

Formiranje inhibirajućih slojeva na elektrodi od kalcija u $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2/\text{acetonitril}$ elektrolitu

Grobenski, Paola

Master's thesis / Diplomski rad

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:058188>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-26**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Paola Grobenki

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA DIPLOMSKE ISPITE

Kandidatkinja Paola Grobensi

Predala je izrađen diplomski rad dana: 10. rujna 2024.

Povjerenstvo u sastavu:

Prof. dr. sc. Zoran Mandić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije

Prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković, Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Izv. prof. dr. sc. Vladimir Dananić, Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Prof. dr. sc. Dragana Mutavdžić Pavlović, Sveučilište u
Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
(zamjena)

povoljno je ocijenilo diplomski rad i odobrilo obranu diplomskog
rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Diplomski ispit održat će se dana: 13. rujna 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Paola Grobenski

**FORMIRANJE INHIBIRAJUĆIH SLOJEVA NA ELEKTRODI OD
KALCIJA U $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2/\text{ACETONITRIL}$ ELEKTROLITU**

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Zoran Mandić

Članovi ispitnog povjerenstva: prof. dr. sc. Zoran Mandić

prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

izv. prof. dr. sc. Vladimir Dananić

Zagreb, rujan 2024.

Zahvaljujem prof. dr. sc. Zoranu Mandiću na podršci tijekom pisanja rada, te na podsjetniku da srce znanosti uvijek čine znatiželja i kreativnost. Hvala asistentu Grguru Mihalinecu udijeljenom praktičnom znanju, a posebno hvala mojim prijateljima i obitelji na bezuvjetnoj podršci tijekom studija. S vama je sve lakše.

SAŽETAK

U ovom radu ispitana je ćelija s metalnom kalcijevom anodom i katodom od aktivnog ugljika uz 0,5 M otopinu elektrolita $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$ u acetonitrilu, s ciljem razvijanja reverzibilne kalcijeve negativne elektrode. Za određivanje elektrokemijskih svojstava mjerenja su provedena u troelektrodnom sustavu metodama cikličke voltametrije i elektrokemijske impedancijske spektroskopije, a nastali sloj na elektrodi karakteriziran je infracrvenom spektroskopijom s Fourierovim transformacijama. Predloženi su modeli ekvivalentnih električnih krugova. Mjerenje napona otvorenog kruga pokazuje pad napona uslijed aktivacije elektrode, te postupni porast popraćen inhibiranjem površine zbog nastajanja SEI sloja. Iz rezultata cikličke voltametrije vidljivo je intenzivno otapanje kalcija, praćeno pojavom jamičaste korozije. Rezultati ukazuju na stvaranje SEI sloja koji prekriva površinu elektrode i onemogućuje difuziju Ca^{2+} iona, čineći elektrodu ireverzibilnom.

Ključne riječi: kalcij, SEI sloj, reverzibilnost, multivalentne baterije

ABSTRACT

In this study, a cell with a metallic calcium anode and an activated carbon cathode was examined using a 0,5 M solution of $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$ electrolyte in acetonitrile, with the aim of developing a reversible calcium negative electrode. To determine the electrochemical properties, measurements were conducted in a three-electrode system using cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy, and the resulting layer on the electrode was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy. Equivalent electrical circuit models are proposed. The open circuit voltage measurement showed a drop in voltage due to electrode activation, followed by a gradual increase accompanied by surface inhibition due to the formation of a solid electrolyte interphase (SEI) layer. Cyclic voltammetry measurements reveal intense calcium stripping, accompanied by pitting corrosion. The results indicate the formation of an SEI layer that covers the electrode surface and prevents the diffusion of Ca^{2+} ions, rendering the electrode irreversible.

