



EduAkademia.pl

prace naukowe na zlecenie

Praca-licencjacka-przykład-71

POLITECHNIKA WARSZAWSKA
WYDZIAŁ CHEMICZNY

Kierunek: TECHNOLOGIA CHEMICZNA

Synteza i badanie nowej soli sodowej do zastosowań w przemyśle bateryjnym

Praca dyplomowa
na stopień inżyniera

wykonana w Katedrze Chemii Nieorganicznej i Technologii Ciała Stałego

Oświadczenie autora pracy

Świadom odpowiedzialności prawnej oświadczam, że niniejsza praca dyplomowa nie zawiera treści uzyskanych w sposób niezgodny z obowiązującymi przepisami. Oświadczam również, że przedstawiona praca nie była wcześniej przedmiotem procedur związanych z uzyskaniem tytułu zawodowego w wyższej uczelni.

Oświadczam, że wyniki zamieszczone w mojej pracy dyplomowej zostały sfinansowane i wykonane z wykorzystaniem aparatury i urządzeń będących własnością Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej. Niniejsza praca dyplomowa jest utworem zbiorowym i jest własnością intelektualną Kierującego pracą, opiekuna naukowego oraz moją.

Zobowiązuję się, że nie wykorzystam ani nie opublikuję wyników pracy bez zgody Kierującego pracą i Kierownika Jednostki Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej

w której wykonano pracę.

Spis treści

1. Cel pracy i streszczenie / Aim of the work and abstract
9

1.1.

Cel pracy	9
1.2. Streszczenie	9
1.1. Aim of the work	9
1.2. Abstract	10
2. Wstęp	11
3. Parametry elektrolitu wpływające na właściwości baterii	13
3.1. Toksyczność	13
3.2. Cyklowalność	13
3.3. Zakres temperatur pracy i stabilność termiczna.....	14
3.4. Maksymalna gęstość prądu. Przewodnictwo jonowe	14
3.5. Wydajność ładowania. Liczba przenoszenia kationu sodu	16
3.6. Stabilność elektrochemiczna	17
3.7. Pojemność baterii (gęstość energii)	17
4. Elektrolity do baterii sodowo-jonowych	18

4.1.	Rozpuszczalniki	18
4.2.	Sole przewodzące i ich zastosowania w ogniwach	20
4.2.1.	Chloran(VII) sodu (nadchloran sodu), NaClO ₄	20
4.2.2.	Heksafluorofosforan sodu, NaPF ₆	20
4.2.3.	Trifluorometylosulfonian sodu (NaTf), CF ₃ SO ₃ Na	20
4.2.4.	Metafosforan(V) sodu, NaPO ₃	21
4.3.	Separatory	21
5.	Elektrody	22
5.1.	Katody	22
5.2.	Anody	22
7		
6.	Część eksperymentalna	23
6.1.	Przygotowanie próbek do badań elektrochemicznych	

23

6.2.

Spektroskopia Ramana

23

6.3.

Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR)

23

6.4.

Termograwimetria (TGA) i różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC)

24

6.5.

Spektroskopia impedancyjna – pomiar przewodnictwa jonowego

24

6.6.

Woltamperometria cykliczna

25

7. Synteza i charakteryzacja soli

26

7.1.

Pomysł na syntezę

26

7.2.

Użyte odczynniki

26

7.3.

4,5-dicyjano-2-(trifluorometylo)imidazolan sodu (NaTDI)

27

7.4.

4,5-dicyjano-2-(pentafluoroetylo)imidazolan sodu (NaPDI)

28

7.5.

Stabilność termiczna soli

29

7.6.

Analiza widm Ramanowskich

32

8.

Elektrolity z nowymi solami

33

8.1.	Przewodnictwo jonowe	33
8.2.	Energia aktywacji przewodnictwa.....	35
8.3.	Współczynnik lepkości dynamicznej	36
8.4.	Stabilność elektrochemiczna	38
8.5.	Spektroskopia ramanowska roztworów NaTDI i NaPDI w PC	39
9.	Dyskusja wyników	43
10.	Wnioski	44
	Bibliografia	45

8

1. Cel pracy i streszczenie / Aim of the work and abstract

1.1. Cel pracy

Celem pracy było zsyntezowanie dwóch nowych soli sodowych do zastosowań w elektrolitach do baterii sodowych. Drugim celem było scharakteryzowanie tych soli oraz

zawierających je modelowych elektrolitów pod kątem podstawowych właściwości fizykochemicznych i elektrochemicznych, w celu oceny ich przydatności dla przemysłu bateryjnego.

1.2. Streszczenie

Niniejsza praca dotyczyła syntezy i badania właściwości nowych soli pod kątem ich zastosowania w elektrolitach transportujących kationy sodu w układach ciekłych niewodnych.

Zsyntezowano dwie organiczne sole sodowe, których aniony stanowią pochodne imidazolu:

4,5-dicyano-2-(trifluorometylo)imidazolan sodu (NaTDI)

i 4,5-dicyano-2-(pentafluoroetylo)imidazolan sodu (NaPDI). Otrzymane produkty scharakteryzowano i potwierdzono ich strukturę za pomocą spektroskopii ramanowskiej, spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego (^{13}C NMR i ^{19}F NMR), termogravimetrii (TGA) i różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC).

Badania elektrochemiczne obejmowały pomiary przewodnictwa jonowego, współczynnika

lepkości dynamicznej i stabilności elektrochemicznej roztworów otrzymanych soli w rozpuszczalniku modelowym – węglenie propylenu (PC). Ponadto wykonano widma ramanowskie roztworów w celu potwierdzenia asocjacji jonowych.

Badania potwierdziły, że otrzymane sole cechuje wysoka stabilność termiczna, a elektrolity na nich oparte wykazują dobre właściwości pod kątem ich przyszłego zastosowania w bateriach sodowych.

1.1. Aim of the work

The aim of the work was to synthesize two sodium salts for applications in electrolytes for sodium batteries. Second objective was to characterize both salts and electrolytes made of these to obtain their physicochemical and electrochemical parameters, in order to evaluate their applicability in battery industry.

9

1.2. Abstract

This dissertation relates to research on synthesis and properties of new designed sodium salts for application in liquid non-aqueous sodium electrolytes. There has been two imidazole

fluorine derivative sodium salts synthesized: sodium

4,5-dicyano-2-(trifluoromethyl)imidazolate (NaTDI) and sodium

4,5-dicyano-2-(pentafluoroethyl)imidazolate (NaPDI).

The salts have been characterized and the structure of the salts have been confirmed by means of Raman spectroscopy, nuclear magnetic resonance (^{13}C NMR and ^{19}F NMR), thermogravimetry (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC).

Electrochemical measurements covered ionic conductivity, dynamic viscosity and electrochemical stability of solutions of the salts in propylene carbonate (PC) at different temperatures. Also Raman spectra of the electrolytes have been performed to check degree of ionic associations.

Obtained results confirmed high thermal stability. Electrolytes consisted of the salts exhibit superior electrochemical properties.

2. Wstęp

Pierwsza udana próba zastosowania sodu w bateriach miała miejsce po odkryciu przez naukowców z Ford Motor Company (USA) przewodnictwa jonowego β -aluminy (mieszany tlenek glinowo-sodowy, $\text{Na}_2\text{O}\cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$) w roku 1967. Nośnikami ładunku są tam kationy sodu. Przewodnictwo jonowe wynosiło około 10 S/cm w temperaturze 300 °C. W związku

z brakiem przewodnictwa elektronowego β -alumina okazała się obiecującym stałym elektrolitem ceramicznym. Doprowadziło to do skonstruowania wysokotemperaturowych akumulatorów sól/siarka. Anodę stanowił ciekły sól, a katodę ciekła siarka (z dodatkiem materiału węglowego zapewniającego przewodnictwo elektronowe). Ciekłe elektrody rozdzielali stały ceramiczny elektrolit z β -aluminy. Baterie Na/S pracują w temperaturze 300-400 °C i wykazują napięcie ok. 2,1 V (w końcowej fazie rozładowania spadające liniowo do 1,78 V). Pomimo dobrej odwracalności ogniwa przyjęły się jedynie w specyficznych zastosowaniach ze względu na wysoką temperaturę pracy, problemy korozji obudowy, względy bezpieczeństwa i trudny do rozwiązania problem przeładowania (całkowicie naładowane ogniwo ma skrajnie wysoki opór wewnętrzny) [1].

Równolegle do programu baterii sól/siarka prowadzone były badania nad ogniwami sól/chlorek niklu. Konstrukcja tych baterii była podobna do baterii Na/S. Jedynie katoda z ciekłej siarki została zastąpiona stałym chlorkiem niklu. Dodatkowo wprowadzono dodatkowy elektrolit pośredni, NaAlCl_4 , który miał na celu poprawienie kontaktu pomiędzy stałą katodą, a stałym elektrolitem właściwym. Baterie Na/ NiCl_2 pracują w temperaturze

250-350 °C (niższej niż baterie Na/S). Standardowy potencjał reakcji potencjałotwórczej wynosi 2,58 V. Kolejną zaletą jest to, że podczas montażu baterii nie używa się metalicznego sodu. Sól na anodzie wytwarza się podczas pierwszego ładowania. Mniejsze są również problemy korozyjne, w porównaniu do ogniwa Na/S [2].

Wysokotemperaturowe ogniwa sodowe pomimo rozlicznych zalet nie są konkurencyjne

w wielu zastosowaniach.

