkem protéká proud, klesá jeho potenciál, protože se interkaluje zkoumaný materiál a přibližuje se tak k potenciálu alkalického kovu. Vůči katodě klasického článku (pro příklad  $\text{LiCoO}_2$ ) však potenciál roste – tento článek se nabíjí.

Díky tomu lze například hovořit o nabíjení na nulový potenciál či nabíjení zkratem. Nulový potenciál poločlánku znamená maximální potenciál klasického článku. V případě nabitého klasického článku provedeme jeho „vybití“ připojením potenciálu na poločlánek. Tato posloupnost operací se nazývá cyklus.

## 1.4.2 Grafit

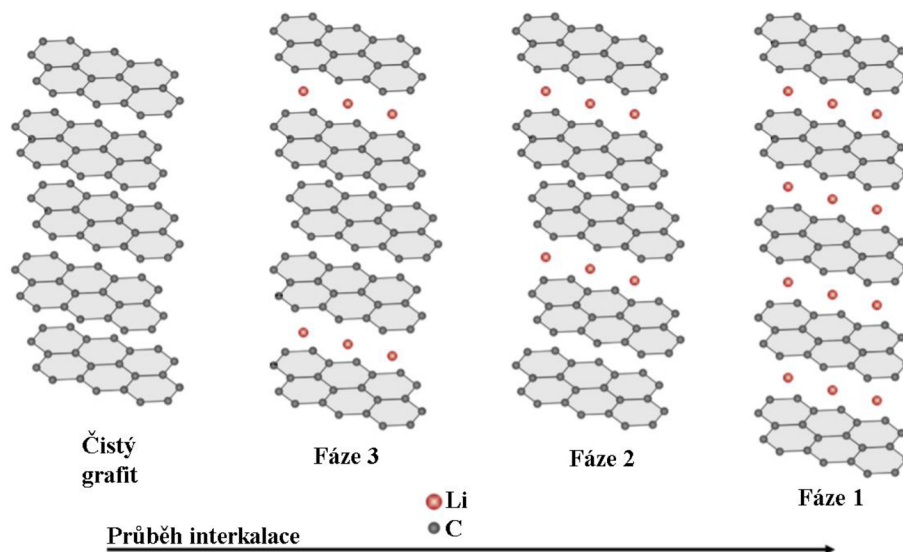
Pro případ námi studovaných záporných elektrod lithiových akumulátorů je interkalačním materiálem grafit, jež má hexagonální elementární buňku. Jak již bylo zmíněno, toto označení nedefinuje tvar krystalu a skrývá se pod ním 27 možných uspořádání atomů. Pro naše účely se však využívají tři základní typy, jež se liší vzájemným posuvem grafénových vrstev. Ty mohou být zarovnané pod sebou či střídát pravidelnost ob jednu či ob dvě vrstvy. Znázornění spolu s terminologií je vyznačeno na Obr. 1.9 [30].



Obr. 1.9: Užívané grafitové struktury (převzato z [30] a upraveno)

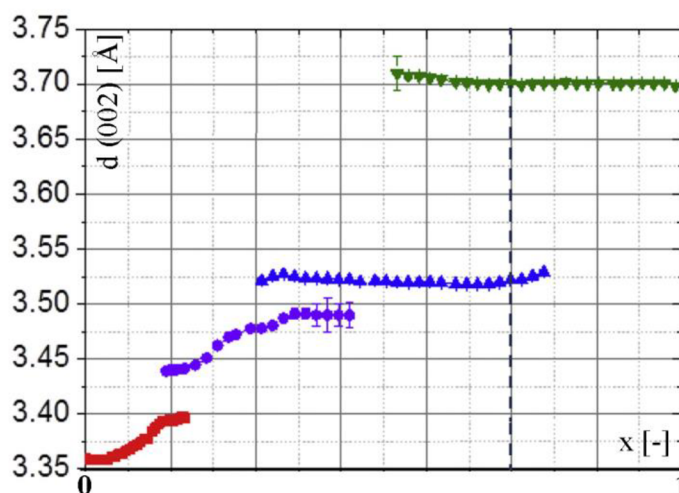
Krom interkalace při nabíjení dochází ke vzniku pevné elektrolytické interfáze (označované jako SEI, z anglického Solid Electrolyte Interphase) na povrchu grafitu již při sestavení článku. Její kladnou funkcí, je kupříkladu zabránění drobení samotných grafénových vrstev. Na druhou stranu její vytvoření spotřebovává lithné ionty a tím snižuje kapacitu baterie. Mimo samotnou strukturu grafitu má tedy na funkci akumulátoru významný vliv i velikost zrn [11, 13, 14, 15].

V závislosti na množství interkalovaného lithia se mění mřížkové parametry elementární buňky či dokonce celé uspořádání atomů. Rozlišujeme několik interkalačních fází číslovaných dle toho, kolik grafénových vrstev se nachází mezi vrstvy lithia, jak znázorňuje Obr. 1.9. Fázi lze zapsat chemickým vzorcem dle toho, kolik atomů uhlíku připadá na atom lithia, tedy pro fázi 3, 2 a 1 jsou jimi  $\text{LiC}_{18}$ ,  $\text{LiC}_{12}$  a  $\text{LiC}_6$ . Často je popis opačný, popisuje, kolik atomů lithia náleží šesti atomům uhlíku. Notace probíhá přiřazením číselné hodnoty za  $x$  do vzorce  $\text{Li}_x\text{C}_6$  [10, 15].



Obr. 1.10: Průběh interkalace lithia mezi grafénové vrstvy (převzato a upraveno z [15])

Z obr. 1.10 je patrné, že struktura je vrstevnatá. Rozšíření vlivem interkalace tedy nastane pouze v jednom směru (rovina (002)). Je to jeden z možných důvodů, proč by mohlo dojít při užití větších atomů k poškození struktury. O rozšiřování vypovídají různé experimenty, na obr. 1.11 je prezentován jeden z výsledků [34].



Obr. 1.11: Tvorba fází a rozšiřování vrstev během interkalace (převzato z [35] a upraveno)

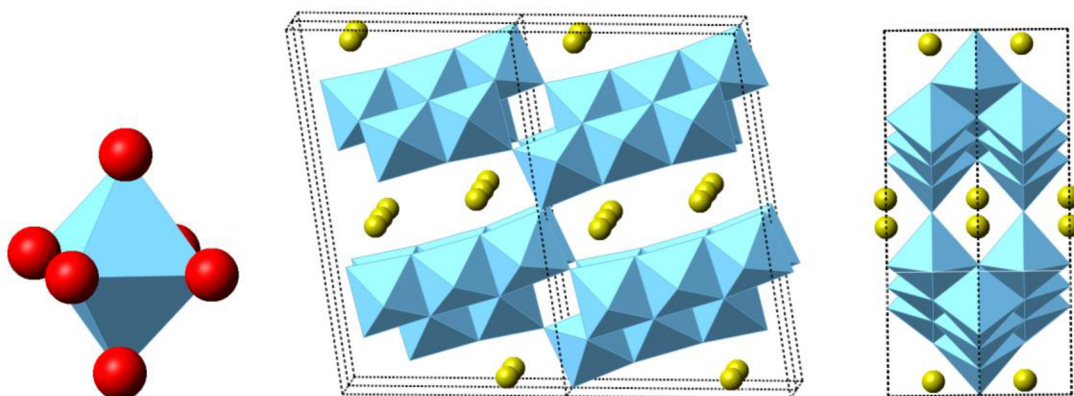
Na ose x se nachází fáze interkalace korespondující s notací  $\text{Li}_x\text{C}_6$ . Rozestup rovin v mezích červené křivky nastává již při kontaktu elektrody s elektrolytem při tvorbě SEI vrstvy (dále jako fáze 4). Křivka fialová, modrá a zelená náleží fázím 3, 2 a 1 uvede-ným dříve. Z grafu vyplývá, že přechody mezi fázemi jsou jasně ohraničené, jednotlivé fáze však disponují variabilní mírou rozestupu vrstev (především při tvorbě fáze 3 a 4). Je přípustné, aby bylo přítomno více fází současně [35].



### 1.4.3 Keramika

Keramické materiály  $\text{Na}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$  jsou často užívaným interkalačním materiálem pro sodíkové články. Jak bylo uvedeno v tab. 2, sodík má oproti lithiu větší rozměry iontu, což klade vyšší nároky na hostitelskou strukturu. Grafit je nevhodný, kvůli zmíněnému faktu u něj dochází k nevratným poruchám krystalu a rychlému snižování kapacity akumulátoru [34].

Námi užitý materiál je  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ , ten má monoklinickou elementární buňku se symetrií C2/m (SG 12). Strukturu vytvořenou v programu CrystalMaker lze vidět na obr. 1.12 níže.



Obr. 1.12: Model  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$

Vlevo je detail struktury, jedná se 6 atomů kyslíku obklopující 1 atom titanu uprostřed nich. Pro větší přehlednost nejsou dále atomy kyslíku zobrazeny. Uprostřed se nachází struktura z pohledu roviny ac, žluté atomy náleží sodíku. Pro doplnění slouží pohled z roviny ab vpravo.

Při interkalaci se sodíkové ionty zabudovávají v prostorech náležících stávajícím sodíkovým atomům struktury. Zde je patrné, že se nejedná o vrstevnatou strukturu, jako v případě grafitu, jelikož jsou sodíkové atomy obklopeny ze všech stran, což je nazýváno jako tunelová struktura. Lze tedy předpokládat, že dojde k celkovému zvětšení elementární buňky, nikoli pouze jedné strany. Riziko nevratného poškození struktury by tedy nemělo být tak vysoké (změny se rozloží) [34].

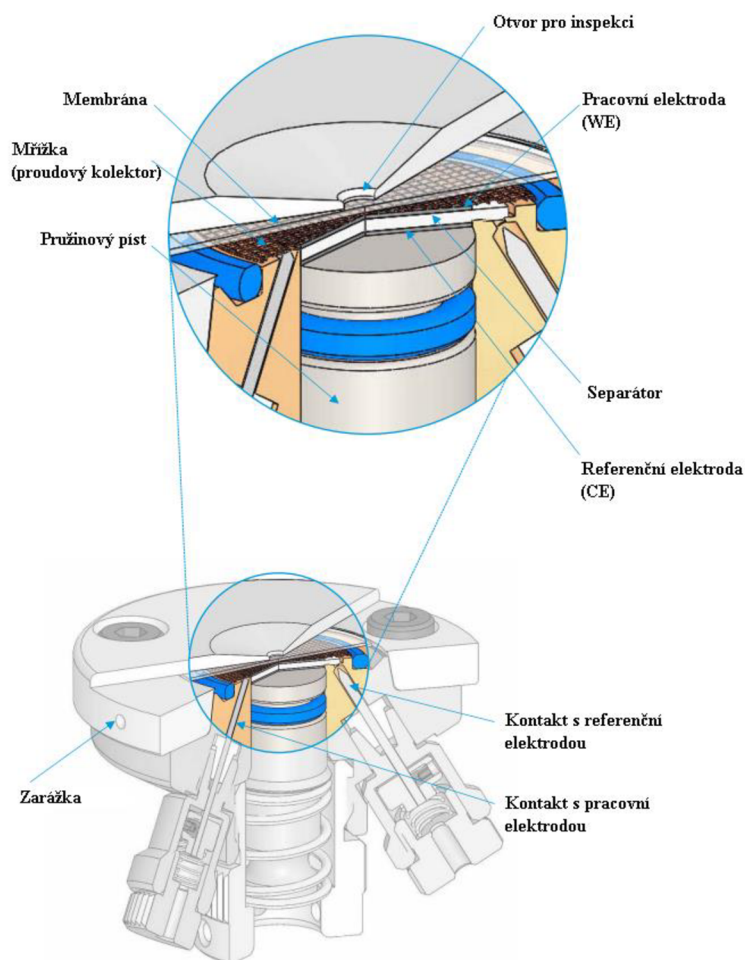
## 1.5 Způsoby měření difraktogramu

Přesné určení změn elektrody lze určit z difraktogramu. K jeho měření je však třeba zamezit v přístupu vzduchu, jelikož se vzorkem reaguje. Proto musí být samotný proces interkalace i měření proveden v atmosféře inertního plynu.

Za tímto účelem je nejčastěji využit rukavicový box, v našem případě má čistou argonovou atmosféru. Zde dojde k sestavení akumulátoru do cely. Od tohoto okamžiku není možné, aby byla elektroda opět vystavena atmosféře. Nyní jsou dvě možnosti měření, nazývané in-situ a ex-situ.

### 1.5.1 In-situ XRD

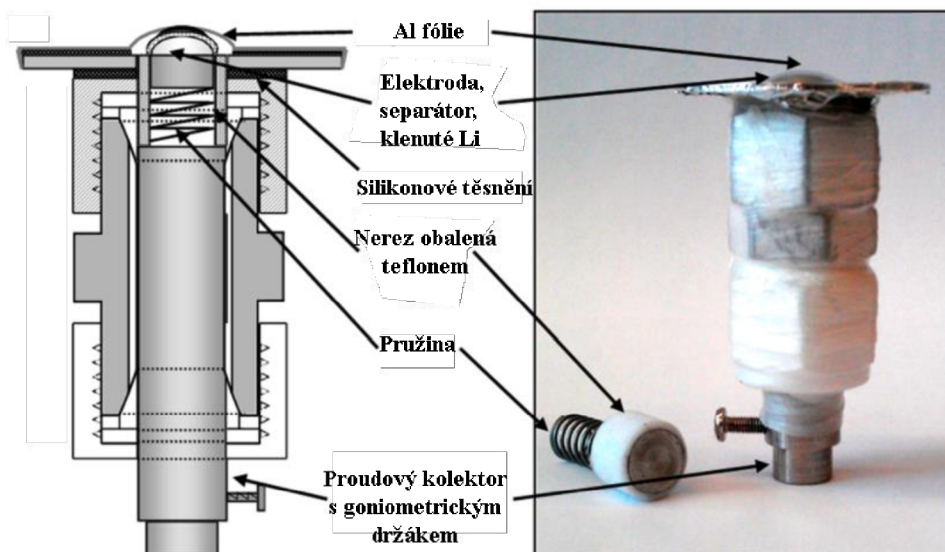
Metoda se využívá při pozorování krystalografických změn během interkalace či deinterkalace (nabíjení či vybíjení) elektrodoých materiálů. K tomu slouží speciální cely, kupříkladu ECC-Opto-Std od firmy EL-CELL<sup>®</sup>, jež se nachází na obr. 1.13.



