



Imię i nazwisko autora rozprawy: mgr inż. Beata Wicikowska

Dyscyplina naukowa: Technologia chemiczna

ROZPRAWA DOKTORSKA

Tytuł rozprawy w języku polskim: Otrzymywanie i właściwości materiałów anodowych zawierających nanokompozyty krzemionkowo-węglowe do ogniw litowo – jonowych.

Tytuł rozprawy w języku angielskim: Synthesis and properties of anode materials based on nanosilica/carbon composites for lithium-ion batteries

Promotor	Promotor pomocniczy
<i>podpis</i>	<i>Podpis</i>
Prof. dr hab. Anna Lisowska - Oleksiak	Dr inż. Andrzej Nowak

*Promotor mojej pracy -
Prof. dr hab. Annie Lisowskiej – Oleksiak
składam serdeczne podziękowania za wprowadzenie mnie
w ciekawą tematykę badawczą.
Dziękuję za merytoryczne wskazówki, opiekę,
mobilizację i wiarę w sukces.*

*Dziękuję mojemu promotorowi pomocniczemu
dr inż. Andrzejowi Nowakowi za nieocenioną pomoc, wsparcie,
cenne uwagi oraz serdeczność.*

*Pragnę podziękować wszystkim pracownikom oraz doktorantom
Katedry ChiTMF PG, a w szczególności moim najbliższym współpracownikom:
dr inż. Konradowi Trzcieskiemu oraz
mgr inż. Mariuszkowi Szkoda za stworzenie milej, niezapomnianej atmosfery
sprzyjającej nie tylko naukowym refleksjom.*

Wyrazy wdzięczności składam:

Mgr Krystynie Szaniawskiej

za syntezę oraz udostępnienie aerożelu krzemionkowego

Panu Profesorowi Czesławowi Kapuście,

dr Grzegorzowi Trykowskiemu,

prof. Marii Gaździe,

dr inż. Jakubowi Karczewskiemu,

Pracownikom Katedry FTiMS PG oraz

Pracownikom IMP PAN

Za wykonanie pomiarów oraz pomoc w interpretacji wyników, które wzbogaciły niniejszą pracę oraz poszerzyły moją widzę o różnorodnych technikach badawczych

Moim Rodzicom *za trud włożony w moje wychowanie i wykształcenie.*

Za wiarę we mnie, cierpliwość, wyrozumiałość, pomoc i wsparcie.

Babci, mojej Siostrze Agacie oraz moim przyjaciółom, *dziękuję za życzliwość, uśmiech oraz dar przenoszenia mnie w świat inny niż świat pracy i nauki.*



Streszczenie:

Wzrost zapotrzebowania na urządzenia elektrochemiczne do magazynowania i konwersji energii elektrycznej prowadzi do postępu w badaniach nad materiałami elektrodowymi i elektrolitami. W zakresie badań nad nowymi materiałami elektrodowymi do baterii litowo - jonowych (LIB) najbardziej obiecującym wydaje się być krzem. Jednakże krzem podlega drastycznym zmianom objętości w procesie wprowadzania i wyprowadzania jonów litu. Alternatywnym sposobem wytwarzania tego typu materiałów może być wykorzystanie nanokompozytów umożliwiających wyrównanie tak znacznych zmian objętości. W niniejszej pracy przedstawiono ditlenek krzemu (SiO_2) jako potencjalny materiał elektrodowy, który w procesie faradajowskim wprowadzenia litu do struktury generuje krzem i krzemiany. Aktywność wytworzonego krzemu i krzemianów powoduje zwiększenie pojemności ładunku nanostruktury w porównaniu z komercyjnymi anodami węglowymi. O aktywności elektrodowej izolatora SiO_2 decyduje jego „rozproszenie” w przewodzącym materiale kolektora elektronowego, jakim jest materiał węglowy.

W pracy wykorzystano nanostrukturalną krzemionkę dwojakiego pochodzenia:

A) Pierwszy rodzaj to aerożel krzemionkowy uzyskana na drodze syntezy chemicznej.

B) Drugi rodzaj to krzemionka pochodzenia biologicznego w postaci okrzemków (*diatomit*)

W obu przypadkach dla uzyskania aktywności faradajowskiej nanostrukturalnego ditlenku krzemu należało uzyskać odpowiedni skład kompozytu $\text{SiO}_2\text{-C}$.

W pracy przedstawiono wyniki badań dotyczące sposobu wytwarzania materiałów kompozytowych zawierających a) aerożel krzemionkowy, b) krzemionkę pochodzenia biologicznego i materiał węglowy oraz odpowiednie spoiwo. Dodatkowo przeprowadzono testy kompozytu zawierającego aerożel krzemionkowy w połączeniu z nanostrukturami miedzi. Wszystkie materiały nakładano w postaci cienkich warstw metodą listwy zbierającej lub wylewano na podłoże z folii miedzianej.

Otrzymane materiały scharakteryzowano technikami spektroskopowym i elektrochemicznymi. Badania spektroskopowe (FTIR, spektroskopia Ramana, XPS, XRD, EDS.) i metody mikroskopowe (SEM, STM) pozwoliły na wgląd w strukturę materiałów oraz określenie morfologii. Skład chemiczny materiałów został oznaczony przy wykorzystaniu mikroanalizy rentgenowskiej, do zbadania porowatości materiału posłużyła metoda adsorpcji BET. Badania termiczne zostały przeprowadzone z użyciem termogravimetrii (TG) sprzężonej ze kwadrupolowym spektrometrem masowym (QMS). Badania elektrochemiczne (chronopotencjometria, chronoamperometria, chronowoltamperometria, elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna), pozwoliły na określenie właściwości elektrycznych materiałów elektrodowych, ich pojemności elektrycznej oraz charakterystyki transportu ładunku. Przeprowadzono cykliczne pomiary ładowania i rozładowania elektrod.

Abstract:

An increasing demand for electrochemical energy storage and conversion devices stimulates progress in research conducted on electrode and electrolyte materials. In the field of electrode materials, silicon is one of the most promising anode materials for lithium-ion batteries (LIB). However, silicon undergoes drastic volume variation during insertion and extraction of lithium ions. Therefore, the nanocomposites are proposed as an alternative, enabling compensation of these drastic volume changes.

The alternative method of obtaining this type of material can be the usage of nanocomposites, to enable compensation of these drastic volume changes. In this dissertation, the nanostructured SiO₂ is presented as a potential anode material for lithium-ion batteries. In the Faraday's process of lithium insertion into structure, SiO₂ generates silicon and silicates. Furthermore, the activity of obtained silicon and silicates results in an increase in the capacity of nanostructured charge, when compared to commercial carbon anodes.

The factor which determines the SiO₂ insulator's electrode activity is its dispersion in the conducting material of electron collector; The carbonate material.

During this research, the two following types of nanostructured silica were used:

A) The first type was: the silica aerogel structure obtained as a result of chemical synthesis.

B) The second type of SiO₂ nanostructure was of a biological origin, in which diatoms were used.

In both cases, it was necessary to obtain the proper configuration of SiO₂-C composite for further Faraday activity of nanostructured SiO₂.

This dissertation presents the results of research on the method of composite materials production, containing: a) silica aerogel, b) silicate of biological origin and carbonate material with adequate binding agent.

In addition, the tests on silica aerogel composite combined with Cu nanostructure were conducted. All materials were applied in the form of thin layers with recovery blade method or spilt on a copper foil substrate.

The obtained materials were characterized using electrochemical and spectroscopy methods.

The spectroscopy methods (IR, Raman, XPS, XRD, EDS etc.) and microscopy methods (SEM, STM), allowed to determine the structure and morphology of the sample. The chemical composition was determined by dispersive X-Ray detector attached to the SEM (EDS). Specific surface area of obtained materials was measured by the single-point BET method using nitrogen absorption method. TG method with QMS analyzer were used to determinate thermal properties. Composite electrodes were tested using electrochemical impedance spectroscopy and polarization techniques: chronopotentiometry, chronoamperometry and cyclic voltammetry. Mentioned methods were used to determine electrical properties of obtained electrode materials, their electric capacity and characterization of the ion transport. Polycyclic measurements of charging and discharging of electrodes were conducted.

Spis treści

1	Cel i zakres pracy	9
2	Część Literaturowa.....	11
2.1	Materiały anodowe ogniwo litowo – jonowych	11
2.1.1	<i>Materiały węglowe i nanomateriały węglowe</i>	12
2.1.2	<i>Materiały tlenkowe</i>	17
2.1.3	<i>Materiały stopowe</i>	21
2.1.4	<i>Materiały SiO₂, SiO_x</i>	25
2.2	Metody badawcze	27
2.3	Aparatura pomiarowa	29
2.4	Wykorzystane odczynniki	32
3	Część eksperymentalna	33
3.1	Otrzymywanie materiału elektrodowego z biomasy	33
3.1.1	<i>Otrzymywanie materiału elektrodowego z czerwonych alg (RAD/CB/pVDF)</i>	33
3.1.2	<i>Charakterystyka materiału po pirolizie w atmosferze argonu</i>	37
3.1.3	<i>Materiał po pirolizie czerwonych alg z okrzemkami w atmosferze dwutlenku węgla</i>	53
3.1.4	<i>Otrzymywanie i charakterystyka materiału ziemi okrzemkowej pochodzenia słodkowodnego. ..</i>	68
3.2	Otrzymywanie materiału z aerożelem krzemionkowym	77
3.2.1	<i>Charakterystyka materiału z aerożelem krzemionkowym</i>	79
3.2.2	<i>Otrzymywanie aerożelu krzemionkowego z alternatywnym prekursorem węglowym (kwas jabłkowy C₂H₃OH(COOH)₂).....</i>	98
3.2.3	<i>Otrzymywanie aerożelu krzemionkowego z alternatywnym spoiwem - karboksymetylocelulozą sodu (CMC-Na).....</i>	99
3.3	Otrzymywanie i charakterystyka kompozytu składającego się z aerożelu krzemionkowego oraz otrzymanej na drodze cementacji porowatej miedzi jako spoiwa (SiO ₂ @Cu/Cu _x O _y).	100
4	Podsumowanie i wnioski	104
5	Literatura:	109
6	Dorobek naukowy	123

WYKAZ WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ I SKRÓTÓW

AFM – Atomic force microscopy – mikroskopia sił atomowych

CMC-Na – karboksymetyloceluloza sodu

CPE – Constant Phase Element - element stałofazowy impedancji

CV – Cyclic Voltammetry – woltamperometria cykliczna

DMC – węglan dimetylu

EC – węglan etylenu

EDS - Energy-dispersive X-ray spectroscopy – spektroskopia rentgenowska z dyspersją energii

EIS - Electrochemical Impedance Spectroscopy - elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna

FTIR-ATR – Fourier Transform Infrared – Attenuated Total Reflection. Fourierowska spektroskopia osłabianego całkowitego odbicia w podczerwieni

HOPG – wysoce uporządkowany grafit pirolityczny

NMP – N-metylopirolidon

pVDF - polyvinylidene fluoride - Poli(fluorek winylidenu)

QMS - quadrupole mass analyzer – kwadropolowa spektroskopia mas

SEI – Surface electrolyte interphase – warstwa elektrolitu na granicy faz

SEM – Scanning electron microscopy – skaningowa mikroskopia elektronowa

TG – Thermogravimetry – termograwimetria

XPS - X-ray photoelectron spectroscopy - Rentgenowska spektrometria fotoelektronów

W przypadku, gdy symbol nie został umieszczony w powyższym spisie, jego znaczenie zostało podane w treści niniejszej pracy.

1 Cel i zakres pracy

Praca dotyczy otrzymywania i określenia właściwości materiałów wytworzonych z nanokompozytów krzemionkowo-węglowych, przeznaczonych do ogniw litowo - jonowych w charakterze anody. Badania obejmują opracowanie metod otrzymywania materiałów kompozytowych, zawierających dwa główne składniki: wysoce porowatą krzemionkę oraz materiał węglowy. Określono też właściwości elektrodowe użytych kompozytów w kontakcie z elektrolitem niewodnym zawierającym sole litu.

Celem pracy było opracowanie metody wytwarzania nowego materiału elektrodowego o wysokiej pojemności ładunku. Zaproponowane układy należą do grupy znanej w literaturze, jako struktury porowate SiO_x z nanocząstkami Si w matrycy SiO_2 z dodatkiem węgla (Si-nano particles@ SiO_2/C) [1]. Tego typu kompozyty powinny charakteryzować się wysoką pojemnością ładunku wynikającą z aktywności elektrodowej krzemionki i nanocząstek krzemu [2–13].

W niniejszej pracy wykorzystano nanostruktury SiO_2 pochodzenia biologicznego i syntetyczny aerożel krzemionkowy. Przedstawione zostały metody otrzymywania oraz właściwości elektrodowe następujących materiałów:

- kompozytu składającego się z krzemionki uzyskanej z jednoczesnej pirolizy dwóch rodzajów alg (rurecznicy i okrzemek), węgla oraz nieprzewodzącego spoiwa,
- kompozytu składającego się z krzemionki z ziemi okrzemkowej, węgla oraz nieprzewodzącego spoiwa,
- kompozytu składającego się z aerożelu krzemionkowego, węgla jako czynnika przewodzącego oraz nieprzewodzącego spoiwa,
- kompozytu składającego się z aerożelu krzemionkowego oraz otrzymanej na drodze cementacji porowatej miedzi, jako spoiwa.

Dla każdego z wyżej wymienionych układów przeprowadzono testy prowadzące do optymalizacji zawartości poszczególnych składników w kompozycie. Otrzymane materiały scharakteryzowano technikami elektrochemicznymi i spektroskopowymi. Badania polaryzacyjne posłużyły do określenia właściwości elektrochemicznych materiałów elektrodowych w kontakcie z elektrolitem aprotycznym, ich pojemności ładunku i stabilności w trakcie wielocyklicznych polaryzacji. Badania spektroskopowe i mikroskopowe pozwoliły na wgląd w strukturę materiałów oraz określenie ich morfologii.

Praca składa się z czterech rozdziałów. Rozpoczyna się krótkim przeglądem literaturowym dotyczącym wykorzystywanych w ogniwach litowo-jonowych materiałów anodowych. W rozdziale drugim przedstawiono stosowane w czasie badań techniki pomiarowe, stosowaną aparaturę i użyte odczynniki. Rozdział trzeci poświęcony jest otrzymywaniu nowych materiałów elektrodowych, ich charakterystyce pod względem morfologii powierzchni oraz struktury. W tym rozdziale znajduje się również charakterystyka elektrochemiczna każdego z otrzymanych materiałów elektrodowych, która posłużyła do określenia pojemności właściwej ładunku materiałów, ich trwałości w trakcie cykli polaryzacyjnych oraz zachodzących procesów w materiale elektrodowym.

Wybór krzemionki podyktowany był powszechnością występowania oraz faktem, iż wprowadzenie SiO_2 do urządzeń typu Li-ION obniża ich zdolność do samozapłonu. Jednocześnie biologiczna nanokrzemionka jest dostępna w postaci ziemi okrzemkowej – taniego surowca rozpowszechnionego na całej kuli ziemskiej.

2 Część Literaturowa

Dynamiczny rozwój elektronicznych urządzeń mobilnych, pojazdów napędzanych energią elektryczną oraz wszczepialnych urządzeń medycznych przyczynia się do wzrostu zapotrzebowania na wysokowydajne źródła energii o długim czasie życia. Konieczność wykorzystania odnawialnych źródeł energii wymaga również efektywnych układów do jej magazynowania i konwersji. Stymuluje to badania nad materiałami elektrodowymi mogącymi mieć zastosowanie w akumulatorach litowo - jonowych i superkondensatorach.

Szczególnie dużo uwagi poświęca się badaniom materiałów anodowych o wysokiej pojemności ładunku, aby możliwe było zastąpienie powszechnie stosowanego grafitu, którego teoretyczna pojemność wynosi 372 mAh/g, np.: krzemem, którego pojemność może być o ponad rząd wielkości większa (4190 mAh/g.).

2.1 Materiały anodowe ogniw litowo – jonowych

Rozwój ogniw litowo – jonowych w ogromnej mierze zależy od odpowiedniej optymalizacji materiału anodowego. Wymagane cechy materiału anodowego pracującego w ogniwie to m.in. [14]:

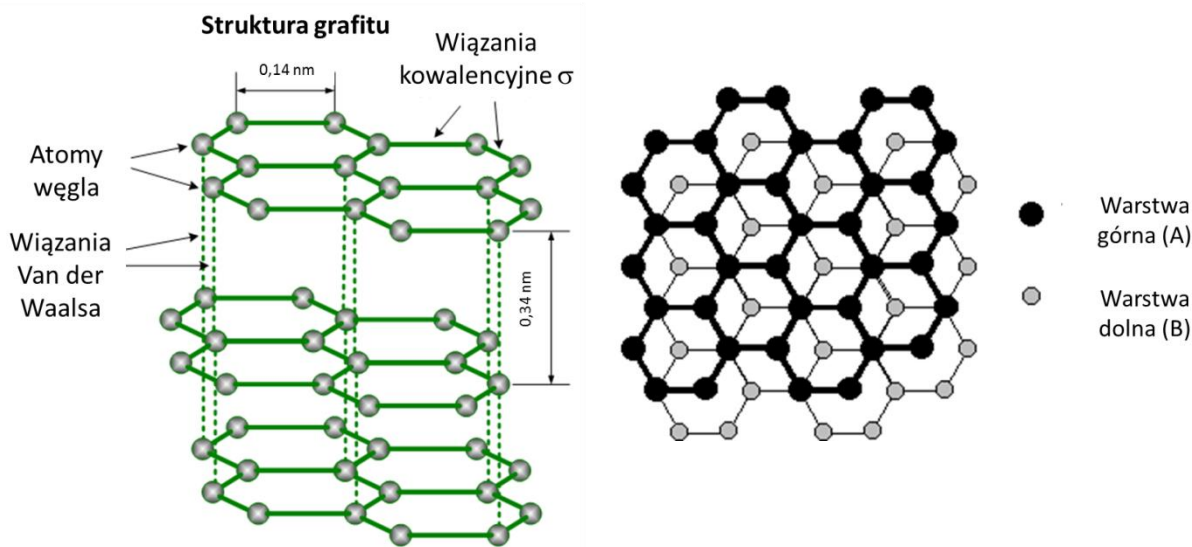
- wysoka gęstość energii,
- wysoka gęstość ładunku,
- kompatybilność z innymi elementami ogniwa,
- długi czas życia (liczony w liczbie cykli ładowania i rozładowania oraz w czasie magazynowania ang. „*shelf life*”),
- niska cena,
- wysoka gęstość prądu
- niska degradacja podczas kolejnych cykli, w tym mała utrata pojemności podczas pierwszego cyklu,
- zachowanie wysokiej pojemności wraz ze zmianami (głównie wzrostem) szybkości procesów ładowania/rozładowywania,
- bezpieczeństwo stosowania i przyjazność dla środowiska.

Spośród wszystkich znanych do tej pory materiałów wykorzystywanych w charakterze anody w ogniwach najbardziej obiecującym (ze względu na właściwości elektrochemiczne) mógłby wydawać się metaliczny lit. Najlżejszy z metali ma nie tylko najniższy potencjał standardowy ($E^0 = -3,0 \text{ V}$), posiada również obiecującą, wysoką teoretyczną pojemność ładunku $Q_{\text{teor.}}$ wynoszącą 3860 mAh/g [15]. Lit jest także bardzo dobrym przewodnikiem elektronowym, zatem nie zachodzi konieczność stosowania dodatków zwiększających przewodnictwo. Jednakże w przypadku odwracalnych ogniw litowych, zjawisko elektroosadzania litu na powierzchni anody może przebiegać z udziałem tworzenia dendrytów w reakcji $\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}^0$, które powodują utratę kontaktu elektrycznego oraz w efekcie zmniejszenie pojemności ogniwa i spadek jego stabilności. Może dojść do zwarcia ogniwa. Ze względu na problemy związane ze stosowaniem litu jako materiału anodowego, używa się go w ogniwach pierwotnych. Lepszym rozwiązaniem w konstrukcji anody ogniw wtórnych, okazało się zastosowanie grafitu. Materiał ten wykazuje zdolność do interkalacji jonów litu pomiędzy warstwy grafenowe swojej struktury. Zastosowanie grafitu rozwiązuje problem tworzenia dendrytów metalicznych, ponadto grafit jest materiałem tanim, łatwo dostępnym i nietoksycznym. Stąd od początków pojawienia się komercyjnych telefonów komórkowych (1991 rok – Sony) ogniwa litowo – jonowe z grafitową anodą są podstawowym źródłem energii. W kolejnych podrozdziałach przedstawiono szerszy opis materiałów stosowanych jako anody w ogniwach litowo -jonowych.

2.1.1 Materiały węglowe i nanomateriały węglowe

Obecnie do ogniw litowo - jonowych w charakterze anody stosuje się różne rodzaje materiałów węglowych. Dwie główne grupy to materiały zbudowane z grafitu naturalnego o wysoce uporządkowanej strukturze oraz otrzymywane syntetycznie materiały węglowe o uporządkowanej strukturze nazywane wysoce uporządkowanymi grafitami pirolitycznymi (ang. highly ordered pyrolytic graphite – HOPG). Wśród HOPG można wyróżnić: węgle grafityzujące (ang. soft carbons) oraz węgle niegrafityzujące (ang. hard carbons). Te pierwsze otrzymuje się w wyniku pirolizy ciekłych surowców natomiast drugą grupę w wyniku pirolizy surowców stałych. Węgle grafityzujące posiadają znacznie bardziej uporządkowaną strukturę [16].

Najważniejszym materiałem ujemnych elektrod ogniw litowo - jonowych jest grafit [17,18]. Grafit jako jedna z odmian alotropowych węgla ma strukturę warstwową. Izolowane pojedyncze warstwy grafitu są zbudowane z regularnych sześciokątów, których wierzchołki zajęte przez atomy węgla. Warstwy te nazywane są warstwami grafenowymi. Każdy z atomów węgla w warstwach grafenowych jest silnie połączony wiązaniami kowalencyjnymi z trzema sąsiednimi ułożonymi w tej samej płaszczyźnie (Rys. 1). Atomy węgla tworząc sześciokąty jak w benzenie wspólnie układają się w warstwy grafenowe. Słabe oddziaływania pomiędzy warstwami to oddziaływania Van der Waalsa. Obecność zdelokalizowanych elektronów π odpowiada za szczególne właściwości grafitu jakimi są m.in. bardzo dobre przewodnictwo elektryczne [19–22]. Maksymalna teoretyczna pojemność ładunku $Q_{\text{teor.}}$ wynosi 372 mAh/g w stechiometrii LiC_6 . Niestety mimo swoich dobrych właściwości, grafit posiada również wady. Kontakt z rozpuszczalnikami takimi jak, np. węglan propylenu (PC) powoduje eksfoliację (odrywanie warstw) grafitu. W trakcie procesów ładowania/rozładowywania anoda grafitowa nie wykazuje już tak dobrych właściwości.



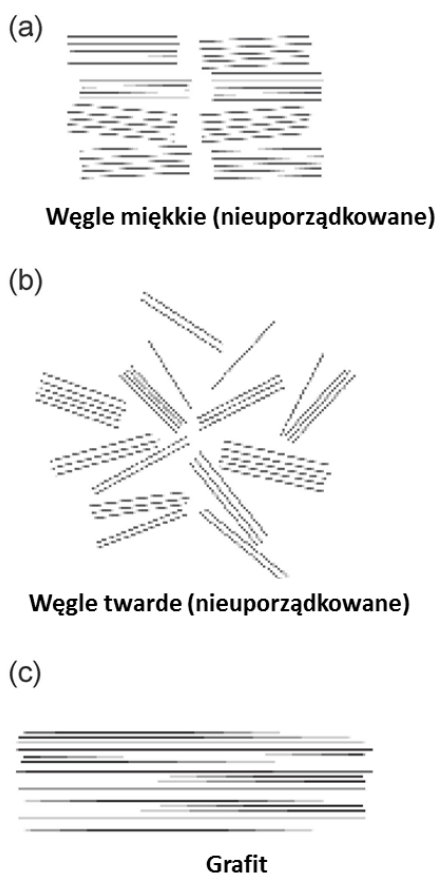
Rys. 1 Struktura sieciowa grafitu i HOPG. Rysunki wykonano na podstawie [23,24]

Jak wcześniej wspomniano jako anody stosuje się również inne struktury węglowe. Jedną z odmian materiałów węglowych jest wysoce uporządkowany grafit pirolityczny (HOPG highly ordered pyrolytic graphite), który powstaje w wyniku obróbki wysokotemperaturowej materiałów organicznych [24]. W graficie HOPG atomy węgla są podobnie jak w przypadku struktury zwykłego grafitu, czyli leżą w wierzchołkach widocznych sześciokątów. Różnica w budowie ilustruje schemat przedstawiony na Rys. 1 [25,26]. Co drugi atom węgla leży wyżej od swoich sąsiadów. Związane jest to z pewną asymetrią ułożenia atomów w drugiej warstwie od góry. Wyżej leżą atomy niemające sąsiada w warstwie spodniej. Grafit pirolityczny (HOPG) jest to materiał warstwowy charakteryzujący się silnymi wiązaniami kowalencyjnymi w płaszczyźnie danej warstwy i bardzo słabymi oddziaływaniami typu van der Waalsa między warstwami [20]. Rozmiar płatków w graficie HOPG wynosi od 5 do 50 μm .

Węgłe pirolityczne (HOPG) można podzielić na tzw. węgle twarde (Hard carbons) oraz węgle miękkie (Soft carbons). Węgłe twarde powstają poprzez obróbkę wysokotemperaturową prekursora węgla. Hard carbons to materiał o strukturze nieuporządkowanej, w którym warstwy grafenowe są porzucane losowo. Struktura węgla twardego jest amorficzna. Do zalet węgla twardego można zaliczyć potencjalnie wyższą gęstość energii właściwej w porównaniu z grafitem, brak występowania zjawiska eksfoliacji, węgle te lepiej zachowują się również przy szybkich procesach ładowania/rozładowywania. Pojemność ładunku Q również jest większa niż teoretyczna pojemność grafitu i dochodzi do 500 mAh/g. Wadą są duże utraty pojemności Q już podczas pierwszego cyklu [27–29].

Węgłe miękkie (Soft carbons) powstają poprzez zwęglanie prekursora organicznego, który podczas obróbki temperaturowej najpierw się stapia, a następnie dochodzi do pirolizy właściwej, w wyniku której tworzy się struktura zbliżona do grafitu. Struktura węgla miękkiego (soft carbons) jest uporządkowana, zbliżona do grafitu, częściowo krystaliczna. Zaletami węgla miękkiego jest niska cena oraz dobre zachowanie przy szybkich procesach ładowania/rozładowywania. Zachowana zostaje również pojemność ładunku Q , która niestety jest niższa niż w przypadku grafitu

i wynosi mniej niż 300 mAh/g. Do wad węgli miękkich należy również zaliczyć możliwość występowania zjawiska eksfoliacji, gorsze właściwości mechaniczne i dużą utratę pojemności podczas pierwszego cyklu [26].



Rys. 2 Schemat ilustrujący różne typy węgla wykorzystywanych jako anody (a) węgle miękkie (soft carbon); (b) węgle twarde (hard carbon); (c) grafit [25].

Nanorurki węglowe (CNT) dzięki swoim właściwościom elektrycznym oraz fizycznym i chemicznym, takim jak: dobre przewodnictwo elektryczne, dobra stabilność termiczna i mechaniczna [30], mogą znaleźć zastosowanie w nowoczesnych akumulatorach Li-ion [31]. Maksymalną teoretyczną gęstość prądu dla jednościennej nanorurki węglowej oszacowano jako 1116 mAh/g w stechiometrii LiC_2 , co daje największą wartość gęstości dla materiałów węglowych [30]. Autorzy donoszą, że dla

wytworzonych jednościennych nanorurek węglowych uzyskano wartość gęstości ładunku wynoszącą $Q_{\text{praktyczne}} 1050 \text{ mAh/g}$ [32].

Istnieje możliwość sprzężenia CNT z metalami lub tlenkami metali w skali nanometrycznej, np.: Sn, Ge, tlenek niklu, tlenek miedzi, co skutkuje zwiększeniem liczby cykli ładowania/rozładowania, zwiększeniem przewodności elektrycznej oraz ograniczeniem rozwarstwiania materiału w trakcie cykli ładowania/rozładowania. Przykładem jest kompozyt oparty na wielościennych nanorurkach węglowych oraz MoS_2 , dla którego uzyskano gęstość ładunku 1030 mAh/g w 60 cyklu [30–35].

Pomimo dobrych parametrów, nie udało się wprowadzić materiałów anodowych zawierających CNT do produkcji na skalę masową. Jest to szczególnie związane z kosztami produkcji samych CNT [30].

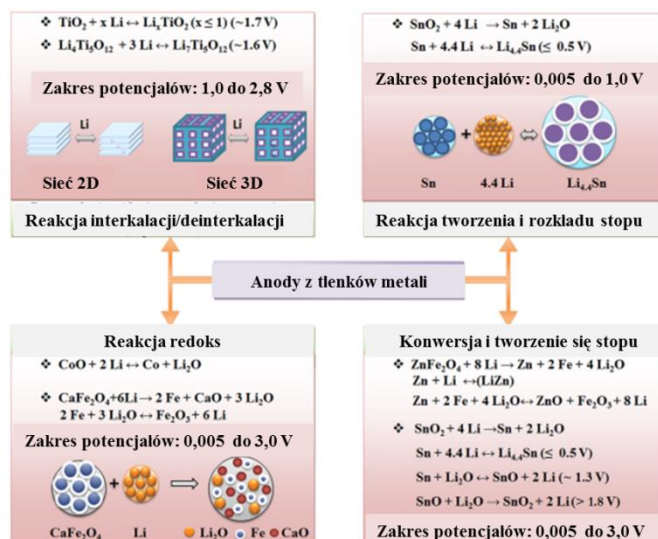
Istnieje szereg prób wykorzystania grafenu do wytworzenia anod np.: [36–38]. Grafen charakteryzuje się dobrą przewodnością elektryczną, wytrzymałością mechaniczną oraz niską rezystancją przeniesienia ładunku [34,37,39]. Przy zastosowaniu większej liczby arkuszy grafenowych, można uzyskać wartość gęstości 780 mAh/g dla stechiometrii Li_2C_6 (adsorpcja po obu stronach arkusza grafenowego) bądź 1116 mAh/g dla stechiometrii LiC_2 [37,38]. Zakres gęstości ładunku dla wytworzonego grafenu w cytowanych pracach wynosił $790\text{-}1050 \text{ mAh/g}$.

Możliwe jest wykorzystanie materiałów hybrydowych składających się z grafenu oraz metalu lub półprzewodnika tlenkowego. Przykładem może być kompozyt grafen/ SnO_2 , w którym wykorzystano nanometryczne (2-3 nm) cząstki SnO_2 , uzyskując gęstość ładunku równą 1220 mAh/g przy 100 cyklach [30].

2.1.2 Materiały tlenkowe

Jako anody wykorzystane mogą być także tlenki, takie jak. SiO_2 , SnO_2 , TiO_2 , NiO , MnO_2 , Fe_2O_3 i inne [35,40–45]. Mimo gorszych parametrów niż te którymi charakteryzują się czyste metale i braku lub niskiego przewodnictwa prądu elektrycznego tlenki metali stały się przedmiotem zainteresowania ze względu na ich różnorodne (dogodne) właściwości fizykochemiczne i stosunkowo dobre odwracalne pojemności właściwe $Q_{\text{teor.}}$. Tlenkowe anody mogą funkcjonować na cztery różne sposoby (Rys. 3.) W ogniwach z anodami z tlenków możliwe jest:

1. tworzenie stopów z Li z wytworzonym metalem (metaloidem) w reakcji faradajowskiej,
2. wprowadzenie kationu litu na drodze interkalacji z wytworzeniem stopu z metalem wchodzącym w skład tlenku,
3. interkalowanie litu w strukturę 2D lub 3D tlenków metali przejściowych i innych związków,
4. zajście redoksowej reakcji wymiany (konwersji) Li_2O z nanocząstkami tlenków metali przejściowych [14,46,47]



Rys. 3 Funkcjonowanie tlenków metali w charakterze anod ogniw litowo-jonowych. Schemat według [14]*.

* W oryginale autorzy przyjęli skrócony zapis, gdzie użyto „Li” dla [„ $\text{Li}^+ + \text{e}^-$ ”]

Ditlenek tytanu, w którym interkalacja litu zachodzi przy potencjale 1,5-1,6 V, wolny jest od tworzenia elektrolitu stałego granicy faz (SEI). Niższy jest zakres potencjałów pracy elektrody w porównaniu z LiC_6 . Materiały Li_xTiO_2 wykazują wysoką odporność na ładowanie dużymi prądami (przy szybkości do 30C). Ich zaletami także są niski koszt i mała toksyczność. Związkiem, który jest wykorzystywany już w fazie prototypu akumulatora Li-ION i w najbliższym czasie trafi na rynek jest $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) [48–51]. Może on być wykorzystany szczególnie w aplikacjach wymagających dużego bezpieczeństwa i samochodach hybrydowych [14,52].

Chociaż tlenki tytanu są niedrogie, mają niską toksyczność i nieznacznie zmieniają objętość podczas procesów interkalacji/deinterkalacji litu, to posiadają niską przewodność i gęstość teoretyczną równą 175-330 mAh/g. Jednakże właściwości elektrochemiczne zależą od struktury i rozmiaru cząstek TiO_2 , w związku z czym zastosowanie nanostruktur pozwala na zwiększenie praktycznej pojemności ładunku. Ditlenek tytanu, posiada wysoką stabilność chemiczną, różnorodność strukturalną, silne właściwości oksydacyjne oraz wysoką aktywność elektrochemiczną. Maksymalna gęstość teoretyczna $Q_{\text{teort.}}$ wynosi 330 mAh/g dla stechiometrii LiTiO_2 [30]. Wykorzystując rutil, formę alotropową TiO_2 , w formie nano-igieł o długości ok. 500 nm uzyskuje się gęstości rozładowania i ładowania równe 270/230 mAh/g. Tworząc kompozyt zbudowany z nano-igieł TiO_2 umieszczonych na arkuszach grafenu uzyskuje się gęstości równe 430/330 mAh/g [45].

Istotne właściwości niektórych materiałów omawianych powyżej zostały zebrane w tabeli 1. Wszystkie te materiały wykazują niższe pojemności praktyczne niż teoretyczne. Efektywność materiału anodowego zależy od struktury i morfologii anody. Pożądane są struktury budowane w nanoskali, materiały porowate lub kompozyty zbudowane z rozproszonych nanocząstek o aktywności faradajowskiej w odpowiedniej matrycy kolektora elektronowego. Zachowują one spójność podczas pracy ogniwa i często są przewodnikami jonowymi jak na przykład krzemiany litowe Li_xSiO_y powstałe w wyniku reakcji redukcji Li^+ z SiO_2 , patrz reakcja (4) [1]. Inną obiecującą perspektywą są cienkie warstwy o grubości kilku nanometrów takie, jak: nanorurki czy nanodruty, np. krzemu [7,53,54]. W przypadku zastosowania

nanostruktur podstawową korzyścią jest obniżenie długości drogi dyfuzji dla interkalowanego kationu litu i obniżenie stałej czasowej τ procesu zgodnie z równaniem [55]:

$$\tau = \frac{l^2}{D} \quad (1)$$

, gdzie: l - długość drogi dyfuzji, D - współczynnik dyfuzji

Tabela 1 Właściwości niektórych materiałów anodowych w bateriach litowo-jonowych [12,14,52,56]

Material	Napięcie [vs. Li/Li ⁺]	Pojemność teoretyczna [mAh/g]	Gęstość teoretyczna ładunku [mAh/cm ³]
Grafit-LiC ₆	0,05	372	837
Sn -LiSn	0,65	990	7230
Si-Li _{4,4} Si	0,4	4200	9660
Sb	1,1	650	4360
Li	~0	3860	2047
Mg	0,1	3350	4355
Bi	0,8	385	3765
SnO ₂	0,6	782	5396
TiO ₂	0,1	170	642
SiO ₂	0,5	1965	5109
Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	1,6	175	613

Podsumowując, idealny materiał anodowy powinien posiadać następujące cechy:

- wysoką energię właściwą
- wysoką wydajność kulombowską,
- potencjał ładowania /rozładowania bliski potencjałowi równowagi Li/ Li⁺ przy zachowaniu bezpieczeństwa ogniwa (przy potencjale katody ~4 V vs. Li/Li⁺)
- siła elektromotoryczna nie powinna być znacząco niższa od 4 V,

- materiał anody musi być nierozpuszczalny w rozpuszczalnikach elektrolitu i nie może chemicznie reagować ze składnikami elektrolitu,
- powinien posiadać wysoką przewodność elektryczną,
- materiał powinien być ekologiczny- czyli charakteryzować się małą szkodliwością dla środowiska podczas wytwarzania i całego cyklu życia anody [14].

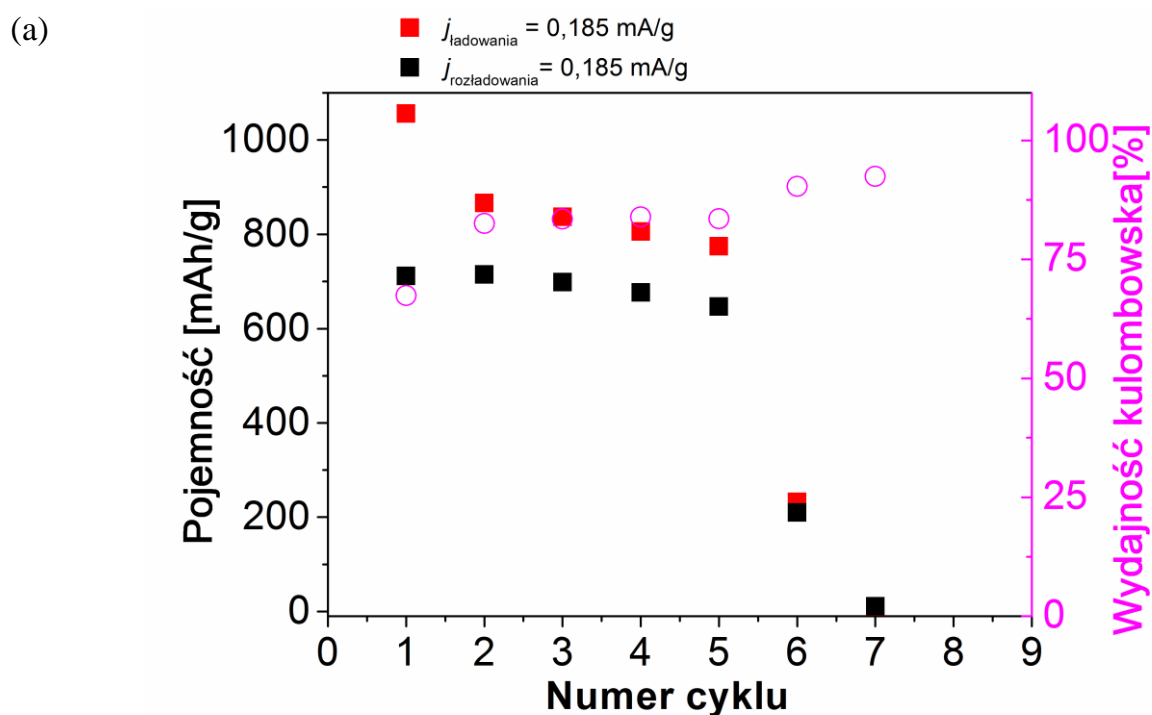
2.1.3 Materiały stopowe

Jedną z obiecujących grup materiałów anodowych są metale i pierwiastki, z którymi lit tworzy stopy (dokładniej związki międzymetaliczne). Należą do nich krzem, cyna, antymon, magnez, glin. Posiadają one wielokrotnie wyższe niż grafit pojemności teoretyczne oraz zdolność do gromadzenia dużej liczby jonów litu (Tabela 2) [42,57]. Elektrody stopowe pozwalają na zwiększenie bezpieczeństwa ogniwa, ponieważ metaliczny lit nie osadza się na powierzchni elektrody. W porównaniu do anod węglowych, charakteryzują się one znacznie wyższą pojemnością właściwą. Pojemność jest jednak bezpośrednio związana z dużymi zmianami objętości tych materiałów, które zachodzą na skutek interkalacji jonów litu do ich struktury. Zmiany te mogą sięgać nawet powyżej 300%. Konsekwencją tego są pojawiające się w ogniwie ogromne naprężenia, które mogą prowadzić do jego zniszczenia. Ponadto, kontakt elektryczny pomiędzy elektrodą ujemną i pozostałymi elementami akumulatora słabnie, a w konsekwencji pojemność w dużym stopniu ulega zmniejszeniu. Rozwiązanie tego problemu może nastąpić wraz z optymalizacją morfologii elektrod i rozwojem nanostrukturalnych układów zdolnych do buforowania dużych zmian objętości, zapewniając jednocześnie długi cykl życia ogniw i ich wysoką pojemność [58].

