

Gimnazija in srednja šola Rudolfa Maistra Kamnik

Raziskovalna naloga

Nova generacija Zn-organskih akumulatorjev

Področje: interdisciplinarno – kemija/fizika

Bine Hrastovec, Gregor Parazajda, Neža Šuštaršič
3. letnik

Mentorji: Renata Capuder Mermal (GSŠRM), prof. kem; dr. Tjaša Pavčnik (Kemijski inštitut); prof. dr. Robert Dominko (Kemijski inštitut); Alojzij Vrankar (GSŠRM), prof. fiz

Kamnik, 2024

Kazalo

Povzetek.....	4
Abstract	5
Seznam uporabljenih kratic.....	6
1 Uvod.....	7
1.1 Osnove elektrokemije	7
1.1.1 Električni naboj, napetost, tok in upor.....	7
1.1.2 Redoks reakcije	8
1.1.3 Elektroadni potencial	8
1.1.4 Specifična in volumetrična kapaciteta	9
1.1.5 Kulonska učinkovitost	9
1.1.6 Prenapetost.....	10
1.1.7 Aktivacija celice	10
1.2 Osnovni koncept delovanja baterij in akumulatorjev	11
1.3 Sestava akumulatorjev.....	13
1.4 Cink-ionski akumulatorji	14
1.4.1 Elektroliti	15
1.4.2 Elektrode	16
2 Namen dela in hipoteze.....	20
3 Eksperimentalni del.....	21
3.1 Materiali.....	21
3.2 Priprava materialov	23
3.2.1 Priprava elektrolitov.....	23
3.2.2 Izdelava elektrod.....	24
3.3 Izvedba eksperimentov	30
3.3.1 Sestavljanje celic	30
3.3.2 Elektrokemijske meritve	32
3.3.3 Razstavljanje celic in čiščenje.....	33
4 Rezultati in razprava	35
4.1 Vpliv koncentracije elektrolita.....	35
4.2 Vpliv izbire elektrolita	39
4.3 Vpliv organskega topila na stabilnost elektrolita	42
4.4 Vpliv uvedbe funkcionalne skupine v katodni material.....	46
5 Zaključek.....	50
Zahvala	52

Nova generacija Zn-organskih akumulatorjev

6	<i>Viri</i>	53
7	<i>Kazalo slik</i>	55
8	<i>Viri slik</i>	56

Povzetek

V nalogi smo raziskovali vpliv različnih dejavnikov na delovanje cink-ionskih akumulatorjev. Zanimalo nas je, kakšen je vpliv sestave elektrolita in izbire katodnega materiala na delovanje in zmogljivost elektrokemijskih celic. Materiale smo pripravili v šolskem laboratoriju, eksperimente pa izvedli v laboratorijih Kemijskega inštituta v Ljubljani.

V celici z nizko koncentracijo (0,10 M) ZnSO_4 (cinkov sulfat (VI)) elektrolita smo zaradi pomanjkanja nosilcev naboja izmerili nizke tokove ter nizko kulonsko učinkovitost. Elektroliti višjih koncentracij so pokazali višje tokove in višjo kulonsko učinkovitost, pri čemer je najbolje delovala celica z 1,0 M elektrolitom. V nadaljevanju smo se zato odločili za uporabo raztopin s koncentracijo 1,0 M.

Dodatno smo ugotovili, da izbira elektrolita vpliva na delovanje celice, saj smo v celici z elektrolitom na osnovi $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ (cinkov triflat) izmerili višje tokove pri istih napetostih ter višje, a manj stabilne kulonske učinkovitosti kot v celici z elektrolitom na osnovi ZnSO_4 .

Rezultati so pokazali, da dodatek organskega topila v elektrolit poveča prenapetost celice. Vendar pa pri ustreznem povečanju napetostnega okna, v katerem izvajamo ciklično voltometrijo (CV), omogoča stabilnejše delovanje celice z višjo kulonsko učinkovitostjo kot elektroliti brez dodatka organskega topila.

Uvedba funkcionalne skupine v strukturo aktivnega materiala je zmanjšala specifično kapaciteto celice, a dosegla večji delež teoretične specifične kapacitete in izboljšala stabilnost izmeničnega praznjenja in polnjenja.

Abstract

In this work, we investigated the effect of different variables on the performance of zinc-ion batteries. Specifically, we were interested in the influence of the composition of the electrolyte and the selection of cathode material on the electrochemical performance of battery cells. The materials were prepared in the school laboratory and the experiments were conducted at the National Institute of Chemistry (Kemijski inštitut) in Ljubljana.

The cell with the ZnSO_4 (zinc sulfate (VI)) electrolyte at low concentration (0.10 M) demonstrated low currents and low Coulombic efficiency, which was attributed to a low number of charge carriers. Electrolytes with higher concentrations showed higher currents and higher Coulombic efficiencies. Notably, the electrolyte at 1.0 M concentration showed the best performance. Therefore, we decided to use a 1.0 M concentration in the following experiments.

Additionally, we discovered that the electrolyte selection also affects the cell's performance. When using an electrolyte with $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ (zinc triflate), the cell demonstrated higher currents at the same voltage and higher but less stable Coulombic efficiencies than cells with the ZnSO_4 electrolyte.

The addition of an organic solvent into the electrolyte results in an increase in the cell's overpotentials. However, by widening the potential window in which cyclic voltammetry (CV) is performed, more stable performance with higher Coulombic efficiency compared to cells without the organic solvent is achieved.

Finally, the presence of a functional group in the structure of the active material of choice leads to reduced specific capacity of the cell, but it reaches a higher percentage of theoretical capacity and improved stability over cycling.

Seznam uporabljenih kratic

CV – ciklična voltometrija

GCPL – galvanostatsko »ciklanje« (izmenično polnjenje in praznjenje) z omejitvijo potenciala (*angl.* galvanostatic cycling with potential limitation)

PTFE – politetrafluoroetilen

SHE – standardna vodikova elektroda (*angl.* standard hydrogen electrode)

1 Uvod

Zaradi vse večje uporabe obnovljivih virov energije (veter, voda, sonce ...) v zadnjih letih povpraševanje po učinkovitih, ekonomičnih in varnih načinih shranjevanja energije narašča. Dostopno rešitev shranjevanja električne energije predstavljajo akumulatorji. Danes najpogosteje uporabljeni akumulatorji na trgu so litij-ionski, pri katerih pa se pojavljajo vprašanja glede njihovega vpliva na okolje, saj se pri postopku pridobivanja litija porabijo ogromne količine vode, hkrati pa prihaja tudi do onesnaževanja okolja s stranskimi produkti. (1) Dodatno težavo predstavlja relativno majhna količina elementarnega litija v zemeljski skorji (0,002 %) in njegova neenakomerna geopolitična porazdelitev. Raziskave v zadnjih letih se zato usmerjajo predvsem v iskanje alternativnih materialov, ki bi bili v okolju bolj dostopni in ekološko prijaznejši in ki bi lahko zamenjali vlogo litija v akumulatorjih. Primer takšnega materiala je cink. Postopek njegovega pridobivanja nima izrazito negativnega učinka na okolje, cink pa je mogoče tudi reciklirati, kar še dodatno razbremeni okolje. (2)

Cink-ionski akumulatorji tako predstavljajo zanimivo alternativo trenutnim akumulatorskim sistemom, zato smo se odločili, da jih v svoji raziskovalni nalogi bolje spoznamo in preučimo.

1.1 Osnove elektrokemije

1.1.1 Električni naboj, napetost, tok in upor

Električni naboj (e) je ena izmed lastnosti snovi. Naboj je lahko pozitiven ali negativen. Snov brez električnega naboja je električno nevtralna. Merska enota za naboj je *coulomb* (C). Definirana je s pomočjo električnega toka:

$$1 \text{ C} = 1 \text{ As}$$

1 C je naboj, ki se pretoči skozi poljuben presek žice v 1 sekundi, če po žici teče tok 1 A.

Električna napetost (U) med začetno in končno točko v električnem polju pove delo A , ki ga opravi električna sila med prehodom naboja e od začetne do končne točke. Enota napetosti je *volt* (V).

$$U = \frac{A}{e}$$

Električni tok je usmerjeno gibanje naelektrenih delcev oz. električnega naboja po prevodni snovi. Naelektreni delci se v naravnem stanju gibljejo neurejeno in nenehno spreminjajo smer ob trku z drugimi delci. Električnega toka v tem primeru ni. Pojavi se, ko snov vstopi v električno polje ali če je priključena na vir napetosti, na primer akumulator ali galvanski člen. Električni tok je definiran kot količina naboja e , ki preteče skozi presek prevodne snovi v določenem času t . Simbol zanj je I . Enota za merjenje električnega toka je *amper* z oznako A.

$$I = \frac{e}{t}$$

Z električnim uporom merimo, kako se snov upira električnemu toku. Po Ohmovem zakonu je električni upor R , z enoto *ohm* (Ω), razmerje med električno napetostjo U in električnim tokom I . (3) (4)

$$R = \frac{U}{I}$$

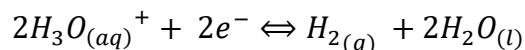
1.1.2 Redoks reakcije

Redukcijsko-oksidacijske ali redoks reakcije so kemijske reakcije, pri katerih pride do spremembe oksidacijskega števila na enem ali več atomih, ionih ali molekulah. Oksidacijsko število nam pove, kolikšen bi bil naboj delca, če bi ta bil v ionski obliki.

Poznamo redukcijo in oksidacijo. Redukcija je proces sprejemanja elektronov in poteka na oksidantu. Oksidant ali prejemniki elektronov oksidira ostale snovi, med kemijsko reakcijo pa se njegovo oksidacijsko število zmanjša. Oksidacija je proces oddajanja elektronov in poteka na reducentu. Reducent ali donor elektronov reducira ostale snovi, med kemijsko reakcijo pa se njegovo oksidacijsko število poveča. (5)

1.1.3 Elektrodni potencial

Redoks potencial je sposobnost elementa ali spojine, da prejme elektrone. Merimo ga v voltih. Standardni elektrodni potencial E_0 je redoks potencial elementov, merjenih pri temperaturi 25 °C in tlaku 1 atmosfere. Vrednosti se izmeri s pomočjo referenčnega potenciala. Za referenčni potencial uporabljamo standardni vodikov polčlen. Reakcija, ki poteka na standardni vodikovi elektrodi (*angl.* standard hydrogen electrode, SHE), je sledeča:



Elektrodni potencial SHE je po dogovoru enak 0,00 V. Standardni elektrodni potenciali ostalih elementov so zbrani v elektrokemijski napetostni vrsti ali redoks vrsti. Reducenti imajo negativne ($E_0 < 0$), oksidanti pa pozitivne ($E_0 > 0$) vrednosti standardnih elektrodnih potencialov proti SHE.

Standardni elektrodni potencial celice je razlika med standardnim elektrodnim potencialom katode in anode.

$$E_0 \text{ celica} = E_0 \text{ katoda} - E_0 \text{ anoda}$$

Teoretična napetost celice je enaka njenemu standardnemu elektrodnemu potencialu. Delovna napetost pa je odvisna tudi od drugih dejavnikov. (6)

1.1.4 Specifična in volumetrična kapaciteta

Kapaciteta je količina električne energije, ki nastane kot posledica elektrokemijskih reakcij v akumulatorskih celicah in je merjena v amper urah (Ah). Akumulator, ki ima kapaciteto 1 Ah lahko eno uro poganja povprečen tok 1 A. Dejavniki, ki vplivajo na kapaciteto akumulatorjev so:

Število in velikost elektrod vpliva na količino aktivnega materiala, v katerem je shranjena energija. Večja količina aktivnega materiala poveča sposobnost shranjevanja in oddajanja energije akumulatorja.

Na kapaciteto akumulatorja občutno vpliva tudi njegova starost. Starejši akumulator ima mnogo manjšo kapaciteto zaradi degradacije aktivnega materiala.

Kapaciteta je odvisna tudi od temperature elektrolita. Zmogljivost do določene meje narašča z višanjem temperature elektrolita.

Gravimetrična ali **specifična** kapaciteta je razmerje med kapaciteto akumulatorja in njeno maso. Običajno je podana v amper urah na kilogram (Ah/kg) ali v miliamper urah na gram (mAh/g). (7)

Izračunamo jo z uporabo enačbe:

$$Q = \frac{zF}{M}$$

Q – specifična kapaciteta [Ah/kg ali mAh/g]

z – število nosilcev naboja

F – Faradayeva konstanta ($F = 96500 \text{ As/mol} = 26,806 \text{ Ah/mol}$)

M – molska masa aktivnega materiala v elektrodi [g/mol]

Volumetrična kapaciteta je razmerje med kapaciteto akumulatorja in njeno prostornino, ki je običajno podana v amper urah na liter (Ah/l). Predstavlja količino električne energije, ki jo lahko akumulator shrani na enoto prostornine. (8) (7)

1.1.5 Kulonska učinkovitost

Kulonska učinkovitost je razmerje med nabojem, ki se med polnjenjem prenese iz ene elektrode na drugo, in nabojem, ki se prenese nazaj med procesom praznjenja. Do razlik v vrednostih prihaja zaradi izgube naboja kot posledica stranskih reakcij, ki potekajo vzporedno s procesom polnjenja ali praznjenja (kot je na primer razgradnje elektrolita), degradacije aktivnega materiala in ostalih komponent, spreminjanja temperature okolice ali zaradi različnih stopenj polnjenja ali praznjenja celice. Višja kulonska učinkovitost pomeni, da je bil v vsakem ciklu polnjenja ali praznjenja padec kapacitete manjši. Akumulatorji z visoko kulonsko učinkovitostjo imajo daljšo življenjsko dobo. Na kulonsko učinkovitost vplivajo naslednji dejavniki: velikost toka, temperatura celice, izbira separatorja, izbira katodnega materiala ter prevodnost elektrolita. (9) (10) (11)

$$\text{kulonska učinkovitost} = \frac{\text{količina prenesenega naboja med praznjenjem}}{\text{količina prenesenega naboja med polnjenjem}}$$

1.1.6 Prenapetost

Prenapetost je razlika med teoretično napetostjo ter dejansko napetostjo v delovnih pogojih. Prenapetost v elektrokemijskih celicah pomeni, da je za sprožitev redoks reakcije potrebno dovesti večjo količino energije kot je termodinamsko določeno.

Med tri glavne vrste prenapetosti uvrščamo ohmsko, koncentracijsko in aktivacijsko prenapetost.

$$\eta = \eta_{\Omega} + \eta_k + \eta_{ak}$$

Ohmska prenapetost je posledica upora pri prehodu ionov skozi elektrolit, elektronov skozi elektrode in upora med komponentami celice. Označena je z η_{Ω} .

Koncentracijska prenapetost je nadpomenka za več pojavov, ki so posledica pomanjkanja nosilcev naboja na površini elektrod. Označena je z η_k .

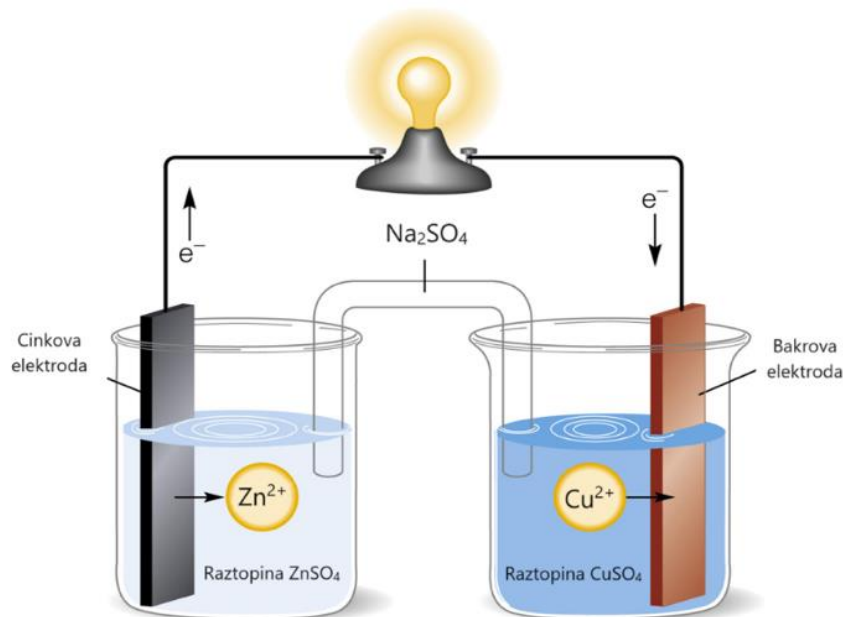
Aktivacijska prenapetost je razlika med napetostjo, ki je potrebna za dosego aktivacijske energije za nastanek določenega toka, in dejansko delovno napetostjo. Označena je z η_{ak} . (12) (13) (14)

1.1.7 Aktivacija celice

Aktivacija celice je obdobje začetnih ciklov praznjenja in polnjenja celice. V prvih ciklih sta kulonska učinkovitost in kapaciteta običajno nižji kot v prihodnjih ciklih. Obdobje aktivacije je končano, ko se kulonska učinkovitost začne stabilizirati oziroma ko dosežemo stabilno delovanje polnjenja in praznjenja celice. (14)

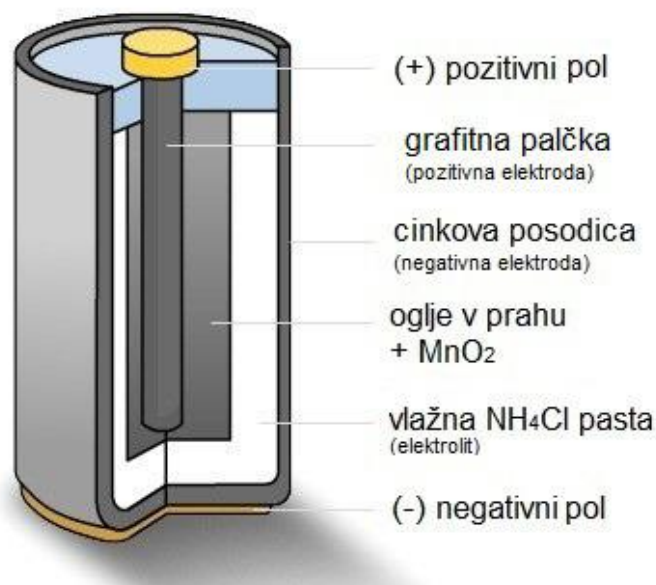
1.2 Osnovni koncept delovanja baterij in akumulatorjev

Baterija je naprava, ki pretvarja kemijsko energijo v električno. Preproste primarne baterije ali galvanski členi, kot je Daniellov galvanski člen (slika 1), so sestavljene iz dveh polčlenov, ki sta povezana z elektrolitskim ključem (solnim mostičkom), ki omogoča pretok ionov. Vsak polčlen sestavljata elektroda in ustrezen elektrolit. Elektroni med elektrodama potujejo po žici preko zunanega tokokroga.