Obecnie najpowszechniej używanym chemicznym źródłem prądu są baterie litowo-jonowe. Stosowane są do zasilania urządzeń przenośnych takich jak telefony komórkowe, notebooki, aparaty fotograficzne, sprzęt medyczny, a także w technice wojskowej

i kosmicznej oraz do zasilania samochodów elektrycznych. Światowy rynek baterii litowo-jonowych szacowany jest na dziesiątki miliardów dolarów rocznie i ciągle rośnie.

11

Powszechność ich stosowania spowodowana jest wieloma zaletami, takimi jak duża gęstość energii, wysokie napięcie pojedynczego ogniwa, czy małe samorozładowanie.

Niewielkie światowe zasoby litu, szacowane obecnie na 29 mln ton [3], oraz szybki wzrost zainteresowania bateriami do zastosowań wielkoskalowych, takich jak samochody elektryczne czy magazynowanie energii ze

źródeł odnawialnych, powoduje przyspieszenie poszukiwań nowych rodzajów baterii. Przewidywany gwałtowny wzrost popytu na baterie niesie za sobą nowe wyzwania. Od nowych baterii oczekuje się nie tylko dużej gęstości mocy i energii, ale także niskich kosztów produkcji, łatwo dostępnych surowców, bezpieczeństwa użytkowania, dużej szybkości ładowania i możliwości łatwej utylizacji.

Obiecującą alternatywą wydają się być analogi sodowe baterii litowo-jonowych – baterie sodowo-jonowe.

Stosunkowo mała masa molowa sodu (22,99 g/mol) i nie dużo niższy (co do wartości bezwzględnej) od litu standardowy potencjał utleniania-redukcji ($-2,73$ V) w połączeniu z jego niską ceną i dostępnością (jest to szósty pod względem występowania pierwiastek w skorupie ziemskiej) sprawia że jest on idealną alternatywą dla litu. Kolejną zaletą sodu jest możliwość zastosowania tańszych aluminiowych kolektorów prądu (obecnie używa się blach miedzianych jako kolektorów anodowych), ponieważ – w przeciwieństwie do litu – nie tworzy on z aluminium stopu. Ponadto w bateriach sodowych będzie można stosować anody z metalicznego sodu, gdyż podczas osadzania nie tworzy on dendrytów [4]. Jest to korzystne ponieważ pozwala uzyskać dużą pojemność anody (1190 mAh/g) i nie powoduje zmniejszenia potencjału ogniwa (anody węglowe mają potencjał wyższy od metalu o kilkaset miliwoltów).

12

3. Parametry elektrolitu wpływające na właściwości baterii

Współczesne baterie powinny mieć następujące cechy:

- Dużą gęstość energii i mocy
- Stałość parametrów takich jak SEM i opór wewnętrzny w trakcie rozładowywania
- Trwałość elektrod ogniwa niepracującego (brak samorozładowania)

- Szeroki zakres temperatur pracy
- Odporność mechaniczną
- Możliwość miniaturyzacji
- Dobrą cyklowalność (brak spadku pojemności w miarę kolejnych cykli ładowania-rozładowania) oraz wysoką sprawność energetyczną cyklu
- Niską toksyczność składników
- Ekologiczność i łatwość recyklingu materiałowego
- Niskie koszty materiałowe i technologiczne

Elektrolit ma wpływ niemal na wszystkie właściwości baterii. Na niektóre z nich wpływ ten jest zasadniczy.

3.1. Toksyczność

Jak wiadomo elektrolit nie ma wpływu na toksyczność materiałów elektrodowych. Jednakże pożądana byłaby minimalna toksyczność elektrolitu. Wynika ona głównie z właściwości soli, ponieważ stosowane powszechnie rozpuszczalniki organiczne (węglany organiczne, polietery) nie wykazują niekorzystnego wpływu na organizmy żywe

i środowisko. Zatem w celu zmniejszenia toksycznych właściwości elektrolitu należy zastosować nietoksyczną sól.

3.2. Cyklowalność

Po procesie ładowania bateria nigdy nie wraca do stanu początkowego. Zmiany w strukturze elektrod, procesy zachodzące na granicy faz elektroda-elektrolit, rozkład elektrolitu i inne procesy korozyjne (np. z udziałem kolektorów) prowadzą do zniszczenia akumulatora poprzez spadek jego pojemności i wzrost oporu wewnętrznego. Przyjmuje się, że spadek pojemności nie powinien przekroczyć 20% po 300 cyklach przy szybkości ładowania 1 C [5]. Szczególnie ważny jest wpływ elektrolitu na tworzenie warstw pasywnych na powierzchni elektrod (zwłaszcza anod). Warstwy te składają się z produktów rozkładu

13

rozpuszczalnika i soli. Do tych pierwszych zalicza się węglan sodu, alkoholany sodu

ialkilowęglany sodu. Drugą grupę stanowią składniki pochodzące od soli; w zależności od soli mogą to być fluorek, chlorek, tlenki i wodorotlenek sodu [6].

Tworzenie się warstw pasywnych jest korzystne ze względu na hamowanie przebiegu dalszych reakcji rozkładu elektrolitu. Od powstających warstw wymaga się stabilności w czasie (tzn. żeby można było je

nazwać pasywnymi) i przewodnictwa jonowego. Nie sposób zatem pominąć wpływu właściwości soli na warstwy pasywne.

3.3. Zakres temperatur pracy i stabilność termiczna

Ze względu na planowane użycie baterii sodowo-jonowych do zasilania urządzeń przenośnych będą one pracować w temperaturach około temperatury pokojowej. Jednakże powinny one znosić wahania temperatur występujące przy normalnym użytkowaniu, tzn. od ok. -20 do 50 °C. Ograniczenie od dołu stanowi tutaj temperatura krzepnięcia elektrolitu, a od góry prężność pary nasyconej rozpuszczalnika nad elektrolitem. Nie może ona przekroczyć wytrzymałości obudowy akumulatora.

Stabilność termiczna jest ważnym parametrem w odniesieniu do przypadków awaryjnych, takich jak np. pożar. Pożądany jest wtedy brak rozkładu poszczególnych składników baterii,

atakże brak ich wzajemnych reakcji w podwyższonej temperaturze. Możliwy rozkład jest niebezpieczny szczególnie ze względu na możliwość powstawania toksycznych produktów. Przed zastosowaniem nowego elektrolitu należy zbadać zakres jego stabilności, a także zidentyfikować produkty jego rozkładu.

3.4. Maksymalna gęstość prądu. Przewodnictwo jonowe

Maksymalna gęstość prądu (prąd podzielony przez powierzchnię elektrody) jest ważnym parametrem, szczególnie przy zastosowaniach wymagających chwilowego poboru prądu

odurzej mocy. Maksymalna moc ogniwa zależy od różnicy potencjałów i oporu wewnętrznego ogniwa. Napięcie zależy od zastosowanych elektrod. Natomiast na opór wewnętrzny ogniwa składają się opory elektrod, elektrolitu i warstw pasywnych na elektrodach. Przy przewodnictwie (odwrotność oporu) katod rzędu 10^{-2} mS/cm (przewodnictwo anod jest znacznie większe), opór elektrolitu w przypadku elektrolitów ciekłych wynoszący ~ 1 mS/cm jest równie ważnym czynnikiem wpływającym na opór wewnętrzny. Znaczący jest również, szczególnie w końcowym etapie życia baterii, udział

14

oporu warstwy pasywnej. Dwa ostatnie czynniki bezpośrednio zależą od elektrolitu – struktury soli i użytego rozpuszczalnika.

W najprostszym przypadku przewodnictwo jonowe elektrolitu dane jest wzorem:

$$\sigma_{\text{ne}} = \frac{F^2 c}{RT} \sum z_i^2 u_i,$$

gdzie:

F – stała Faradaya,

c – stężenie elektrolitu,

z_i – wartościowość elektrochemiczna, u_i –

α – stopień dysocjacji,

u_+ , u_- – ruchliwości jonów.

Ze względu na stosunkowo niskie stałe dielektryczne rozpuszczalników używanych

w roztworach sodowo-jonowych dysocjacja soli przewodzącej nie jest całkowita. Złożone

równowagi asocjacyjne powodują, że w roztworze występują nie tylko wolne jony, ale także pary jonowe (NaX) i tryplety jonowe (Na_2X^+ i NaX_2^-). Udział poszczególnych form zależy od stężenia. W bardzo dużym rozcieńczeniu występują niemalże same wolne jony. W miarę

wzrostu stężenia rośnie udział par jonowych i trypletów. Przy pewnym stężeniu udział par jonowych osiąga maksimum i zaczyna maleć na korzyść trypletów. W przypadku roztworów wykazujących wystarczająco dużą wartość przewodnictwa jonowego udział wolnych jonów nie przekracza zazwyczaj 20%. Sytuację tę przedstawia Wykres 1.

Wykres 1. Przykładowy udział poszczególnych form (w olnych jonów I, par jonowych P i trypletów T) w roztworze

przewodzącej soli NaX w rozpuszczalniku organicznym np. PC.

Ruchliwości jonów zależą od lepkości roztworu. Wraz ze wzrostem stężenia soli rośnie współczynnik lepkości dynamicznej. Skutkuje to spadkiem ruchliwości jonów i zmniejszeniem przewodnictwa.

Podsumowując wpływ wyżej omówionych zjawisk na przewodnictwo jonowe, początkowy wzrost stężenia soli powoduje zwiększenie liczby nośników ładunku. Skutkuje to wzrostem przewodnictwa. W miarę dalszego zwiększania stężenia soli rośnie udział „nieprzewodzących” par jonowych i zwiększa się lepkość roztworu. W wyniku tego, po osiągnięciu maksimum przewodnictwa, zaczyna ono spadać.

