Projektowanie materiałów do nowych generacji chemicznych źródeł prądu

Wydział SiMR, kierunek IPEiH

I rok II stopnia studiów, semestr I

Prof. dr hab. Władysław Wieczorek

Podstawy elektrolitów polimerowych

Fundusze Europejskie
Wiedza Edukacja Rozwój

Politechnika Warszawska

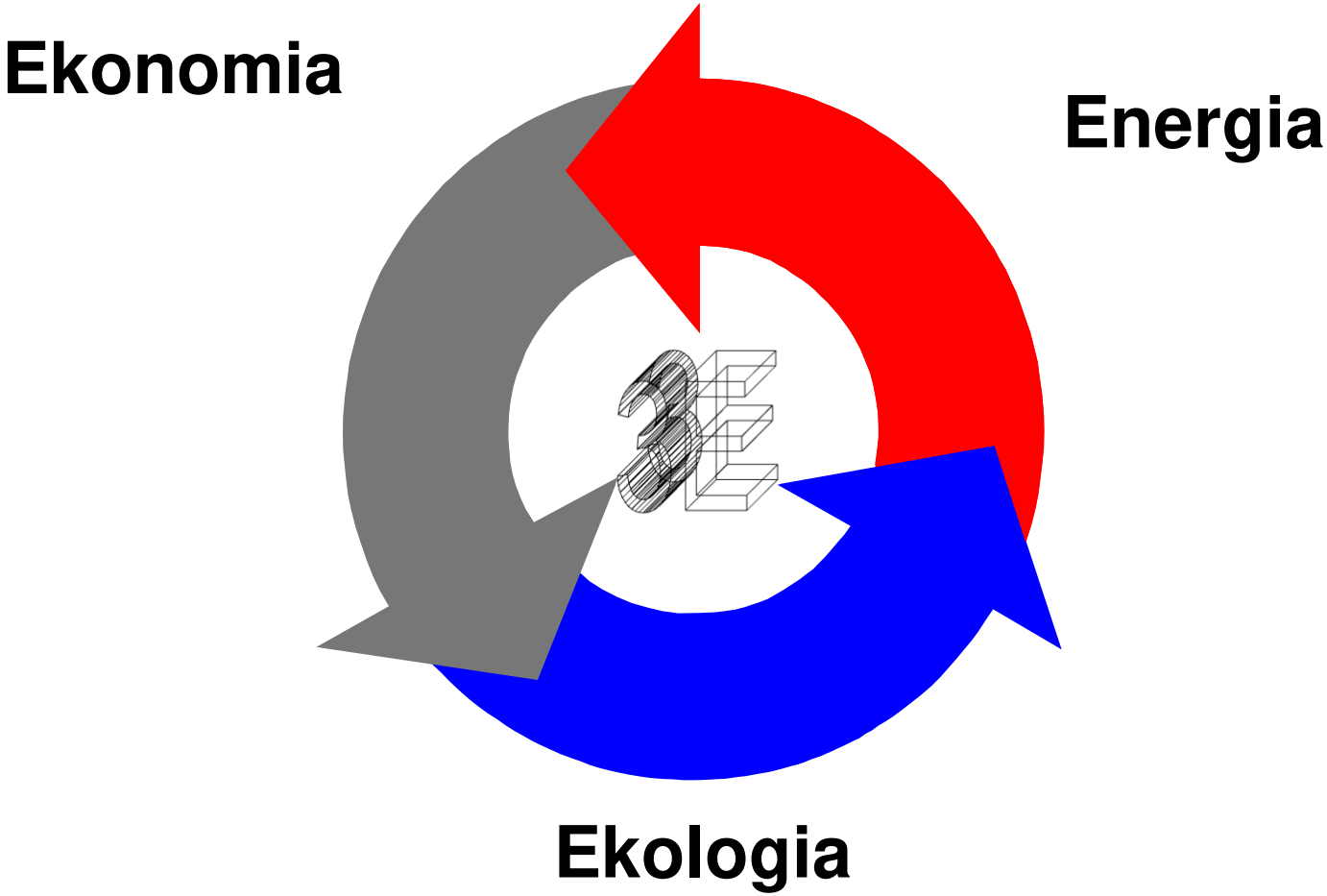
Unia Europejska
Europejski Fundusz Społeczny

Wymagania stawiane współczesnym bateriom

- **możliwość pracy w szerokim zakresie temperatur**
- **uzyskiwanie wysokich gęstości prądu i mocy przy możliwej miniaturyzacji urządzenia**
- **wytrzymałość mechaniczna**
- **stabilność chemiczna i elektrochemiczna**
- **łatwość utylizacji po zakończeniu „cyklu życia" baterii**

