

# EX-SITU XRD CHARACTERIZATION OF ELECTRODES FOR ELECTROCHEMICAL POWER SOURCES

Ondřej Klvač

Master Degree Programme (1), FEEC BUT

E-mail: xklvac02@stud.feec.vutbr.cz

Supervised by: Ondřej Čech

E-mail: cechondrej@feec.vutbr.cz

**Abstract:** The article describes a theoretical method of a research of graphite electrodes in an electrochemical cell where the problem is with the preferred orientation and a thin layer. As a result, only a reflection (002) is visible. However, there is a possibility to determine crystallographic parameters from these peaks because of the effect of a destructive and constructive interference caused by intercalated lithium atoms. At the same time, the work shows that Kapton is not a suitable material for ex-situ cell production, as samples have been destroyed by air humidity. Finally, a circular ex-situ cell was made and tested with the pure sodium. This modification reduces a rate of degradation of the samples.

**Keywords:** XRD, ex-situ, graphite, intercalation, Kapton, coffee bag foil

## 1 ÚVOD

Díky vzrůstajícím nárokům na kapacitu elektrochemických článků probíhá řada výzkumů hledajících vhodné interkalační materiály. Zde je pozornost zaměřena na grafit, jenž je užíván řadu let, avšak strukturální změny při cyklování nejsou stále zcela popsány. Jejich analýza by mohla pomoci k posunutí dosavadních hranic interkalace.

Grafit je krystalická látka, proto lze ke studiu struktury užít rentgenovou difrakční spektroskopii (dále jen XRD). Standardně se naměřená data (difraktogram) vyhodnocují hledáním shody se záznamy v databázích. Zde však chceme zachytit postupné změny výchozího uspořádání, které ve výsledku mohou vést i k novým strukturám, jež v databázi nejsou. Je tedy nutné dojít k výsledkům přímo z difraktogramu na základě zde popsaných souvislostí s krystalografickými parametry. Zmíněná metoda uvažuje zkrácení vlivem tenké vrstvy a preferované orientace grafitu.

Interkalované elektrody musí být při měření dokonale chráněny před atmosférou. Pro tento účel je popsána též výroba kruhové ex-situ cely respektující požadavek na nízký útlum a zamezení dalšímu zkrácení výsledků.

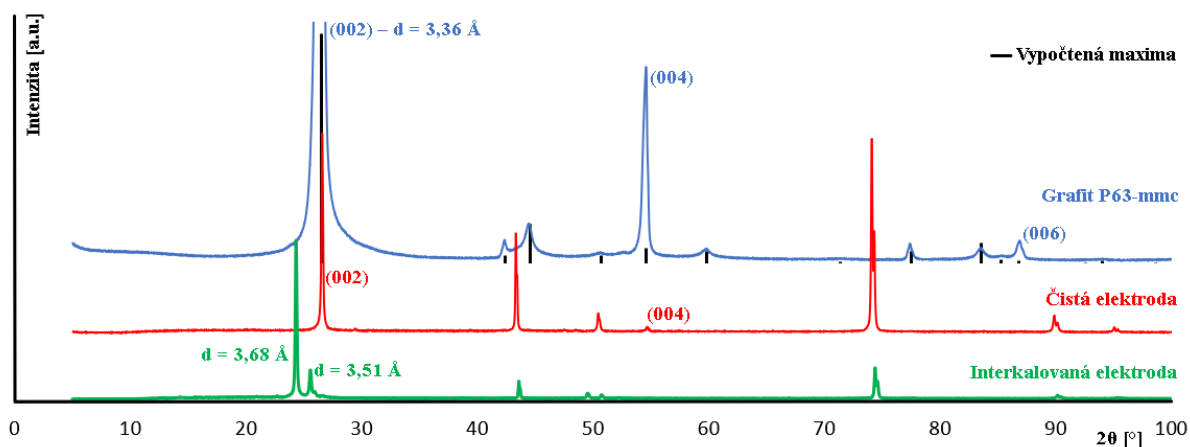
## METODA

Difrakční obrazec vzniká díky interferenci na atomových rovinách značených Millerovými indexy. Užitá vlnová délka je známa (1,54056 Å), proto se maxima objeví pod úhly plynoucí z geometrie a při jejich určování lze užít Braggovu rovnici. Pro poměrnou intenzitu těchto maxim je uvažován vztah