3.5. Wydajność ładowania. Liczba przenoszenia kationu sodu

Wydajność ładowania mówi o tym, jaka część energii włożonej w procesie ładowania może zostać odzyskana w procesie rozładowania. Na wydajność cyklu kluczowy wpływ ma liczba przenoszenia kationu (t_+). Liczba przenoszenia kationu sodowego jest parametrem mówiącym o tym jaka część ładunku została przeniesiona przez jony zawierające sód.

Elektrody w ogniwach sodowo-jonowych są blokujące względem anionu. Dlatego (pomijając szczytkowy prąd związany z tworzeniem gradientu stężenia anionów) t_+ jest częścią energii ładowania jaka może być oddana podczas pracy ogniwa. Zatem im większa liczba przenoszenia kationu, tym lepsza wydajność ogniwa.

3.6. Stabilność elektrochemiczna

Stabilność elektrochemiczna względem sodu metalicznego jest kluczowym parametrem elektrolitu. W celu otrzymania ogniw o dużej gęstości energii i mocy stosuje się materiały elektrodowe wykazujące dużą różnicę potencjałów. Elektrolit stabilny w szerokim zakresie potencjałów zapewni ponadto możliwość szybkiego ładowania, ponieważ dla uzyskania dużych gęstości prądów ładowania konieczne jest przyłożenie do ogniwa wysokiego napięcia. Metaliczny sód ma potencjał $-2,73$ V względem normalnej elektrody wodorowej (NHE).

W badaniach nad ogniwami sodowo-jonowymi łatwo będzie się posługiwać potencjałami w odniesieniu do potencjału Na/Na^+ , tzn. $E_{\text{Na}/\text{Na}^+} = 0$ V vs Na, a $E_{\text{NHE}} = 2,73$ V vs Na.

3.7. Pojemność baterii (gęstość energii)

Pojemność baterii zwykle się uznawać jako parametr zależny od elektrod. Jednakże gęstość energii zależy od napięcia ogniwa. Zastosowanie elektrod o dużej różnicy potencjałów jest ograniczone przez stabilność elektrolitu. Duże napięcie między elektrodami powoduje rozkład elektrolitu. Ograniczona jest wtedy również możliwość ładowania ogniwa. W związku z tym zastosowanie stabilnych elektrochemicznie elektrolitów pozwala konstruować baterie o dużych napięciach, co skutkuje dużymi gęstościami energii.

4. Elektrolity do baterii sodowo-jonowych

Elektrolity do baterii sodowo-jonowych mogą dzielić się na elektrolity ciekłe, żelowe

istate. Elektrolity ciekłe wykazują najwyższe wartości przewodnictwa jonowego, jednakże mają sporo wad. Należy do nich zaliczyć niską stabilność termiczną (związaną z dużą

prężnością pary rozpuszczalnika nad elektrolitem w podwyższonych temperaturach), niestabilność warstw pasywnych na elektrodach (związaną z dużymi współczynnikami dyfuzji i konwekcją, które powodują szybkie dostarczanie substratów reakcji rozkładu),

atakże względy bezpieczeństwa związane z palnością i możliwością wycieku elektrolitu po utracie integralności ogniwa. Wad tych nie posiadają elektrolity stałe, składające się z soli i matrycy polimerowej. Najpopularniejszym polimerem do syntezy membran przewodzących jonowo jest obecnie poli(tlenek etylenu), PEO. Jednakże niskie wartości przewodnictwa jonowego elektrolitów stałych ograniczają ich zastosowania. Próbą rozwiązania tych problemów jest zastosowanie elektrolitów żelowych. Składają się one z elektrolitu ciekłego immobilizowanego w porach matrycy polimerowej. Jako matrycę najczęściej stosuje się układ poli(difluorek winylidenu-co-heksafluoropropylen), PVdF-HFP. Posiadają one wady i zalety obydwu wcześniej wymienionych typów – niskie przewodnictwo, sta bilność warstw pasywnych na elektrodach i zwiększoną stabilność termiczną.

Pomimo dużej konkurencji, w bateriach litowo-jonowych najczęściej stosowane są elektrolity ciekłe. Dlatego też w dalszej części, jako najbardziej obiecujące przynajmniej w pierwszych zastosowaniach ogniw sodowo-jonowych, zostaną omówione elektrolity ciekłe.

4.1. Rozpuszczalniki

Idealny rozpuszczalnik do baterii sodowo-jonowych charakteryzuje się wysoką stałą dielektryczną, niską lepkością, niską prężnością pary nasyconej, szerokim zakresem potencjału stabilności elektrochemicznej, stabilnością chemiczną względem elektrod, niską temperaturą zapłonu brakiem toksyczności i niską ceną.

Wpraktyce powszechnie stosuje się węglany organiczne, takie jak węglan propylenu, PC, węglan etylenu, EC, węglan dimetylu, DMC, węglan dietylu, DEC, i ich mieszaniny oraz etery. Stosowane są zarówno polietera łarńuchowe (dimetoksyetan, DME, i estry metylowe poli(glikolu etylenowego), PEGDME, jak i cykliczne (2-metylotetrahydrofuran, 2MeTHF). Ponadto stosuje się acetonitryl, AN, γ -butyrolakton, GBL, i octan etylu, EA.

Tabela 1. Zawiera zestawienie właściwości najpopularniejszych rozpuszczalników.

Tabela 1. Właściwości wybranych rozpuszczalników używanych w bateriach sodowo-jonowych (jeśli nie podano

inaczej, wartości w temperaturze 25 °C) [7]

Rozpuszczalnik	Wzór strukturalny	Tt / °C	Tw / °C	η / cP	ϵ	Tz / °C	d / g·cm ⁻³
----------------	-------------------	---------	---------	-------------	------------	---------	------------------------

O

PC

EC

- o
- o
- o
- o
- o

-48,8
242
2,53
64,92
132
1,200
36,4
248
1,90a
89,78
160
1,321

DMC

O

O

4,6

91

0,59b 3.107

18

1,063

O

O

DEC

-74,31260,75 2,80531

0,969

O

O

DME

O
O
-58
84
0,467,2
0
0,86

O

2-MeTHF

-137
80
0,47
6,2
-11
0,85

AN
CH3 CN
-46
81,6
0,343

37,5
6
0,786

aw 40 °C; b w 20 °C

Węglan propylenowy ze względu na dobre właściwości i łatwość stosowania jest uznawany za rozpuszczalnik modelowy. Roztworów w PC używa się do wstępnych badań i porównywania właściwości różnych soli między sobą.

W bateriach litowo-jonowych w praktyce stosuje się dwu- lub trójskładnikowe zoptymalizowane mieszaniny węglanów organicznych zawierające ewentualnie inne rozpuszczalniki.

W pierwszych realizacjach baterii sodowo-jonowych stosowane były elektrolity oparte na PC i mieszaninach EC:DMC, EC:PC i EC:DEC, a także polimerowe elektrolity oparte na PEO.

W wielu pracach stosowano elektrolity na bazie PC. Najczęściej stosowaną solą był NaClO₄ [8-10]. Poza tym PC stosowano także w połączeniu z NaPF₆ [11]. Natomiast jak wykazali Tirado i inni [11] elektrolit zawierający NaPF₆ rozpuszczony w mieszaninie

EC:DEC (1:1 v/v) wykazuje znacznie lepszą stabilność podczas cyklowania w układzie Na/1 M NaPF₆ (EC:DEC = 1:1)/Na₂FePO₄F/C, niż analogiczny elektrolit w którym jako rozpuszczalnik zastosowano PC.

19

4.2. Sole przewodzące i ich zastosowania w ogniwach

4.2.1. Chloran(VII) sodu (nadchloran sodu), NaClO₄

Maksimum przewodnictwa nadchloranu sodu w PC przypada na roztwór o stężeniu ok. -3

Nadchloran sodu był także badany w eterze dimetylowym glikolu tetraetylenowego (TEGDME). Przewodnictwo roztworu o stężeniu 1 mol·dm⁻³ wynosi 1 mS/cm. Elektrolit oparty na TEGDME jest stabilny względem elektrody ze stali nierdzewnej do 3,5 V vs Na, podczas woltamperometrii z liniowym wzrostem napięcia polaryzującego od 1,5 V vs Na [14].

4.2.2. Heksafluorofosforan sodu, NaPF₆

Według pomiarów Kim'a i współpracowników [14] 1 mol·dm⁻³ roztwór NaPF₆ w TEGDME wykazuje przewodnictwo jonowe wynoszące 1,9 mS/cm. Elektrolit ten wykazuje stabilność względem elektrody ze stali nierdzewnej powyżej 6 V vs Na.

4.2.3. Trifluorometylosulfonian sodu (NaTf), CF₃SO₃Na

W pierwszych realizacjach baterii sodowo-jonowych do badania katod [15,16] i anod [17] stosowano elektrolity polimerowe (oparte na P(EO)₈) zawierające NaTf. Elektrolity te jednakże wykazywały duży stopień

asocjacji, co skutkowało niskimi wartościami przewodnictwa jonowego i liczby przenoszenia kationu sodu [16]. Elektrolit ten jest stabilny do 4,2 V vs Na.