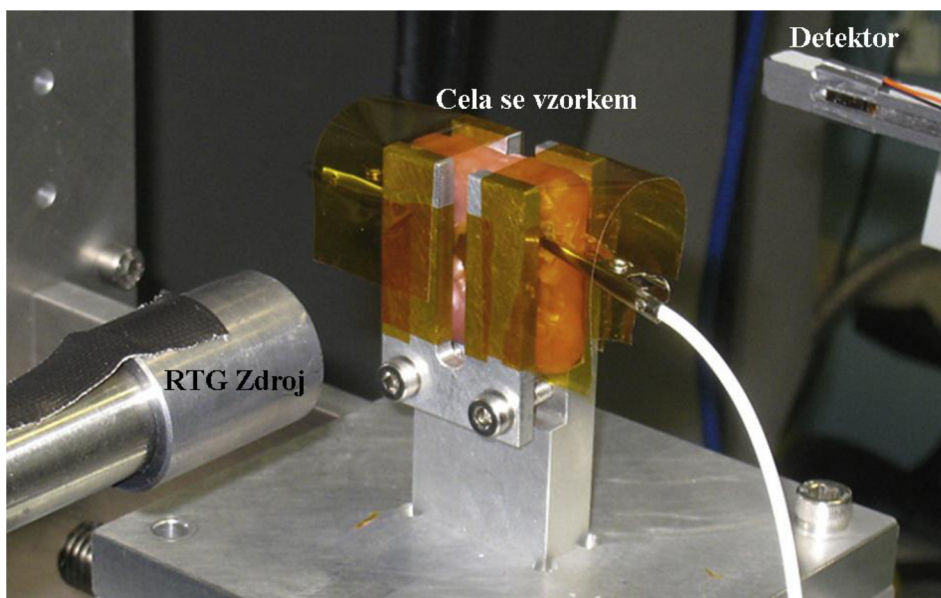
Obr. 1.13: In-situ cely ECC-Opto-Std (převzato z [17] a upraveno)

Jako pracovní elektroda je užit zkoumaný interkalační materiál, jež dělí od atmosféry membrána, která může být z celé řady materiálů. Paprsek primárního záření prochází inspekčním otvorem s volitelným rozměrem skrz membránu, jež přispívá do výsledného difraktogramu a působí tak zkreslení. Proto je nutné znát její materiál. Proces interkalace a deinterkalace probíhá připojením vhodného potenciálu mezi kontakty elektrod [17].

První in-situ XRD experiment byl publikován v roce 1978. Využíval jako membránu polyethylen a beryllium [18]. Beryllium je díky svému malému útlumu RTG záření příležitostně stále užíváno [19]. Dnes je nejpoužívanějším materiálem Kapton<sup>®</sup>, na trhu je dostupných několik typů cel i rentgenových zařízení produkujících záření o různých vlnových délkách s různými parametry [16, 20-22]. Za zmínku stojí i amatérsky vyrobené cely, jež poskytují publikovatelné výsledky (obr. 1.14 a 1.15). Kupříkladu jí může být větší šroub s maticí a membránou z aluminiové fólie [23], či hliníkové plíšky s otvory pro transmisní XRD [24].



Obr. 1.14: In-situ cely zhotovená z matice a šroubu (převzato a upraveno z [23])

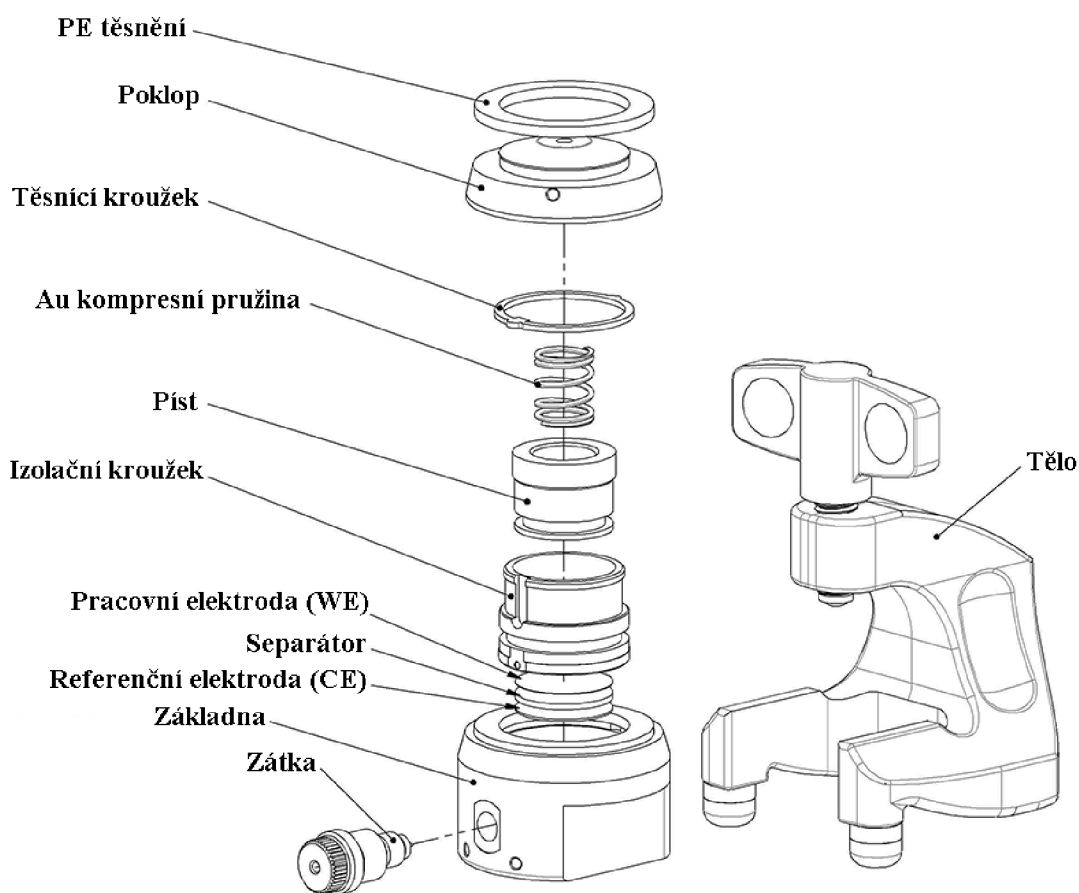


Obr. 1.15: In-situ cely zhotovená z hliníkových plíšků (převzato a upraveno z [24])

## 1.5.2 Ex-situ XRD

Při této metodě je elektroda interkalována a poté vyjmuta z cely určené jen pro cyklování. Následně je umístěna na vhodný držák pro měření a hermeticky uzavřena. Nevýhodou oproti in-situ XRD je obtížné měření více interkalačních fází jedné elektrody.

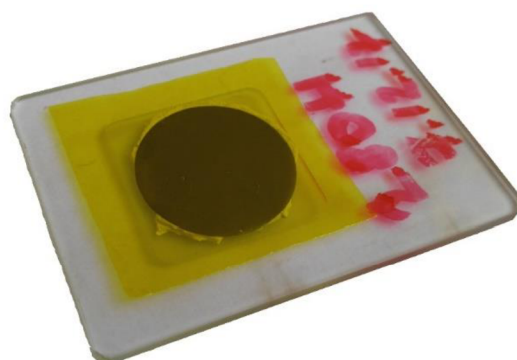
Námi užitá cela pro cyklování je ECC-Std od firmy ELL-CELL<sup>®</sup>. Její uspořádání znázorňuje obr. 1.16.



Obr. 1.16: Užitá cela pro interkalaci při ex-situ experimentech

Referenční elektrodou je příslušný alkalický kov, separátorem je skelná tkanina. Celu je nutno sestavit v boxu, poté je hermeticky uzavřena. Může tedy být vyndána pro provedení interkalace, nicméně se musí vrátit, aby bylo možno studovanou pracovní elektrodu vyjmout a umístit na držák pro měření difrakce – ex-situ cely.

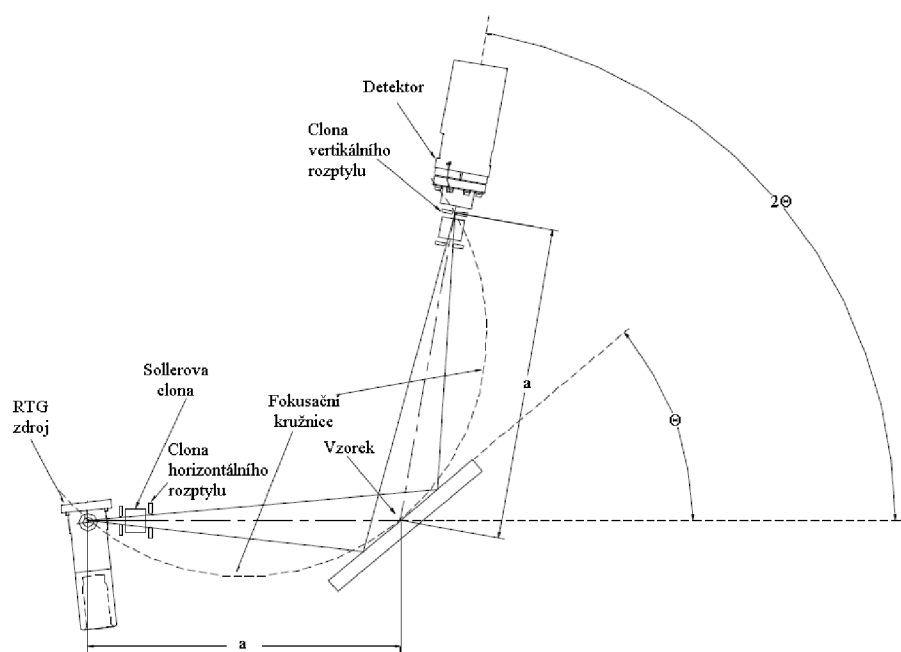
V našem případě je držákem skleněná destička od firmy Rigaku. Do prostoru pro práškový vzorek je pomocí lepicí gumy Kores<sup>®</sup> upevněna měřená elektroda. Následně je přiložena kaptonová fólie, jež se oblepí lepicí páskou. Pro ilustraci slouží obr. 1.17.



Obr. 1.17: Držák se vzorkem a kaptonovou fólií užitý pro XRD

## 1.6 Užitý přístroj a metody

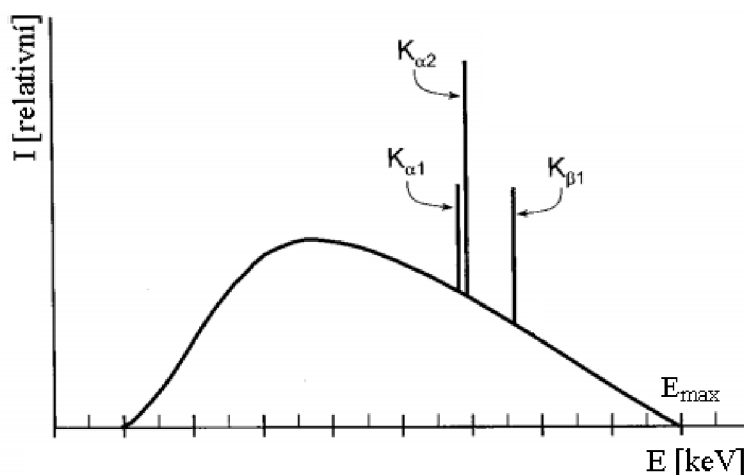
Pro experimenty byl užit přístroj Rigaku, jež měří v theta-2theta uspořádání, které znázorňuje Obr. 1.18. Zdroj RTG je v pevné pozici. Popis důležitých částí je rozebrán v podkapitolách.



Obr. 1.18: Schéma theta-2theta uspořádání experimentu (převzato a upraveno z [5])

## 1.6.1 Zdroj RTG

Zdrojem rentgenového záření je rentgenka s wolframovou termoemisní katodou a měděnou anodou. Obě se nachází ve vakuu. Wolframová katoda je žhavana proudovým zdrojem na vysokou teplotu umožňující elektronům překonat výstupní práci a vstoupit do vakua. Zde jsou urychleny vysokým napětím mezi zmíněnými elektrodami. Při dopadu na anodu dochází k mnoha jevům, tím dominantním je výrazný ohřev. Díky tomu má anoda vodní chlazení. Méně než 1 % energie je přeměněno na RTG záření, jehož spektrum znázorňuje Obr. 1.19.



Obr. 1.19: RTG spektrum (převzato a upraveno z [25])

Spojitá část spektra je tzv. brzdné záření, jež vzniká změnou hybnosti elektronu v materiálu anody. Maximální možná energie fotonu  $E_{\max}$  je dána přímo hodnotou urychlovacího napětí. Nelinearity označené jako  $K_{\alpha 1}$ ,  $K_{\alpha 2}$  a  $K_{\beta 1}$  (energie 8,04778; 8,02783 a 8,90529 [keV]), jsou způsobené fotoelektrickým jevem. Pro naše účely je využita tzv. spektrální čára  $K_{\alpha 1}$  a snažíme se dosáhnout její maximální možné intenzity. Pro intenzitu  $I$  platí empirický vztah

$$I \approx (V - V_k)^{16}, \quad (13)$$

kde  $V$  je urychlovacím napětí a  $V_k$  energie přechodu mezi danými hladinami. S uspokojivou přesností vztah platí pro měděnou anodu, do napětí cca 30 kV a úhlu, jež svírá anoda se svazkem RTG, rovnému  $45^\circ$ . S upřesňováním výsledku je nutno zahrnout více faktorů [26].

Intenzitu lze regulovat i proudem, jež rentgenkou teče. Dvojnásobný proud znamená dvojnásobnou intenzitu všech energií. Proud je nastaven teplotou wolframového vlákna, jak vyplývá z Richardsonovy-Schottkyho rovnice

$$J = AT^2 e^{\frac{-\Delta\varphi}{kT}}, \quad (14)$$

kde  $J$  značí proudovou hustotu,  $T$  teplotu ve stupních Kelvin,  $k$  Boltzmannovu konstantu a  $\Delta\varphi$  výstupní práci elektronu z kovu, jež je pozměněna elektrickým polem. Teplota katody je dána velikostí proudu, jež jí přímo protéká [27].

Časem dochází k odprašování atomů katody na anodu. Tím způsobí její kontaminaci a vznik dalších spektrálních čar jež náleží svou energií přechodům mezi vyššími orbitály (dále od jádra) wolframu [5].

## 1.6.2 Clony

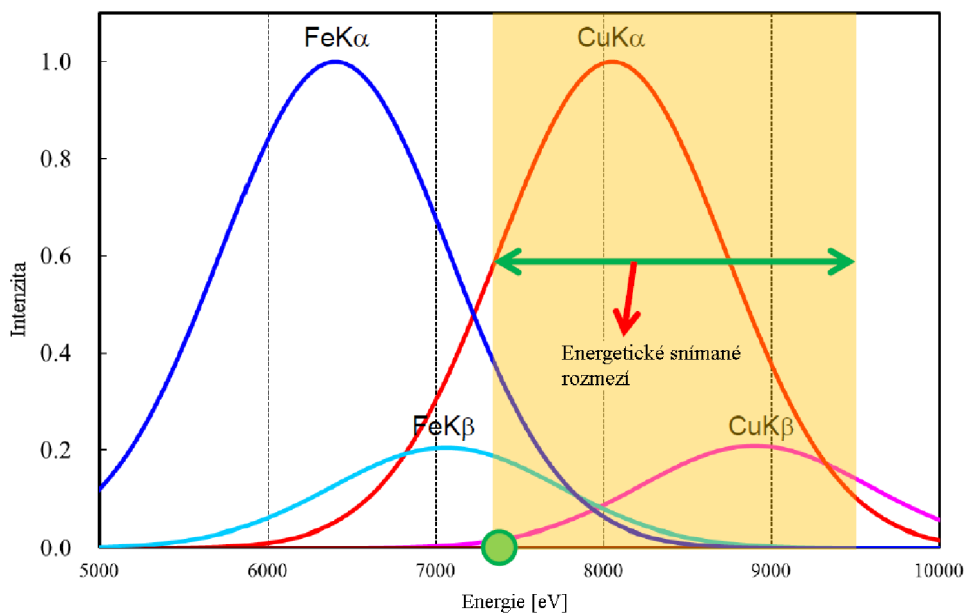
Clony horizontálního a vertikálního rozptylu omezují rozbíhavost paprsku. Výraznější omezení je třeba v případě vzorku zabírající malou plochu, aby se předešlo zkreslení difraktogramu rozptylem na držáku.

Sollerova clona je složena z velkého množství rovnoběžných plechů, jež jsou orientovány kolmo k nákresu (obr. 1.18). Tím se minimalizují odchylky úhlu mezi svazkem a rovinou vzorku.