$$I_{hkl} = m \cdot P \cdot L \cdot \left[ \sum_n f_n \cdot e^{2\pi i(hx+ky+lz)} \right]^2, \quad (1)$$

kde  $m$  je příspěvek krystalograficky ekvivalentních rovin ( $hkl$ ),  $P$  polarizace záření,  $L$  Lorentzův faktor zahrnující příspěvek rovin mírně pootočených a  $f_n$  atomový rozptylový faktor,  $n$ -tého atomu s frakčními souřadnicemi  $x, y, z$ , který je přímo úměrný elektronové hustotě [1, 2].

Platnost teorie byla ověřena porovnáním výpočtu s výsledky měření vzorku grafitu s dominantní fází P63-mmC (Bernallova struktura). Z obr. 1 je patrná shodnost pozice maxim i jejich intenzit s výjimkou reflexe rovin (002) všech řádů. Ty jsou tvořeny typickými šestiúhelníky z atomů uhlíku s kovalentní vazbou, která je silnější, než Van der Waalsova síla držící vzájemně jednotlivé vrstvy. To vede k tvorbě šupin a preferované orientaci.



**Obrázek 1:** Difraktogramy grafitu, grafitové čisté a interkalované elektrody

## 2 EXPERIMENT

Z grafitu byla vytvořena pasta (2 g grafit, 0,25 g PVDF, 0,25 g amorfni uhlík super P, 6 ml rozpouštědlo NMP), která byla nanášena v 200  $\mu\text{m}$  vrstvě na měděnou fólii tloušťky 0,18  $\mu\text{m}$ . Po vysušení byly vysekány kruhy o průměru 18 mm a zatíženy hmotností 4 t. Takto připravené elektrody byly interkalovány lithiem v cele ECC-Std od společnosti ELL-CELL<sup>®</sup>. Kvůli jejich citlivosti k atmosférickým podmínkám došlo k vyjmutí v gloveboxu a uzavření do ex-situ cely. Ta je tvořena skleněným holderem, jež je překryt kaptonovou fólií, přilepenou průhlednou lepicí páskou.

Při měření čistých elektrod byla zjištěna změna difraktogramu (viz. obr. 1). Výrazně stoupla preferovaná orientace a uplatňuje se také vliv tenké vrstvy, kde je při vyšších úhlech ozařován menší objem aktivního materiálu. Rozeznatelný je pouze první řád reflexe roviny (002) a náznak řádu druhého (004). Ostatní nepopsaná maxima náleží měděnému podkladu. Možnost narušení struktury během procesu výroby byla vyloučena, neboť po oškrábání a následném měření zaschlé pasty se vrací původní podoba difraktogramu.

Díky uvedeným skutečnostem není možno pozorovat nově vznikající roviny při interkalaci. Jediné, co lze sledovat jsou změny roviny (002). Z obr. 1 je patrné, že se její reflexe posunula k nižším úhlům a došlo navíc k rozdělení maxima. Z Braggovy rovnice lze vyvodit rozšíření grafenových vrstev vlivem zabudování lithných iontů a vzniku nových struktur  $\text{Li}_x\text{C}_6$ . Existují důkazy, že jedna konkrétní struktura může nabývat různých rozměrů [3]. Množství dat z tohoto difraktogramu je však nedostatečné pro spolehlivou analýzu, např. pomocí Rietveldovy metody.

Řešením je užití vzorce (1), ze kterého vyplývá, že nově vznikající roviny lithných iontů ovlivňují intenzitu reflexí (002). V případě prvního řádu díky nim dochází k částečné destruktivní interferenci a poklesu. U druhého řádu (004) je interference naopak konstruktivní. Původní intenzita čisté elektrody je známa, proto je možné tímto způsobem dojít ke konkrétnímu počtu lithných atomů a stanovení jednotlivých fází zastoupených pouze jednou rovinou.