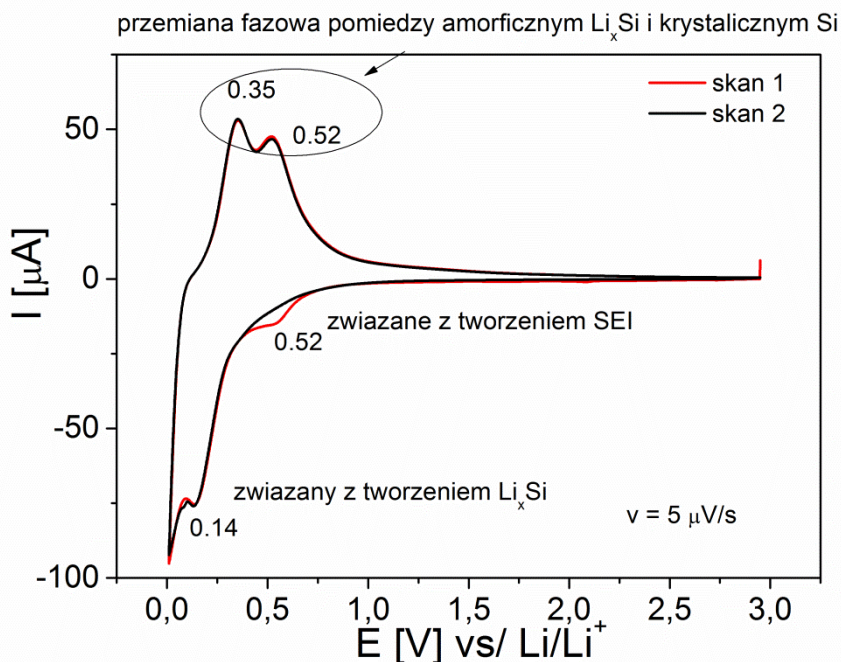
Tabela 2 Wybrane pierwiastki zdolne do tworzenia stopów z litem.

Pierwiastek	Stop	Teoretyczna pojemność właściwa [mAh/g]	Lit.
Sn	Li _{4,4} Sn	993	[16]
Pb	Li _{4,4} Pb	569	[16]
Al	LiAl	993	[16]
Au	Li ₂ Au ₃	90	[16]
Zn	LiZn	410	[16]
Si	Li _{4,4} Si	4198	[16]
Sb	Li ₃ Sb	660	[59]
Mg	LiMg	3350	[59]

Jak wspomniano wcześniej wśród materiałów stopowych wyróżnia się krzem (Si), który może teoretycznie zmagazynować ~4200 mAh/g. Niestety podczas procesów zachodzących w tego typu anodach następują znaczne zmiany objętości elektrod, co wiąże się z pękaniem naprężeniowym, utratą kontaktu elektrycznego między cząstkami (proszkowanie), tworzeniem szlamu anodowego i znacznym spadkiem pojemności już po kilku cyklach ładowania/rozładowania [60–63]. Krzem w czasie interkalacji litem zmienia swoją strukturę z krystalicznej na amorficzną. Na Rys. 4a przedstawiono badanie własne anody Si-C, na którym dokładnie widać, iż wysoka pojemność dla anody Si-C osiągnięta zostaje jedynie przez pierwszych 5 cykli, następnie drastycznie spada co spowodowane jest właśnie zachodzącymi zmianami objętości. Rys. 4b przedstawia krzywą cyklicznej woltamperometrii krzemu wraz z zaznaczonymi na wykresie zachodzącymi reakcjami między kremem i litem. Pomiar wykonano z szybkością 5 $\mu\text{V/s}$.



(b)



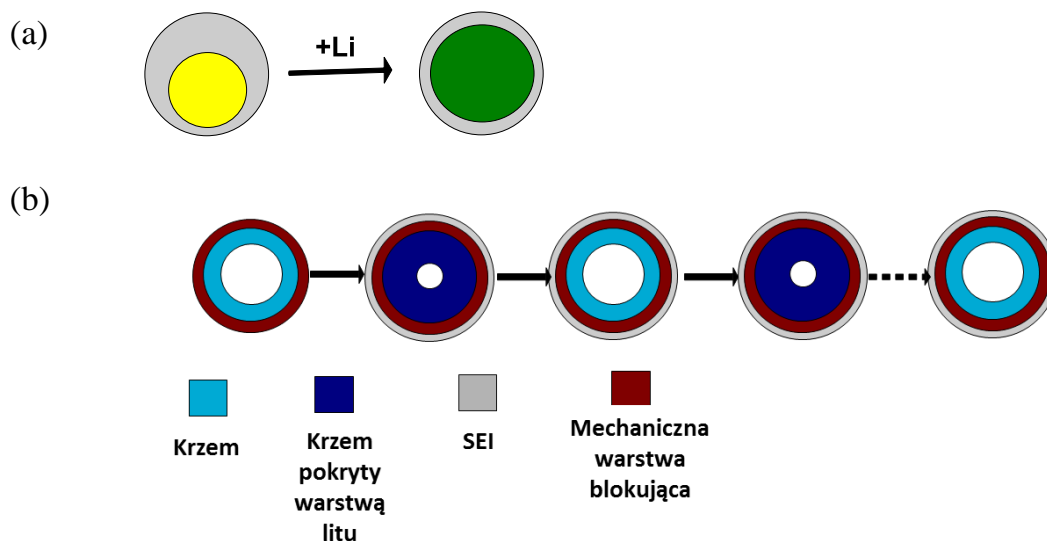
Rys. 4 (a) Zależność pojemności [mAh/g] kompozytowej anody Si-C od liczby cykli ładowania/rozładowania, gęstości prądu $j = 0,185 \text{ mA/g}$ (b) Krzywa woltamperometryczna uzyskana dla elektrody $\text{Li}||1 \text{ M LiPF}_6 (\text{EC}:\text{DMC})|| \text{Si-C}$ w zakresie potencjałów od 0,005 – 3 V z szybkością skanowania $5 \mu\text{Vs}^{-1}$.

Oprócz wady jaką jest pękanie i szybki spadek pojemności, krzem także tworzy mało trwałe SEI w stosunku do typowych elektrolitów, które zawierają związki fluoru. Jak wspomniano, krzem posiada ponad 10-ciokrotnie większą pojemność teoretyczną niż grafit, ale także napięcie względem Li równe 0,4 V; dzięki czemu niweluje się niebezpieczeństwo samozapłonu i wybuchu ogniwa [14,56,64]. Jego olbrzymia pojemność wiąże się ze strukturą stopu, w której atomy litu otaczają pojedyncze atomy krzemu w przestrzeni, a nie są gromadzone w interkalowanych warstwach. Krzem tworząc stopy z litem o różnej stechiometrii ulega odwracalnej reakcji zgodnie z przemianą [40,62,65–67]:



Nanokrzem (nanocząstki krzemu) jest również obiecującym materiałem elektrodowym. Materiał ten posiada pojemność ~ 2000 mAh/g, która jest stabilna podczas wielokrotnych cykli polaryzacyjnych, jednakże w pierwszym cyklu bezpowrotnie traci się do 30% pojemności. Utrata ta jest spowodowana dużą powierzchnią anody, na której tworzy się warstwa SEI. Zaletą nanokrzemu jest wysoka pojemność $Q_{\text{teoret.}}$ ładunku osiągnięta w trakcie szybkich cykli ładowania/rozładowywania (przy wysokich gęstościach prądowych) [68].

Kompozyty krzemu i innych materiałów (np. krzem – węgiel) rzadko charakteryzują się pojemnością przekraczającą ~ 1500 mAh/g. Jednakże ich zaletą jest stabilna pojemność Q , osiągnięta przy wysokich gęstościach prądowych oraz dobre właściwości mechaniczne. Niestety podobnie jak w przypadku opisanych powyżej anod krzemowych w pierwszym cyklu następuje znaczna utrata pojemności. Budowa kompozytu ma na celu otoczenie nanocząstek krzemu bardziej elastyczną fazą buforową przejmującą naprężenia i pozwalającą cząstkom krzemu się rozszerzać i kurczyć bez skutków ubocznych na właściwości mechaniczne całego materiału anodowego [7,37,67,69,70]. Na Rys. 5 przedstawiono przykładowe sposoby kompensowania zmian objętości w materiale zaproponowane w pracach [70,71].



Rys. 5 Schematy przedstawiające możliwości wykorzystania kompozytu krzemowego w celu zminimalizowania zmian objętości (a) struktura typu „yolk-shell” („żółtko w skorupce”; (b) wytworzenie warstwy ograniczającej w nanorurkach krzemowych.

Na Rys. 5a przedstawiono strukturę umożliwiającą stabilnej, wysokiej pojemności powyżej 2000 mAh/g, dzięki wykorzystaniu otoczki węglowej o odpowiedniej wielkości, osłaniającej nanocząstki krzemowe [71]. Rys. 5b ilustruje tworzącą się warstwę SEI w kompensowaniu zmian objętości stopu Li_xSi_y do Si.

Jak już wspomniano powyżej, krzem jest jednym z najbardziej obiecujących materiałów na elektrodę ujemną w bateriach litowo - jonowych. Posiada wiele cech idealnego materiału anodowego, jednak jego komercyjne wykorzystanie blokują takie wady jak słaba żywotność cykliczna i szybka utrata tych własności podczas kolejnych cykli ładowania i rozładowania oraz wysoki koszt technologiczny uzyskania nanocząstek [68]. Pomimo to liczba prac poświęconych nanomateriałom krzemowym jest wysoka i tylko w ciągu ostatnich 4 lat zarejestrowano na ten temat blisko 24 000 prac (Google Scholar). Jak już wspomniano krzem w postaci nanocząstek można wytworzyć w reakcji elektroredukcji krzemionki. Ta cecha stanowi o atrakcyjności wszelkich form tego tlenku.

2.1.4 Materiały SiO_2 , SiO_x

Jedna z pierwszych prac dotycząca elektrochemii SiO_2 opublikowana została w 2008 roku [4]. Autorzy wykazali, że ditlenek krzemu ulegając redukcji w obecności jonów litu ma pojemność ładunku zbliżoną do pojemności ładunku krzemu, patrz reakcje (4) - (8). Wcześniej, przed 2008 rokiem, nie rozważano użycia krzemionki jako materiału anodowego ze względu na fakt, że SiO_2 nie przewodzi prądu elektrycznego. Jednak Yao et al. w 2011 roku wykazał, że nanocząstki SiO_2 mogą reagować z kationem litu w reakcji redukcji litem w przedziale potencjałów 0 – 1 V (vs. Li/Li^+) z odwracalną pojemnością ~ 400 mAh/g [1]. W redukcji tej elektrony zostają zużyte na wytworzenie krzemu Si(0).

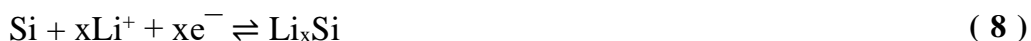
Od tego czasu powstało wiele prac opisujących różne modyfikacje SiO_2 w celu uzyskania optymalnego materiału anodowego [2,4–7,12,37,66,69,70,72–76].

Elektrochemiczny mechanizm reakcji SiO_2 z jonami litu zbadano w oparciu o spektroskopię XPS oraz obrazy z transmisyjnego mikroskopu elektronowego TEM – SAED (*Selected Area Electron Diffraction*).

Na podstawie uzyskanych wyników zaproponowano dwie drogi reakcji [4,6,12]:



oraz:



W pierwszym procesie (równanie (4) (5)) reakcje są w pełni odwracalne. W drugim, bardziej rozbudowanym procesie reakcje (6) (7) są nieodwracalne. Te dwie reakcje odpowiadają za wysoką teoretyczną pojemność początkową, a odwracalna pojemność teoretyczna jest związana jedynie z reakcją (8). Rozważając obie możliwe drogi można wyróżnić trzy typy reakcji. A1, A2, A3. Wraz z wyliczonymi dla nich pojemnościami teoretycznymi przedstawiono je w tabeli 3.

Jak widać najwyższą teoretyczną pojemność Q_{teor} wykazuje mechanizm związany z powstawaniem Li_2O . Jest to proste do przewidzenia, ponieważ cała krzemionka jest zamieniona na krzem, który następnie tworzy stop z litem. W pozostałych dwóch przypadkach część krzemu jest zachowana w krzemianach. Z tego powodu reakcje (4) i (5) są najbardziej pożądanymi. Na podstawie dostępnej literatury oraz własnych badań została wysunięta hipoteza, że mniejsze cząstki SiO_2 tworzą Li_2O i Si, podczas gdy większe formują Li_4SiO_4 i Si [77,78]. Zatem aby uzyskać jak najlepszy materiał anodowy należy zwiększyć wydajność reakcji (4). Można tego dokonać poprzez uzyskanie nanocząstek SiO_2 oraz poprzez zapewnienie nieprzerwanego transportu jonów litu. Pomocna tutaj jest wspomniana wcześniej odpowiednia struktura (porowata, laminarna itp.). Produkty pozostałych dwóch reakcji, w postaci nieaktywnej soli litu mogą tworzyć dodatkową matrycę wzmacniającą strukturę anody i częściowo zapobiegającą jej degradacji w wyniku pęcznienia cząstek krzemu. Oba rodzaje krzemianów *di-* i *orto*-krzemian (kolejno: $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ i Li_4SiO_4) są przewodnikami jonowymi [79].

Tabela 3 Mechanizmy reakcji SiO₂ z Li⁺ [12]

	Przebieg reakcji	Stosunek molowy SiO ₂ do Li ⁺	Początkowa pojemność teoretyczna SiO ₂ [mAh/g]	Odwracalna pojemność teoretyczna SiO ₂ [mAh/g]
Mechanizm A1	$5\text{SiO}_2 + 4\text{Li}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + \text{Si}$	5 : 4	749	749
	$5\text{Si} + 22\text{Li}^+ + 22\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}_{22}\text{Si}_5$			
Mechanizm A2	$2\text{SiO}_2 + 4\text{Li}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Li}_4\text{SiO}_4 + \text{Si}$	1 : 2	1872	980
	$5\text{Si} + 22\text{Li}^+ + 22\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}_{22}\text{Si}_5$			
Mechanizm A3	$\text{SiO}_2 + 4\text{Li}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{Li}_2\text{O} + \text{Si}$	1 : 4	3744	1961
	$5\text{Si} + 22\text{Li}^+ + 22\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}_{22}\text{Si}_5$			

W niniejszej pracy jako bazowy materiał anodowy wykorzystano syntetyczny aerożel krzemionkowy i ziemię okrzemkową (diatomit). Ziemia okrzemkowa jest to proszek z drobnych skał organicznych powstałych jako osad w jeziorach i morzach. Składa się z pancerzyków okrzemek – jednokomórkowych glonów. Głównym składnikiem diatomitu jest krzemionka (SiO₂), tworząca cylindryczne struktury z wieloma porami, nieco przypominające wielokondygnacyjne, arkadowe konstrukcje znane z architektury. Zdecydowano się na diatomit ze względu na jego komercyjną dostępność, niską cenę i obiecującą, porowatą strukturę.

Aerożel krzemionkowy wykorzystano ze względu na jego wysoką porowatość i rozwiniętą powierzchnię właściwą (~475 m²/g gęstość ~3 kg/m³), która powinna pozwolić na optymalne wykorzystanie ditlenku krzemu w reakcjach faradajowskich przy znikomej drodze dyfuzji.

2.2 Metody badawcze

Opisane poniżej techniki pomiarowe są dobrze znane w badaniach materiałów, ich stosowanie jest powszechne, a szerszy opis można znaleźć w literaturze [80–82].

Dlatego poniżej jedynie wymieniono metody jakimi zostały scharakteryzowane otrzymane materiały elektrodowe oraz elektrody.

Badania uzyskanych materiałów elektrodowych przeprowadzono wykorzystując następujące metody:

- Spektroskopię osłabionego całkowitego odbicia w podczerwieni z transformacją Fouriera (*FTIR – ATR Fourier Transform Infrared Spectroscopy - Attenuated Total Reflectance*),
- dyfraktometrię rentgenowską (*XRD – X-Ray Diffraction*),
- spektroskopię Ramana,
- elektronową mikroskopię skaningową (*SEM – Scanning Electron Microscope*),
- transmisyjną mikroskopię elektronową wysokiej rozdzielczości (*HRTEM - High Resolution Transmission Electron Microscopy*)
- mikroanalizę rentgenowską (*EDS - Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*),
- rentgenowską spektrometrię fotoelektronów (*XPS - X-Ray Photoelectron Spectroscopy*),
- termogravimetrię (*TG – Thermogravimetry*) sprzężone z kwadrupolowym spektrometrem masowym (*QMS – Quadrupole Mass Spectrometry*)
- metodę izotermii Brunauera, Emmetta i Tellera w azocie
- spektroskopię magnetycznego rezonansu jądrowego ciała stałego ^{29}Si MAS-NMR (*solid state Magic-Angle-Spinning Nuclear Magnetic Resonance*)

Spektroskopię FTIR - ATR wykorzystano do określenia obecności grup funkcyjnych (uzyskania informacji o naturze wiązań) znajdujących się na powierzchni materiału elektrodowego.

Dyfraktometria rentgenowska posłużyła do określenia struktury krystalicznej/amorficznej otrzymanych materiałów.

Spektroskopia Ramana została wykorzystana w przypadku materiałów otrzymywanych z udziałem węgla. Metoda ta jest standardową metodą wykorzystywaną do określenia obecności odmian alotropowych węgla i identyfikacji węgla sp^2 [83,84]. Skaningowa mikroskopia elektronowa pozwoliła zobrazować morfologię powierzchni, natomiast EDS sprzężony z tymże mikroskopem pozwolił na określenie składu pierwiastkowego. Spektrometrię fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem rentgenowskim (XPS), umożliwiającą bezpośredni pomiar elektronowych stanów energetycznych powłok wewnętrznych (rdzeni) atomów w ciele stałym, wykorzystano w celu określenia charakteru wiązań i charakterystyki utworzonych po badaniach elektrochemicznych związków. Analizę termiczną (TG) zastosowano do zbadania i oceny stopnia dehydratacji diatomitów. Metoda izotermii BET posłużyła do określenia powierzchni właściwej materiału (porowatości).

Badania właściwości elektrochemicznych w roztworach elektrolitów niewodnych zawierających sole litu przeprowadzone zostały następującymi metodami:

- chronoamperometrii,
- chronopotencjometrii (cykle ładowania/rozładowania za pomocą wielokanałowego potencjostatu - galwanostatu który umożliwia testowanie i pomiary parametrów baterii),
- chronowoltamperometrii cyklicznej
- elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej,

Powyższe metody posłużyły do określenia pojemności $Q_{\text{praktyczne}}$ materiałów i ich wydajności faradajowskiej w trakcie cykli polaryzacyjnych.

2.3 Aparatura pomiarowa

Charakterystyka własności fizycznych materiałów i warstw wymagała szerokiego zaplecza aparaturowego, stąd część pomiarów wykonana została poza Wydziałem Chemicznym Politechniki Gdańskiej. Skorzystano przy tym z uprzejmości współpracujących z wydziałem instytucji naukowych – krajowych. Spektrogramy FTIR uzyskano na spektrometrze Frontier firmy Perkin – Elmer.

Widma rentgenowskie wykonano na dyfraktometrze rentgenowskim Philips XPERT PRO (MPD Philips) znajdującym się na Wydziale Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej PG.

Spektroskopię Ramana wykonano w Instytucie Maszyn Przepływowych PAN na spektrometrze Ramana (Renishaw).

Morfologię powierzchni badano w dwóch instytucjach naukowych (IMP PAN ora FTiMS PG) przy użyciu elektronowego mikroskopu skaningowego (Carl Zeiss AG oraz FEI) wyposażonego w detektor EDS (EDS BRUKER AXS Quantax 200), natomiast obrazy z użyciem mikroskopu HRTEM (Tecnai F20 X-Twin TEM) na Wydziale Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu.

Badanie powierzchni właściwej BET (Area Meter II) zostało wykonane na Wydziale FTiMS PG.

Si MAS-NMR wykonano na Wydziale Fizyki oraz Informatyki Stosowanej AGH na spektrometrze Bruker HP WB.

Pomiary stopnia dehydratacji materiałów (TG, QMS - NETZSCH STA 449F1) wykonano na Wydziale FTiMS PG.

Pomiary XPS wykonano wykorzystując spektrometr ESCALAB 250Xi, Thermo Fisher Science.

Do przeprowadzenia syntez oraz badań materiałów anodowych użyto komory rękawicowej mBraun Labstar (Rys. 6). Dzięki temu eksperymenty przeprowadzono w atmosferze argonu, gdzie zawartość tlenu i wody nie przekraczała 0,5 ppm.



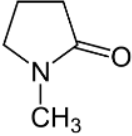
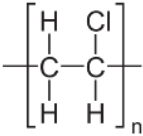
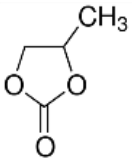
Rys. 6 Komora rękawicowa mBraun Labstar wykorzystana przy syntezie oraz badaniach materiałów anodowych

Pomiarów elektrochemicznych (woltamperometria cykliczna, chronoamperometria, chronopotencjometria) dokonano wykorzystując przede wszystkim potencjostat/galwanostat Autolab (PGStat302N). Elektrochemiczną spektroskopię impedancyjną wykonano używając potencjostat – galwanostat AUTOLAB PGStat 10 z modulem FRA2. Testowanie ogniw zostało wykonane przy użyciu wielokanałowego potencjostatu – galwanostatu ATLAS - SOLLICH 0961 MBI.

2.4 Wykorzystane odczynniki

Odczynniki wykorzystane w niniejszej pracy przedstawiono w tabeli 4:

Tabela 4 Materiały oraz odczynniki wykorzystane do przygotowania elektrod

Nazwa	Wzór	Czystość	Producent
N-metylopirolidon (NMP)		-	Sigma-Aldrich
Aceton	CH ₃ COCH ₃	CZDA	Poch – Gliwice
Filtr z włókna szklanego	-	-	Schleicher & Schüll, Germany
Glukoza bezwodna	C ₆ H ₁₂ O ₆	CZDA	POCH Gliwice
Heksafluorofosforan litu	LiPF ₆		Merck
Kwas siarkowy (VI) 95%	H ₂ SO ₄	CZDA	POCH Gliwice
Lit – drut (grubość 2 mm)	Li	99,99%	AlfaAesar
Lit metaliczny (folia 0,75 mm)	Li	99,99%	AlfaAesar
Miedź – folia (grubość 10 μm)	Cu	-	Schlenk Metallfolien GmbH & Co KG, Germany
Poli(flourek winylidenu) pVDF		-	Solvay S.A.
Sacharoza	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	CZDA	POCH Gliwice
Sadza (CB)	C	-	Super P, Timcal
Węglan Propylenu (PC)		99,7%	Sigma-Aldrich

3 Część eksperymentalna

Sposób przygotowania i charakterystyki materiałów elektrodowych wykonanych z kompozytów zawierających SiO₂, węgiel i spoiwo w postaci cienkiej warstwy na podłożu z Cu opisano w kolejnych podrozdziałach.

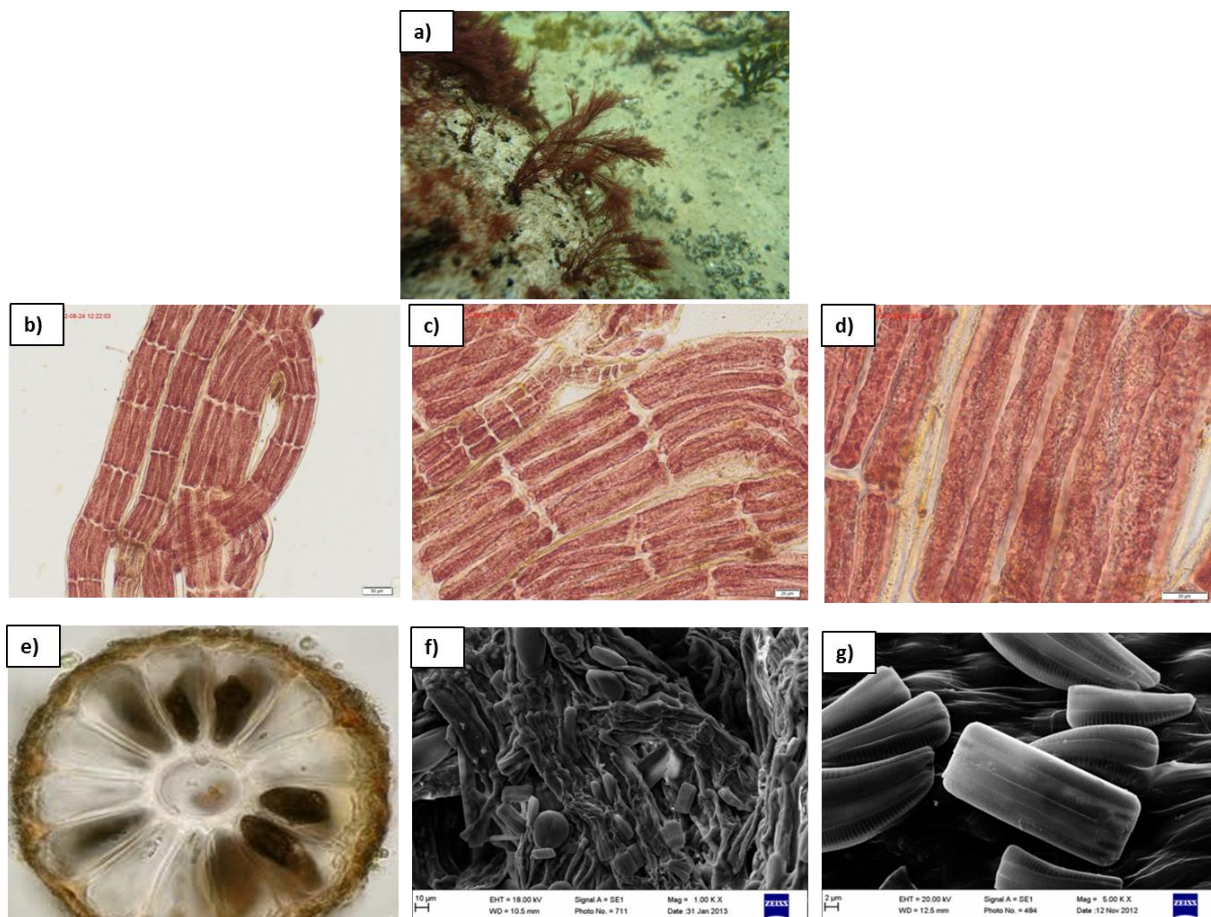
3.1 Otrzymywanie materiału elektrodowego z biomasy

W pracy posłużono się dwojakiego rodzaju biomasą. Wykorzystano glony jako prekursor węgla i okrzemki jako źródło SiO₂. Użycie biomasy złożonej z glonów jest opisane w podrozdziale poniżej. W dalszej części zostały omówione kompozyty wykorzystujące ziemię okrzemkową z dodatkiem komercyjnego materiału węglowego.

3.1.1 Otrzymywanie materiału elektrodowego z czerwonych alg (RAD/CB/pVDF)

Do otrzymania elektrod wykorzystano algi morskie z rodziny krasnorostów (*Polysiphonia fucoides*, ang. *Red Algae*). Algi pokryte są przez szkielety okrzemek, (ang. *Diatoms*), które to są bogatym źródłem krzemionki. Materiał elektrodowy (RAD) został otrzymany metodą, która jest przedmiotem zgłoszenia patentowego.

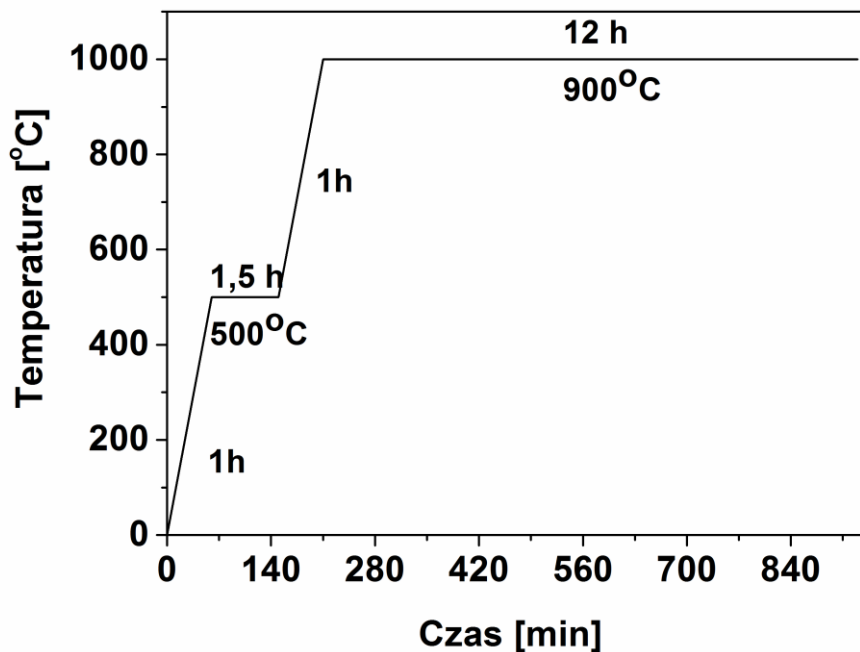
Na fotografiach składających się na Rys. 7 przedstawiono rurecznicę – algę, która dostarczyła krzemionki użytej w eksperymentach bazujących na wykorzystaniu biomasy.



Rys. 7. a) Rurecznica (*Polysiphonia fucoides*) na dnie Bałtyku, rejon: Zatoka Pucka; b-d) obrazy mikroskopu optycznego rurecznicy wykonane przy powiększeniach 50 i 20 mm, Autor zdjęć: dr inż. Tamara Zalewska, IMiGW Gdynia; e) Fot. Bárbara Ignacio z Uniwersytetu La Coruña w Hiszpanii. Na zdjęciu widoczne podłużne komórki okołosrodkowe oraz komórka stanowiąca oś centralną; f-g) obrazy SEM rurecznicy pokrytej przez okrzemki wykonane przy powiększeniach 1000x i 5000x (badania własne).

Biomasa zawierająca krasnorosty i okrzemki poddana została pirolizie w zakresie temperatur 500 - 900°C w atmosferze argonu albo dwutlenku węgla. Przebieg procesu pirolizy przedstawiono na Rys. 8.

Proces przygotowania materiału elektrodowego przedstawiono na Rys. 9. Biomasa pochodząca z Morza Bałtyckiego, z Zatoki Gdańskiej oczyszczana była mechanicznie oraz chemicznie - za pomocą kwasu solnego (HCl), w celu usunięcia węglanów (wapnia, magnezu). Oczyszczona i wysuszona biomasa była następnie poddana pirolizie w piecu rurowym.



Rys. 8 Przykładowy schemat procesu pirolizy alg.

Piroliza w atmosferze argonu pozwoliła na uzyskanie kompozytu zawierającego zarówno nanoporowatą krzemionkę jak i węgiel.

Proces pirolizy prowadzony w atmosferze CO₂ przeprowadzono stosując zmiany temperatury z szybkością 1°C/min do wartości 500°C a następnie ciągłą pirolizę w temperaturach w zakresie 900°C przez 12 h. Przepływ dwutlenku węgla wynosił 30 cm³/min. W efekcie pirolizy pozostał jasny proszek o wysokiej zawartości SiO₂ pochodzącej z okrzemek. Skład materiału po pirolizie zawarto w tabeli 5. W przypadku, gdy materiał był pirolizowany w atmosferze CO₂ uzyskanie przewodzącej warstwy elektrodowej wymagało wprowadzenia węgla w postaci komercyjnie dostępnego proszku czerni etylenowej (Carbon Black), stanowiącego tzw. dodatek przewodzący, patrz schemat poniżej.

Wytworzone materiały poddano mieleniu w młynie kulowym z kulami cyrkonowymi z szybkością 1500 r.p.m (częstotliwość 25 Hz) przez 8 godzin.



Rys. 9 Schemat procesu przygotowania materiału elektrodowego do testów elektrochemicznych

W kolejnym etapie materiały zostały użyte do przygotowania warstw elektrodowych na podłożu miedziowym.

Procedura przygotowania elektrod:

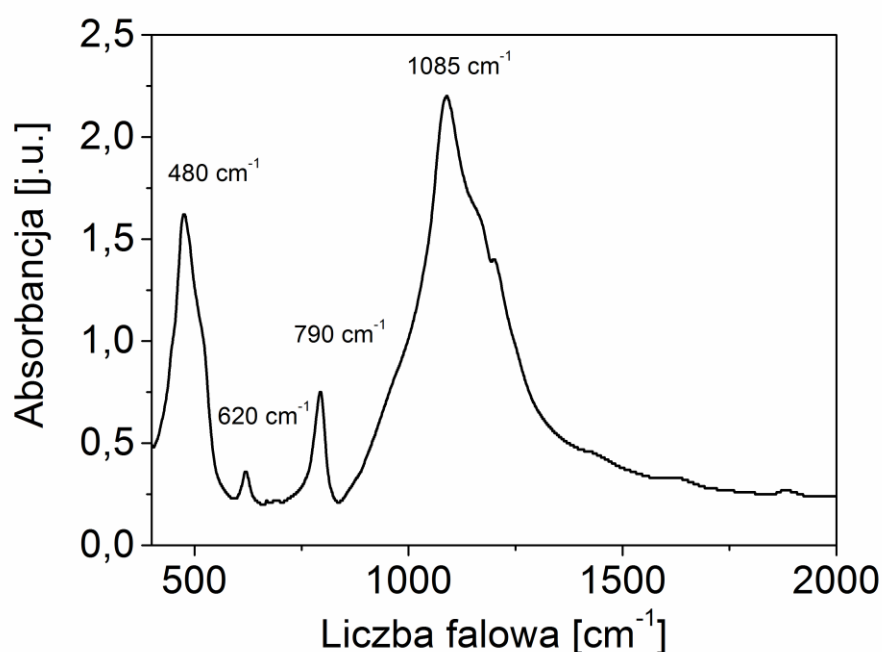
Elektroda wskaźnikowa została przygotowana poprzez zmieszanie krzemionki pochodzącej z biomasy, materiału przewodzącego (czerń acetylenowa, CB) oraz nieprzewodzącego czynnika adhezyjnego (polifluoreku winylidenu pVDF) w stosunku wagowym $\text{SiO}_2\text{-RAD/CB/pVDF}=5:3:2$. Jako rozpuszczalnika do sporządzenia zawiesiny z materiałów aktywnych użyto *N*-metylopirolidonu (NMP). Homogenizacja zawiesiny (ok. 2 ml) została przeprowadzona przez 1 godzinę przy użyciu płuczki ultradźwiękowej. Homogeniczna zawiesina została nałożona na folię miedziową (Cu 99,999%) o dużej chropowatości, która służyła jako podłoże przewodzące. Nanoszenie prowadzono przy użyciu listwy zbierającej (doctor Blade) zachowując grubość mokrej warstwy ok. 10 μm .

Warstwę wysuszono w 100°C przez 8 godzin. Suszenie warstw prowadzono w celu pozbycia się lotnych składników na płycie grzejnej pod wyciągiem. Z tak przygotowanego materiału wycięto elektrody o średnicy 6 mm lub 12 mm, które następnie sprasowano pod prasą o nacisku 4T. Elektrody wysuszono w suszarce z próżnią dynamiczną, w temperaturze 80°C przez 24 godziny. Montaż naczynka elektrochemicznego typu Swagelok® odbywał się w wypełnionej argonem komorze rękawicowej. Tak przygotowane naczynka poddano testom elektrochemicznym.

Pomiary elektrochemiczne przygotowanych elektrod wykonano wykorzystując naczynka trój- i dwu-elektrodowe typu Swagelok® ($\varnothing=6$ mm lub $\varnothing = 12$ mm). Jako przeciwelektrody oraz elektrody odniesienia użyto Li. Komercyjny roztwór 1 M LiPF₆ rozpuszczonego w równomolowej mieszance węglanu etylenu oraz węglanu dimetylu (EC:DMC 1:1, v/v) został wykorzystany jako elektrolit.

3.1.2 Charakterystyka materiału po pirolizie w atmosferze argonu

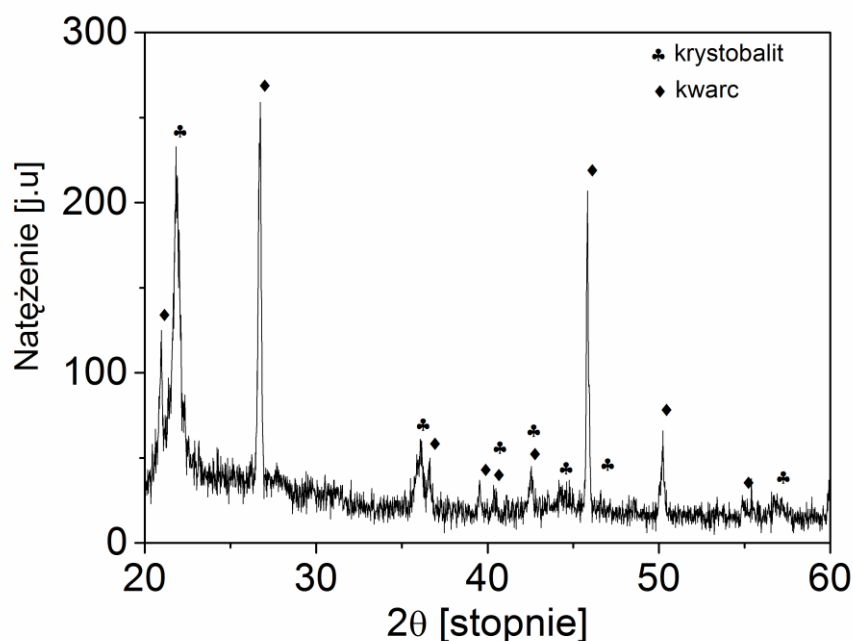
Materiał uzyskany na drodze pirolizy czerwonych alg z okrzemkami został scharakteryzowany za pomocą spektroskopii w podczerwieni FTIR.



Rys. 10 Widmo FTiR materiału po pirolizie w atmosferze argonu czerwonych alg.

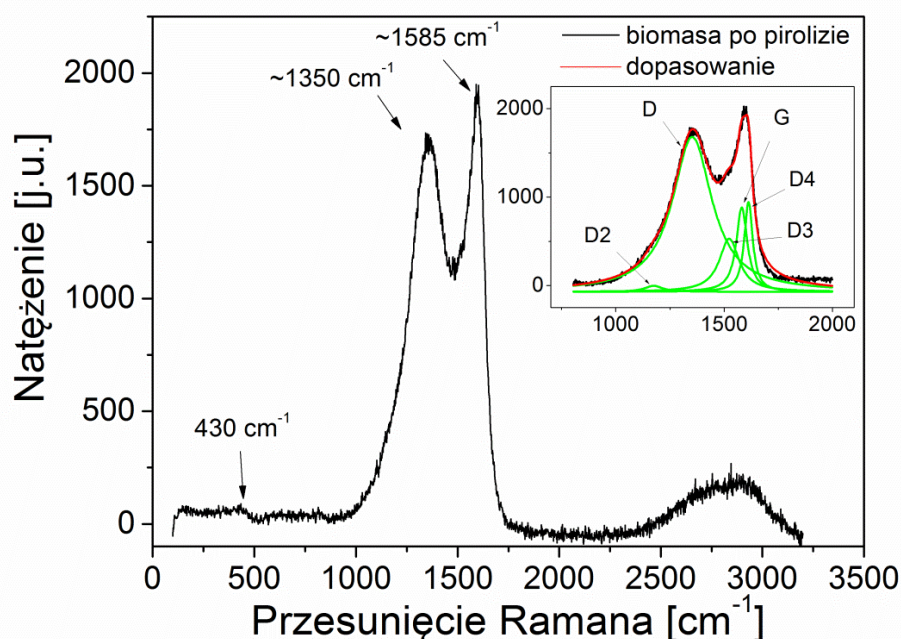
Na widmie (Rys. 10) widać intensywny sygnał w pozycji 1085 cm^{-1} , związany jest on z asymetrycznymi drganiami rozciągającymi wiązań Si-O [85]. Maksimum w pozycji 790 cm^{-1} może zostać przypisane drganiom zginającym wiązania O-Si-O. Sygnał umiejscowiony w $\sim 500\text{ cm}^{-1}$ odpowiada za drgania rozciągające wynikające głównie z przesunięć atomu Si [86]. Natomiast niewielkie maksimum w pozycji 620 cm^{-1} odpowiada drganiom wachlarzowym oraz zginającym wiązań Si-H. Obecność tychże maksimów dowodzi, iż otrzymany materiał zawiera cząsteczki krzemionki [85,87].

Do zidentyfikowania struktury krystalicznej próbki wykorzystano widma dyfrakcji promieni Roentgena. Dyfraktogram przedstawiony na Rys. 11 wskazuje, że materiał jest krystaliczny. Zidentyfikowano obecność krystobalitu oraz kwarcu w strukturze krzemionki. (Krystobalit jest uznany za formę metastabilną i jest używany jako zegar geologiczny).



Rys. 11 Dyfraktogram materiału po pirolizie biomasy z Zatoki Gdańskiej w atmosferze argonu

Spektroskopia Ramana jest powszechnie używaną, nieniszczącą metodą dostarczającą istotnych informacji na temat ilości warstw, stopnia naprężeń wewnętrznych, wiązań atomowych i struktury różnych układów węglowych: krystalicznych, nanokrystalicznych, czy też amorficznych. Na Rys. 12 pokazano widmo ramanowskie materiału.



Rys. 12 Widmo Ramana materiału po pirolizie wraz z dopasowaniem (długość fali wiązki laserowej 514nm) [72].

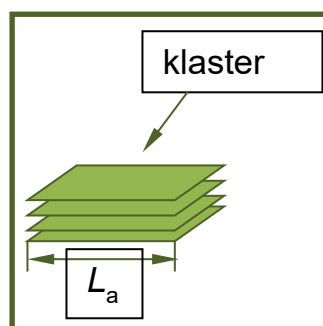
Niewielkie maksimum widoczne przy 430 cm^{-1} może zostać przypisane SiO_2 [55]. Celem analizy widma Ramana w zakresie $1000 - 2000\text{ cm}^{-1}$ przeprowadzono dopasowanie (linia czerwona) wraz ze 5 składowymi tego dopasowania (linie zielone) [88]. Centrum pasma widoczne jest przy przesunięciu 1500 cm^{-1} i jest charakterystyczne dla materiałów sklasyfikowanych jako węgiel amorficzny [83]. Pasma G (ang. *graphite*) aktywne jest w monokrystalicznym graficie i posiada symetrię typu E_{2g} [88,83,89,90]. Związane jest ono z drganiami rozciągających par wiązań węglowych o hybrydyzacji sp^2 zarówno w pierścieniach jak i łańcuchach.

