

# XRD CHARACTERIZATION OF GRAPHITE FOR ELECTROCHEMICAL POWER SOURCES

Ondřej Klvač

Bachelor Programme (3), FEEC BUT

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

Supervised by: Ondřej Čech

E-mail: cechondrej@feec.vutbr.cz

**Abstract:** The article describes possibilities for research method of graphene atomic structure as electrochemical power source electrode. At first there is a computation of diffractogram maximums and intensities. Next part compares real measurements and conclusions of previous theoretical part. At this point comes determination of lattice parameters. As last part there is an interaction of graphite by lithium ions and discussion of important results.

**Keywords:** XRD, diffraction, X-ray, graphite, intercalation, Li-ion, primitive cell

## 1 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 procesy v atomové struktuře materiálu, jež zajišťuje ono „nabití“. Až poté lze diskutovat jejich efektivitu a zkoumat možnosti vhodnějších modifikací. Řadu let je využíván grafit, avšak atomární děje nejsou ve všech případech zcela popsány. Grafit svou strukturou odpovídá hexagonální Bravaisově mřížce, tu lze dle prvků symetrie popisujících tvar monokrystalu rozdělit do 27 prostorových grup. Elementární buňka se opakuje celým objemem. V širším měřítku pak atomy tvoří roviny, na nichž při určitých úhlech  $\theta$  dochází k difrakci záření o vhodné vlnové délce  $\lambda$  dle Braggovy rovnice.

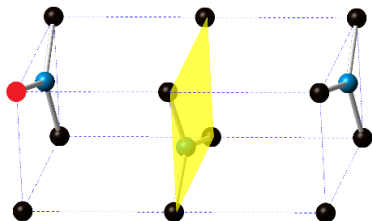
Měření probíhá postupnou změnou úhlu svazku záření vůči vzorku a sledování intenzity reflexí jakožto výsledek Thomsonova rozptylu = rentgenová difrakční spektroskopie. Řada vědeckých prací provede měření v různých fázích nabití a poté na základě porovnávání s výsledky v databázích diskutuje, co se s materiálem děje. V této práci je nejdříve s uvážením důležitých fyzikálních jevů vypočten ideální difraktogram, jež je porovnán s výsledky reálného měření a rozebrány odlišnosti. Tímto postupem lze odhalit mnoho vlivných faktorů a dosáhnout tak přesných výsledků.

## 2 VÝPOČTY

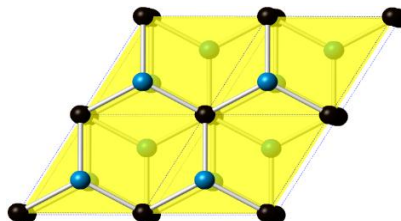
Pro výpočet difraktogramu je nutná kompletní znalost parametrů elementární buňky. Pozornost byla zaměřena na grafitovou fázi spadající do prostorové grupy č. 194 (či P63-mmC dle prvků symetrie), známou jako Bernallova struktura, jejíž elementární buňka se nachází na obr. 1a (COD ID 1200017). Červený atom značí počátek souřadné soustavy, délky stran  $a = b = 2,47 \text{ \AA}$ ;  $c = 6,79 \text{ \AA}$ . Žlutá oblast značí atomovou rovinu, popsanou Millerovými indexy (002). Tyto, v objemu opakující se, roviny vytváří v difraktogramu maxima, jejichž polohu lze vypočítat dosazením vzájemné vzdálenosti, zjistitelné ze symetrie buňky, do Braggovy rovnice. Naše vlnová délka  $\lambda = \text{Cu-K}\alpha 1 = 1,54056 \text{ \AA}$ . Intenzita reflexe roviny (hkl) je pak dána vztahem

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

Náš vzorek je ve formě prášku náhodně orientovaných krystalů. Reflexe nastává, jelikož je jich vždy dostatečný počet orientovaných vhodným směrem a také nepatrně pootočených. Tyto příspěvky popisuje Lorentzův faktor  $L$ . Násobnost  $m$  pak značí příspěvek tzv. krystalograficky ekvivalentních rovin.  $c$  vyjadřuje počáteční intenzitu svazku, jež je v závislosti na úhlu polarizován dle  $P$  a reflektován dle atomového rozptylového faktoru  $f_n$  (hodnoty z tabulek [1]).  $x, y, z$  jsou frakčními souřadnicemi atomů jedné elementární buňky [2].