Wymagania stawiane urządzeniom elektrochemicznym

<u>Reguła 3 x E</u>

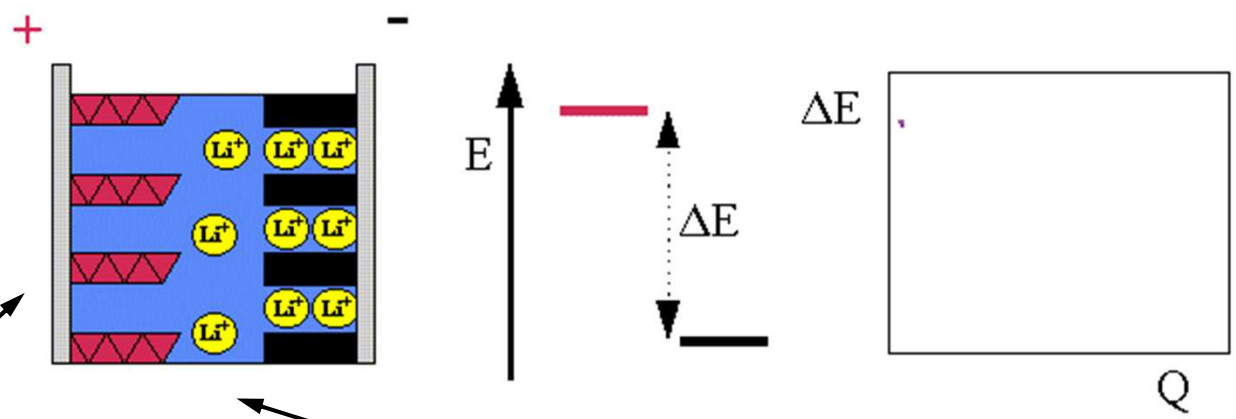


Gdzie wykorzystujemy baterie litowe i litowo-jonowe:

- telefonia komórkowa
- przenośne komputery osobiste
- kieszonkowe odtwarzacze muzyczne
- systemy łączności w lotnictwie i kosmonautyce
- rozruszniki serca i aparaty słuchowe
- samochody elektryczne

Schemat baterii litowej

Anoda:
metaliczny lit i jego stopy lub interkalowany grafit



Katoda:
niestechiometryczne tlenki i siarczki metali przejściowych, np. MnO2

Elektrolit:
roztwory soli litu w polarnych rozpuszczalnikach organicznych; stałe elektrolity ceramiczne, szkliste i polimerowe

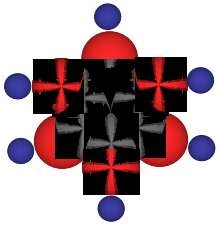
http://www.cienciateca.com/stslibat.html

Materiały składowe baterii

Materiały katodowe:

- **Nieorganiczne: $LiFePO_4$, $Li_2Fe(Mn)SiO_4$**

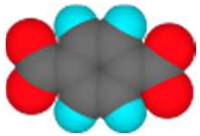
- **Organiczne: $Li_{2+x}C_6O_6$**



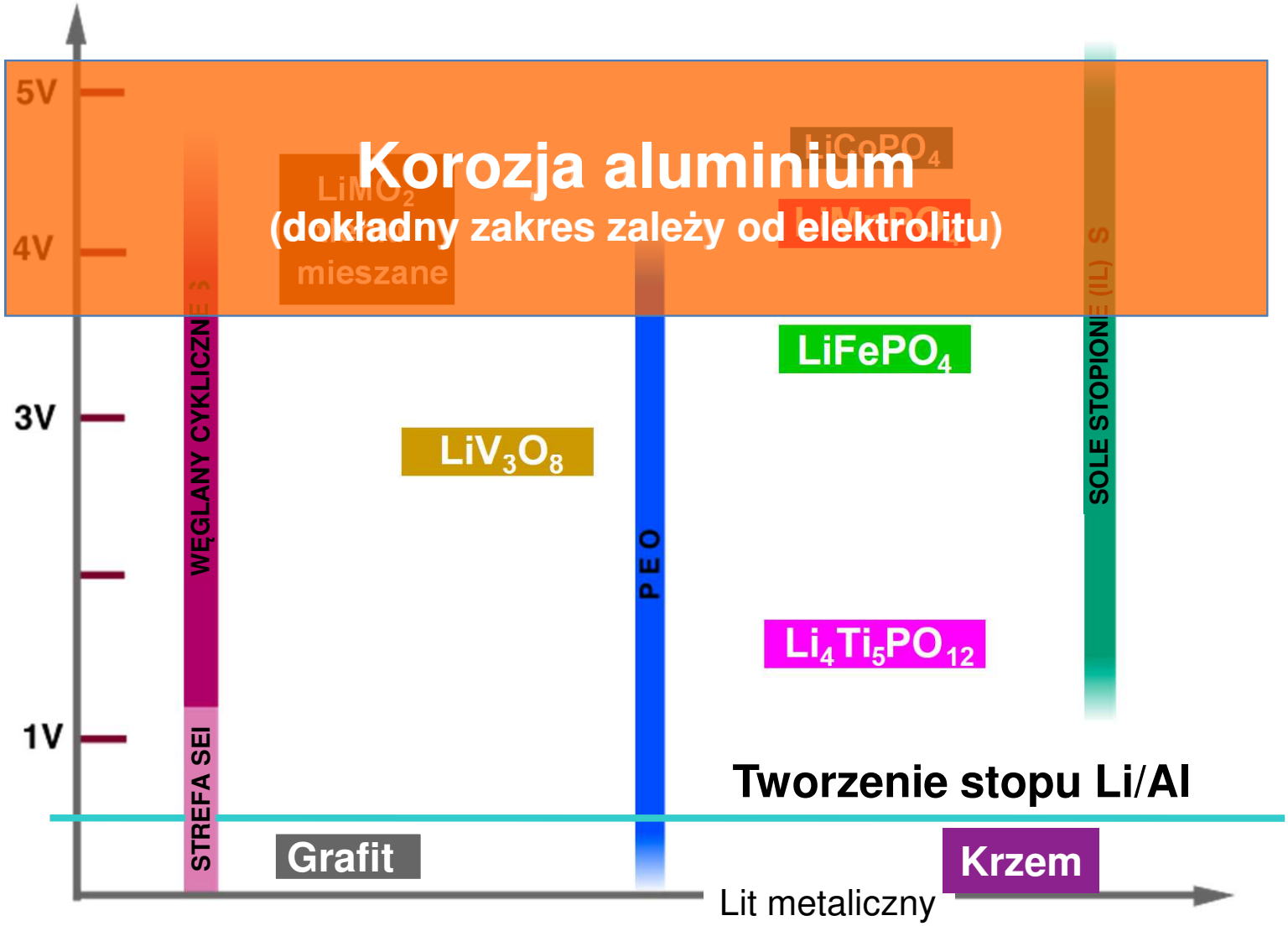
Elektrolity: → **Ciekłe, żelowe, stałe (polimerowe), ciecze jonowe**

Materiały anodowe:

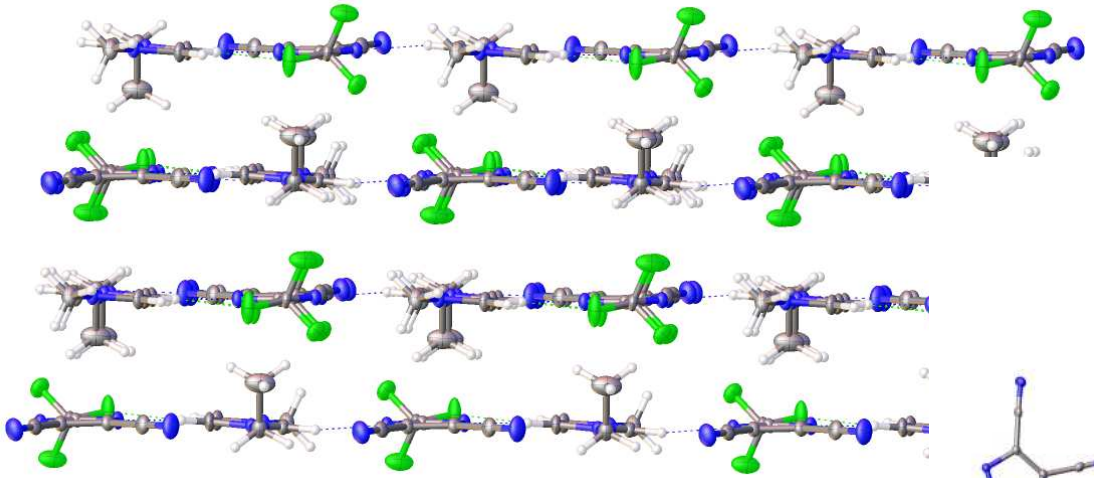
- **Nieorganiczne: grafit, krzem, cyna**
- **Organiczne: dikarboksylany, grafit fluorowany**