## 1.6.3 Detektor

Užitý detektor D/teX Ultra se vyznačuje vysokou účinností snímání difraktovaného záření, a kromě intenzity je schopen rozlišit i energii. V našich experimentech není užít monochromátor, na vzorek září celé spektrum a až detektor vybere energie v okolí maxima  $K_{\alpha 1}$ . Jeho energetické rozlišení však nedokáže oddělit emisní čáry  $K_{\alpha 2}$  a  $K_{\beta 1}$ . Do cesty svazku je tedy umístěn tenký niklový plíšek jako filtr  $K_{\beta}$ . Prudký vzrůst absorpce u něj nastává až za energií  $K_{\alpha}$  emisních čar, ale zároveň před emisní čarou  $K_{\beta}$  (viz obr. 1.6), což způsobí její výrazné utlumení. Energie  $K_{\alpha 1}$ ,  $K_{\alpha 2}$  už jsou však natolik podobné, že jejich separace není možná.

V případě, že vzorek obsahuje atomy, jejichž energie mezi dvěma orbitály je jen nepatrně menší, než energie  $K_{\alpha 1}$  a  $K_{\alpha 2}$  mědi, dochází u nich k výraznému fotoefektu a tím pádem vzrůstu pozadí, v němž mohou důležitá data zcela zaniknout. Proto je v takových případech nutno za cenu poklesu výsledné intenzity omezit energetický snímání rozptyl, jak ukazuje obr. 1.20.



Obr. 1.20: Energetické snímané rozmezí (převzato z [5] a upraveno)

Z obrázku je patrné, že emise záření fotoefektem u železa není příliš detekována. Pokud bychom chtěli ještě menší energetické rozmezí a eliminovat jej úplně, došlo by již k příliš velkému poklesu výsledné intenzity v difraktogramu. Veškeré úpravy svazku za účelem přiblížení se ideálu je doprovázeno právě poklesem intenzity a vždy je nutné hledat kompromis.



### 1.6.4 Konkrétní parametry

Následující tabulka uvádí užité součásti a nastavené parametry při většině měření. Pokud není součást uvedena, nebyla v přístroji přítomna. V případě jiného nastavení jsou změny uvedeny u měření.

Tab. 3: Užité součásti a parametry přístroje Rigaku při měření

Nastavení detektoru	PHA Baseline = 34; PHA Window = 16
Cu rentgenka	U = 40 kV; I = 15 mA
Držák (holder)	Skleněný, hloubka 0,5 mm
Clona vertikálního rozptylu (DS)	0,625°
Sollerova clona	2,5°
Clona horizontálního rozptylu (IHS)	10 mm pro čisté vzorky, 5 mm pro elektrody
K <sub>β</sub> Ni filtr	2x (0,3 mm)
Rychlost měření	1°/min
Úhlové rozlišení	0,02°

Naměřená data byla vyhodnocována v programu PDXL2 disponující možností Rietveldovy analýzy.

## 2 PRAKTICKÁ ČÁST

Měření se dělí na tři části, v první jsou zkoumány čistě aktivní elektrodové materiály a porovnávány s vypočtenými difraktogramy dle výše uvedené teorie. V druhé části jsou zhotoveny elektrody a opět měřeny. Třetí část popisuje změny materiálů po interkalaci a nastiňuje teoretické chování difraktogramu v budoucích letech.

Měřené části difraktogramů jsou zde uvedeny pouze v případě nezbytném pro vysvětlení či porovnání. Kompletní výsledky se nachází v přílohách.

### 2.1 Složení grafitových interkalačních materiálů

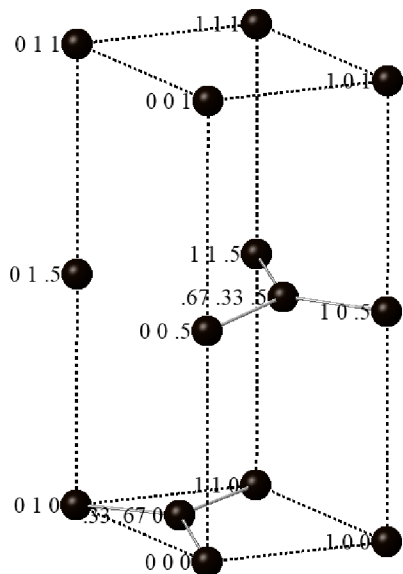
Prvním krokem byla analýza krystalografické fáze P63-mmc, na níž je princip interkalace často popisován a měl by být součástí užívaných grafitů. Z databáze byl stažen cif (Crystallographic Information File) soubor (COD ID 1200017), jež popisuje hexagonální elementární buňku parametry  $a = b = 2,47 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,79 \text{ \AA}$ . Při jejím skládání prostorem dochází k tvorbě typických šestiúhelníků vázaných kovalentní vazbou, jež jsou u této fáze ob jednu posunuty. Vzájemně jsou vrstvy udržovány slabší Van der Waalsovou silou. Z makroskopického hlediska pak dochází ke tvorbě šupin dělených podél grafenových vrstev.

Pro výpočet difraktogramu bylo nejdříve užito simulátorů CrystalDiffract a Vesta. Při stejně nastavených podmínkách se jejich výsledky intenzit liší a nelze určit, jaké faktory do výsledku zahrnují. Zde měřené difraktogramy jsou porovnávány s vlastními výpočty.

Z výsledků simulátorů byly odečteny roviny, na kterých má docházet k reflexím. Ke zjištění jejich vzdálenosti v krystalu byl s uvážením parametrů hexagonální Bravaisovy mřížky zjednodušen vzorec (5) do tvaru

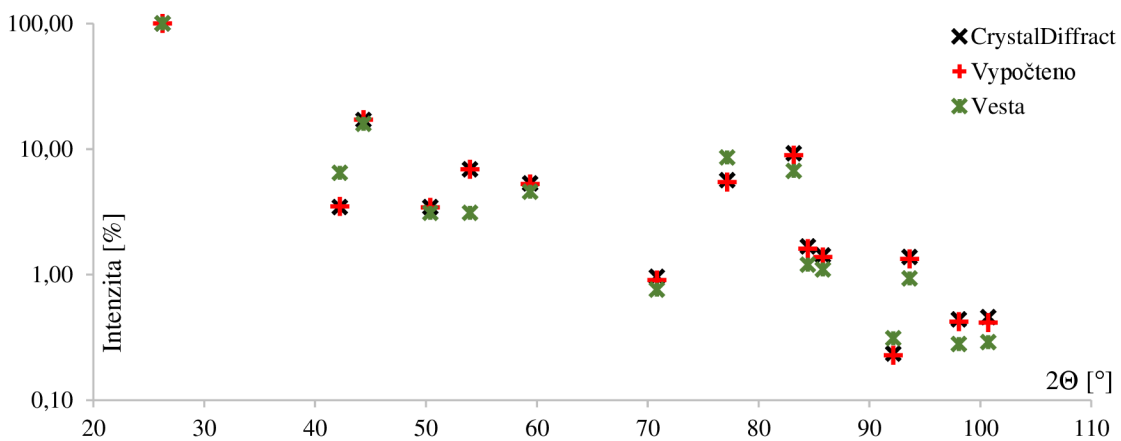
$$d = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (15)$$

Dále byly učeny frakční souřadnice atomů, jež budou zahrnuty. Z elementární buňky na Obr. 2.1 lze odvodit, že jsou 4 a bylo tedy počítáno se souřadnicemi  $(0; 0; 0)$ ,  $(0; 0; 0,5)$ ,  $(\frac{1}{3}; \frac{2}{3}; 0)$  a  $(\frac{2}{3}; \frac{1}{3}; 0,5)$ .



Obr. 2.1: Elementární buňka grafitové fáze P63-mmc

Celý výpočet odvozený z rovnice (7) byl zpracován do excelu a nachází se v elektronické příloze. Porovnání dosažených výsledků se simulátory se nachází na obr. 2.2 níže, číselné hodnoty uvádí tab. 4.

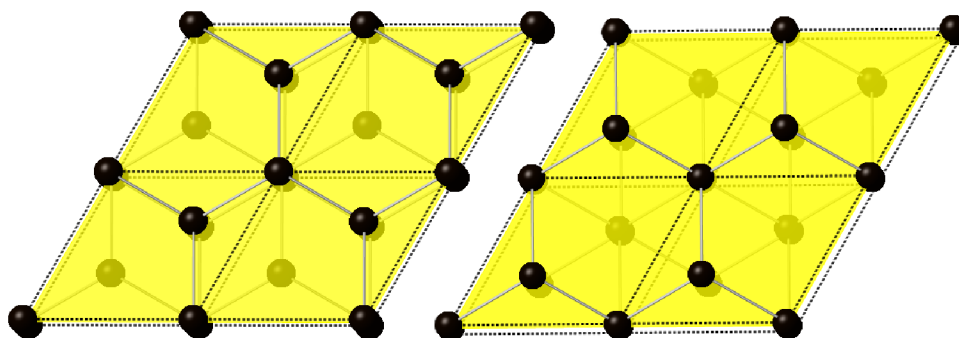


Obr. 2.2: Porovnání difraktogramů vypočtených a simulovaných různými simulátory

Tab. 4: Hodnoty simulovaných a vypočtených intenzit

Rovina			2 $\theta$ [°]	Intenzita [%]		
				Crystal-Diffract	Vesta	Vypočteno
0	0	2	26,23	100,0	100,0	100,0
1	0	0	42,21	3,5	6,5	3,5
1	0	1	44,36	17,0	15,8	17,1
1	0	2	50,38	3,4	3,1	3,4
0	0	4	53,97	6,9	3,1	6,9
1	0	3	59,40	5,3	4,6	5,3
1	0	4	70,80	1,0	0,8	0,9
1	1	0	77,18	5,7	8,6	5,5
1	1	2	83,17	9,2	6,7	8,9
1	0	5	84,42	1,7	1,2	1,6
0	0	6	85,79	1,4	1,1	1,4
2	0	0	92,14	0,2	0,3	0,2
2	0	1	93,62	1,4	0,9	1,3
2	0	2	98,07	0,4	0,3	0,4
0	1	6	100,72	0,5	0,3	0,4

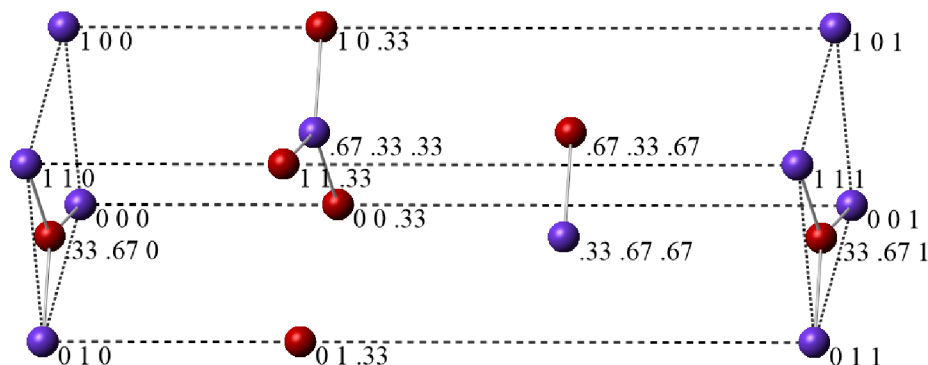
Většina testovaných grafitů obsahuje ještě jednu krystalografickou fázi, označovanou jako R3. Její cif soubor však nebyl nalezen na dostupných databázích, proto byl vytvořen pomocí programu CrystalMaker na základě teoretických předpokladů [15, 30], jež také hovoří o posunu vrstev, ovšem vzájemné souhlasnosti ob dvě.



Obr. 2.3: Skladba elementárních buňek grafitů 2H (vlevo) a R3 (vpravo) z pohledu osy z

Při návrhu bylo předpokládáno, že pokud má fáze P63-mmc dvě posunuté vrstvy s určitou vzdáleností, bude pravděpodobně stejná vzdálenost i pro další posunutou vrstvu. Jinými slovy, pokud má buňka o dvou rovinách rozměr  $c = 6,79 \text{ \AA}$ , bude v případě tří vrstev rozměr 1,5 násobek, tedy  $10,7 \text{ \AA}$ . Právě z počtu vrstev v elementární buňce plyne další možné označení – 2H (hexagonální – 2 vrstvy) a R3 (rhombohedrální – 3 vrstvy). Rozměry ostatních stran mohou zůstat zachovány, jelikož by nemělo docházet k jakémukoli rozšiřování uvnitř jednotlivých vrstev.

Pro vytvoření modelu je nutné vybrat symetrii krystalu, jež je u této struktury známá, jedná se o prostorovou grupu č. 166. Poté je nutno zadat frakční souřadnice atomů. Výsledkem je elementární buňka na obr. 2.4.



Obr. 2.4: Vytvořená elementární buňka R3

Barevné značení signalizuje odvození poloh atomů pomocí prvků symetrie dané grupy, jež dělá program CrystalMaker automaticky. Dalo by se říci, že stačí zadat pouze jeden z atomů každé barvy, aby se doplnily ostatní. Ve skutečnosti je třeba uvažovat alespoň jeden atom na souřadnicích odpovídající třetinové vzdálenosti od počátku. Reálně jsou zadanými souřadnicemi  $(\frac{1}{3}; \frac{2}{3}; 0)$  a  $(\frac{2}{3}; \frac{1}{3}; \frac{1}{3})$ .

Jelikož jsou všechny atomy stejného prvku, vložení vazeb probíhá pomocí zadání meziatomových rozmezí vzdáleností, u nichž má být doplněna. V tomto případě je vzdálenost konstantních 1,426 Å.

Všechny změřené difraktogramy grafitů byly porovnávány s teoretickými. Poměry obou fází ve vzorku a jejich reálné rozměry byly určeny Rietveldovou analýzou a nachází se v tab. 5. Dále jsou rozebrány v podkapitolách.

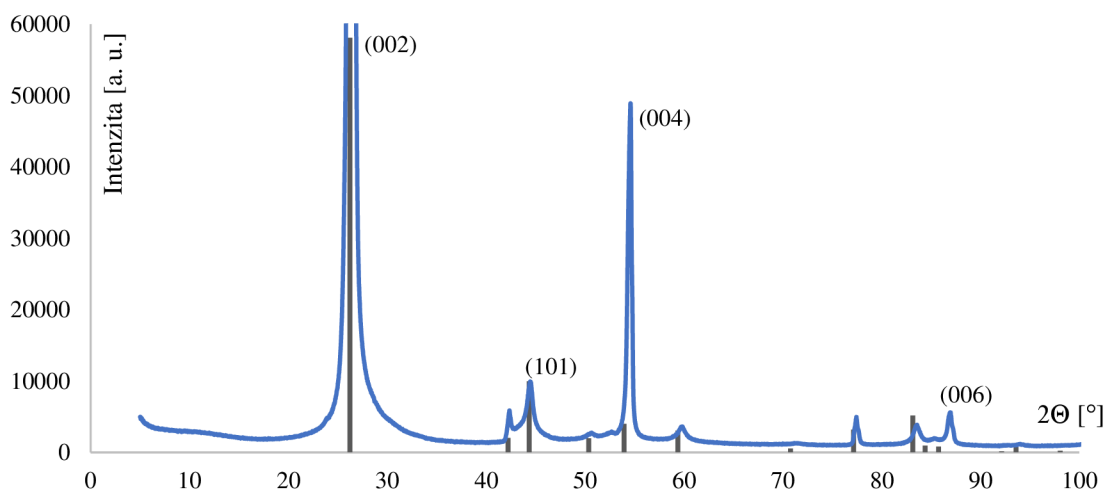
Tab. 5: Parametry grafitových struktur zjištěné Rietveldovou analýzou

Grafit	Fáze						Přesnost	
	P63/mmc			R3			RWP [%]	Chi <sup>2</sup>
	[%]	a=b [Å]	c [Å]	[%]	a=b [Å]	c [Å]		
P63-mmc	100(2)	2,460	6,713	-	-	-	14,75	131,48
SFG 6	77,8(10)	2,467	6,728	22,2(3)	2,465	10,069	7,06	12,91
280H	63,3(3)	2,465	6,724	33,63(9)	2,464	10,079	8,69	53,77
COND 5995	51,1(7)	2,464	6,716	48,9(16)	2,464	10,071	6,50	33,65

Grafit 280H navíc obsahoval stopová množství  $\text{SiO}_2$  – 2,03(14) %,  $\text{CaCO}_3$  – 0,81(8) % a  $\text{FeS}$  – 0,2(7) %. Hodnoty jsou pouze orientační.