Slika 1: Daniellov galvanski člen

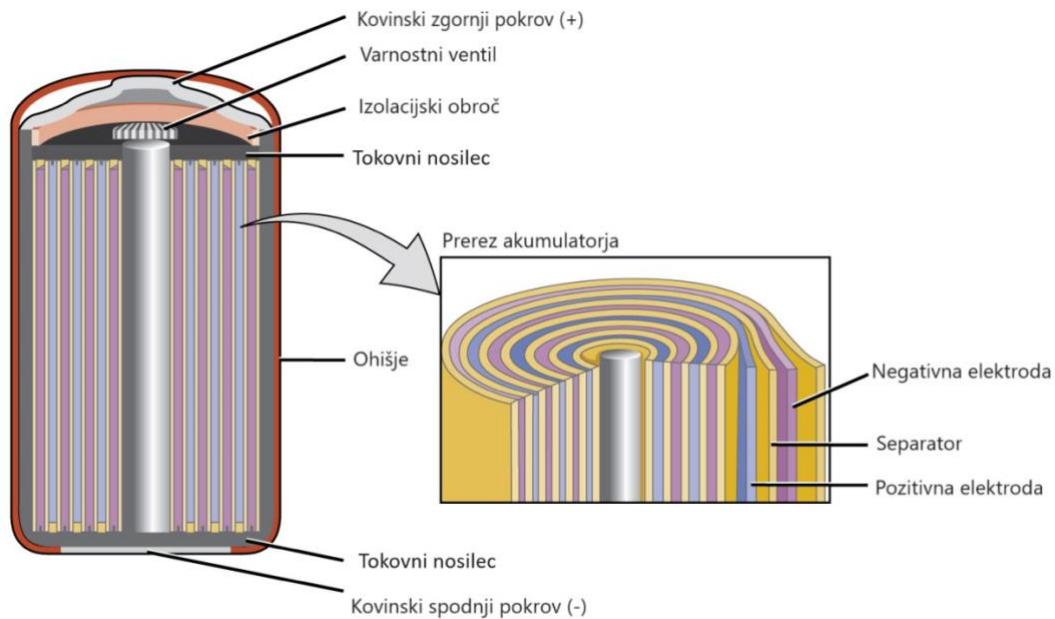
Primarne baterije lahko poganjajo tok le, dokler ne zmanjka enega od reaktantov. Primer komercialne uporabe galvanskega člena je primarna baterija na osnovi Lechlanchèjeve celice (slika 2). Takšna baterija je po sestavi mnogo bolj kompaktna, saj sta oba polčlena združena v eni posodi.



Slika 2: Alkalna Zn-Mn baterija

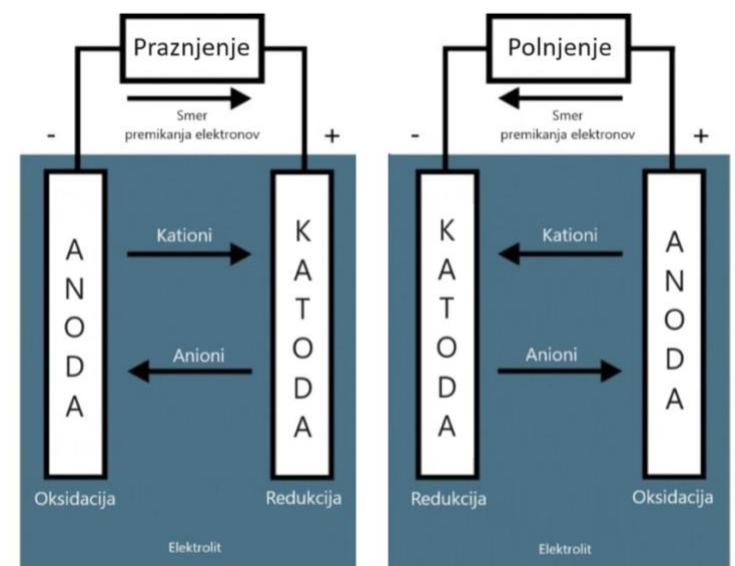
Nova generacija Zn-organskih akumulatorjev

Baterije, ki jih lahko izmenično in zaporedno polnimo in praznimo, imenujemo **sekundarne baterije** oziroma **akumulatorji** (slika 3). Ti so, kot moderne primarne baterije, sestavljeni iz dveh elektrod, elektrolita, tokovnih nosilcev, separatorjev in ohišja, le da pri teh reaktanti omogočajo reverzibilne reakcije. Elektrodi sta ločeni s separatorjem, omočenim z elektrolitom. Separator preprečuje fizičen stik med elektrodama, elektrolit pa omogoča transport ionov in hkrati deluje kot izolator, da elektroni z anode na katodo tečejo po zunanjem vezju in ne znotraj celice.



Slika 3: Presek modernega akumulatorja

Pri praznjenju se anioni pomikajo proti negativni anodi, ki oddaja elektrone in se oksidira. Pozitivna katoda sprejema katione in elektrone oziroma reducira. Pri polnjenju akumulatorjev je proces obraten, obrne se tudi polarnost elektrod, tako da je anoda pozitivna, katoda pa negativna.



Slika 4: Procesi v akumulatorju

1.3 Sestava akumulatorjev

Elektrode razlikujemo glede reakcije, ki potekajo na njih: anoda je elektroda, na kateri poteka proces oksidacije oziroma oddajanja elektronov, katoda pa je elektroda, na kateri poteka proces redukcije oziroma sprejemanja elektronov. Elektroni se po žici, preko zunanjskega dela tokokroga, vedno gibljejo v smeri iz anode proti katodi. Pri galvanskih členih in akumulatorjih je med praznjenjem anoda negativna, katoda pa pozitivna. Pri elektrolizi in polnjenju akumulatorja pa je ravno obratno, saj se smer toka obrne. (15) (16) (17)

V akumulatorjih se kot anode uporabljajo kovine z nizkim redoks potencialom. Kovinski litij ima najnižji redoks potencial (-3.04 V proti SHE), a njegova uporaba predstavlja varnostno tveganje, saj je zelo reaktiven in lahko v stiku z vodo zagori. Poleg tega je nevaren zaradi neenakomernega odlaganja litija med praznjenjem akumulatorja. To lahko vodi do tvorbe tako imenovanih dendritov, manjših kristalnih struktur, ki nastanejo v elektrolitu. Ti lahko poškodujejo separator in povzročijo kratek stik. V novejših akumulatorjih se kovinski litij nadomešča z grafitno anodo. Ta ima podoben redoks potencial kot litij (-3.0 V proti SHE), a precej manjšo specifično kapaciteto.

Katode v grobem delimo na anorganske in organske. Anorganske katode v komercialno dostopnih akumulatorjih so izdelane predvsem iz oksidov prehodnih kovin (na primer LiCoO_2 in LiMn_2O_4). Med praznjenjem akumulatorja se Li^+ ioni vgradijo v kristalno strukturo katodnega materiala, medtem ko se med polnjenjem odtopijo in preko elektrolita potujejo k anodi, kjer se vgradijo v strukturo grafita. Slabosti anorganskih katodnih materialov so omejeni viri določenih elementov (na primer Co) in negativne posledice težkih kovin na okolje.

Zaradi omenjenih omejitev in nevarnosti so se začele raziskave, ki temeljijo na iskanju alternativnih katod iz organskih materialov. Prednost organskih katodnih materialov je v tem, da temeljijo na široko dostopnih elementih (C, H, O, N...). Hkrati je mogoče njihovo strukturo razmeroma preprosto prilagajati, kar omogoča pripravo katod z željenimi lastnostmi. A tudi organski katodni materiali imajo svoje pomanjkljivosti. Večinoma so dobro topni v elektrolitih, njihovo raztapljanje med izmeničnim polnjenjem in praznjenjem pa vodi do zmanjšanja kapacitete celice.

Katode so običajno sestavljene iz aktivnega materiala in potrebnih dodatkov za izboljšanje električne prevodnosti (ogljik/saje) ter mehanskih lastnosti (veziva, kot je teflon).

Elektrolit je snov, ki v talini ali raztopini prevaja električni tok, saj v tem stanju razpade oziroma disociira na ione. Za večino elektrolitov je značilno, da v trdnem stanju ne prevajajo električnega toka, saj takrat ioni niso prosto gibljivi. V akumulatorjih lahko najdemo tekoče, trdne in polimerne elektrolite. Najpogosteje uporabljamo prve – tekoče, ki so sestavljeni iz dobro topne soli in topila ter različnih dodatkov. Topilo je najpogosteje organsko, v nekaterih akumulatorjih je mogoče kot topilo uporabiti tudi vodo. Vodni elektroliti niso primerni za uporabo v akumulatorjih na osnovi litija, saj kovina ob stiku z vodo burno reagira. Za akumulatorje uporabljamo večinoma elektrolite, kjer je topnost soli v elektrolitu dobra, kar omogoča visoko prevodnost elektrolita. Problem nastane pri visokih koncentracijah, saj se ionske zvrsti lahko začnejo združevati v nevtralne skupke, kar zmanjšuje prevodnost raztopin, obenem pa se tudi močno poveča gostota elektrolita. (18) (19) (20)

Tokovni nosilci, ki omogočajo transport elektronov med elektrodama in zunanjimi vezji, so najpogosteje iz kovin, kot sta baker in aluminij. V sistemih z možnostjo korozije je potrebno uporabljati tokovne nosilce iz materialov, ki so na korozijo odporni, kot sta titan in platina.

Najpogosteje uporabljeni **separatorji** so iz steklenih vlaken, poroznih polimerov ali izdelani na osnovi celuloze. Na to, kakšno je elektrokemijsko delovanje akumulatorske celice, vpliva tako debelina kot tudi število separatorjev, ki jih uporabimo v celici.

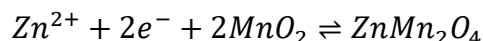
1.4 Cink-ionski akumulatorji

Prvi sistemi za pridobivanje električne energije, ki uporabljajo cink, so se pojavili že pred več kot 200 leti. Leta 1800 je Alessandro Volta predstavil preprosto baterijo iz bakrenih in cinkovih plošč, med katere je vstavil papir ali blago, namočeno v slanico. Baterija se imenuje Voltov stolp. (21)

Šestdeset let kasneje, leta 1866, je francoski kemik Georges Leclanché izboljšal Voltovo baterijo in sestavil tako imenovano Leclanchéjevo celico, ki je prav tako uporabljala cinkovo anodo. Za katodo je bila uporabljena mešanica MnO_2 in ogljika, ki je izboljšal prevodnost katodnega materiala. Celica je imela izhodno napetost okrog 1,4 V. (22)

Cinkove elektrode so sprva uporabljali v primarnih baterijah, kot so Zn-zrak, alkalne Zn- MnO_2 , Zn-Ni in Zn-Ag baterije, ki še danes predstavljajo približno tretjino svetovnega trga baterij. (23)

Leta 1986 je bil razvit sistem, ki poleg cinkove anode uporablja blago kisli elektrolit iz $ZnSO_4$ in katodo iz MnO_2 , ki pa ni bil uporaben v akumulatorjih, dokler niso leta 2009 Kang in sodelavci odkrili možnost reverzibilne reakcije z vgradnjo in odtapljanjem Zn^{2+} ionov v MnO_2 elektrodo:



Dve leti kasneje, leta 2011, so Kang in sodelavci prvič predlagali koncept **cink-ionskega akumulatorja**. (24) Cink-ionske baterije (*angl. zinc-ion batteries*) so na splošno akumulatorji, v katerih nosilce naboja predstavljajo Zn^{2+} ioni. Za anodo uporabljajo cink v različnih oblikah (prah, folija...), cink je prisoten tudi v elektrolitu, katoda pa omogoča vgradnjo Zn^{2+} ionov. V primerjavi z litijem, cink kot anodni material prinaša mnoge prednosti, ki so predstavljene v nadaljevanju.

1. Cink omogoča prenos večjega števila elektronov ($Zn^{2+} \rightarrow 2$ elektrona), kar omogoča višjo specifično kapaciteto kot litij-ionski akumulatorji, ki za anodni material uporabljajo grafit.
2. Volumetrična kapaciteta cinka, ki je $5,855 \text{ Ah/cm}^3$, je približno trikrat večja od litija, in skoraj sedemkrat večja od grafita, ki je uporabljen v litij-ionskih akumulatorjih. Večja je tudi od drugih anodnih materialov (kalcij, magnezij...), kar omogoča zmanjšanje akumulatorskih sistemov.

Nova generacija Zn-organskih akumulatorjev

Tabela 1: Primerjava specifičnih in volumetričnih kapacitet izbranih anodnih materialov

	Litij	Grafit	Kalcij	Magnezij	Cink
specifična kapaciteta [Ah/g]	3,862	0,372	1,337	2,206	0,820
volumetrična kapaciteta [Ah/cm ³]	2,036	0,837	2,073	3,834	5,855

3. Cink je stabilen v vodnih elektrolitih in ima med elementi, ki učinkovito reducirajo v vodnih raztopinah, najnižji standardni elektrodni potencial. To je odlično za uporabo cinka kot anoda v akumulatorju, a prinaša težave z elektrokemijsko stabilnostjo vode.

4. Med največjimi prednostmi cinka sta nizka cena in obsežna svetovna proizvodnja. V primerjavi z mnogimi elementi, ki se uporabljajo kot anodni materiali za akumulatorje, je svetovna proizvodnja cinka mnogo večja (okrog 12 000 000 ton v letu 2023), cena pa mnogo nižja. (2) (24) (25)

1.4.1 Elektroliti

Elektrolite za cinkove akumulatorje lahko glede na vrsto topila razdelimo na dve glavni skupini: **vodni** elektroliti in **nevodni** elektroliti.

Vodne elektrolite za cinkove akumulatorje je mogoče uporabljati v alkalnih cinkovih akumulatorjih in cink-ionskih akumulatorjih. V alkalnih cinkovih akumulatorjih, kjer so glavni nosilci naboja H⁺ ioni, so to vodne raztopine baz, najpogosteje KOH (kalijev hidroksid). Takšni akumulatorji imajo ponavadi omejeno uporabnost zaradi kratke življenjske dobe – kapaciteta lahko krepko pade že po nekaj deset ciklih praznjenja in polnjenja.

Organski (ali tudi **nevodni**) **elektroliti** so raztopine cinkovih soli, kot sta Zn(OTf)₂ (cinkov triflat) in Zn(TFSI)₂, v organskih topilih, npr. acetonitril (etannitril), polikarbonati ali etri (na primer 1-2-dimetoksietan). Ker ne vsebujejo vode, se izognejo težavam z elektrokemijsko stabilnostjo vode, a hkrati kažejo slabše zmogljivosti kot celice na drugih področjih. Organski elektroliti so predvsem slabše prevodni in manj cenovno dostopni. Ker elektroliti ne vsebujejo vode, je delovanje celice bolj predvidljivo in učinkovito, saj H₃O⁺ ioni ne zasedajo reaktivnih mest v katodnem materialu. Hitrost reakcij v organskih elektrolitih je mnogo počasnejša kot v vodnih, saj je k že tako počasni difuziji naboja v trdnem stanju (*angl.* solid state diffusion) dodan še upor prenosa naboja (*angl.* charge transfer resistance). V študiji, ki je primerjala celici z enako soljo in katodo v vodnem in organskem elektrolitu, je slednji pokazal do stokrat večji medfazni upor prenosa naboja (*angl.* interfacial charge transfer resistance) in trikrat večjo aktivacijsko energijo na katodi. Zaradi tega so hitrosti praznjenja in polnjenja ter površinske kapacitete v organskih elektrolitih omejene.

Organski elektroliti za cink-ionske akumulatorje prinašajo nekatere prednosti pred vodnimi, kot je večja elektrokemijska stabilnost, a za zdaj ostajajo v fazi razvoja in raziskav ter še niso široko aplikativni za komercialne namene, niti ne dajejo tako dobrih rezultatov kot elektroliti na vodni osnovi. (2)

Pozornost naše naloge bo usmerjena na **vodne cink-ionske akumulatorje**. Te kot elektrolit najpogosteje uporabljajo blago kisle ali skoraj nevtralne vodne raztopine cinkovih soli, ki vsebujejo cinkov kation in anion (oz. anione) močne kisline, kot so na primer ZnSO_4 , $\text{Zn}(\text{OTf})_2$, ZnCl_2 in $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. (24) V takšnih sistemih so nosilci naboja Zn^{2+} ioni, ki v vodni raztopini lahko tvorijo različne komplekse, ne le želenih – katere komplekse tvori cink, je odvisno od količine Zn^{2+} ionov v raztopini (torej koncentracije elektrolita) in pH raztopine. Med potekom procesov redukcije in oksidacije se v celici spreminja lokalna koncentracija Zn^{2+} ionov, kar vpliva na lokalni pH elektrolita in posledično tudi na njegovo stabilnost. Če ima velik delež cinkovih atomov v elektrolitu nevtralen naboj, je koeficient prenosa naboja cinka omejen/znižan. Prisotnost H^+ ionov v elektrolitu lahko povzroči stranske reakcije na katodi in korozijo cinkove anode, saj je kovinski cink v vodi termodinamsko nestabilen, še posebno v kislem pH. (26)

Ko je elektrolit nasičen s cinkovimi zvrstmi, lahko pride do nastanka pasivne (nereaktivne) plasti na anodi, ki ovira prenos in raztapljanje cinkovih ionov. (2)

Cinkove elektrode delujejo izven teoretične elektrokemijske stabilnosti vode, torej pri napetosti, kjer se začne elektroliza vode. To lahko – še posebno v blago kislih elektrolitih – vodi do razpada vode v elektrolitu na H_2 in O_2 , kar povzroči povečanje tlaka v zaprti celici.