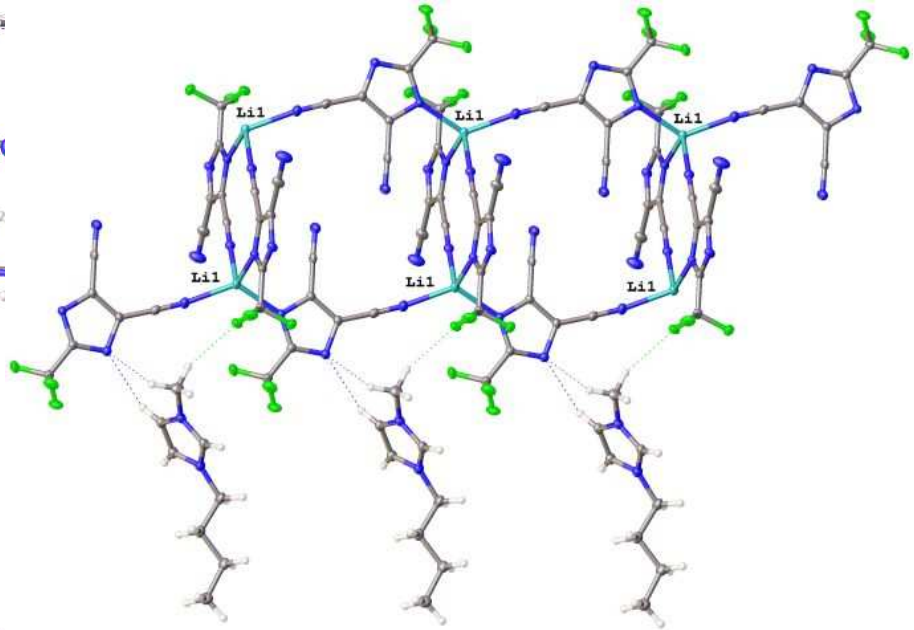


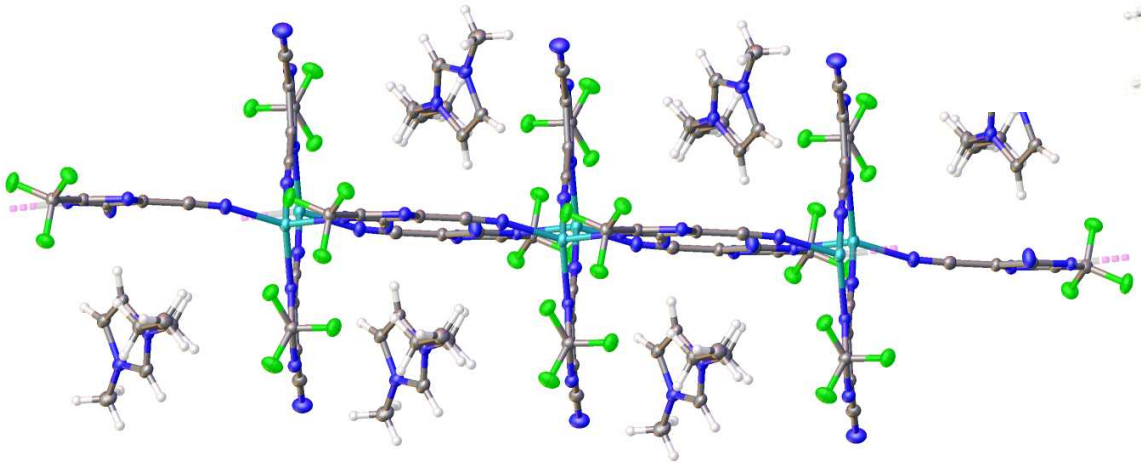
Obszary stabilności materiałów elektrodowych