Pasmo D (ang. *disorder*) pojawia się ze wzrostem nieuporządkowania w strukturze grafitu. Posiada ono symetrię A_{1g} . Pasmo D jest wynikiem pojawienia się klastrów węgla o hybrydyzacji sp^2 [83,84,91,92]. Struktura grafitu może zostać zaburzona i wtedy pojawić się mogą również klastry węgla o hybrydyzacji sp^1 i sp^3 . Istotne jest to, iż każde widmo Ramana materiałów węglowych, nawet jeśli nie wykazują one uporządkowania grafitu, oparte jest na paśmie D i G. Dodatkowe pasma oznaczone symbolami: D2 oraz D4 mogą zostać przypisane nieuporządkowanej sieci przestrzennej grafitu, pasmo D3 natomiast pochodzi od węglowej fazy amorficznej [93,94].

Wyznaczając zależność pomiędzy położeniem pasm D i G oraz ich intensywnością, z powodzeniem można określić właściwości fizyczne deponowanych układów. Jeśli w badanym materiale występuje niska zawartość węgla o hybrydyzacji sp^2 , to stosunek intensywności pasm D i G osiąga niską wartość. Wzrost $I(D)/I(G)$ wskazuje na formowanie się nowych pierścieni aromatycznych, bądź też wzrost wielkości klastrów już istniejących. Stosunek intensywności $I(D)/I(G)$ pozwala na oszacowanie wielkości klastra L_a , zgodnie z równaniem [95]:

$$\frac{I(D)}{I(G)} = \frac{C(\lambda)}{L_a} \quad (9)$$

gdzie: C zależy od energii wzbudzenia lasera ($\lambda = 514 \text{ nm}$, $C=44 \text{ \AA}$), $I(D)/I(G)$ odpowiada stosunkowi wysokości pików.

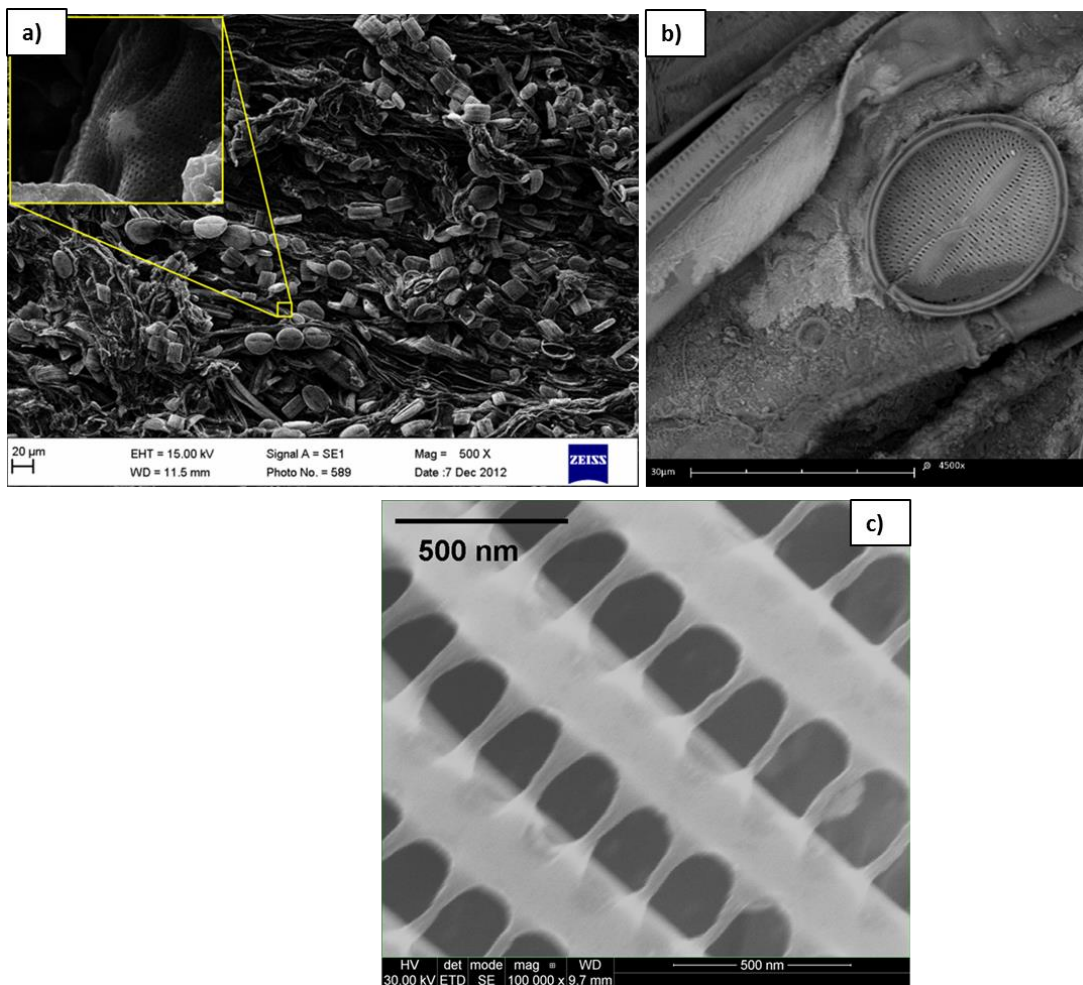


Rys. 13 Schemat przedstawiający klastry węglowe wraz z wymiarem [43,84,96]

W przypadku pirolizowanej biomasy parametr L_a wynosi 24 \AA (2,4 nm). Szerokie maksimum G' w zakresie $2500 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ bardzo często można zaobserwować w przypadku, gdy analizujemy widma materiałów grafityzowanych [89]. Pasmo

to odpowiada za obecność wiązań sp^3 (diamentowych) pochodzących od drgań rozciągających C/H_x [83].

Do zobrazowania morfologii wykorzystano skaningowy mikroskop elektronowy. Obrazy próbek wykonane przy pomocy SEM wykazują, że w materiale po pirolizie, a przed mieleniem, rurecznica pokryta jest znaczną ilością okrzemek o zróżnicowanych kształtach. Zarówno rurecznica jak i okrzemki zachowały swój kształt po obróbce wysokotemperaturowej. Okrzemki rozmieszczone są przypadkowo. Średnia wielkość pancerzy okrzemkowych wynosi $\sim 30 \mu\text{m}$. Jak widać na zdjęciu Rys. 14 skorupka okrzemek nie jest gładka, lecz wykazuje skomplikowaną strukturę (ornamentacja). Na zdjęciach SEM widoczne są koliste lub wieloboczne komory (areole) przebijające okrywę i zamknięte od zewnątrz lub od wewnątrz krzemionkową membraną z drobnymi otworkami [97]. Na zdjęciach widać, że okrzemki są wysoce porowate, jednakże powierzchnia właściwa w przypadku tego materiału badana metodą adsorpcji azotu (BET) wynosi jedynie $0,1378 \text{ m}^2/\text{g}$, a objętość porów $0,0009 \text{ cm}^3/\text{g}$. Wynika to z tego, iż do czynienia mamy ze strukturą makroporową. Udowadnia to również powiększenie widoczne na zdjęciu SEM, gdzie wielkość otworów wynosi $\sim 100 \text{ nm}$. Porowata struktura materiału sprzyjać powinna lepszemu transportowi jonów litu Li^+ wewnątrz materiału.



Rys. 14 Zdjęcia SEM materiału RAD przed mieleniem przy powiększeniach a) 500x, b) 4500x, c) 100000x

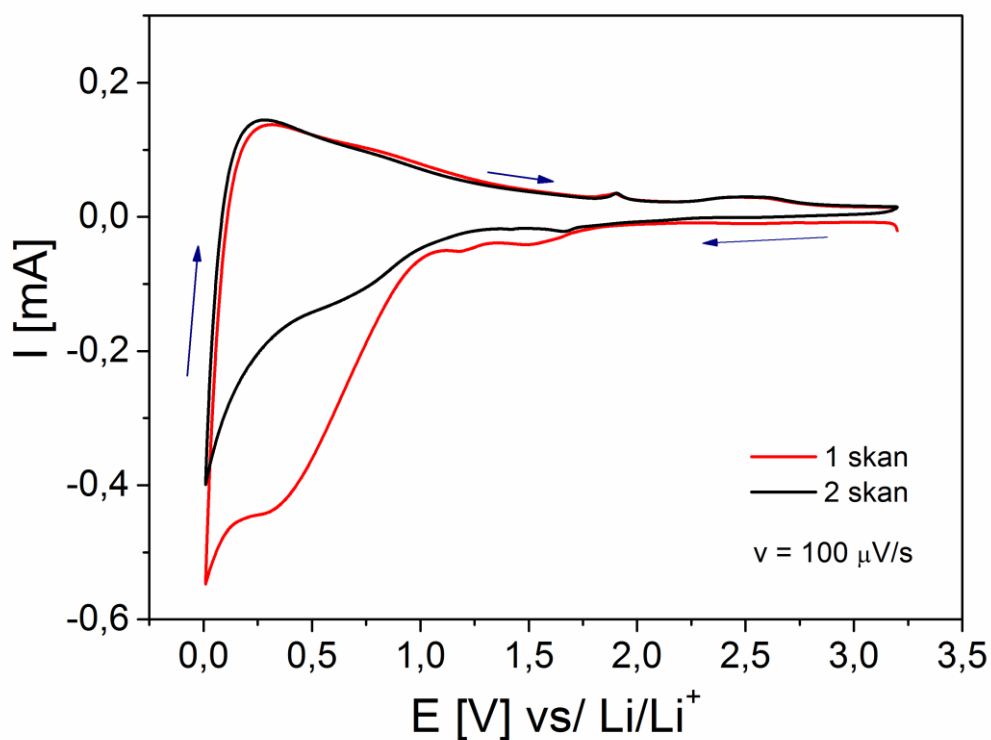
Skład chemiczny otrzymanego materiału określony został również przy pomocy SEM z przystawką EDS do lokalnej analizy składu chemicznego. W tabeli 5 zamieszczono wyniki analizy elementarnej badanego materiału. Z danych zawartych w tabeli 5 wynika że udział krzemionki jest około trzykrotnie niższy niż udział węgla.

Tabela 5 Skład materiału na podstawie analizy EDS

Pierwiastek	Zawartość [procent atomowy]
Węgiel (C)	39,99
Tlen (O)	43,00
Sód (Na)	1,30
Magnez (Mg)	0,11
Glin (Al)	0,62
Krzem (Si)	12,00
Fosfor (P)	0,04
Siarka (S)	0,005
Potas (K)	0,08
Wapń (Ca)	2,84
Żelazo (Fe)	0,006

Obecność pierwiastków przedstawionych w tabeli 5 jest charakterystyczna dla morskiej biomasy.

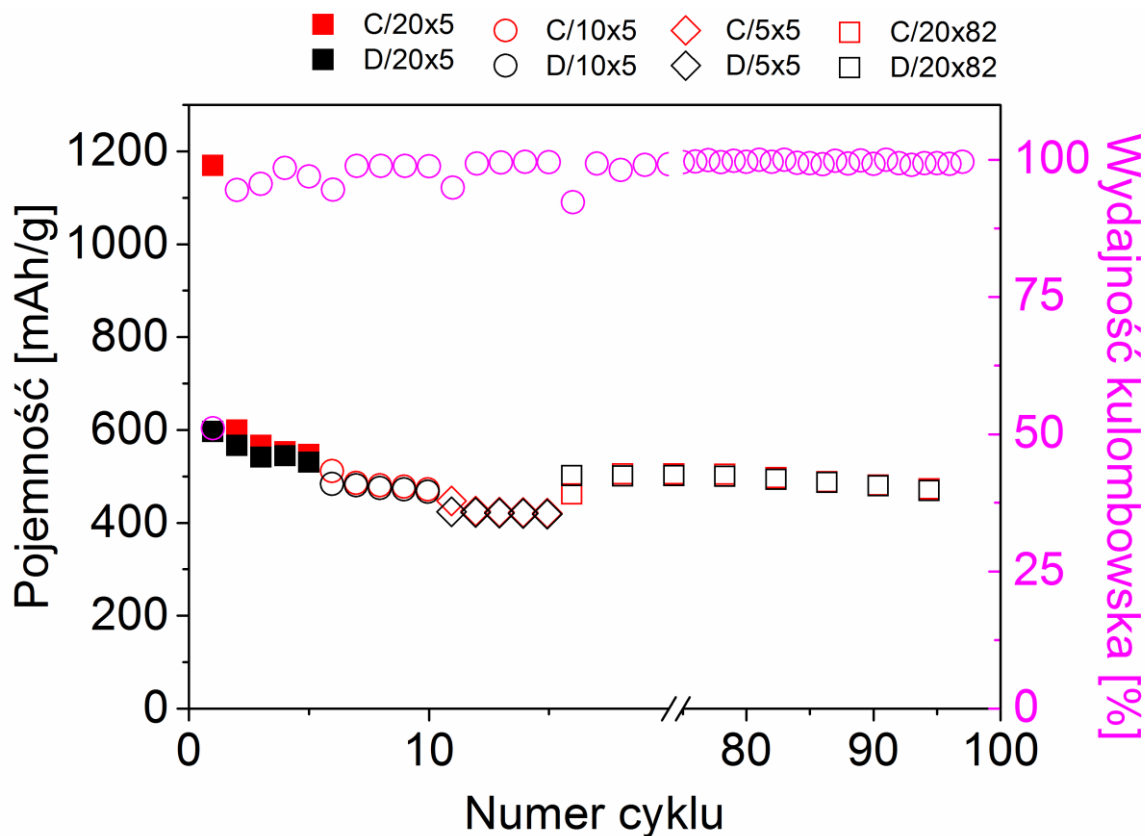
Materiał elektrodowy poddano testom elektrochemicznym. Na Rys. 15 przedstawiono krzywe woltamperometryczne dla elektrod RAD/CB/pVDF.



Rys. 15 Krzywa woltamperometryczna elektrody RAD/CB/pVDF w zakresie potencjałów 0,005 – 3,2 V. Szybkość skanowania $100 \mu\text{Vs}^{-1}$ [72].

Badanie przeprowadzono w zakresie potencjałów 0,005 do 3,0 V względem Li/Li^+ z szybkością $100 \mu\text{Vs}^{-1}$. Na pierwszej otrzymanej krzywej woltametrycznej (linia czerwona) widoczne jest maksimum katodowe usytuowane przy potencjale 0,98 V vs Li/Li^+ [12]. Maksimum to może zostać przypisane złożonym procesom związanym z tworzeniem się między elektrodą a elektrolitem warstwy elektrolitu stałego granicy faz (SEI - Solid Electrolyte Interface) [98], jak również elektrochemiczną redukcją krzemionki [12]. Proces ten zachodzi w tym samym zakresie potencjałów, w jakim materiał ulega redukcji. Skan 2 (linia czarna) oraz skan 1 pokrywają się w cyklu anodowym, cykl drugi jest wolny od prądu tworzenia SEI [68,99]. Celem wyznaczenia pojemności materiału przeprowadzono cykle ładowania i rozładowania. Na Rys. 16 przedstawiono zależność pojemności w funkcji kolejnych cykli ładowania i rozładowania. Podane pojemności C/20-D/20, C/10-D10 i C/5-D5 określają jaka ilość energii może być pobrana z akumulatora w podanych warunkach, kiedy będzie on ładowany - rozładowany w czasie dwudziestu godzin, dziesięciu

i pięciu godzin. Podane w legendzie krotności (x5, x82) oznaczają liczbę cykli przy danej pojemności. Purpurowe kółka odnoszą się do wydajności kulombowskiej w każdym cyklu



Rys. 16. Zależność pojemności [mAh/g] kompozytowej anody RAD/CB/pVDF od liczby cykli ładowania/rozładowania o szybkości ładowania C/20, C/10, C/5*[72].

Pojemność ładowania dla pierwszego skanu związanego z wprowadzeniem litu do wnętrza polaryzowanej elektrody wynosi ~ 1200 mAh/g. Dla wyprowadzenia kationu litu pojemność jest już niższa i wynosi ~ 600 mAh/g, w związku z czym związane z tym procesem reakcje dają nieodwracalne straty pojemności wynoszące aż 50%. Związane jest to z tworzeniem się warstwy SEI [12] oraz tworzeniem się Li_2O , $\text{Li}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ w reakcjach nieodwracalnych. Pojemność ładowania elektrody RAD/CB/pVDF dla szybkości C/20 (prąd 18 mA/g) wynosi 530 mAh/g, wydajność

* Szybkość ładowania C- przyjęta w obliczeniach pojemność ładunku dla grafitu

kulombowska (w %) wynosi 88% przy pierwszych 5 cyklach. Zwiększenie prądu ładowania (C/10) powoduje spadek pojemności do 467 mAh/g, pojemność kulombowska dla tej szybkości utrzymuje się na poziomie 97%. Dla szybkości C/5 pojemność równa jest 419 mAh/g, wydajność dla tej szybkości w stosunku do poprzedniej nie zmienia się. Powrót do szybkości ładowania/rozładowywania C/20 powoduje ponowny wzrost pojemności do ~500 mAh/g, przy wydajności kulombowskiej rzędu 94%. Pojemność ta utrzymuje się przez 80 cykli. Zachodzące w materiale procesy są bardzo złożone i bardzo powolne, im mniejszy prąd tym pojemności dla materiału są wyższe. Jednakże widać, że procesy zachodzące w materiale są odwracalne i po 100 cyklu ciągle pojemności utrzymują się na poziomie ~ 500 mAh/g co daje wyższą niż pojemność czystego grafitu (372 mAh/g). Wynik jest zbliżony do wyników prezentowanych przez innych autorów dla nanocząstek krzemionkowych pokrytych węglem [1]. Autorzy osiągnęli, po 50 cyklach, pojemności równe 500 mAh/g dla gęstości prądu wynoszącej 50 mA/g. Najlepsze wyniki osiągnięto dla porowatych krzemionkowych nanosześcianów [12] oraz dla kwarcu po mieleniu wysokoenergetycznym [2]. Pojemność dla tych materiałów wynosi ~1000 mAh/g, a gęstość prądu 100 mA/g. W przypadku materiału RAD/CB/pVDF lepsze wyniki mogą zostać osiągnięte poprzez optymalizację ilości węgla w materiale oraz oddziaływania między nanocząstkami krzemionki a przewodnikiem elektronowym.

Widmo impedancyjne zebrane w zakresie różnych temperatur dla materiału RAD/CB/pVDF po ładowaniu ($E_{sp.} = 0,1$ V) przedstawiono na Rys. 17. Dopasowano również elektryczny układ zastępczy Rys. 18 dla zachodzącego procesu. Układ został dopasowany przy pomocy programu ZView. Dokładność dopasowania obwodu (χ^2) wynosi 10^{-6} ÷ 10^{-5} . Na widmach możemy zauważyć dwa półkola przy wysokich i średnich częstotliwościach zakończone linią prostą nachyloną do osi Z' pod kątem ~85°. Oba półkola widoczne na wykresie wskazują na występujące stałe czasowe procesu elektrodowego. Pierwsze półkole może zostać przypisane pojawieniu się warstwy SEI [100,101]. Obszar średnich częstotliwości (drugi półokrąg na wykresie Nyquista) związany jest prawdopodobnie z przeniesieniem ładunku przez granicę faz elektrolit/elektroda. Linia prosta przy niskich częstotliwościach odpowiada za procesy

dyfuzyjne zachodzące w materiale. Poszczególne elementy zaznaczone na obwodzie zastępczym (Rys. 18) oznaczono symbolami: R_1 – opór elektrolitu, CPE_2 - pojemność powiązana z warstwą SEI, R_2 – opór warstwy SEI, CPE_3 oraz R_3 – opór przeniesienia ładunku przez granicę faz elektrolit/elektroda, CPE_4 – pojemnościowy element stałofazowy, R_4 - opór przeniesienia ładunku związana z reakcją faradajowską jonów litu w materiale. Dyfuzja jonów litu w materiale w kierunku kolektora prądowego, który działa jako elektroda blokująca oznaczona została poprzez Z_D . Impedancja dyfuzyjna Z_D została podana zgodnie ze wzorem:

$$Z_D = \sigma_W(j\omega)^{-\frac{1}{2}} \cdot ctgh \left[\delta \cdot \left(\frac{j\omega}{D} \right)^{-\frac{1}{2}} \right] \quad (10)$$

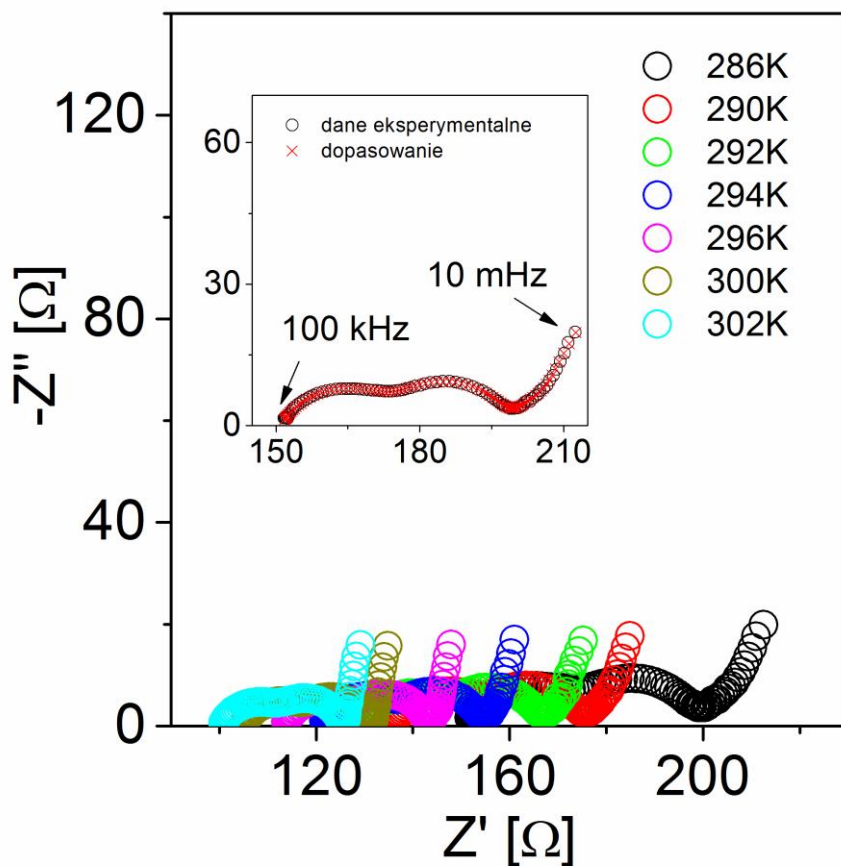
gdzie: σ_W - odpowiada za współczynnik Warburga, ω – częstotliwość kątowna, δ – grubość warstwy dyfuzyjnej Nernsta, D - współczynnik dyfuzji.

Współczynnik dyfuzji może zostać przedstawiony zgodnie ze wzorem podanym w odnośniku [102]:

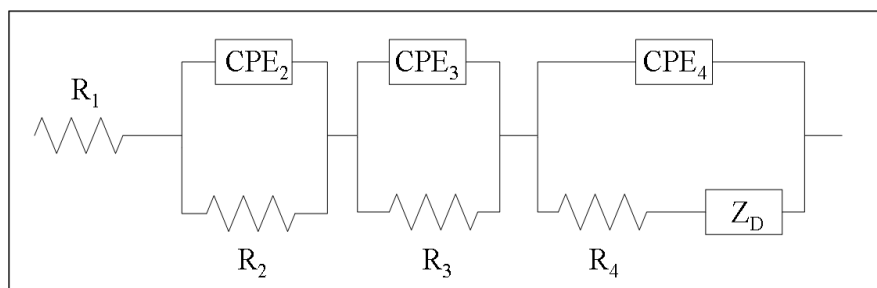
$$D = \frac{1}{2} \cdot \left[\frac{1}{\sigma_W} \cdot \frac{V_M}{S \cdot F \cdot n} \cdot \left(\frac{dE}{d\delta} \right) \right]^2 \quad (11)$$

Gdzie: V_M – objętość molowa materiału aktywnego (cm^3/mol), S – pole powierzchni elektrody (cm^2), F – stała Faradaya, n – liczba elektronów, $\frac{dE}{d\delta}$ – nachylenie krzywej miareczkowania kulometrycznego.

W badanym przypadku, ze względu na złożony proces i elektrochemiczne oddziaływania między produktami reakcji nie było możliwe przeprowadzenie miareczkowania kulometrycznego. Na krzywej $E=f(t)$ $i=\text{const}$. Obserwowano oscylacje podobnie jak na Rys. 26.



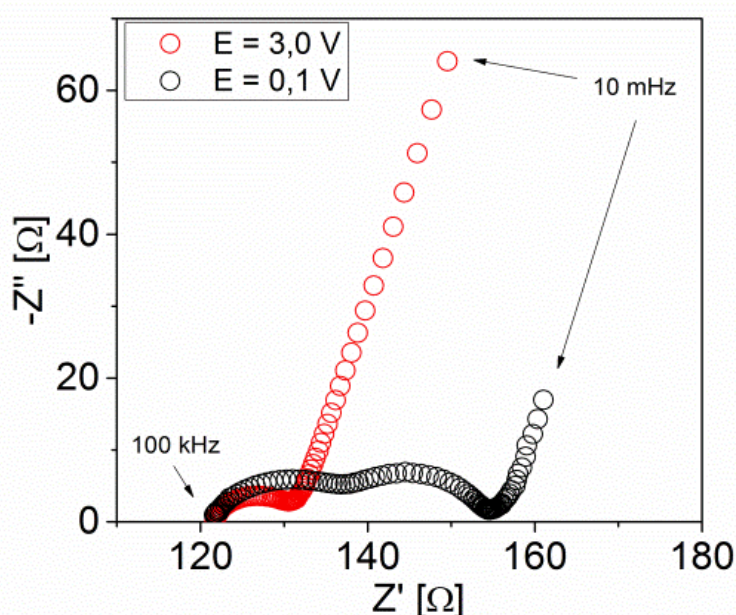
Rys. 17. Widmo impedancyjne dla elektrody Li||1 M LiPF₆ (EC:DMC)||RAD/CB/pVDF w zakresie częstotliwości od 100kHz do 10 mHz wykonana przy potencjale 0,10 V (Ø=12mm, grubość = 50 μm).



Rys. 18 Elektryczny układ zastępczy opisujący impedancję elektrody Li||1 M LiPF₆ (EC:DMC)||RAD/CB/pVDF

Na Rys. 19 przedstawiono widma impedancyjne otrzymane dla materiału elektrodowego RAD/CB/pVDF zebrane w zakresie częstotliwości od 100 kHz

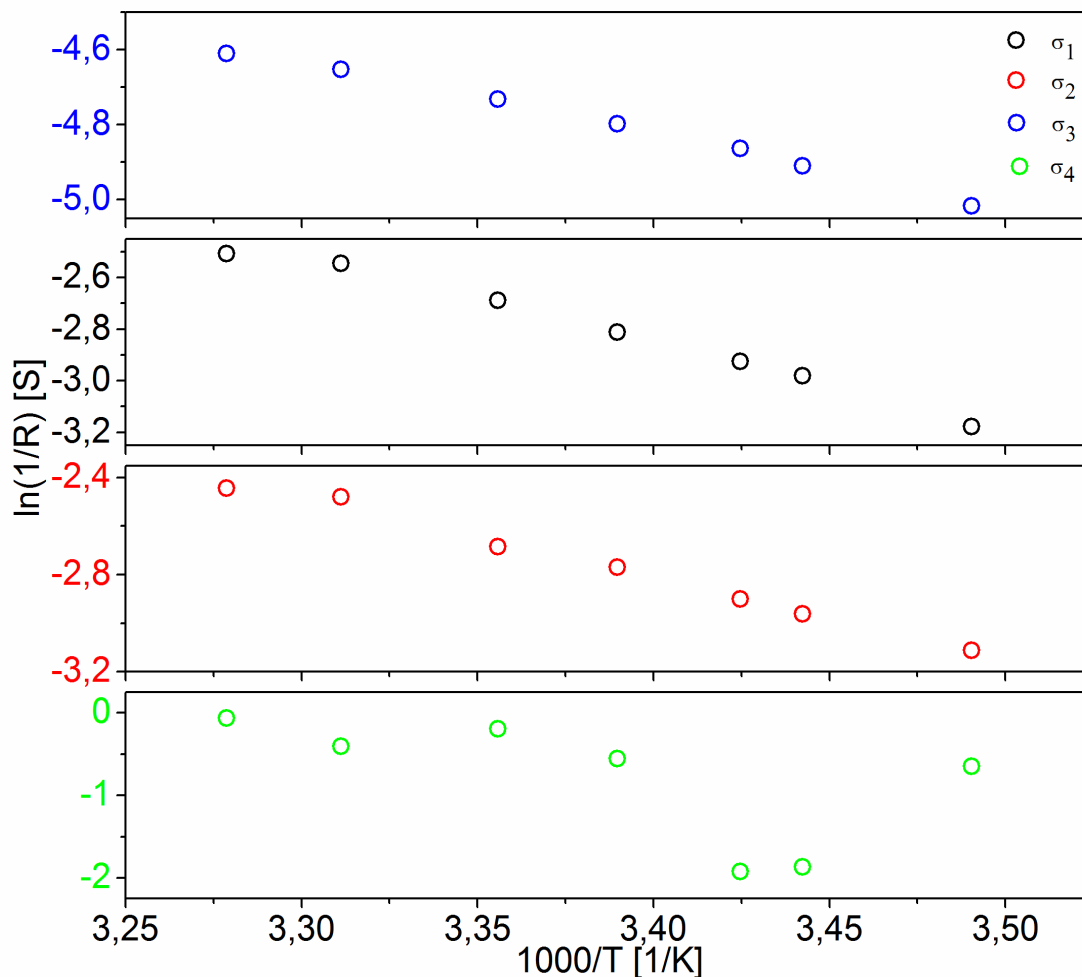
do 10 mHz przed polaryzacją ($E_{\text{spoczynkowy}} = 3,0 \text{ V}$) oraz dla materiału naładowanego do potencjału $E = 0,1 \text{ V}$. Widma wyraźnie się różnią, jednakże posiadają wspólną cechę - obecność półkola przy wysokich częstotliwościach i prostej przy niskich częstotliwościach. Oporność przeniesienia ładunku w materiale nienaładowanym jest mniejsza niż w materiale naładowanym. Przed polaryzacją zaobserwować można jedynie jedno półkole, po polaryzacji obecne są dwa półkole, co świadczy o pojawieniu się krzemianów i krzemu. Wiąże się to z odmiennymi stałymi czasowymi dla transportu Li^+ .



Rys. 19. Widmo impedancyjne dla elektrody $\text{Li}||1 \text{ M LiPF}_6$ (EC:DMC)||RAD/CB/pVDF w zakresie częstotliwości od 100kHz do 10 mHz zebrane przy potencjale 0,1 V przy temperaturach 286 do 294 K ($\varnothing=12\text{mm}$, grubość = $50\mu\text{m}$).

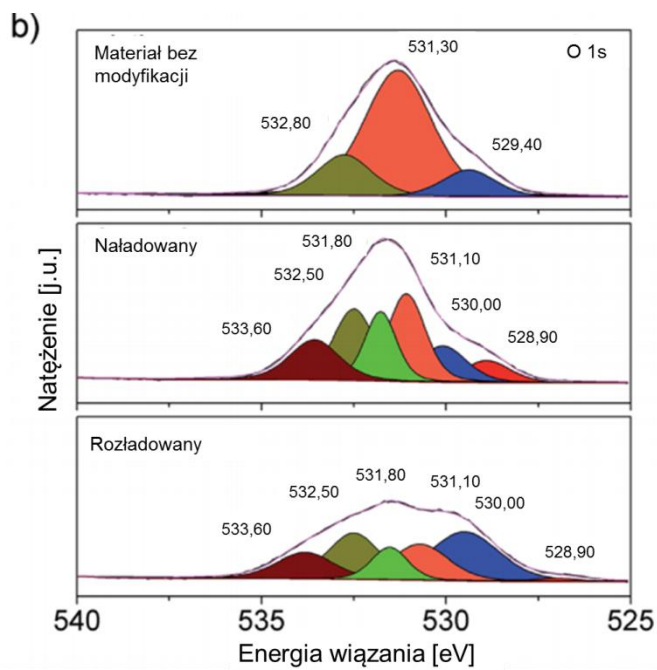
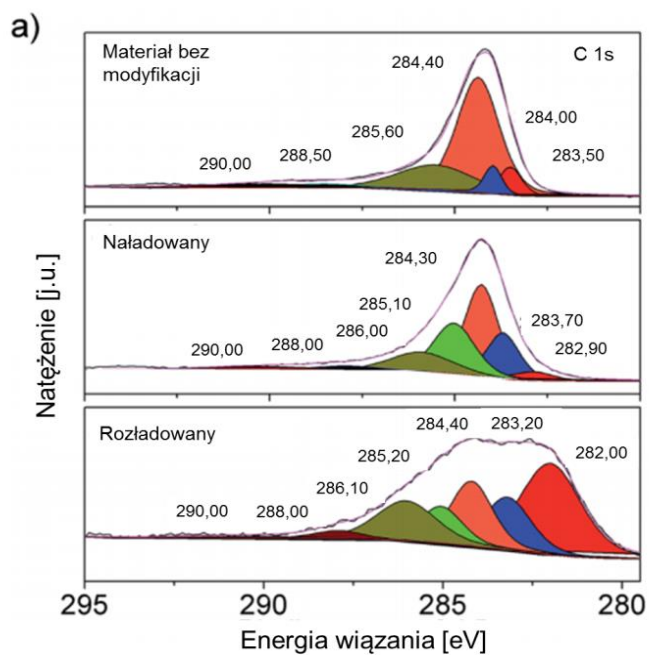
Zależność przewodności od temperatury została przedstawiona na Rys. 20. Na wykresie pokazano przewodność elektrolitu σ_1 (kolor czarny), przewodność warstwy SEI σ_2 (kolor czerwony) oraz przeniesienie ładunku σ_3 (kolor niebieski). Parametr σ_1 odpowiada za transport jonowy w elektrolicie. σ_2 oraz σ_3 mogą zostać przypisane procesowi przeniesienia ładunku z warstwy SEI do materiału [103]. σ_4 (kolor zielony) odbiega od liniowej zależności temperaturowej. Można

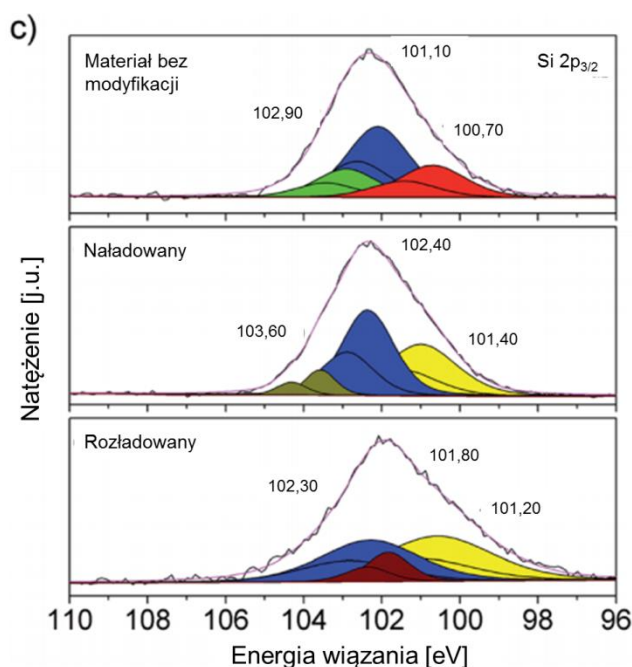
przypuszczać, iż proces związany z przeniesieniem ładunku jest zakłócony przez oscylacje występujące między cząsteczkami krzemionki. Podobne procesy zostały już opisane w pracy [104].



Rys. 20 Zależność temperaturowa $\ln(1/R)$ dla elektrody RAD/CB/pVDF, $E_{sp.} = 0,10$ V. $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4$ – przewodności wyznaczone na podstawie analizy widm impedancyjnych.

Celem identyfikacji produktów reakcji zachodzących w materiale elektrodowym przeprowadzono analizę XPS. Badanie zostało wykonane dla materiału przed badaniami elektrochemicznymi (materiał niemodyfikowany), dla materiału elektrodowego, który uległ redukcji elektrochemicznej $E = 0,2$ V („naładowanego”) oraz dla materiału po rozładowaniu $E = 3,0$ V. Wyniki analizy XPS przedstawiono na Rys. 21abc. Seria odnosi się od góry dla materiału bez modyfikacji, następnie dla materiału polaryzowanego oraz trzecia dla materiału rozładowanego.





Rys. 21 Widma XPS dla poziomów a) C 1s; b) O 1s; c) Si 2p dla materiału elektrodowego RAD/CB/pVDF [72].

Widmo C 1s (Rys. 21 a) w przypadku każdej próbki badanego materiału wykazuje maksima w zakresie 283 – 291 eV. Maksima te mogą zostać przypisane obecności węgla w następujących ugrupowaniach: C-C, C-H oraz CO_x [68,105–109].

Maksima widoczne pomiędzy 528 – 533 eV na widmie O 1s (Rys. 21 b) mogą być przypisane grupom Me-O, Si-O, CO_x [105,107,110,111].

Widmo Si 2p_{3/2} zostało zebrane w zakresie 101 – 103 eV (Rys. 21 c). Sygnały między 100,6 – 102,4 eV można przypisać wiązaniom Si-Li w stopie Li_xSi [6], jak również wiązaniom Si-O w SiO_x oraz/i krzemianie Li_xSiO_y [68]. Obecność maksimów przy ~ 102,6 – 103,6 eV może zostać przypisana wiązaniom Si-O w strukturze SiO₂ [3,112]. Badanie XPS pozwoliło zidentyfikować, iż w materiale bez modyfikacji znajduje się głównie krzemionka oraz śladowe ilości tlenków metali, w materiale naładowanym natomiast obecne są krzemiany litu (Li_xSiO_y) oraz stopy litu z krzemem (Li_xSi). Analiza pokazuje nam również iż podczas katodowej polaryzacji nie cała krzemionka reaguje z jonami litu Li⁺, ponieważ materiał po procesie rozładowania zawiera SiO₂ oraz tlenki metali, podobnie jak w przypadku materiału, który nie uległ modyfikacji.

Zarówno analiza XPS, jak i testy elektrochemiczne potwierdziły tworzenie się w materiale krzemianów litu, które można opisać zgodnie z reakcjami [12]:



W dalszej reakcji otrzymany krzem reaguje z jonami litu zgodnie z równaniem:

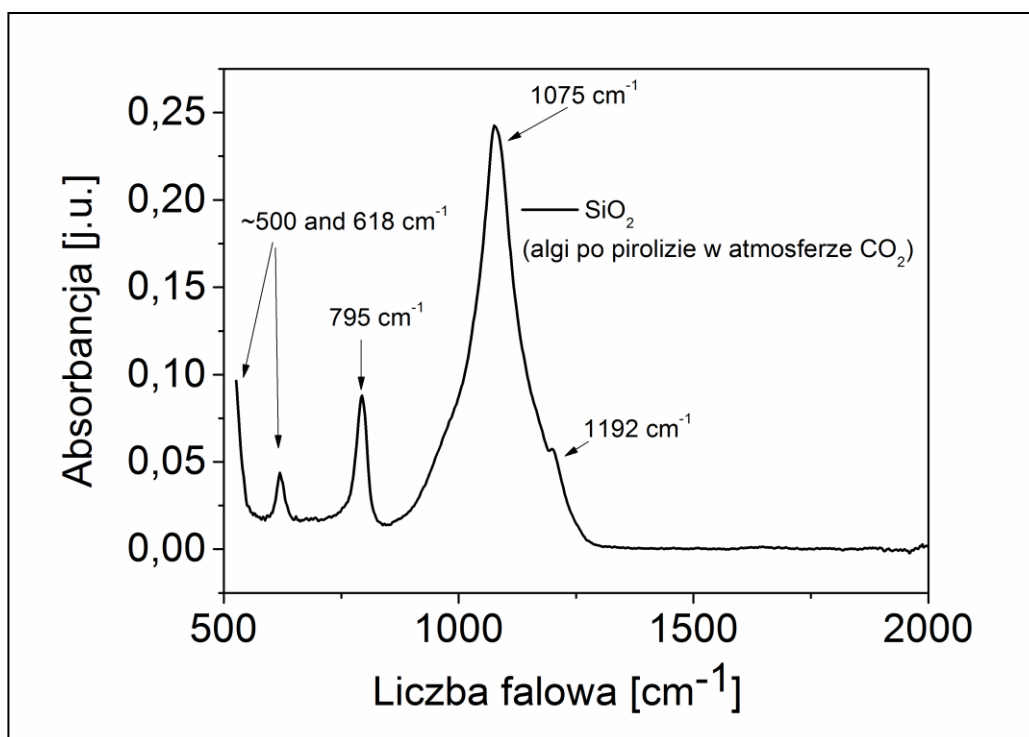


Podczas analizy XPS nie został wykryty tlenek litu, który stanowi niepożądaną formę tworzącą się podczas elektroredukcji $\text{SiO}_2 + 4\text{Li}^+$ do Li_2O (reakcja nieodwracalna (4)).

3.1.3 Materiał po pirolizie czerwonych alg z okrzemkami w atmosferze dwutlenku węgla

Piroliza glonów (*Polysiphonia fucoides*) przeprowadzona w temperaturze 700°C pozwoliła na uzyskanie materiału wolnego od węgla*. Uzyskano kremowy proszek - biokrzemionkę. Cała rurecznica została jako prekursor materiału węglowego zredukowana do produktów lotnych i ciekłych, których nie identyfikowano. Warunki przeprowadzenia pirolizy były takie same jak w przypadku materiału z argonem. Spektroskopia w podczerwieni FTIR umożliwiła identyfikację charakterystycznych ugrupowań na powierzchni badanego proszku po pirolizie rurecznicy z okrzemkami w atmosferze dwutlenku węgla.