Vodni elektroliti so cenejši, varnejši, okolju prijaznejši in imajo višje prevodnosti od organskih alternativ, a so omejeni z elektrokemijsko stabilnostjo vode in nekaterimi drugimi dejavniki, na primer nastankom dendritov, tvorbo pasivne plasti ter korozijo cinkove anode. (2) (24)

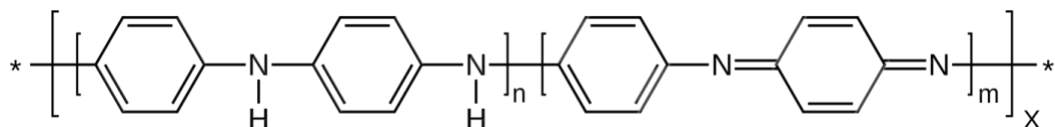
1.4.2 Elektrode

Elektrodi v cink-ionskih akumulatorjih predstavljata anoda iz cinka, običajno v obliki folije ali drugi obliki z veliko reakcijsko površino, ter katoda, ki je lahko iz različnih materialov in ima največji vpliv na zmogljivost in delovanje akumulatorja. (24)

Anorganske katode cink-ionskih celic so najpogosteje manganovi, kobaltovi in vanadijevi oksidi ter grafit in analogi pruskega modrila ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$) (*angl. prussian blue analogue*). V katodah iz anorganskih materialov so med polnjenjem Zn^{2+} ioni vgrajeni v katodo s procesom interkalacije (vgradnje), med praznjenjem pa se odtopijo stran od katode, nazaj v elektrolit. (24) Vgradnja cinkovih ionov vedno povzroči transformacijo v kristalni strukturi katode, pri čemer se sprošča toplota in reakcija se upočasni. Proces je tako omejen, saj ne omogoča visokih hitrosti praznjenja in polnjenja, hitra ekstrakcija in vgradnja pa lahko povzročita strukturno degradacijo katode. (27)

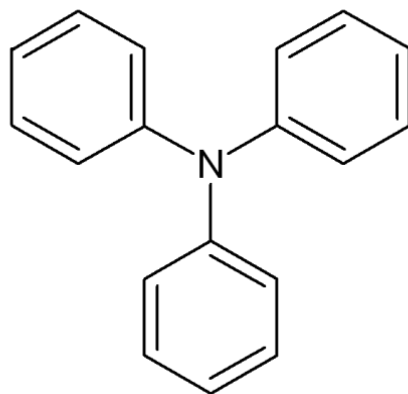
V nalogi smo preverjali uporabnost **organskih katod**. Te so običajno sestavljene iz organskega aktivnega materiala, ki je prisoten v reakcijah praznjenja in polnjenja, ter dodatkov, kot sta na primer ogljik za izboljšanje prevodnosti in teflon kot vezivo. Organski aktivni materiali so prevodne organske snovi, ki jih lahko glede na tip prostih radikalov delimo v tri skupine: bipolarni, p-tip in n-tip organski materiali.

Bipolarni organski aktivni materiali so prvi organski materiali uporabljeni kot katode v cink-ionskih akumulatorjih. Za katodne materiale najpogosteje uporabljeni bipolarni organski materiali so polianilin, polipirol, politiofen, poli(3,4-etilendioksitiofen) in poly(p-fenilen). To so prevodni polimeri, ki lahko oksidirajo ali reducirajo glede na uporabljeno napetost. Primer takega materiala je polianilin:



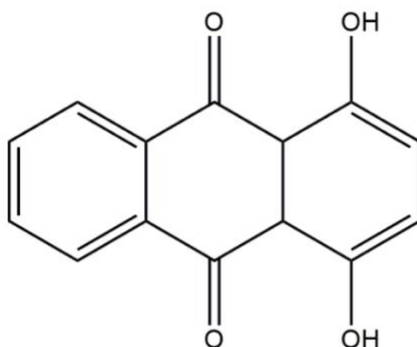
Slika 5: Polianilin

P-tip organski aktivni materiali kot glavne nosilce naboja uporabljajo elektronske vrzeli oziroma pozitivno nabite kvazidelce, ki nastanejo na mestih, kjer bi se elektroni lahko nahajali oz. ti manjkajo. Najpogosteje so to organski polimeri, ki vsebujejo žveplo, nitronilni nitrooksidi ali derivati trifenilamina. Ti materiali so za uporabo v cink-ionskih akumulatorjih atraktivni predvsem zaradi visokega redoks potenciala. Primer takega materiala je trifenilamin:



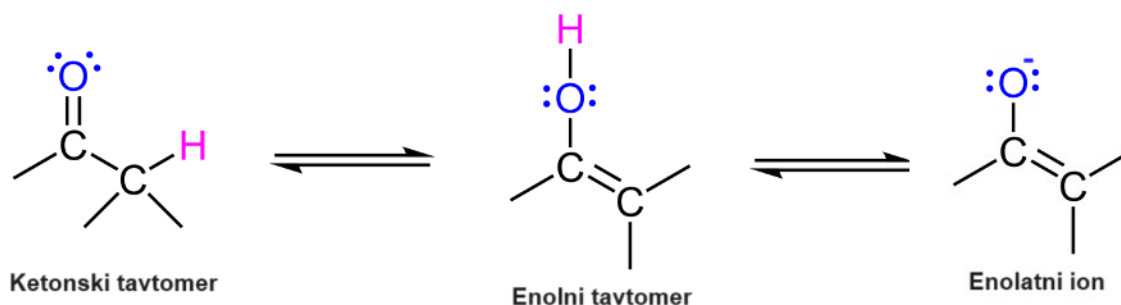
Slika 6: Trifenilamin

N-tip organski aktivni materiali kot glavne nosilce naboja uporabljajo elektrone in imajo zato podoben način shranjevanja naboja kot anorganski materiali. Ta tip materialov smo v tej nalogi uporabili tudi mi. Tipični n-tip elektrodni materiali so konjugirane organske spojine, ki vsebujejo karbonilne skupine ali redkeje spojine s skupinami z dvojno vezjo med ogljikovim in dušikovim atomom. Večinoma so to kinoni (primer na spodnji sliki), imidi ($R_1CONR_2COR_3$) in poliimidi, pa tudi imini.



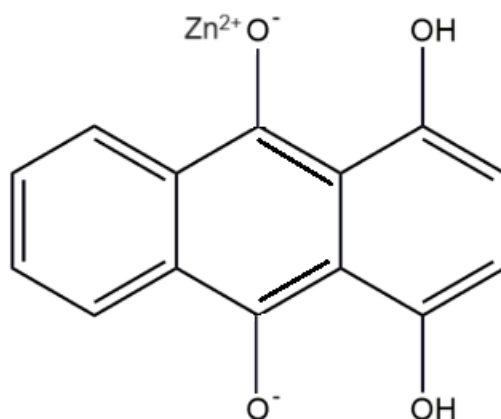
Slika 7: Primer kinona: kvinizarin

Proces shranjevanja naboja v teh spojinah temelji na enolizaciji oziroma tautomeriji ketonov, v primeru iminov pa na redukciji C=N skupine, in na koordinaciji kovinskih kationov. Enolizacija je proces, kjer kisikov atom v karbonylni skupini pritegne elektron iz dvojne vezi in se tako reducira, da nastane enol. Enol je zaradi hidroksidne skupine ob dvojni vezi mnogo manj stabilen od ketona, zato najprej reagira. Vodikov atom iz hidroksidne skupine se nato odcepi od kisikovega in nastane enolatni ion.



Slika 8: Keto-enolska tautomerija

Okrog negativno nabitega kisikovega atoma v enolatnem ionu se nato koordinira kation, ki je lahko H^+ ali Zn^{2+} v različnih razmerjih. (28) Na primeru kvinizarina je proces shranjevanja Zn^{2+} ionov takšen:



Slika 9: Koordinacija cinkovih ionov na kvinizarin

Reakcije koordinacije ionov s kisikovim atomom v karbonylnih skupinah omogočajo visoke kapacitete in visoko reverzibilnost.

Podobna reakcija poteče pri spojinah s skupino z dvojno vezjo med ogljikovim in dušikovim atomom, le da se reducira dušik. Kljub nizkemu redoks potencialu in neznanemu mehanizmu reakcij, so takšni sistemi zaradi visoke teoretične specifične kapacitete v ospredju raziskav. (27)

Na delovanje katode lahko vplivajo tudi ostale funkcionalne skupine, ki so v strukturi materiala. Funkcionalne skupine lahko delimo na elektron donorske ali privlačne skupine. Elektron privlačne skupine, kot so $-CHO$, $-NO_2$ in $-CO_2H$, iz strukture konjugiranih π elektronskih vezi sprejmejo elektron oziroma elektrone in tako zmanjšajo nukleofilnost in posledično reaktivnost sistema. Elektron donorske skupine, kot so $-OH$, $-NH_2$ in $-O^-$, v strukturo

konjugiranih π elektronskih vezi oddajo svoj elektron ali več teh in tako povečajo nukleofilnost sistema. Pri p-tip materialih to izboljša zmogljivosti materiala, saj jim zviša potencial. Vendar pri n-tip materialih dodatek elektronskega donorja načeloma zniža potencial, kar poslabša delovanje materiala. (29) (30) (31) Obenem pa dodatek določene funkcionalne skupine (na primer amino ali alkilne skupine) lahko pomembno izboljša hidrofobnost katodnega materiala. S tem lahko preprečimo odtapljanje katode v topilo, kar je najpogostejši razlog za postopno upadanje kapacitete v organskih katodnih materialih. (32)

Organske katode imajo številne prednosti v primerjavi z anorganskimi, in sicer so lažje dostopne, imajo mnogo nižjo gostoto in posledično maso, kar prispeva k visoki specifični kapaciteti. Ker se med redoks reakcijo njihova struktura ne spremeni, omogočajo visoke hitrosti praznjenja in polnjenja, predvsem so prilagodljive, saj jih lahko sintetiziramo natanko za naš namen. (26) (24)

2 Namen dela in hipoteze

Namen naše raziskave je preučiti vpliv **izbire elektrolita in katodnega materiala** na elektrokemijsko delovanje cink-ionskih akumulatorjev. Vpliv izbire elektrolita bomo raziskovali z vidika vpliva koncentracije elektrolita, izbire soli in izbire topila. Elektrolit, ki bo prikazal najboljše elektrokemijske lastnosti, tj. visoko kulonsko učinkovitost odlaganja in odtapljanja cinka, nizke prenapetosti in stabilno delovanje, bo uporabljen v drugem delu raziskav, kjer bomo z uporabo dveh različnih katodnih materialov preverili vpliv uvedene funkcionalne skupine v strukturo aktivnega materiala na elektrokemijsko delovanje cink-ionskega akumulatorja.

Raziskovalne hipoteze

Hipoteza 1: Koncentracija elektrolita vpliva na stabilnost delovanja akumulatorske celice

Koncentracija elektrolita določa število prostih nosilcev naboja oziroma ionskih zvrsti v raztopini. Če je koncentracija elektrolita nizka, je prostih nosilcev naboja v raztopini malo, ionska prevodnost elektrolita je v tem primeru nizka. Nizka ionska prevodnost elektrolita lahko pomeni slabši transport ionov med pozitivno in negativno elektrodo, zaradi česar je delovanje akumulatorja omejeno. Pri visokih koncentracijah se zaradi velike količine ionov v raztopini in njihovih medsebojnih interakcij, le-ti lahko začnejo združevati v skupke in tvoriti nevtralne zvrsti, ki ne prispevajo k ionski prevodnosti elektrolita, kar se prav tako lahko odrazi v slabšem delovanju akumulatorja.

Hipoteza 2: Elektrolit z dodatkom organskega topila omogoča stabilnejše delovanje akumulatorske celice v primerjavi z vodnim elektrolitom

Težava vodnih elektrolitov v praktičnih aplikacijah je, da se poleg Zn^{2+} ionov v katodni material med praznjenjem akumulatorja vgradijo tudi protoni (H^+). Posledica je raztapljanje aktivnega materiala v elektrolitu in zmanjšanje kapacitete materiala med izmeničnim polnjenjem in praznjenjem akumulatorja. Zmanjšanje aktivnosti vode ob uporabi nevodnih (organskih) dodatkov lahko zniža koncentracijo protonov in tako pozitivno vpliva na stabilnost delovanja akumulatorja.

Hipoteza 3: Uvedba funkcionalne skupine v strukturo aktivnega materiala izboljša delovanje organske katode v primerjavi s katodo brez funkcionalne skupine v strukturi aktivnega materiala

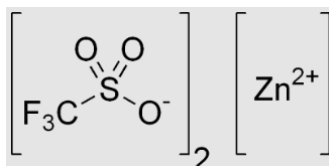
Uvedba funkcionalne skupine v strukturo aktivnega materiala vpliva na električne lastnosti materiala, kaže pa se tudi v spremenjenih elektrokemijskih lastnostih, na primer redoks potencialu in specifični kapaciteti. Izboljšanje lastnosti materiala lahko prispevajo k izboljšanemu delovanju akumulatorske celice.

3 Eksperimentalni del

3.1 Materiali

Kemikalije:

- cinkov sulfat heptahidrat ($\text{ZnSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$) (v nadaljevanju poenostavljeno na ZnSO_4)
- cinkov trifluorometansulfonat ($\text{Zn}(\text{OTf})_2$) (v nadaljevanju cinkov triflat)



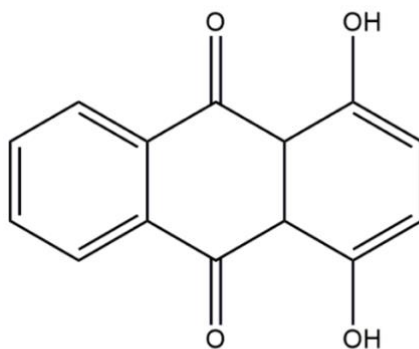
Slika 10: Strukturna formula cinkovega trifluorometansulfonata

- sulfolan ($1\lambda^6$ -tiolan-1,1-dion, $(\text{CH}_2)_4\text{SO}_2$)



Slika 11: Strukturna formula sulfolana

- destilirana voda
- ogljik/saje Printex
- politetrafluoroetilen (PTFE, 60% disperzija)
- propan-2-ol (v nadaljevanju izopropanol)
- etanol
- cinkova folija (debeline 200 μm , 99,9% čistost)
- aktivni material za katode 1 (1,4-dihidroksiantracen-9,10(4aH,9aH)-dion ali kvinizarin) (v nadaljevanju AK1)

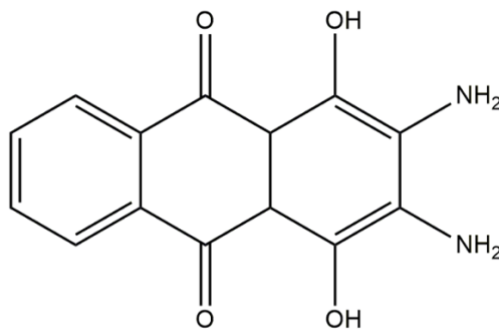


1

Slika 12: Strukturna formula AK1

Nova generacija Zn-organskih akumulatorjev

- aktivni material za katode 2 (2,3-diamino-1,4-dihidroksiantracen-9,10(4aH,9aH)-dion) (v nadaljevanju AK2)



2

Slika 13: Strukturna formula AK2

- titanova folija (debeline 30 μm)
- separator iz steklenih vlaken (Whatman separator GF-A, debeline 0,26 mm)

Pripomočki, orodja in ostala oprema:

- petrijevke
- tehtalne ladjice
- spatule
- pincete
- volumetrične bučke (2 ml, 5 ml)
- čaše
- kapalke
- polnilne in merilne pipete (10–100 μl)
- sesalna bučka
- urno steklo
- magnetki za magnetno mešalo
- parafilm
- ahatna terilnica in pestilo
- plošča za izsekovanje
- kladivo
- okrogel izsekač (premera 12 mm in 13 mm)
- valjček za valjanje katodnega materiala
- škatlice za shranjevanje materialov
- steklena plošča za valjanje katod
- pisala
- peki papir
- matična ključa (22 mm)
- Swagelok celice (ohišja za celice iz nerjavečega jekla)
- rezilo
- viala za elektrolite
- erlenmajerica

Naprave:

- tehtnica (d = 0,01 mg)
- sušilnik (50 °C in 80 °C)
- ultrazvočna kopel
- magnetno mešalo
- potenciostati (naprave za izmenično praznjenje in polnjenje akumulatorjev)

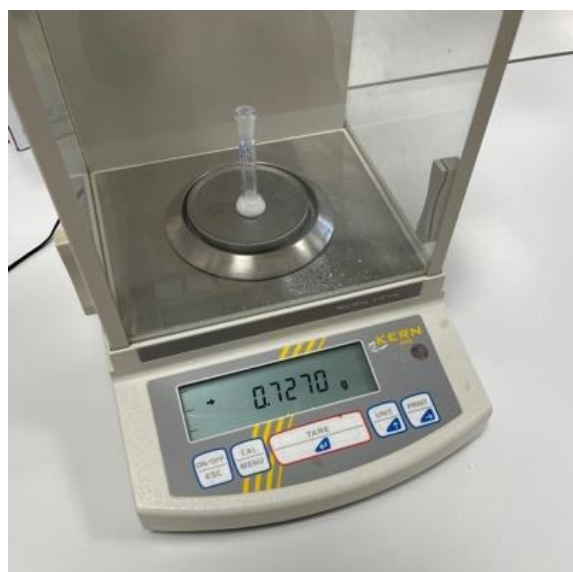
3.2 Priprava materialov

Pred začetkom dela v laboratoriju Kemijskega inštituta smo v šolskem laboratoriju pripravili elektrolite, anode in katodne materiale. Na inštitutu smo prevzeli materiale in pripravili tri različne koncentracije elektrolita s ZnSO_4 in elektrolit s $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ s topilom iz sulfolana in vode. Anode smo izsekali iz cinkove folije, katodni material pa pripravili iz aktivnega materiala, veziva na osnovi PTFE in dodatkov za izboljšanje elektronske prevodnosti (saje).

3.2.1 Priprava elektrolitov

Za pripravo elektrolitov iz ZnSO_4 smo najprej izračunali potrebne mase soli za vse tri koncentracije: 0,10 M, 1,0 M in 3,0 M. Za 0,10 M raztopino smo potrebovali 0,144 g soli, za 1,0 M raztopino 1,438 g in za 3,0 M raztopino pa 4,314 g. Sol smo natehtali v suhe in čiste 5 mililitrske volumetrične bučke, v katere smo nato dodali destilirano vodo do merilne oznake za 5 ml. V bučke smo vstavili magnet in jih čez noč mešali na magnetnem mešalu, da je sol popolnoma raztopila.

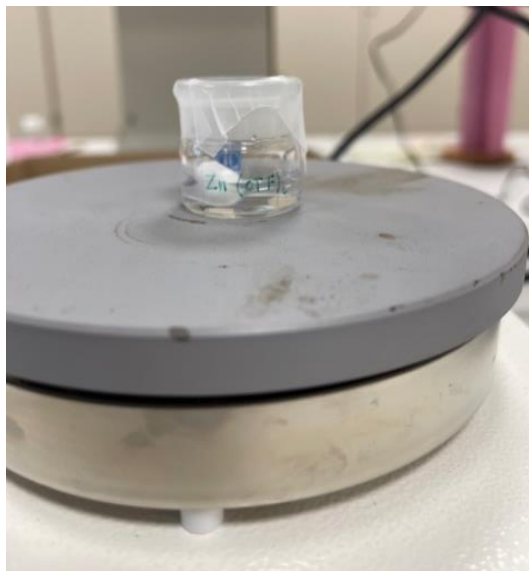
Elektrolit iz 1,0 M $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ s topilom iz sulfolana in vode v masnem razmerju 7 : 3 smo pripravili na podoben način kot prejšnje: izračunali smo potrebno količino soli za 1,0 M raztopino, ki znaša 0,727 g in jo natehtali v 2 ml volumetrično bučko.