X-Ray Diffraction

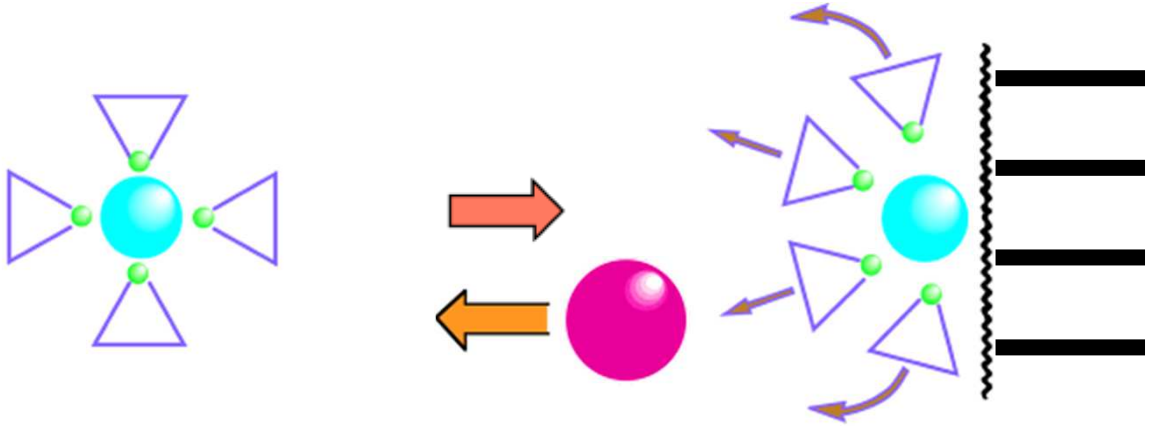




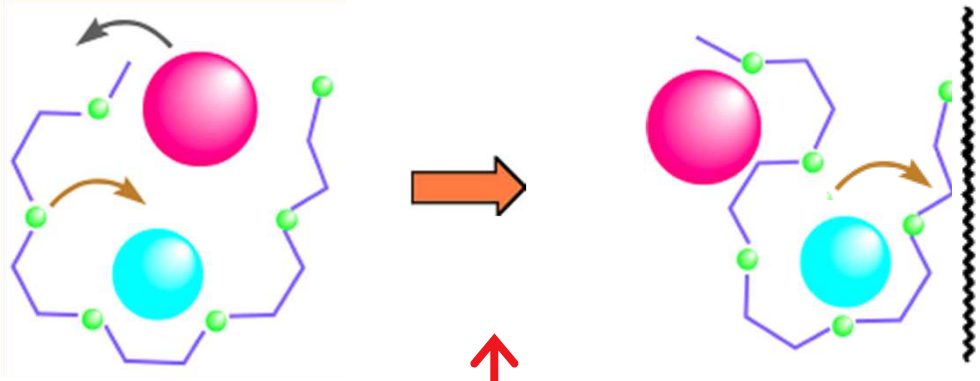


Mechanizmy transportu

Elektrolity ciekłe:
Transport jonów solwatowanych

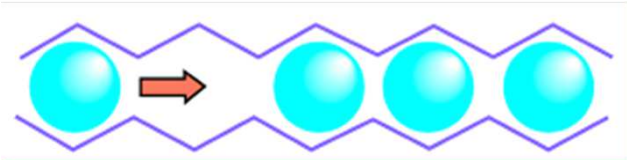


Elektrolity polimerowe:
Transport poprzez solwatację-desolwatację

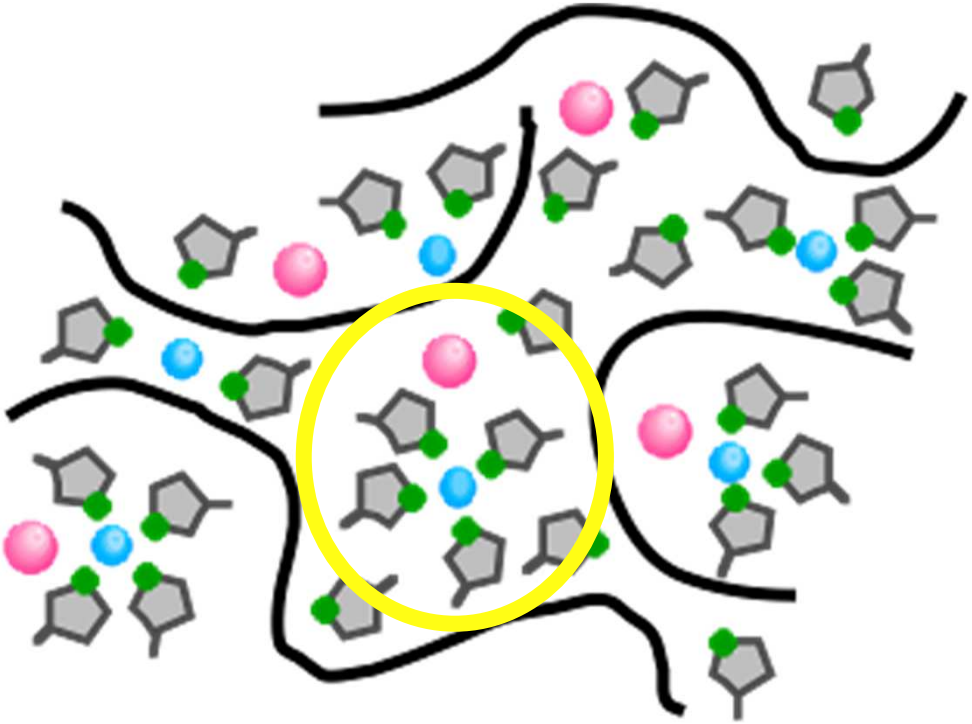


Bez trwałego zniekształcania struktury macierzystej

Elektrolity ceramiczne:
Transport poprzez przeskoki jonów



Żele



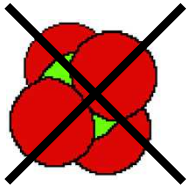
Transport zbliżony do tego w elektrolitach ciekłych, ale przy zachowaniu właściwości mechanicznych polimerów