### 2.1.1 P63-mm $c$

Jedná se o první měřený grafit od neznámého výrobce. Jako jediný z měřených obsahuje pouze strukturu P63/mm $c$ , o čemž vypovídá difraktogram a jeho porovnání s vypočtenými hodnotami na obr. 2.5.



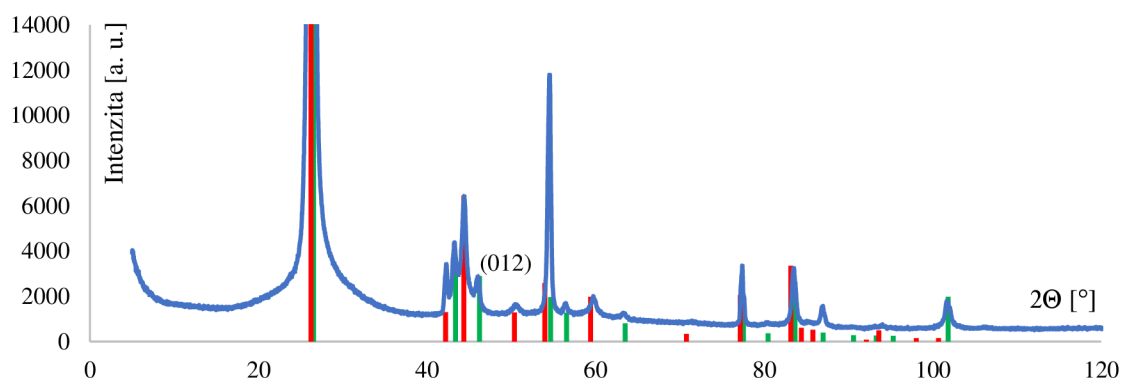
Obr. 2.5: Změřený difraktogram grafitu P63-mm $c$  v porovnání s výpočty

Na první pohled je patrné, že reflexe roviny (002) všech řádů má vyšší intenzitu, než bylo vypočteno. Důvodem je tzv. preferovaná orientace, jež je následkem výše uvedené tvorby šupin, u kterých je méně pravděpodobné, že budou v poloze kolmé k rovině držáku.

Kvůli preferované orientaci byly vypočtené hodnoty dány do poměru s měřením vynásobením konstantou úměry ( $k = 10,51$ ) určené dle intenzity reflexe roviny (001), jež je druhá nejvyšší. Zmíněný jev ovlivňuje i další roviny, více či méně, v závislosti na orientaci, nicméně je zřetelná vyhovující shodnost. Pozice reflexí se mírně liší, nejedná se však o zanedbání nějakých vlivů, nýbrž o fakt, že reálný krystal má menší rozměry, než se předpokládalo.

### 2.1.2 SFG 6

Syntetický grafit vyráběný firmou TIMCAL TIMREX<sup>®</sup>. Ve srovnání s předchozím případem v difraktogramu přibyla nová maxima, viditelná převážně mezi úhly  $(40 - 50)^\circ$ , jak znázorňuje obr. 2.6. Při porovnání s výpočty se potvrdila přítomnost další krystalografické fáze R3.

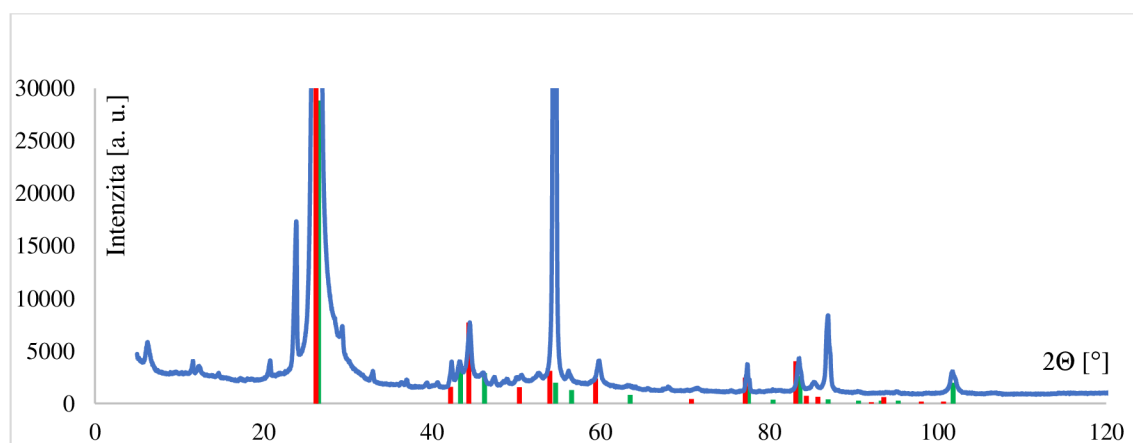


Obr. 2.6: Změřený difraktogram grafitu SFG 6 v porovnání s výpočty

Obě fáze vykazují preferovanou orientaci, v případě fáze R3 proběhl přepočet souměrnosti dle roviny (012). Je patrné, že předpoklady pro parametry elementární buňky R3 byly správné. Konstanty úměry nyní činí 6,81 pro P63/mmc a 2,41 pro R3.

### 2.1.3 280H

Jedná o přírodní grafit, vyráběný firmou AsburyCarbon. Též obsahuje dříve zmiňované dvě fáze, což je patrné z difraktogramu na obr. 2.7.



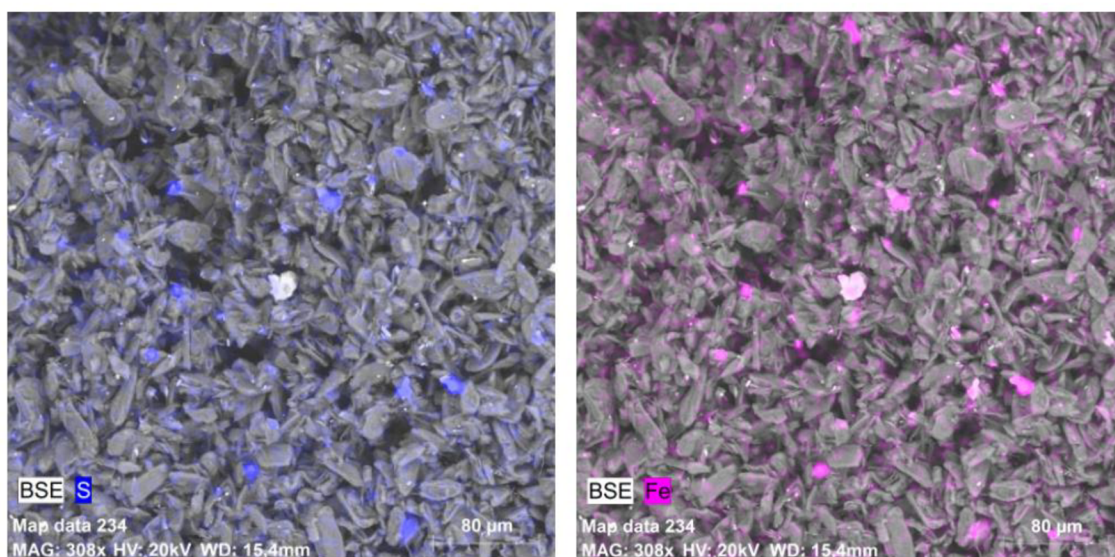
Obr. 2.7: Změřený difraktogram grafitu 280H v porovnání s výpočty

Je zřejmá přítomnost dalších maxim, jež po přezkoumání databáze nenáleží čistému grafitu. K určení bylo třeba prvkové analýzy na elektronovém mikroskopu (EDS). Její výpis je v tab. 6, pořízené snímky na obr. 2.8.

Tab. 6: Prvkové zastoupení vzorku 280H

Prvek	C	O	Si	Fe	S	Ca
% at.	95,99	3,47	0,25	0,11	0,9	0,9

Po zadání těchto prvků do PDXL korespondovala nepřirazená maxima se třemi sloučeninami, jimiž jsou oxid křemičitý  $\text{SiO}_2$ , pyrit  $\text{FeS}$  a uhličitan vápenatý  $\text{CaCO}_3$ .



Obr. 2.8: Snímek elektronového mikroskopu grafitu 280H se zvýrazněním prvků příměsí

Původně byl předpoklad, že bude železo vázané s kyslíkem, o přítomnosti pyritu však krom difraktogramu vypovídají i snímky, kde je patrná přítomnost železa a síry na stejných místech. Navíc tabulkové hodnoty přisuzují oběma prvkům téměř shodnou koncentraci. (Bílý útvar uprostřed náleží křemíku.)

Snímky potvrzují konstatování o tvorbě šupin, jež jsou zřetelně viditelné.

#### 2.1.4 COND 5995

Výrobce je Graphite Týn, též je přírodním grafitem. Difraktogram se liší pouze v poměru intenzit jednotlivých fází, tedy v jejich koncentraci ve vzorku.



## 2.2 Složení keramického interkalačního materiálu

Vzorek  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  byl vyroben na fakultě. Měření difraktogramu mělo odhalit, zda při procesu výroby nedošlo i k vytvoření  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , či neobsahuje zbytky primárních surovin ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ).

Po porovnání s databázemi lze konstatovat, že přítomnost příměsí je tak malá, že by odhad obsahu byl čistě spekulativní, protože by intenzity reflexe odpovídaly hodnotám šumu. Obsah  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  lze považovat za 100 %, Rietveldovou analýzou byly zjištěny parametry elementární buňky  $a = 15,106 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,745 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,174 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 99,023^\circ$ . Vzhled elementární buňky je na obr. 1. 12 v teoretické části.

## 2.3 Příprava elektrod

Celkem bylo připraveno 6 druhů elektrod, lišících se tloušťkou či složením elektrodového materiálu – pasty.

Ve všech případech byl elektrodový materiál tvořen pojivem PVDF (polyvinylidendifluorid) v množství 0,25 g, uhlíkem Super P ve stejném množství a aktivním materiálem o hmotnosti 2 g (grafit či keramika). Užitým rozpouštědlem je NMP (methylpyrrolidon), jež bylo přidáváno podle potřeby. Cílová směs musí mít vysokou viskozitu, ale nesmí při míchání tvořit oddělené hrudky. Proto je obsah NMP různý v závislosti na užitém aktivním materiálu. Konkrétní množství ukazuje tab. 7.

Tab. 7: Množství přidaného rozpouštědla NMP vzhledem k užitému aktivnímu materiálu

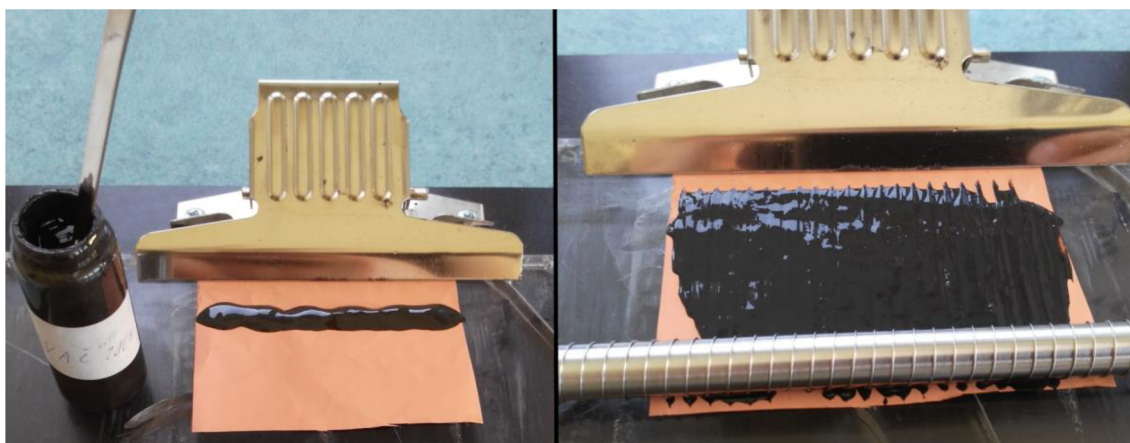
Aktivní materiál	Množství NMP [ml]
P63-mmC	6,0
SFG 6	9,5
280H	6,5
$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	7,0

Míchání směsi probíhalo na stojanové vrtačce, vždy nejméně 24 hodin, vysoká viskozita užití standartní magnetické míchačky neumožnila. Komplikací je hřídel překážející v uzavření nádoby a odpařování rozpouštědla. Řešením bylo oblepení hrdla prostříhaným parafilmem, jak ilustruje obr. 2.9.



Obr. 2.9: Řešení utěsnění zkumavky pro míchání elektrodové pasty

Směs je po rozmíchání nanесena na očištěnou měděnou fólii tloušťky 17  $\mu\text{m}$  a pomocí handcoateru je vytvořena požadovaná tloušťka (viz obr. 2.10).



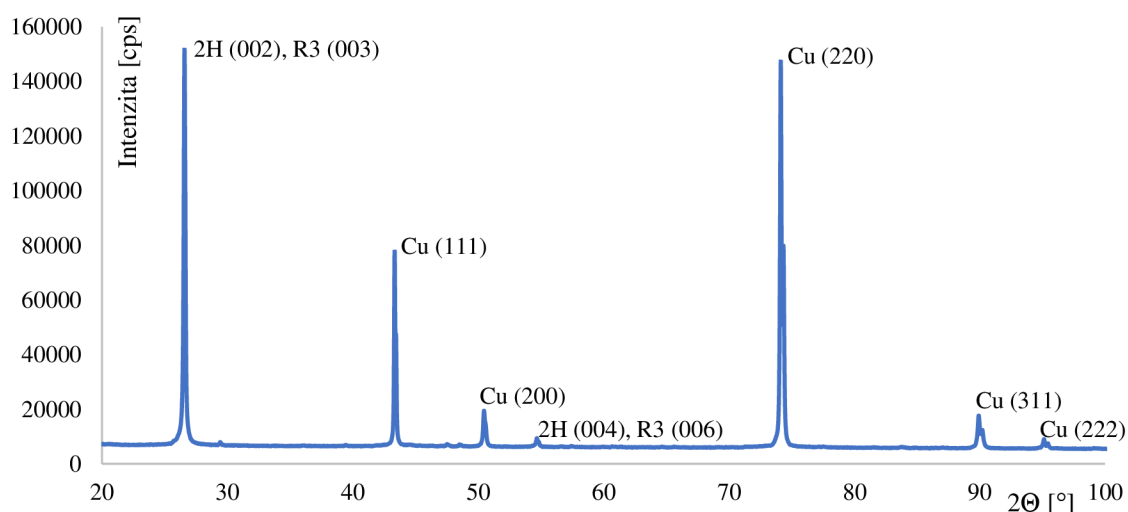
Obr. 2.10: Nanesení elektrodové pasty na fólii (vlevo) a vytvoření definované tloušťky (vpravo)

Následovalo sušení při teplotě 105  $^{\circ}\text{C}$  po dobu alespoň 24 hodin. Po vysušení jsou elektrody formovány výsečníkem s pomocí kladiva, v případě keramiky, kde docházelo k odlupování, byl užit lis. Závěrem jsou lisovány na 4 tuny.