Slika 14: Tehtanje $\text{Zn}(\text{OTf})_2$

Glede na želeno masno razmerje topil smo izračunali prostornini posameznih topil, ki znašata 1,505 ml destilirane vode in 2,778 ml sulfolana. Ker je sulfolan pri sobni temperaturi v trdnem agregatnem stanju, smo čašo s topilom potopili v kopel tople vode, da se je stalil. Obe topili smo nato zmešali v čaši.

V volumetrično bučko s soljo smo dodali mešanico topil do merilne oznake 2 ml. V čašo smo vstavili magnet in elektrolit čez noč pustili na magnetnem mešalu, da se je sol popolnoma raztopila.



Slika 15: Magnetno mešalo

Naknadno smo v laboratoriju Kemijskega inštituta pripravili še vodno raztopino $\text{Zn}(\text{OTf})_2$. Ponovno smo natehtali 0,727 g soli v 2 ml volumetrično bučko, le da smo do merilne oznake dodali le destilirano vodo.

3.2.2 Izdelava elektrod

Za pripravo **anod** smo potrebovali 200 μm debelo cinkovo folijo, iz katere smo z 12-milimetrskim okroglim izsekačem izsekali diske. Nato smo jih s kladivom zravnali na ravni površini, jih očistili z alkoholom ter en dan sušili v sušilniku pri 50°C.

Iz 30 μm debele titanove folije smo izsekali tokovne nosilce.



Slika 16: Rezanje cinkovih anod

Katode smo izdelali iz dveh aktivnih materialov, a je postopek za izdelavo obeh tipov katod enak, zato bomo izdelavo opisali enkrat.

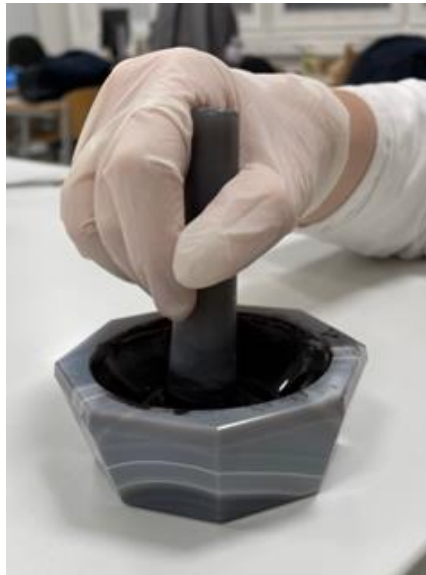
Za pripravo katod smo imeli na voljo 150 mg aktivnih materialov 1 in 2, ki jih je sintetiziral raziskovalec Kemijskega inštituta. Izračunali smo potrebne količine saj in PTFE, da je bilo masno razmerje aktivnega materiala proti sajam in proti PTFE enako 6 : 3 : 1. Potrebovali smo 75 mg saj in 25 mg PTFE, ki pa je v 60-% disperziji, zato smo izračunali, da potrebujemo 41,7 mg ali 27,8 μl disperzije. Ustrezne količine aktivnega materiala in saj smo natehtali v tehtalno ladjico in ju temeljito zmešali v terilnici.



Slika 17: Mešanje sestavin za pripravo katod 1

Nova generacija Zn-organskih akumulatorjev

Nato smo s pipeto odmerili ustrezno količino PTFE ter jo dodali v terilnico. Dodali smo tudi manjšo količino izopropanola, da je v terilnici nastala redka črna zmes.



Slika 18: Mešanje sestavin za pripravo katod 2

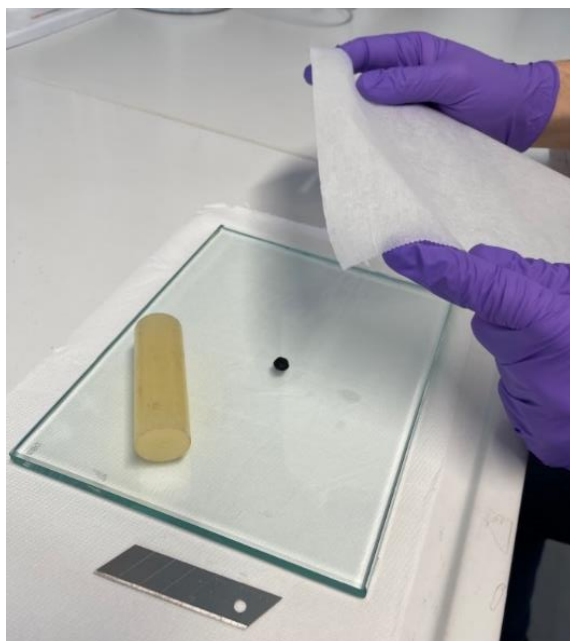
Zmes smo s pestilom gnetli, da je izhlapelo dovolj izopropanola. Ko je zmes po teksturi začela spominjati na žvečilko, se ni več oprijemala terilnice.



Slika 19: Zgoščen aktivni material

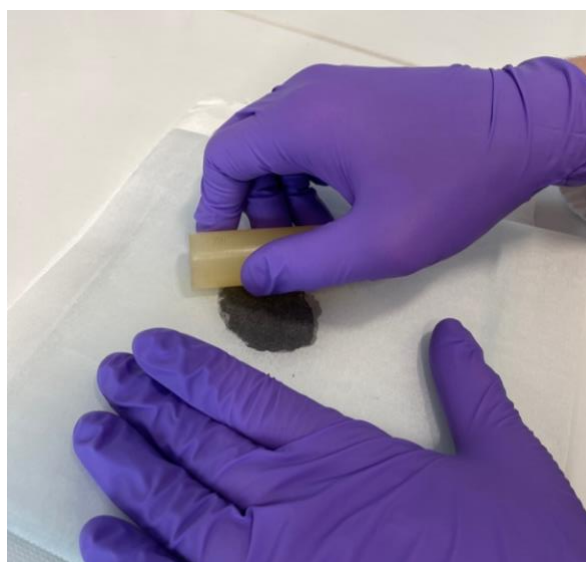
Nova generacija Zn-organskih akumulatorjev

Pripravili smo gladko stekleno ploščo in približno 20 cm x 20 cm velik kos papirja za peko. Nato smo z dvema spatulama oblikovali kroglico katodnega materiala in nanjo kapnili kapljico izopropanola.



Slika 20: Valjanje katodnega materiala 1

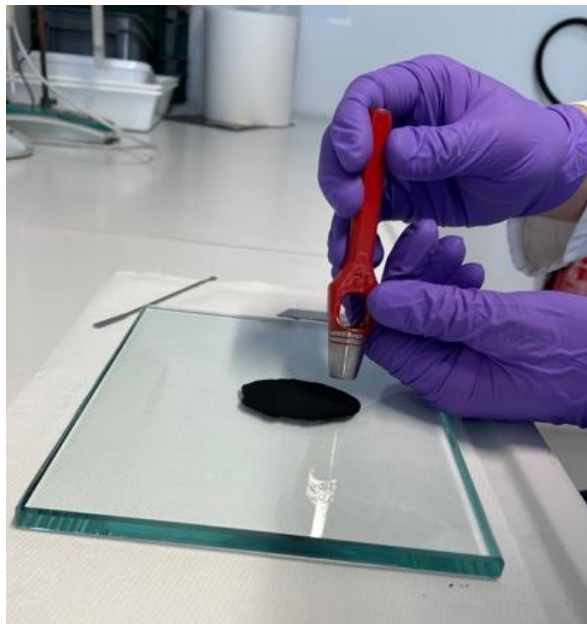
Nadaljnje korake smo opravljali hitro, saj med izhlapevanjem izopropanola katodni material razpoka. Kroglico smo položili na stekleno površino, nanjo položili kos papirja za peko in material z valjčkom na tanko razvaljali (valjčka nismo vrteli, temveč smo material vlekli od sredine navzven, da je debelina ostala enakomerna).



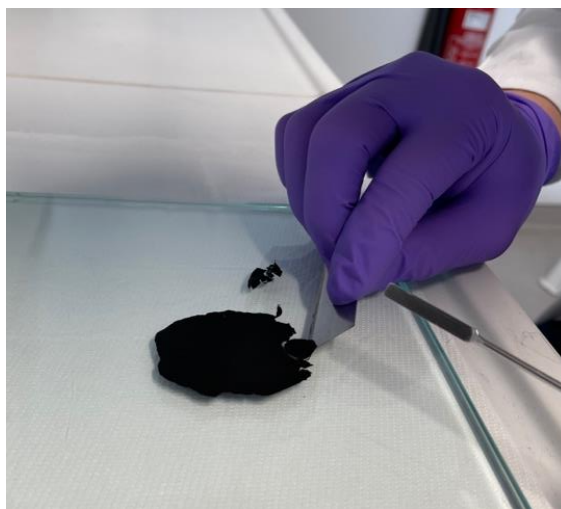
Slika 21: Valjanje katodnega materiala 2

Nova generacija Zn-organskih akumulatorjev

Odstranili smo papir in z 12 mm izsekačem izrezali diske, ki smo jih z rezilom odstranili s stekla in položili v plastično škatlico (diski so izredno lahki, zato smo z njimi ravnali zelo previdno).



Slika 22: Izsekavanje katod 1



Slika 23: Izsekavanje katod 2

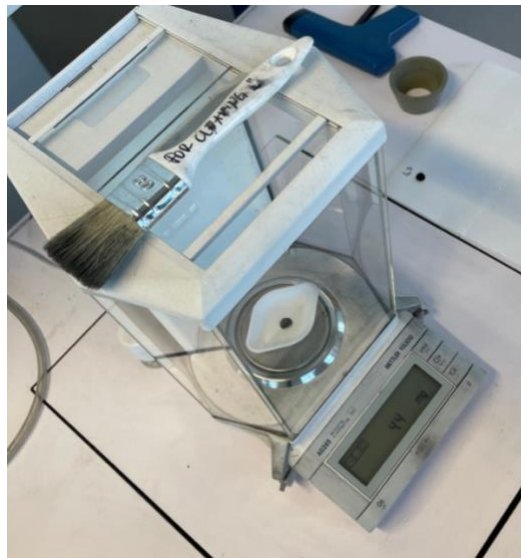
Nova generacija Zn-organskih akumulatorjev



Slika 24: Izsekavanje katod 3

Ker se je preostali material izsušil in popokal, smo ga ponovno omočili z izopropanolom in oblikovali v kroglico, da smo lahko postopek izsekavanja ponovili, dokler nismo pripravili dovolj katod.

Katode smo nato stehali in za eksperimente izbrali tiste, ki so bile po masi najbolj podobne.



Slika 25: Tehtanje katod

Izbrane katode smo za en dan pustili v sušilniku pri 50 °C, da so se temeljito posušile.



Slika 26: Sušenje katod

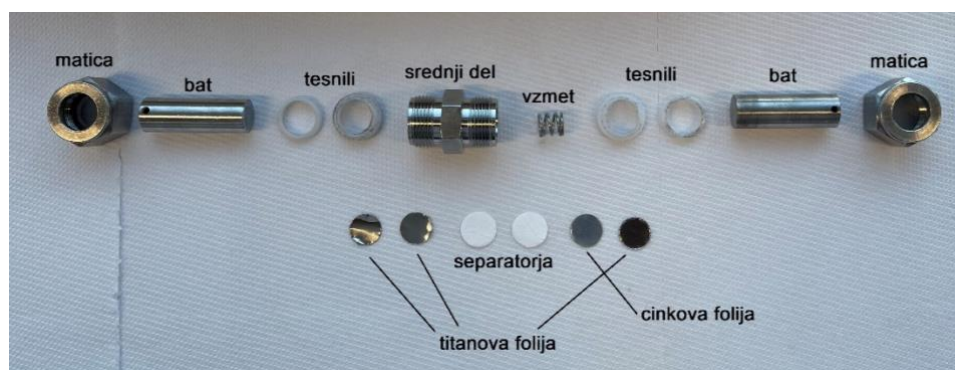
3.3 Izvedba eksperimentov

Po tem, ko smo pripravili vse potrebne materiale, smo z delom nadaljevali v laboratoriju na Kemijskem inštitutu.

Delo je potekalo v treh korakih in sicer smo celice najprej **sestavili**, nato smo jih priključili na potenciostate in začeli **izvajati meritve**, ki so trajale od nekaj ur do nekaj dni. Po končanih meritvah smo celice **odstranili in očistili**. Ta postopek (z različnimi celicami) smo nato ponovili tolikokrat, da smo dobili dovolj podatkov za ovrednotenje hipotez. Vse meritve smo izvedli vsaj dvakrat, da smo se prepričali o njihovi ponovljivosti.

3.3.1 Sestavljanje celic

Za celice smo uporabljali Swagelok ohišja, ki so sestavljena iz srednjega dela, vzmeti, dveh delov, podobnih maticam, dveh batov in dveh parov tesnil.



Slika 27: Sestavni deli Swagelok celice

Nova generacija Zn-organskih akumulatorjev

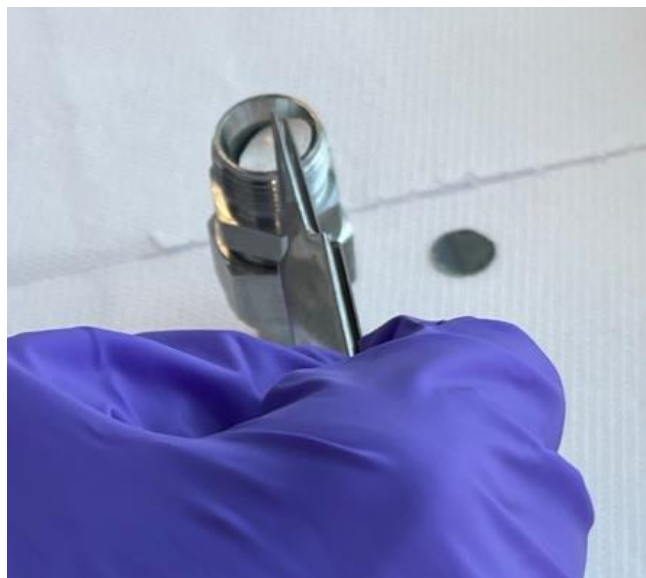
Srednji del ima obliko votlega valja. Na notranjo stran smo namestili plastično zaščitno folijo za zaščito proti koroziji in na en konec vstavili bat. Na ta bat smo najprej položili kos titanove folije. Titanova folija bat ščiti pred korozijo in je dobro prevodna, da ne moti delovanja celice.



Slika 28: Srednji del in titanova folija

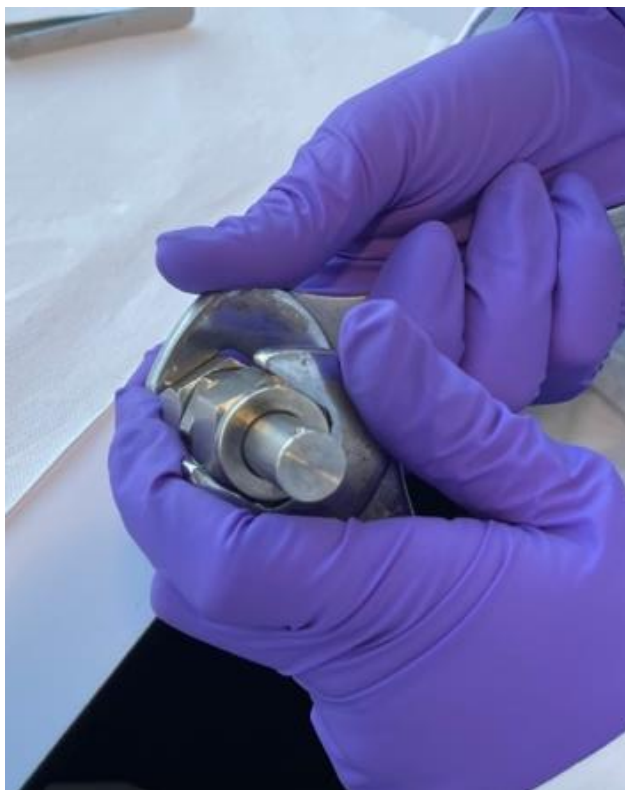
Na titanovo folijo smo položili cinkovo anodo in dva separatorja iz steklenih vlaken, da se elektrodi ne bi med seboj dotikali, ioni pa lahko prosto prehajajo.

S kapalko smo dodali nekaj kapljic elektrolita, da sta se separatorja omočila.



Slika 29: Vstavljanje separatorja

Na separatorja smo položili katodo/delovno elektrodo in nato še en kos titanove folije. Nanjo smo postavili vzmet in z drugim batom celico zaprli. Bata smo močno stisnili in s pomočjo dveh matičnih ključev na obeh straneh zategnili matici. Pritisk zagotovi dober kontakt med komponentami celice.



Slika 30: Privijanje matic s ključi

3.3.2 Elektrokemijske meritve

Sestavljene celice smo priklopili na potenciostat, na katerem smo uporabljali dve metodi merjenja: ciklično voltometrijo (CV) in galvanostatsko ciklanje z omejenim potencialom (GCPL). Ciklična voltometrija je ponavljajoča elektrokemijska meritev, ki poteka tako, da linearno spreminjamo potencial delovne elektrode in kot odziv sistema merimo tok, ki steče pri določenem potencialu. Z meritvijo pridobimo informacije o redoks lastnostih elektroaktivnih snovi ter vpogled v kinetiko procesov prenosa elektronov. GCPL meritev izvajamo pri stalnem toku in kot odziv merimo potencial kot funkcijo časa.

Meritve CV smo izvajali v napetostnem oknu od $-0,20$ V (ali izjemoma $-0,40$ V) do $1,20$ V s hitrostjo 25 mV/s. Pri teh meritvah v celicah nismo uporabili katod iz aktivnega materiala ampak delovne elektrode iz titanove folije, saj je to standard za testiranje elektrolitov pri CV meritvah.

Pri celicah s katodnima materialoma AK1 in AK2 smo opravljali meritve GCPL. Tok pri praznjenju in polnjenju smo nastavili glede na maso katod, in sicer na 324 μ A in 348 μ A, saj ta dva tokova ustrezata standardu 100 mA/g. Meritve smo izvajali v napetostnem oknu od $0,25$ V do $1,6$ V.