NaTf był także badany jako sól w elektrolitach żelowych opartych na cieczach jonowych. Kumar i współpracownicy badali elektrolit o składzie e NaTf/EMITf (trifluorometylosulfonian 1-etylo-3-metyloimidazolu)/PVdF-HFP [18]. Wykazuje on przewodnictwo jonowe rzędu 1 mS/cm w temperaturze pokojowej. Jest on stabilny względem elektrody ze stali nierdzewnej w zakresie od -2,5 do 2,5 V vs SHE (standardowa elektroda wodorowa). Zależność temperaturowa przewodnictwa jonowego ma charakter zależności VTF (Vogel–Tamman– Fulcher). Liczba przenoszenia kationu sodu w tym elektrolicie wynosi ok. 0,23.

20

4.2.4. Metafosforan(V) sodu, NaPO₃

Zastosowanie tej soli do ogniw jako pierwi i jedyni opisali A. Bhide i K. Heriharan [19]. Zsyntezowali oni elektrolit którego matrycę stanowił poli(tlenek etylenu) plastyfikowany glikolem polietylenowym o średniej masie cząsteczkowej 400 g/mol. Taki elektrolit stały wykazywał przewodnictwo 10⁻³ mS/cm i liczbę przenoszenia kationu sodu 0,42.

4.3. Separatory

Wbateriach sodowo-jonowych z elektrolitem ciekłym stosuje się separatory identyczne jak w bateriach litowo-jonowych [5]. Separator najczęściej stanowi włóknina polipropylenowa. Powierzchnia włókien powinna charakteryzować się dobrą zwilżalnością

przez elektrolit. Ma to na celu ułatwienie nasączenia separatora elektrolitem. Najważniejszym zadaniem separatora jest efektywne mechaniczne oddzielenie elektrod. Ponadto stosuje się również separatory z włókna szklanego [11].

5. Elektrody

5.1. Katody

Aktualnie prowadzone są intensywne badania nad katodami do baterii sodowych. Opublikowanych zostało wiele wyników badań dotyczących materiałów elektrodowych, takich jak: Na_xCoO_2 , Na_xMnO_2 , Na_xTiS_2 , $\text{Na}_x\text{NbS}_2\text{Cl}_2$, Na_xWO_3-x , $\text{Na}_x\text{V}_0,5\text{Cr}_0,5\text{S}$, Na_xMoS_3 , Na_xCoO_2 [20-24]. Jednakże wydajność interkalacji-deinterkalacji, pojemność, potencjał i opór ograniczają jak na razie ich praktyczne zastosowanie.

Obecnie najbardziej obiecującym materiałem katodowym wydaje się być NaVPO_4F [25,26]. W połączeniu z anodą grafitową tworzy ogniwo o średnim napięciu 3,7 V, natomiast pojemność katody spada o połowę po 30 cyklach ładowania-rozładowania. Modyfikacja tego materiału doprowadziła do syntezy $\text{NaV}_{1-x}\text{Cr}_x\text{PO}_4\text{F}$, który przy niezmiennym napięciu wykazuje początkową pojemność 83,3 mAh/g, wydajność prądową pierwszego cyklu 90,3 % i spadek pojemności do 91,4 % wartości początkowej po 20 cyklach [27]. Najnowszym osiągnięciem w dziedzinie katod jest $\text{Na}_1,8\text{FePO}_4\text{F}$ [11]. Wykazuje on stosunkowo niskie napięcie 2,7 V w ogniwie z anodą sodową, jednakże wielką zaletą jest pojemność wynosząca nawet 120 mAh/g i dobra cyklowalność.

5.2. Anody

Pomimo, że sód metaliczny dobrze sprawdza się jako anoda [4,11,15], prowadzone są prace nad anodami z

materiałów w węglowych i stopów [15].

Badano interkalację sodu do materiałów w węglowych takich jak koks naftowy [17], czy sadza [28]. Potencjał anod węglowych waha się od 0,5 do 1 V vs Na, a pojemności sięgają 200 mAh/g.

22

DMSO-d₆

6. Część eksperymentalna

6.1. Przygotowanie próbek do badań elektrochemicznych

Węglan propylenu użyty do syntezy elektrolitu był bezwodny (czystość 99,7 %, < 20 ppm H₂O, Sigma-Aldrich).

Sole przed użyciem suszono pod próżnią w 90 °C przynajmniej przez 72 h.

Przygotowanie roztworów i składanie próbek przeprowadzono w komorze rękawicowej w atmosferze argonu (<3 ppm H₂O, 25 °C). Jako elektrodę odniesienia przy woltamperometrii cyklicznej użyto metalicznego sodu (czystość 99.9 %, Aldrich).

Podczas pomiarów przewodnictwa roztwór był umieszczony w uprzednio skalibrowanych naczynkach konduktometrycznych z elektrodami ze stali nierdzewnej.

Podczas pomiarów woltamperometrycznych separator z porowatej tkaniny polipropylenowej (grubość ok. 0,18 mm) był umieszczany pomiędzy elektrodą ze stali nierdzewnej, a elektrodą z metalicznego sodu w szczelnie zamkniętej celi pomiarowej typu Swagelok (średnica elektrod 13 mm).

W zależności od typu pomiarów próbki były termostatowane przez 30 min przed pomiarem (±0,1 °C) lub pomiar był wykonywany w temperaturze pokojowej.

6.2. Spektroskopia Ramana

Widma ramanowskie wykonane były na dyspersyjnym spektrometrze Ramana firmy Nicolet Almega wyposażonym z ramanowski mikroskop konfokalny z rozdzielczością przestrzenną 1 μm i kamerę CCD. Użyto laserów diodowych o liniach wzbudzenia 532

i780 nm. Rozdzielczość wszystkich widm wynosiła nie mniej niż 2 cm^{-1} . Wszystkie pomiary wykonano w temperaturze pokojowej.

6.3. Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR)

Próbki były rozpuszczane w deuterowanym dimetylosul fotlenku,

(99.96 atom % D, Aldrich). Widma ^{13}C NMR i ^{19}F NMR wykonano na spektrometrze Varian NMR-System 500 MHz. Widma ^{13}C NMR wykonano przy częstotliwości rezonansowej jąder ^{13}C wynoszącej 125 MHz. Widma ^{19}F NMR wykonano przy częstotliwości rezonansowej jąder ^{19}F wynoszącej 470 MHz. Przesunięcia chemiczne w widmie ^{13}C NMR odniesiono do DMSO- d_6 ($\delta = 39,52$ ppm). Przesunięć chemicznych w widmach ^{19}F NMR nie kalibrowano.

23

6.4. Termogravimetria (TGA) i różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC)

Analiza termogravimetryczna i różnicowa kalorymetria skaningowa były przeprowadzone na analizatorze SDT Q600 firmy TA Instruments. Pomiary wykonano w otwartych ceramicznych naczynkach w atmosferze powietrza. Szybkość ogrzewania wynosiła 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ w zakresie 60 – 450 $^{\circ}\text{C}$. Jeśli nie zaznaczono inaczej podano temperatury onset przemian.

6.5. Spektroskopia impedancyjna – pomiar przewodnictwa jonowego

Przewodnictwa jonowe elektrolitów mierzono za pomocą spektroskopii impedancyjnej (EIS) w zakresie temperatur -10 – 50 $^{\circ}\text{C}$. Pomiary były prowadzone przy pomocy podłączonego do komputera wielokanałowego potencjostatu VMP3 (Biologic Claix France) w zakresie częstotliwości 500 kHz – 10 Hz (10 równoodległych punktów pomiarowych na dekadę w skali logarytmicznej) z amplitudą prądu zmiennego 5 mV.

Opór elektrolitu obliczono jako przecięcie prostej regresji, dopasowanej do pierwszych 10 punktów pomiarowych (od strony wysokich częstotliwości) z odcinka liniowego, z osią rzeczywistą. Współczynnik determinacji R^2 każdorazowo nie był mniejszy niż 0,9998.

Przewodnictwa jonowe obliczono ze wzoru:

$= k,$

R

gdzie:

k – stała naczyńka,

R – wyznaczony opór próbki.

Energie aktywacji przewodnictwa wyznaczono z użyciem równania Arrheniusa:

$$k = A \times \exp \left(- \frac{E_a}{RT} \right)$$

gdzie:

E_a – energia aktywacji przewodnictwa jonowego, T – temperatura,

R – stała gazowa.

Po zlogarytmowaniu równania Arrheniusa otrzymuje się:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

RT

24

Po dopasowaniu metodą najmniejszych kwadratów prostej postaci $y = a + bx$ do punktów na wykresie $\ln k$ w funkcji T^{-1} , oblicza się energię aktywacji jako:

$$E_a = -bR$$

6.6. Woltamperometria cykliczna

Woltamperometrię cykliczną (CV) wykonano za pomocą wielokanałowego potencjostatu VMP3. Separator nasączony odpowiednim roztworem był umieszczony pomiędzy elektrodą ze stali nierdzewnej (elektroda pracująca), a elektrodą z metalicznego sodu (przeciwelektroda i elektroda odniesienia). Szybkość skanowania wynosiła 1 mV/s.

25

7. Synteza i charakteryzacja soli

7.1. Pomysł na syntezę

Celem pracy była synteza soli sodowych o dobrych właściwościach pod kątem

zastosowania w bateriach sodowo-jonowych. Na podstawie wcześniejszych doświadczeń w syntezie soli litowych [29] zaproponowano syntezę analogów sodowych 4,5-dicyjano-2-(trifluorometylo)imidazolanu litu (LiTDI)

i 4,5-dicyjano-2-(pentafluoroetylo)imidazolanu litu (LiPDI). Aniony tych soli wykazują bardzo dobre właściwości. Ze względu na małe rozmiary nie powodują znacznego wzrostu lepkości roztworu, a ich płaska budowa znacząco ogranicza tworzenie asocjatorów. Ponadto dzięki strukturze aromatycznej wykazują wysoką stabilność zarówno termiczną jak i elektrochemiczną [29-33].