## 2.4 Měření čistých elektrod

Měřený vzorek má v tomto případě dvě vrstvy, měděnou fólii a nanesenou pastu. Očekává se tedy, že na nízkých úhlech bude do difraktogramu přispívat více pasta, protože svazek zasahuje větší plochu do malé hloubky. Postupně, směrem k vyšším úhlům je ozařována menší plocha, zato více do hloubky. Výraznější by tedy měla být měď. Dále je tento fakt nazýván jako efekt dvojvrstvy.

První elektrody obsahující grafit byly vytvořeny s tloušťkou pasty 80  $\mu\text{m}$ . Při měření difraktogramu však bylo zjištěno, že se výsledek značně liší od difraktogramů měřených na čistém grafitovém prášku. Navíc vypadá stejně (obr. 2.11), nezávisle na typu grafitu (liší se pouze drobnými odchylkami intenzit).

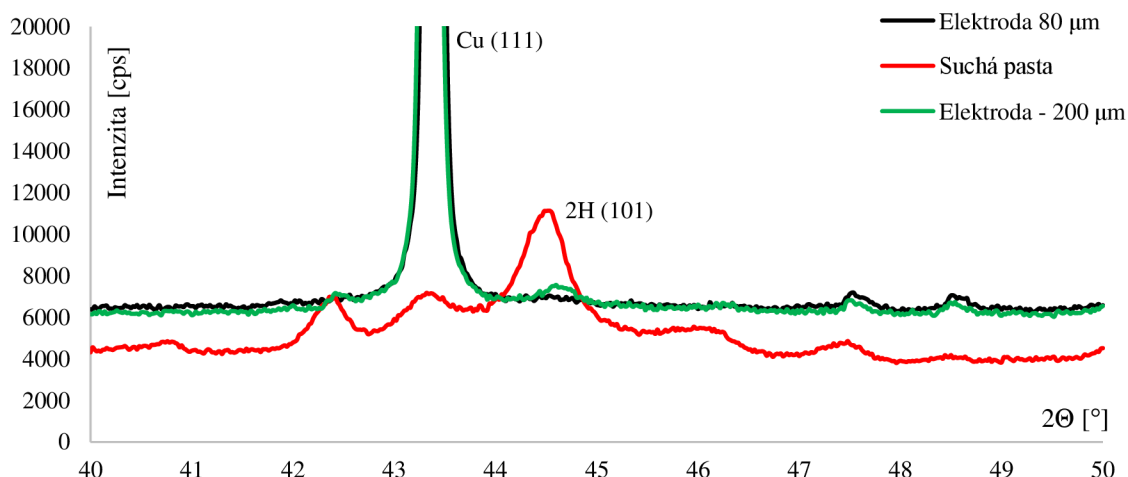


Obr. 2.11: Difraktogram čistě elektrody (téměř shodný pro všechny elektrody)

Je patrné, že zcela vymizela maxima určující zastoupení jednotlivých fází (především v oblasti  $40^\circ - 50^\circ$ ). Velice výrazné jsou roviny (002) pro P63/mmc a (003) pro R3. Krom přispěvku efektu dvojvrstvy se zřejmě zesílil i vliv preferované orientace.

Za řešení problému bylo považováno zesílení vrstvy elektrodového materiálu. V takovém případě je vyšší riziko odlupování, a proto byly nanесeny vrstvy o tloušťkách 150  $\mu\text{m}$  a 200  $\mu\text{m}$ . Po vysušení nebylo ani u jedné vrstvy odlupování kritické, tudíž bylo pracováno i s vrstvami 200  $\mu\text{m}$ .

Další uvažovanou variantou příčiny problému byla možnost, že dojde k narušení krystalů během míchání s ostatními materiály. Pro ověření byl vysušen zbytek pasty obsahující grafit 280H, rozdrcen a měřen stejným způsobem jako originální práškový vzorek. Srovnání ukazuje obr. 2.12.



Obr. 2.12: Detail difraktogramů v rozmezí úhlů udávajících zastoupení fází 2H a R3

Po vysušení pasty jsou opět rozeznatelné jednotlivé fáze, vyvrátila se tím varianta změn krystalu během míchání. Současně je viditelný náznak reflexe (101) fáze P63-mm u elektrody s tlustější vrstvou. Fáze R3 je téměř neviditelná, z takto malého signálu již nelze určit poměr.

$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  nevykazoval vzhledem ke své struktuře preferovanou orientaci, projeví se pouze efekt dvojvrstvy, který však nezabraňuje určení potřebných parametrů v plné míře.

## 2.5 Měření elektrod po interkalaci

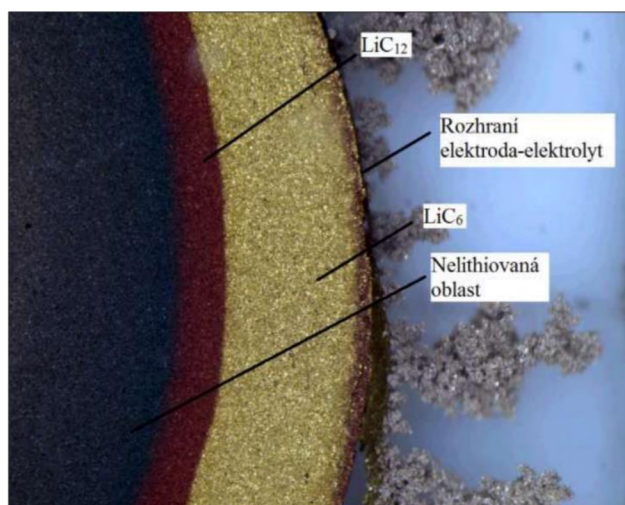
Detaily difraktogramů v této kapitole (modře) jsou vždy porovnávány s maximem prvního řádu (002/003) příslušného grafitu měřeného na čisté elektrodě (červeně) – pro grafit 280H je  $d_{(002/003)} = 3,362 \text{ \AA}$ , pro SFG 6  $d_{(002/003)} = 3,364 \text{ \AA}$ .

První interkalace proběhla u grafitové elektrody 280H s tloušťkou vrstvy 80  $\mu\text{m}$ . Po sestavení cely byla zkratována po dobu několika hodin. Při vyjmutí byla patrná změna zabarvení do červena a zlatava. Na obr. 2.13 vlevo se nachází fotografie zkoumané elektrody po vyjmutí pořízená přes stěnu boxu. Kvůli špatné viditelnosti je detail překreslen vpravo.



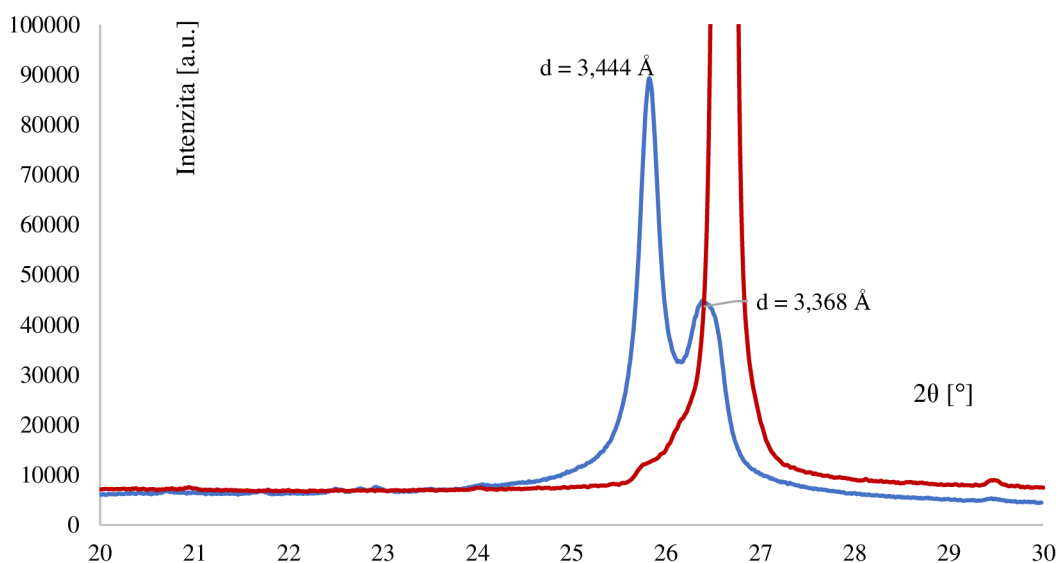
Obr. 2.13: Změna barvy elektrody po interkalaci

Změna zbarvení je způsobena právě interkalací, je signálem jejího úspěšného provedení. Jednotlivé barvy pak odpovídají různým fázím (viz obr. 2.14). Tvorba prstenců naznačuje nerovnoměrnost procesu, což je vzhledem ke konstrukčním omezením přípustné. Postupně by měla zlatavá barva zajmout celou plochu, jelikož zkrat by měl zajistit 100 % interkalaci. To se nestalo, z čehož lze usoudit, že proces nebyl z nějaké příčiny dokončen.



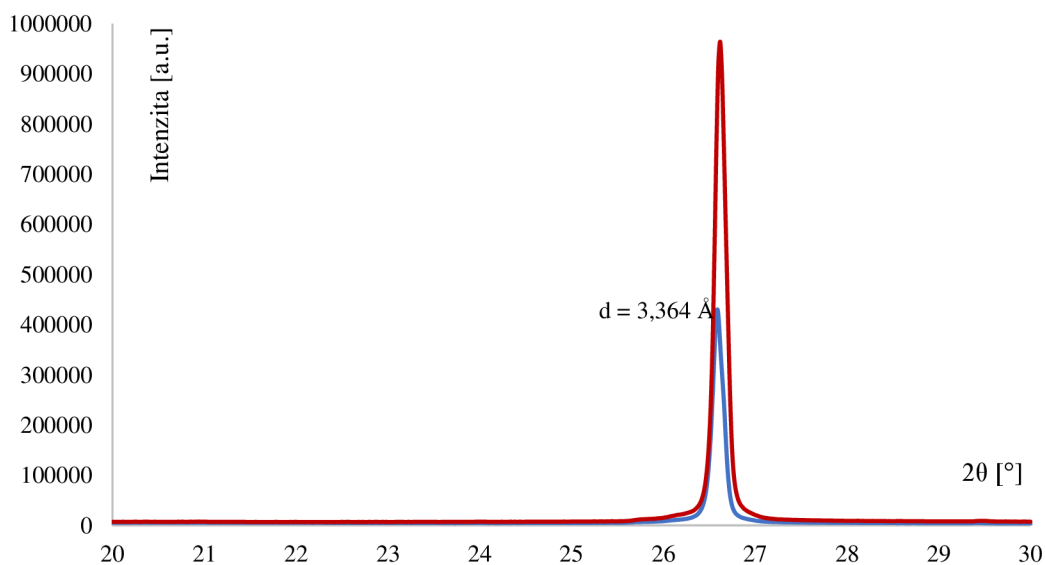
Obr. 2.14: Obsazení grafitového zrna lithiem (převzato z [10])

Difraktogram (obr. 2.15) obsahuje dvě nová maxima, jež náleží (v porovnání s obr. 1.11) fázi 4 a  $\text{Li}_{0,3}\text{C}_6$ . Dle barev by však měla být přítomna fáze ještě fáze  $\text{Li}_{0,5}\text{C}_6$  a  $\text{LiC}_6$ . Vysvětlením je, že kraj elektrody obsahující tyto fáze nebyl zřejmě zasažen či tvoří jen tenkou povrchovou vrstvu nevykazující dostatečnou reflexi.



Obr. 2.15: Detail difraktogramu elektrody 280H 80  $\mu\text{m}$  po interkalaci zkratem

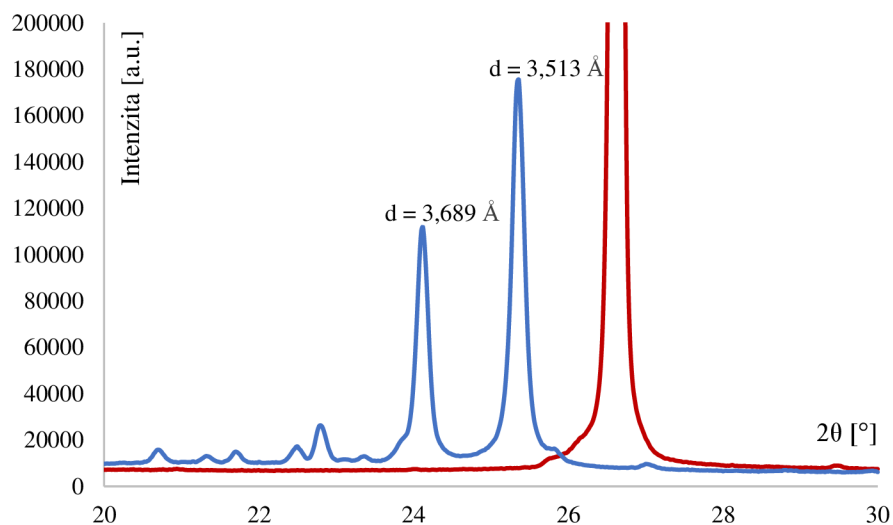
Popsaný proces byl použit k interkalaci další elektrody, načež byly provedeny dva cykly. Výsledný difraktogram je na obr. 2.16.



Obr. 2.16: Detail difraktogramu elektrody 280H 80  $\mu\text{m}$  po zkratování a následném provedení dvou cyklů

Ačkoli před rozebráním byl poločlánek nabit na nulový potenciál, žádná interkalace ze snímku není patrná. Zřejmě došlo při manipulaci k vybití článku.

Pokus byl opakován, tentokrát s grafitem SFG 6 200  $\mu\text{m}$ , výsledný difraktogram znázorňuje obr. 2.17.

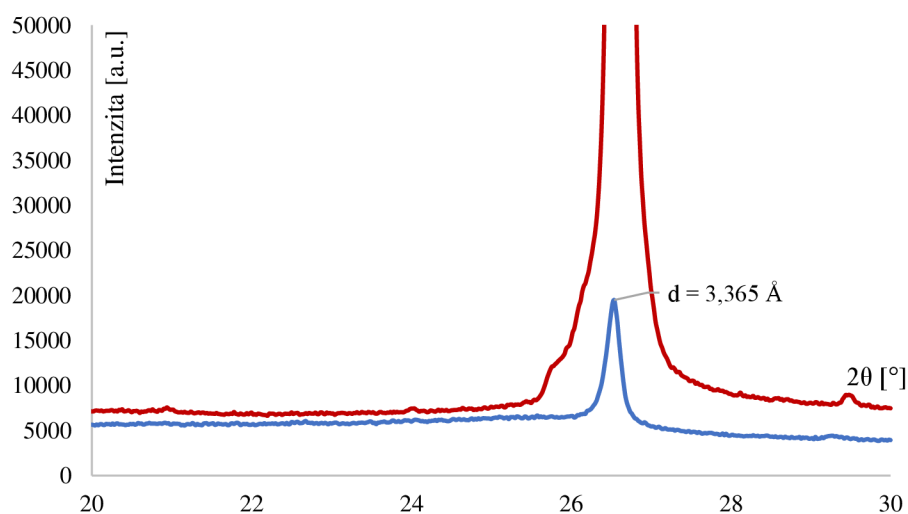


Obr. 2.17: Detail difraktogramu elektrody SFG 6, 200  $\mu\text{m}$  po dvou cyklech

Elektroda byla po vyndání z cely po celém povrchu zlatavá, i difraktogram potvrzuje výskyt fáze  $\text{LiC}_6$ , což vyplývá z maxima na  $d = 3,689 \text{ \AA}$  v porovnání s výsledky na obr. 1.11. Pod povrchem se nachází fáze  $\text{Li}_{0,5}\text{C}_6$  (maximum na  $d = 3,513 \text{ \AA}$ ). Interkalace tedy stále nedosahuje maximálních hodnot.