Tabela 2: Sestavljene celice

Sestava elektrolita			Delovna elektroda/katoda
Sol	Topilo	Koncentracija	
ZnSO ₄	H ₂ O	1,0 M	titanova folija
ZnSO ₄	H ₂ O	0,10 M	titanova folija
ZnSO ₄	H ₂ O	3,0 M	titanova folija
Zn(OTf) ₂	H ₂ O + sulfolan	1,0 M	titanova folija
Zn(OTf) ₂	H ₂ O	1,0 M	titanova folija
ZnSO ₄	H ₂ O	1,0 M	katoda iz AK1 (3,24 mg)
ZnSO ₄	H ₂ O	1,0 M	katoda iz AK2 (3,48 mg)

3.3.3 Razstavljanje celic in čiščenje

Po končanih meritvah smo celice razstavili. Cinkovo anodo, separatorja in katodo/delovno katodo smo zavrgli, dva kosa titanove folije, vsakega na enem koncu, in preostale dele ohišja smo oprali z destilirano vodo in etanolom. Nato smo jih, namočene v čaši destilirane vode, položili v ultrazvočno kopalnico.



Slika 31: Razstavljanje celice

Nova generacija Zn-organskih akumulatorjev

Vodo v čaši smo medtem enkrat zamenjali. Potem smo jih posušili v sušilniku in pred ponovno uporabo počakali, da so se ohladili.



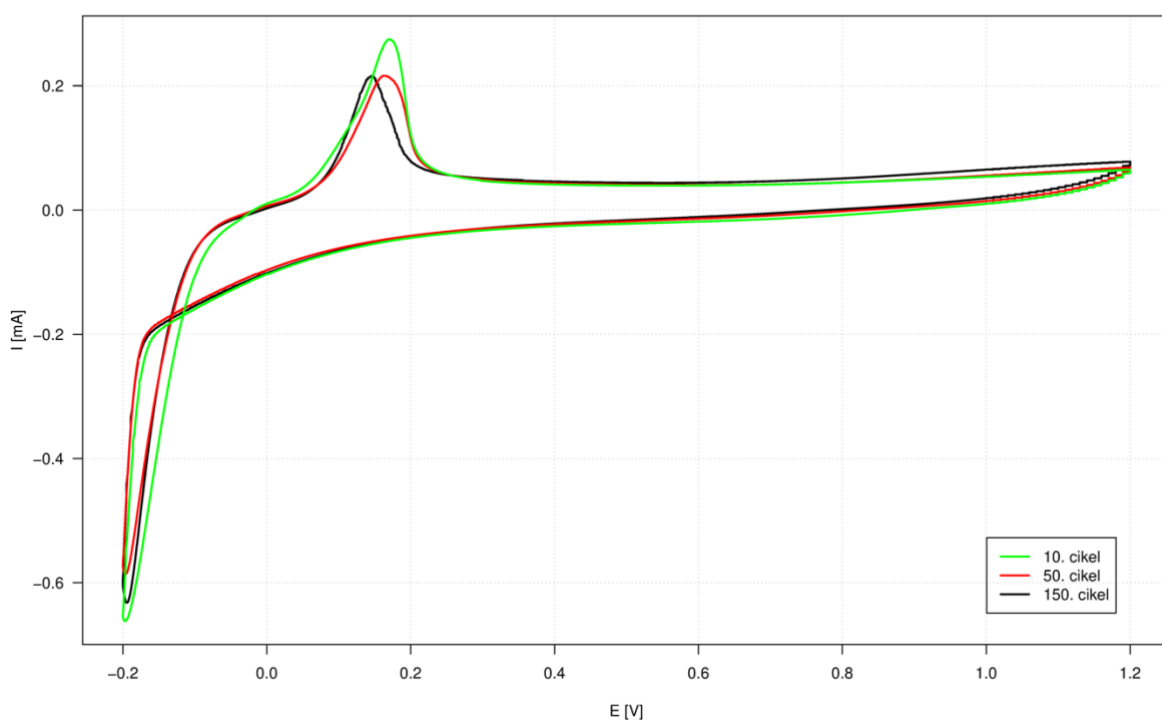
Slika 32: Čiščenje delov celic v ultrazvočni kopeli

4 Rezultati in razprava

4.1 Vpliv koncentracije elektrolita

Najprej bomo predstavili ciklično voltometrijo celic z vodnim elektrolitom iz 0,10 M, 1,0 M in 3,0 M raztopine ZnSO_4 . Za večjo preglednost grafov CV bomo prikazali le izbrane cikle, saj so tako spremembe najbolj vidne.

Na spodnjem grafu je prikazana ciklična voltometrija celice z elektrolitom iz 0,10 M vodne raztopine ZnSO_4 .

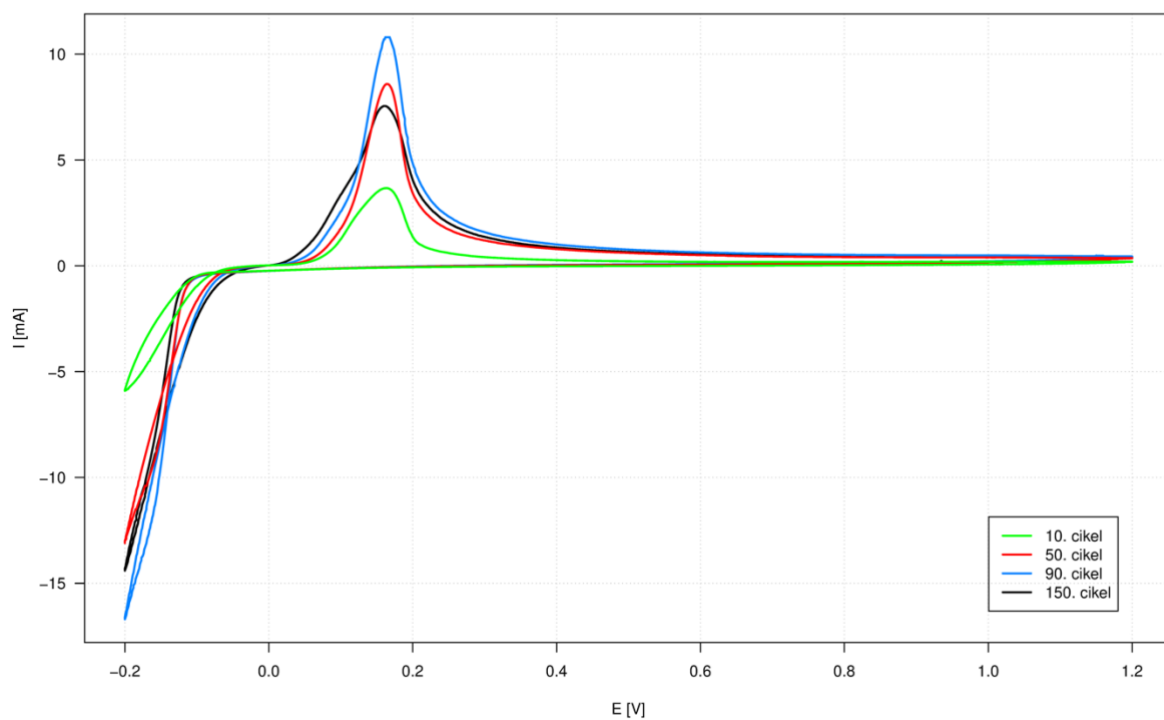


Graf 1: CV 0,10 M ZnSO_4 v H_2O

Celica je zelo nizko aktivna, saj tok pri praznjenju ni dosegel niti 0,5 mA. Sklepamo, da je do tega prišlo zaradi pomanjkanja nosilcev naboja oz. Zn^{2+} ionov v celici, kot posledica nizke koncentracije elektrolita in slabe ionske prevodnosti. Največji tok celice doseže pri 10. ciklu, kar pomeni, da je aktivacija razmeroma kratka. Sklepamo, da se pri višjih pozitivnih potencialih v celici odvijajo stranske reakcije, saj razmeroma velik tok teče vse do konca cikla.

Nova generacija Zn-organskih akumulatorjev

Na spodnjem grafu je prikazana CV celice z elektrolitom iz 1,0 M vodne raztopine ZnSO_4 .

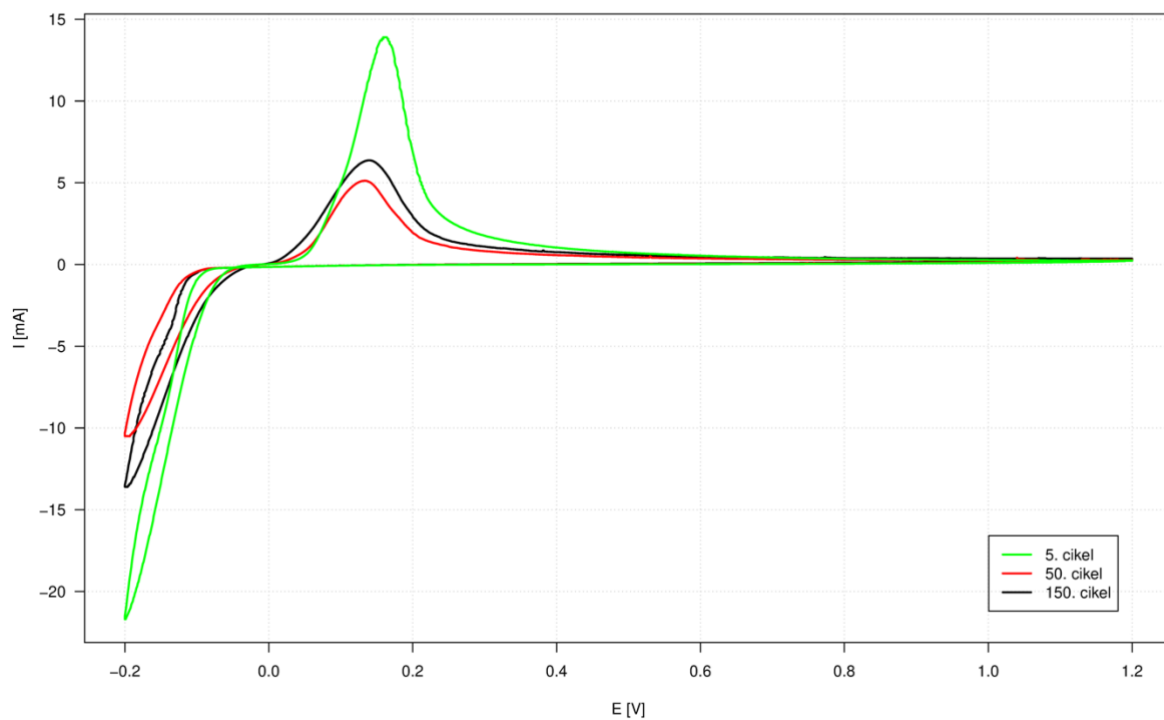


Graf 2: CV 1,0 M ZnSO_4 v H_2O

Iz grafa je razvidno, da ima celica zelo dolgo aktivacijsko obdobje, saj najvišji tok doseže šele pri 90. ciklu. Do 150. cikla tok že opazno upade. Pri višjih pozitivnih potencialih je celica stabilna, saj se krivulja enakomerno uravna in ni opaziti dodatnih vrhov, ki bi kazali na neželene stranske reakcije. Kljub temu je v celici v manjši meri vse do maksimalne napetosti 1,2 V teklen majhen tok, kar nakazuje na neželene procese oksidacije.

Nova generacija Zn-organskih akumulatorjev

Na spodnjem grafu je prikazana CV celice z elektrolitom iz 3,0 M vodne raztopine ZnSO_4 .

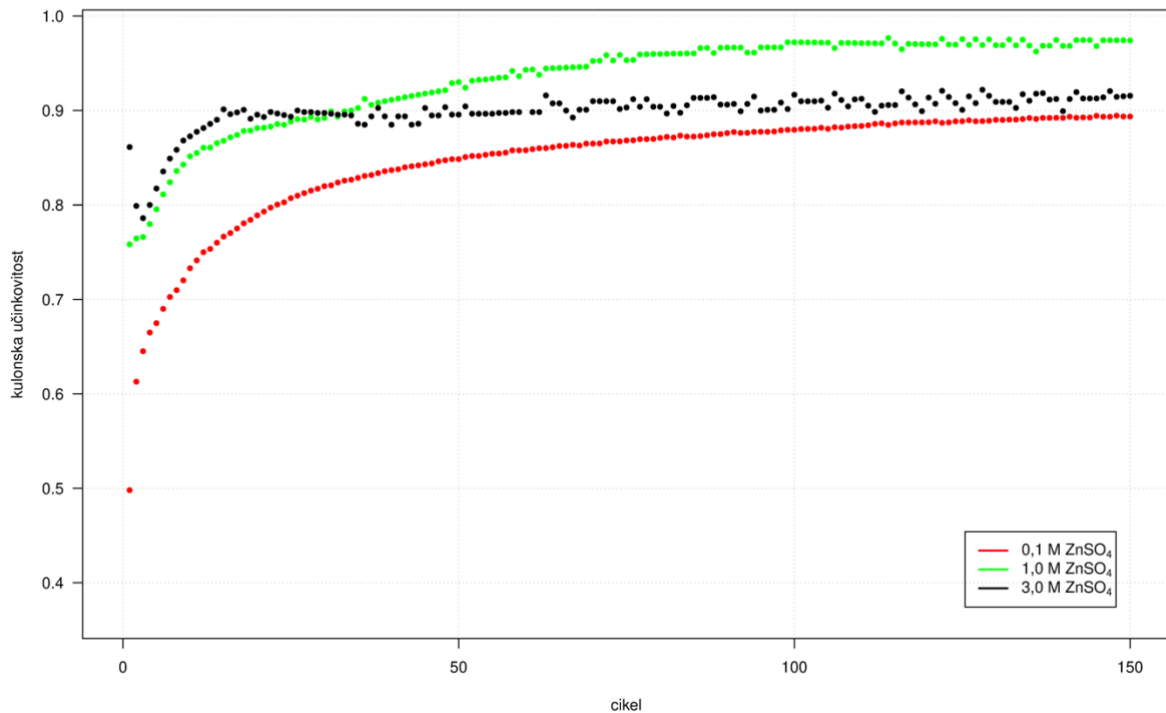


Graf 3: CV 3,0 M ZnSO_4 v H_2O

Celica je imela opazno hitrejše aktivacijsko obdobje, saj je bil že do petega cikla dosežen največji tok, ki je v nadaljevanju do 50. cikla že opazno upadel. Do 150. cikla se je tok minimalno večal do vrednosti približno 6,5 mA, pri kateri se je do konca meritve ustalil. Krivulja je primerljiva s prvo meritvijo, le da je ta pri visokih potencialih še bolj uravnana (še manjši tok).

Nova generacija Zn-organskih akumulatorjev

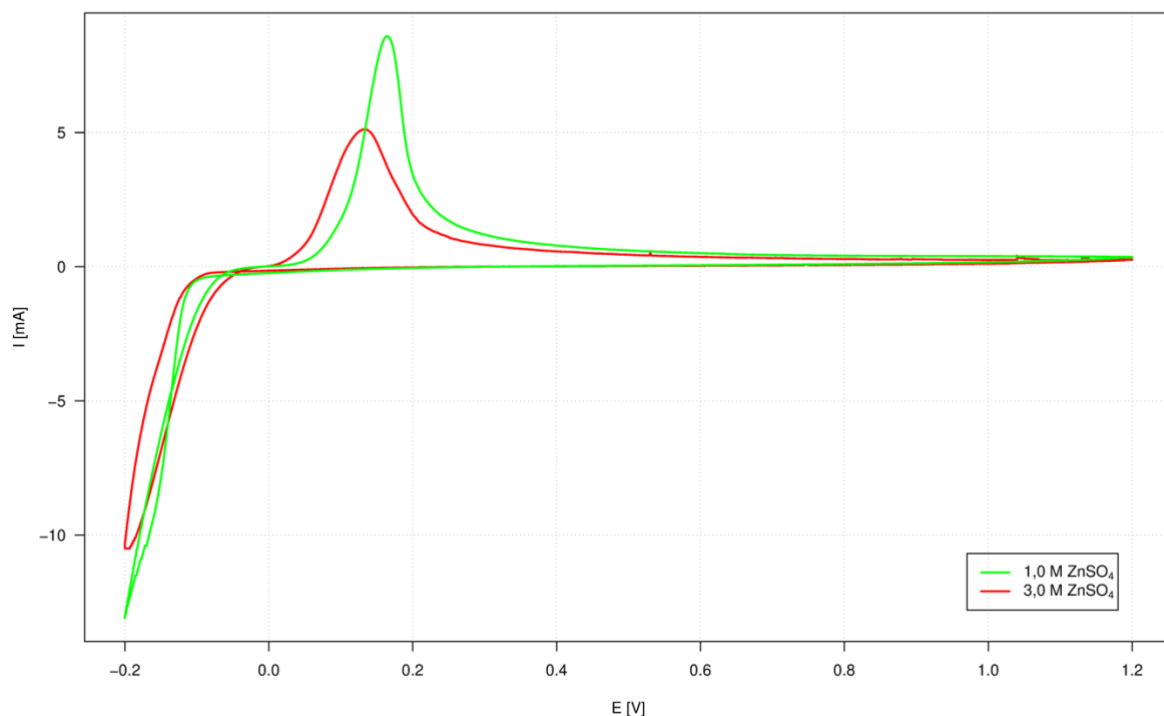
Na spodnjem grafu je prikazana primerjava kulonskih učinkovitosti zgornjih treh celic.



Graf 4: Kulonske učinkovitosti elektrolitov iz ZnSO₄ v H₂O

Najnižjo učinkovitost, malo manj kot 90 %, doseže celica z 0,10 M koncentracijo elektrolita, hkrati pa je delovala najbolj stabilno, saj učinkovitost skorajda ne niha in se spreminja zelo enakomerno. Celica s 3,0 M koncentracijo elektrolita doseže drugo najvišjo učinkovitost. Ta je s približno 92 % skoraj enaka prvi celici, vendar precej bolj nestabilna, saj se med zaporednima cikloma spremeni tudi za več kot 3 %. Najvišjo učinkovitost, okrog 97%, je dosegla celica z 1,0 M koncentracijo elektrolita. Tudi stabilnost celice je bila boljše kot v celici z 3,0 M elektrolitom, saj se v zaporednih ciklih ni spremenila za več kot 1 %.

Na spodnjem grafu sta prikazana 50. cikla celic z elektrolitom iz 1,0 M in 3,0 M vodne raztopine ZnSO_4 .



Graf 5: Primerjava 50. cikla 1,0 in 3,0 M elektrolitov iz ZnSO_4 v H_2O

Primerjamo le višje koncentracije elektrolitov iz ZnSO_4 , ker je bila celica z najnižjo koncentracijo za primerjavo premalo aktivna.