* było to zaskoczeniem

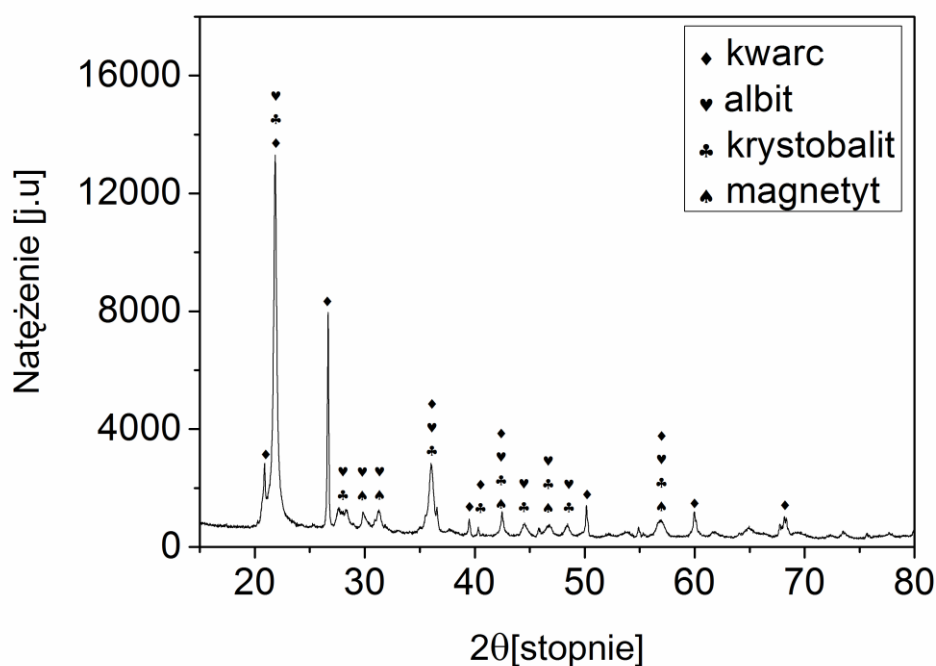


Rys. 22 Widmo FTiR materiału po pirolizie w atmosferze CO₂ czerwonych alg [113].

Na widmie (Rys. 22) widać intensywny sygnał w pozycji 1075 cm⁻¹, związany jest on z asymetrycznymi drganiami rozciągającymi wiązań Si-O [85]. Maksimum w pozycji 795 cm⁻¹ może zostać przypisane drganiom zginającym wiązania O-Si-O. Sygnał umiejscowiony w ~500 oraz 618 cm⁻¹ odpowiada za drgania rozciągające wynikające głównie z przesunięciami atomu Si [86]. Na widmie widoczny jest również niewielki pik w 1192 cm⁻¹. Może on zostać przypisany drganiom Si-O-Si. Obecność tychże maksimów dowodzi, iż otrzymany materiał zawiera cząsteczki krzemionki.

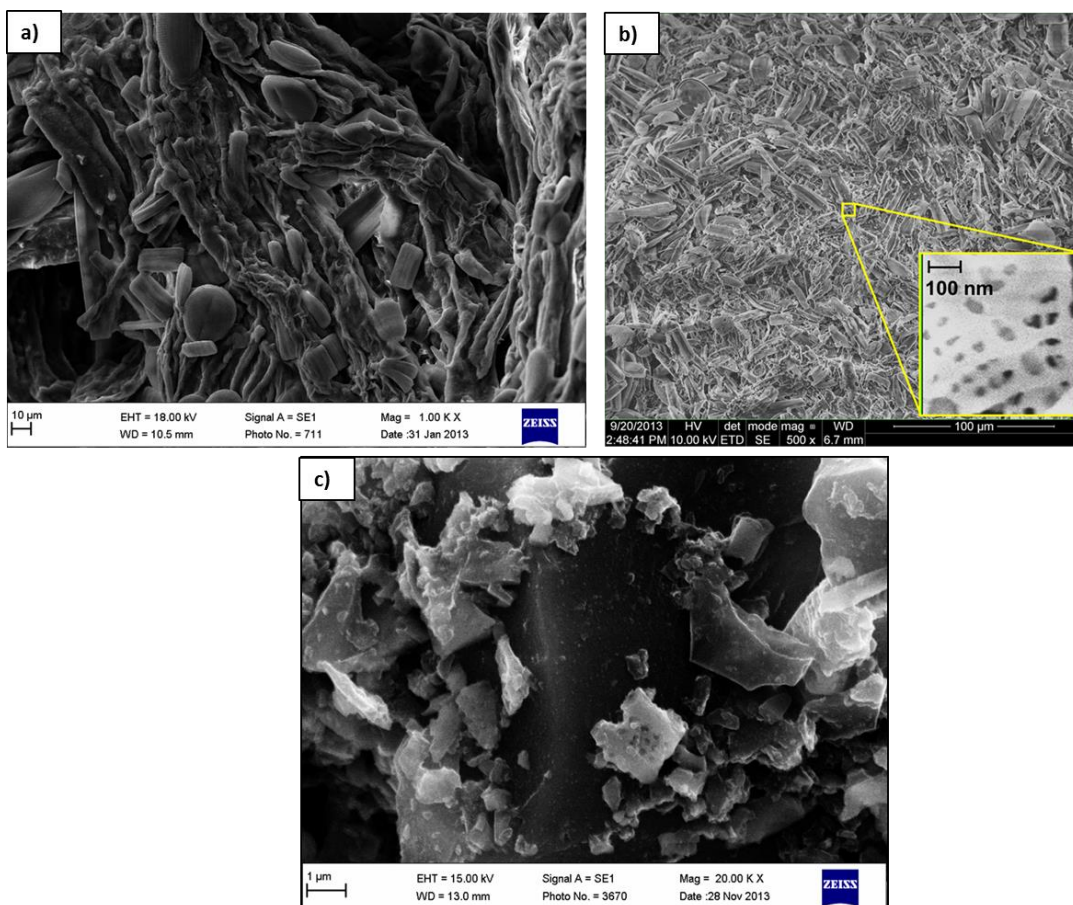
Do zidentyfikowania struktury krystalicznej próbki wykorzystano badanie rentgenowskie.

Dyfraktogram przedstawiony na Rys. 23 wskazuje, że struktura materiału jest krystaliczna i wskazuje na obecność albitu, krystobalitu, kwarcu oraz magnetytu w strukturze krzemionki.



Rys. 23 Dyfraktogram materiału RAD-CO₂ po pirolizie [113].

Do zobrazowania morfologii materiału wykorzystano skaningowy mikroskop elektronowy. Wyjściowy materiał przed pirolizą (rurecznica z okrzemkami) przedstawiony jest na Rys. 24a. Rys. 24b ilustruje materiał po pirolizie w atmosferze dwutlenku węgla. Jak widać materiał stanowi zbiór szkieletów okrzemek. Średnia wielkość pancerzy okrzemkowych wynosi $\sim 30 \mu\text{m}$, natomiast średnia wielkość otworów w pancerzach $\sim 100 \text{ nm}$. Powierzchnia całkowita w przypadku tego materiału badanie metodą adsorpcji azotu (BET) wynosi jedynie $1,4431 \text{ m}^2/\text{g}$, a objętość porów $0,0008 \text{ cm}^3/\text{g}$. Wynika to z tego, iż ponownie do czynienia mamy ze strukturą makroporowatą. Materiał poddano mieleniu w młynie kulowym. Obrazy próbek wykonane przy pomocy skaningowej mikroskopii elektronowej wykazują, że po mieleniu otrzymano materiał o nieregularnych kształtach i różnej wielkości ziaren o wymiarach $\sim 5 \mu\text{m}$ (Rys. 24c). Mielenie okazuje się jednak mało efektywne. Najprawdopodobniej z powodu sprężystości struktur okrzemkowych.



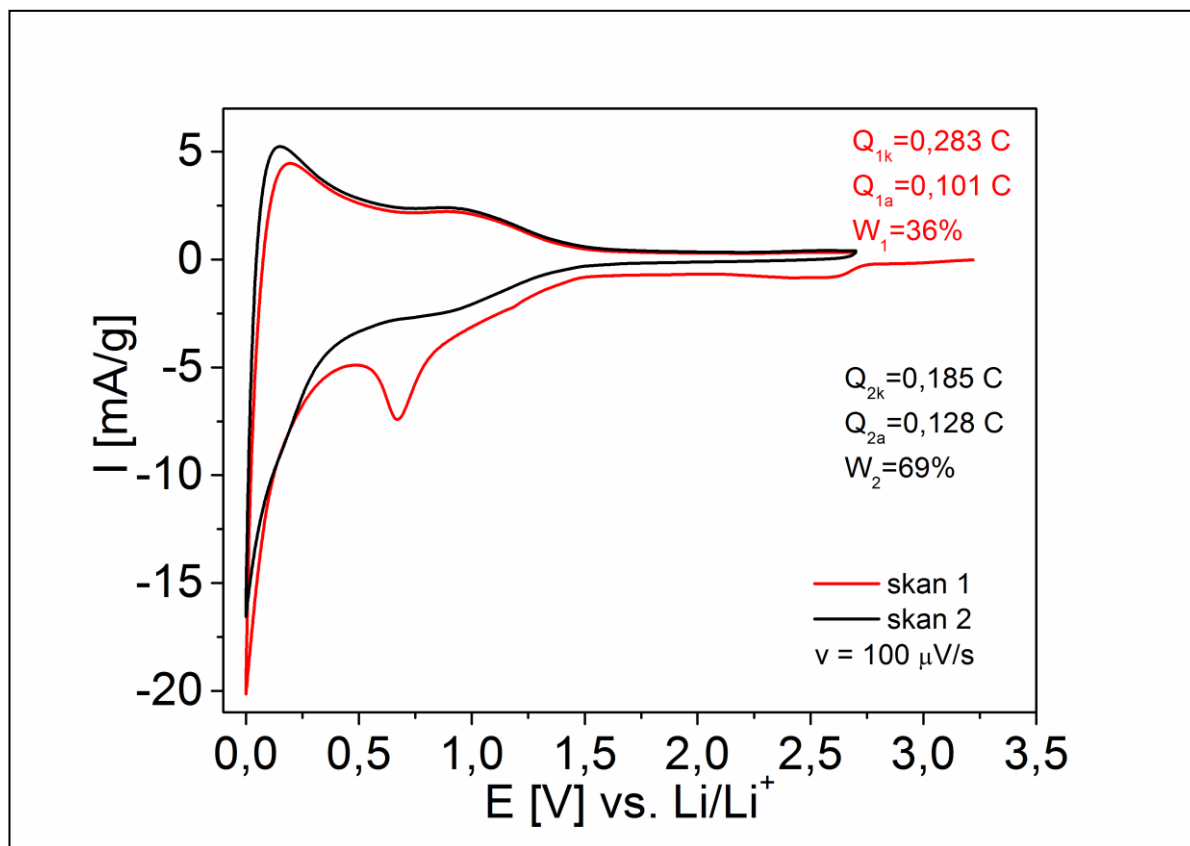
Rys. 24 Zdjęcia SEM materiału RAD-CO₂ a,b) przed i c) po mieleniu [113],

Skład chemiczny otrzymanego materiału określony został również przy pomocy SEM z przystawką EDS do lokalnej analizy składu chemicznego. W tabeli 6 zamieszczono wyniki analizy elementarnej badanego materiału.

Tabela 6 Skład materiału RAD-CO₂ na podstawie analizy EDS

Pierwiastek	Zawartość [procent atomowy]
Tlen (O)	58,4
Sód (Na)	2,2
Magnez (Mg)	0,6
Glin (Al)	4,4
Krzem (Si)	34,0
Potas (K)	0,1
Wapń (Ca)	0,2
Żelazo (Fe)	0,1

Tak jak w przypadku materiału pirolizowanego w atmosferze argonu dla materiału pirolizowanego w atmosferze dwutlenku węgla wykonano pomiary za pomocą woltamperometrii cyklicznej. Na Rys. 25 oraz Rys. 27 przedstawiono krzywe woltamperometryczne elektrod RAD-CO₂ /CB/pVDF. Parametry związane z przeprowadzonymi pomiarami naniesiono na odpowiednie wykresy.

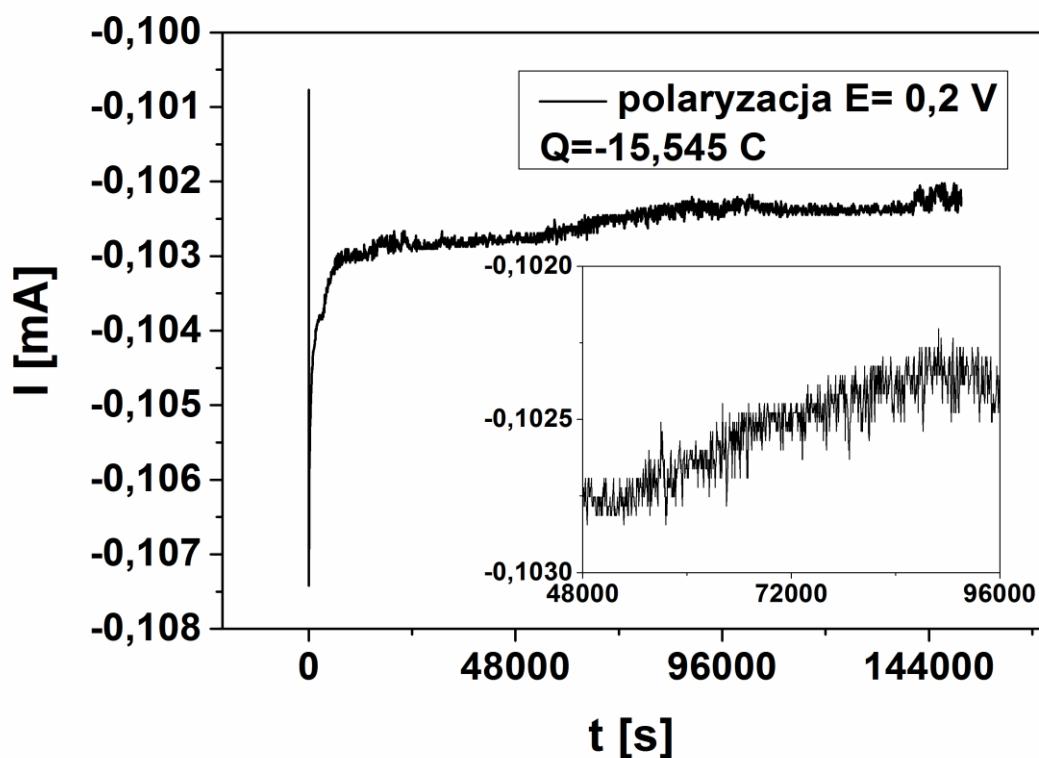


Rys. 25 Krzywa woltamperometryczna uzyskana dla elektrody Li||1 M LiPF₆ (EC:DMC 1:1 v/v)|| RAD-CO₂ /CB/pVDF w zakresie potencjałów 0,005 do 3,0 V względem Li/Li⁺ z szybkością 100 μVs⁻¹ [113].

Badanie przeprowadzono w zakresie potencjałów 0,005 do 3,0 V względem Li/Li⁺ z szybkością 100 μVs⁻¹. Na pierwszej otrzymanej krzywej woltamperometrycznej (linia czerwona) widoczne jest maksimum katodowe usytuowane przy potencjale 0,75 V vs Li/Li⁺. Maksimum to może zostać przypisane złożonym procesom związanym z tworzeniem się między elektrodą a elektrolitem warstwy SEI jak również

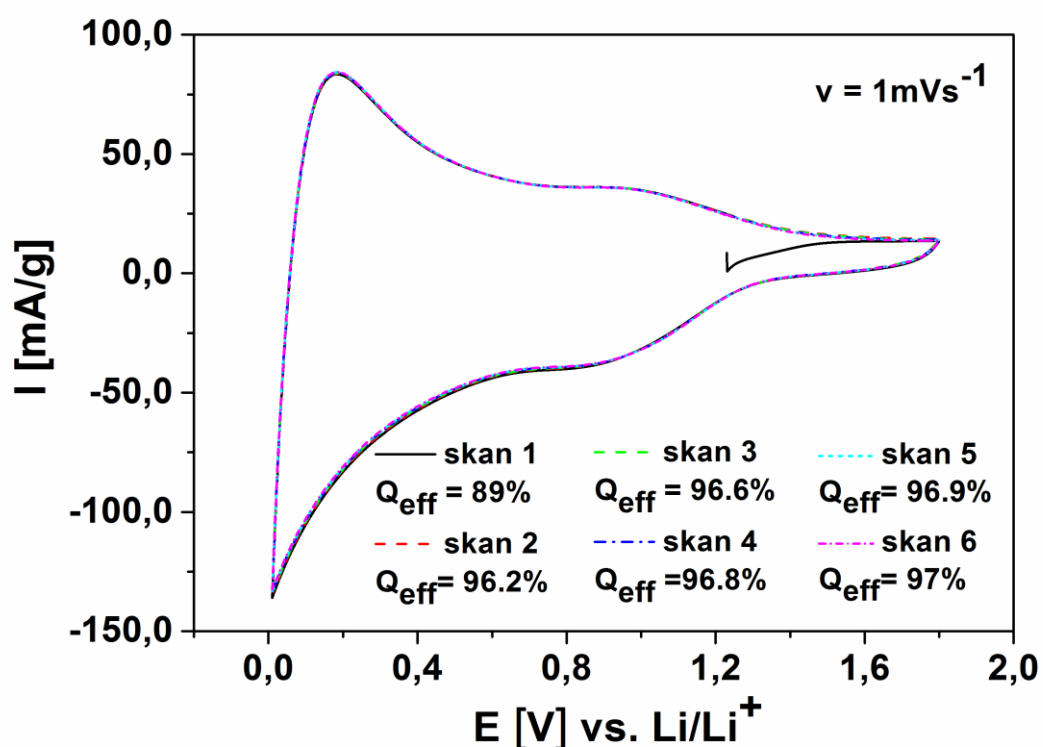
elektrochemiczną redukcją krzemionki. Dimov i inni wykazali, że oba te procesy pokrywają się [114].

Na drugiej krzywej (linia czarna), gdzie nie obserwuje się już wzrostu prądu związanego z tworzeniem się warstwy SEI widoczna jest aktywność redoksowa, zaczynająca się szerokim plateau prądowym przy ~ 0.8 V. Aktywność ta związana jest z tworzeniem się krzemianów litu [6,12]. Redukcja może zachodzić zgodnie z równaniami (2) i (4) opisanymi w rozdziale 2.1.4 i 3.1.2. Poniżej tego zakresu potencjałów może występować zarówno tworzenie się stopów Li_xSi_y [12] jak i interkalacja litu do dodanego dodatku węgla w postaci czerni acetylenowej (CB) [2]. Maksimum anodowe $\sim +0,2$ V (linia czerwona i linia czarna) może zostać przypisane reakcji, wyprowadzania kationów Li^+ ze stopu Li_xSi_y oraz deinsercji litu z materiału węglowego. W dalszej części krzywej CV obserwowane jest szerokie plateau aż do potencjału 1,5 V. Można interpretować je jako proces związany z anodowym rozkładem krzemianów do krzemionki. Jak widać z przebiegu kolejnych krzywych wydajność prądowa wzrasta wraz z kolejnym skanem. Oznaczać to może, iż w każdym kolejnym cyklu anodowym nie cały materiał zostaje odtworzony do postaci krzemionki, przez co ilość pozostałego nanokrzemu i kationów litu obecnych w materiale elektrodowym jest wyższa. Ta obserwacja pozwala na wyciągnięcie wniosków co do przygotowania elektrod poprzez etap „formatowania” elektrochemicznego. Prepolaryzacja w celu wprowadzenia kationów litu i tworzenia się krzemianów litu była zastosowana dla tego materiału przy potencjale 0,02 V (Rys. 26). Podobnie postępował Philippe et al. [68], który wykorzystał materiał do celów komercyjnych formatując go.



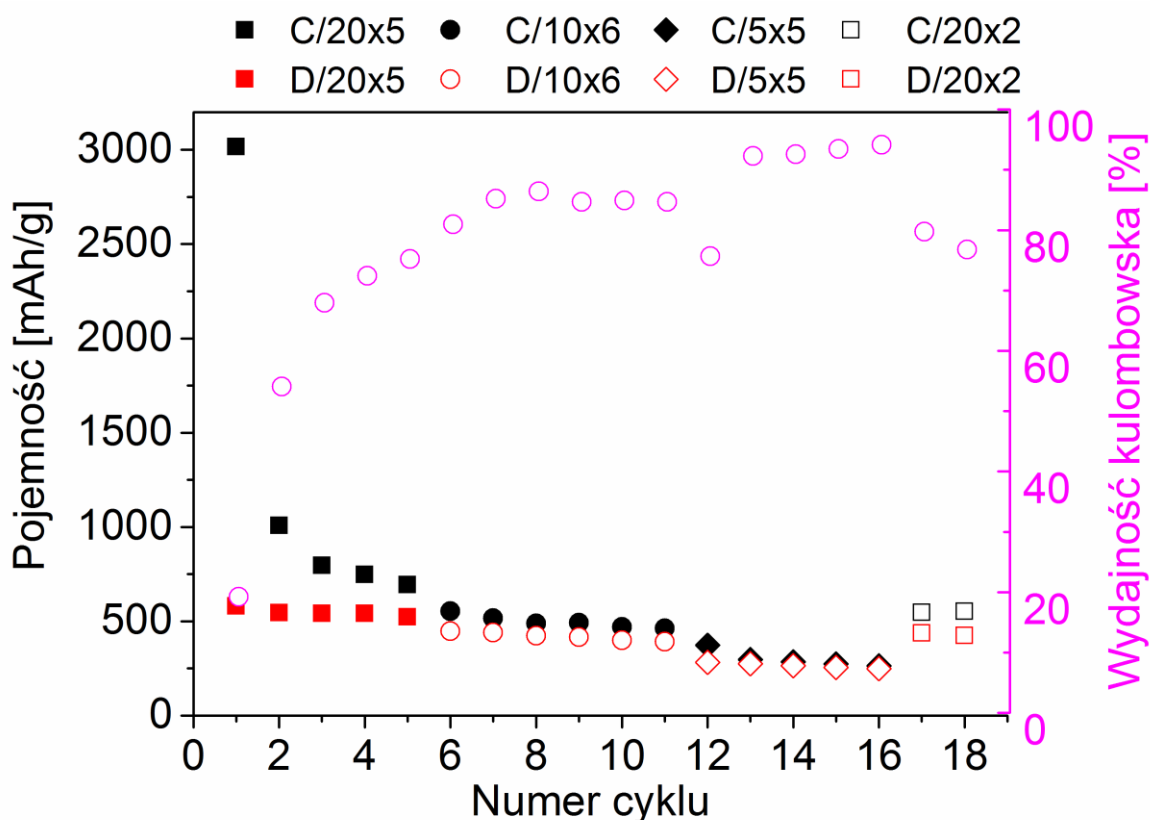
Rys. 26 Prepolaryzacja materiału elektrodowego RAD-CO₂/CB/pVDF

Formatowanie można też przeprowadzić w kolejnych cyklach polaryzacyjnych. Na Rys. 27 przedstawiono krzywe woltametryczne „sformatowanego” poprzez cykle polaryzacyjne materiału elektrodowego w zakresie 0,005 – 1,8 V z szybkością skanowania 1 mVs⁻¹. Otrzymane krzywe wzajemnie się pokrywają, co świadczy, że otrzymany materiał jest stabilny podczas wielu cykli polaryzacyjnych, a wydajność prądowa dla szybkości polaryzacji 1 mVs⁻¹ utrzymuje się na poziomie bliskim 100%.



Rys. 27 Krzywa voltamperometryczna uzyskana dla elektrody Li||1 M LiPF₆ (EC:DMC)|| RAD-CO₂ /CB/pVDF w zakresie potencjałów od 0,005 – 1,8 V z szybkością skanowania 1 mVs⁻¹ po wcześniejszych prepolaryzacjach [113].

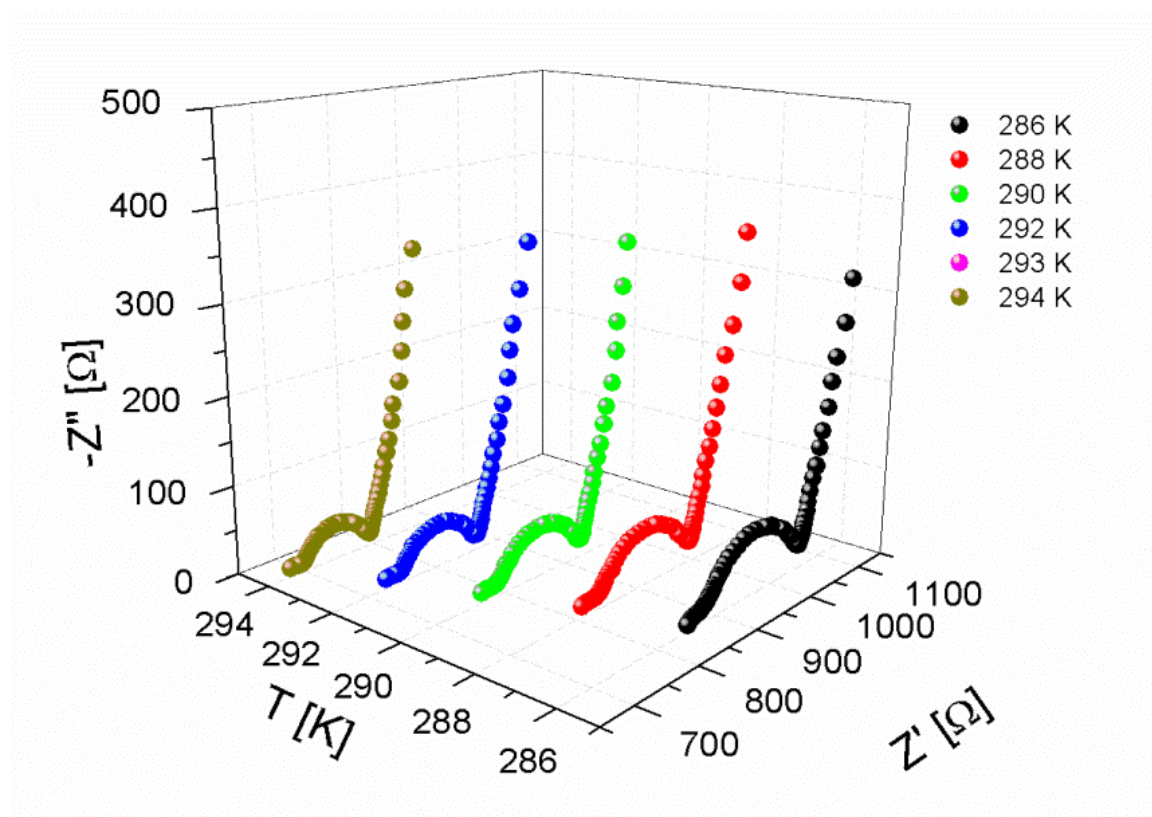
Celem wyznaczenia pojemności materiału przeprowadzono cykle ładowania i rozładowania. Na Rys. 28 przedstawiono zależność pojemności [mAh/g] kompozytowej anody RAD/CB/pVDF od liczby cykli ładowania/rozładowania o szybkości ładowania C/20, C/10, C/5. Podana pojemność C/20 określa jaka ilość energii może być pobrana z akumulatora w podanych warunkach, kiedy będzie on rozładowany w czasie dwudziestu godzin. Pojemność przeliczona została uwzględniając reakcje faradajowskie SiO₂.



Rys. 28. Zależność pojemności [mAh/g] kompozytowej anody Li||1 M LiPF₆ (EC:DMC)|| RAD-CO₂ /CB/pVDF od liczby cykli ładowania/rozładowania o szybkości ładowania C/20, C/10, C/5 [113].

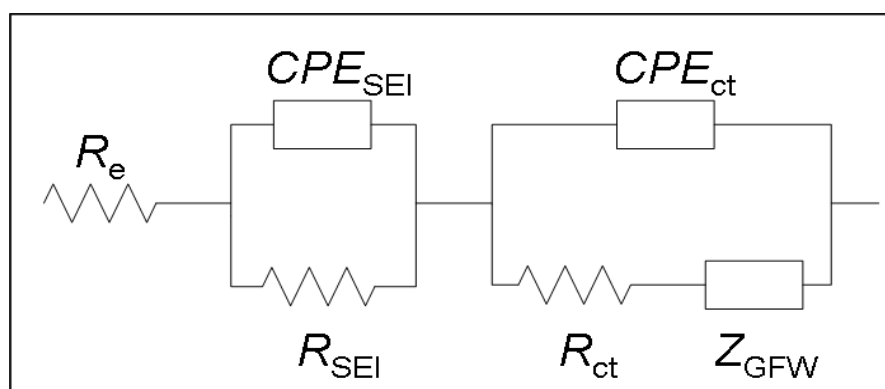
Pojemność ładowania dla pierwszego skanu związanego z wprowadzeniem litu do wnętrza polaryzowanej elektrody wynosi ponad 3000 mAh/g. Dla wyprowadzenia kationu litu pojemność jest już niższa i wynosi 580 mAh/g, w związku z czym związane z tym procesem reakcje dają nieodwracalne straty pojemności wynoszące aż 80%. Tak duży spadek pojemności związany jest z nieodwracalnymi procesami tworzenia się krzemianów lub/ oraz tlenku litu. Pojemność elektrody Li||1 M LiPF₆ (EC:DMC)|| RAD-CO₂ /CB/pVDF dla C/20, C/10, C/5 utrzymują się na poziomie ~500 mAh/g. Zachodzące w materiale procesy są bardzo skomplikowane i bardzo powolne, im mniejszy prąd tym pojemność dla materiału są lepsze. Jednakże widać, że procesy zachodzące w materiale są odwracalne i materiał wykazuje się pojemnością wyższą niż pojemność czystego grafitu (372 mAh/g).

Rys. 29 przedstawia widma impedancyjne zebrane przy potencjale 0,1 V przy różnych temperaturach oraz dopasowanie do widma obwodu zastępczego. Na widmach możemy zauważyć dwa półkola przy wysokich i średnich częstotliwościach zakończone linią prostą nachyloną do osi Z' pod kątem $\sim 80^\circ$. Pierwsze półkole może zostać przypisane pojawieniu się warstwy SEI [103]. Obszar średnich częstotliwości (drugi półokrąg na wykresie Nyquista) związany jest z przeniesieniem ładunku przez granicę faz elektrolit/elektroda. Linia prosta przy niskich częstotliwościach może odpowiadać za procesy dyfuzyjne zachodzące w materiale [115]. W tym wypadku impedancja Warburga, została zastąpiona elementem skończonym impedancji Warburga (finite-length Warburg element – GFW) [116,117].



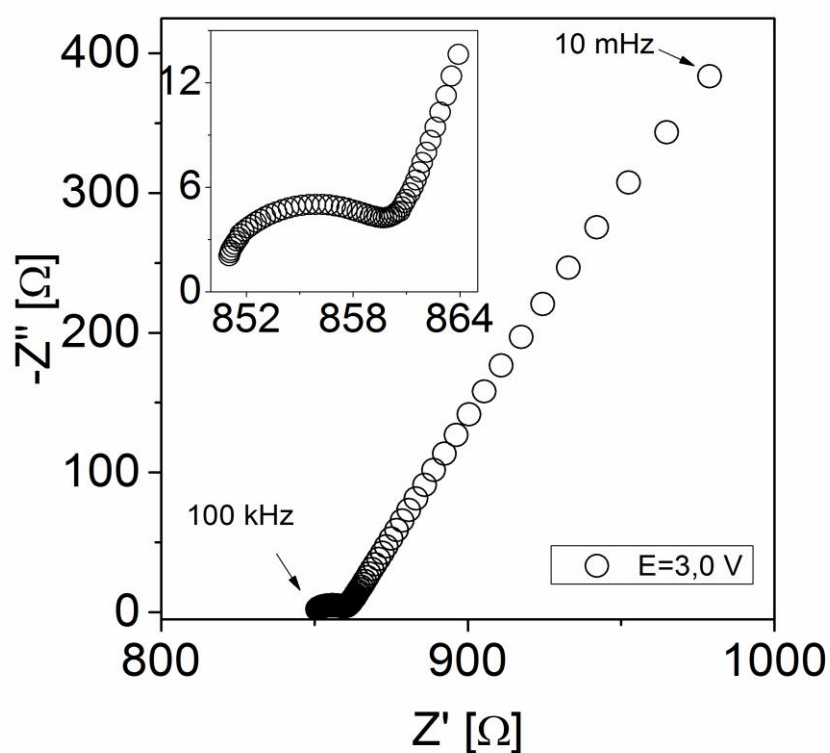
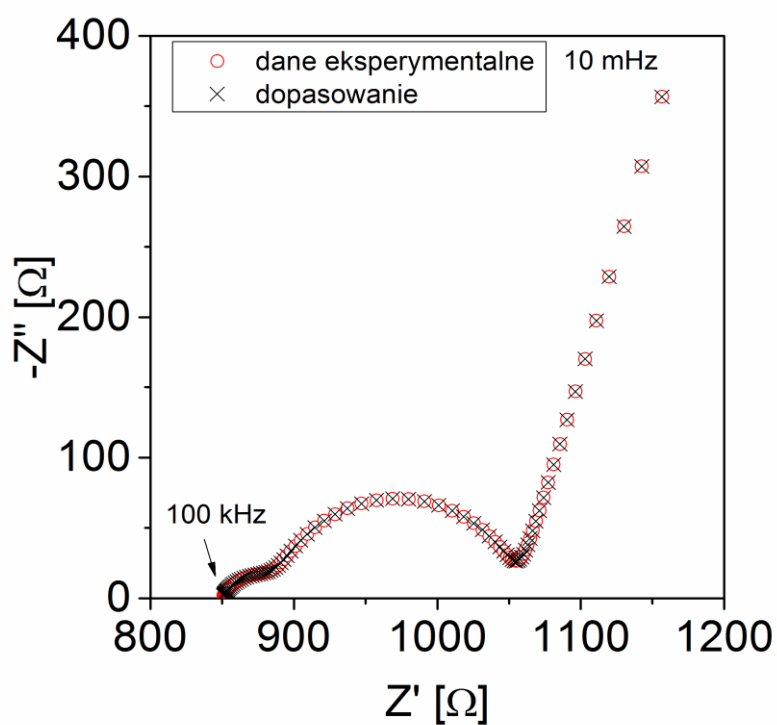
Rys. 29. Widmo impedancyjne dla elektrody Li||1 M LiPF₆ (EC:DMC)|| RAD-CO₂ /CB/pVDF w zakresie częstotliwości od 100kHz do 10 mHz wykonana przy potencjalach 3,0 V oraz 0,1V ($\varnothing=6$ mm, grubość = 30 μ m) [113].

Na Rys. 30 przedstawiono analizę widma impedancyjnego za pomocą odpowiednio dopasowanego obwodu zastępczego. Poszczególne symbole oznaczają R_e dla rezystancji elektrolitu, CPE_{SEI} i R_{SEI} odpowiadają za pojemność SEI oraz rezystancję warstwy SEI. CPE_{ct} oraz R_{ct} to pojemność warstwy podwójnej oraz rezystancja przeniesienia ładunku przez granicę faz elektrolit/materiał, natomiast Z_{GFW} element Warburga. O tym, że proponowany obwód zastępczy jest poprawny świadczy parametr χ^2 , który mieści się w granicach $1 \cdot 10^{-5} \div 1 \cdot 10^{-6}$.



Rys. 30. Elektryczny układ zastępczy opisujący impedancję elektrody Li||1 M LiPF₆ (EC:DMC)|| RAD-CO₂ /CB/pVDF [113].

Widma impedancyjne dla materiału zabrane przy potencjałach $E = 0,1$ V oraz $E = 3,0$ V zostały przedstawione na Rys. 31. Widma wyraźnie się różnią, jednakże posiadają wspólną cechę w obecności półkola przy wysokich częstotliwościach i prostej przy niskich częstotliwościach. Oporność przeniesienia ładunku w materiale nienaładowanym jest mniejsza niż w materiale naładowanym. Przed polaryzacją zaobserwować można jedynie jedno półkole, po polaryzacji obecne są dwa półkola, co świadczy o pojawieniu się krzemianów i krzemu. Związki te w badanych reakcjach faradajowskich charakteryzują się odmiennymi stałymi czasowymi dla transportu Li⁺.



Rys. 31. Widmo impedancyjne dla elektrody Li||1 M LiPF₆ (EC:DMC)|| RAD-CO₂ /CB/pVDF w zakresie częstotliwości od 100kHz do 10 mHz zebrane przy potencjale 3,0 V [113].

Z definicji wynika, że element *CPE* widoczny na elektrycznym obwodzie zastępczym może zostać scharakteryzowany przez dwa parametry *Q* i *n*. Wówczas, gdy *n=0* wtedy mówimy o rezystancji, o pojemności gdy *n = 1*, natomiast o impedancji Warburga, gdy *n=0,5* [118]:

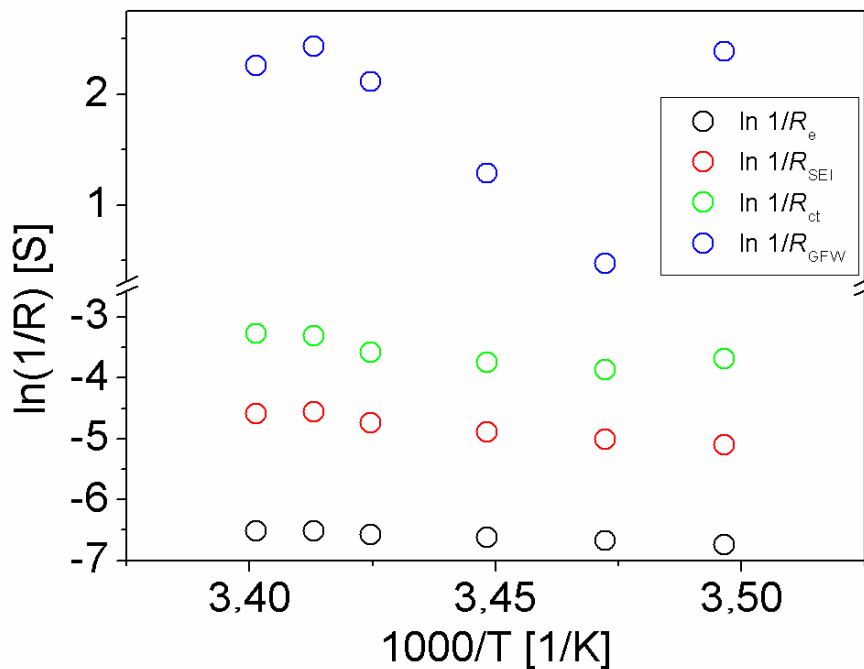
$$Z(\omega) = \frac{1}{Q} (j\omega)^{-n} \quad (15)$$

gdzie: $j = \sqrt{-1}$, *Q* jest stałą w $F \cdot s^{n-1}$.

Impedancja dyfuzyjna Z_{GFW} jest opisana przez oporność R_{GFW} , parametr *T* oraz współczynnik θ . Funkcja Z_{GFW} podany jest zgodnie z zależnością przedstawionej w pracy [116,117]:

$$Z_{GFW} = \frac{R_{GFW}}{(j\omega T)^\theta} \operatorname{tgh}[(j\omega T)^\theta] \quad (16)$$

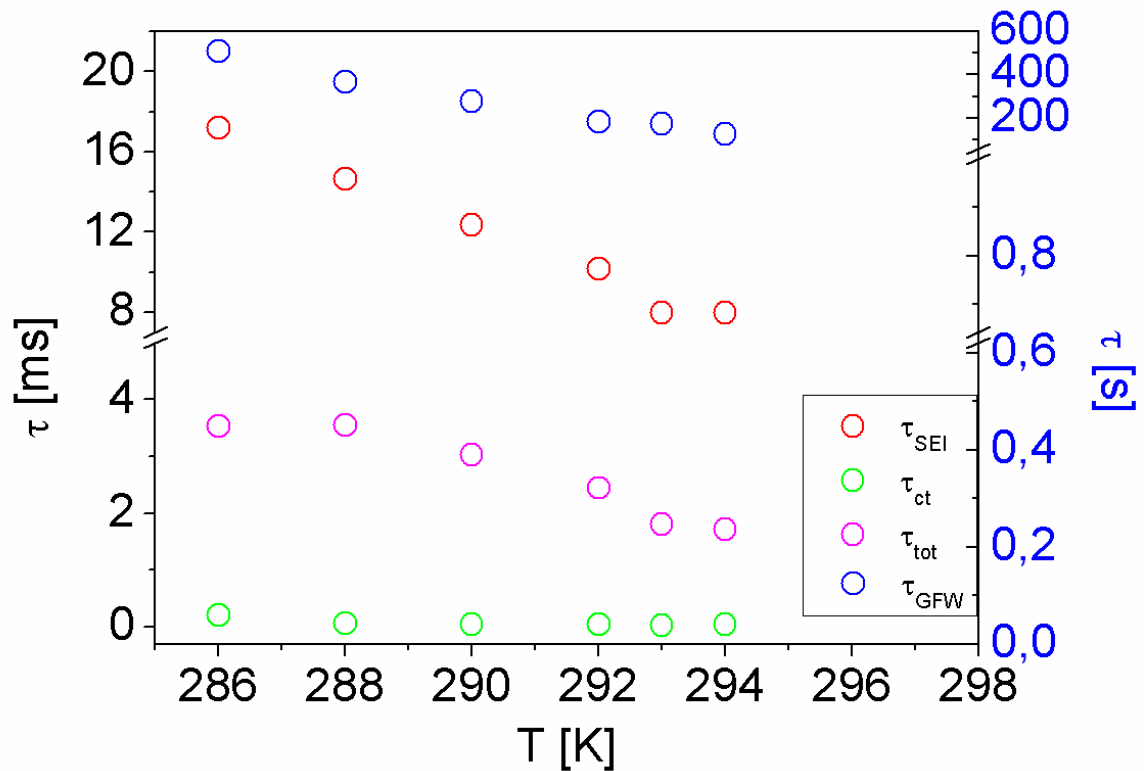
Zależność $\ln(\sigma) = f(1/T)$ została przedstawiona na Rys. 32. Wykres przedstawia zależność Arrheniusa dla poszczególnych elementów. Wraz z temperaturą przewodność rośnie. Widać również, iż oporność warstwy R_{GFW} nie jest zależna od temperatury.