7.2. Użyte odczynniki

Diaminomaleonitryl, DAMN, 98%, Aldrich

Dioksan, bezwodny, 99,8 %, Aldrich

Bezwodnik trifluorooctowy, >99 %, Sigma-Aldrich

Bezwodnik pentafluoropropionowy, 99%, Aldrich

Eter dietylowy, 97 %, POCh

Węglan sodu, 99%, Aldrich

Węgiel aktywny, Aldrich

Alkohol etylowy bezwodny, 99,5 %, POCh

Acetonitryl, bezwodny, 99,8 %, Aldrich

Tlenek glinu 90 aktywny obojętny do chromatografii kolumnowej 0,063 – 0,200 (70 – 230 mesh ASTM), Sigma-Aldrich

Woda destylowana

7.3. 4,5-dicyjano-2-(trifluorometylo)imidazolan sodu (NaTDI)

O

NC

NC
NH₂

CF₃

N

T

+
O

CF3

dioksan

NC
NH

CF3

NC

N

H

2
O

Na_2CO_3

NC

N

CF3

NC

N-

Na+

NaTDI

Rysunek 1. Schemat syntezy NaTDI.

W
kolbie
dwuszyjnej
o poj. 500 cm³, osuszonej w atmosferze
argonu, zaopatrzonej

w
mieszadło magnetyczne, chłodnicę zwrotną, wkraplacz z wyrównywaniem ciśnienia

i czasę grzejącą rozpuszczono DAMN (24,65 g; 0,228 mol) w dioksanie (250 cm³). We wkraplaczu umieszczono bezwodnik trifluorooctowy (38,7 cm³; 57,55 g; 0,274 mol). Wkroplono bezwodnik trifluorooctowy w czasie 5 minut i rozpoczęto ogrzewanie. Mieszaninę reakcyjną utrzymywano we wrzeniu do zaniku substratu (TLC; benzen – octan etylu 1:1 v/v). Po zakończeniu reakcji mieszaninę reakcyjną odparowano do sucha (wyparka obrotowa). Oleistą brunatną pozostałość rozpuszczono w eterze dietylowym (200 cm³) i wytrząsano w rozdzielaczu z wodnym roztworem Na₂CO₃ (42,29 g; 0,399 mol w 300 cm³ H₂O). Fazę wodną przemyto eterem (2× 100 cm³). Oddzieloną fazę wodną mieszano z węglem aktywnym przez 5 h w temp. 50 °C. Węgiel aktywny odsączono, a przesącz odparowano do sucha (wyparka obrotowa). W celu usunięcia wody do osadu dodawano absolutny etanol (2× 50 cm³) i odparowywano do sucha. Do tak otrzymanego suchego osadu dodano bezwodnego acetonitrylu (250 cm³), a nierozpuszczoną pozostałość odsączono. Przesącz wielokrotnie krystalizowano. Otrzymany żółty krystaliczny osad oczyszczono za pomocą

27

chromatografii kolumnowej (obojętny tlenek glinu 100 g, elucja acetonitryl 500 cm³). Po odparowaniu do sucha otrzymano biały krystaliczny osad (37,9 g; 79,9 %).

¹³C NMR (125 MHz; DMSO-d₆) / ppm: 115,5 (s, -CN); 118,81 (d, J = 2 Hz, C=C); 120,1 (q,

J = 269 Hz, -CF₃); 147,4 (q, J = 37 Hz, C-CF₃)

¹⁹F NMR (470 MHz; DMSO-d₆): jeden sygnał, s

Raman (780 nm) / cm⁻¹: 2256 (vs, C≡N rozciągające); 1499 (vs, rozciągające pierścienia); 1458; 1321 (vs, rozciągające pierścienia); 994,25; 342; 161

7.4. 4,5-dicyjano-2-(pentafluoroetylo)imidazolan sodu (NaPDI)

O

NC

NC
NH₂

C₂F₅

N

T

+
O

C2F5

dioksan

NC
NH

C2F5

NC

N

H

2
O

Na₂CO₃

NC

N

C2F5

NC

N-

Na+

NaPDI

Rysunek 2. Schemat syntezy NaPDI.

W
kolbie
dwuszyjnej
o poj. 500 cm³, osuszonej w atmosferze argonu, zaopatrzonej

w
mieszadło magnetyczne, chłodnicę zwrotną, wkraplacz
z wyrównywaniem ciśnienia

i czasie grzejną rozpuszczono DAMN (11,41 g; 0,106 mol) w dioksanie (220 cm³). We wkraplaczu umieszczono bezwodnik pentafluoropropionowy (25,0 cm³; 39,28 g; 0,127 mol). Wkroplono bezwodnik pentafluoropropionowy w czasie 5 minut i rozpoczęto ogrzewanie. Mieszaninę reakcyjną utrzymywano we

wrzeniu do zaniku substratu (TLC; benzen – octan etylu 1:1 v/v). Po zakończeniu reakcji mieszaninę reakcyjną odparowano do sucha (wyparka

28

obrotowa). Oleistą brunatną pozostałość rozpuszczono w eterze dietylowym (150 cm³) i wytrząsano w rozdzielaczu z wodnym roztworem Na₂CO₃ (19,58 g; 0,185 mol w 150 cm³ H₂O). Fazę wodną przemyto eterem (2× 100 cm³). Oddzieloną fazę wodną mieszano z węglem aktywnym przez 5 h w temp. 50 °C. Węgiel aktywny odsączono, a przesącz odparowano do sucha (wyparka obrotowa). W celu usunięcia wody do osadu dodawano absolutny etanol (2× 50 cm³) i odparowywano do sucha. Do tak otrzymanego suchego osadu dodano bezwodnego acetonitrylu (250 cm³), a nierozpuszczoną pozostałość odsączono. Przesącz wielokrotnie krystalizowano. Otrzymany żółty krystaliczny osad oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej (obojętny tlenek glinu 100 g, elucja acetonitryl 500 cm³). Po odparowaniu do sucha otrzymano biały krystaliczny osad (21,15 g; 77,6 %).

13

C NMR (125 MHz; DMSO-d₆) / ppm: 109,7 (tq, J = 37 i 250 Hz, -CF₂-); 115,0 (s, -CN);

¹⁹F NMR (470 MHz; DMSO-d₆): dwa sygnały, tm i qm, J = 2 Hz

Raman (532 nm) / cm⁻¹: 2259 (vs, C≡N rozciągające); 1495 (vs, rozciągające pierścienia); 1453; 1325 (vs, rozciągające pierścienia); 1311; 956; 536; 316; 136

7.5. Stabilność termiczna soli

Stabilność termiczną soli badano za pomocą termogravimetrii (TGA) i różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC).

100

0,5

98

0,4

96

0,3

94

0,2

92

0,1

90

0,0

60

110

160

210

260

310

360

410

T/°C

Wykres 2. Krzywa termogravimetryczna i jej pochodna (DTG) podczas ogrzewania NaTDI.

29

Wykres

2 przedstawia wynik
pomiaru termogravimetrycznego
NaTDI.

Rozkład

z wydzieleniem produktów gazowych rozpoczyna się w temperaturze 357 °C.

Tuż za

pierwszym

pikiem DTG występuje

drugi (368 °C) odpowiadający

drugiemu

etapowi

rozkładu. Dalszy rozkład jest równie szybki jak poprzednie i prowadzi do znacznej utraty masy.