Key words: calcium, SEI layer, reversibility, multivalent batteries

Sadržaj

1.	Uvod.....	1
2.	Teorijski dio.....	3
2.1.	Elektrokemijski pretvornici i spremnici energije	3
2.2.	Galvanski članak	4
2.3.	Litijski galvanski članci	5
2.4.	Kalcij kao anoda u galvanskim člancima.....	8
2.5.	Razvoj elektrolita pogodnih za kalcijevu anodu	10
2.6.	Metode ispitivanja	15
2.6.1.	Ciklička voltometrija	15
2.6.2.	Elektrokemijska impedancijska spektroskopija	16
2.6.3.	Infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama.....	20
3.	Eksperimentalni dio	22
3.1.	Materijali i otopine	22
3.2.	Izrada ispitivanog sustava	23
3.2.1.	Izrada elektroda.....	23
3.2.2.	Priprava elektrolita	24
3.2.3.	Izrada ćelije.....	24
3.3.	Ispitivanje elektrokemije galvanskog članka	25
3.4.	Karakterizacija SEI sloja.....	26
4.	Rezultati i rasprava	27
5.	Zaključak.....	39
6.	Popis simbola i znakova	40
7.	Literatura	42

1. Uvod

Nagli tehnološki napredak civilizacije suočava nas s nužnim odmicanjem od fosilnih goriva i prelaskom na obnovljive izvore energije. Raznolikost primarnih energetske izvora obećava smanjenje ekološkog otiska i postupno postizanje održivosti. Međutim, dugoročno rješenje iziskuje tehnološku intervenciju u drugim područjima kao što je razvoj novih elektrokemijskih spremnika energije poboljšanog kapaciteta i gustoće energije. Prekretnica elektrokemijskog skladištenja energije bilo je otkriće litij-ionskih baterija. Dolazak ove tehnologije revolucionarizirao je skladištenje energije, te je intenzivno utjecao na industriju elektronike, električnih vozila i obnovljive energije. Visoka gustoća energije omogućila je minijaturizaciju elektroničkih uređaja kao što su telefoni i računala.¹ Prethodno korištene baterije kao što su olovni akumulatori, nikal-kadmij ili nikal-metalni hidrid bile su teške i voluminozne što je otežavalo transport uređaja. Dulji životni vijek i mogućnost punjenja smanjili su količine otpada, a razvojem električnih vozila potaknulo se odmicanje od fosilnih goriva, te je olakšan postupni prijelaz na zelenu tehnologiju.² Međutim, litij-ionske baterije nisu sasvim idealne uslijed otežanog procesa recikliranja, te velikog utroška energije i svježih vode prilikom ekstrakcije metala.³ Problematika korištenja nekolicine kritičnih sirovih materijala kao što su nikal, kobalt, bakar, i litij, litijsku tehnologiju čini dugoročno neodrživom.⁴ Dodatno, napredak samih litij-ionskih baterija teško može držati korak sa sve većih zahtjevima modernih primjena.

U tu svrhu, uporaba polivalentnih kationa metala kao što su Mg, Ca, Zn i Al u sekundarnim ćelijama privlači sve više pozornosti zbog svojih poželjnih elektrokemijskih svojstava i izobilja u okolišu. Kalcij pokazuje svojstva koja su, u kombinaciji s različitim katodnim materijalima, usporediva s litijem. Međutim, uspješna sekundarna baterija na bazi kalcija i dalje je daleko od komercijalnog plasmana. Pokušaji realizacije skrenuli su pozornost na nekolicinu problema čije je rješenje nužno prije implementacije na široj skali. Uporaba elementarnog metala ukazuje na poboljšanje sekundarnih ćelija, ali pronalazak pogodnog elektrolita koji će omogućiti reverzibilno deponiranje i otapanje s metalne kalcijeve anode pokazao se iznimno kompleksnim. Pasivirajući sloj formiran na granici elektroda/elektrolit uslijed dekompozicije elektrolita i njegovog otapala, SEI (eng. *solid electrolyte interphase*), ne dopušta transport ili učinkovito otapanje i taloženje

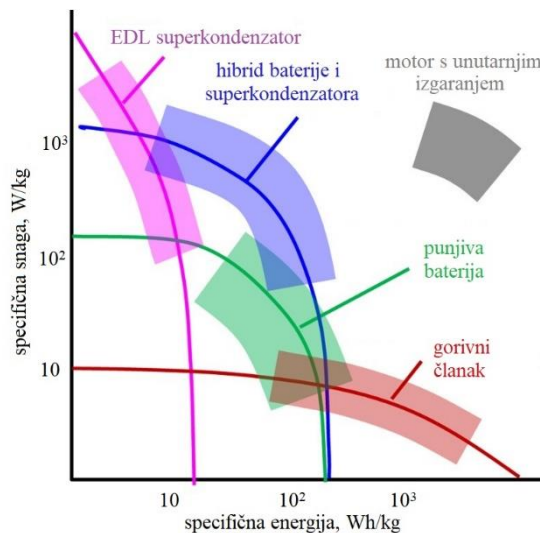
kalcijevih iona. Saznanja o sastavu i strukturi sloja nužna su za uspješan razvoj održive sekundarne baterije na bazi kalcija.