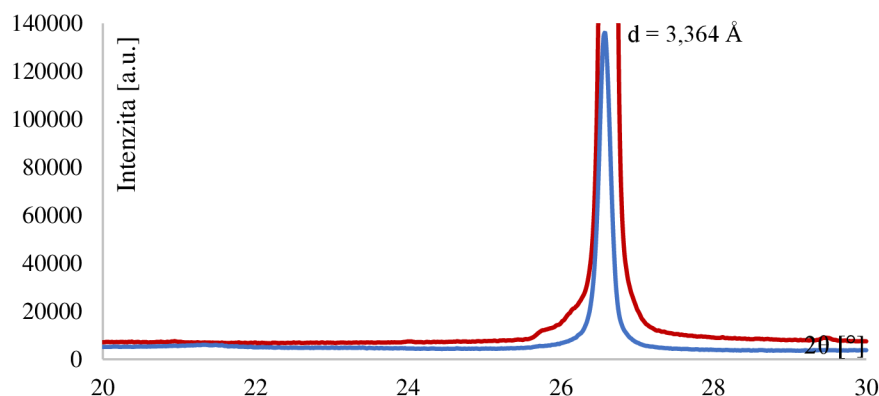
V okolí úhlu  $45^\circ$  došlo k vymizení maxima (101) roviny 2H (viz příloha). S přihlédnutím k publikacím [15, 30] lze vyvodit, že je to následkem změny krystalografické fáze na jednoduchou strukturu (dle terminologie na obr. 1.9).

Dalším experimentem byla stejná elektroda podrobena deseti cyklům, výsledek je na obr. 2.18. V tomto případě byla elektroda po vyjmutí černá.



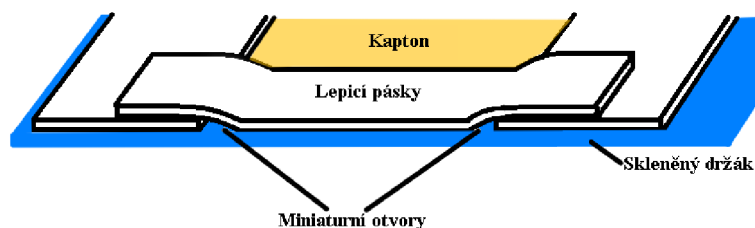
Obr. 2.18: Detail difraktogramu elektrody SFG 6, 200  $\mu\text{m}$  po deseti cyklech ( $2^\circ/\text{min}$ )

Situace je stejná jako u difraktogramu na obr. 2.16. Elektroda je opět vybita z neznámé příčiny. Zajímavostí je fakt, že elektrody uzavřené v držáku měnily barvu (v řádu desítek minut) a po nějakém čase se samovolně začal odlupovat elektrodový materiál. Možnou příčinou by mohlo být nedokonalé utěsnění a postupný vnik atmosféry. Aby se zjistilo, jak se chová materiál v atmosféře, byla elektroda s úspěšným vzorkem SFG 6 vyjmuta a změřena (obr. 2.19).



Obr. 2.19: Detail difraktogramu po znehodnocení elektrody

Jedinou možností vniku atmosféry byly miniaturní otvory, jež vzniknou při přelepení kaptonu na držák lepicí páskou, jak ilustruje obr. 2.20.



Obr. 2.20: Detail lepicí pásky při lepení kaptonu

Řešením problému bylo vyříznout otvor do jednoho kusu pásky, aby nevznikaly překryvy. Průhledná lepicí páska je k tomu nevhodná díky malé tloušťce, proto bylo nadále užíváno oboustranné pásky LITH. Zároveň byl Kapton® přidán mezi elektrodu a Kores® lepicí gumu. Uvažovalo se, že by mohla mít na znehodnocení též podíl.

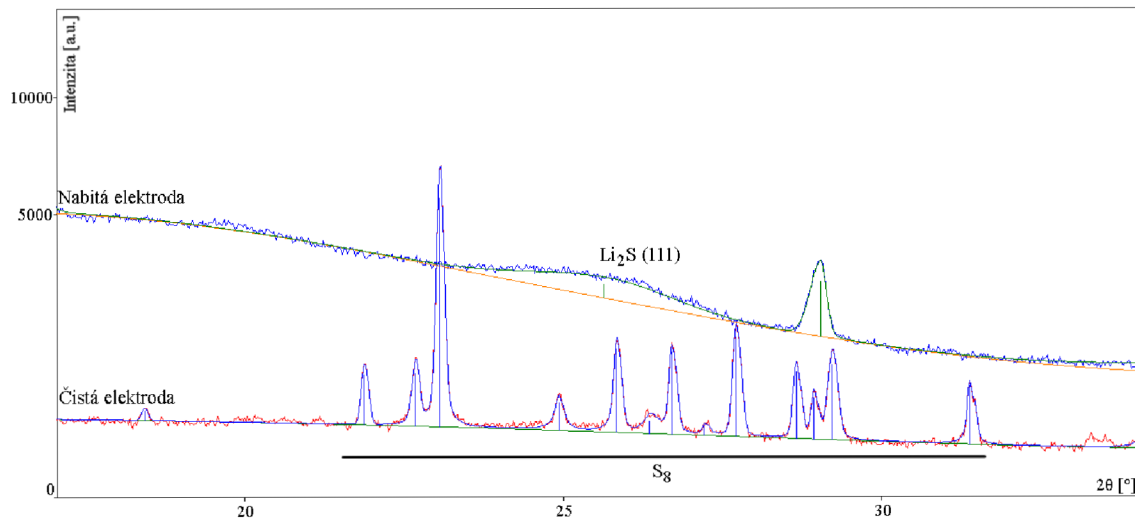
Intekalovány byly další dvě elektrody 280H 80  $\mu\text{m}$ , první šesti cykly, výsledkem je velký podíl  $\text{LiC}_6$ , další zkratem, zde zaujímal fáze  $\text{LiC}_6$  většinu. Změna barvy po vynášení z boxu byla sice pomalejší, ale neustala.

V případě keramických elektrod došlo u jednoho z experimentů též k úspěšnému nabití, ale znehodnocení v průběhu měření. Výsledkem nejsou žádné pozorovatelné strukturální změny. Tyto elektrody byly vytvořeny s tloušťkou vrstvy 200  $\mu\text{m}$ . Zřejmě je to příliš, stávalo se, že po rozebrání cely nebylo možno měřit, jelikož se elektroda rozpadla. Vyskytoval se i vznik bublin při smíchání s elektrolytem.



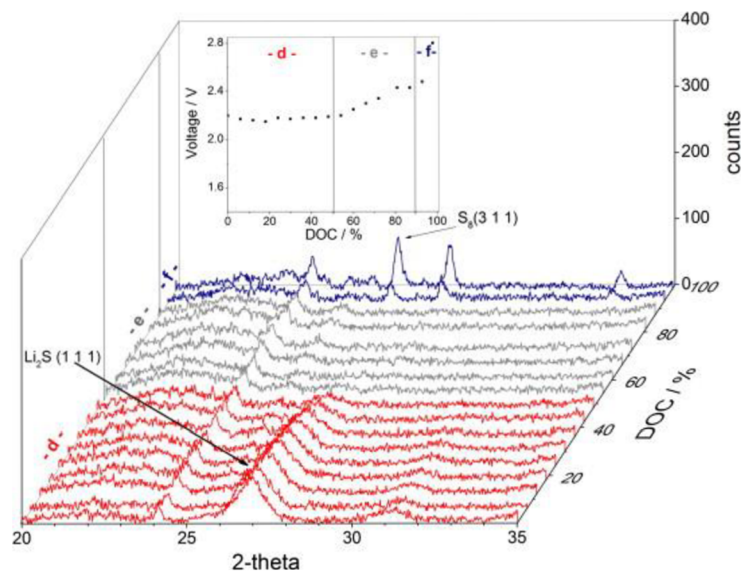
## 2.6 Lithium-sírový článek

Dodatečně byly pozorovány změny elektrody užívané v nově zkoumaných lithium-sírových člancích. Během nabití by měla být přítomna fáze  $S_8$ , jež při odběru proudu postupně mizí a vzniká sloučenina  $Li_2S$ . Detail difraktogramu čisté elektrody a nabitě se nachází na obr. 2.21.



Obr. 2.21: Detail difraktogramů nabitě a čisté elektrody Li-S článku

Při porovnání s publikovaným in-situ měřením (obr. 2. 22) lze usoudit, že elektroda je nabitá pouze na cca 40°. Opět tedy došlo k vybití při manipulaci. Kvůli lepšímu rozlišení maxima  $Li_2S$  bylo vyzkoušeno užití clony vertikálního rozptylu DS 0,125°, nicméně intenzita klesne a poměr signál/šum byl velmi špatný.



Obr. 2.22: In-situ cyklování Li-S článku (DOC = depth of charge; převzato z [36])

## 2.7 Diskuze výsledků a poznatky pro budoucí výzkum

Ukázalo se, že větší pravděpodobnost pro úspěšně vyjmutou interkalovanou elektrodu je dosaženo při rozebrání cely po krátkém čase od dokončení cyklování. Též se zdá, že elektrody s tloušťkou 80  $\mu\text{m}$  vedou ke zdařilejším výsledkům. Navíc vrstva 200  $\mu\text{m}$  pro sodíkový článek je nepoužitelná z důvodu odlupování.

U dvou elektrod 280H 80  $\mu\text{m}$  byl proveden totožný experiment – interkalace zkratem. V případě přelepení držáku průhlednou páskou s miniaturními otvory v překryvech vykazoval difraktogram přítomnost fáze  $\text{Li}_{0,5}\text{C}_6$  a nižší, v případě užití pásky LITH vykazoval převážně  $\text{LiC}_6$ . Utěsněný prostor se však začal nafukovat a také došlo k postupnému znehodnocení elektrody i když zřejmě pomaleji. Experimentálně byl takto uzavřen vzorek čistého lithia. Po přibližně dvou hodinách byl pokryt vrstvou hydroxidu lithného. Není jasné, zda tedy lepidlo pásky LITH obsahuje vodu, která se vzorkem reaguje, nebo k reakcím s vlhkostí docházelo i v případě průhledné lepicí pásky, pouze z důvodu malých otvorů nemohlo dojít k nafouknutí. V druhém případě je řešením nepoužívat lepicí gumu Kores<sup>®</sup> a vyzkoušet tlustější fólii Kapton<sup>®</sup>, případně jinou.

V případě grafitových elektrod je patrné, že preferovaná orientace znemožňuje podrobnější výzkum změn konkrétních krystalografických fází během interkalace. Pakliže má zůstat zachována užitá konstrukce, lze za řešení považovat užití jiné rentgenky.

Rentgenka, jejíž anoda disponuje vyšším atomovým číslem je schopna při dostatečném napětí emitovat záření s kratší vlnovou délkou, například  $\lambda_{\text{Mo-K}\alpha 1} = 0,709 \text{ \AA}$ . Z Braggovy rovnice (1) plyne, že by se maxima posunula k nižším difrakčním úhlům, čímž by se zvýšila ozařovaná plocha a snížil dopad efektu dvojvrstvy pro zásadní maxima. Krom toho, ke zvýšení intenzit na nižších úhlech přispívá atomový rozptylový faktor, Lorentzův faktor a sníží se vliv polarizace. V případě číselného vyjádření vzroste vlivem těchto jevů kupříkladu reflexe roviny (101) fáze 2H přibližně o 18 %. Předpokladem je stejná intenzita primárního svazku.

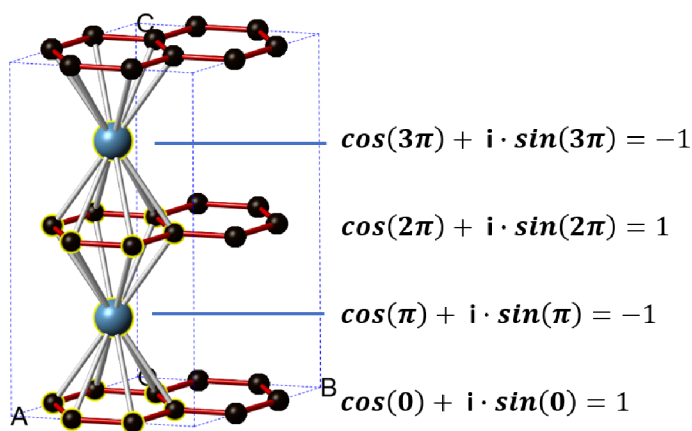
Při měření zdařile interkalovaných elektrod došlo k rozšíření určitých rovin, což mělo za následek vznik nových maxim. Jejich poloha však nemusí být pevně dána. O míře interkalace dané fáze však hovoří krom polohy také intenzita, která se s vyšší mírou interkalace u roviny (002) snižuje, což je z experimentů patrné (příloha).

Důsledkem jevu je destruktivní interference na každém lichém řádu, která vzniká u reflexí všech rovin, mezi něž jsou interkalovány atomy. Ty totiž tvoří vlastní rovinu uprostřed těch původních (viz. vytvořený model na obr 2.23). Pokud se od původních rovin odrazí záření ve fázi, od nově vznikající roviny je fáze přesně opačná. Na sudých řádech naopak intenzita roste, záření je ve fázi od všech rovin.

Pro příklad bylo uvažováno s grafitovou elektrodou interkalovanou na fázi LiC<sub>6</sub>. Pokud by interkalace pokračovala a další rozšiřování rovin by bylo minimální, žádné nové maximum nevznikne, pouze bude klesat to současné. Matematicky přechází vyjádření intenzity reflexe roviny (002) z rovnice (7) do tvaru:

$$I_{hkl} = c \cdot m \cdot P \cdot L \cdot \left[ \sum_n f_n \cdot e^{2\pi i(hx+ky+lz)} \right]^2 \rightarrow I_{002} = c \cdot \left[ \sum_n f_n \cdot e^{4\pi iz} \right]^2 \quad (16)$$

Z toho vyplývá, že výsledný příspěvek atomu bude záviset čistě na jeho rozptylovém faktoru a poloze v ose z, jak ukazuje vytvořený model na obr. 2.23 s částečně rozepsaným komplexním číslem.



Obr. 2.23: Model LiC<sub>6</sub> s vyjádřením příspěvku atomů

Teoreticky lze vypočítat, že pokud byl do struktury interkalován dvojnásobek lithných atomů při zachování rozměrů, sníží se intenzita reflexe o cca 15 %. V případě sodíkových článků se efekt projeví několikanásobně více, vzhledem k vyššímu protonovému číslu sodíku.

# ZÁVĚR

S uvážením fyzikálních jevů ovlivňujících výsledky standartní rentgenové difrakční spektroskopie byla počítána poloha a intenzita difrakčních maxim. Maximální odchylka od simulátoru CrystalDiffra<sup>ct</sup> pro vzorek mědi činila 0,27 %.