Rys. 32 Zależność Arrheniusa dla poszczególnych elementów układu zastępczego, $E=0,1$ V [113].

Rys. 33 przedstawia zależność stałej czasowej (τ) od temperatury. Stałe czasowe elementu CPE wyliczono zgodnie z równaniem [119]:

$$CPE = \frac{\tau^n}{R} \quad (17)$$

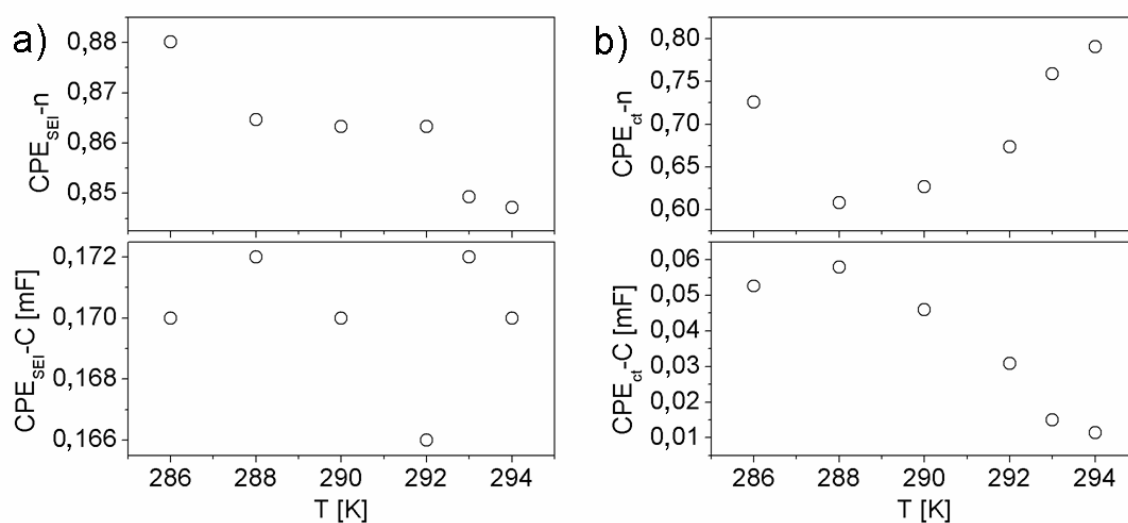


Rys. 33 Zależność stałej czasowej τ od temperatury [113].

Parametr τ pozwala na uzyskanie informacji o zachodzących procesach ładowania oraz rozładowywania. W celu wyznaczenia stałej czasowej całkowitego procesu można skorzystać ze wzoru [120]:

$$\tau_{tot} = \frac{(R_{ct} \cdot CPE_{ct})^{\frac{1}{n}} \cdot R_{SEI} + (R_{SEI} \cdot CPE_{SEI})^{\frac{1}{n}} \cdot R_{ct}}{R_{SEI} \cdot R_{ct}} \quad (18)$$

Średnia wartość τ_{tot} wynosi $2,67 \cdot 10^{-3}$ s. Wynika z tego, że proces przeniesienia ładunku jest szybki i może zależeć od łączenia się jonów litu oraz procesów elektronowych w analizowanym systemie. Przedstawione na wykresie wyniki pokazują, że czas relaksacji w warstwie SEI maleje wraz z wzrostem temperatury i jest wolniejszy dla $T=294$ K, a szybszy dla $T = 286$ K. Czasy relaksacji dla tych temperatur wynoszą odpowiednio 0,00796 s oraz 0,017 s. Wartości stałych czasowych τ_{ct} były o dwa rzędy wielkości mniejsze niż w porównaniu do τ_{SEI} . Można zatem przypuszczać, iż proces przeniesienia ładunku między warstwą SEI, a cząsteczkami krzemionki jest szybszy niż proces przeniesienia ładunku wewnątrz warstwy SEI. Stała czasowa związana z elementem Z_{GFW} zmienia się w granicach 125 – 500 s. Rząd wielkości dowodzi, iż proces dyfuzji jonów litu w materiale jest bardzo wolny.



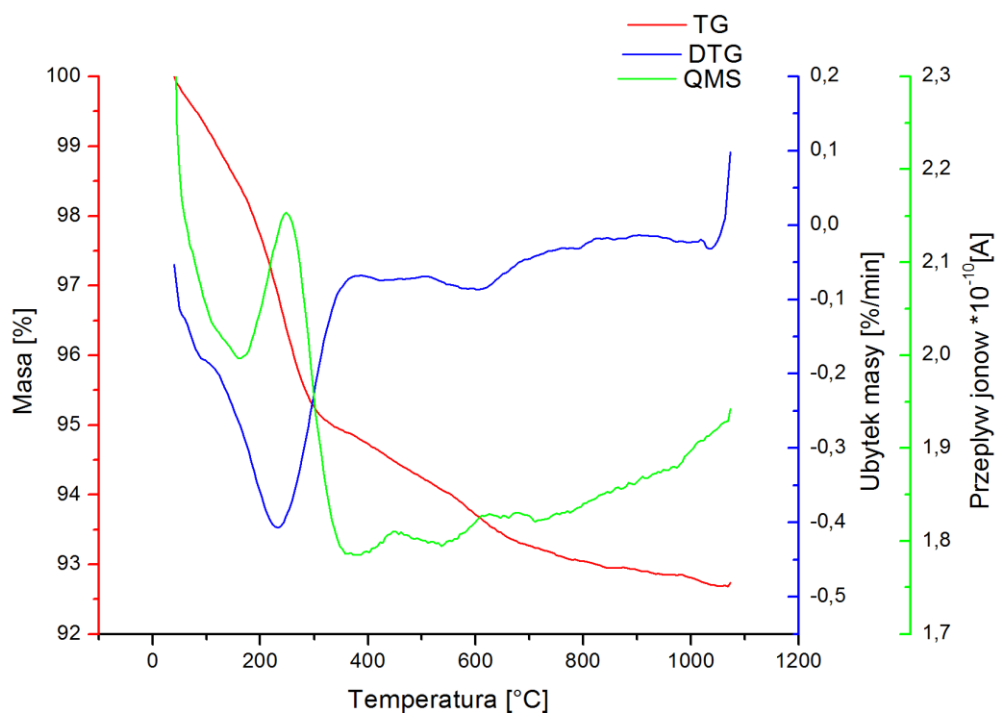
Rys. 34 Wartości parametrów otrzymane z dopasowania widma impedancyjnego a) CPE_{SEI} oraz b) CPE_{ct} [113].

Pojemność warstwy SEI ($CPE_{\text{SEI-C}}$) praktycznie nie zmienia się, podczas gdy ($CPE_{\text{SEI-n}}$) nieznacznie obniża się (Rys. 34a). Jednorodność warstwy SEI ma duży wpływ na reakcje przeniesienia ładunku, które zachodzą między powierzchnią międzyfazową SEI oraz cząsteczkami krzemionki. Jak widać na Rys. 34b, w zakresie temperatur 288 – 294 K wartości $CPE_{\text{ct-C}}$ zmniejszają się podczas gdy wzrasta $CPE_{\text{ct-n}}$. Zmiana tych parametrów może odzwierciedlać zmiany

w reakcji przeniesienia ładunku wywołane przez powstawanie warstwy SEI. Należy wziąć pod uwagę, że funkcja jest wieloparametrowa i punkty trzeba traktować jako rozrzut *CPE*.

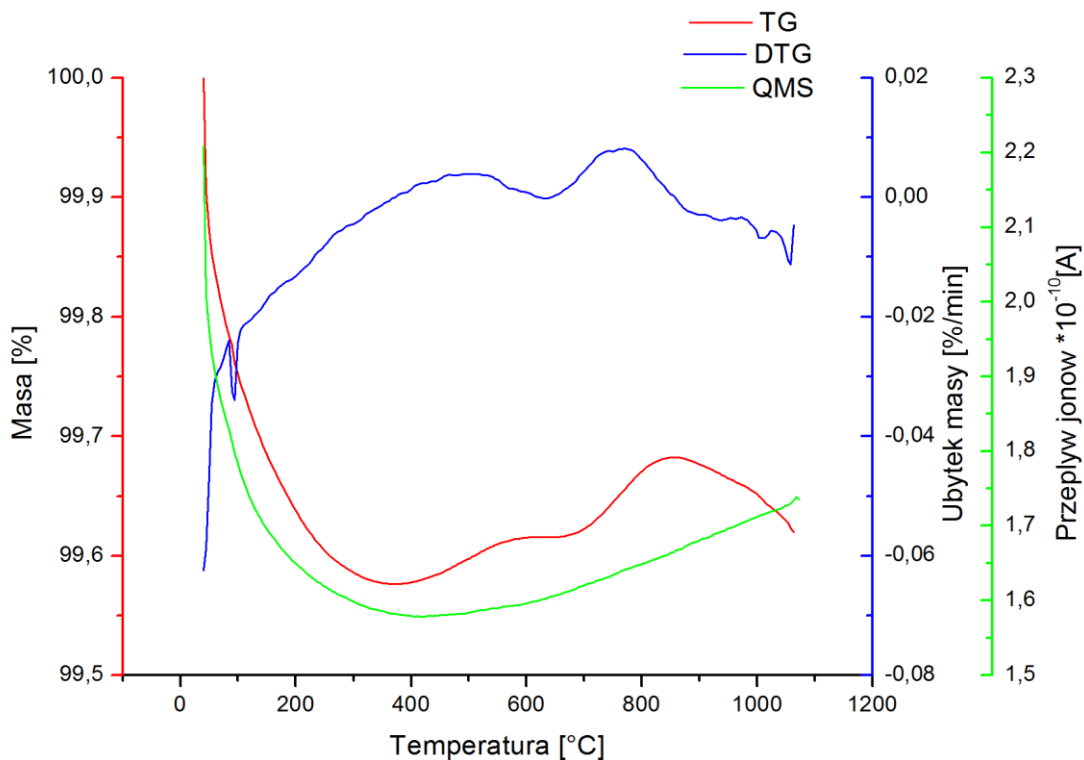
3.1.4 Otrzymywanie i charakterystyka materiału ziemi okrzemkowej pochodzenia słodkowodnego.

Materiał został przygotowany z wykorzystaniem spożywczej ziemi okrzemkowej (ZO) firmy Perma-Guard pochodzenia słodkowodnego. Ziemia okrzemkowa pochodzi ze złóż skamieniałych pancerzyków okrzemek - Melosira Preicelanica, których pancerzyki są zbudowane z amorficznej krzemionki. ZO została najpierw oczyszczona poprzez płukanie i ultrasonifikowanie (30 min) wodą 3-krotnie destylowaną. Proces powtarzano 6 krotnie. Następnie materiał osuszono i przygotowano elektrody, pomijając etap pirolizy w atmosferze beztlenowej. W celu sprawdzenia czy dokładnie wyeliminowano wodę z oczyszczonej ziemi okrzemkowej oraz czy następuje zmiany w masie materiału próbkę poddano analizie termicznej z analizą masową produktów gazowych. (TG/QMS). Pomiar TG odbywał się w atmosferze Ar - przepływ 40 ml/min na rozruch maszyny, a później 20 ml/min w zakresie temperatur 40 – 1100 °C. Masa próbki „czystej” wynosiła 2,93 mg, a prażonej 2,87 mg. W spektrometrii masowej wartość *m/z* odpowiadała H₂O. Otrzymane wyniki przedstawiono na Rys. 35.



Rys. 35 Krzywe TG, DTG i QMS dla „czystej” ziemi okrzemkowej w zakresie temperatur 40 – 1100 °C

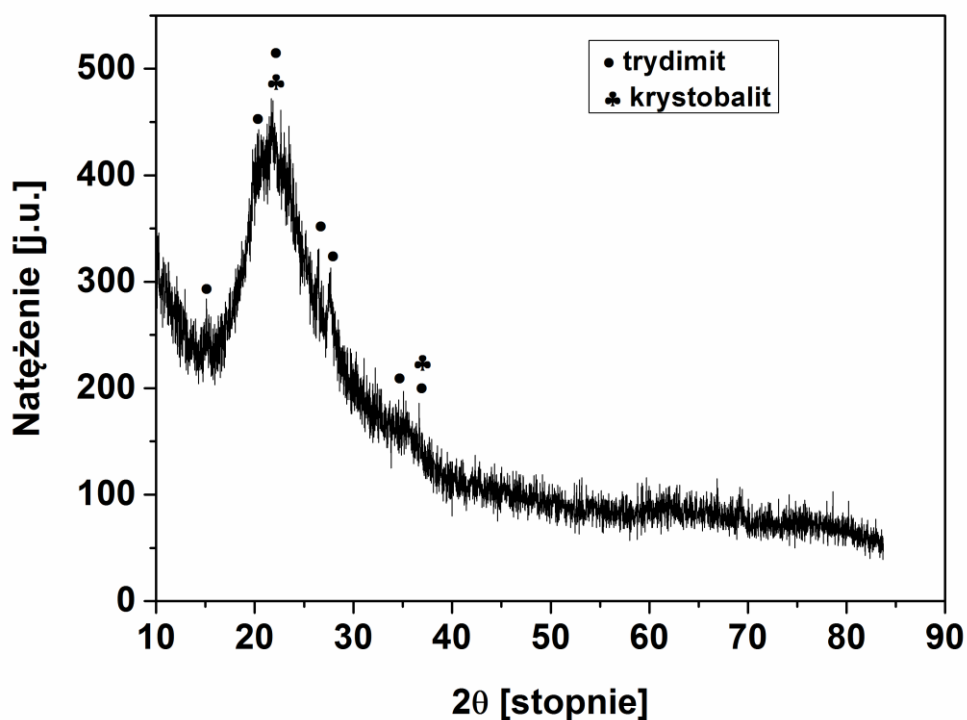
Na krzywej widoczny jest znaczny i szybki ubytek masy w zakresie 100 – 300 °C. Odpowiada on uwolnieniu zaabsorbowanej wody. Potwierdza to pik przepływu jonów. Dalszy ubytek masy odpowiada rozkładowi związków organicznych zawartych w materiale. Powyżej temp. 600 °C widoczny jest ubytek masy wielkości ok. 1% i odpowiada on całkowitemu wysuszeniu diatomitu i formowaniu się nowego materiału w postaci krzemionki.



Rys. 36 Krzywa TG, DTG i QMS dla ziemi krzemkowej po obróbce cieplnej (1000°C/12h) w zakresie temp. 40 – 1100 °C.

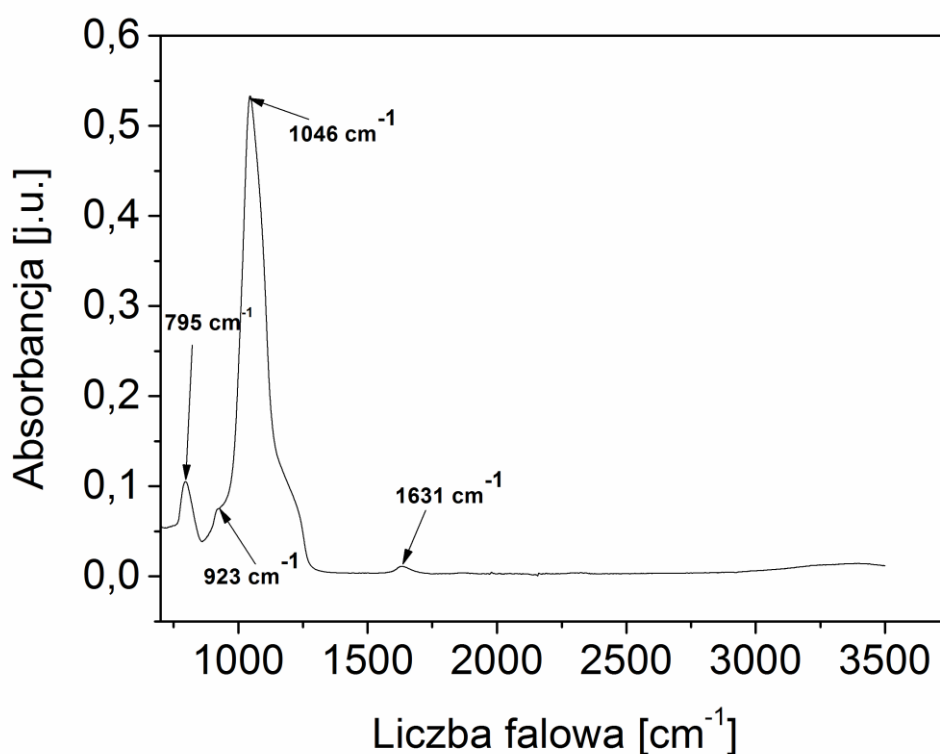
Badaniu poddano także próbkę po opisanej wcześniej obróbce termicznej. Krzywa DSC-TG ukazuje całkowity ubytek masy ok. 0,4% w przedziale 40 - 1000 °C. Jest to bardzo mała wartość i świadczy o kompletnej dehydracji materiału we wcześniejszym procesie prażenia. Dodatkowym potwierdzeniem jest gładki przebieg krzywej QMS.

Do zidentyfikowania struktury krystalicznej materiału aktywnego wykorzystano badanie rentgenowskie. Badanie XRD wykonane dla próbki ZO/CB/pVDF wskazuje, iż struktura próbki jest głównie amorficzna o czym świadczy szerokie halo amorficzne. Jednakże można zauważyć słabe sygnały od krystalicznej struktury krzemionki w postaci trydymitu i krystobalitu.



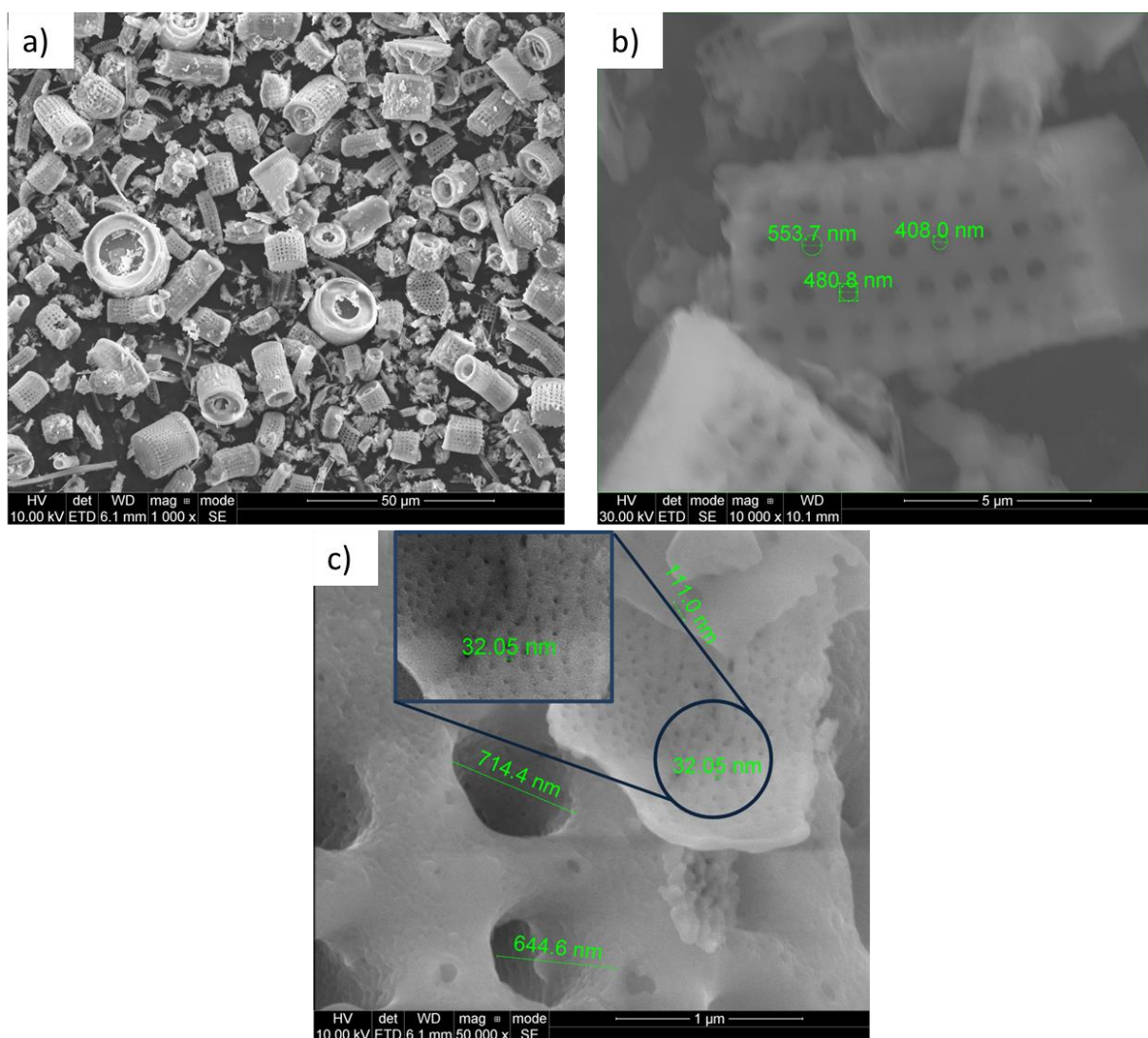
Rys. 37 Dyfraktogram dla „czystej” ziemi krzemkowej.

Charakterystyczne ugrupowania dla materiału określono za pomocą spektroskopii ATR-FTiR. Na widmie widać intensywny sygnał dla 1046 cm^{-1} , związany jest on z asymetrycznymi drganiami rozciągającymi wiązań Si-O [85]. Maksimum dla 795 cm^{-1} można przypisać drganiom zginającym O-Si-O. Na widmie widoczne są również niewielkie pasma w pozycjach: 923 i 1631 cm^{-1} związane z drganiami rozciągającym Si-OH. Obecność tychże wyżej wymienionych pasm dowodzi, iż otrzymany materiał zawiera cząsteczki krzemionki.



Rys. 38 Widmo ATR-FTiR ziemi okrzemkowej.

Obrazy próbek wykonane przy pomocy skaningowej mikroskopii elektronowej wykazują, że zawarte w ziemi okrzemkowej pancerzyki okrzemek odznaczają się regularnym, cylindrycznym kształtem, dzięki czemu charakteryzują się wysoką twardością i małą łamliwością. Pancerzyki okrzemek posiadają pory o średniej wielkości ~ 480 nm. W porównaniu do okrzemek pochodzenia słonowodnego, diatomit słodkowodny charakteryzuje się zupełnie innym kształtem przypominającym budowę koliste, wielokondygnacyjne wieże z otworami na każdym piętrze. Średnia wielkość pancerzy okrzemkowych wynosi ~ 10 μm . Na zdjęciach SEM w przypadku diatomitu również widoczne są koliste areole. Powierzchnia całkowita w przypadku tego materiału badanie metodą adsorpcji azotu (BET) wynosi $21,0001$ m^2/g , a objętość porów $0,0108$ cm^3/g . Wynika to z tego, że ponownie do czynienia mamy ze strukturą makroporowatą. Udowadnia to również powiększenie widoczne na zdjęciu SEM, gdzie wielkość otworów wynosi ~ 30 - 500 nm w zależności od miejsca (Rys. 39).



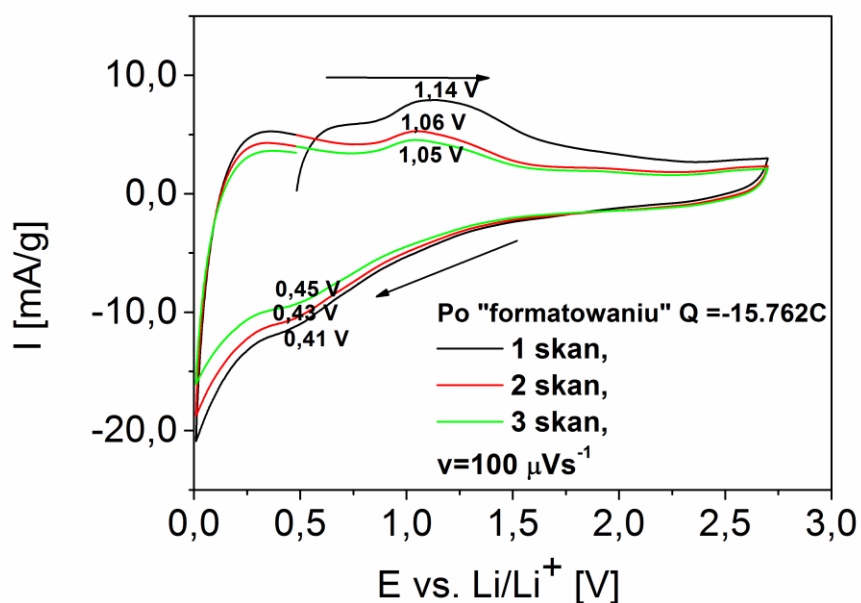
Rys. 39 Zdjęcia SEM dla ziemi okrzemkowej przy powiększeniach a) 1000x, b) 10000x oraz c) 50000x

W tabeli 7 zamieszczono wyniki analizy elementarnej badanego materiału.

Tabela 7. Skład diatomitu na podstawie EDS.

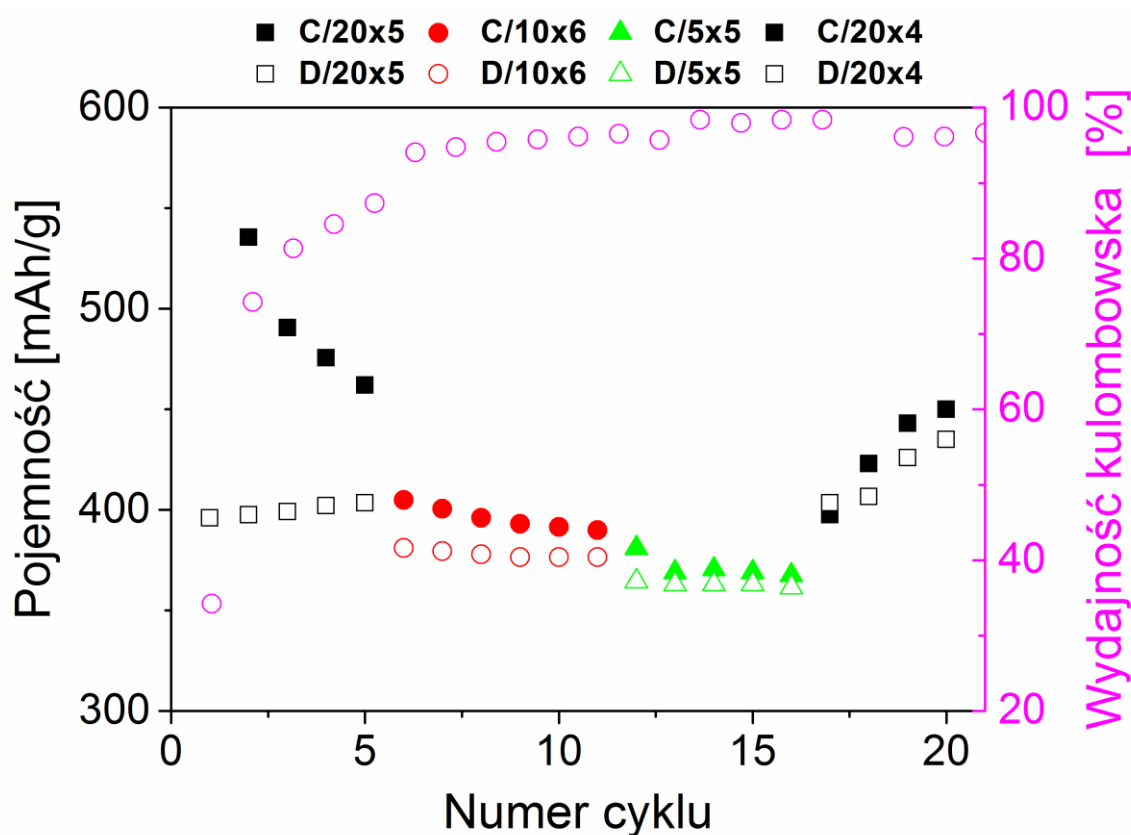
Pierwiastek	Zawartość [procent atomowy]
Tlen (O)	74,35
Sód (Na)	0,83
Magnez (Mg)	0,31
Glin (Al)	1,57
Krzem (Si)	22,57
Wapń (Ca)	0,26
Żelazo (Fe)	0,1

Na Rys. 40 poniżej przedstawiono krzywe voltamperometryczne „sformatowanych” poprzez cykle polaryzacyjne elektrod ZO/CB/pVDF. Badanie przeprowadzono w zakresie potencjałów 0,002 do 2,7 V względem Li/Li⁺ z szybkością 100 μVs⁻¹. Materiał został sformatowany chronoamperometrycznie (E = 0,2 V). Ładunek, który uzyskano poprzez „formatowanie” materiału wynosił Q= -15,76 C. Na otrzymanych krzywych voltamperometrycznych pojawiają się zauważone wcześniej aktywności redoks. Szerokie plateau katodowe zaczyna się przy potencjale 0,8 V. Aktywność ta związana jest z tworzeniem się krzemianów litu [6,12,121]. W dalszej części krzywej CV obserwowane jest szerokie plateau anodowe, którego maksimum zauważalne jest przy potencjale ~1,1 V Można je interpretować jako proces związany z anodowym rozkładem krzemianów do krzemionki. Jak widać z przebiegu kolejnych krzywych wydajność prądowa wzrasta wraz z kolejnym skanem. Świadczy to o tym, że nie cały materiał zostaje odtworzony do postaci krzemionki, przez co ilość pozostałego nanokrzemu i kationów litu obecnych w materiale elektrodowym jest wyższa. Maksimum anodowe zostało również zaobserwowane i opisane przez zespół Sun’a jako aktywność Li₂Si₂O₅ [4].



Rys. 40 Krzywa voltamperometryczna uzyskana dla elektrody Li||1 M LiPF₆ (EC:DMC)|| ZO/CB/pVDF w zakresie potencjałów 0,002 do 2,7 V względem Li/Li⁺ z szybkością 100 μVs⁻¹.

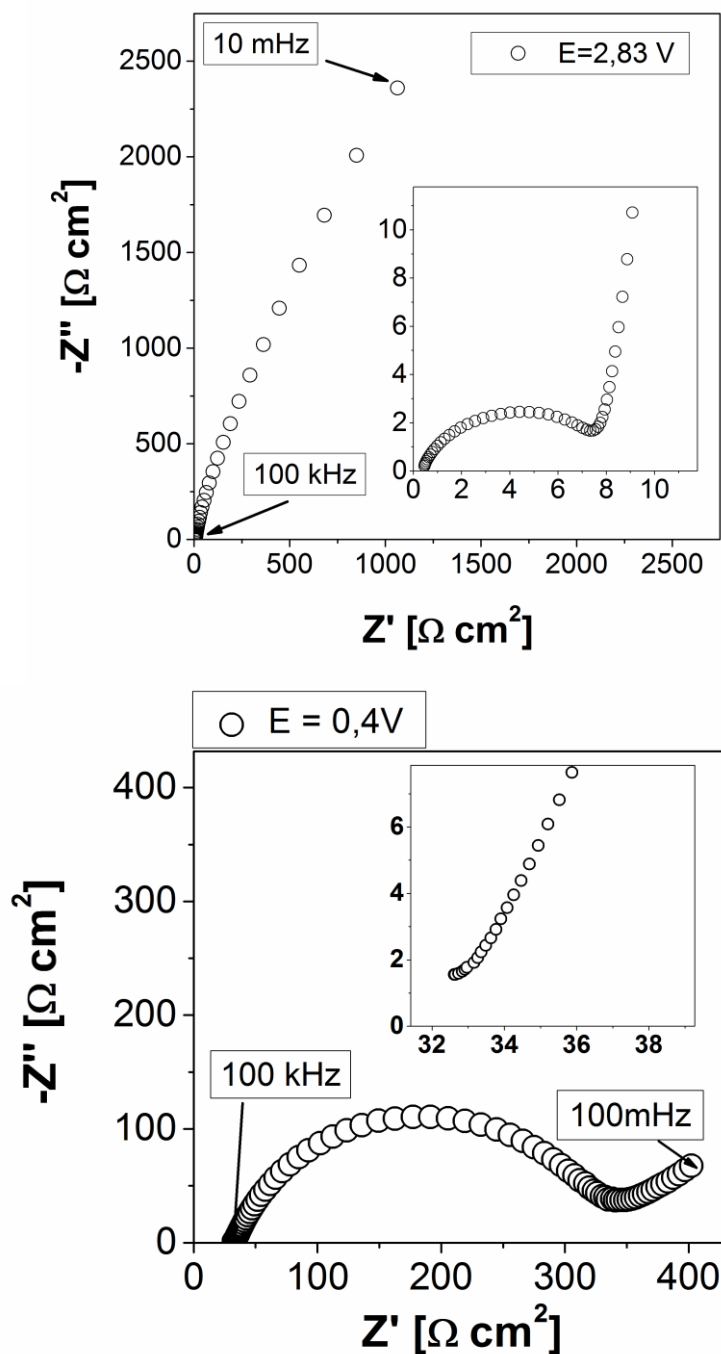
Pojemność ładowania dla pierwszego skanu związanego z wprowadzeniem litu do wnętrza polaryzowanej elektrody wynosi ~ 540 mAh/g. Dla wyprowadzenia kationu litu pojemność wynosi tylko 400 mAh/g, nieodwracalne straty pojemności związane z tworzeniem się krzemianów oraz tlenków litu wynoszą 25%. Pojemności elektrody ZO/CB/pVDF dla C/20, C/10, C/5 utrzymują się ~ 400 mAh/g. Przy pierwszych cyklach dla C/20 widać, że w materiale zachodzą niepożądane procesy elektrochemiczne, co przyczynia się do spadku pojemności. Świadczyć o tym może 17 i 18 cykl przy C/20, gdzie pojemność nieznacznie wzrasta a wydajność procesu wynosi $\sim 98\%$.



Rys. 41. Zależność pojemności [mAh/g] kompozytowej anody ZO/CB/pVDF od liczby cykli ładowania/rozładowania o pojemnościach nominalnych C/20, C/10, C/5.

Na Rys. 42 przedstawiono widma impedancyjne dla materiału zebrane przy potencjałach a) 2,8 oraz b) 0,4 V dla zakresu częstotliwości od 1 kHz do 10 mHz. Podobnie jak w przypadku materiału RAD/CB/pVDF na widmach zauważalne są półkola przy wysokich częstotliwościach i prosta przy niskich częstotliwościach.

Opór związany z przeniesieniem ładunku w materiale nienaładowanym jest mniejszy niż w materiale naładowanym, co również zauważone zostało w materiale RAD/CB/pVDF.



Rys. 42. Widmo impedancyjne dla elektrody Li|1 M LiPF₆ (EC:DMC)||ZO/CB/pVDF w zakresie częstotliwości od 1kHz do 10 mHz wykonana przy potencjale a) 2,83 V b) 0,4 V

3.2 Otrzymywanie materiału z aerozelem krzemionkowym

Aerozele krzemionkowe wysycono roztworem sacharozy o różnym stężeniu molowym. Postanowiono również wykorzystać metodę wytworzenia porowatych materiałów węglowych zaproponowaną w artykule [122], gdzie do roztworu sacharozy dodano kwasu siarkowego. Po każdym wysyceniu, żel został przesączony na sączku polipropylenowym (PP) i poddany pirolizie w piecu rurowym (Czyłok) w atmosferze argonu (30 ml/min). Pirolizę prowadzono w temperaturze 700 °C przez 2 godziny. Tabela 8 przedstawia parametry syntezy związane ze zmianą stężenia substratów, temperaturą pirolizy oraz stosunkiem SiO₂:C wyznaczonym z analizy elementarnej. Analiza elementarna wykonana była na obecność pierwiastków C,H,N,S, dlatego założono iż krzemionka stanowi pozostałą zawartość procentową materiału obecnego w próbce (innych pierwiastków nie wprowadzono).

Tabela 8: Parametry syntezy materiałów przygotowanych poprzez zmiany stężenia substratów oraz temperaturę pirolizy:

	Próbka ^a	Stężenie sacharozy [mol/dm ³]	Stężenie kwasu siarkowego [mol/dm ³]	Temperatura pirolizy [°C]	SiO ₂ :C z analizy elementarnej
AI	0,1-SUC_700	0,1	0	700	14:1
AII	0,15-SUC_700	0,15	0	700	9:1
AIII	0,2-SUC_700	0,2	0	700	7:1
B	1,5-SUC/ 0,6-SUL_700	1,5	0,6	700	1:3

^a Pierwsze liczby odnoszą się do stężenia substratów, trzy litery do użytego substratu SUC – sacharoza, SUL – kwas siarkowy, ostatnie liczby: temperatura pirolizy.

Próbki AI-AIII po obróbce wysokotemperaturowej wykazują, że zawartość krzemionki względem węgla jest większa i maleje ze zmniejszeniem stężenia użytej sacharozy.

Próbkom AI do AIII wykonano również badania spektroskopowe: FTiR oraz Ramana (Tabela 9). Na widmie FTiR zaobserwować można było charakterystyczne pasma dla SiO₂ usytuowane w pozycji 1069 oraz 799 cm⁻¹. Mogą one zostać

przypisane asymetrycznym wiązaniom Si-O-Si. Intensywność pasm zależna jest od zawartości węgla pochodzącego od zdekomponowanej/rozłożonej sacharozy. Widma Ramanowskie dla próbek bez dodatku kwasu wykazują dużą fluorescencję. Wyboru próbek do dalszych badań dokonano na podstawie spektroskopii Ramana oraz stosunku węgla do krzemionki. Próbki, które nie wykazywały obiecujących właściwości, co do obecności hybrydyzacji sp^2 (brak piku D i G na widmie Ramana) i zostały odrzucone. Widma XRD uzyskane dla każdego z powyższych materiałów wykazują, że materiał jest amorficzny (brak refleksów na dyfraktogramie, obecność amorficznego halo – podniesione tło, niska intensywność). Wyniki dla materiałów AI - AIII nie były obiecujące, dlatego nie przedstawiono ich na wykresach, a jedynie w tabeli 9.

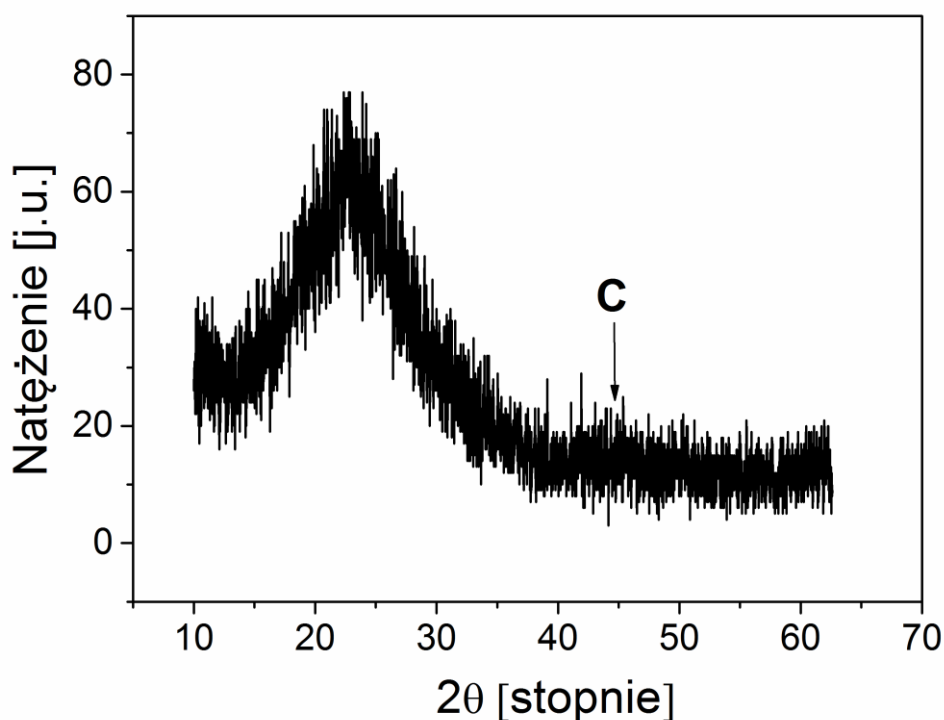
Tabela 9 Porównanie badań spektroskopowych dla próbek AI-AIII i B.

