

GRAFITYZOWANY WĘGIEL W ELEKTROCHEMICZNYCH URZĄDZENIACH DO KONWERSJI ENERGII

dr inż. Marek Marcinek

*Katedra Chemii Nieorganicznej i Technologii Ciała Stałego,
Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej*

Seminarium podsumowuje dokonania habilitacyjne, w których główny nacisk położono na rolę węgla jako elementu strukturalnego i funkcjonalnego elektrod, stosowanych we współczesnych urządzeniach do konwersji energii (tj. bateriach litowo-jonowych czy ogniach paliwowych). Zaproponowano ponadto, sposób generowania węglowych materiałów grafityzowanych przy pomocy plazmy indukowanej mikrofalowo (MPCVD), jako skutecznej, prostej i taniej metody wytwarzania lub polepszania tego rodzaju elektrod.

W odniesieniu do katod baterii litowo-jonowych wykazano, iż ważną rolę w ich pracy odgrywa właściwa (grafitowa) struktura pokryć węglowych tzw. materiałów aktywnych.^{1,2} Powszechnie stosowany materiał aktywny: fosforan żelazowo-litowy jest stosunkowo mało odporny termicznie i próby klasycznego pokrycia go węglem grafityzowanym (piroliza w wysokiej temperaturze) prowadziły do rozkładu materiału bazowego. Zaproponowano więc technikę plazmową wspomaganą mikrofalowo, która w relatywnie niższych temperaturach pozwoliła uzyskać warstwy grafityzowanego węgla³ oraz pokryć nimi odpowiednie materiały katodowe.⁴ Uzyskano w ten sposób znaczną poprawę parametrów pracy elektrod.^{5,6}

Wśród materiałów anodowych bardzo interesującą propozycją, ze względu na dużą pojemność teoretyczną, są metale takie jak: cyna i krzem. Główną wadą elektrod wykonanych z tych pierwiastków są zmiany objętości, którym ulegają pod wpływem odwracalnego wbudowywania jonów litu. Powoduje to szybką degradację elektrody, a co za tym idzie utratę pojemności baterii. Wytwarzanie elektrod przy pomocy techniki plazmowej⁷ pozwoliło na otrzymanie warstwy zawierającej równomiernie rozproszone drobne ziarna metalu w otulinie wysoko grafityzowanego węgla. Tego rodzaju węgiel spełnia rolę dobrze przewodzącej matrycy zapewniając ponadto mechaniczne wsparcie, które przeciwdziała niekorzystnym szokom objętościowym podczas pracy elektrody. Pozwoliło to znacznie wydłużyć czas życia anody.⁸ Warto podkreślić iż prace nad materiałami anodowymi kontynuowano z sukcesem w odniesieniu do ich kompatybilności z elektrolitami syntezowanymi w grupie badawczej prof. dr hab. inż. W. Wiczcorka.^{9,10}

W przypadku ogniw paliwowych zastosowanie metody plazmowej, pozwoliło na otrzymanie warstw kompozytowych Pt/C. Następująca w procesie plazmowym dyspersja cząstek platyny znacznie poprawiła pracę modelowego układu ogniwa paliwowego w stosunku do litej elektrody platynowej oraz obniżyła ilość koniecznej do użycia platyny (koszt).¹¹

¹ J. Wilcox, M. Doeff, M. Marcinek, R. Kostecki Factors Influencing the Quality of Carbon Coatings on LiFePO₄, *Journal of Electrochemical Society* 154(5) 2007 A389-A395. **IF=2.427**

² M. Doeff, J. Wilcox, R. Yu, A. Aumentado, M. Marcinek R. Kostecki Impact of Carbon Structure and Morphology on the Electrochemical Performance of LiFePO₄/C Composites, *Journal of Solid State Electrochemistry* 12 (7-8) 2008 995-1001. **IF= 2.234**

³ M. Marcinek, L. Hardwick, G. Żukowska, R. Kostecki Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition of Graphitic Carbon Thin Films, *Carbon* 48 (5) 2010 1552-1557. **IF=4.896**

⁴ R. Kostecki, M. Marcinek, Graphitized Carbon Coatings for Composite Electrodes, IB-2176PCT Zgłoszenie patentowe.

⁵ M. Marcinek and R. Kostecki Microwave Plasma-Assisted Chemical Vapor Deposition of Conductive Carbon Coatings on Cathode Active Materials for Li-ion Batteries, *Meet. Abstr. - Electrochem. Soc.* 502 2006 114

⁶ M. Marcinek, J. W. Wilcox, M. Doeff, R. Kostecki Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition of Carbon Coatings on LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ for Li-Ion Battery Composite Cathodes, *Journal of Electrochemical Society* 156(1) 2009 A48-A51. **IF=2.427**

⁷ R. Kostecki, M. Marcinek Nanocomposite Carbon/Tin Anodes for Lithium Ion Batteries IB-2642 Zgłoszenie patentowe

⁸ M. Marcinek, L.J. Hardwick, T.J. Richardson, X. Song, R. Kostecki Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition of Nano-structured Sn/C Composite Thin-film Anodes for Li-ion Batteries, *Journal of Power Sources*, 173 (2) 2007 965-971. **IF=4.290**

⁹ J. Syzdek, M. Armand, P. Falkowski, M. Gizowska, M. Karłowicz, Ł. Łukaszuk, M. Marcinek, A. Zalewska, M. Szafran, Ch. Masquelier, J. Tarascon, W. Wiczcork, Z. Żukowska Reversed phase composite polymeric electrolytes based on poly(oxyethylene), *Chemistry of Materials* 23 (7) 2011 1785-1797. **IF=6.400**

¹⁰ M. Marcinek, L. Niedzicki, P. Wiczcork, M. Gumieniczuk, J. Syzdek, M. Kasprzyk, E. Sasim, G. Żukowska, W. Wiczcork MPCVD Manufacturing Si/C of Li(ion) battery Anodes-Compatibility With New Type Imidazole-Based Electrolytes, 220th Electrochemical Society Meeting, 9-14.10.2011 Boston, USA

¹¹ M. Marcinek, X. Song, R. Kostecki Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition of Nano-Composite C/Pt Thin-Film, *Electrochemistry Communications* 9(7) 2007 1739-1743. **IF=4.287**