100

0,6

95

90

0,4

85

80

0,2

75

70

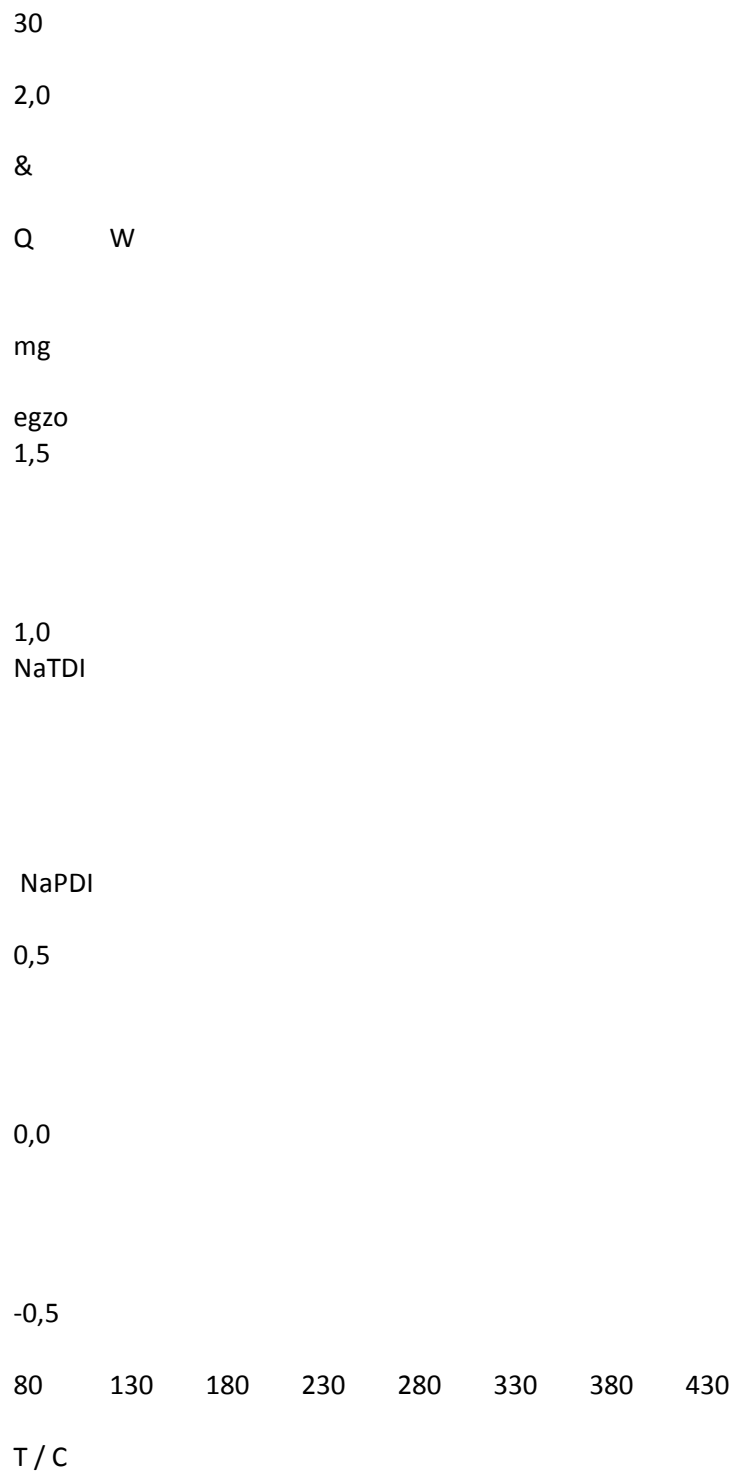
0,0

80
130
180
230
280
330
380
430

T/ ° C

Wykres 3. Krzywa termogravimetryczna i jej pochodna (DTG) podczas ogrzewania NaPDI.

Rozkład NaPDI rozpoczyna się w 340 °C (Wykres 3). Rozkład tej soli jest znacznie gwałtowniejszy niż rozkład NaTDI (50 °C powyżej temperatury początku rozkładu NaPDI traci ponad 15 % masy początkowej, podczas gdy w przypadku NaTDI jest to nieco ponad 5 %). Niewielki pik na krzywej DTG w okolicach 180 °C odpowiada za wydzielenie małej ilości wody krystalicznej lub resztek innego rozpuszczalnika.



Wykres 4. Krzywe DSC NaTDI i NaPDI.

Na krzywej DSC NaTDI do 330 °C nie widać odchylenia od linii bazowej. Przy 330 °C ma miejsce proces endotermiczny w fazie stałej (brak ubytku masy podczas pomiaru TGA). Następuje po nim kolejna przemiana

endotermiczna przy 360 °C. Dopiero przy 365 °C występuje właściwy pik egzotermiczny, który odpowiada za właściwy rozkład i ubytek masy podczas pomiaru TGA.

Na krzywej DSC NaPDI widać tylko jeden efekt egzotermiczny przy 350 °C (rozkład z wydzielaniem produktów gazowych – TGA).

Na podstawie wyników analizy termicznej obydwie sole należy uznać za wolne od lotnych zanieczyszczeń. Ich wysoka stabilność termiczna (do 330 °C) umożliwia ich bezpieczne zastosowanie jako soli przewodzących w bateriach.

31

7.6. Analiza widm Ramanowskich

3000

2000

1000

30000

NaTDI

I / a.u.

0

-1000

-2000

NaPDI
0 -3000
3000 2500 2000 1500 1000 500 0
/ cm¹

Wykres 5. Widma Ramana NaTDI i NaPDI.

Widma Ramana obydwu soli zawierają takie same główne pasma. Potwierdza to podobną strukturę NaTDI i NaPDI. Najsilniejsze pasmo z maksimum około 2260 cm⁻¹ odpowiada drganiom rozciągającym grup nitrylowych. Dwa pozostałe silne pasma pochodzą od drgań rozciągających pierścienia, a konkretnie drgań rozciągających C=C (około 1500 cm⁻¹) i drgań rozciągających C=N (około 1320 cm⁻¹).

Warto zauważyć, że pasmo drgań rozciągających C≡N w widmie NaPDI jest niesymetryczne i poszerzone, a maksimum przesunięte jest w kierunku wyższych liczb falowych, w porównaniu do NaTDI. Ponadto w widmie NaTDI silnemu pasmu przy 2256 cm⁻¹ towarzyszy znacznie słabsze pasmo przy 2269 cm⁻¹. Ten efekt nie jest obserwowany w widmie NaPDI.

Różnice w widmach obydwu soli widoczne są również w pasmach odpowiadających drganiom deformacyjnym pierścienia. Sygnał odpowiadający drganiom rozciągającym C=C (~1500 cm⁻¹) wraz z towarzyszącym mu pikem przy 1450 cm⁻¹ są przesunięte w widmie NaPDI ok. 5 cm⁻¹ w stronę mniejszych liczb falowych, w porównaniu do odpowiednich pików w widmie NaTDI.

32

8. Elektrolity z nowymi solami

8.1. Przewodnictwo jonowe

Mierzono przewodnictwo jonowe roztworów NaTDI i NaPDI w PC o stężeniach 0,10; 0,25; 0,50; 1,00; 1,50 mol·dm⁻³ i w temperaturach od -10 do 50 °C.

W przypadku NaTDI największe przewodnictwo spośród badanych roztworów w temperaturze 20 °C wykazuje roztwór o stężeniu 1,00 mol·dm⁻³. Wynosi ono 3,77 mS/cm. W zakresie temperatur -10 – 10 °C największe przewodnictwo wykazuje roztwór o stężeniu 0,50 mol·dm⁻³. W wyższych temperaturach maksimum przewodnictwa wypada przy stężeniu 1,00 mol·dm⁻³, chociaż przewodnictwo roztworu 0,50 mol·dm⁻³ jest nieznacznie mniejsze.

$\kappa / \text{mS cm}^{-1}$

6

50 °C

40 °C

4

30 °C

20 °C

2

10 °C

0 °C

-10 °C

0

0,0

0,5

1,0

1,5

$c / \text{mol dm}^{-3}$

Wykres 6. Zależność przewodnictwa jonowego, κ , roztworów NaTDI w PC od stężenia, c , w różnych temperaturach.

33

2,5

$\ln(\kappa / \text{mS cm}^{-1})$

1,5

0,1 M

0,25 M

0,5 M

1,0 M

0,5

1,5 M

-0,5

3,0 3,5 4,0

$103 \cdot T^{-1} / K^{-1}$

Wykres 7. Zależność logarytmu naturalnego przewodnictwa jonowego, κ , roztworów NaTDI w PC od odwrotności temperatury, T^{-1} .

Największą wartość przewodnictwa jonowego spośród roztworów NaPDI w PC

w temperaturze 20 °C, wynoszącą 3,85 mS/cm, wykazuje roztwór 1,00 mol·dm⁻³. Natomiast we wszystkich pozostałych temperaturach maksimum przypada na stężenie 0,50 mol·dm⁻³

(Wykres 8).

8

$\kappa / mS\ cm^{-1}$

6

50 °C

40 °C

4

30 °C

20 °C

10 °C

0 °C

-10 °C

0

0,0

0,5

1,0

1,5

$c / \text{mol dm}^{-3}$

Wykres 8. Zależność przewodnictwa jonowego, κ , roztworów NaPDI w PC od stężenia, c , w różnych temperaturach.

34

2,5

$\ln(\kappa / \text{mS cm}^{-1})$

1,5

0,1 M

0,25 M

0,5 M

1,0 M

0,5

1,5 M

-0,5

3,0 3,5 4,0

$103 \cdot T-1 / K-1$

Wykres 9. . Zależność logarytmu naturalnego przewodnictwa jonowego, κ , roztworów NaPDI w PC od odwrotności temperatury, T-1.

Roztwory NaPDI wykazują nieco wyższe przewodnictwa. Roztwory obydwu soli charakteryzuje arrheniusowska zależność przewodnictwa jonowego od temperatury.

Warto zwrócić uwagę, że podobnie jak w przypadku roztworów nadchloranów w PC [12], również z roztwory soli sodowych badanych imidazoli wykazują wyższe przewodnictwa jonowe niż ich odpowiedniki litowe o tych samych stężeniach [31].

8.2. Energia aktywacji przewodnictwa

Ze względu na arrheniusowską zależność przewodnictwa jonowego roztworów od temperatury możliwe było obliczenie energii aktywacji przewodnictwa dla roztworów

oróżnych stężeniach. Obliczone wartości są porównywalne dla obu soli. W każdym przypadku wzrost stężenia soli powoduje zwiększenie energii aktywacji.

35

22

$E_a / kJ \cdot mol^{-1}$

19

NaTDI

16

NaPDI

13

0,0

0,5

1,0

1,5

$c / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Wykres 10. Zależność energii aktywacji przewodnictwa jonowego roztworów NaTDI i NaPDI w PC od stężenia

roztworów, c .

8.3. Współczynnik lepkości dynamicznej

Wzrost lepkości dynamicznej roztworu jest jednym z powodów spadku przewodnictwa jonowego roztworów przy wyższych stężeniach.

Jak widać na poniższych wykresach zależności lepkości dynamicznej od stężenia mają charakter wykładniczy. W zakresie niskich stężeń współczynnik lepkości dynamicznej słabo zależy od stężenia. Natomiast przy wyższych stężeniach wzrost dodatek soli powoduje gwałtowny wzrost lepkości.