	Próbka	Spektroskopia Ramana			FTiR [cm ⁻¹]
		D [cm ⁻¹]	G [cm ⁻¹]	L _a [nm]	
AI	0,1-SUC_700	-	-	-	799, 1069
AII	0,15-SUC_700	-	-	-	799, 1069
AIII	0,2-SUC_700	-	-	-	799, 1069
B	1,5-SUC/0,6-SUL_700	1354	1590	36	796, 1062

Węgiel obecny w próbkach z aerozelem miał posłużyć jako spoiwo wiążące sproszkowany aerożel SiO₂. Pierwotnie również próbka B nie wykazywała zadowalającego widma Ramana, dlatego postanowiono zmodyfikować ją poprzez dodanie glukozy (stosunek molowy 1:4). Glukozę wraz z materiałem B utarto w moździerz, sprasowano w tabletki i poddano ponownie pirolizie w atmosferze argonu. Parametry pirolizy zostały zachowane jak w przypadku materiału B. Dalsza charakterystyka dotyczy tak przygotowanego materiału – oznaczonego SiO_{2ag}@C

3.2.1 Charakterystyka materiału z aerożelem krzemionkowym

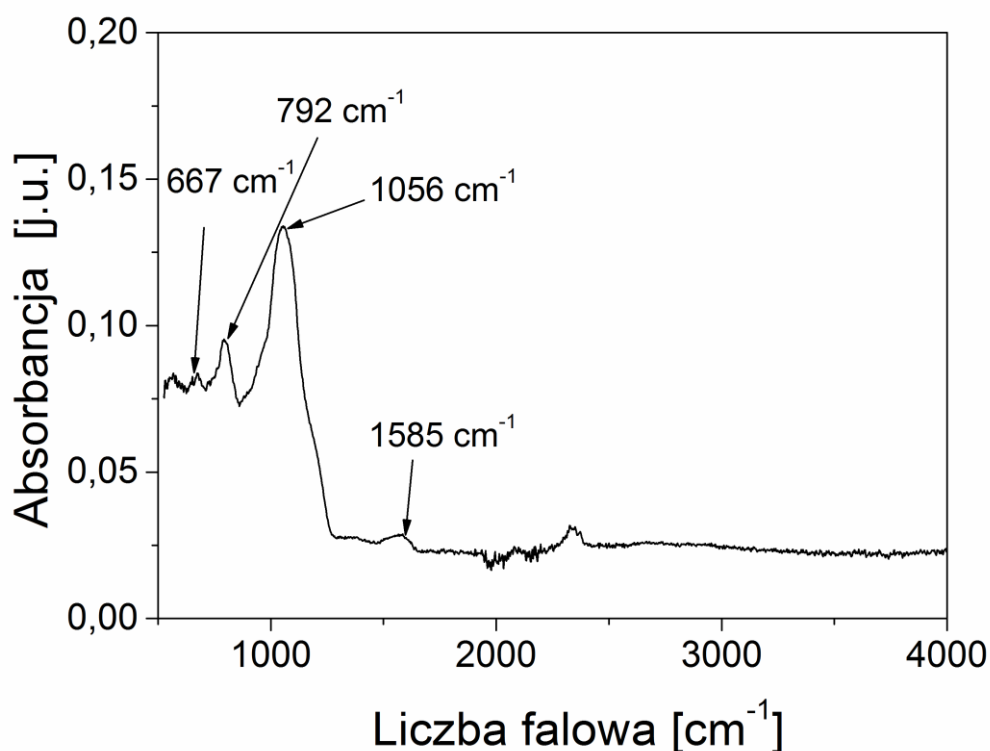
Analiza XRD udowadnia, że próbka ma charakter amorficzny, o czym świadczy szerokie amorficzne halo. Dwa szerokie maksima przy 2θ wynoszącym 22° i 44° mogą zostać przypisane nanocząsteczkom krzemionki oraz węglowi w materiale. Podobne rezultaty zaprezentowano w pracy [1]. Nie ma widocznych pików, które świadczyć mogłyby o strukturze krystalicznej i obecności form krystalicznej krzemionki. Otrzymany dyfraktogram jest też dowodem na to, że krzemionka nie została zredukowana do krzemu podczas obróbki wysokotemperaturowej. Dowody na to, że nie można węglem zredukować krzemionki do formy krystalicznej w temperaturze 1000°C zostały również przedstawione w literaturze [6,123].



Rys. 43 Dyfraktogram materiału $\text{SiO}_{2\text{ag}}@C$ po pirolizie [8].

Widmo ATR-FTiR materiału zostało przedstawione na Rys. 44. Pasma 1056 oraz 792 cm^{-1} odpowiadają asymetrycznym drganiom rozciągającym między wiązaniami Si-O-Si [93]. Pasma te świadczą o obecności krzemionki w materiale. Maksima występujące poniżej 1000 cm^{-1} , znane jako przedział

„daktyloskopowy”, mogą pochodzić od drgań rozciągających oraz zginających wiązań Si-C (667 cm^{-1}) [106]. Jednak intensywność pasm sugerujących obecność węgla krzemu jest niska i nie może stanowić dowodu na jego tworzenie. Maksimum przy 1585 cm^{-1} przypisane może zostać obecności grup winylowych połączonych z krzemem [124].

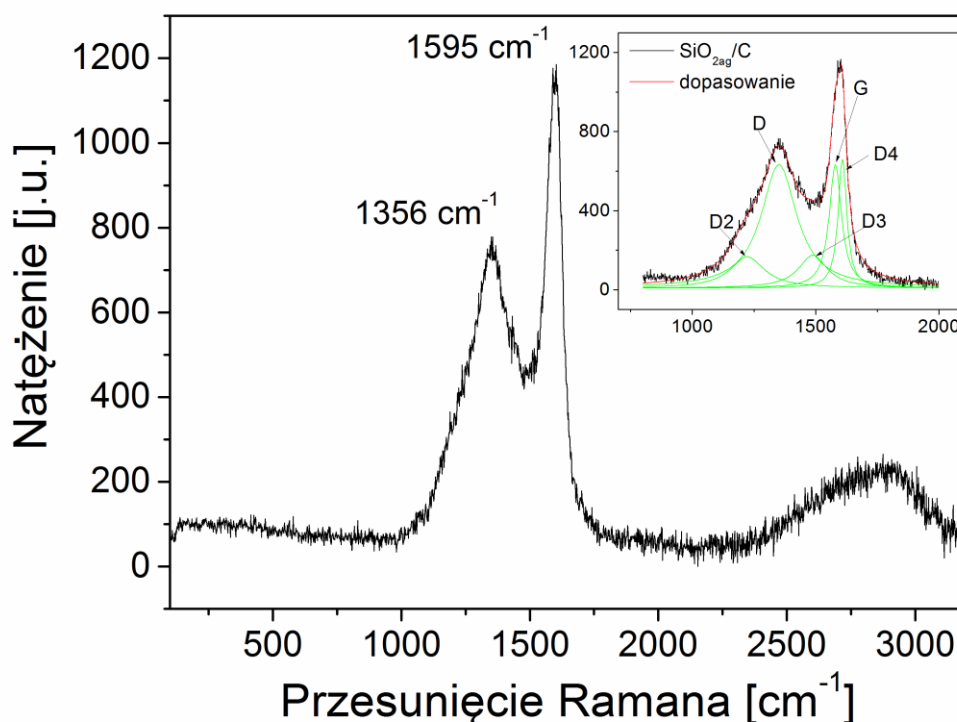


Rys. 44 Widmo ATR-FTIR materiału $\text{SiO}_{2\text{ag}}@\text{C}$ po pirolizie [8].

Badanie Ramanowskie zostało wykonane celem określenia charakteru węgla w materiale po obróbce wysokotemperaturowej. Przedstawione na Rys. 45 widmo jest charakterystyczne dla materiałów węglowych o nieuporządkowanej strukturze wewnętrznej. Na widmie widać dwa wyraźne maksima w pozycji 1356 cm^{-1} odpowiadające pikowi D oraz G w pozycji 1596 cm^{-1} [95]. Maksima w podobnych pozycjach zostały już przedstawione przez grupę badawczą prof. Maiera dla nanokompozytu $\text{Si}@\text{SiO}_x/\text{C}$ o strukturze typu „core shell” [74]. Maksimum D odpowiada drganiom warstw grafenowych w fazie węglowej i jest wynikiem pojawienia się klastrów węgla o hybrydyzacji sp^2 . Pasma G związane jest z drganiami rozciągającymi par wiązań węglowych o hybrydyzacji sp^2 [83]. Interpretacja widma Ramana wykonano za pomocą mieszanych krzywych Gaussa -

Lorenza z rozłożeniem na 5 pasm (Rys. 45) [88]. Pasma te oznaczono symbolami: D2, D, D3, G oraz D4. Maksima D2, D i D4 mogą zostać przypisane nieuporządkowanej strukturze w sieci grafitowej, pasmo G aktywne jest w monokrystalicznym graficie, natomiast D3 można zauważyć gdy mamy do czynienia z amorficznym węglem [93,94]. Wykorzystując informacje podane w odnośniku [88] i podobnie jak w przypadku materiału RAD patrz rozdział 3.1.2 dokonano analizy widma Ramana. Maksima pasm D2, D, D3, G oraz D4 zostały zarejestrowane kolejno w pozycjach: 1222, 1351, 1488, 1579 oraz 1608 cm^{-1} . Podobnie jak w przypadku materiału RAD/CB/pVDF wyznaczono wielkość klastra za pomocą równania:

$$\frac{I(D)}{I(G)} = \frac{C(\lambda)}{L_a} \quad (19)$$



Rys. 45 Widmo Ramana dla materiału SiO_{2ag}@C po pirolizie wraz z dopasowaniem Gaussa-Lorenza [8].

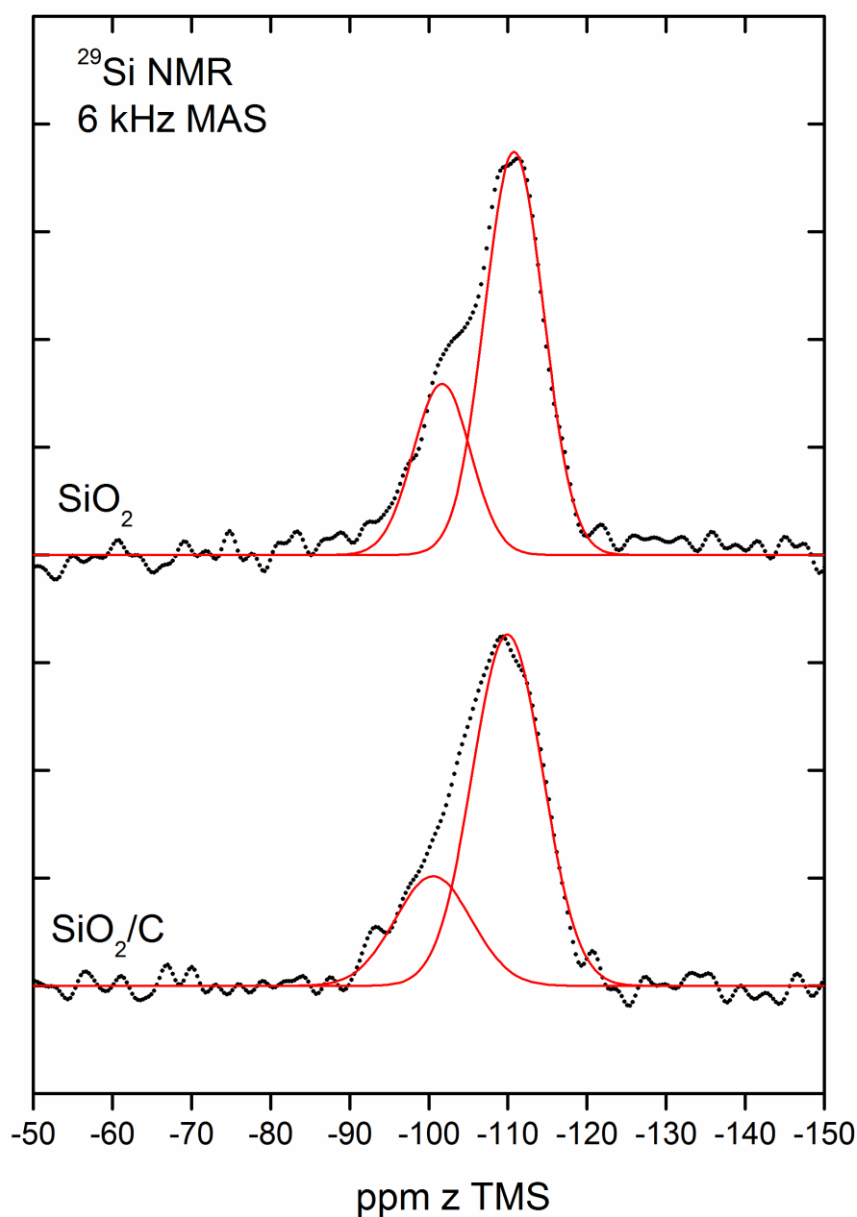
Tabela 10 przedstawia wyniki dopasowania Gaussa-Lorenza dla materiału SiO_{2ag}/C. Stosunek wysokości pasm wynosi 1,0, a co za tym idzie wielkość klastra wynosi 44 Å.

Tabela 10 Wyniki analizy widm Ramana dla materiału SiO_{2ag}/C.

Próbka	Stosunek <i>ID/IG</i>	Wielkość klastra <i>L_a</i> [nm]
SiO _{2ag} /C	1,0	4,4

Podobny wynik, który został przypisany jednolitym formom grafitowym został zaobserwowany w pracy [95], gdzie stosunek wysokości I(D)/I(G) wynosił również ~1,0.

W przypadku materiału bazującego na aerożelu krzemionkowym wykonano również pomiary za pomocą magnetycznego rezonansu jądrowego ciała stałego (MAS-NMR) Widmo ²⁹Si MAS-NMR aerożelu przed i po pirolizie z prekursorami węgla zostało przedstawione na Rys. 46. Czerwone linie widoczne na widmie wynikają z dopasowania gaussowskiego widma przy -110 i -101 ppm. Szerokość połówkowa pików (FWHH) wynosi kolejno 8,6 oraz 10,9 ppm dla materiału SiO₂ oraz SiO_{2ag}/C. Lekki wzrost linii spektralnej może być związany z procesem obróbki wysokotemperaturowej. Analizę widma wykonano w zespole prof. Czesława Kapusty z AGH.

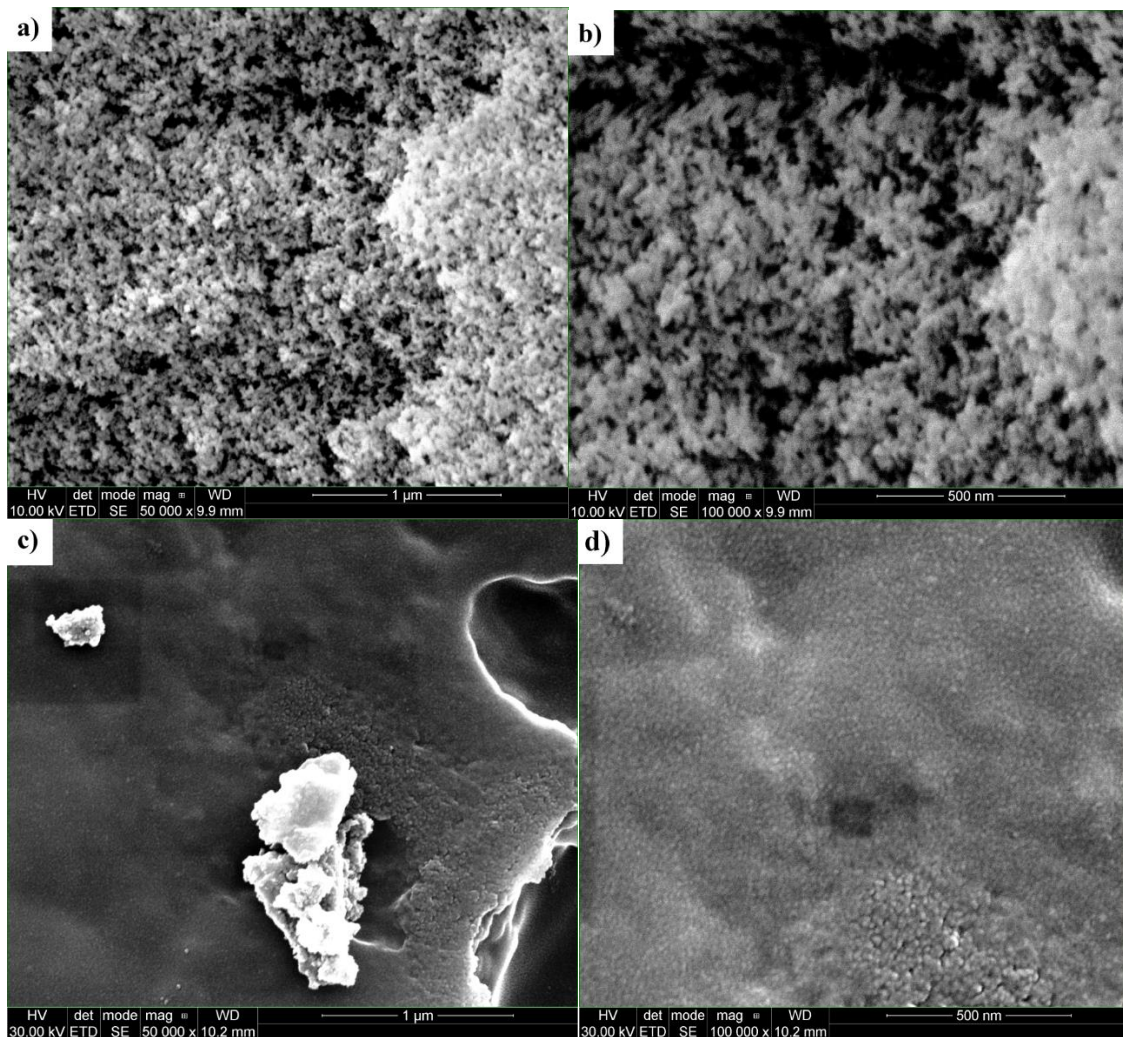


Rys. 46. Widmo MAS-NMR dla czystego aerożelu SiO_2 oraz dla materiału po pirolizie $\text{SiO}_{2\text{ag}}/\text{C}$ [8].

Maksimum przy -110 ppm jest charakterystyczne dla krzemionki i odpowiada koordynacji tetraedrycznej atomów krzemu. Pasma rezonansowe pochodzą od wiązań siloksanowych (Q^4) uformowanych w trójwymiarowej strukturze. Linia przy

– 101 ppm może zostać przypisana wiązanom hydroksyluksanowym (Q^3), gdzie atomy krzemu ulokowane są blisko cząsteczek krzemionki [125]. Widmo pokazuje, iż obróbka wysokotemperaturowa nie ma istotnego wpływu na strukturę aerożelu. Maksima odpowiadające drganiom między atomami Si-C lub Si-O-C przy 5-65 ppm [126,127] nie zostały zaobserwowane w widmie. Podobnie nie zostały odnotowane sygnały, które mogłyby zostać przypisane formie niezredukowanej krzemu Si-C-O dla nanokrzemionki obecnej w tzw. twardych węglach [6].

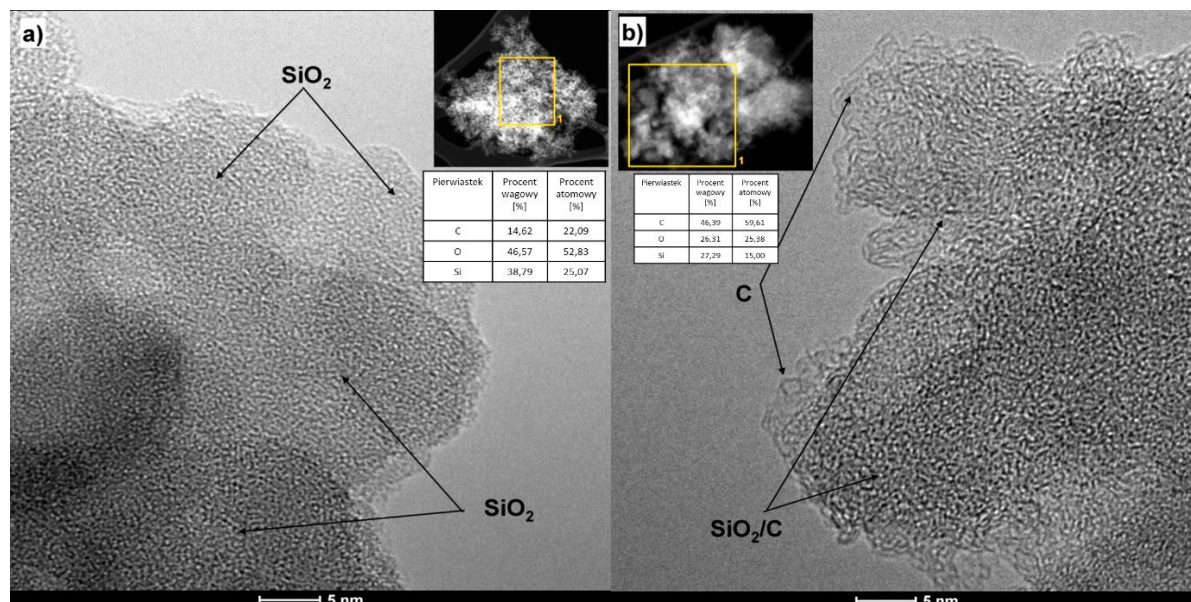
Obrazy próbek wykonane za pomocą SEM wskazują iż aerożele krzemionkowe wykazują typową dla nich usieciowaną, porowatą strukturę (Rys. 47a i b) [128]. Aerożel krzemionkowy charakteryzuje się otwartymi porami i swoją mikrostrukturą przypomina połączone ze sobą „perełki” o wymiarach 1-5 nm. Te nanocząsteczki odpowiadają za duże powierzchnie aerożeli. Analiza BET wykazała, że czysty aerożel charakteryzuje się powierzchnią właściwą równą: $445,6 \text{ m}^2/\text{g}$. Całkowita objętość porów dla aerożelu wynosi $0,17 \text{ cm}^3/\text{g}$. Na zdjęciach (Rys. 47 c i d) pokazano obrazy wykonane dla otrzymanego materiału elektrodowego. Materiał po pirolizie wykazuje mniejszy stopień porowatości niż w przypadku czystego aerożelu krzemionkowego. Pory materiału wyglądają na częściowo zamknięte, na co wpływ miał dodatek 0,6 M kwasu siarkowego(VI), który spowodował gwałtowne zwęglanie (dehydratację) sacharozy oraz obróbka wysokotemperaturowa. Widoczne są agregaty węglowe (Rys. 47c). Jednakże charakterystyczna struktura typowa dla aerożelu została częściowo zachowana (Rys. 47d). Materiał wciąż wykazuje dużą powierzchnię właściwą równą $205,52 \text{ m}^2/\text{g}$. Objętość porów dla otrzymanego materiału elektrodowego wynosi $0,11 \text{ cm}^3/\text{g}$.



Rys. 47 Obrazy SEM a) dla czystego aerożelu krzemionkowego; a) 50000x, b) 100000x oraz dla aerożelu krzemionkowego z węglem ($\text{SiO}_{2\text{ag}}@\text{C}$) c) 50000x, d) 100000x [8].

Obrazy HRTEM zarówno dla czystego aerożelu (Rys. 48a) jak i otrzymanego materiału (Rys. 48b) pokazują wyraźnie kształt i rozmiar cząstek. Białe i czarne pola widoczne na zdjęciach wskazują wyraźnie różnicę między materiałem a występującymi w nim porami. Struktura drobnej „siateczki” w przypadku czystego aerożelu jest typowa dla materiałów amorficznych. Morfologia materiału $\text{SiO}_{2\text{ag}}@\text{C}$ jest zbliżona do morfologii czystego aerożelu. Struktura węglowa w pokrytym węglem aerożelu jest typowa i charakterystyczna dla nieuporządkowanych węgli amorficznych [129]. Wynika z tego, że piroliza w temperaturze 700°C nie była wystarczająca aby otrzymać węgle grafityzowane [130]. Amorficzna faza węglowa widoczna jest przede

wszystkim na brzegach materiału (Rys. 48b), gdzie formują się warstwy o niezdefiniowanej strukturze. Na rysunkach przedstawiono również tabelę z wynikami analizy EDS. Wyniki wskazują wyraźnie na pokrycie $\text{SiO}_{2\text{ag}}@C$ węglem pochodzącym z pirolizowanych węglowodanów. Wyniki zgadzają się z tymi, które zostały wykonane w przypadku analizy SEM.



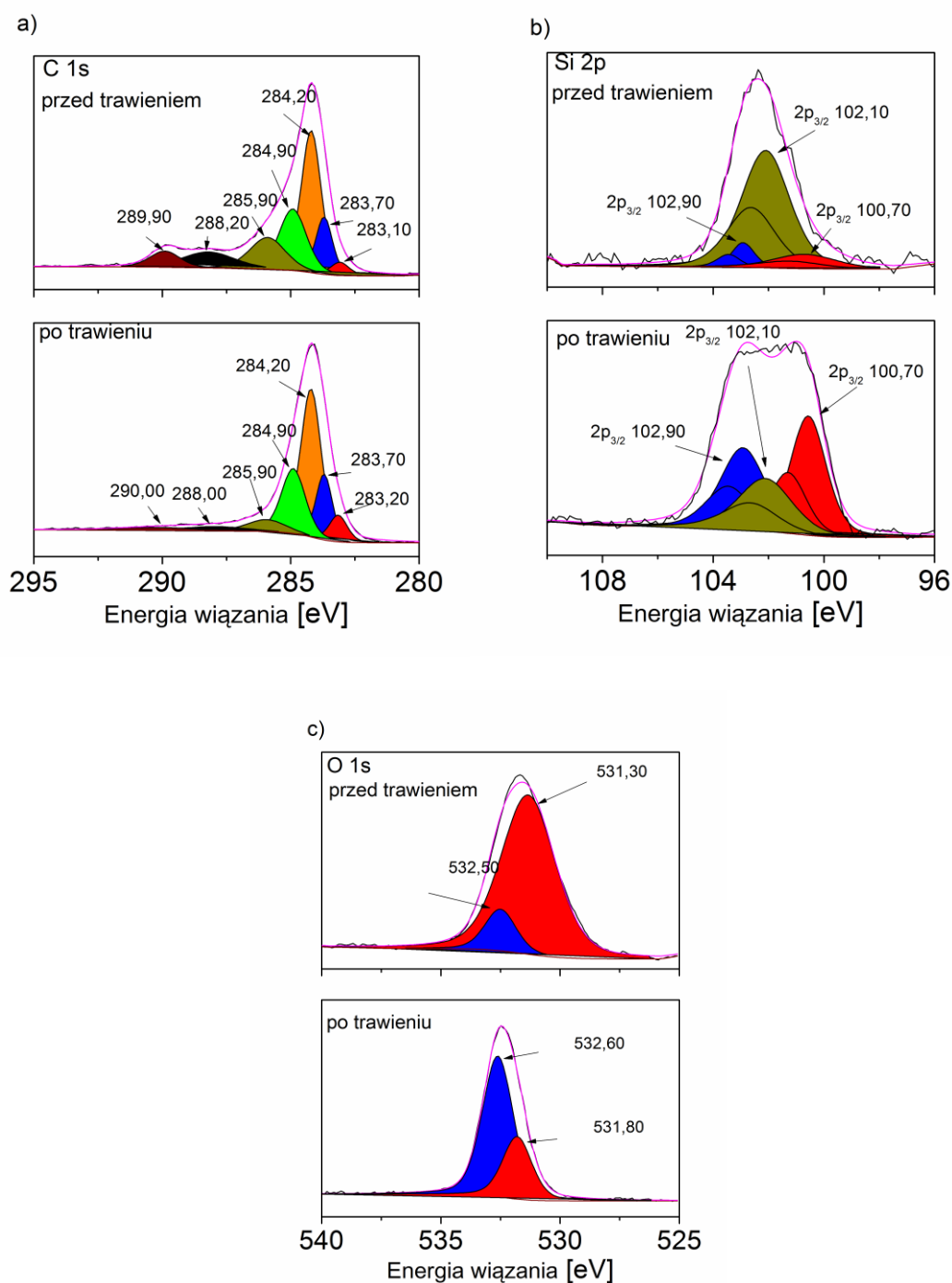
Rys. 48 Obrazy HRTEM a) dla czystego aerożelu krzemionkowego; b) dla aerożelu krzemionkowego z węglem ($\text{SiO}_{2\text{ag}}@C$). (wykonał dr. Trykowski na UMK) [8].

W celu określenia składu materiału i potwierdzenia, że w procesach ładowania i rozładowania zachodzą odpowiednie opisane wcześniej reakcje (badania procesów elektrochemicznych w aerożelu krzemionkowym z węglem opisano w dalszej części pracy) wykonano widma XPS. Ten sam materiał badano trzykrotnie – po wytworzeniu (materiał niemodyfikowany), naładowaniu i rozładowaniu bez trawienia i po trawieniu jonami argonu.

Na Rys. 49 przedstawiono widma XPS dla niemodyfikowanego materiału przed i po trawieniu Ar^+ . Widmo wykonane dla węgla C 1s (Rys. 49a) wykazuje obecność różnych rodzajów związków węgla. Po dopasowaniu otrzymano maksima w pozycji 283,10 eV (wiązanie C-Si) [106,112]; 283,70 eV (wiązanie C-Si) [131]; 284,20 eV

(wiązanie C=C) [132]; 284,90 (wiązanie C-H) [68,107,133,134]; 285,90 eV (wiązanie C-O) [105]; 288,20 eV (wiązania C-H lub C-O) [132,134] oraz 289,90 (wiązania C-F lub $-\text{CO}_3$). Pierwsze dwa maksima odpowiadają węglukowi krzemu lub tleno-węglukowi krzemu, które pojawiają się podczas obróbki wysokotemperaturowej.

Na Rys. 49 b przedstawiono analizę widma Si 2p.

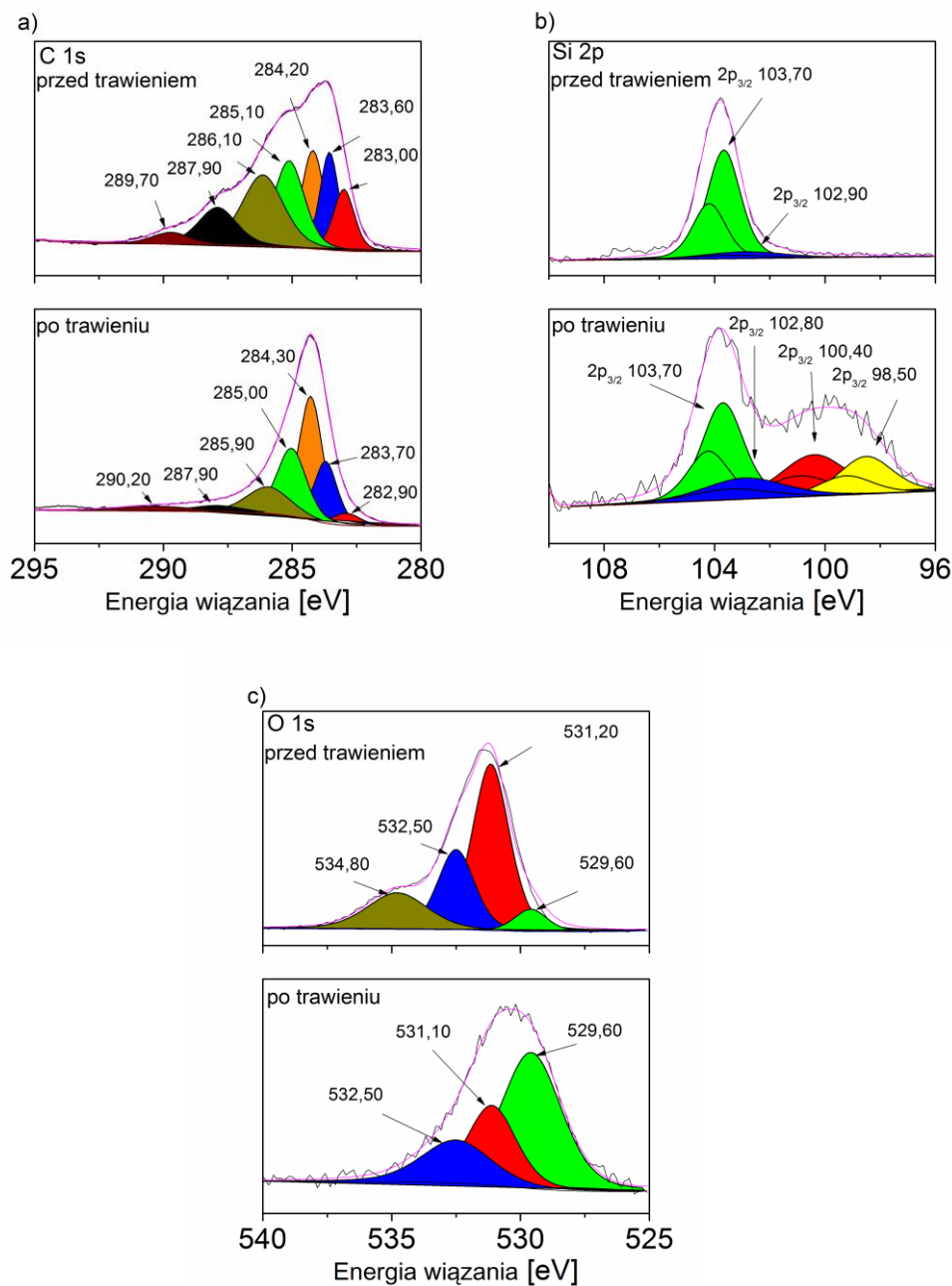


Rys. 49 Widma XPS dla niemodyfikowanego materiału $\text{SiO}_2\text{ag@C}$ [8].

Pierwsze maksima ($2p_{3/2}$ and $2p_{1/2}$) przy 100,70 oraz 101,30 eV mogą zostać przypisane wiązaniami Si-C [135]. Jednakże analiza widma ^{29}Si NMR (patrz Rys. 46), nie potwierdza obecności wiązań Si-C or Si-O-C które pojawić się powinny w zakresie -5 do -65 ppm [126,127]. Podobnie, Guo *et al.* nie zaobserwował tego typu wiązań w strukturze nano-SiO₂ [6]. Zatem energia wiązania 0,70 eV najprawdopodobniej odpowiada SiO_{x-δ} z atomami Si.

Kolejna para przy 102,10 i 102,60 eV, może być przypisana wiązaniami Si-O pochodzącym SiO_x lub SiOC [105,136]. Składniki widoczne przy najwyższej energii wiązania (102,90 i 103,50 eV) mogą zostać przypisane obecności SiO₂ i/lub tlenowęglików krzemu [112]. Nie zarejestrowano przesunięcia odpowiednich pików po trawieniu próbki jonami Ar⁺.

Dla widmie tlenu O 1s (Rys. 49c) widoczne są maksima przy 531,34 eV przypisane wiązaniami C-O [110]. Kolejne maksimum ulokowane w 532,50 eV można interpretować jako sygnały pochodzące od wiązań pochodzących od Si-O w SiO₂ [105]. W próbce po trawieniu Ar⁺ pozycja tego pików (0,1 eV) jest lekko przesunięta w kierunku wyższej energii wiązania (532,60 eV). Również intensywność pików znacznie wzrasta po trawieniu Ar⁺. Maksimum przy 531,30 eV znika po trawieniu jonowym Ar⁺ podczas gdy można zaobserwować pojawienie się kolejnego pików przy 531,80 eV. Sygnał energii wiązania przy 531,80 eV można przypisać wiązaniami Si-O, które pochodzą od cząsteczki typu SiO_x [111].



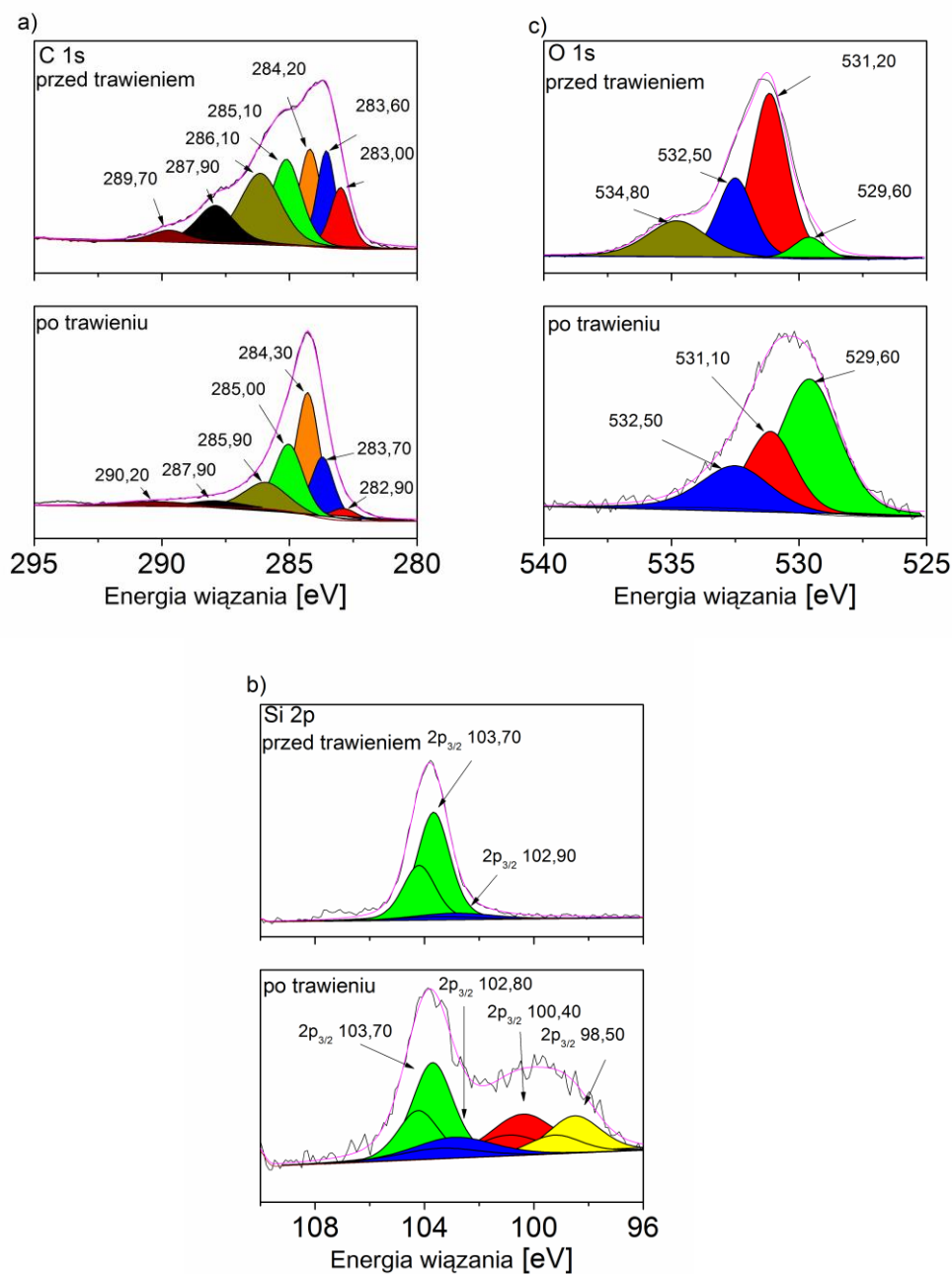
Rys. 50 Widma XPS dla materiału naładowanego do potencjału $E=0,2$ V [8].

Widmo C 1s dla naładowanego materiału do potencjału $E = 0,2$ V (Rys. 50 a) po rozłożeniu na składowe wykazuje maksima w pozycjach zbliżonych do tych zaobserwowanych w przypadku materiału niemodyfikowanego (patrz Rys. 49 a)

Pasmo Si 2p wskazuje na obecność dwóch różnych krzemianów litu. Występujące dwa maksima - pierwsze ułożona w 102,90 eV ($2p_{3/2}$) oraz drugie w 103,70 eV ($2p_{3/2}$), (Rys. 50b) można maksimum można przypisać odpowiednio

wiązaniom Si-O w krzemianach litu $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ [4] oraz Li_2SiO_3 [137]. Rozkład i analiza widma Si 2p po trawieniu argonem Ar^+ pozwala zaobserwować maksima widoczne w pozycji 98,50 eV; 100,40 eV; 102,80 eV oraz 103,70 eV. Pierwszy pik (98,5 eV) przypisany może zostać wiązaniom Li-Si występującym w stopie Li_xSi . Wcześniejsze doniesienia literaturowe (Edström *et al.*) wskazują iż energia wiązania zlokalizowana poniżej 98 eV może być przypisana stopom Li_xSi , natomiast energia wiązania przy 100,40 eV wynika z obecności wiązań Si-O pochodzących od krzemianu litu typu Li_4SiO_4 [68]. Dwa ostatnie piki widoczne przy 102,80 i 103,70 eV to wiązania Si-O obecne w dwóch krzemianach litu Li_2SiO_3 [137] i $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ [4].

Sygnał pochodzący od tlenu O 1s wykazuje obecność czterech pików przy maksimach 529,60; 531,20; 532,50 i 534,80 eV. Maksima te mogą zostać przypisane wiązaniom Li-O, C-O, Si-O i wiązaniom CF-O. Obecność pików w 529,60 eV związana jest z tworzeniem Li_2O podczas procesu elektrodukcji [108]. Związki tworzące się przy energii wiązania wynoszącej 531,20 eV pochodzą od tworzącego się na powierzchni [105,136]. Maksimum widoczne przy 532,50 eV wskazuje na obecność SiO_2 [105,111] i/lub $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ [105]. Energia wiązania Si-O pochodząca od krzemianów litu $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ pokrywa się i jest trudna do odróżnienia, jak to zostało już zaobserwowane przez Osaka *et al.* [105]. Przy najwyższej energii wiązania zarejestrowano pik który można przypisać organicznym fluorkom i/lub organofosforofluorom pochodzącym z rozkładu elektrolitu LiPF_6 [107,108]. Zanik pików w 534,80 eV po trawieniu Ar^+ dowodzi że zewnętrzna warstwa SEI została usunięta (Rys. 50c).



Rys. 51 Widmo XPS dla materiału rozładowanego ($E=3,2$ V) [8].