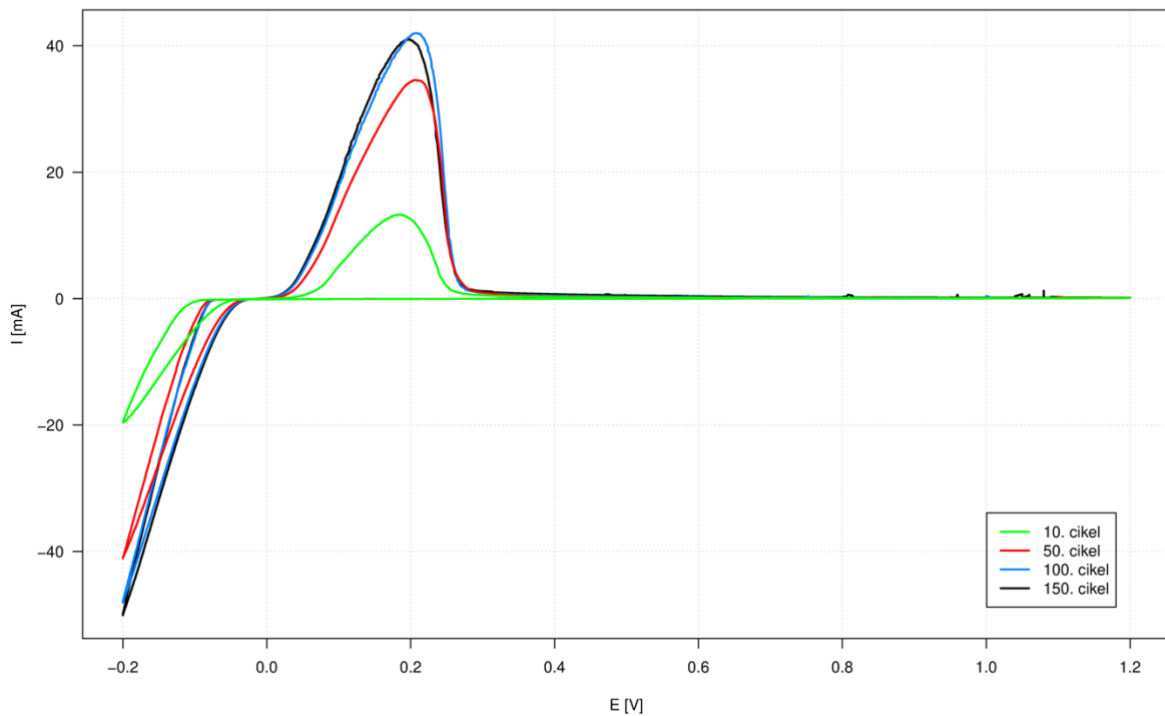
Iz grafa je razvidno, da ima celica s 3,0 M koncentracijo elektrolita nekoliko prenapetost od celice z 1,0 M koncentracijo elektrolita, a je razlika relativno majhna.

Upoštevajoč opisane rezultate smo prišli do zaključka, da ima celica z 1,0 M koncentracijo elektrolita višjo kulonsko učinkovitost in je boljše ohranjala visoke tokove kot celica s 3,0 M koncentracijo elektrolita, a je bilo v slednji pri višjih napetostih prisotnih manj stranskih reakcij, hkrati pa je imela malo manjše prenapetosti. Razlaga za takšno odvisnost je najverjetneje povezana z vsebnostjo prostih molekul vode v elektrolitu, kjer se pri visoki koncentraciji večina molekul vode porabi za solvatacijo raztopljenih soli.

4.2 Vpliv izbire elektrolita

Med raziskavo se je pojavilo novo raziskovalno vprašanje: Kako izbira elektrolita vpliva na delovanje celice? Na izbiro smo imeli namreč dva vodna elektrolita, vodno raztopino ZnSO_4 in vodno raztopino $\text{Zn}(\text{OTf})_2$. Nekateri poskusi smo izvedli z obema elektrolitoma, zato smo lahko primerjali rezultate. Primerjali smo delovanje in zmogljivost celic z elektrolitom iz 1,0 M vodne raztopine ZnSO_4 (Graf 2) in 1,0 M vodne raztopine $\text{Zn}(\text{OTf})_2$.

Na spodnjem grafu je prikazana CV celice z elektrolitom iz 1,0 M vodne raztopine $\text{Zn}(\text{OTf})_2$.



Graf 6: CV 1,0 M $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ v H_2O

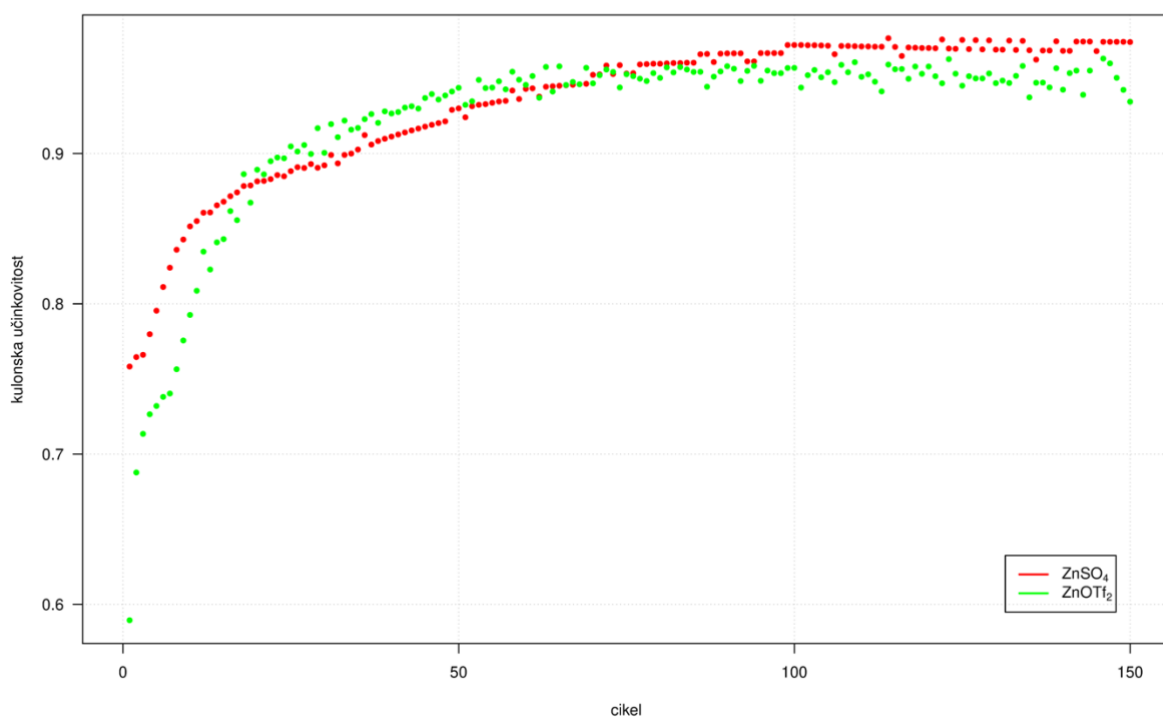
Iz grafa je razvidno, da je aktivacijsko obdobje celice zelo dolgo, celica največji tok doseže šele pri 100. ciklu, a zelo dobro tudi ohranja visok tok (nad 40 mA), sprememba med 100. in 150. ciklom je zelo majhna. Padec krivulje je zelo strm, kar kaže na dobro kinetiko reakcij. Majhni oziroma zanemarljivi tokovi pri višjih potencialih nakazujejo na stabilnost elektrokemijske celice. Po 150. ciklu se med napetostmi 0,8 do 1,2 V že pojavljajo motnje, kar je verjetno posledica velikega toka v majhni celici in velikega števila ciklov, to pa poveča možnost nastanka lokalnih kratkih stikov.

V celici z elektrolitom iz $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ se proces odlaganja začne pri nižjem potencialu kot pri celici s ZnSO_4 , kar pomeni, da ima ta celica višjo prenapetost. Oksidacija oziroma proces odtapljanja se do 0,6 V v celoti zaključi, medtem ko v celici z elektrolitom iz ZnSO_4 opazimo znaten tok tudi pri višjih potencialih, kar kaže na neželene stranske reakcije.

Iz primerjave grafov (graf 2 in graf 6) je razvidno, da celica z elektrolitom iz $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ pod enakimi pogoji lahko doseže tok 40 mA, kar je mnogo več kot celica z elektrolitom iz ZnSO_4 , ki lahko doseže tok 10 mA. Obe celici imata dolgo obdobje aktivacije, ki je pri $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ za okrog 10 ciklov daljše. Padec toka zaradi velikega števila ciklov je pri $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ mnogo manjši kot pri ZnSO_4 , do 150. cikla se tok v primerjavi s 100. ciklom le malenkost zmanjša.

Nova generacija Zn-organskih akumulatorjev

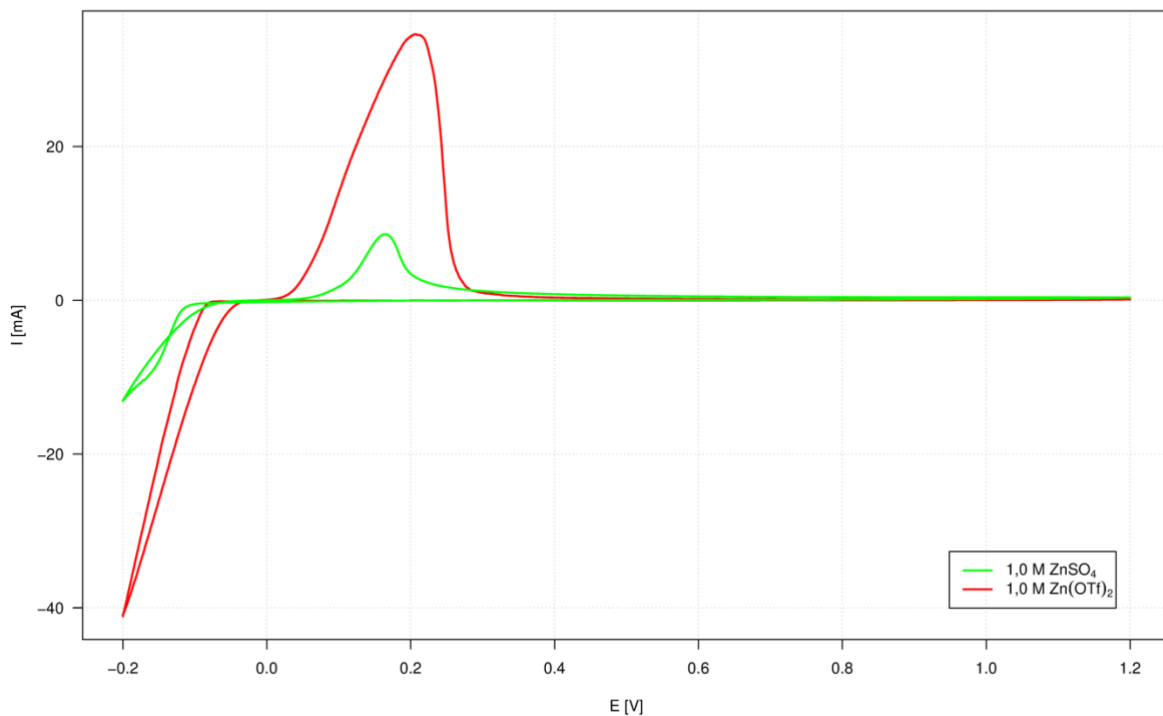
Na spodnjem grafu je prikazana primerjava kulonskih učinkovitosti celic z elektrolitom iz 1,0 M vodne raztopine ZnSO_4 in 1,0 M vodne raztopine $\text{Zn}(\text{OTf})_2$.



Graf 7: Primerjava kulonskih učinkovitosti elektrolitov iz ZnSO_4 in $\text{Zn}(\text{OTf})_2$

Elektrolit iz ZnSO_4 omogoča višje in nekoliko bolj stabilne kulonske učinkovitosti od elektrolita iz $\text{Zn}(\text{OTf})_2$. Oba elektrolita imata dolgo obdobje aktivacije, okrog 100 ciklov.

Na spodnjem grafu je primerjava 100. cikla celic z elektrolitom iz 1,0 M vodne raztopine ZnSO_4 in 1,0 M vodne raztopine $\text{Zn}(\text{OTf})_2$.



Graf 8: Primerjava 100. cikla elektrolitov iz ZnSO_4 in $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ v H_2O

Iz grafa je razvidno, da ima celica z elektrolitom iz vodne raztopine $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ precej nižje prenapetosti.

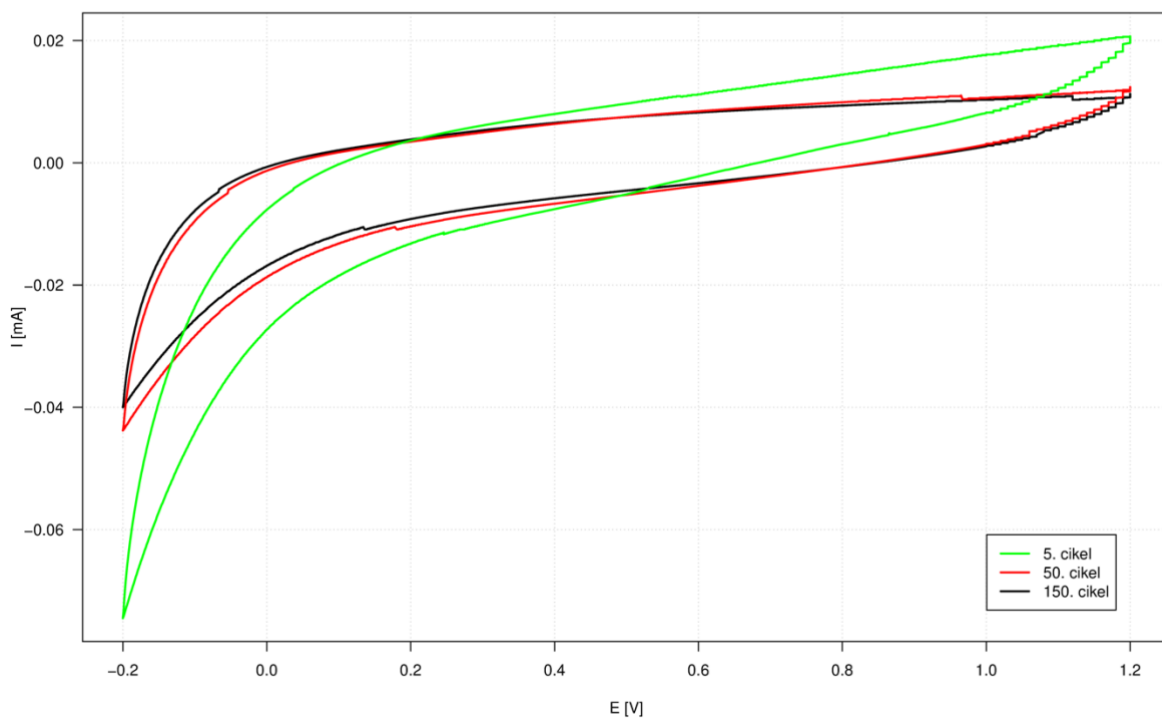
Upoštevajoč opisane rezultate smo prišli do zaključka, da vodna raztopina $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ kot elektrolit omogoča višje tokove, nižje prenapetosti in manj stranskih reakcij, a vodna raztopina ZnSO_4 omogoča nekoliko višje in stabilnejše kulonske učinkovitosti. Kulonska učinkovitost je definirana kot učinkovitost prenosa naboja med procesom polnjenja in praznjenja, nanjo pa lahko vpliva tudi preusmeritev dela naboja za potek stranskih reakcij.

4.3 Vpliv organskega topila na stabilnost elektrolita

Nato smo primerjali delovanje in zmogljivost celice z elektrolitom iz vodne raztopine $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ ter celice z elektrolitom iz $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ v mešanici organskega topila sulfolana in vode v masnem razmerju 7 : 3. Graf celice z elektrolitom brez dodatka organskega topila je predstavljen v prejšnjem poglavju (Graf 6).

Nova generacija Zn-organskih akumulatorjev

Na spodnjem grafu je prikazana CV celice z elektrolitom iz $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ v mešanici organskega topila sulfolana in vode v masnem razmerju 7 : 3.



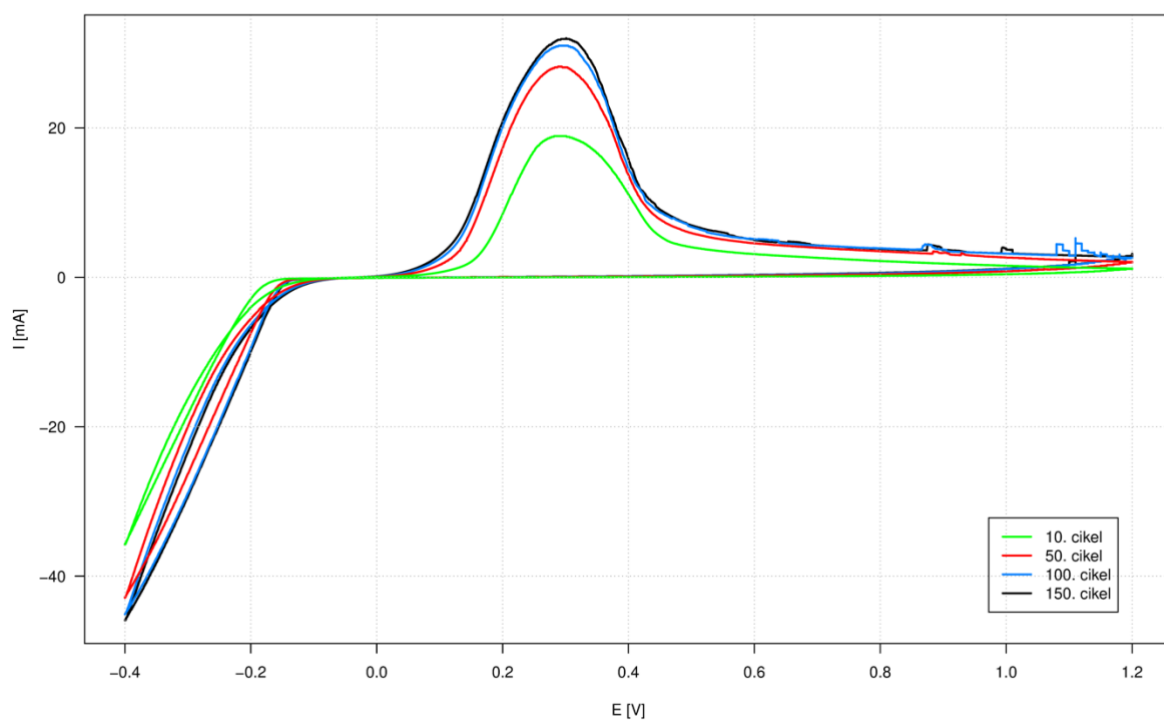
Graf 9: CV 1,0 M $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ z dodatkom organskega topila

Dodatek organskega topila verjetno zelo poveča prenapetost celice, saj se do $-0,20$ V v celici redoks reakcije šele začnejo (zelo niski tokovi), zato celica kaže precej slabše rezultate od tistih z vodnim elektrolitom.