**Obrázek 1a:** Elementární buňka P63-mmc



**Obrázek 1b:** P63-mmc z pohledu osy  $z$

Barevné značení je voleno pro snadnější orientaci, všechny atomy náleží uhlíku C. Obr. 1b ukazuje skladbu buňky prostorem a vytvoření typických šestiúhelníků s kovalentní vazbou, jež jsou u této symetrie ob jednu posunuty. Vzájemně jsou vrstvy udržovány slabší Van der Waalsovou silou. Z makroskopického hlediska pak dochází ke tvorbě šupin dělených podél, v grafu žlutě vyznačené roviny (002), což ovlivní experiment.

### 3 EXPERIMENT

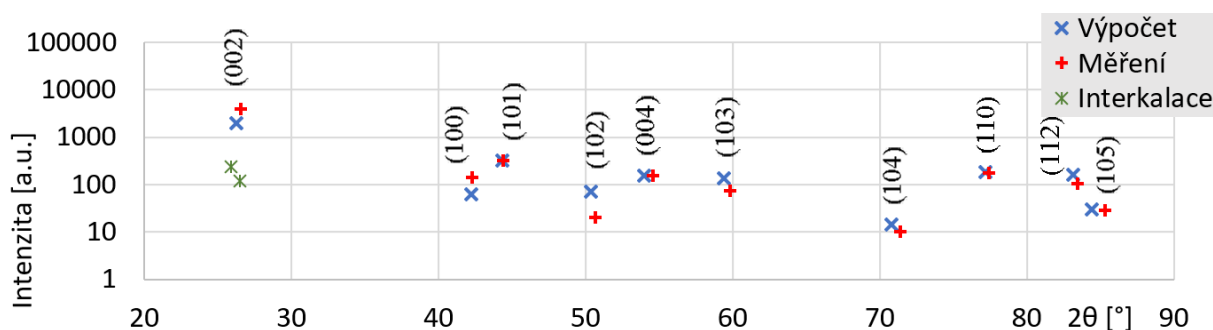
Pro měření byl užít přístroj Rigaku MiniFlex 600, při napětí 40 kV a proudu 15 mA. Z naměřených dat byla vybrána významná maxima. Z důvodu neznalosti konstanty  $c$  ze vzorce (1) se nepředpokládá shodnost s výpočty v absolutních hodnotách, ale v relativních. Proto byla z maxima roviny (101) určena konstanta úměry (0,0348), kterou byly ostatní hodnoty vynásobeny. Detailní výsledky určuje tab. 1 níže.

| Rovina |     |     | Výpočet       |               | Měření        |               |
|--------|-----|-----|---------------|---------------|---------------|---------------|
| $h$    | $k$ | $l$ | $2\theta$ [°] | $I_{hkl}$ [-] | $2\theta$ [°] | $I_{hkl}$ [-] |
| 0      | 0   | 2   | 26,2          | 1964,6        | 26,5          | 49801,4       |
| 1      | 0   | 0   | 42,2          | 62,9          | 42,3          | 144,8         |
| 1      | 0   | 1   | 44,4          | 320,8         | 44,4          | 320,8         |
| 1      | 0   | 2   | 50,4          | 72,5          | 50,7          | 20,0          |
| 0      | 0   | 4   | 54,0          | 155,9         | 54,6          | 1970,5        |
| 1      | 0   | 3   | 59,4          | 134,1         | 59,8          | 75,3          |
| 1      | 0   | 4   | 70,8          | 14,6          | 71,4          | 10,4          |
| 1      | 1   | 0   | 77,2          | 187,6         | 77,4          | 174,5         |
| 1      | 1   | 2   | 83,2          | 164,4         | 83,5          | 105,6         |
| 1      | 0   | 5   | 84,4          | 30,2          | 85,3          | 28,7          |