Widmo XPS C 1s dla materiału rozładowanego (Rys. 51 a), utrzymuje się przy podobnej energii wiązania (w granicach $\pm 0,3$ eV), która została zaobserwowana dla materiału naładowanego (Rys. 50 a).

Maksima orbitalu Si 2p pokazane na Rys. 51a wskazuje obecność dwóch dubletów w 102,10 eV ($2p_{3/2}$) oraz drugie widoczne przy 102,90 eV ($2p_{3/2}$). Oba maksima mogą zostać przypisane wiązaniom Si-O w związkach zawierających atomy

Si i O. W tym przypadku energia wiązania będzie pochodzić od związku typu SiO_x [3,105] lub ortokrzemianu litu Li_4SiO_4 [6]. Pik przy 102,10 eV zanika podczas trawienia jonami Ar^+ , podczas gdy 100,70 eV pojawia się. Maksimum widoczne przy niższej energii wiązania (100,70 eV) może zostać przypisane nieuporządkowanej formie $\text{SiO}_{x-\delta}$ która została już zaobserwowana w przypadku materiału przed formatowaniem („czystego - niemodyfikowanego”)

Widmo O 1s pokazano na Rys. 51 b. Zaobserwowano maksima w 529,80; 531,00 i 532,50 eV dla materiału rozładowanego przed trawieniem Ar^+ oraz maksima przy 531,80 i 532,70 eV po trawieniu Ar^+ . Sygnały w 529,80 i 531,0 eV pochodzą od związków Li_2O i $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_3$ [105,108]. Pik w 532,5 eV wynika z obecności SiO_2 [105,111].

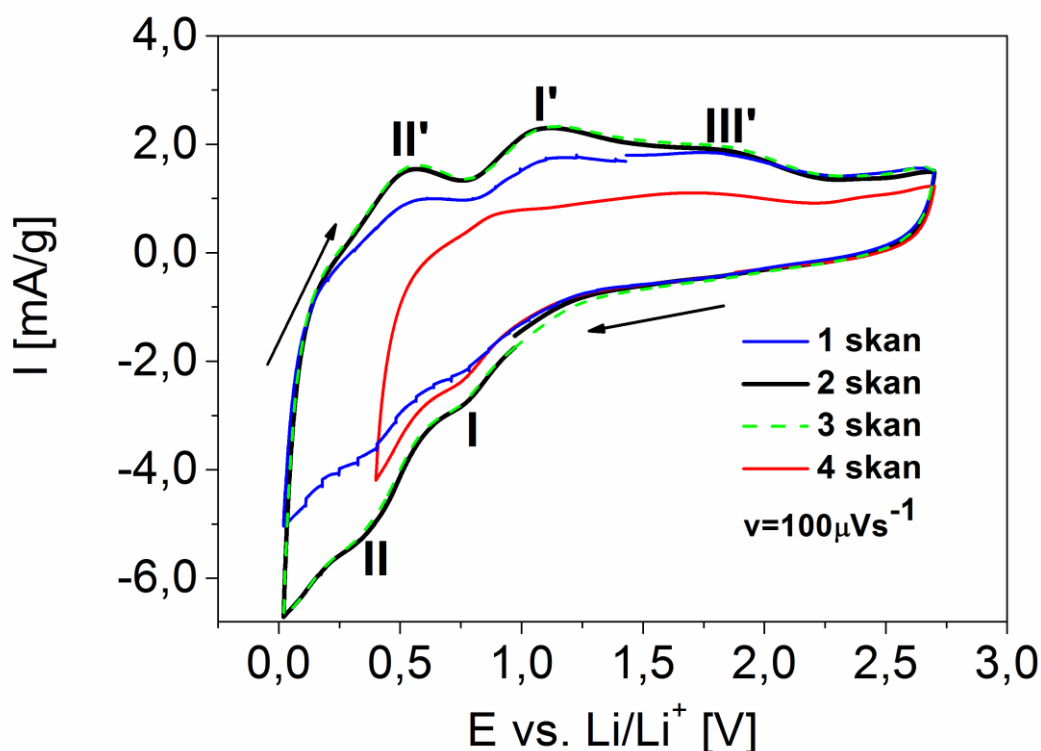
W tabeli 11 pokazano zestawienie informacji o związkach i formach tworzących się w próbkach analizowanych po trawieniu Ar^+ . Zauważyć można, że w próbce po polaryzacji w materiale obecne są formy typowe dla warstwy SEI oraz wynikające z użytego elektrolitu zawierającego sole LiPF_6 .

Tabela 11 Zestawienie informacji o związkach i formach tworzących się w próbkach poddanych badaniom XPS po trawieniu Ar^+

Czysty materiał	Materiał naładowany ($E_{\text{rest}}=0,2$ V)	Materiał rozładowany ($E_{\text{rest}}=3,2$ V)
SiO_2 , SiO_x , $\text{SiO}_{x-\delta}$, C	SiO_2 , C, $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_3$, $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, Li_4SiO_4 , Li_xSi , Li_2O , Li_2CO_3 ,	SiO_2 , SiO_x (słaby sygnał), $\text{SiO}_{x-\delta}$, C

Pomiary elektrochemiczne dla celki $\text{Li}|1\text{M LiPF}_6, \text{EC/DMC}|\text{SiO}_{2\text{ag}}/\text{C}$ zostały wykonane w naczynku trójelektrodowym typu Swagelok® . Pomiary wykonano bez użycia separatora. Na Rys. 52 przedstawiono krzywe voltamperometrii cyklicznej dla materiału $\text{SiO}_{2\text{ag}}/\text{C}$ wykonane z szybkością 100 $\mu\text{V/s}$. Zanim wykonano pomiary

materiał podobnie jak opisano w rozdziale 3.1.3 został uprzednio sformatowany poprzez prepolaryzację przy potencjale $E = 0,02$ V, aż do osiągnięcia ładunku $Q = 2,62$ C (8733 C/g). Ładunek (teoretycznie) powinien pozwolić na całkowite przereagowanie SiO_2 w reakcjach redukcji.



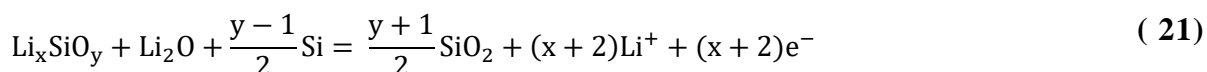
Rys. 52 Krzywe woltamperometryczne dla materiału $\text{SiO}_{2\text{ag}}@C$ wykonane z szybkością $100 \mu\text{V/s}$ [8].

Pierwszy skan (linia niebieska, skan 1) rozpoczął się przy potencjale spoczynkowym $E_{\text{sp}} = 1,5$ V, a próbkę polaryzowano anodowo aż do potencjału 2,7 V. Następnie przebiegła polaryzacja katodowa aż do potencjału 0,01 V. Na wykresie obecne są dwa katodowe maksima rozpoczynające się szerokim plateau przy 0,8 V (I) oraz 0,37 V (II). Po stronie anodowej widoczne są piki przy: 0,55 V (II'), 1,11 V (I') oraz 1,86 V (III'). Aby wyeliminować które maksima wynikają z której pary redoks, przeprowadzono badanie w mniejszym zakresie potencjałowym (skan 4, linia czerwona). Porównując obie linie (1 oraz 4), można zaobserwować pik anodowy przy potencjale 0,55 V, który odpowiada maksimum katodowemu przy 0,37 V. Kolejna aktywność pary redoks widoczna jest katodowym wzrostem prądowym przy 0,8 V,

po stronie anodowej odpowiedź poprzedzona szerokim plateau (1,86 V) jest przy 1,11 V. Aby uwydatnić zmiany zachodzące w strukturze SiO_{2ag}/C przeprowadzono kolejne polaryzacje. Otrzymano kolejne krzywe CV (skan 2 i skan 3), które jak widać na wykresie pokrywają się ze sobą. Dowodzi to iż procesy zachodzące w materiale są odwracalne. Pokazywane krzywe są zatem zaprzeczeniem innych raportów, gdzie pokazywane są nieodwracalne, pojedyncze krzywe. Niemożliwe jest analizowanie procesów redoks jako niezdefiniowanych faz, tak jak opisane to jest w odnośniku [138]. Biorąc pod uwagę badanie XPS można przypuszczać, iż przy potencjale 0,80 V krzemionka ulega redukcji, prowadzącej do tworzenia produktów aktywnych w drugim etapie procesu katodowego (0,37 V). W wyniku reakcji powstaje krzem oraz krzemiany, zgodnie z równaniem (4) przedstawionym w rozdziale 2.1.4. Ogólnie mogą zachodzić procesy, w których bierze udział krzemionka i SiO_x zgodnie z uproszczonym schematem [8]:

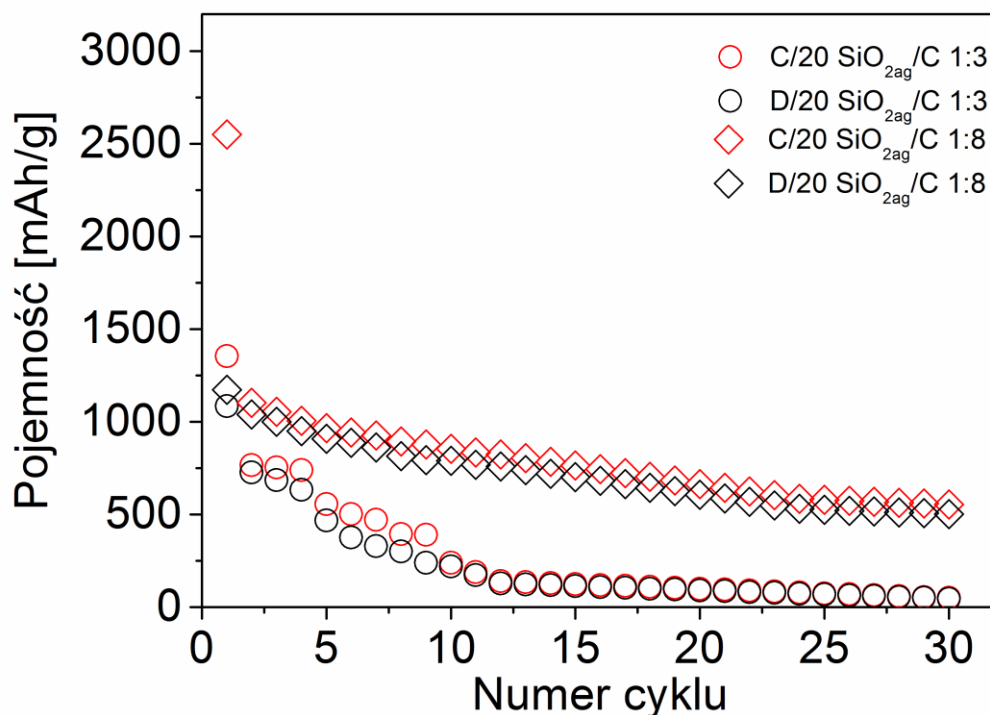


Podobna reakcja została zaproponowana w pracy [138]. W niniejszej pracy naładowana próbka charakteryzowała się obecnością tlenu litu. Badanie XPS wykazało jednak, że w próbce nie znajduje się krzem, potwierdzono natomiast zawartość krzemianów litu. Rozważając równania (2), (4) oraz (7) produktami redukcji są: tlenek litu Li₂O, krzemiany litu Li_xSiO_y (Li₄SiO₄, Li₂Si₂O₅) oraz krzem Si. Krzem bierze udział w reakcji prowadzącej do otrzymania stopu litu z krzemem Li_xSi (Rys. 52). Maksimum po stronie anodowej przy potencjale 0,55 V wynika z reakcji odwrotnej do tworzenia się stopu Li_xSi i zostało już wcześniej zaobserwowane dla kompozytów krzemowych [138]. Maksimum przy 1,11 V może być przypisane reakcji odwracalnej, w której krzemionka powstaje z krzemianów litu i jonów litu Li⁺ (patrz rozdział 2.1.4). Badanie XPS nie wykazało obecności form Li₂O była uznana za nieodwracalną w próbkach po rozładowaniu. Trzeba jednak wziąć pod uwagę iż reakcja (6) (tworzenia Li₂O) była uważana za reakcję nieodwracalną [12], a w analizowanym przypadku jest reakcją odwracalną, jak zostało przedstawione przez innych autorów [6]. Można zatem zaproponować uproszczony schemat przedstawiający podsumowanie procesu:



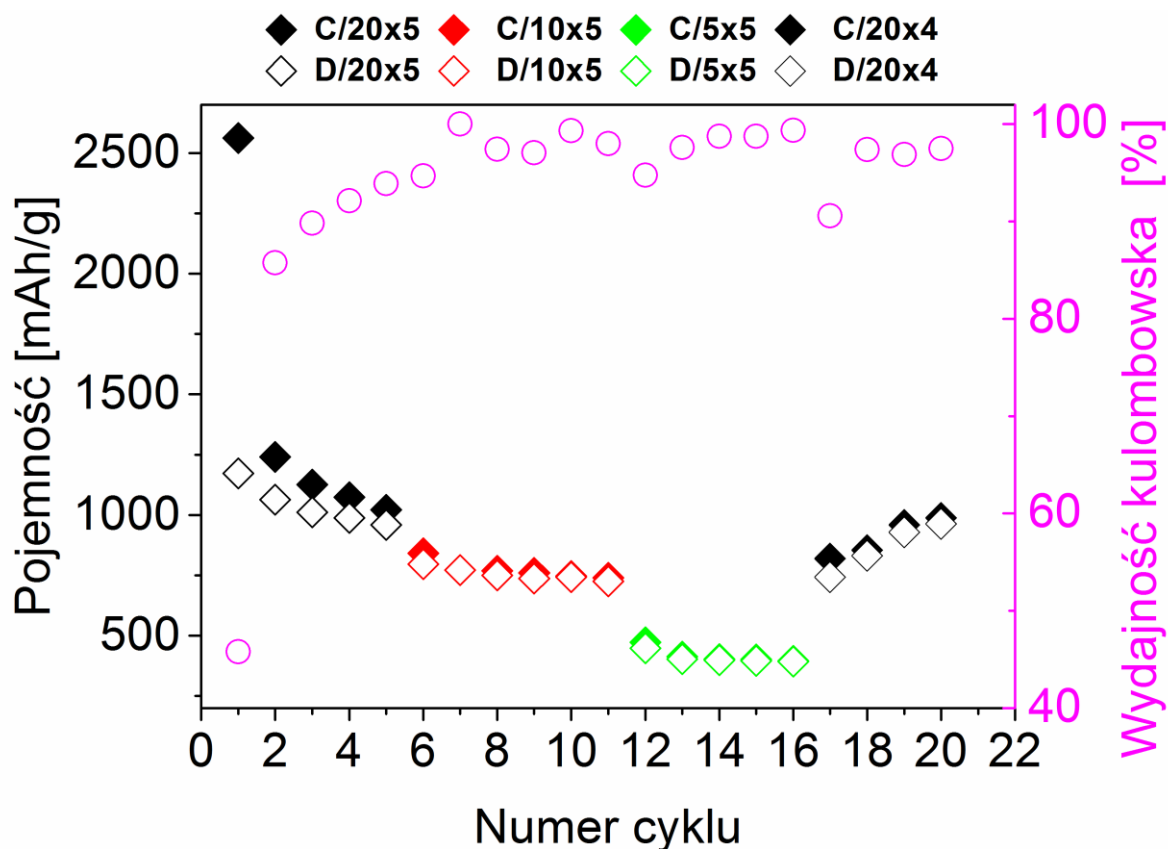
Plateau prądowe z maksimum przy 1,11 V spada przy 2,1 V. Podobne plateau zostało zaobserwowane przez zespół Sun'a [4], który przypisał je elektrochemicznej aktywności $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ prowadzącej do powstania SiO_2 . Zatem część Li_xSiO_y z równania 8 może zostać przypisane dikrzemianom $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. Wzrost prądu zaobserwowany przy potencjałach poniżej 0,2 V wynika z reakcji litu zarówno z krzemem jak i węglem [139]. Chronowoltoamperometria cykliczna pozwoliła przypuszczać, że udało się powstrzymać niekorzystne skutki wzrostu objętości krzemu zawartego w materiale.

Galwanostatyczne cykle ładowania/rozładowywania materiału $\text{SiO}_{2\text{ag}}@\text{C}$ zostały przedstawione na Rys. 53. Przedstawiono cykle materiałów otrzymanych poprzez zmianę zawartości węgla w materiale w następujących stosunkach molowych krzemu do węgla: 1:3 (materiał B) i 1:8. Gęstość prądu, którą polaryzowano materiał wynosiła 18 mA/g w zakresie potencjałów 0,01 do 3,0 V względem Li/Li^+ . Pojemność materiału została przeliczona uwzględniając materiał aktywny tj. SiO_2 w materiale elektrodowym. Udział tzw. twardych węgli wpływających na pojemność materiału wynosi 30 mAh/g i został przedstawiony w odnośniku [140]. Autorzy udowodnili, że twarde węgle otrzymane w wyniku pirolizy węglowodanów w atmosferze argonu powodują nieodwracalny drastyczny spadek pojemności.



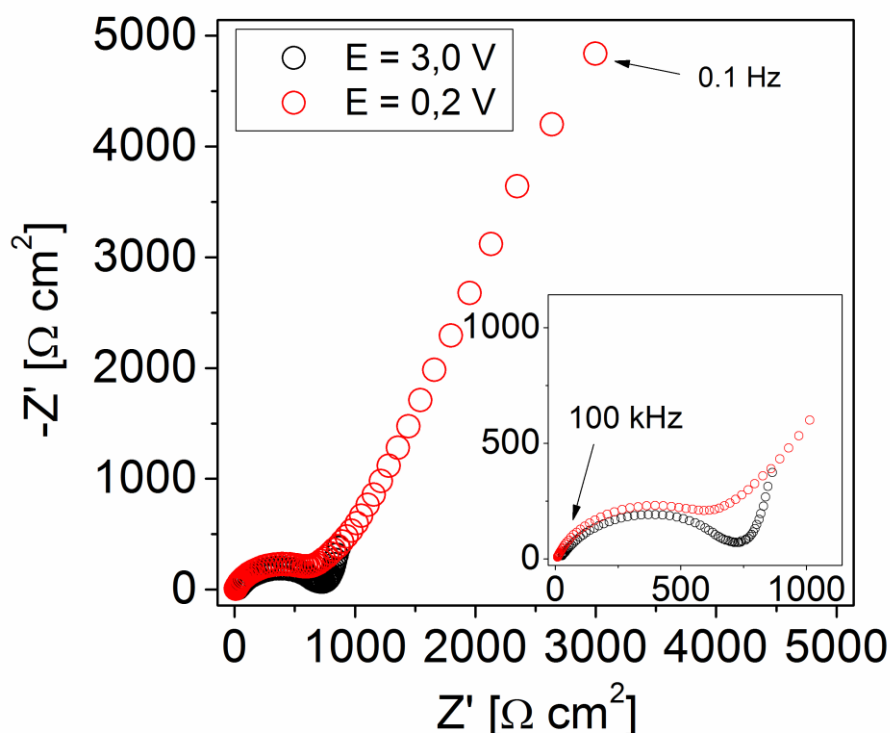
Rys. 53 Galwanostatyczne cykle ładowania/rozładowywania materiału SiO_{2ag}@C [8].

Pierwszy cykl rozładowywania/ładowania dla materiału SiO_{2ag}@C 1:8 przedstawiony na Rys. 53 osiąga wartości: 1172 oraz 2562 mAh/g. Daje to wyższe wartości niż w przypadku czystej krzemionki, którego pojemność rozładowania wynosi 1965 mAh/g [12], jednakże pojawia się duży spadek pojemności wynoszący 70% wynika z tworzenia się warstwy SEI oraz przebiegu nieodwracalnych reakcji redukcji. Po 30 cyklach ładowania - rozładowania pojemność wynosi 550 mAh/g co daje pojemności mniejsze niż teoretyczna pojemność krzemionki, ale większe niż teoretyczna pojemność grafitu.



Rys. 54 Cykle ładowania/rozładowania dla materiału $\text{SiO}_{2\text{ag}}@C$ 1:8 dla różnych szybkości (C/20, C/10, C/5)[8].

Na Rys. 54 pokazano cykle ładowania/rozładowania dla materiału $\text{SiO}_{2\text{ag}}@C$ 1:8 dla różnych szybkości (C/20, C/10, C/5). Jak widać pojemność spada (~500 mAh/g), gdy materiał polaryzowany jest z większą szybkością, jednak gdy szybkość polaryzacji zmniejszymy (C/20) wtedy materiał osiąga wysokie pojemności (~1000 mAh/g) Przyczyną takiego zachowania są wolne procesy dyfuzyjne zachodzące w materiale, co odzwierciedla widmo impedancyjne.



Rys. 55 Widma impedancyjne dla materiału SiO_{2ag}@C 1:8 [8].

Na Rys. 55 przedstawiono widma impedancyjne dla materiału SiO_{2ag}@C 1:8 zebrane przy potencjałach 3,0 V oraz 0,2 V dla zakresu częstotliwości od 1 kHz do 10 mHz. Podobnie jak w przypadku materiału RAD/CB/pVDF na widmach zauważalne są półkola przy wysokich częstotliwościach i prosta przy niskich częstotliwościach. Opór związany z przeniesieniem ładunku w materiale nienaładowanym jest mniejszy niż w materiale naładowanym, co również zauważone zostało w materiale RAD/CB/pVDF.

3.2.2 Otrzymywanie aerożelu krzemionkowego z alternatywnym prekursorem węglowym (kwas jabłkowy C₂H₃OH(COOH)₂)

Postanowiono wykorzystać kwas jabłkowy jako alternatywne źródło węgla. Kwas jabłkowy charakteryzuje się tym, że dekomponuje do węgla w niskich temperaturach. Synteza miała pozwolić na uzyskanie materiału, w którym wysoko - porowata krzemionka zostaje zamknięta wewnątrz węglowej otoczki. Badania i doniesienia literaturowe wskazują, że tego typu kompozyty charakteryzują się wysoką pojemnością ładunku. Niestety mechanizm reakcji elektrodowych nie jest

znany. Pusta przestrzeń „dziurawej” nanostruktury powinna służyć jako dostępna przestrzeń dla ekspandującego, na skutek reakcji elektrodowej, krzemu. Unikalna struktura tego typu materiałów niesie za sobą wiele zalet takich jak: dobrze zdefiniowana morfologia, jednorodne wymiary, niska gęstość oraz duża powierzchnia właściwa [4,73,141–143]. Kwas jabłkowy jako prekursor węgla był już wykorzystywany w pracy doktorskiej M.S. Park [47]. W pracy jednak jako materiału elektrodowego użyto tlenku cyny.

Aerozele krzemionkowe wysycono roztworem kwasu jabłkowego. Roztwór kwasu jabłkowego oraz aerożel krzemionkowy (rozdrobiony) mieszano przez 12 godzin na mieszadle magnetycznym, przesączono na sączku i suszono w temperaturze 50°C. Piroliza miała na celu uzyskanie materiału węglowego w niskich temperaturach. Pirolizę prowadzono w temperaturze 200°, 300° oraz 400°C przez 8 godzin. W żadnym wypadku nie udało uzyskać się materiału węglowego, który nadawałby się do dalszych badań.

3.2.3 Otrzymywanie aerożelu krzemionkowego z alternatywnym spoiwem - karboksymetylocelulozą sodu (CMC-Na)

Celem poprawienia właściwości materiału elektrodowego otrzymanego w wyniku syntezy (B) do stworzenia elektrody użyto karboksymetylocelulozy sodu (CMC-Na) jako nieprzewodzącego czynnika adhezyjnego. Wybór CMC-Na spowodowany był chęcią poprawy właściwości materiału oraz tym, iż dotychczas stosowane spoiwa uważane są za (PVDF) niekompatybilne z krzemem i krzemionką [68]. Dane literaturowe donoszą iż CMC-Na poprawia również pojemność materiału podczas wielu cykli polaryzacyjnych [68].

Roztwór 2,5% CMC-Na sporządzono na mieszadle magnetycznym w celu uzyskania homogenicznej, lepkiej cieczy. Roztwór dodano do materiału w stosunku 5% CMC-Na:95% materiału, wymieszano w moździerzu agatowym oraz wysuszono. Próba otrzymania elektrody na folii miedzianej (Metallfolien GmbH & Co KG, Germany) nie powiodła się. Próby prasowania i napyłania miedzi w celu uzyskania elektrody okazały się udane, jednakże materiał wykazywał bardzo dużą rezystancję podczas badań oraz niestabilny potencjał. W związku z tym zaniechano używania nieprzewodzących binderów do wytworzenia elektrody.

3.3 Otrzymywanie i charakterystyka kompozytu składającego się z aerożelu krzemionkowego oraz otrzymanej na drodze cementacji porowatej miedzi jako spoiwa ($\text{SiO}_2@Cu/Cu_xO_y$).

Jak pokazano w reakcjach 1-5 (rozdział 2.1.4) w przeniesieniu ładunku nie uwzględniono udziału spoiwa, którym był węgiel grafityzowany. Założono, iż rozdrobniona krzemionka, choć nieprzewodząca może podlegać przemianom faradajowskim na elektrodzie.

Początkowo celem wyjaśnienia reakcji zachodzących między krzemionką a spoiwem zamiast węgla użyto miedzi. Miedź jako czynnik adhezyjny została otrzymana na drodze cementacji. Materiał zbadano aby porównać jego własności z wcześniej otrzymanymi materiałami i doniesieniami literaturowymi [53]. Kompozyt uzyskano poprzez wymieszanie aerożelu krzemionkowego z uzyskaną elektrochemicznie porowatą miedzią. Miedź uzyskano poprzez reakcję aluminium (Al) w chlorku miedzi (II) (CuCl_2). W wyniku reakcji chlorki niszczą ochronną warstwę tlenków glinu: glin jest roztwarzany i jednocześnie wytrąca się z roztworu pod postacią nierozpuszczalnych związków, zaś jony miedzi ulegają redukcji. Wytrącona metaliczna miedź zbiera się na dnie w postaci ciemnoczerwonego osadu. Powierzchnia otrzymanego osadu miedzi w kontakcie z powietrzem staje się częściowo utleniona. Substraty (aerożel krzemionkowy i miedź) w proporcji wagowej 5:95 utarto na moździerz agatowym, sprasowano i wykorzystano jako elektrodę w naczynku dwuelektrodowym typu Swagelok®. Skład materiału uzyskany z uśrednionej analizy EDS przedstawiono w tabeli 12:

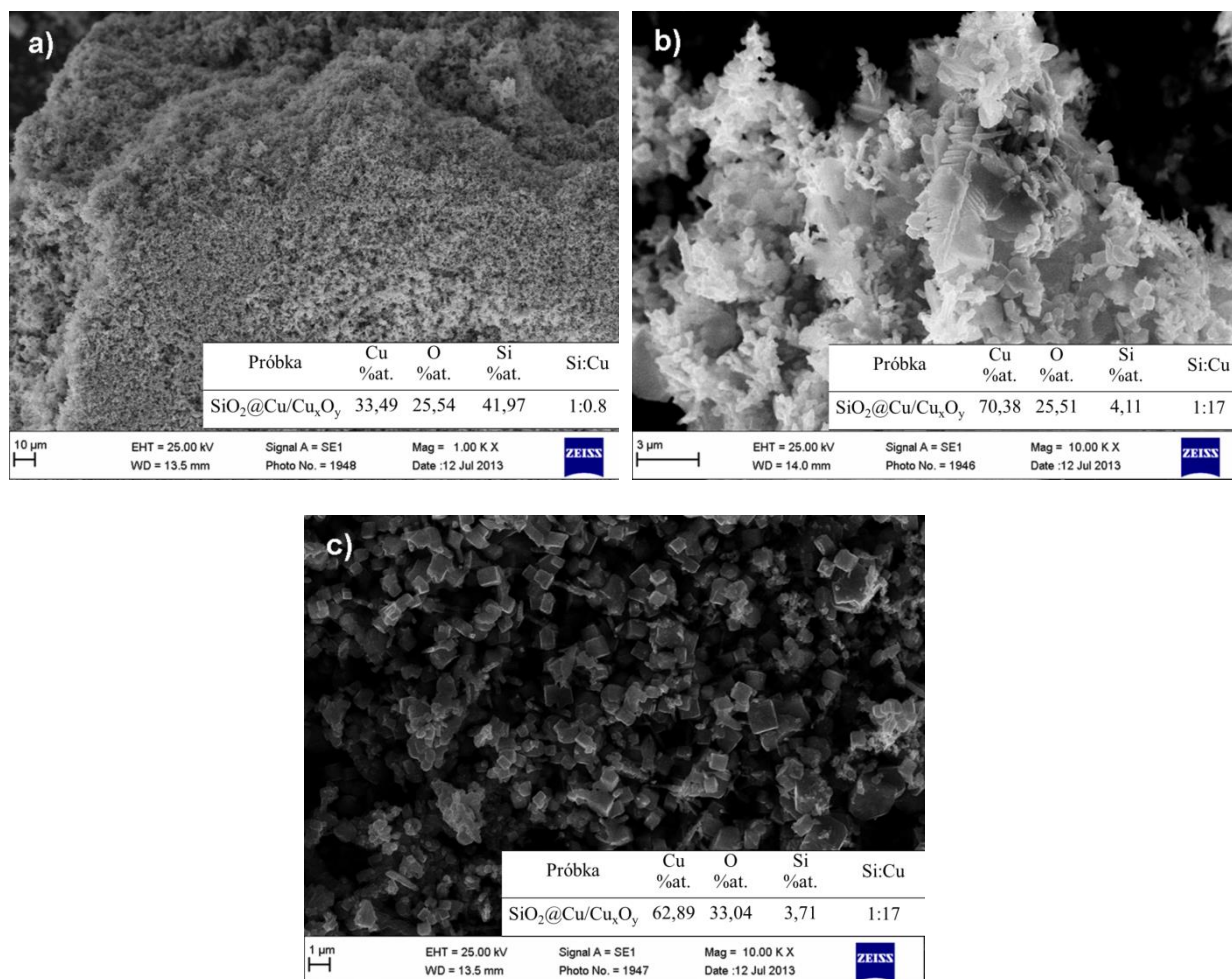
Tabela 12 Analiza elementarna próbki $\text{SiO}_2@Cu/Cu_xO_y$:

Próbka	Cu %at.	O %at.	Si %at.	Cl %at.	C %at.	Si:Cu
$\text{SiO}_2@Cu/Cu_xO_y$	74,60	17,89	2,03	0	5,47	1:36

Obecność węgla wynika z podłoża, na którym próbka była badana podczas badania EDS. Z analizy wynika, iż najprawdopodobniej w wyniku syntezy miedzi nie otrzymujemy czystej miedzi tylko związek Cu_xO_y . Uzyskany materiał miedziowy

w postaci pastylki wykazywał bardzo niską rezystancję (multimetr sygnalizował przewodzenie metaliczne).

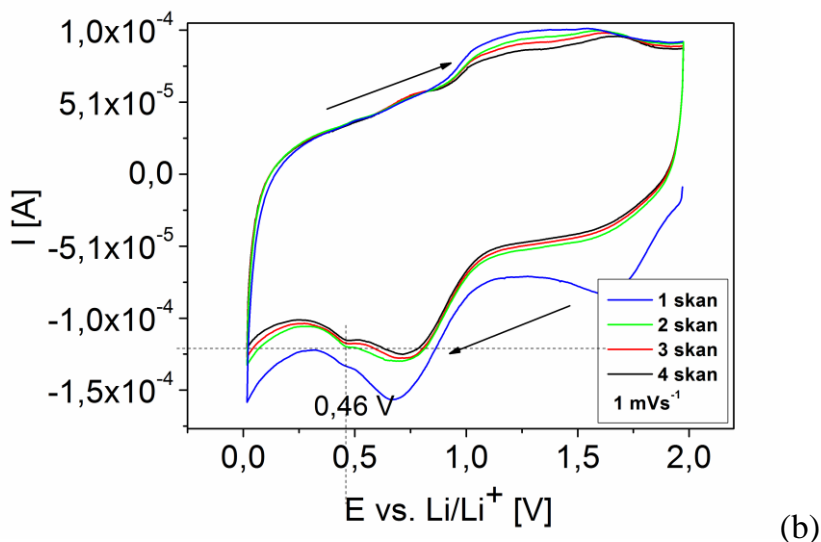
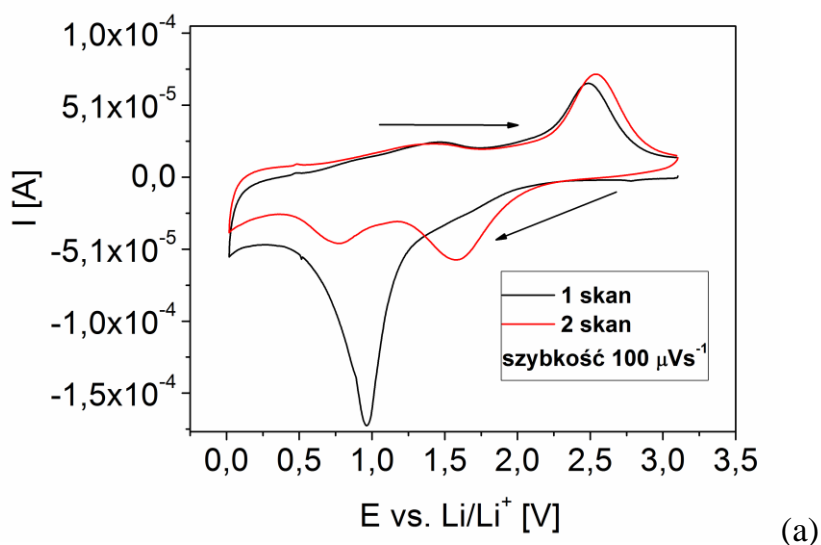
Morfologia powierzchni badanych próbek została zobrazowana za pomocą mikroskopu SEM. Obrazy zostały wykonane przy różnych powiększeniach. Widoczna jest niejednorodna struktura materiału kompozytowego, charakterystyczna zarówno dla krzemionki jak i dla miedzi.



Rys. 56 Obrazy SEM materiału SiO₂@Cu/Cu_xO_y wraz z załączoną analizą elementarną EDS [144].

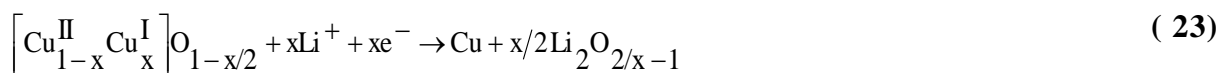
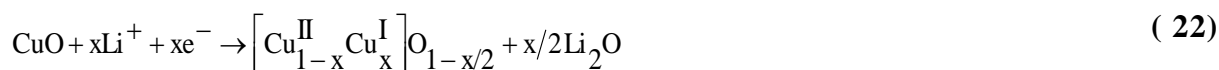
Na rysunkach możemy zauważyć charakterystyczną dla aerożelu porowatą strukturę polimerycznej sieci (patrz Rys. 56a) [145,146]. Na zdjęciu tym widać również iż materiał jest jednorodny, o rozmiarach cząstek poniżej 100 nm. Aerożele charakteryzujące się małym wymiarem cząstek o nieregularnym kształcie, dużym

skurczem i trwałością mechaniczną nazywane są zazwyczaj aerożelami polimerycznymi [147]. Rys. 56b przedstawia cząstki miedzi, które tworzą dendryty [148]. Rys. 56c przedstawia sześciennie kryształy o wymiarach ~ 500 nm. Kryształy o takich kształtach charakterystyczne są mikrokrystalicznych struktur miedzi/tlenku miedzi (II) [149]. W tabelach na Rys. 56 a, b, c przedstawiono wyniki mikroanalizy EDS oraz stosunek Si:Cu. Struktura materiału jest niejednorodna. Mikroanaliza rentgenowska została zebrana z różnych miejsc badanej próbki i wyniki uśredniono.



Rys. 57 Krzywe woltamperometrii cyklicznej dla materiału elektrodowego $\text{SiO}_2@\text{Cu}/\text{Cu}_x\text{O}_y$ (a) w zakresie potencjałów od 0,02 – 3,10 V (vs. Li/Li^+) z szybkością skanowania $100 \mu\text{Vs}^{-1}$ (b) w zakresie potencjałów 0,02 - 1,95 V z szybkością 1mVs^{-1} [144].

Badanie przeprowadzono w zakresie potencjałów 0,02 do 3,10 V względem Li/Li⁺ z szybkością 100 μVs⁻¹ (Rys. 57 a) oraz w zakresie potencjałów 0,02 do 1,95 V z szybkością 1mVs⁻¹ (Rys. 57 b). Na pierwszej otrzymanej krzywej woltametrycznej (linia czarna) widoczne jest maksimum katodowe usytuowane przy potencjale 0,96 V vs Li/Li⁺. Maksimum to może zostać przypisane nie tylko tworzeniem się między elektrodą a elektrolitem warstwy SEI ale również może pokrywać się z insercją litu do Cu_xO_y. Proces ten został już wcześniej zauważony dla nanowstążek miedzi [150]. Proces wyprowadzeni litu z materiału zachodzi przy potencjale E ≈ 2,5 V i może zostać przypisany tworzeniu się w tym zakresie potencjałów tlenków CuO oraz Cu₂O. Maksima katodowe zaobserwowane w drugim cyklu (linia czerwona) przy potencjałach 1,59 oraz 0,79 V odpowiadają elektrochemicznej wieloetapowej reakcji litu, z utworzeniem się przy pierwszym z potencjałów Li₂O oraz Cu_xO_y, natomiast przy dalszym potencjale form Cu oraz Li₂O [151]. Zapis zachodzących reakcji został zaproponowany w następujący sposób [151]:



Podczas stopniowej redukcji jonów miedzi z Cu (II) do Cu (I) i utworzeniu się przy tym wakancji tlenowych struktura tlenków miedzi zostaje zachowana. Dalsza redukcja prowadzi do utworzenia się miedzi w matrycy Li₂O [151].

Przy potencjałach poniżej 0,8 V krzemionka może reagować z litem [1,12,73] jak również może występować insercja litu do tlenku miedzi [149,150]. Zaobserwować zatem można, iż dla materiału SiO₂@Cu/Cu_xO_y zachodzą dwa niezależne, pokrywające się procesy elektrochemiczne. Celem eliminacji tego problemu i dalszego wyjaśnienia następujących procesów materiał poddano woltamperometrii cyklicznej w „węższym” zakresie potencjałów tj. od 0,02 do 1,97 V. Na Rys. 57 b przedstawiono krzywe woltametryczne z widocznymi dwoma maksimumami katodowymi przy potencjałach 0,70 oraz 0,46 V. Szerokie plateau pierwszego maksimum może zostać przypisane insercji jonów litu Li⁺ do tlenku miedzi CuO [151,152]. Drugie maksimum, wysokie i mniejsze, odpowiadać może reakcji jonów litu z SiO₂ z jednoczesnym

utworzeniem się krzemianów litu oraz krzemu. Jednakże ciężko jest potwierdzić założenie, iż następuje redukcja krzemionki, ponieważ według pracy [2] reakcja jonów litu z SiO_2 zachodzi poniżej potencjału 0,3 V. Zastanawiające może być również to, iż autorzy innych publikacji nie zaobserwowali maksimum katodowych poniżej 0,3 V w dalszych cyklach polaryzacyjnych [13,6,19]. Po stronie anodowej maksimum występuje przy potencjale $\sim 1,1$ V. Można założyć iż przy tym potencjale następuje wyprowadzenie jonów litu z krzemianu litu [12] oraz kompleksu Cu_xO_y [151]. Zachodzące procesy są bardzo skomplikowane i trudne do wyjaśnienia. Dalsze studia uwzględniające utworzenie materiału z miedzią uzyskaną w atmosferze pozwalającej na eliminację tlenku miedzi powinny pozwolić na rozwiązanie procesów zachodzących w materiale.

4 Podsumowanie i wnioski

Założone cele pracy polegające na otrzymaniu i określeniu właściwości materiałów wytworzonych z nanokompozytów krzemionkowo-węglowych przeznaczonych do ogniw litowo-jonowych w charakterze anody zostały zrealizowane. Otrzymano nowe materiały kompozytowe składające się z porowatej krzemionki różnego pochodzenia, materiału przewodzącego oraz dodatków. Wykazano, że źródłem krzemu w materiale anodowym może być krzemionka pochodzenia naturalnego – sódzko oraz słonowodne okrzemki. Pokazano, że kompozyt z krzemionką wytworzoną laboratoryjnie (aerożel krzemionkowy) w którym ma ona rozmiary nanometryczne wykazuje największą pojemność (~ 1000 mAh/g), co potwierdza, że zaproponowane reakcje elektrodowe z udziałem kationu litu zachodzą w materiale anodowym łatwiej (reakcja (4)). Wydajność kulombowska podczas kolejnych cykli ładowania i rozładowania jest wysoka (powyżej 90%). Na wydajność i pojemność wytworzonego materiału anodowego ma wpływ atmosfera, w której jest on pirolizowany (gorsze wyniki uzyskano podczas pirolizy w atmosferze dwutlenku węgla, gdzie w wyniku użycia CO_2 został usunięty węgiel z pirolizy glonu).

Jednym z problemów do rozwiązania było dostarczenie informacji na temat rodzaju produktów reakcji elektrodowych powstających w trakcie polaryzacji materiałów kompozytowych. Na podstawie badań XPS ustalono możliwe mechanizmy

reakcji zachodzących w materiale oraz związki utworzone podczas syntezy materiału i cykli polaryzacyjnych. W celu poznania struktury materiałów kompozytowych wykorzystano badania spektroskopowe. Wykonano analizę FTIR potwierdzając obecność krzemionki w każdym z materiałów anodowych, pochodzenia syntetycznego i biologicznego. Spektroskopia Ramana wykazała, iż materiały kompozytowe, które nie zawierały dodatkowego węgla, tylko zostały wytworzone na bazie prekursora węgla posiadają pożądaną strukturę oraz obecność atomów węgla o hybrydyzacji sp^2 . Badanie rentgenowskie pozwoliło określić strukturę amorficzną, bądź krystaliczną wytworzonego materiału. Określenia składu pierwiastkowego poszczególnych materiałów dokonano przy pomocy EDS. Morfologię próbek określono przy pomocy mikroskopii SEM oraz TEM.