Výsledky měření grafitových interkalačních materiálů byly porovnány s vypočtenými difraktogramy fází 2H a R3, pro kterou byl vytvořen model a cif soubor. Jeden z grafitů obsahuje pouze fázi 2H, další tři obě fáze v různém poměru. Popsaný postup výpočtu a srovnání lze aplikovat na jakoukoli krystalickou látku se znalostí prvků symetrie i přes neznalost přesných rozměrů. Keramický materiál byl porovnán s databází, zjištěním je obsah čistého  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ .

Zhotoveno bylo několik druhů grafitových elektrod lišící se složením a tloušťkou aktivního materiálu. Jejich měření je silně zatíženo preferovanou orientací a efektem dvojvrstvy, což znemožňuje rozpoznat jednotlivé fáze a detailněji zkoumat procesy při interkalaci. Částečným řešením je užití jiné rentgenky, výpočet pro molybdenovou anodu naznačuje zvýšení intenzity reflexe zásadních rovin přibližně o 18 %. Keramické elektrody jsou zatíženy pouze efektem dvojvrstvy, což nevede k zásadním omezením.

Během interkalace docházelo k mnoha problémům. V některých případech byla elektroda vybita již při vyjmutí z cely či byla interkalována jen na určitých místech, u sodíkového článku se odlupoval aktivní materiál. Při úspěšném vyjmutí v nabitém stavu vždy docházelo k rychlému vybíjení i přes utěsnění ve zhotovené ex-situ cele, která se v některých případech nafukovala a vzorek evidentně reagoval s vlhkostí. Není známo, zda pochází z užitých materiálů či proniká tenkou kaptonovou fólií z atmosféry.

Při rychlé souslednosti operací bylo úspěšně změřeno několik různě interkalovaných grafitových elektrod 280H 80  $\mu\text{m}$  a SFG 6 200  $\mu\text{m}$  lithiem. Prokazatelně dochází k rozšiřování grafenových vrstev v řádu desetin angstromů. Difraktogram elektrody SFG 6 pak díky větší tloušťce naznačil, že se jedná o změnu krystalografické fáze, nikoli pouze mřížkových parametrů. Překvapivě se interkalace daří u vzorku (280H), jež obsahuje řadu příměsí a lze tedy spekulovat o jejich prospěšnosti. Interkalace keramiky sodíkem se nezdařila z výše uvedených důvodů. S přihlédnutím ke zveřejněným publikacím a modelu lze odvodit, že by došlo pouze k rovnoměrně rozloženým změnám mřížky, a tedy lepší cyklovatelnosti i přes velký poloměr atomů sodíku.

Snahou dalšího výzkumu bude najít vhodnější materiály pro ex-situ celu, aby výsledky byly závislé pouze na míře nabití. Zatím je uvažováno užití jiných fólií a nelepivých podložek. Pomocí vytvořené teorie o destruktivní interferenci lichých řádů reflexí vlivem rovin interkalovaných atomů byla odvozena možnost detailnější specifikace strukturních změn i přes preferovanou orientaci. V ideálním případě by to mohlo vést k lepší specifikaci požadavků na posunutí dosavadních hranic interkalace.

# LITERATURA

- [1] KRAUS, Ivo. *Úvod do strukturní rentgenografie*. Vyd. 201. Praha: Academia, 1985, 235 20s.
- [2] WARREN, B. E. *X-Ray diffraction*. 4th Ed. New York: Dover Publications, 1990, 381 s.
- [3] *Basics of X-Ray Powder Diffraction* [online]. USA [cit. 2017-12-01]. Dostupné z: <http://prism.mit.edu/xray/Basics%20of%20X-Ray%20Powder%20Diffraction.pdf>. Prezentace. Massachusetts Institute of Technology.
- [4] Diffraction Theory II: From Structure Factors to Diffraction Intensities. *Powder Diffraction on the WEB* [online]. United Kingdom: Christopher Ingold Laboratories, ©1997-2006 [cit. 2017-12-01]. Dostupné z: <http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/diff2/dindex2.htm>
- [5] RIGAKU CORPORATION. *Basic principles of X-ray diffraction*. © 2017.
- [6] KATHLEEN, Lonsdale, ed., et al. *International Tables for X-Ray Crystallography: Physical and chemical tables. Volume III*. Birmingham: Kynoch press, 1968.
- [7] MUSÍLEK, Ladislav. *Úvod do fyziky ionizujícího záření*. Praha: SNTL, 1979, 201 s. : il. ;.
- [8] X-Ray Mass Attenuation Coefficients. *NIST* [online]. USA: National Institute of Standards and Technology, 2017 [cit. 2017-12-03]. Dostupné z: <https://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayMassCoef/chap2.html>
- [9] NICKEL. *NIST* [online]. USA: National Institute of Standards and Technology, 2017 [cit. 2017-12-03]. Dostupné z: <https://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayMassCoef/ElemTab/z28.html>
- [10] LIBICH, Jiří. *Záporná elektroda pro lithno-iontové akumulátory*. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2015.
- [11] LIBICH, Jiří, Josef MÁCA, Jiří VONDRÁK, Ondřej ČECH a Marie SEDLAŘÍKOVÁ. Irreversible capacity and rate-capability properties of lithium-ion negative electrode based on natural graphite. *Journal of Energy Storage* [online]. Elsevier, 2017 [cit. 2017-12-09]. DOI: 10.1016/j.est.2017.03.017. ISSN 2352-152X.
- [12] Čtrnáct typů Bravaisových buněk. In: *Muzeum mineral.cz* [online]. ČR: Jiří Drašnar, [21.století] [cit. 2017-12-01]. Dostupné z: [http://muzeum.mineral.cz/mineralogie/ucebnice/obecna\\_min/images/o\\_3-8.gif](http://muzeum.mineral.cz/mineralogie/ucebnice/obecna_min/images/o_3-8.gif)
- [13] LIBICH, Jiří, Jiří VONDRÁK a Marie SEDLAŘÍKOVÁ. Lithiated graphite materials for negative electrodes of lithium-ion batteries. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry* [online]. New York: Allerton Press, 2015, **51**(2), 196-201 [cit. 2017-12-09]. DOI: 10.3103/S106837551502009X. ISSN 1068-3755.
- [14] PLACKE, Tobias, Guido SCHMUELLING, Richard KLOEPSCH, Paul MEISTER, Olga FROMM, Peter HILBIG, Hinrich-Wilhelm MEYER a Martin WINTER. In situ X-ray Diffraction Studies of Cation and Anion Intercalation into Graphitic Carbons for Electrochemical Energy Storage Applications. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* [online]. Weinheim: WILEY-VCH Verlag, 2014, **640**(10), 1996-2006 [cit. 2017-12-09]. DOI: 10.1002/zaac.201400181. ISSN 0044-2313.

- [15] SCHMUELLING, Guido, Tobias PLACKE, Richard KLOEPSCH, Olga FROMM, Hinrich-Wilhelm MEYER, Stefano PASSERINI a Martin WINTER. X-ray diffraction studies of the electrochemical intercalation of bis(trifluoromethanesulfonyl)imide anions into graphite for dual-ion cells. *Journal of Power Sources* [online]. Elsevier B.V, 2013, **239**, 563-571 [cit. 2017-12-09]. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.03.064. ISSN 0378-7753.
- [16] REYNIER, Yvan, Rachid YAZAMI a Brent FULTZ. XRD evidence of macroscopic composition inhomogeneities in the graphite–lithium electrode. *Journal of Power Sources* [online]. Elsevier B.V, 2007, **165**(2), 616-619 [cit. 2017-12-09]. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.10.023. ISSN 0378-7753.
- [17] User Manual release 2.7 ECC-Opto-Std. In: *ELL-CELL®: electrochemical test equipment* [online]. Hamburg, Germany: ELL-CELL®, ©2017 [cit. 2017-12-09]. Dostupné z: [https://el-cell.com/wp-content/uploads/downloads/manuals/Manual\\_ECC-Opto-Std\\_Release\\_2.7.pdf](https://el-cell.com/wp-content/uploads/downloads/manuals/Manual_ECC-Opto-Std_Release_2.7.pdf)
- [18] CHIANELLI, R. R.; SCANLON, J. C.; RAO, B. M. L. Dynamic X-Ray Diffraction. *Journal of The Electrochemical Society*, 1978, 125.10: 1563-1566.
- [19] YU, Haoxiang, Shangshu QIAN, Lei YAN, et al. Observation of the lithium storage behavior in LiCrTiO<sub>4</sub> via in-situ and ex-situ techniques. *Electrochimica Acta* [online]. Elsevier, 2016, **212**, 84-94 [cit. 2017-12-10]. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.06.158. ISSN 0013-4686.
- [20] LV, Dongping, Jingyu BAI, Peng ZHANG, et al. Understanding the High Capacity of Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub>: In Situ XRD/XANES Study Combined with First-Principles Calculations. *Chemistry of Materials* [online]. 2013, **25**(10), 2014-2020 [cit. 2017-12-10]. DOI: 10.1021/cm303685p. ISSN 0897-4756.
- [21] MOHANTY, Debasish, Sergiy KALNAUS, Roberta MEISNER, Kevin J. RHODES, Jianlin LI, E. Andrew PAYZANT, David L. WOOD a Claus DANIEL. Structural Transformation of a Lithium-Rich Li<sub>1.2</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.55</sub>Ni<sub>0.15</sub>O<sub>2</sub> Cathode During High Voltage Cycling Resolved by In Situ X-Ray Diffraction. *Journal of Power Sources* [online]. Elsevier B.V, 2012 [cit. 2017-12-10]. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.11.144. ISSN 0378-7753.
- [22] FELL, Christopher R., Miaofang CHI, Ying Shirley MENG a Jacob L. JONES. In situ X-ray diffraction study of the lithium excess layered oxide compound Li[Li<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.6</sub>]O<sub>2</sub> during electrochemical cycling. *Solid State Ionics* [online]. Energy Frontier Research Centers (EFRC); Northeastern Center for Chemical Energy Storage (NECCES), 2012, **207**[cit. 2017-12-10]. DOI: 10.1016/j.ssi.2011.11.018. ISSN 0167-2738.
- [23] ROBERTS, Matthew R., Alex MADSEN, Chris NICKLIN, Jonathan RAWLE, Michael G. PALMER, John R. OWEN a Andrew L. HECTOR. Direct Observation of Active Material Concentration Gradients and Crystallinity Breakdown in LiFePO<sub>4</sub> Electrodes During Charge/Discharge Cycling of Lithium Batteries. *The Journal of Physical Chemistry. C, Nanomaterials and Interfaces* [online]. American Chemical Society, 2014, **118**(13), 6548-6557 [cit. 2017-12-10]. DOI: 10.1021/jp411152s. ISSN 1932-7447.
- [24] BRANT, William R., Siegbert SCHMID, Guodong DU, Qinfen GU a Neeraj SHARMA. A simple electrochemical cell for in-situ fundamental structural analysis using synchrotron X-ray powder diffraction. *Journal of Power Sources* [online]. Elsevier B.V, 2013, **244**, 109-114 [cit. 2017-12-10]. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.03.086. ISSN 0378-7753.
- [25] Rentgenové spektrum – brzděná charakteristická záření. In: *Lucie Sůkupová* [online]. [ČR]: Lucie Sůkupová, ©2011-2017 [cit. 2017-12-10]. Dostupné z: [http://www.sukupova.cz/blog/wp-content/uploads/2013/07/char\\_spektrum.png](http://www.sukupova.cz/blog/wp-content/uploads/2013/07/char_spektrum.png)

- [26] C R WORTHINGTON. The Intensity of Emission of Characteristic X-Radiation. *Proceedings of the Physical Society. Section A* [online]. 1956, **69**(5), 401-412 [cit. 2017-12-10]. DOI: 10.1088/0370-1298/69/5/305. ISSN 0370-1298.
- [27] ECKERTO VÁ, Ludmila. *Metody analýzy povrchů: elektronová spektroskopie*. Praha: Academia, 1990, 323 s. ISBN 80-200-0261-8.
- [28] COD Crystallography Open Database [online]. [EU]: Nick Day, [21.století] [cit. 2017-12-13]. Dostupné z: <http://www.crystallography.net/cod/>
- [29] PAULOVICS, P. Přírodní grafit jako záporný elektrodový materiál pro lithium-iontové akumulátory. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Ústav elektrotechnologie, 2016. 71 s (3 příl.). Vedoucí bakalářské práce Ing. Jiří Libich, Ph.D.
- [30] FENG, Li-Ping, Jie SU a Zheng-Tang LIU. Corrigendum to "Effect of vacancies on structural, electronic and optical properties of monolayer MoS<sub>2</sub>: A first-principles study" [J. Alloy Compd. 613 (2014) 122–127]. Journal of Alloys and Compounds [online]. Elsevier B.V, 2015, 651(C), 143-143 [cit. 2018-05-21]. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.06.223. ISSN 0925-8388.
- [31] Whittingham, M. S. (1976). Electrical energy storage and intercalation chemistry. *Science*, 192(4244), 1126-1127. doi:10.1126/science.192.4244.1126
- [32] SCHÖLLHORN, R., R. KUHLMANN a J.O. BESENHARD. Topotactic redox reactions and ion exchange of layered MoO<sub>3</sub> bronzes. *Materials Research Bulletin*. 1976, 11(1), 83-90. DOI: 10.1016/0025-5408(76)90218-X. ISSN 00255408. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/002554087690218X>
- [33] MASQUELIER, C., A.K. PADHI, K.S. NANJUNDASWAMY a J.B. GOODENOUGH. New Cathode Materials for Rechargeable Lithium Batteries: The 3-D Framework Structures Li<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>(XO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(X=P, As). *Journal of Solid State Chemistry*. 1998, 135(2), 228-234. DOI: 10.1006/jssc.1997.7629. ISSN 00224596. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022459697976295>
- [34] Lithium and Sodium Insertion in Nanostructured Titanates: Experiments and simulations [online]. Netherlands, 2014 [cit. 2018-05-21]. ISBN 9789462594371. doi:10.4233/uuid:55abd4e8-b39f-496e-a7b1-88090b25fec4. Dostupné z: <https://repository.tudelft.nl/islandora/object/uuid%3A55abd4e8-b39f-496e-a7b1-88090b25fec4>. Doctoral thesis. Delft University of Technology.
- [35] CAÑAS, Natalia Andrea, Philipp EINSIEDEL, Oliver Thomas FREITAG, Christopher HEIM, Miriam STEINHAEUER, Dong-Won PARK a Kaspar Andreas FRIEDRICH. Operando X-ray diffraction during battery cycling at elevated temperatures: A quantitative analysis of lithium-graphite intercalation compounds. *Carbon* [online]. Elsevier, 2017, 116, 255-263 [cit. 2018-05-22]. DOI: 10.1016/j.carbon.2017.02.002. ISSN 0008-6223.
- [36] CAÑAS, Natalia A., Steffen WOLF, Norbert WAGNER a K. Andreas FRIEDRICH. In-situ X-ray diffraction studies of lithium-sulfur batteries. *Journal of Power Sources* [online]. Elsevier B.V, 2013, 226, 313-319 [cit. 2018-05-29]. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.10.092. ISSN 0378-7753.