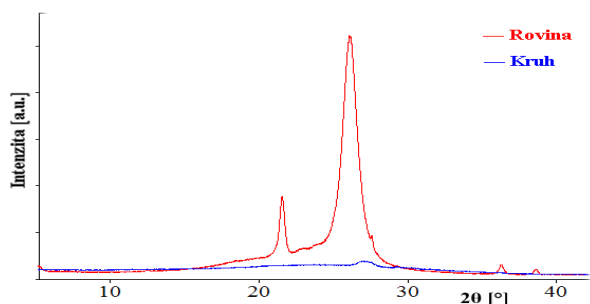
Z měření je však patrné, že reflexe (004) není přítomna, ačkoli by měla předpokladů zesílit. Po opětovném měření se již elektroda jevila jako vybitá. Proběhlo více experimentů se stejným výsledkem, měření čistého lithia nakonec dokázalo netěsnost cely, jelikož po krátkém čase došlo k jeho znehodnocení. Reflexe (004) není viditelná, jelikož je elektroda znehodnocena dříve, než dojde k jejímu měření.

### 3 ŘEŠENÍ

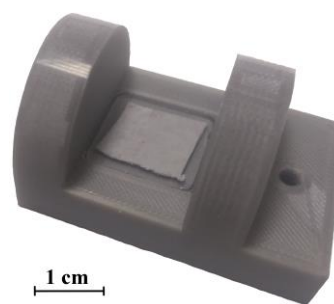
Poškození interkalované elektrody může způsobit například dusík. Ex-situ cela byla několikrát modifikována různými druhy lepicích pásek či metodami lepení kaptonové fólie, nicméně bez výsledku. Při užití hliníkové pásky je Kapton jedinou možností kudy mohou vnější plyny projít dovnitř. Bylo proto rozhodnuto nahradit jej „coffee bag“ fólií (dále jen CBF), jež obsahuje tenkou, nepropustnou vrstvu hliníku na polymerním podkladu.

Problémem CBF je velký útlum rentgenového záření a zkreslení difraktogramu, především v oblasti sledovaného maxima (002), což je vzhledem k zamýšleným účelům nepřijatelné. Tyto jevy jsou přímo úměrné tloušťce penetrovaného materiálu, jež je největší při nízkých úhlech  $2\theta$ . Nejlepším řešením je tedy umístit fólii do kruhového profilu, neboť je zajištěna kolmost vůči svazku při všech úhlech, navíc je daleko od fokusační kružnice difraktografu a má tak minimální příspěvek způsobující zkreslení.

Za tímto účelem byl navržen nový holder a zhotoven na 3D tiskárně z materiálu ABS, jež má malou navlhavost. Na obr. 3 se nachází fotografie výrobku, dva půlkruhy slouží pro přilepení fólie hliníkovou páskou. Místo pro vzorek je hluboké 1,5 mm a je do něj vloženo sklo tloušťky 1 mm, aby byla zajištěna ochrana před případnými agresivními činidly. Obr. 2 obsahuje XRD pozadí tvořené CBF, a potvrzuje, že kruhové umístění vede k velmi dobrým výsledkům oproti vodorovnému.



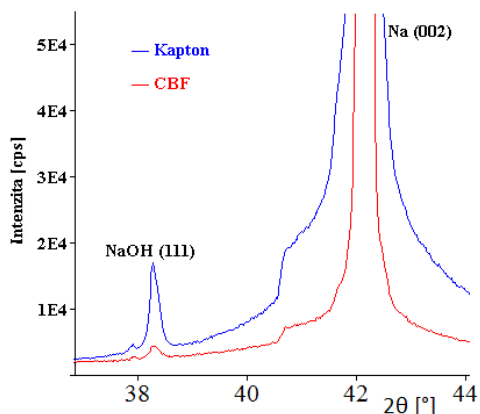
**Obrázek 2:** Pozadí rovinné a kruhové „coffee bag“ fólie



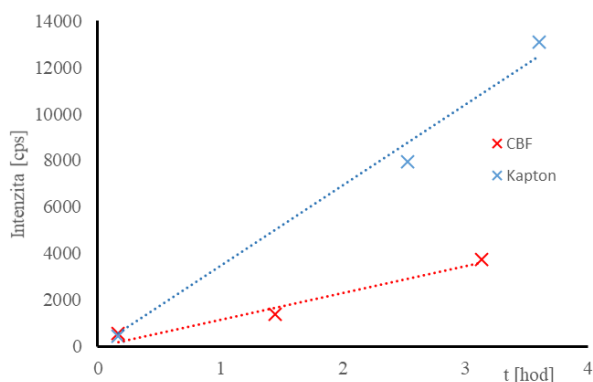
**Obrázek 3:** Tištěný kruhový ABS holder

Těsnost cely byla ověřena na čistém sodíku, protože je velmi reaktivní, a tedy schopný tvořit sloučeniny s vnikajícími látkami. Před testem byl holder vysoušen po dobu 15 hodin ve vakuové komoře a 42 hodin v gloveboxu s argonovou atmosférou, kde byla poté cela sestavena.