Aniony:

- **Mają podstawowy wpływ na dysocjację soli i przewodnictwo całego elektrolitu**
- **Mają podstawowy wpływ na wartość liczby przenoszenia jonów (t_+, t_-)**
- **Są ważne dla początkowego narastania warstwy na granicy faz elektroda-elektrolit (SEI)**
- **Wpływają na korozję aluminium**

Dotychczas używane aniony

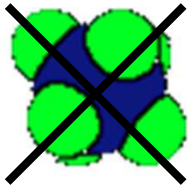
Wybuchowy!



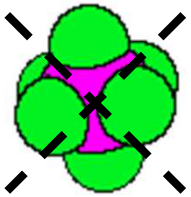
ClO_4^-

AsF_6^-

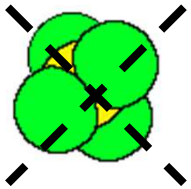
Toksyczne!



SbF_6^-



PF_6^-



BF_4^-

$LiBF_4$ i $LiPF_6$ powoli rozkładają się nawet w temperaturze pokojowej:

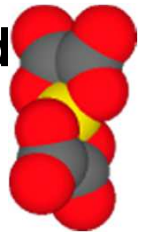
$$LiBF_4 \rightarrow BF_3 + LiF$$
$$LiPF_6 \rightarrow PF_5 + LiF$$

$LiPF_6$ reaguje nawet ze śladowymi ilościami wilgoci tworząc toksyczne fosfiny i fluorowodór:

$$PF_5 + H_2O \rightarrow POF_3 + 2HF$$

Projektowanie nowych anionów do soli litowych

Atomy tlenu nie są najlepszym budulcem:



Silne oddziaływania Li-O $\Rightarrow$ tworzenie par jonowych, stąd ClO_4^- i BOB^- są kiepskimi anionami

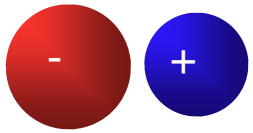
Jeśli już atomy tlenu są, wówczas trzeba "odciągnąć" ich wolne pary elektronowe grupami takimi jak F lub C_nF_{2n+1}

Azot i węgiel są pożądane:

Są znacznie lepszym materiałem budulcowym dla nowej generacji anionów

Sprzeczne cele – niezbędny złoty środek

Procesy jonowe

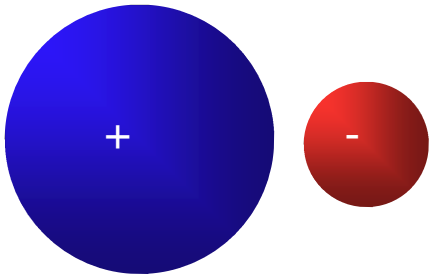


$$E \approx \varepsilon \frac{q_{M^+} \cdot q_{x^-}}{r_{M^+} + r_{x^-}}$$

Chemia organiczna

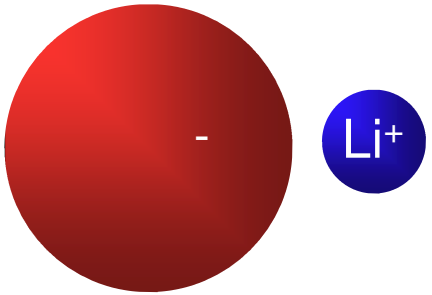
Elektrochemia

Zwiększanie aktywności anionów
(liczba solwatacyjna)