36

25

$103 \cdot \eta / \text{Pa}\cdot\text{s}$

20

0 °C

15

10 °C

20 °C

10

30 °C

40 °C

5

50 °C

0

0,0
0,5
1,0
1,5

$c / \text{mol dm}^{-3}$

Wykres 11. Zależność współczynnika lepkości dynamicznej roztworów NaTDI w PC, η , od stężenia, c , w różnych

temperaturach.

$103 \cdot \eta / \text{Pa}\cdot\text{s}$ 30

20
0 °C

10 °C

20 °C

30 °C

10

40 °C

50 °C

0

0,0 0,5 1,0 1,5

c / mol dm⁻³

Wykres 12. Zależność współczynnika lepkości dynamicznej roztworów NaPDI w PC, η , od stężenia, c, w różnych

temperaturach.

37

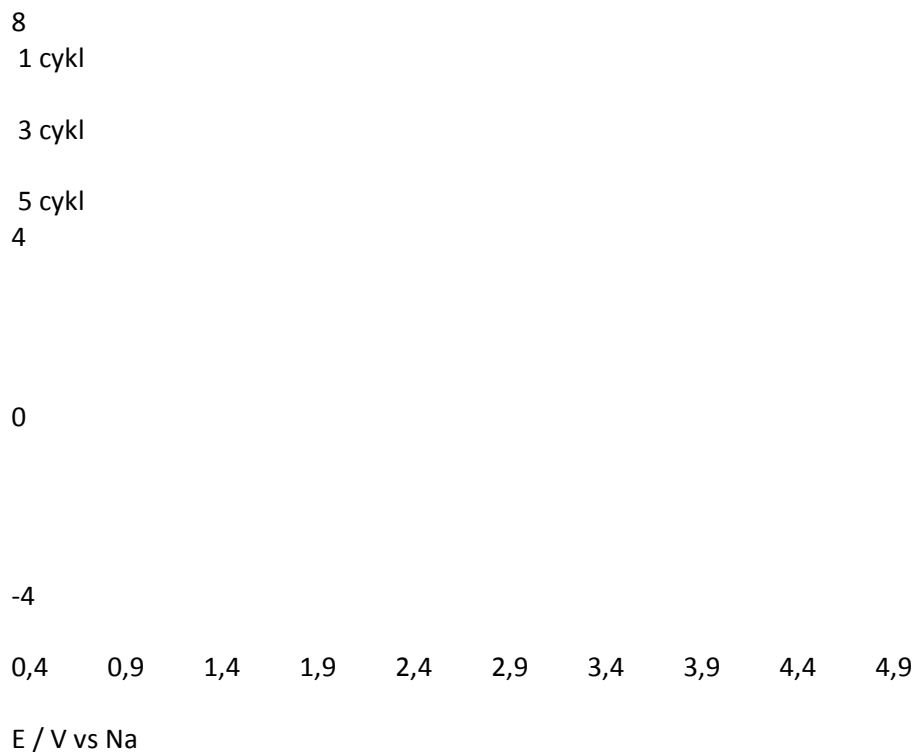
8.4. Stabilność elektrochemiczna

Stabilność elektrochemiczną roztworów NaTDI i Na PDI w PC badano za pomocą woltamperometrii cyklicznej.

Szerokość okna stabilności roztworu NaTDI w PC wynosi 3,7 V. Na woltamperogramie

w zakresie stabilności widoczne są niewielkie, stabilne piki, pochodzące prawdopodobnie od tworzenia stopu sodu ze stałą nierdzewną bądź od redukcji resztek wody.

I / μ A 12



Wykres 13. Woltamperometria cykliczna 0,1 M roztworu NaTDI w PC.

Roztwór NaPDI w PC wykazuje znacznie gorszą stabilność elektrochemiczną. Już przy 1,9 V względem elektrody odniesienia znajduje się pik pochodzący od redukcji soli. Skutkuje to zawężeniem okna stabilności elektrolitu do 1,7 V. Nie jest to wynik zadowalający i wyklucza on NaPDI z wielu zastosowań.

$I / \mu\text{A}$

1

-1

1 cykl

4 cykl

7 cykl

-3

1,4 1,9 2,4 2,9 3,4 3,9

$E / \text{V vs Na}$

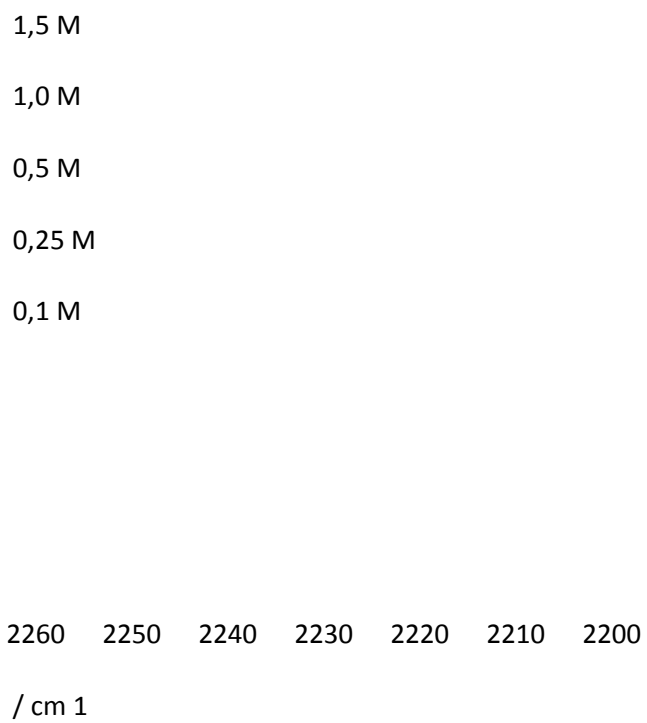
Wykres 14. Woltamperometria cykliczna 0,1 M roztworu NaPDI w PC.

8.5. Spektroskopia ramanowska roztworów NaTDI i NaPDI w PC

Powstawanie asocjatów (par jonowych i trypletów jonowych) jest kolejnym czynnikiem powodującym spadek przewodnictwa przy wyższych stężeniach soli. W celu potwierdzenia występowania asocjacji jonowych wykonano widma Ramana elektrolitów.

W widmach roztworów obu soli w zakresie drgań rozciągających $\text{C}\equiv\text{N}$ ($\sim 2230 \text{ cm}^{-1}$) wraz ze wzrostem stężenia soli i tworzeniem się asocjatów obserwuje się poszerzenie pasma

iprzesunięcie jego maksimum w kierunku wyższych liczb falowych. Sytuację tę obrazuje Wykres 15.



Wykres 15. Pasma drgań rozciągających C≡N w widmie ramanowskim roztworów NaPDI w PC o różnych stężeniach

(wzbudzenie promieniowaniem o długości fali 532 nm).

Tworzenie się asocjatów wywiera również wpływ na pasmo drgań rozciągających pierścienia imidazolowego przy 1480 cm^{-1} . Wraz ze wzrostem stężenia, a co za tym idzie udziału asocjatów, ulega zwiększeniu względna intensywność pików przy 1480 cm^{-1} w porównaniu do drugiego maksimum przy 1450 cm^{-1} .

40

1,5 M

1,0 M

0,5 M

0,25 M

0,1 M

1520 1500 1480 1460 1440 1420 1400

/ cm⁻¹

Wykres 16. Pasma drgań rozciągających pierścienia imidazolowego w widmie ramanowskim roztworów NaPDI w PC

o różnych stężeniach (wzbudzenie promieniowaniem o długości fali 532 nm).

W widmach ramanowskich roztworów można również zaobserwować zmiany pochodzące od oddziaływań kation-rozpuszczalnik. Takie oddziaływanie wywiera szczególny wpływ na pasmo drgań rozciągających pierścienia węglanu propylenu. Wraz ze wzrostem stężenia soli wzrasta udział cząsteczek rozpuszczalnika solwatujących kation sodu w stosunku do „wolnych” cząsteczek PC. Pasma drgań rozciągających pierścienia PC jest nieco przesunięte w kierunku wyższych liczb falowych, co w efekcie skutkuje poszerzeniem sumarycznego pasma w widmach elektrolitów o dużym stężeniu soli. Przykładowy fragment widma przedstawia Wykres 17.

1,5 M

1,0 M

0,5 M

0,25 M

0,1 M

740 730 720 710 700 690 680 670

/ cm¹

Wykres 17. Pasmo drgań rozciągających pierścienia węglanu propylenu w widmie Ramana roztworów NaPDI w P C o ró żnych stężeniach (dla zwiększenia czytelności znormalizowano intensywność wszystkich pików; wzbudzenie promieniowaniem o długości fali 532 nm).

9. Dyskusja wyników

W Rozdziale 3. przedstawiono wymagania stawiane elektrolitom do baterii sodowych. Celem pracy było otrzymanie nowej soli, która spełni wszystkie postawione wymagania. W rozdziale 7. opisano syntezę obu soli – NaTDI i NaPDI. W tym samym rozdziale przedstawiono podstawową charakterystykę czystych soli, a szczególnie ich stabilność termiczną, która jest ważnym parametrem ze względu na możliwość przyszłych zastosowań. W rozdziale 8. zamieszczona została podstawowa charakterystyka elektrochemiczna roztworów otrzymanych soli w węglanie propylenu. W tym rozdziale otrzymane wyniki zostaną omówione i porównane między sobą oraz porównane z obecnym stanem wiedzy.