**Tabulka 1:** Srovnání naměřených a vypočtených hodnot

Výše zmiňovaná tvorba šupin vede k tzv. preferované orientaci roviny (002). Proto se i druhý řád reflexe (004) v tabulce významně rozchází s výpočtem. Konstanta úměry byla z důvodu přehlednosti grafického znázornění na obr. 2 volena pro tuto rovinu zvlášť (0,00276, vypočtena dle (004)), včetně hodnot při interkalaci. Tento jev ovlivňuje i další roviny, více či méně, v závislosti na orientaci. Přesnost je však vzhledem k zanedbání dalších vlivů, přesahující rámec této práce, dostačující pro dané účely.

Při porovnání lze u měřených dat vyzorovat nepatrně větší úhel, při němž nastává maximum. Důvodem jsou menší reálné rozměry buňky, dle Braggovy rovnice vychází  $a = b = 2,46 \text{ \AA}$ ;  $c = 6,71 \text{ \AA}$ . Plyne z toho fakt, že není třeba znalosti přesných rozměrů elementární buňky k určení popisovaných výsledků, důležitá je znalost prvků symetrie.



**Obrázek 2:** Srovnání vypočtených a měřených maxim difraktogramu

V rámci experimentů byl tento grafit nabíjen (interkalován) ionty lithia a následně měřen. Nejvýznamnějším pozorovaným efektem bylo snížení reflexe roviny (002) na hodnotu 1484,0 a.u. a současně vznik nového maxima při úhlu  $2\theta = 25,9^\circ$ , s intenzitou 3080,6 a.u. Na základě zde uvedených poznatků lze obecně konstatovat, že dochází k oddálení rovin, tedy vzniku krystalů jiných rozměrů a symetrie. Postupně se během nabíjení očekává růst nově vznikajícího maxima a pokles současného. Předpokladem je, že růst bude oproti poklesu pomalejší. Ionty lithia totiž tvoří vlastní rovinu uprostřed rovin (002) a tím dochází k částečné destruktivní interferenci.

Ve vyšší fázi interkalace by však mělo začít klesat i nové maximum. Tento krok se již neděje ani v případě jiných provedených experimentů. Interkalaci takových rozměrů se totiž zatím nepodařilo uskutečnit a je předmětem mnoha výzkumů.

#### 4 ZÁVĚR

S uvážením fyzikálních jevů ovlivňujících výsledky standardní rentgenové difrakční spektroskopie byla vypočítána poloha a intenzita difrakčních maxim pro elementární buňku grafitu P63-mm. Poté byl změřen reálný práškový vzorek.

Při porovnání bylo dokázáno zkreslení výsledku měření preferovanou orientací krystalů. V případě relativního porovnání maxim a uvážení tohoto jevu můžeme konstatovat, že přesnost je plně dostatečná pro zamýšlené účely. Poloha je v případě měření vždy posunuta směrem k vyšším úhlům, z čehož byly dopočítány reálné parametry elementární buňky  $a = b = 2,46 \text{ \AA}$ ;  $c = 6,71 \text{ \AA}$ . Lze vyvodit, že popsany postup lze aplikovat na jakoukoli krystalickou látku se znalostí prvků symetrie i přes neznalost přesných rozměrů.

V závěru byl interkalován grafit ionty lithia. Bylo zjištěno oddalování rovin (002) a tím vznik nových krystalografických fází a rozměrů. S užitím zde popsané teorie bylo odvozeno chování difraktogramu v průběhu dalšího nabíjení s uvážením jevu destruktivní interference vlivem nově vznikajících rovin lithných iontů.

Do budoucna bude uskutečněno měření dalších grafitových struktur. Výsledkem by mohla být detailnější specifikace strukturních změn a následný popis požadavků na posunutí dosavadních hranic interkalace.

#### 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>