Sklepali smo, da bi zmanjšanje minimalnega potenciala (razširitev potencialnega okna meritve) lahko pognalo celico in sprožilo redoks reakcije, zato smo v naslednji meritvi znižali minimalni potencial merjenja CV za $0,20$ V, torej z $-0,20$ V na $-0,40$ V.

Nova generacija Zn-organskih akumulatorjev

Na spodnjem grafu je prikazana CV celice z elektrolitom iz $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ v mešanici organskega topila sulfolana in vode v masnem razmerju 7 : 3 v razširjenem potencialnem oknu.

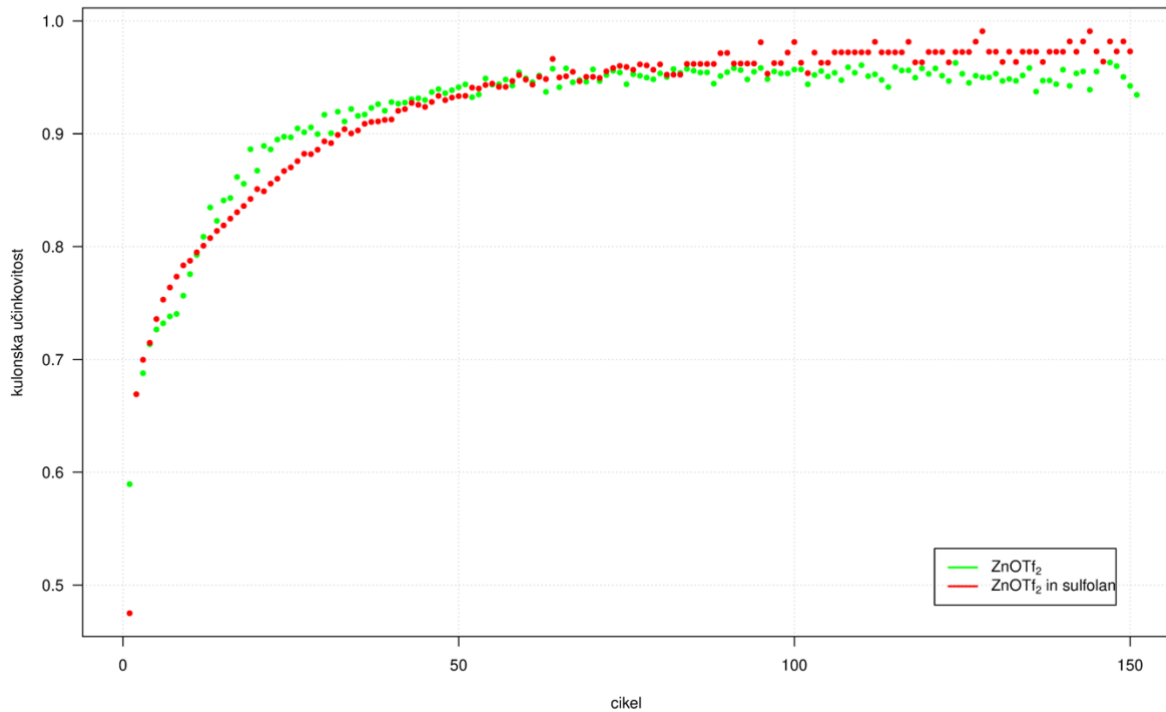


Graf 10: CV 1,0 M $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ z dodatkom organskega topila

Kljub zelo zmanjšani negativni napetosti je oksidacijski tok celice še vedno precej manjši kot pri celici brez organskega topila. Aktivacijsko obdobje celice je še daljše kot pri celici z vodnim elektrolitom, saj celica doseže stabilno delovanje šele po 150. ciklu. Celica ima tudi slabšo kinetiko oksidacije. Pri višjih napetostih se v celici odvijajo neželene reakcije, saj srednje velik tok teče vse do konca cikla.

Nova generacija Zn-organskih akumulatorjev

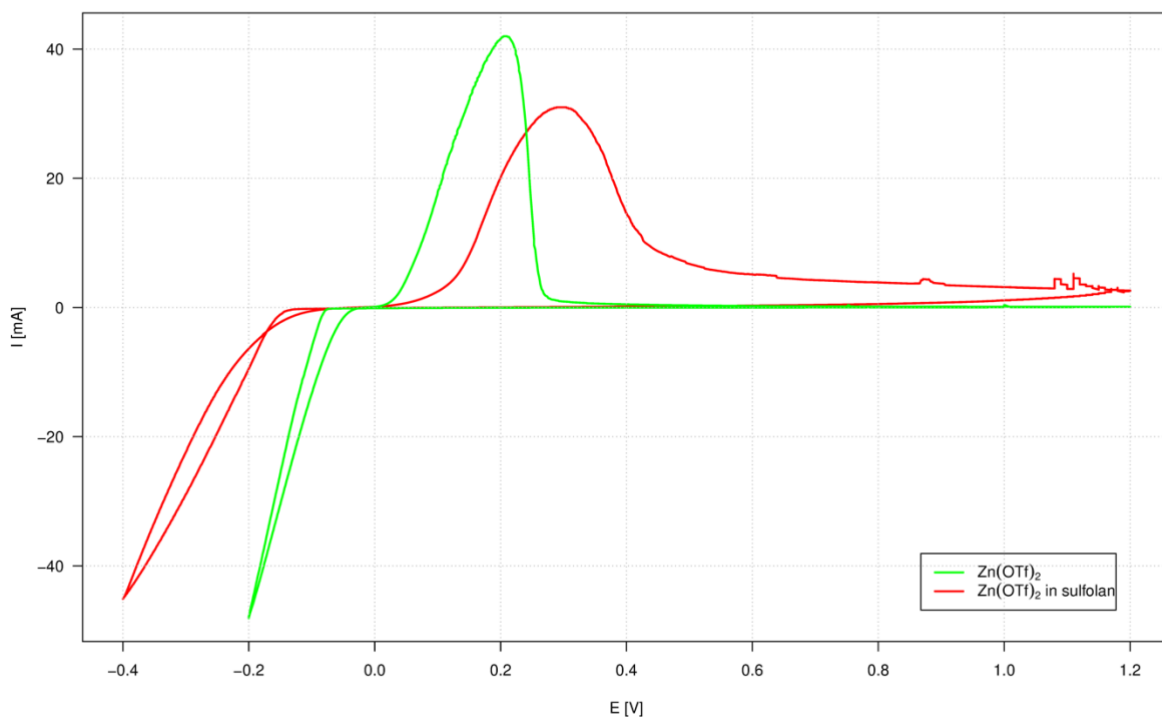
Na spodnjem grafu je prikazana primerjava kulonskih učinkovitosti celice z elektrolitom iz vodne raztopine $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ ter celice z elektrolitom iz $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ v mešanici organskega topila sulfolana in vode v masnem razmerju 7 : 3 z nižanim minimalnim potencialom.



Graf 11: Kulonske učinkovitosti celic z elektrolitom iz $\text{Zn}(\text{OTf})_2$

Iz grafa je razvidno, da ima celica z dodatkom organskega topila bolj stabilne kulonske učinkovitosti. Celica brez dodatka organskega topila ima prvih 75 ciklov višjo oziroma primerljivo kulonsko učinkovitost od celice z dodatkom organskega topila. Vendar ima celica z dodatkom organskega topila zadnjih 75 ciklov višjo kulonsko učinkovitost.

Na spodnjem grafu sta predstavljena 100. cikla celice z elektrolitom iz 1,0 M vodne raztopine $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ in celice z elektrolitom iz $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ v mešanici organskega topila sulfolana in vode v masnem razmerju 7 : 3 z nižanim minimalnim potencialom.



Graf 12: Primerjava 100. cikla elektrolita iz $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ z in brez dodatkom organskega topila

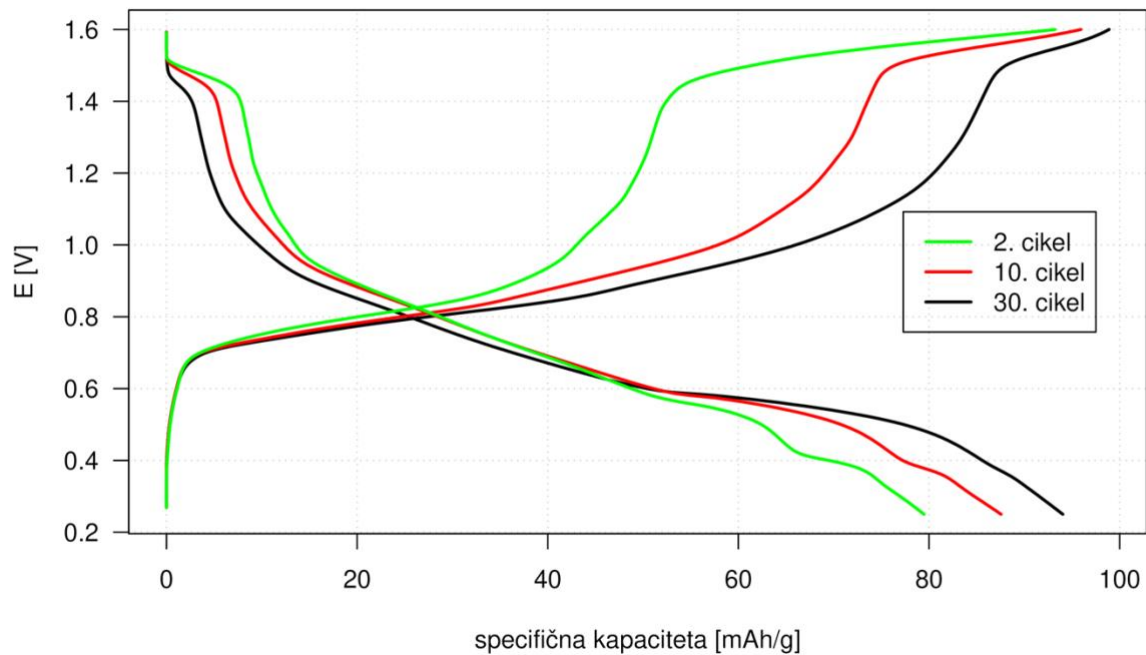
Iz grafa je razvidno, da ima celica z dodatkom organskega topila sulfolana veliko večje prenapetosti kot celica brez tega dodatka.

Kljub temu, da ima celica z dodatkom organskega topila nekoliko višje in bolj stabilne kulonske učinkovitosti, smo zaradi nestabilnega delovanja pri višjih napetostih, večje prenapetosti, bolj pogostih neželenih stranskih reakcij in manjšega toka sklepali, da dodatek organskega topila poslabša stabilnost in zmogljivost celice.

4.4 Vpliv uvedbe funkcionalne skupine v katodni material

Nazadnje smo izvedli dve GCPL meritvi, eno s celico s katodo iz AK1 ter drugo s celico s katodo iz AK2. Elektrolit v obeh celicah je predstavljala vodna raztopina 1,0 M ZnSO_4 , saj je ta elektrolit v prejšnjih meritvah kazal dobro stabilnost in visoko kulonsko učinkovitost.

Na spodnjem grafu je prikazana GCPL meritev celice s katodo iz AK1.

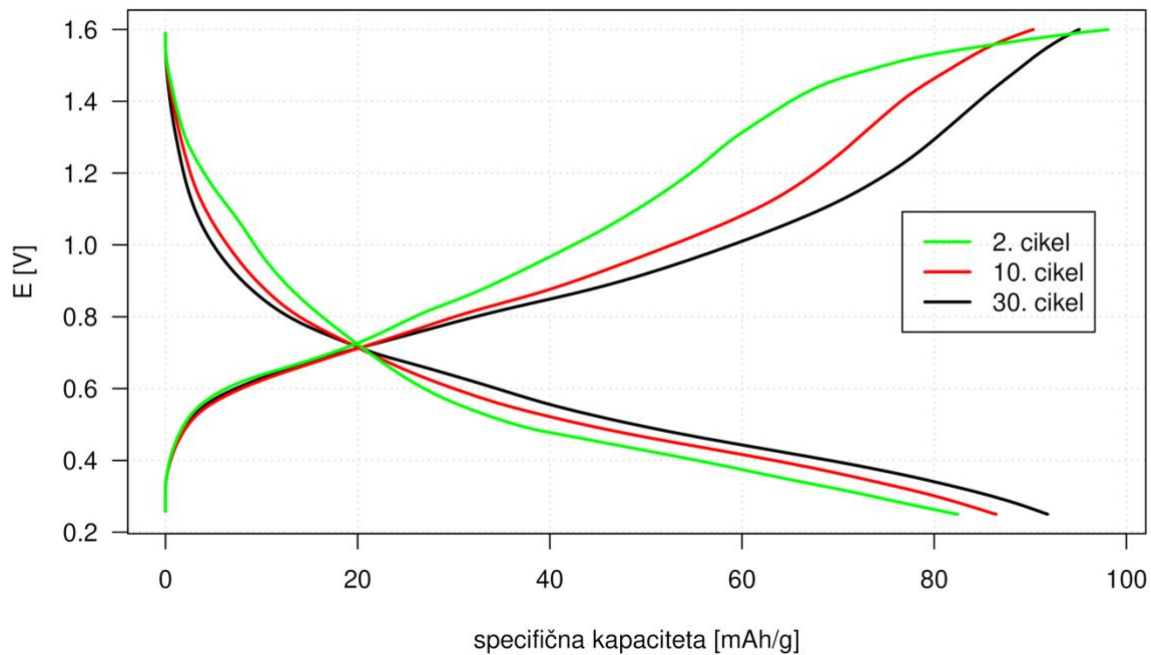


Graf 13: GCPL AK1, 1,0 M $ZnSO_4$ v H_2O

Iz grafa je razvidno, da celica s katodo iz AK1 do 30. cikla doseže specifično kapaciteto približno 94,0 mAh/g. Teoretična specifična kapaciteta te celice je približno 223 mAh/g, celica torej doseže okrog 42,2 % teoretične kapacitete. Odstopanja med teoretično in praktično specifično kapaciteto so prisotne zaradi ovirane dostopnosti aktivnih mest v katodnem materialu. Ker je difuzija delcev v trdnem stanju zelo počasna, cinkovi ioni do nekaterih reaktivnih mest v katodi sploh ne pridejo.

Krivuljo polnjenja (naraščujočo krivuljo) lahko razdelimo na tri okvirne dele, kar je verjetno posledica vsaj dveh različnih reakcij. Krivulja praznjenja (padajoča krivulja) je precej bolj razčlenjena, krivulja večkrat spremeni naklon, kar kaže na prisotnost več neznanih stranskih reakcij. Enako kot pri polnjenju, se tudi tu pri 30. ciklu krivulja ponekod izravna, a so še vedno prisotni vsaj trije reakcijski procesi, saj se naklon grafa spremeni vsaj dvakrat.

Na spodnjem grafu je prikazana GCPL meritev celice s katodo iz AK2.



Graf 14: GCPL AK2, 1,0 M ZnSO₄ v H₂O

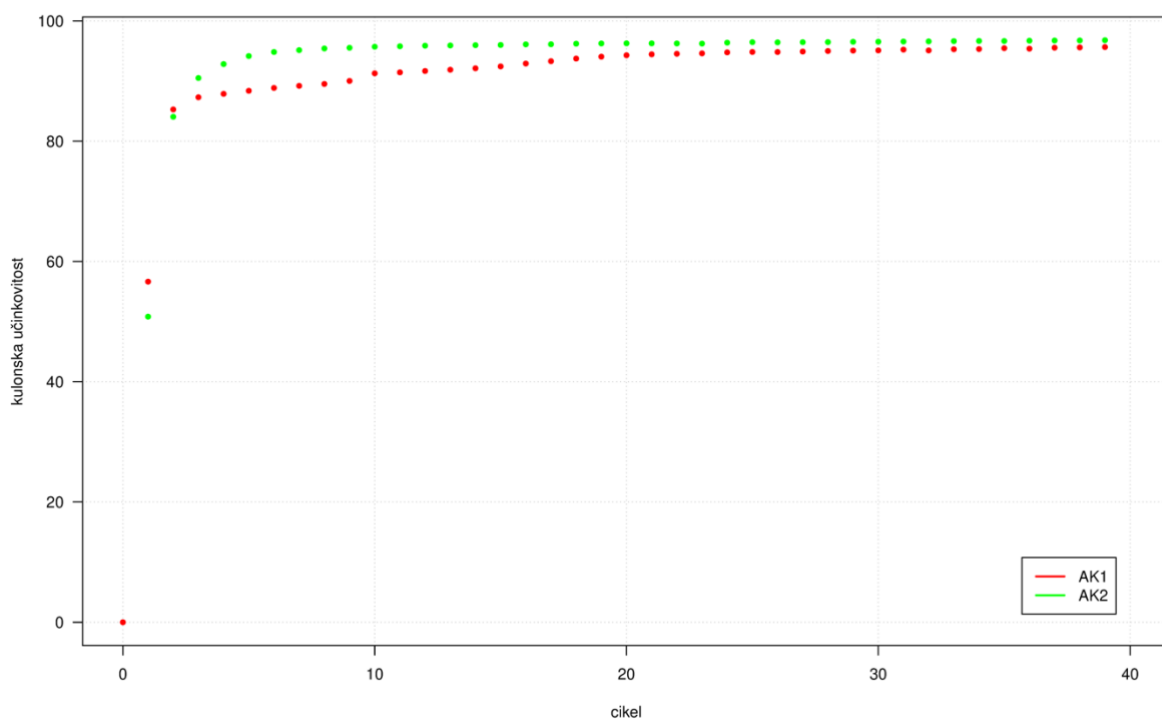
Celica s katodo iz AK2 do 30. cikla doseže specifično kapaciteto okrog 91,8 mAh/g, kar je manj kot pri celici s katodo iz AK1. Teoretična kapaciteta celice s katodo iz AK2 je 198 mAh/g, celica v praksi doseže 46,7 % teoretične.

Na teoretično kapaciteto katodnega materiala vpliva molska masa aktivne spojine: kapaciteta je obratno sorazmerna molski masi aktivnega materiala (poglavje 1.1.4.). Posledično je teoretična kapaciteta katodnega materiala AK2 (ki ima v strukturo dodani dve funkcionalni skupini in ima zato večjo molsko maso v primerjavi z katodnim materialom AK1), manjša od teoretične kapacitete katodnega materiala AK1.