Na podstawie badań literatury i doświadczeń grupy badawczej stwierdzono, że znane aniony imidazolanowe [29] mogą wykazywać bardzo dobre właściwości również jako przeciwjony w solach sodowych. Ich duża trwałość (spowodowana aromatycznością pierścienia), stosunkowo niewielkie rozmiary nie powodujące wzrostu lepkości roztworów,

atakże niewielkie tendencje do asocjacji (dzięki płaskiej strukturze) przesądziły o sukcesie LiTDI.

Przeprowadzono stosunkowo prostą syntezę NaTDI i NaPDI (Rysunek 1 Rysunek 2). Nie wymaga ona użycia surowców o szczególnej czystości. Opisana procedura laboratoryjna zapewnia otrzymanie bardzo czystych produktów z dużymi wydajnościami (~80 %). Surowce do opisanych syntez (szczególnie NaTDI) są dostępne i tanie, co może ułatwić ewentualne wdrożenie. Obydwie sole są stabilne na powietrzu i nie higroskopijne.

Zarówno NaTDI jak i NaPDI wykazują stabilność termiczną do 330 °C. Jest to wartość zupełnie wystarczająca do wszystkich planowanych zastosowań. Analiza termiczna dowiodła, że otrzymane sole nie wykazują tendencji do adsorpcji wody, ani nie wiążą w swojej strukturze krystalicznej żadnych innych rozpuszczalników.

Badania spektroskopowe (NMR i Raman) potwierdziły struktury otrzymanych soli. Maksymalne wartości przewodnictw jonowych roztworów NaTDI i NaPDI w PC w 20 °C

wynoszą odpowiednio 3,77 mS/cm i 3,85 mS/cm. Jest to wynik dość dobry i porównywalny z przewodnictwem jedynej zbadanej soli – nadchloranu sodu (przewodnictwo NaClO₄ w PC wynosi 6,2

mS/cm). Zależność przewodnictwa od temperatury ma charakter arrheniusowski

w całym zakresie badanych stężeń dla obu soli.

43

Okno stabilności elektrochemicznej NaTDI, wynoszące 3,7 V, umożliwia zastosowanie tej soli ze wszystkimi opisanymi w dostępnej literaturze elektrodami. Stabilność elektrochemiczna NaPDI w pomiarach woltamperometrii cyklicznej jest znacznie gorsza (okno stabilności wynosi 1,7 V) i niewystarczająca do większości zastosowań.

Widma Ramana elektrolitów potwierdziły występowanie asocjacji jonowych. Drugim czynnikiem powodującym zmniejszenie przewodnictwa w miarę zwiększania stężenia soli jest wzrost lepkości dynamicznej elektrolitu.

NaTDI posiada duży potencjał aplikacyjny, jednakże pod warunkiem opracowania elektrod, które poza dużą pojemnością będą wykazywały dobrą cyklowalność w układzie

ze elektrolitem zawierającym otrzymaną sól. Pozostałe właściwości elektrolitów, a tak że optymalizacja ich składu będą w najbliższym czasie przedmiotem badań w ramach projektu baterii sodowych na Wydziale Chemicznym PW. Kontynuacja badań wydaje się bowiem perspektywiczna. Otrzymane sole zostały opatentowane [34].

10. Wnioski

-Zaproponowano syntezę analogów sodowych LiTDI i LiPDI;

-Otrzymano dwie nowe sole sodowe (NaTDI i NaPDI) na drodze wydajnej (ponad

77%), dwuetapowej (bez wydzielania produktu pośredniego), względnie taniej

niewymagającej drastycznych warunków syntezy, w ilościach wystarczających na wykonanie ich pełnej charakterystyki pod kątem zastosowania w bateriach;

-Otrzymane sole cechowała wysoka czystość i stabilność termiczna. Są one trwałe na powietrzu, nie higroskopijne i nie wymagają szczególnych warunków przechowywania;

-Przewodnictwo jonowe roztworów soli w PC przekracza 3 mS/cm;

-Elektrolity wykazują relatywnie małe stopnie asocjacji. Asocjacje zauważalne są

w widmach Ramana dopiero przy dużych stężeniach;

-Okno stabilności elektrochemicznej NaTDI wynosi 3,7 V, a NaPDI 1,7 V;

-Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że NaTDI w zakresie badanych właściwości spełnia wszystkie wymagania stawiane solom do baterii. Jest to pierwsza sól, która może znaleźć zastosowanie w

elektrolitach do baterii sodowo-jonowych.

44

Bibliografia

- [1]D. Linden, T.B. Reddy, Handbook of batteries, New York, McGraw-Hills, 2003.
- [2]R.M. Dell, Solid State Ionics 134 (2000) 139-158.
- [3]US Department of the Interior, US Geological Survey, Mineral Commodity Summaries 2011.
- [4]A. Eftekhari, J. Power Sources 126 (2004) 221-228.
- [5]M. Winter, R.J. Brodd, Chem. Rev. 104 (2004) 4245.
- [6]M. Moshkovich, Y. Gofer, D. Aurbach, J. Electrochem. Soc. 148 (2001) E155-E167.
- [7]K. Xu, Chem. Rev. 104 (2004) 4303-4417.
- [8]M. Nishijima, I.D. Gocheva, S. Okada, T. Doi, J. Yamaki, T. Nishida, J. Power Sources 190 (2009) 558-562.
- [9]S. Komaba, C. Takei, T. Nakayama, A. Ogata, N. Yabuuchi, Electrochem. Commun. 12 (2010) 355-358.
- [10]Y. Yamada, T. Doi, I. Tanaka, S. Okada, J. Yamaki, J. Power Sources 196 (2011) 4837-4841.
- [11]C. Vidal-Abarca, P. Lavela, J.L. Tirado, A.V. Chadwick, M. Alfredsson, E. Kelder, J. Power Sources 197 (2012) 314-318.
- [12]N.D. Cvjeticanin, S. Mentus, Phys. Chem. Chem. Phys. 1 (1999) 5157-5161.
- [13]K. Kentaro, H. Senoh, M. Yao, N. Tateichi, T. Kiyobayashi, 62nd Annual ISE Meeting, Niigata, Japan, 11-16.09.2011.
- [14]J. Kim, S. Lee, X. Liu, G. Cho, K. Kim, I. Ahn, J. Ahn, G. Wang, H. Ahn, Curr. Appl. Phys. 11 (2011) S11-S14.
- [15]Y. Ma, M.M. Doeff, S.J. Visco, L.C. De Longhe, J. Electrochem. Soc. 140 (1993) 2726-2733.
- [16]M.M. Doeff, S.J. Visco, Y. Ma, M. Peng, L. Ding, L.C. De Jonghe, Electrochim. Acta 40 (1995) 2205-2209.
- [17]M.M. Doeff, Y. Ma, S.J. Visco, L.C. De Jonghe, J. Electrochem. Soc. 140 (1993) L169-L170.

[18]D. Kumar, S.A. Hashmi, *Solid State Ionics* 181 (2010) 416–423.

45

[19]A. Bhide, K. Hariharan, *Solid State Ionics* 192 (2011) 360-363.

[20]M.M. Doeff, T.J. Richardson, J. Hollingsworth, C.-W. Yuan, M. Gozales, *J. Power Sources* 112 (2002) 294.

[21]K. West, B. Zachau-Christiansen, T. Jacobsen, *Solid State Ionics* 28-30 (1988) 1128.

[22]M.M. Doeff, Y. Ferry, Y. Ma, L. Ding, L.C. Dejonghe, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) L20.

[23]M.M. Doeff, M.Y. Peng, Y. Ma, L.C. Dejonghe, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) L145.

[24]S. Bach, M. Millet, J.P. Periera-Ramos, L. Sanchez, P. Lavela, J.L. Tirado, *Electrochem. Solid St.* 11 (1999) 545.

[25]J. Barker, M.Y. Saidi, J.L. Swoyer, *Electrochem. Solid St.* 6 (2003) A1.

[26]J. Barker, M.Y. Saidi, J.L. Swoyer, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A1670.

[27]H. Zhuo et al., *J. Power Sources* 160 (2006) 698-703.

[28]R. Alcantra, J.M. Jimenez-Mateos, P. Lavela, J.L. Tirado, *Electrochem. Commun.* 3 (2001) 693-642.

[29]L. Niedzicki, G.Z. Żukowska, M. Bukowska, P. Szczeciński, S. Grugeon, S. Laruelle,

M.Armand, S. Panero, B. Scrosati, M. Marcinek, W. Wieczorek. *Electrochim. Acta* 55 (2010) 1450-1454.

[30]L. Niedzicki, M. Kasprzyk, K. Kuziak, G.Z. Żukowska, M. Armand, M. Bukowska,

M.Marcinek, P. Szczeciński, W. Wieczorek, *J. Power Sources* 192 (2009) 612-617.

[31]L. Niedzicki, M. Kasprzyk, G. Z. Żukowska, M. Marcinek, W. Wieczorek, M. Armand,

J. Power Sources 196 (2011) 1386-1391.

[32]L. Niedzicki, S. Grugeon, S. Laruelle, J. P., B. M., P. J., P. Szczeciński, W. Wieczorek,

M.Armand, *J. Power Sources* 196 (2011) 8696-8700.

[33]J. Scheers, L. Niedzicki, G.Z. Żukowska, P. Johannsson, W. Wieczorek, P. Jacobsson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 11136–11147.

[34]Patent światowy: WO2010023413, M. Bukowska, P. Szczeciński, W. Wieczorek,

L.Niedzicki, B. Scrosati, S. Panero, P. Reale, M. Armand, S. Laruelle, S. Grugeon.