Po vyjmutí následovala měření s časovým rozestupem přibližně 1,5 hodiny. Žádné sloučeniny dusíku nebyly pozorovány, nicméně u třetího difraktogramu byl přítomen náznak vzniku NaOH. Pro porovnání proběhlo též měření na skleněném holderu s kaptonem a byla pozorována nejvýznamnější reflexe (111) této sloučeniny. Obr. 4 dokazuje, že u kaptonové pásky je přítomnost NaOH větší než v případě CBF. Na obr. 5 je pak růst tohoto maxima v čase s odečteným pozadím a uvážením faktu, že CBF svým útlumem částečně snižuje intenzitu peaku (111). Jeho hodnoty byly tedy vynásobeny dvakrát, protože z dalších experimentů vyplynul útlum CBF maximálně 50 %. I s uvážením tohoto jevu je patrné, že růst NaOH vrstvy je v případě tištěné cely pomalejší.



**Obrázek 4:** NaOH (111) po třech hodinách



**Obrázek 5:** Růst intenzity NaOH (111) v čase

## 4 ZÁVĚR

Byl popsán vzorec respektující důležité parametry ovlivňující výsledky rentgenové difrakční spektroskopie. Jeho přesnost je dostačující pro účely popisu souvislostí mezi difraktogramem a strukturou látky, což bylo ověřeno na vzorku čistého grafitu s dominantní strukturou P63-mm. Ze vzorce plyne postup, pomocí kterého lze odvodit stupeň interkalace jednotlivých  $\text{Li}_x\text{C}_6$  fází zhotovených grafitových elektrod, kde je vlivem silně preferované orientace pozorovatelná pouze rovina (002). Díky netěsnosti užití ex-situ cely však není možno dojít ke správnému výsledku, neboť je elektroda znehodnocena dříve, než je dokončeno měření.

Znehodnocení patrně vzniklo nedokonalou schopností kaptonové fólie izolovat vzorek od atmosférických vlivů. Bylo dokázáno, že užití vhodnější „coffee bag“ fólie vyžaduje kruhové umístění vedoucí ke snížení útlumu a minimalizaci zkreslení. Pro tento účel byl na 3D tiskárně zhotoven nový holder, na který je fólie přilepena hliníkovou páskou.

Test nové ex-situ cely byl proveden se vzorkem čistého sodíku, na němž je pozorovatelný vznik NaOH, avšak růst této vrstvy je v porovnání s dříve užitou celou nižší. Užití pro měření elektrod tedy povede ke zdařilejším výsledkům, stále jsou však časově závislé. Příčinou je zřejmě pórovitost užitého ABS, obsah zbytkové vlhkosti, možný je i obsah vody v adhezivní složce hliníkové pásky. Do budoucna je tedy v plánu náhrada tištěného holderu za kovový výrobek, kde bude fólie upevněna mechanicky pomocí šroubů a vnějšího pryžového těsnění.

## REFERENCE

- [1] KATHLEEN, Lonsdale, ed., et al. *International Tables for X-Ray Crystallography: Physical and chemical tables*. Volume III. Birmingham: Kynoch press, 1968.
- [2] COCKCROFT, Jeremy Karl, Huub DRIESSEN, Martin ATTFIELD a Paul BARNES. *Diffraction Theory II: From Structure Factors to Diffraction Intensities*. Advanced Certificate in Powder Diffraction on the Web [online]. London: Birkbeck College, University of London, 1997, 1997 [cit. 2018-03-14]. Dostupné z: <http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/diff2/dindex2.htm>
- [3] 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. 2019-03-14]. DOI: 10.1016/j.carbon.2017.02.002. ISSN 0008-6223.