Kot pri prejšnji celici je sprva krivuljo polnjenja (naraščujočo krivuljo) v prvih ciklih mogoče razdeliti na tri okvirne dele, le da se s časom krivulja pri tej celici še bolj izravna. Največja razlika med celicama pa se kaže pri krivulji praznjenja, ki je pri drugi celici mnogo bolj izravnana in manj razčlenjena. Že pri 2. ciklu sta prisotna največ 2 procesa, pri 30. pa se krivulja le še bolj izravna, smer grafa se ne spreminja, kar kaže na stabilno delovanje celice.

Nova generacija Zn-organskih akumulatorjev

Na spodnjem grafu je predstavljena primerjava kulonskih učinkovitosti celic s katodami iz AK1 in AK2.



Graf 15: Primerjava kulonskih učinkovitosti celic z elektrodo iz AK1 in AK2

Iz grafa je razvidno, da celica z aktivnim materialom z dodatkom funkcionalne skupine omogoča višje kulonske učinkovitosti in ima krajše obdobje aktivacije kot celica brez funkcionalne skupine v strukturi aktivnega materiala.

5 Zaključek

V nalogi smo raziskovali vpliv koncentracije elektrolita, dodatka organskega topila, izbire elektrolita in uvedbe funkcionalne skupine v strukturo aktivnega katodnega materiala na delovanje cink-ionskih akumulatorjev. Spodaj so predstavljene hipoteze, ki smo jih potrdili ali zavrgli glede na predstavljene rezultate.

Hipoteza 1:

Koncentracija elektrolita vpliva na stabilnost delovanja akumulatorske celice – POTRJENO

Za potrditev hipoteze smo izvedli meritve na treh celicah z elektrolitom iz vodne raztopine ZnSO_4 s koncentracijo soli 0,10 M, 1,0 M ali 3,0 M. Ugotovili smo, da izmed izbranih koncentracij soli najbolj ugodne rezultate dajeta 1,0 M in 3,0 M raztopina. 1,0 M raztopina omogoča višje kulonske učinkovitosti in manjši upad toka z naraščanjem števila ciklov. V celici s 3,0 M raztopino elektrolita smo opazili bolj stabilno delovanje pri višjih pozitivnih potencialih in nekoliko manjše prenapetosti. Najboljše zmogljivosti bi imela najverjetneje celica s koncentracijo elektrolita med 1,0 M in 3,0 M, saj bi ohranili višjo kulonsko učinkovitost in hkrati omejili stranske reakcije pri višjih napetostih.

Med raziskavo se je pojavilo novo raziskovalno vprašanje, in sicer: Kako izbira elektrolita vpliva na delovanje celice? Na izbiro smo imeli namreč dva vodna elektrolita, vodno raztopino ZnSO_4 in vodno raztopino $\text{Zn}(\text{OTf})_2$. Nekateri poskuse smo izvedli z obema elektrolitoma in imeli ob tem možnost primerjave rezultatov. Primerjali smo delovanje in zmogljivost celic z elektrolitom iz 1,0 M vodne raztopine ZnSO_4 in $\text{Zn}(\text{OTf})_2$. Vodna raztopina $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ kot elektrolit je omogočala višje tokove, nižje prenapetosti in manj stranskih reakcij, medtem ko je vodna raztopina ZnSO_4 omogočala višje in stabilnejše kulonske učinkovitosti. Razlog za omenjene razlike v delovanju je mogoče pripisati razlikam v strukturi obeh soli, predvsem v strukturi anionov. Razlika v velikosti in naboju SO_4^{2-} in OTf^- anionov vpliva na to, katere aktivne zvrsti se tvorijo v posameznem elektrolitu, kakšna je njihova koncentracija in pa tudi kakšna je njihova elektrokemijska stabilnost.

Hipoteza 2:

Elektrolit z dodatkom organskega topila omogoča stabilnejše delovanje akumulatorske celice v primerjavi z vodnim elektrolitom – OVRŽENO

Za potrditev te hipoteze smo izvedli CV meritve na dveh celicah, na eni z elektrolitom iz 1,0 M vodne raztopine $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ in drugi z 1,0 M raztopino $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ v mešanici topil sulfolana in vode v masnem razmerju 7 : 3. Celica z dodatkom organskega topila je imela večjo prenapetost, nižji tok in več stranskih reakcij pri višjih napetostih, a je omogočala nekoliko višje kulonske učinkovitosti. V našem primeru je organsko topilo poslabšalo delovanje celice. Za dodatne raziskave ali organsko topilo lahko izboljša delovanje akumulatorske celice bi lahko poskusili optimizirati sestavo topila, kjer bi testirali elektrolite z vodo in organskim topilom v različnih razmerjih.

Hipoteza 3:

Uvedba funkcionalne skupine v strukturo aktivnega materiala izboljša delovanje organske katode v primerjavi s katodo brez funkcionalne skupine v strukturi aktivnega materiala. – POTRJENO

Za potrditev te hipoteze smo izvajali GCPL meritve na dveh celicah z elektrolitom iz 1,0 M ZnSO₄, v eni je bil za katodni material uporabljen aktivni material 1, v drugi pa aktivni material 2. Celica z AK1 je omogočala nekoliko višjo specifično kapaciteto, a je celica z AK2 omogočala višje kulonske učinkovitosti, hitrejšo aktivacijo in večji izkoristek teoretične specifične kapacitete. V našem primeru je prilagoditev/modifikacija osnovnega aktivnega materiala preko uvedbe funkcionalne skupine izboljšala lastnosti materiala, kar se je pokazalo v izboljšanjem elektrokemijskem delovanju testiranih celic. Kljub temu so dosežene praktične kapacitete še zelo nizke, kar je posledica slabe difuzije kationov do aktivnih mest katodnega materiala, najverjetneje pa k nizki kapaciteti prispevata tudi delno raztapljanje katodnega materiala v elektrolitu in slaba električna prevodnost. Večjo stabilnost katodnega materiala v elektrolitu je mogoče doseči s pripravo polimernih katodnih materialov, ki so običajno manj topni, na difuzijo ionov in električno prevodnost katode pa je v določeni meri možno vplivati z optimizacijo sestave katode (razmerje aktivni material : saje : vezivo).

S to raziskavo smo dobili vpogled v delo raziskovalcev, poglobili naše znanje o cink-ionskih akumulatorjih in prispevali k boljšemu razumevanju dejavnikov, ki vplivajo na njihovo delovanje. Vsaka raziskava predstavlja le majhen košček v mozaiku, a pomeni korak bližje razvoju nove generacije akumulatorskih sistemov.

Zahvala

Raziskave ne bi mogli izvesti brez podpore prof. dr. Roberta Dominka z Oddelka za kemijo materialov na Kemijskem inštitutu, ki nam je sploh omogočil delo v laboratoriju Kemijskega inštituta, in dr. Tjaše Pavčnik, ki je vodila naše korake v laboratoriju za moderne baterijske sisteme, nam svetovala pri izvedbi eksperimentov in pri pisanju te naloge. Zahvalili bi se tudi raziskovalcu Svitlu Menartu za sintezo aktivnih materialov, nasvetov za izvedbo elektrokemijskih meritev in svetovanje pri pisanju naloge.

Iskreno se zahvaljujemo obema profesorjema Gimnazije Rudolfa Maistra v Kamniku, Renati Capuder Mermal in Alojzu Vrankarju, ki sta nas usmerjala, podpirala in spodbujala pri izvedbi raziskovalne naloge.

Na koncu bi se pa radi zahvalili še staršem, ki so nam v času pisanja raziskovalne naloge stali ob strani, opravljali domača dela namesto nas in nam omogočili potreben »raziskovalni mir«.

6 Viri

1. Zheng, March. Lithium and cobalt mining. *earth.org*. [Elektronski] 31. Marec 2023. <https://earth.org/lithium-and-cobalt-mining/>.
2. *Innovative zinc-based batteries*. Borchers, Niklas, in drugi. 2021, Journal of Power Sources, Izv. 484, str. 229309. ISSN: 0378-7753.
3. Kladnik, Rudolf in Kodba, Stane. *Elektrika, Magnetizem in Atomi*. Ljubljana : DZS, 2017.
4. Kuščer, Ivan in Moljk, Anton. *Fizika, 3. del: elektrika in atomika*. Ljubljana : Zavod za šolstvo SRS, 1977.
5. What is an oxidation–reduction reaction? *Khan Academy*. [Elektronski] 14. Marec 2024. <https://www.khanacademy.org/science/ap-chemistry-beta/x2eef969c74e0d802:chemical-reactions/x2eef969c74e0d802:oxidation-reduction-redox-reactions/a/oxidation-number>.
6. Elektrokemijska napetostna vrsta. *OpenProf*. [Elektronski] Marec 2024. https://si.openprof.com/wb/elektrokemijska_napetostna_vrsta?ch=650.
7. Birke, Kai Peter. *Modern Battery Engineering*. s.l. : WORLD SCIENTIFIC, 2019.
8. Abdi, Hamdi, Nezhad, Ramtin Rasouli in Salehimaleh, Mohammad. Chapter 5 - Fuel Cells. [ured.] G. B. Gharehpetian in S. Mohammad Mousavi Agah. *Distributed Generation Systems*. s.l. : Butterworth-Heinemann, 2017, str. 221-300.
9. QuantumScape. Coulombic Efficiency Demystified. *QuantumScape*. [Elektronski] 18. Marec 2022. <https://www.quantumscape.com/resources/blog/coulombic-efficiency-demystified/>.
10. *Understanding and applying coulombic efficiency in lithium metal batteries*. Xiao, Jie, in drugi. June 2020, Nature Energy, Izv. 5. ISSN: 2058-7546.
11. Wang, Shunli, in drugi. Chapter 4 - Battery state estimation methods. *Battery System Modeling*. s.l. : Elsevier, 2021, str. 125-156.
12. Stuve, Eric M. Overpotentials in Electrochemical Cells. [ured.] Gerhard Kreysa, Ken-ichiro Ota in Robert F. Savinell. *Encyclopedia of Applied Electrochemistry*. New : Springer New York, 2014, str. 1445–1453.
13. BOBBY. What is Overpotential in Battery? *UPS Battery Center Web site*. [Elektronski] 12. Junij 2014. <https://blog.upsbatterycenter.com/overpotential-battery/>.
14. Pavčnik, Tjaša. *Fluorinated alkoxyborate- and alkoxyaluminate-based electrolytes and their use in multivalent batteries*. 2023. Ph.D. dissertation.
15. Energy Education. Electrode. *Energy Education Web site*. [Elektronski] Marec 2024. <https://energyeducation.ca/encyclopedia/Electrode>.
16. Encyclopaedia Britannica. Electrode. *Encyclopaedia Britannica*. [Elektronski] 19. September 2011. <https://www.britannica.com/science/electrode>.
17. Tršek, Špela in Cerkovnik, Janez. *Verige in obroči*. Ljubljana : Modrijan založba, 2011.
18. Encyclopaedia Britannica. Electrolyte. *Encyclopaedia Britannica*. [Elektronski] 29. Februar 2024. <https://www.britannica.com/science/electrolyte>.

19. LibreTexts Chemistry. Electrolytes. *LibreTexts Chemistry*. [Elektronski] Marec 2024.
20. StudySmarter. Electrolytes. *StudySmarter*. [Elektronski] Marec 2024.
<https://www.studysmarter.co.uk/explanations/chemistry/physical-chemistry/electrolytes/>.
21. Encyclopaedia Britannica. Alessandro Volta. *Encyclopaedia Britannica*. [Elektronski] 1. Marec 2024. <https://www.britannica.com/biography/Alessandro-Volta>.
22. Enciclopaedia Britannica. Georges Leclanché. *Enciclopaedia Britannica*. [Elektronski] 1. Januar 2024. <https://www.britannica.com/biography/Georges-Leclanche/additional-info#history>.
23. *Advanced rechargeable zinc-based batteries: Recent progress and future perspectives*. Li, Hongfei, in drugi. 2019, Nano Energy, Izv. 62, str. 550-587. ISSN: 2211-2855.
24. *An Overview and Future Perspectives of Rechargeable Zinc Batteries*. Shi, Yuchuan, in drugi. 2020, Small, Izv. 16, str. 2000730.
25. Gray, Oliver. Monsters zinc: what happened in 2023? *Mining Web site*. [Elektronski] 14. December 2023. <https://mining.com.au/monsters-zinc-what-happened-in-2023/>.
26. *Stability Enhancement of Zinc-Ion Batteries Using Non-Aqueous Electrolytes*. Kao-ian, Wathanyu, in drugi. 2022, Batteries & Supercaps, Izv. 5, str. e202100361.
27. *Organic materials-based cathode for zinc ion battery*. Cui, Huilin, in drugi. 2022, SmartMat, Izv. 3, str. 565-581.
28. Kornhauser, Aleksandra. *ORGANSKA KEMIJA II*. Ljubljana : DZS, 1997. 86-431-1317-5.
29. Hunt, Ian. Substituent effects. *University of Calgary Web site*. [Elektronski] Marec 2024. <https://www.chem.ucalgary.ca/courses/350/Carey5th/Ch12/ch12-8b.html>.
30. University of California, Los Angeles. Illustrated Glossary of Organic Chemistry. *UCLA Web site*. [Elektronski] 27. April 2020. https://www.chem.ucla.edu/~harding/IGOC/E/electron_donating_group.html.
31. —. Illustrated Glossary of Organic Chemistry. *UCLA Web site*. [Elektronski] 27. April 2020. https://www.chem.ucla.edu/~harding/IGOC/E/electron_withdrawing_group.html.
32. Siewu, L., in drugi. A H-bond stabilized quinone electrode material for Li-organic batteries: the strength of weak bonds. *Chemical science*. 2019, Izv. 10, 2.
33. Mitofsky, Andrea M. Cell Voltage, Specific Energy, and Related Measures. *LibreTexts*. [Elektronski] 14. Marec 2024. [https://eng.libretexts.org/Bookshelves/Electrical_Engineering/Electro-Optics/Direct_Energy_\(Mitofsky\)/09%3A_Batteries_and_Fuel_Cells/9.04%3A_Measures_of_Batteries_and_Fuel_Cells](https://eng.libretexts.org/Bookshelves/Electrical_Engineering/Electro-Optics/Direct_Energy_(Mitofsky)/09%3A_Batteries_and_Fuel_Cells/9.04%3A_Measures_of_Batteries_and_Fuel_Cells).
34. *Issues and rational design of aqueous electrolyte for Zn-ion batteries*. Zhang, Qi, in drugi. 2021, SusMat, Izv. 1, str. 432-447.
35. *Design Strategies for High-Performance Aqueous Zn/Organic Batteries*. Tie, Zhiwei in Niu, Zhiqiang. 2020, Angewandte Chemie International Edition, Izv. 59, str. 21293-21303.
36. *Recent Advances in Electrolytes for "Beyond Aqueous" Zinc-Ion Batteries*. Lv, Yanqun, in drugi. 2022, Advanced Materials, Izv. 34, str. 2106409.

7 Kazalo slik

Slika 1: Daniellov galvanski člen.....	11
Slika 2: Alkalna Zn-Mn baterija	11
Slika 3: Presek modernega akumulatorja	12
Slika 4: Procesi v akumulatorju	12
Slika 5: Polianilin	17
Slika 6: Trifenilamin.....	17
Slika 7: Primer kinona: kvinizarin	17
Slika 8: Keto-enolska tautomerija	18
Slika 9: Koordinacija cinkovih ionov na kvinizarin	18
Slika 10: Strukturna formula cinkovega trifluorometansulfonata	21
Slika 11: Strukturna formula sulfolana	21
Slika 12: Strukturna formula AK1	21
Slika 13: Strukturna formula AK2	22
Slika 14: Tehtanje Zn(OTf) ₂	23
Slika 15: Magnetno mešalo.....	24
Slika 16: Rezanje cinkovih anod	25
Slika 17: Mešanje sestavin za pripravo katod 1	25
Slika 18: Mešanje sestavin za pripravo katod 2	26
Slika 19: Zgoščen aktivni material.....	26
Slika 20: Valjanje katodnega materiala 1	27
Slika 21: Valjanje katodnega materiala 2	27
Slika 22: Izsekavanje katod 1	28
Slika 23: Izsekavanje katod 2	28
Slika 24: Izsekavanje katod 3	29
Slika 25: Tehtanje katod.....	29
Slika 26: Sušenje katod	30
Slika 27: Sestavni deli Swagelok celice.....	30
Slika 28: Srednji del in titanova folija.....	31
Slika 29: Vstavljanje separatorja	31
Slika 30: Privijanje matic s ključiči	32
Slika 31: Razstavljanje celice	33
Slika 32: Čiščenje delov celic v ultrazvočni kopeli.....	34

8 Viri slik

Slika 1: <https://facts.net/science/chemistry/15-fascinating-facts-about-daniell-cell/> (april 2024)

Slika 2: <http://www.nauk.si/materials/6893/out/index.html#state=32> (april 2024)

Slika 3:

[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Chemistry_2e_\(OpenStax\)/17%3A_Electrochemistry/17.05%3A_Batteries_and_Fuel_Cells](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Chemistry_2e_(OpenStax)/17%3A_Electrochemistry/17.05%3A_Batteries_and_Fuel_Cells) (april 2024)

Slika 4: https://www.researchgate.net/figure/Charge-and-discharge-battery-scheme_fig1_368915650 (april 2024)

Slika 5: https://en.wikipedia.org/wiki/Polyaniline#/media/File:Polyaniline_structure.svg (april 2024)

Slika 6: <https://en.wikipedia.org/wiki/Triphenylamine#/media/File:Triphenylamine.png> (april 2024)

Slika 7: <https://en.wikipedia.org/wiki/1,4-Dihydroxyanthraquinone> (april 2024)

Slika 8:

[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Organic_Chemistry_\(Morsch_et_al.\)/22%3A_Carbonyl_Alpha-Substitution_Reactions/22.01%3A_Keto-Enol_Tautomerism](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Organic_Chemistry_(Morsch_et_al.)/22%3A_Carbonyl_Alpha-Substitution_Reactions/22.01%3A_Keto-Enol_Tautomerism) (april 2024)

Slika 9: <https://en.wikipedia.org/wiki/1,4-Dihydroxyanthraquinone> (april 2024)

Slika 10: https://en.wikipedia.org/wiki/Zinc_triflate (april 2024)

Slika 11: <https://en.wikipedia.org/wiki/Sulfolane> (april 2024)

Slika 12: <https://en.wikipedia.org/wiki/1,4-Dihydroxyanthraquinone> (april 2024)

Slike od 13 od 32 smo posneli sami.