**projektowanie „pułapek”
na aniony**

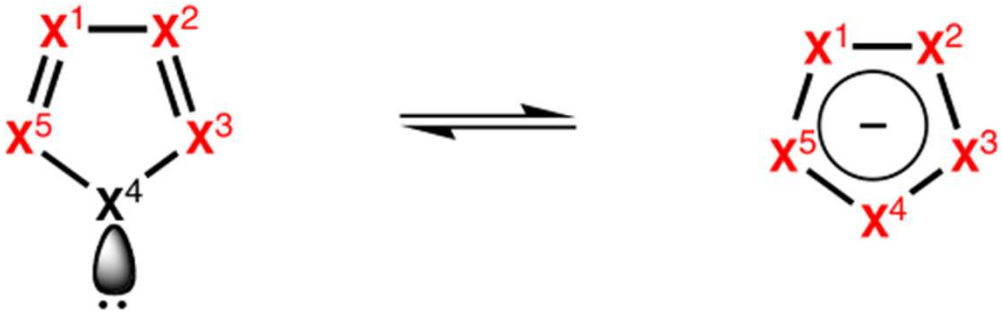
Maksymalizacja przewodnictwa

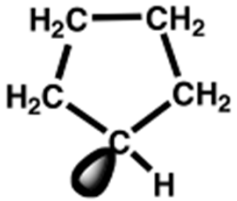


**projektowanie anionów z
rozproszonym ładunkiem**

Odpowiedzią na potrzeby mogą być aniony o strukturze aromatycznej

Aromatyczność: 4n + 2 π elektronów

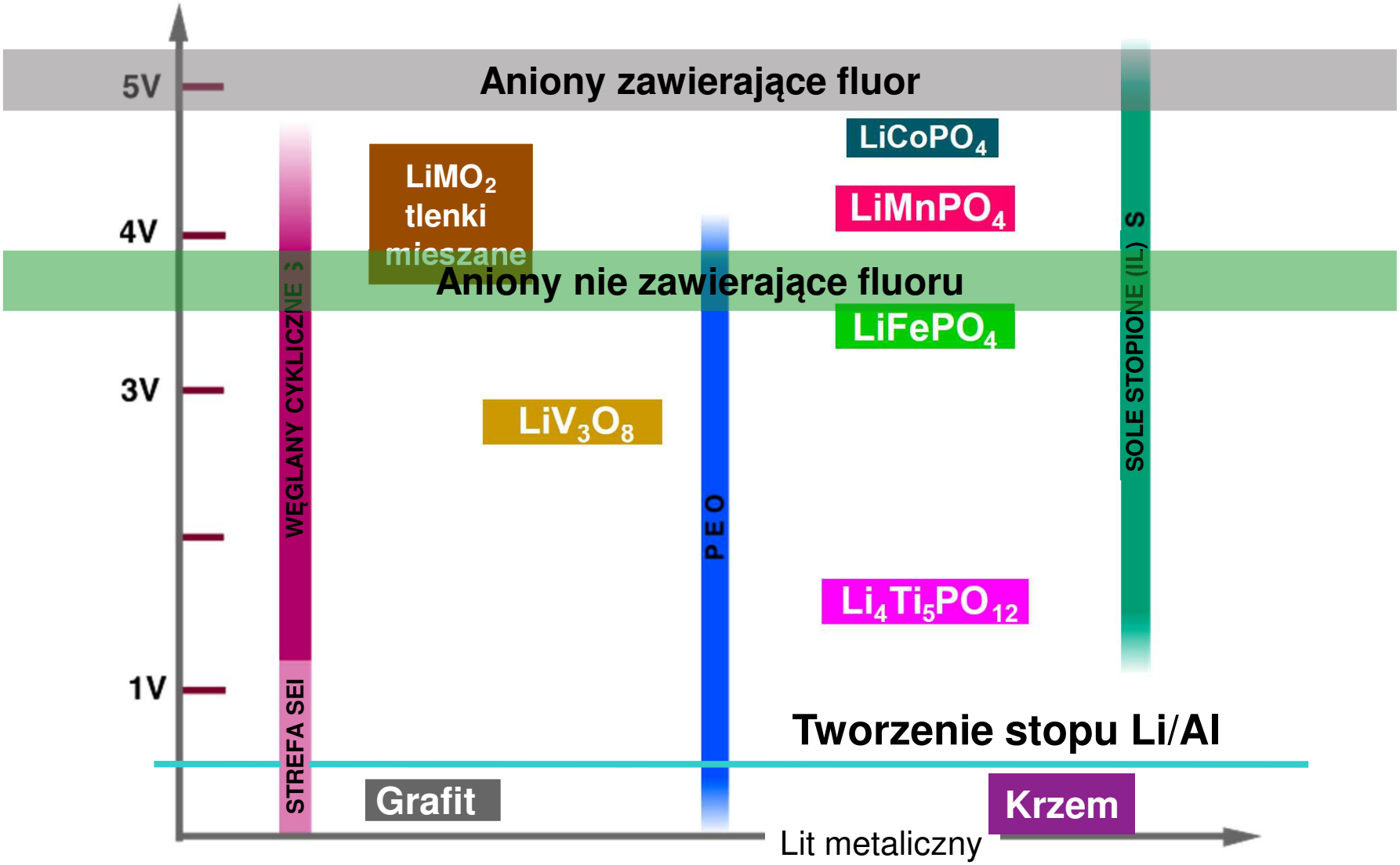




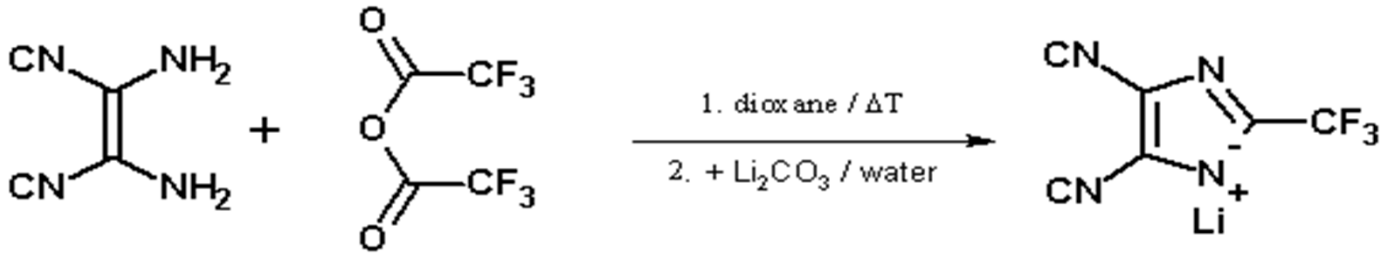
$pK_A = 10^{-60}$

$pK_A = 10^{-20}$

Obszary stabilności anionów



LiTDI (2-trifluorometylo-4,5-dicyjanoimidazolan litu)



- **Wydajność syntezy ponad 70%!**
- **Niski koszt substratów;**
- **Jednoetapowa synteza z powszechnych odczynników;**
- **Niewrażliwość na wilgoć i tlen;**

Dlaczego zastępujemy elektrolity ciekłe elektrolitami stałymi:

- możliwość dalszej miniaturyzacji