Ovaj rad istražuje problematiku multivalentnih post-litijskih tehnologija, te se nastoji razviti reverzibilna kalcijeva negativna elektroda. U tu svrhu, ispitano je elektrokemijsko ponašanje kalcijeve elektrode u elektrolitu 0,5 M $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$ u acetonitrilu.

2. Teorijski dio

2.1. Elektrokemijski pretvornici i spremnici energije

Elektrokemijski pretvornici i spremnici energije su uređaji koji mogu pohraniti i pretvarati kemijsku energiju u električnu i obrnuto, a dijele se na galvanske članke, gorivne članke i superkondenzatore. Njihova je primjena široka, te ovisi o radnim karakteristikama o kojima govori Ragoneov dijagram odnosa specifične snage i energije na slici 2.1. Galvanski su članci zatvoreni sustavi koji se sastoje od anode i katode na kojima se odvijaju reakcije oksidacije i redukcije, dok su gorivni članci otvoreni sustavi u kojima elektrode služe samo kao medij za prijenos naboja, a materijal potreban za reakciju doprema se iz vanjskog spremnika (npr. zraka). Kod superkondenzatora se ne odvijaju reakcije prijelaza naboja, nema Faradayskih reakcija, te se kod njih naboj skladišti na granici faza elektroda/elektrolit uslijed stvaranja električnog dvosloja.⁵

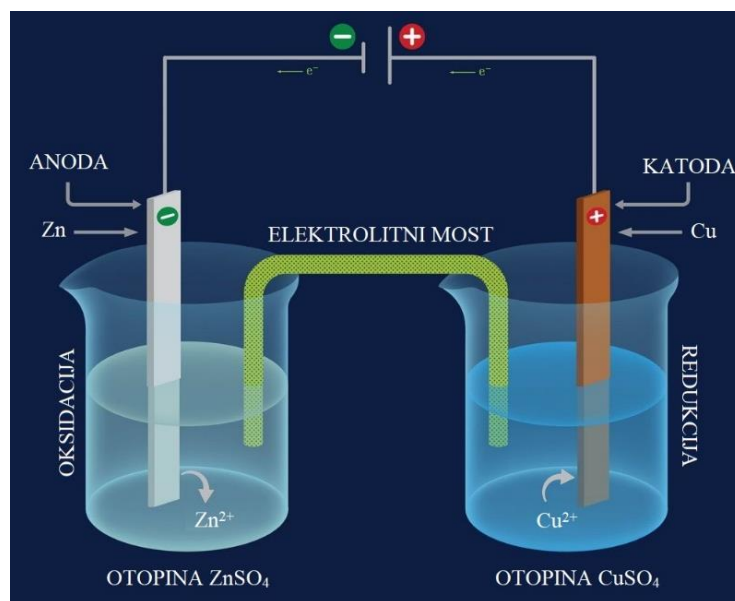


Slika 2.1. Ragoneov dijagram za elektrokemijske pretvornike energije

Ragoneov dijagram ističe kompromis između energije i snage. Dok se superkondenzatori koriste u potrebi za velikim specifičnim snagama (automobili, dizala, regenerativno kočenje), te za kratkotrajno skladištenje energije, gorivni članci upotrebu pronalaze kao sekundarni izvor napajanja u bolnicama i stambenim objektima. Galvanski članci predstavljaju prijelaz između gorivnih članaka i superkondenzatora te se koriste u sklopu električnih baterija.

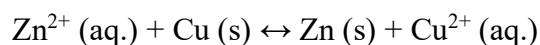
2.2. Galvanski članak

Baterija je uređaj koji pretvara kemijsku energiju u električnu (i obrnuto), te se sastoji od više galvanskih članaka. Idealnu bateriju karakterizira veliki kapacitet, gustoća energije, dugi vijek trajanja, i niska cijena. Galvanski se članak sastoji od barem dva polučlanka – anodnog i katodnog. Spontana kemijska reakcija odvija se između anode i katode putem elektrolita, a električna energija se pohranjuje tijekom punjenja, dok se tijekom pražnjenja oslobađa. Osim pretvorbe kemijske u električnu energiju, članak je moguće spojiti i na vanjski izvor struje te tako omogućiti reakciju u drugom smjeru, takav članak naziva se elektrolizerom.