Wykorzystanie metod polaryzacyjnych pozwoliło ustalić zakres aktywności materiałów kompozytowych i określić mechanizmy reakcji zachodzących w ogniwie przy danych potencjałach. Galwanostatyczne testy ładowania/rozładowywania wykazały, iż otrzymane materiały wykazują wysoką pojemność. Dla wysokich wartości prądu ładowania/rozładowania (C/5) pojemność jest niższa niż w przypadku niskich prądów (C/20). Związane jest to z kinetyką zachodzących reakcji. Za pomocą analizy widm impedancyjnych wykazano, że najwolniejszym etapem procesu elektrodowego dla wszystkich badanych materiałów jest dyfuzja w materiale elektrodowym.

Obiecujące właściwości elektrodowe otrzymanych materiałów wykazały materiały RAD/CB/pVDF; ZO/CB/pVDF oraz SiO_{2ag}/C . Pojemności uzyskane podczas polaryzacji tych materiałów były wyższe, niż w przypadku grafitu. Jednakże powolne tempo zachodzących reakcji powoduje, że pojemności spadają w przypadku szybkich cykli polaryzacyjnych, co jest niewątpliwą wadą tych materiałów.

Własności wytworzonych materiałów wykazujących pożądaną cechy z punktu widzenia ich zastosowania w charakterze anod w ogniwach litowo – jonowych podsumowano w poniższej tabeli (Tabela 13)

Tabela 13 Porównanie właściwości wytworzonych materiałów o pożądanych cechach:

Material	Analiza elementarna (EDS) Si:C	Wydajność kulombowska (Qa/Qk)	Liczba cykli	Pojemność [mAh/g] (szybkość skanowania lub gęstość prądu)
RAD/CB/pVDF po Ar	3:10	~97%	100	530 (18 mA/g; C/20)
RAD/CB/pVDF po CO ₂	5:3	~79%	18	~ 500 (18 mA/g; C/20)
ZO/CB/pVDF	5:3	~98%	20	~ 450 (18 mA/g; C/20)
SiO _{2ag} @C	1:8	~98%	20	1000 (18 mA/g; C/20)

Dane przedstawione w tabeli 13 wskazują, że najlepszym spośród badanych materiałów okazała się kompozyt z aerozelem krzemionkowym. Materiał ten jak wynika z tabeli 13 posiadał najwyższą pojemność Q oraz wydajność kulombowską 98%, która utrzymywała się w kolejnych cyklach polaryzacyjnych.

Dodatkowo, aby pokazać jak wytworzone kompozyty lokują się na tle materiałów anodowych wytworzonych przez inne zespoły badawcze posłużono się literaturą i wykonano zestawienie.

Tabela 14. Różne przykłady anod typu SiO_x zaproponowane w literaturze

Materiał	Liczba cykli	Pojemność [mAh/g] (szybkość skanowania lub gęstość prądu)	Lit.
SiO _{2ag} @C	30	550 (18,6mA/g)	[8]
C/SiO _x nanodruły	30	360 (0,1C)	[141]
SiO ₂ -kompozyt węglowy	100	662- 602 (C/10)	[67]
DMSNs/C	200	635 (100mA/g)	[148]
N-OMC/ SiO ₂	100	876 (200mA/g)	[149]
SiO ₂ @C@grafen kompozyt	200	250 (50mA/g)	[35]
RAD	80	500 (18,6mA/g)	[69]
SiO ₂ @C	103	500 (0,2mA/cm ²)	[10]
SiO _x /C kompozyt	350	780 (100 mA/g)	[137]
SiO _x C _y	1000	1020 (1C)	[150]
Porowite puste nanosześciany SiO ₂	30	919 (100 mA/g)	[12]
Amorficzny nanokompozyt Si/ SiO _x / SiO ₂	350	600 (200mA/g)	[70]
Kwarc (SiO ₂)	100	800 (100mA/g)	[2]
SiO _{1,3}	200	1058-930 (1924mA/g)	[11]
C-SiO ₂	50	536 (50mA/g)	[1]
Si-O-C	50	600 (?)	[151]
SiO ₂ cienkowarstwowy	100	510 (0,028mA/cm ²)	[4]
Si@ SiO _x /C	60	1100 (150mA/g)	[71]
Nano- SiO ₂	15	1675 (0,1mA/g)	[6]

W tabeli 14 zestawiono różne przykłady anod typu SiO_x zaproponowanych w literaturze [6–9,12-16,17,27,54–58,60,62]. Autorzy publikacji wskazują iż pojemność została przeliczona tylko na materiał aktywny, a nie na materiał w całej kompozytowej elektrodzie [148]. Można zatem wnioskować, że wartości pojemności powinny być niższe, biorąc dodatkowo pod uwagę zawartość dodatków przewodzących, spoiwa oraz innych dodatków. Część autorów nie podaje w jaki sposób przeliczana jest pojemność materiału. Pozwala to zatem wnioskować, iż otrzymane w niniejszej pracy materiały anodowe wykazują pojemności utrzymujące się na podobnym poziomie do prezentowanych w literaturze. Trzeba również wziąć pod uwagę zakres potencjałów w jakim materiał poddawany był polaryzacji. Autorzy publikacji prezentują wyniki w niższym zakresie niż 3,0 do 0,01 V [2,70,71,150]. Procesy zatem są ograniczone tylko do tworzenia się krzemianów z krzemionki. W pracach tych autorzy unikają przy tym tworzenia stopów Li_xSi_y i związanych z tym trudności wynikających ze zmian objętości elektrody.

Podsumowując, można stwierdzić, że wykorzystanie biologicznej krzemionki i struktur syntetycznych SiO₂ o porowatości umożliwiającej skrócenie drogi dyfuzji

jest obiecującym sposobem wytwarzania wysokoenergetycznych anod do ogniw litowo-jonowych.

Przedstawione wyniki stanowią tylko część prac jakie podjęto, aby wytworzyć kompozytowe materiały anodowe. W pracy pominięto wszystkie próby, które okazały się mało obiecujące.

5 Literatura:

- [1] Y. Yao, J. Zhang, L. Xue, T. Huang, A. Yu, *J. Power Sources* 196 (2011) 10240.
- [2] W.-S. Chang, C.-M. Park, J.-H. Kim, Y.-U. Kim, G. Jeong, H.-J. Sohn, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 6895.
- [3] T. Asakawa, K. Tanaka, I. Toyoshima, *Langmuir* 4 (1988) 521.
- [4] Q. Sun, B. Zhang, Z.-W. Fu, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 3774.
- [5] Z. Sun, X. Song, P. Zhang, L. Gao, *RSC Adv.* 4 (2014) 20814.
- [6] B. Guo, J. Shu, Z. Wang, H. Yang, L. Shi, Y. Liu, L. Chen, *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 1876.
- [7] H. Wang, P. Wu, H. Shi, W. Tang, Y. Tang, Y. Zhou, P. She, T. Lu, *J. Power Sources* 274 (2015) 951.
- [8] A. Lisowska-Oleksiak, B. Wicikowska, A.P. Nowak, Z. Olejniczak, C. Kapusta, *Int. J. Electrochem. Sci.* 11 (2016) 1997.
- [9] C. Vix-Guterl, I. Alix, P. Gibot, P. Ehrburger, *Appl. Surf. Sci.* 210 (2003) 329.
- [10] Y.-K. Kim, J.-W. Moon, J.-G. Lee, Y.-K. Baek, S.-H. Hong, *J. Power Sources* 272 (2014) 689.
- [11] J.-W. Song, C.C. Nguyen, S.-W. Song, *RSC Adv.* 2 (2012) 2003.
- [12] N. Yan, F. Wang, H. Zhong, Y. Li, Y. Wang, L. Hu, Q. Chen, *Sci. Rep.* 3 (2013) 1568.
- [13] S.M. Kang, M.-H. Ryou, J.W. Choi, H. Lee, *Chem. Mater.* 24 (2012) 3481.
- [14] M. V Reddy, G.V.S. Rao, B.V.R. Chowdari, G. V Subba Rao, B.V.R. Chowdari, *Chem. Rev.* 113 (2013) 5364.
- [15] A. Czerwiński, *Akumulatory, Baterie, Ogniwa, WKŁ*, Warszawa, 2005.
- [16] D. Bresser, E. Paillard, S. Passerini, Chapter 7 – Lithium-Ion Batteries (LIBs) for Medium- and Large-Scale Energy Storage: Emerging Cell Materials and Components, 2015.
- [17] G. Pistoia, *Lithium Batteries: New Materials, Developments, and Perspectives*, 1994.
- [18] G. Pistoia, N.-S. Choi, Z. Chen, S. a Freunberger, X. Ji, Y.-K. Sun, K. Amine, G. Yushin, L.F. Nazar, J. Cho, P.G. Bruce, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 179 (2008) 9994.

- [19] J.B. Goodenough, Y. Kim, *Chem. Mater.* 22 (2010) 587.
- [20] C. Paliteiro, A. Hamnett, J.B. Goodenough, *J. Electroanal. Chem.* 233 (1987) 147.
- [21] M. Wissler, *J. Power Sources* 156 (2006) 142.
- [22] L. Dobrzański, *Podstawy Nauki O Materiałach I Metaloznastwo*, Wydawnictwo Naukowo - Techniczne, Gliwice - Warszawa, 2002.
- [23] [Http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=graphite](http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=graphite), (n.d.).
- [24] [Https://www.spmtips.com/test-structures-HOPG.html](https://www.spmtips.com/test-structures-HOPG.html), (n.d.).
- [25] J.O. Besenhard, *Handbook of Battery Materials*, 2007.
- [26] I. Mochida, C.H. Ku, Y. Korai, *Carbon N. Y.* 39 (2001) 399.
- [27] A.G. and J.R.D. Weibing Xing, J. S. Xue, Tao Zheng, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 3482.
- [28] W. Li, M. Chen, C. Wang, *Mater. Lett.* 65 (2011) 3368.
- [29] E. Buiel, A.E. George, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 2252.
- [30] S. Goriparti, E. Miele, F. De Angelis, E. Di Fabrizio, R. Proietti Zaccaria, C. Capiglia, *J. Power Sources* 257 (2014) 421.
- [31] C. Kang, M. Patel, B. Rangasamy, K.-N. Jung, C. Xia, S. Shi, W. Choi, *J. Power Sources* 299 (2015) 465.
- [32] R.A. Dileo, A. Castiglia, M.J. Ganter, R.E. Rogers, C.D. Cress, R.P. Raffaele, B.J. Landi, *ACS Nano* 4 (2010) 6121.
- [33] W. Wang, L. Gu, H. Qian, M. Zhao, X. Ding, X. Peng, J. Sha, Y. Wang, *J. Power Sources* 307 (2016) 410.
- [34] S. Stankovich, D.A. Dikin, G.H.B. Dommett, K.M. Kohlhaas, E.J. Zimney, E.A. Stach, R.D. Piner, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, *Nature* 442 (2006) 282.
- [35] P. Simon, Y. Gogotsi, *Nat. Mater.* 7 (2008) 845.
- [36] S. Chen, P. Chen, M. Wu, D. Pan, Y. Wang, *Electrochem. Commun.* 12 (2010) 1302.
- [37] Y. Ren, H. Wei, X. Huang, J. Ding, *Int. J. Electrochem. Sci.* 9 (2014) 7784.
- [38] S. Yin, Y. Zhang, J. Kong, C. Zou, C.M. Li, X. Lu, J. Ma, F.Y.C. Boey, X. Chen, *ACS Nano* 5 (2011) 3831.

- [39] A.K. Geim, K.S. Novoselov, *Nat. Mater.* 6 (2007) 183.
- [40] M.T. McDowell, S.W. Lee, W.D. Nix, Y. Cui, *Adv. Mater.* 25 (2013) 4966.
- [41] C.-H. Yim, E.A. Baranova, F.M. Courtel, Y. Abu-Lebdeh, I.J. Davidson, *J. Power Sources* 196 (2011) 9731.
- [42] R. Huggins, *Solid State Ionics* 113–115 (1998) 57.
- [43] E. Frackowiak, F. Beguin, *Carbon N. Y.* 39 (2001) 937.
- [44] J. Brumbarov, J. Kunze-Liebhäuser, *J. Power Sources* 258 (2014) 129.
- [45] Y. Gan, L. Zhu, H. Qin, Y. Xia, H. Xiao, L. Xu, L. Ruan, C. Liang, X. Tao, H. Huang, W. Zhang, *Solid State Ionics* 269 (2015) 44.
- [46] L. Ji, Z. Lin, M. Alcoutlabi, X. Zhang, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 2682.
- [47] C.-M. Park, J.-H. Kim, H. Kim, H.-J. Sohn, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 3115.
- [48] H. Li, L. Shen, X. Zhang, J. Wang, P. Nie, Q. Che, B. Ding, *J. Power Sources* 221 (2013) 122.
- [49] K. Amine, I. Belharouak, Z. Chen, T. Tran, H. Yumoto, N. Ota, S.T. Myung, Y.K. Sun, *Adv. Mater.* 22 (2010) 3052.
- [50] G. Luo, J. He, X. Song, X. Huang, X. Yu, Y. Fang, D. Chen, *J. Alloys Compd.* 621 (2015) 268.
- [51] T.-F. Yi, L.-J. Jiang, J. Shu, C.-B. Yue, R.-S. Zhu, H.-B. Qiao, *J. Phys. Chem. Solids* 71 (2010) 1236.
- [52] W.J. Zhang, *J. Power Sources* 196 (2011) 13.
- [53] X.P. Gao, J.L. Bao, G.L. Pan, H.Y. Zhu, P.X. Huang, F. Wu, D.Y. Song, *J. Phys. Chem. B* 108 (2006) 5547.
- [54] W. Xu, S.S.S. Vegunta, J.C. Flake, *J. Power Sources* 196 (2011) 8583.
- [55] J.-M.T. P. Bruce, B. Scrosati, *Angew. Chemie Int. Ed.* 47 (2008) 2930.
- [56] M. Yoshio, R.J. Brodd, A. Kozawa, *Lithium-Ion Batteries: Science and Technologies*, 2009.
- [57] R.A. Huggins, *J. Power Sources* 81 (1999) 13.
- [58] B. Scrosati, J. Garche, *J. Power Sources* 195 (2010) 2419.

- [59] W. van Schalkwijk, B. Scrosati, *Advances in Lithium-Ion Batteries*, 2002.
- [60] B. Gao, S. Sinha, L. Fleming, O. Zhou, *Adv. Mater.* 13 (2001) 816.
- [61] M. Green, E. Fielder, B. Scrosati, M. Wachtler, J.S. Moreno, *Electrochem. Solid-State Lett.* 6 (2003) A75.
- [62] X.G. Zhang, *Electrochemistry of Silicon and Its Oxide*, 2004.
- [63] M.N. Obrovac, L. Christensen, *Electrochem. Solid-State Lett.* 7 (2004) A93.
- [64] P.G. Bruce, *Solid State Ionics* 179 (2008) 752.
- [65] T. Sri Devi Kumari, D. Jeyakumar, T. Prem Kumar, *RSC Adv.* 3 (2013) 15028.
- [66] L. Shen, Z. Wang, L. Chen, *RSC Adv.* 4 (2014) 15314.
- [67] Y. Liu, K. Hanai, J. Yang, N. Imanishi, A. Hirano, Y. Takeda, *Solid State Ionics* 168 (2004) 61.
- [68] B. Philippe, J. Allouche, F. Lindgren, M. Gorgoi, D. Gonbeau, K. Edstro, *Chem. Mater.* 24 (2012) 1107.
- [69] J. Kim, D. Thien, J. Kang, S. Song, *J. Alloys Compd.* 633 (2015) 92.
- [70] H. Wu, G. Chan, J.W. Choi, I. Ryu, Y. Yao, M.T. McDowell, S.W. Lee, A. Jackson, Y. Yang, L. Hu, Y. Cui, *Nat. Nanotechnol.* 7 (2012) 310.
- [71] N. Liu, H. Wu, M.T. McDowell, Y. Yao, C. Wang, Y. Cui, *Nano Lett.* 12 (2012) 3315.
- [72] A. Lisowska-Oleksiak, A.P. Nowak, B. Wicikowska, *RSC Adv.* 4 (2014) 40439.
- [73] F. Dai, R. Yi, M.L. Gordin, S. Chen, D. Wang, *RSC Adv.* 2 (2012) 12710.
- [74] Y.-S. Hu, R. Demir-Cakan, M.-M. Titirici, J.-O. Müller, R. Schlögl, M. Antonietti, J. Maier, *Angew. Chemie Int. Ed.* 47 (2008) 1645.
- [75] Z. Favors, W. Wang, H.H. Bay, A. George, M. Ozkan, C.S. Ozkan, *Sci. Rep.* 4 (2014) 4605.
- [76] Z. Favors, W. Wang, H.H. Bay, Z. Mutlu, K. Ahmed, C. Liu, M. Ozkan, C.S. Ozkan, *Sci. Rep.* 4 (2014) 5623.
- [77] A.R. West, *J. Appl. Electrochem.* 3 (1973) 327.
- [78] Y. Duan, H. Pfeiffer, B. Li, I.C. Romero-Ibarra, D.C. Sorescu, D.R. Luebke, J.W. Halley, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 13538.

- [79] I. Abrahams, P.G. Bruce, A.R. West, W.I.F. David, *J. Solid State Chem.* 75 (1988) 390.
- [80] A. Oleś, *Metody Doświadczalne Fizyki Ciała Stałego*, WNT, Warszawa, 1998.
- [81] A. Cygański, *Metody Spektroskopowe W Chemii Analitycznej*, WNT, 2014.
- [82] W. Szczepaniak, *Metody Instrumentalne W Analizie Chemicznej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2011.
- [83] A.C. Ferrari, J. Robertson, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 14095.
- [84] A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth, A.K. Geim, *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006) 187401.
- [85] Q. Hu, H. Suzuki, H. Gao, H. Araki, W. Yang, T. Noda, *Chem. Phys. Lett.* 378 (2003) 299.
- [86] E.R. Lippincott, A. Van Valkenburg, C.E. Weir, E.N. Bunting, *Carbon* 61 (1958) 61.
- [87] J. Kaspar, M. Graczyk-Zajac, R. Riedel, *J. Power Sources* 244 (2013) 450.
- [88] A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, U. Pöschl, *Carbon* N. Y. 43 (2005) 1731.
- [89] M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, L.G. Cançado, A. Jorio, R. Saito, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007) 1276.
- [90] L.G. Cançado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y. a. Kim, H. Mizusaki, a. Jorio, L.N. Coelho, R. Magalhães-Paniago, M. a. Pimenta, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 163106.
- [91] A.C. Ferrari, *Solid State Commun.* 143 (2007) 47.
- [92] A. Ferrari, S. Rodil, J. Robertson, *Phys. Rev. B* 67 (2003) 155306.
- [93] Y. Wang, D.C. Alsmeyer, R.L. Mccreery, *Chem. Mater.* (1990) 557.
- [94] B. Dippel, H. Jander, J. Heintzenberg, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 4707.
- [95] F. Tuinstra, J.I. Koenig, *J. Chem. Phys.* 53 (1970) 1126.
- [96] M. Marcinek, L.J. Hardwick, G.Z. Żukowska, R. Kostecki, *Carbon* N. Y. 48 (2010) 1552.
- [97] Rakowska B., *Kosmos* 52 (2003) 307.
- [98] E. Peled, D. Golodnitsky, G. Ardel, V. Eshkenazy, *Electrochim. Acta* 40 (1995) 2197.

- [99] E. Biserni, M. Xie, R. Brescia, A. Scarpellini, M. Hashempour, P. Movahed, S.M. George, M. Bestetti, A. Li Bassi, P. Bruno, *J. Power Sources* 274 (2015) 252.
- [100] M. Wakihara, O. Yamamoto, *Lithium Ion Batteries*, 1998.
- [101] J.O. Besenhard, M. Winter, J. Yang, W. Biberacher, *J. Power Sources* 54 (1995) 228.
- [102] C. Ho, *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 343.
- [103] C. Wang, A.J. Appleby, F.E. Little, *J. Electroanal. Chem.* 519 (2002) 9.
- [104] A. Lisowska-Oleksiak, A.P. Nowak, *Solid State Ionics* 179 (2008) 72.
- [105] H. Nara, T. Yokoshima, M. Otaki, T. Momma, T. Osaka, *Electrochim. Acta* 110 (2013) 403.
- [106] M.P.M. Delplancke, *J. Powers, J. Vac. ...* 9 (1991) 450.
- [107] J. Światowska, V. Lair, C. Pereira-Nabais, G. Cote, P. Marcus, A. Chagnes, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 9110.
- [108] M. Herstedt, D.P. Abraham, J.B. Kerr, K. Edström, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 5097.
- [109] C. Chan, R. Ruffo, S. Hong, Y. Cui, *J. Power Sources* 189 (2009) 1132.
- [110] G. Beamson, *Surf. Sci. Spectra* 3 (1994) 357.
- [111] X. Liu, M.-C. Zheng, K. Xie, *J. Power Sources* 196 (2011) 10667.
- [112] A. Avila, I. Montero, L. Galán, J.M. Ripalda, R. Levy, *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 212.
- [113] A.P. Nowak, A. Lisowska-Oleksiak, B. Wicikowska, M. Gazda, *J. Solid State Electrochem.* (2017).
- [114] N. Dimov, M. Yoshio, *J. Power Sources* 174 (2007) CNRS.
- [115] A. Funabiki, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 172.
- [116] J.R. MacDonald, M.B. Johnson, *Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems*, Wiley-Vch, New York, 1987.
- [117] C. Wang, A.J. Appleby, F.E. Little, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 1793.
- [118] P. Zoltowski, *J. Electroanal. Chem.* 443 (1998) 149.
- [119] D. Turcio-Ortega, T. Pandiyan, E.M. García-Ochoa, *Mater. Sci.* 13 (2007) 163.
- [120] K. Funke, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 14 (2013) 43502.

- [121] A. Alemi, S. Khademinia, S.W. Joo, M. Dolatyari, A. Bakhtiari, *Int. Nano Lett.* 3 (2013) 1.
- [122] K. Bohme, W.D. Einicke, O. Klepel, *Carbon N. Y.* 43 (2005) 1918.
- [123] S.G. Hutchison, L.S. Richardson, C.M. Wai, *Metall. Trans. B* 19 (1988) 249.
- [124] J. Lücke, J. Hacker, D. Suttor, G. Ziegler, *Appl. Organomet. Chem.* 11 (1997) 181.
- [125] L. Martín, J.O. Ossó, S. Ricart, A. Roig, O. García, R. Sastre, *J. Mater. Chem.* 18 (2008) 207.
- [126] A. Nyczyk-Malinowska, M. Wójcik-Bania, T. Gumuła, M. Hasik, M. Cypryk, Z. Olejniczak, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 889.
- [127] H. El Rassy, A.C. Pierre, *J. Non. Cryst. Solids* 351 (2005) 1603.
- [128] G.S. Kim, S.H. Hyun, *Thin Solid Films* 460 (2004) 190.
- [129] J.-N. Rouzaud, C. Clinard, *Fuel Process. Technol.* 77–78 (2002) 229.
- [130] R.E. Franklin, *Proc. R. Soc. A* 209 (1951) 196.
- [131] L. Muehlhoff, W.J. Choyke, M.J. Bozack, J.T. Yates, *J. Appl. Phys.* 60 (1986) 2842.
- [132] J. Kikuma, K. Yoneyama, M. Nomura, T. Konishi, T. Hashimoto, R. Mitsumoto, Y. Ohuchi, K. Seki, *J. Electron ...* 88–91 (1998) 919.
- [133] R.R.I.R. Blyth, H. Buqa, F.P.F. Netzer, M.G. Ramsey, J.O. Besenhard, *Appl. Surf. ...* 167 (2000) 99.
- [134] C.K. Chan, R. Ruffo, S.S. Hong, R. a. Huggins, Y. Cui, *J. Power Sources* 189 (2009) 34.
- [135] L. Chen, T. Goto, T. Hirai, T. Amano, *J. Mater. Sci. Lett.* 9 (1990) 997.
- [136] Q. Xia, B. Wang, Y.P. Wu, H.J. Luo, S.Y. Zhao, T. van Ree, *J. Power ...* 180 (2008) 602.
- [137] H. Takezawa, K. Iwamoto, S. Ito, H. Yoshizawa, *J. Power Sources* 244 (2013) 149.
- [138] C.-H. Doh, A. Veluchamy, D.-J. Lee, J.-H. Lee, B.-S. Jin, S.-I. Moon, C.-W. Park, D.-W. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.* 31 (2010) 1257.
- [139] F. La Mantia, J. Vetter, P. Novák, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 4109.
- [140] W. Xing, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 62.

- [141] C. Gao, H. Zhao, P. Lv, C. Wang, J. Wang, T. Zhang, Q. Xia, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) A2216.
- [142] B. Scrosati, K.M. Abraham, W. van Schalkwijk, J. Hassoun, *Lithium Batteries: Advanced Technologies and Applications*, 2013.
- [143] N. a. Kaskhedikar, J. Maier, *Adv. Mater.* 21 (2009) 2664.
- [144] B. Wicikowska, A.P. Nowak, K.Trzciński A. Lisowska-Oleksiak, *Procedia Eng.* 98 (2014) 42.
- [145] E.E. G.M. Pajonk, A. Venkateswara rao, N.N. Parvathy, *J. Mater. Sci.* 31 (1996) 5683.
- [146] J.-H. Kim, S. Lee, Y.-S. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.* (2015) 1.
- [147] W.J.B.K. Stolarski M., *Wiadomości Chem.* 58 (2004) 7.
- [148] J. Suk, D.Y. Kim, D.W. Kim, Y. Kang, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 2478.
- [149] S. Sun, Z. Yang, *RSC Adv.* 4 (2014) 3804.
- [150] F.-S. Ke, L. Huang, G.-Z. Wei, L.-J. Xue, J.-T. Li, B. Zhang, S.-R. Chen, X.-Y. Fan, S.-G. Sun, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 5825.
- [151] a. Débart, L. Dupont, P. Poizot, J.-B. Leriche, J.M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A1266.
- [152] J.Y. Xiang, J.P. Tu, L. Zhang, Y. Zhou, X.L. Wang, S.J. Shi, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 1820.
- [153] H.-H. Li, X.-L. Wu, H.-Z. Sun, K. Wang, C.-Y. Fan, L.-L. Zhang, F.-M. Yang, J.-P. Zhang, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 3495.
- [154] Y. Liang, L. Cai, L. Chen, X. Lin, R. Fu, M. Zhang, D. Wu, *Nanoscale* 7 (2015) 3971.
- [155] J. Tu, W. Wang, L. Hu, H. Zhu, S. Jiao, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 2467.
- [156] H. Fukui, H. Ohsuka, T. Hino, K. Kanamura, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2 (2010) 998.

Spis ilustracji:

Rys. 1 Struktura sieciowa grafitu i HOPG. Rysunki wykonano na podstawie [23,24]

Rys. 2 Schemat ilustrujący różne typy węgla wykorzystywanych jako anody (a) węgle miękkie (soft carbon); (b) węgle twarde (hard carbon); (c) grafit [25].

Rys. 3 Funkcjonowanie tlenków metali w charakterze anod ogniwo litowo jonowych. Schemat według [14].

Rys. 4 (a) Zależność pojemności [mAh/g] kompozytowej anody Si-C od liczby cykli ładowania/rozładowania, gęstości prądu $j = 0,185 \text{ mA/g}$ (b) Krzywa woltamperometryczna uzyskana dla elektrody $\text{Li}||1 \text{ M LiPF}_6 \text{ (EC:DMC)}|| \text{Si-C}$ w zakresie potencjałów od $0,005 - 3 \text{ V}$ z szybkością skanowania $5 \mu\text{Vs}^{-1}$.

Rys. 5 Schematy przedstawiające możliwości wykorzystania kompozytu krzemowego w celu zminimalizowania zmian objętości (a) struktura typu „yolk-shell” („żółtko w skorupce”; (b) wytworzenie warstwy ograniczającej w nanorurkach krzemowych.

Rys. 6 Komora rękawicowa mBraun Labstar wykorzystana przy syntezie oraz badaniach materiałów anodowych

Rys. 7. a) Rurecznica (*Polysiphonia fucoides*) na dnie Bałtyku, rejon: Zatoka Pucka; b-d) obrazy mikroskopu optycznego rurecznicy wykonane przy powiększeniach 50 i 20 mm, Autor zdjęć: dr inż. Tamara Zalewska, IMiGW Gdynia; e) Fot. Bárbara Ignacio z Uniwersytetu La Coruña w Hiszpanii. Na zdjęciu widoczne podłużne komórki okołosrodkowe oraz komórka stanowiąca oś centralną; f-g) obrazy SEM rurecznicy pokrytej przez okrzemki wykonane przy powiększeniach 1000x i 5000x (badania własne).

Rys. 8 Przykładowy schemat procesu pirolizy alg.

Rys. 9 Schemat procesu przygotowania materiału elektrodowego do testów elektrochemicznych

Rys. 10 Widmo FTiR materiału po pirolizie w atmosferze argonu czerwonych alg.

Rys. 11 Dyfraktogram materiału po pirolizie biomasy z Zatoki Gdańskiej w atmosferze argonu

Rys. 12 Widmo Ramana materiału po pirolizie wraz z dopasowaniem (długość fali wiązki laserowej 514nm) [72].

Rys. 13 Schemat przedstawiający klastry węglowe wraz z wymiarem [43,84,96]

Rys. 14 Zdjęcia SEM materiału RAD przed mieleniem przy powiększeniach a) 500x, b) 4500x, c) 100000x

Rys. 15 Krzywa woltamperometryczna elektrody RAD/CB/pVDF w zakresie potencjałów 0,005 – 3,2 V. Szybkość skanowania $100 \mu\text{Vs}^{-1}$ [72].

Rys. 16. Zależność pojemności [mAh/g] kompozytowej anody RAD/CB/pVDF od liczby cykli ładowania/rozładowania o szybkości ładowania C/20, C/10, C/5[72].

Rys. 17. Widmo impedancyjne dla elektrody Li||1 M LiPF₆ (EC:DMC)||RAD/CB/pVDF w zakresie częstotliwości od 100kHz do 10 mHz wykonana przy potencjale 0,10 V ($\varnothing=12\text{mm}$, grubość = 50 μm).

Rys. 18 Elektryczny układ zastępczy opisujący impedancję elektrody Li||1 M LiPF₆ (EC:DMC)||RAD/CB/pVDF

Rys. 19. Widmo impedancyjne dla elektrody Li||1 M LiPF₆ (EC:DMC)||RAD/CB/pVDF w zakresie częstotliwości od 100kHz do 10 mHz zebrane przy potencjale 0,1 V przy temperaturach 286 do 294 K ($\varnothing=12\text{mm}$, grubość = 50 μm).

Rys. 20 Zależność temperaturowa $\ln(1/R)$ dla elektrody RAD/CB/pVDF, $E_{sp.} = 0,10 \text{ V}$. $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4$ – przewodności wyznaczone na podstawie analizy widm impedancyjnych.

Rys. 21 Widma XPS dla poziomów a) C 1s; b) O 1s; c) Si 2p dla materiału elektrodowego RAD/CB/pVDF [72].

Rys. 22 Widmo FTiR materiału po pirolizie w atmosferze CO₂ czerwonych alg [113].

Rys. 23 Dyfraktogram materiału RAD-CO₂ po pirolizie [113].

Rys. 24 Zdjęcia SEM materiału RAD-CO₂ a,b) przed i c) po mieleniu [113],

Rys. 25 Krzywa woltamperometryczna uzyskana dla elektrody Li||1 M LiPF₆ (EC:DMC 1:1 v/v)|| RAD-CO₂ /CB/pVDF w zakresie potencjałów 0,005 do 3,0 V względem Li/Li⁺ z szybkością $100 \mu\text{Vs}^{-1}$ [113].

Rys. 26 Prepolaryzacja materiału elektrodowego RAD-CO₂/CB/pVDF

Rys. 27 Krzywa voltamperometryczna uzyskana dla elektrody Li||1 M LiPF₆ (EC:DMC)|| RAD-CO₂ /CB/pVDF w zakresie potencjałów od 0,005 – 1,8 V z szybkością skanowania 1 mVs⁻¹ po wcześniejszych prepolaryzacjach [113].

Rys. 28. Zależność pojemności [mAh/g] kompozytowej anody Li||1 M LiPF₆ (EC:DMC)|| RAD-CO₂ /CB/pVDF od liczby cykli ładowania/rozładowania o szybkości ładowania C/20, C/10, C/5 [113].

Rys. 29. Widmo impedancyjne dla elektrody Li||1 M LiPF₆ (EC:DMC)|| RAD-CO₂ /CB/pVDF w zakresie częstotliwości od 100kHz do 10 mHz wykonana przy potencjałach 3,0 V oraz 0,1V (Ø=6 mm, grubość = 30µm) [113].

Rys. 30. Elektryczny układ zastępczy opisujący impedancję elektrody Li||1 M LiPF₆ (EC:DMC)|| RAD-CO₂ /CB/pVDF [113].

Rys. 31. Widmo impedancyjne dla elektrody Li||1 M LiPF₆ (EC:DMC)|| RAD-CO₂ /CB/pVDF w zakresie częstotliwości od 100kHz do 10 mHz zebrane przy potencjale 3,0 V [113].

Rys. 32 Zależność Arrheniusa dla poszczególnych elementów układu zastępczego, E=0,1 V [113].

Rys. 33 Zależność stałej czasowej τ od temperatury [113].

Rys. 34 Wartości parametrów otrzymane z dopasowania widma impedancyjnego a) CPE_{SEI} oraz b) CPE_{ct} [113].

Rys. 35 Krzywe TG, DTG i QMS dla „czystej” ziemi krzemkowej w zakresie temperatur 40 – 1100 °C

Rys. 36 Krzywa TG, DTG i QMS dla ziemi krzemkowej po obróbce cieplnej (1000°C/12h) w zakresie temp. 40 – 1100 °C.

Rys. 37 Dyfraktogram dla „czystej” ziemi krzemkowej.

Rys. 38 Widmo ATR-FTiR ziemi krzemkowej.

Rys. 39 Zdjęcia SEM dla ziemi krzemkowej przy powiększeniach a) 1000x, b) 10000x oraz c) 50000x

Rys. 40 Krzywa voltamperometryczna uzyskana dla elektrody Li||1 M LiPF₆ (EC:DMC)|| ZO/CB/pVDF w zakresie potencjałów 0,002 do 2,7 V względem Li/Li⁺ z szybkością 100 µVs⁻¹.

Rys. 41. Zależność pojemności [mAh/g] kompozytowej anody ZO/CB/pVDF od liczby cykli ładowania/rozładowania o pojemnościach nominalnych C/20, C/10, C/5.

Rys. 42. Widmo impedancyjne dla elektrody Li||1 M LiPF₆ (EC:DMC)||ZO/CB/pVDF w zakresie częstotliwości od 1kHz do 10 mHz wykonana przy potencjale a) 2,83 V b) 0,4 V

Rys. 43 Dyfraktogram materiału SiO_{2ag}@C po pirolizie [8].

Rys. 44 Widmo ATR-FTIR materiału SiO_{2ag}@C po pirolizie [8].

Rys. 45 Widmo Ramana dla materiału SiO_{2ag}@C po pirolizie wraz z dopasowaniem Gaussa-Lorenza [8].

Rys. 46. Widmo MAS-NMR dla czystego aerożelu SiO₂ oraz dla materiału po pirolizie SiO_{2ag}@C [8].

Rys. 47 Obrazy SEM a) dla czystego aerożelu krzemionkowego; a) 50000x, b) 100000x oraz dla aerożelu krzemionkowego z węglem (SiO_{2ag}@C) c) 50000x, d) 100000x [8].

Rys. 48 Obrazy HRTEM a) dla czystego aerożelu krzemionkowego; b) dla aerożelu krzemionkowego z węglem (SiO_{2ag}@C). (wykonał dr. Trykowski na UMK) [8].

Rys. 49 Widma XPS dla niemodyfikowanego materiału SiO_{2ag}@C [8].

Rys. 50 Widma XPS dla materiału naładowanego do potencjału E=0,2 V [8].

Rys. 51 Widmo XPS dla materiału rozładowanego (E=3,2 V) [8].

Rys. 52 Krzywe voltamperometryczne dla materiału SiO_{2ag}@C wykonane z szybkością 100 μV/s [8].

Rys. 53 Galwanostatyczne cykle ładowania/rozładowywania materiału SiO_{2ag}@C [8].

Rys. 54 Cykle ładowania/rozładowania dla materiału SiO_{2ag}@C 1:8 dla różnych szybkości (C/20, C/10, C/5)[8].

Rys. 55 Widma impedancyjne dla materiału SiO_{2ag}@C 1:8 [8].

Rys. 56 Obrazy SEM materiału SiO₂@Cu/Cu_xO_y wraz z załączoną analizą elementarną EDS [144].

Rys. 57 Krzywe voltamperometrii cyklicznej dla materiału elektrodowego SiO₂@Cu/Cu_xO_y (a) w zakresie potencjałów od 0,02 – 3,10 V (vs. Li/Li⁺) z

szybkością skanowania $100 \mu\text{Vs}^{-1}$ (b) w zakresie potencjałów 0,02 - 1,95 V z szybkością 1mVs^{-1} [144].

Spis tabel:

Tabela 1 Właściwości niektórych materiałów anodowych w bateriach litowo-jonowych [12,14,52,56]

Tabela 2 Wybrane pierwiastki zdolne do tworzenia stopów z litem.

Tabela 3 Mechanizmy reakcji SiO_2 z Li^+ [12]

Tabela 4 Materiały oraz odczynniki wykorzystane do przygotowania elektrod

Tabela 5 Skład materiału na podstawie analizy EDS

Tabela 6 Skład materiału RAD- CO_2 na podstawie analizy EDS

Tabela 7. Skład diatomitu na podstawie EDS.

Tabela 8: Parametry syntezy materiałów przygotowanych poprzez zmiany stężenia substratów oraz temperaturę pirolizy:

Tabela 9 Porównanie badań spektroskopowych dla próbek AI-AIII i B.

Tabela 10 Wyniki analizy widm Ramana dla materiału $\text{SiO}_{2\text{ag}}/\text{C}$.

Tabela 11 Zestawienie informacji o związkach i formach tworzących się w próbkach poddanych badaniom XPS po trawieniu Ar^+

Tabela 12 Analiza elementarna próbki $\text{SiO}_2@\text{Cu}/\text{Cu}_x\text{O}_y$:

Tabela 13 Porównanie właściwości wytworzonych materiałów o pożądanym cechach:

Tabela 14 Różne przykłady anod typu SiO_x zaproponowane w literaturze

6 Dorobek naukowy

1. Opracowanie oraz współautorstwo 6 publikacji naukowych w czasopismach międzynarodowych:

- [1] A.P. Nowak, A. Lisowska-Oleksiak, **B. Wicikowska**, M. Gazda, Biosilica from sea water diatoms algae—electrochemical impedance spectroscopy study, *J. Solid State Electrochem.* (2017). doi:10.1007/s10008-017-3561-z.
- [2] A. Lisowska-Oleksiak, **B. Wicikowska**, A.P. Nowak, Z. Olejniczak, C. Kapusta, Preparation and characterization of nanomaterial consisting of silica aerogel & carbon tested as an electrode in non-aqueous media containing lithium salt, *Int. J. Electrochem. Sci.* 11 (2016) 1997–2017.
- [3] A.P. Nowak, **B. Wicikowska**, K. Trzcíński, A. Lisowska-Oleksiak, ScienceDirect Determination of chemical diffusion coefficient of lithium ions in ceramics derived from pyrolysed poly (1 , 2-dimethylsilazane) and starch, *Procedia Eng.* 98 (2014) 8–13. doi:10.1016/j.proeng.2014.12.480.
- [4] **B. Wicikowska**, A.P. Nowak, K.Trzcíński, A. Lisowska-Oleksiak, Electrochemical activity of electrode material consisting of porous copper and silica aerogel, *Procedia Eng.* 98 (2014) 42–45. doi:10.1016/j.proeng.2014.12.485.
- [5] A. Lisowska-Oleksiak, A.P. Nowak, **B. Wicikowska**, Aquatic biomass containing porous silica as an anode for lithium ion batteries, *RSC Adv.* 4 (2014) 40439–40443. doi:10.1039/C4RA06420H.
- [6] A.P. Nowak, **B. Wicikowska**, A. Lisowska-Oleksiak, New ceramic materials derived from pyrolyzed poly(1,2-dimethylsilazane) and starch as a potential anode for Li-ion batteries, *Solid State Ionics.* 263 (2014) 131–139. doi:10.1016/j.ssi.2014.06.002.

2. Uczestnictwo w konferencjach o zasięgu międzynarodowym:

- SMART ENERGY conversion & storage oraz suplement w *Biuletynie Polskiego Stowarzyszenia Wodoru i Ogniw Paliwowych.* -, nr. 7 (2013), *Krynica*
- 11th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport, Gdańsk Polska
- 11th ECHEMS – Electrochemistry in renewable energy based on molecular mechanisms, Bad Zwischenahn, Niemcy

- 3rd International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, Sorrento – Włochy,
- 10th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport, Moskwa – Rosja

3. Zgłoszenie patentowe:

A. Lisowska-Oleksiak, A.P. Nowak, **B. Wicikowska**, *Sposób otrzymywania anod ogniw litowo-jonowych*, Zgłoszenie Patentowe nr P.413911, Urząd Patentowy RP