- szerszy zakres stabilności temperaturowej, chemicznej i elektrochemicznej
- możliwość uzyskiwania elektrolitów o liczbie przenoszenia kationów równej 1
- poprawa stabilności granicy faz elektroda – elektrolit
- możliwość pracy w warunkach nieważkości
- poprawa właściwości mechanicznych

Co mają ze sobą wspólnego?

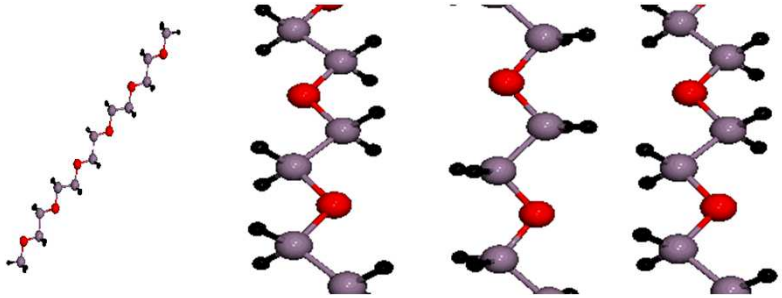
Pasta do zębów

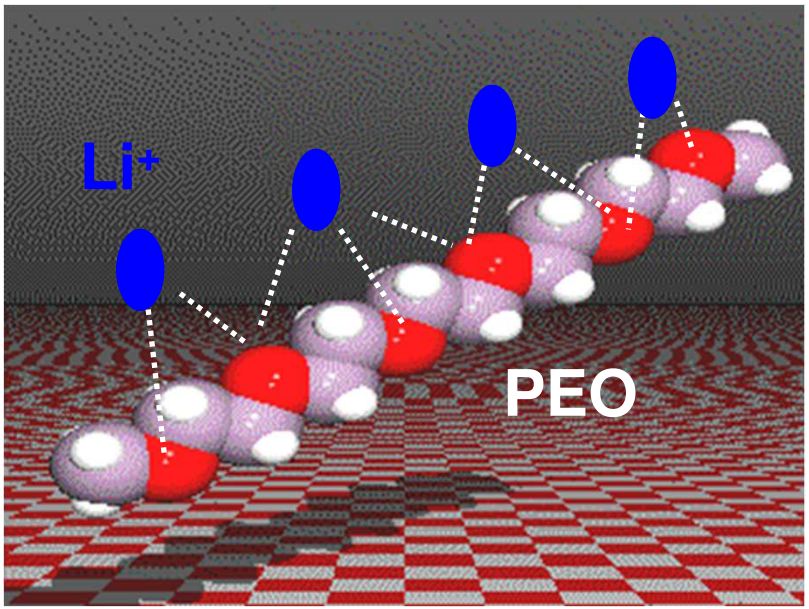
Pastylki witaminy C

Elektrolit polimerowy

Elektrolit polimerowy

- **kompleksy elektrodonorowych polimerów z solami lub kwasami nieorganicznymi**
- polielektrolity
- polimerowe żele





Do zobaczenia za tydzień!

Fundusze Europejskie
Wiedza Edukacja Rozwój

Politechnika Warszawska

Unia Europejska
Europejski Fundusz Społeczny