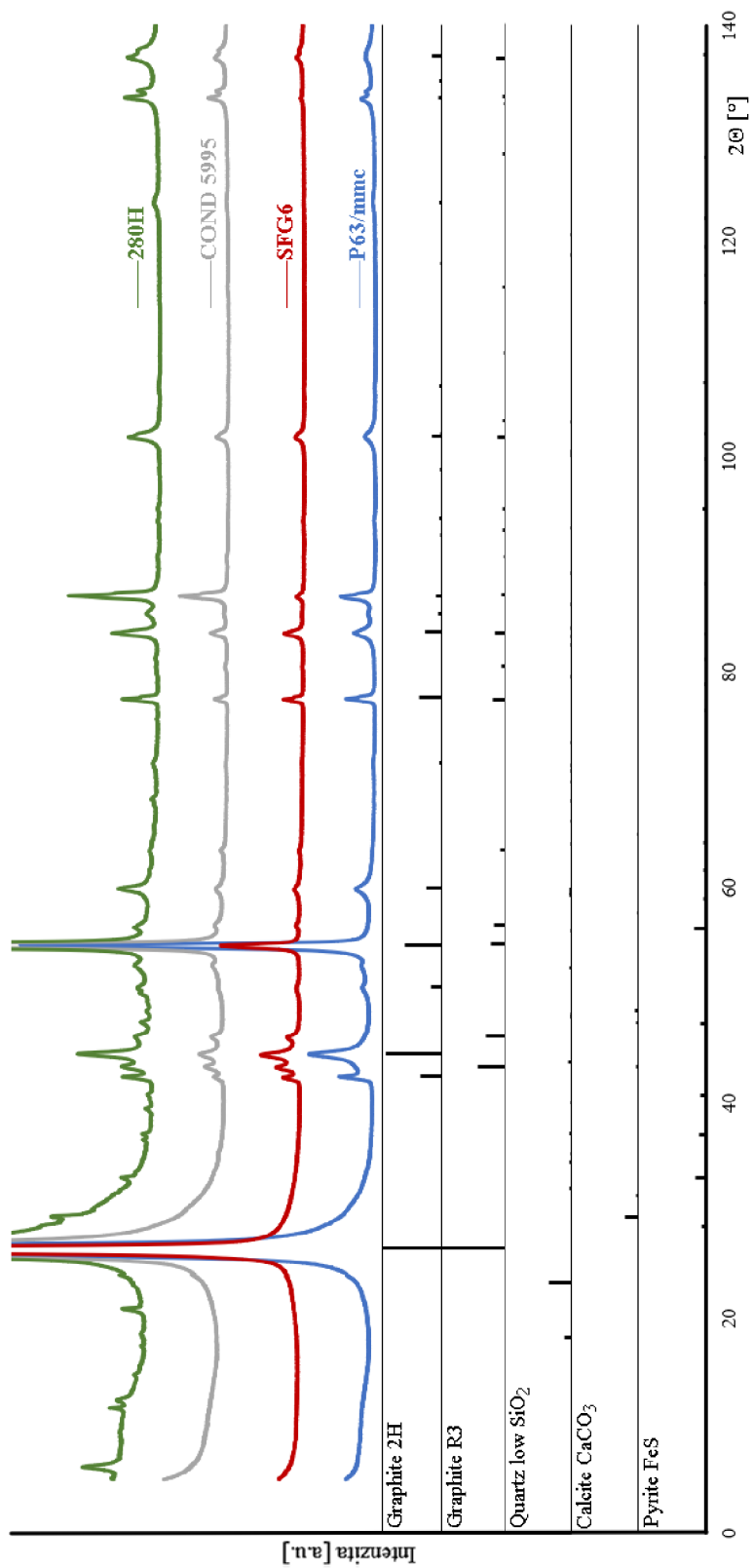
## SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1.1: Difrakce na dvojvrstvě (převzato z [1]) .....	10
Obr. 1.2: Popis elementární buňky (převzato z [1]).....	11
Obr. 1.3: 14 Bravaisových mřížek (převzato z [1]).....	12
Obr. 1.4: Elementární buňky Cu <sub>FCC</sub> (perspektivní pohled) .....	14
Obr. 1.5: Princip polarizace elektromagnetického záření (převzato z [2]) .....	16
Obr. 1.6: Průběh hmotnostního koeficientu útlumu niklu (data převzata z [9]) .....	18
Obr. 1.7: Porovnání vypočteného difraktogramu se simulovaným.....	19
Obr. 1.8: Princip funkce článku při vybijení (převzato z [34] a upraveno) .....	21
Obr. 1.9: Užívané grafitové struktury (převzato z [30] a upraveno).....	22
Obr. 1.10: Průběh interkalace lithia mezi grafénové vrstvy (převzato a upraveno z [15]) .....	23
Obr. 1.11: Tvorba fází a rozšiřování vrstev během interkalace (převzato z [35] a upraveno) ....	23
Obr. 1.12: Model Na <sub>2</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>13</sub> .....	24
Obr. 1.13: In-situ cela ECC-Opto-Std (převzato z [17] a upraveno) .....	25
Obr. 1.14: In-situ cela zhotovená z matice a šroubu (převzato a upraveno z [23]).....	26
Obr. 1.15: In-situ cela zhotovená z hliníkových plíšků (převzato a upraveno z [24]) .....	26
Obr. 1.16: Užitá cela pro interkalaci při ex-situ experimentech .....	27
Obr. 1.17: Držák se vzorkem a kaptonovou fólií užitý pro XRD .....	28
Obr. 1.18: Schéma theta-2theta uspořádání experimentu (převzato a upraveno z [5]) .....	28
Obr. 1.19: RTG spektrum (převzato a upraveno z [25]) .....	29
Obr. 1.20: Energetické snímané rozmezí (převzato z [5] a upraveno).....	31
Obr. 2.1: Elementární buňka grafitové fáze P63-mmC.....	34
Obr. 2.2: Porovnání difraktogramů vypočtených a simulovaných různými simulátory .....	34
Obr. 2.3: Skladba elementárních buňek grafitů 2H (vlevo) a R3 (vpravo) z pohledu osy z .....	35
Obr. 2.4: Vytvořená elementární buňka R3 .....	36
Obr. 2.5: Změřený difraktogram grafitu P63-mmC v porovnání s výpočty .....	37
Obr. 2.6: Změřený difraktogram grafitu SFG 6 v porovnání s výpočty .....	38
Obr. 2.7: Změřený difraktogram grafitu 280H v porovnání s výpočty .....	38
Obr. 2.8: Snímek elektronového mikroskopu grafitu 280H se zvýrazněním prvků příměsí.....	39
Obr. 2.9: Řešení utěsnění zkumavky pro míchání elektrodové pasty .....	41

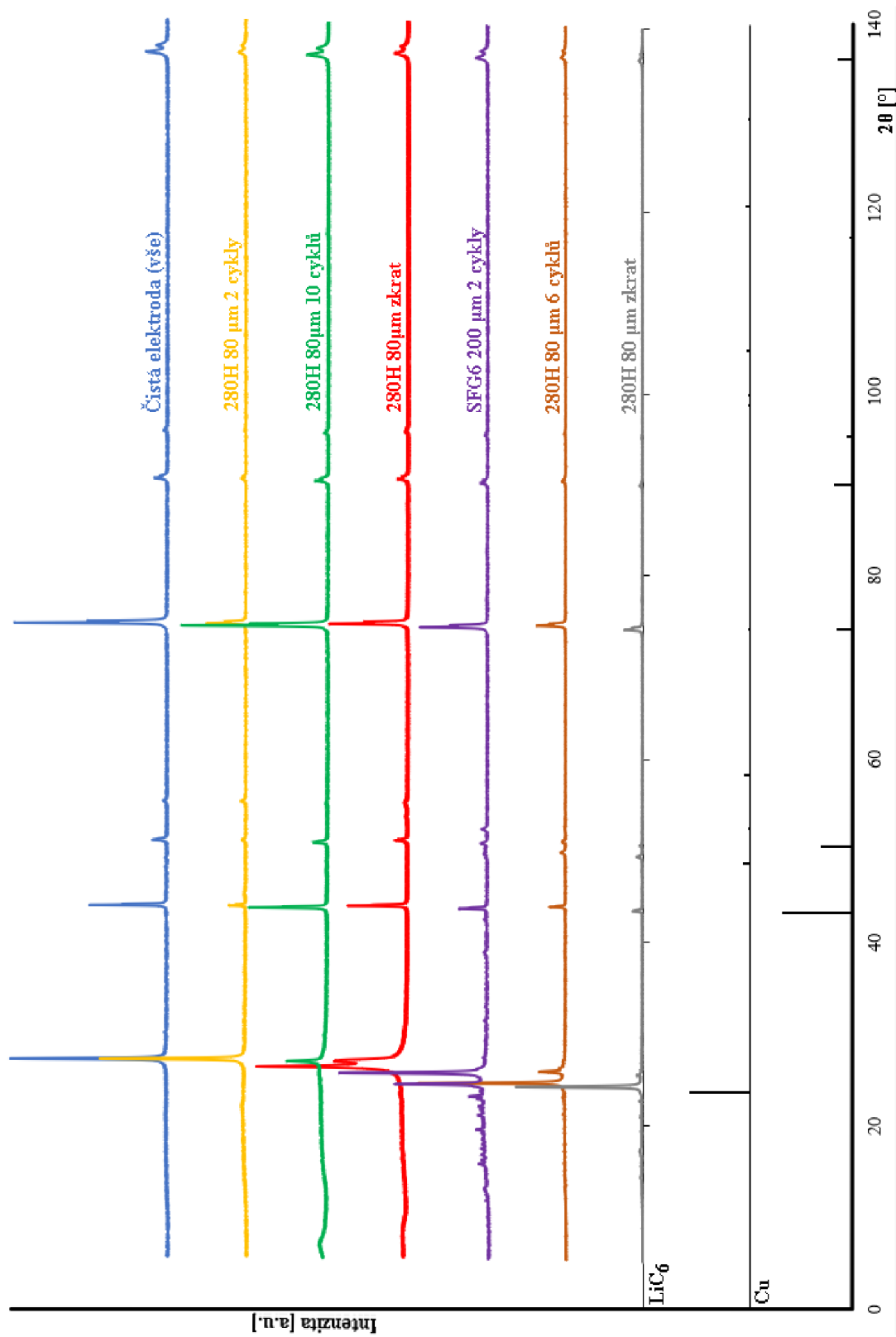


Obr. 2.10: Nanesení elektrodové pasty na fólii (vlevo) a vytvoření definované tloušťky (vpravo) .....	41
Obr. 2.11: Difraktogram čisté elektrody (téměř shodný pro všechny elektrody).....	42
Obr. 2.12: Detail difraktogramů v rozmezí úhlů udávajících zastoupení fázi 2H a R3 .....	43
Obr. 2.13: Změna barvy elektrody po interkalaci .....	44
Obr. 2.14: Obsazení grafitového zrna lithiem (převzato z [10]) .....	44
Obr. 2.15: Detail difraktogramu elektrody 280H 80 μm po interkalaci zkratem .....	45
Obr. 2.16: Detail difraktogramu elektrody 280H 80 μm po zkratování a následném provedení dvou cyklů .....	45
Obr. 2.17: Detail difraktogramu elektrody SFG 6, 200 μm po dvou cyklech.....	46
Obr. 2.18: Detail difraktogramu elektrody SFG 6, 200 μm po deseti cyklech (2°/min) .....	46
Obr. 2.19: Detail difraktogramu po znehodnocení elektrody.....	47
Obr. 2.20: Detail lepicí pásky při lepení kaptonu .....	47
Obr. 2.21: Detail difraktogramů nabitě a čisté elektrody Li-S článku .....	48
Obr. 2.22: In-situ cyklování Li-S článku (DOC = depth of charge; převzato z [36]) .....	48
Obr. 2.23: Model LiC <sub>6</sub> s vyjádřením příspěvku atomů .....	50

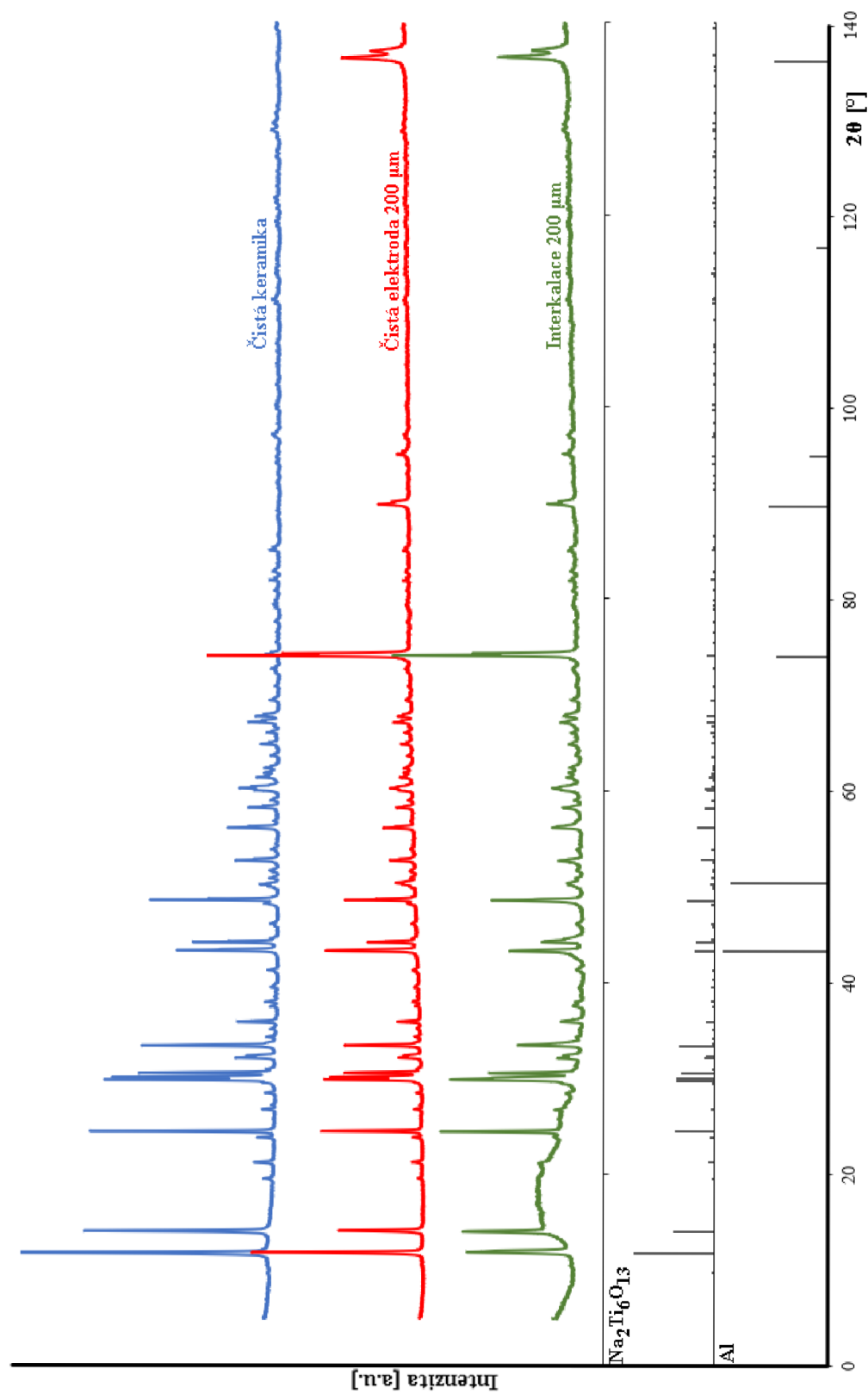
# A. PŘÍLOHA – DIFRAKTOGRAMY GRAFITŮ



## B. PŘÍLOHA – DIFRAKTOGRAMY GRAFITOVÝCH ELEKTROD



## C. PŘÍLOHA – DIFRAKTOGRAMY KERAMIKY A KERAM. ELEKTROD



# D. PŘÍLOHA – DIFRAKTOGRAMY ELEKTROD Li – S ČLÁNKU