Slika 2.2. Shematski prikaz Daniellovog galvanskog članka

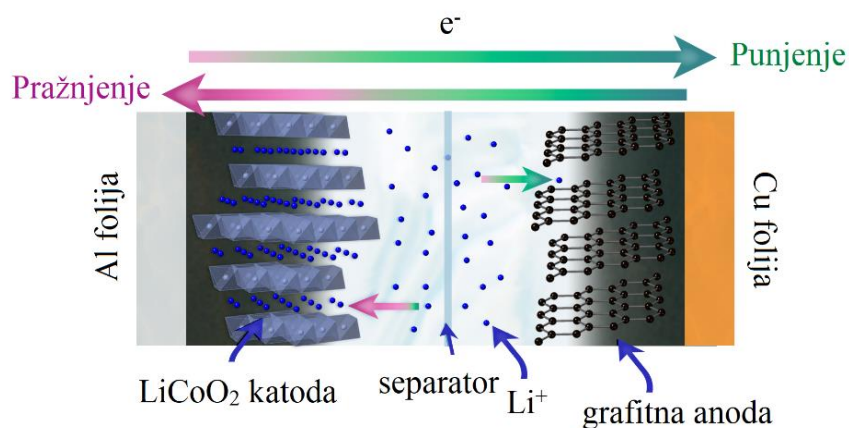
Tipični galvanski članak predstavlja Daniellov članak prikazan na slici 2.2. Sastoji se od cinkove anode uronjene u otopinu cinkovih iona, te bakrene katode uronjene u otopinu bakrovih iona. Elektrode su povezane žicom vanjskog strujnog kruga, te elektrolitnim mostom koji zatvara strujni krug. Zbog različitih standardnih redukcijskih potencijala odvija se spontana reakcija gdje se cinkova anoda počinje otapati stvarajući Zn^{2+} ione, odnosno dolazi do reakcije oksidacije, te dva otpuštena elektrona putuju vanjskim krugom do bakrene katode, gdje ih Cu^{2+} ion iz otopine prima, te se reducira u Cu. Nastavkom reakcije broj Zn^{2+} iona u otopini raste, dok broj Cu^{2+} iona pada, te elektrolitni most migrira ione SO_4^{2-} kako bi se održala elektroneutralnost. Proces se opisuje sljedećom reakcijom:



Danielleov članak predstavlja najjednostavniji prikaz galvanskog članka. Moderni članci (npr. litij-ionske baterije) daleko su kompleksniji, kako strukturom, tako i kemizmom.

2.3. Litijski galvanski članci

Prije razvoja litijskih baterija postojale su različite tehnologije kao što su olovni akumulator i nikal – kadmij galvanski članak. Prva istraživanja litijskih galvanskih članaka započinju 1912., međutim primarna litijska baterija postaje dostupna na tržištu tek 1970-ih. Naftna kriza istog desetljeća izrodila je koncept nove, punjive baterije u nadi postupnog prelaska na održive izvore energije. Eksperimenti s elektrodama od litija i titanijevog disulfida doveli su u pitanje sigurnosni aspekt uporabe članka, te se 80-ih godina razvija baterija koja u potpunosti izbjegava litij-metalnu elektrodu, i nadomješta ju litijevim ionima. Iako niže gustoće energije, litij-ionske baterije iznimno su sigurne prilikom punjenja i pražnjenja uz poštovanje sigurnosnih mjera.⁶ Današnji litijski galvanski članci dominiraju na tržištu iz nekoliko razloga. Anodni materijal je litijev metal ili litij interkaliran u poroznu strukturu drugog materijala kao što je ugljik. Litij je najlakši metal u periodom sustavu, što mu daje iznimnu gustoću naboja, čak $3,86 \text{ A h g}^{-1}$, odnosno specifičnu energiju $11,70 \text{ W h}^{-1}$, a napon ćelije doseže $3,6 \text{ V}$, što omogućuje dizajn baterije sa samo jednom ćelijom.



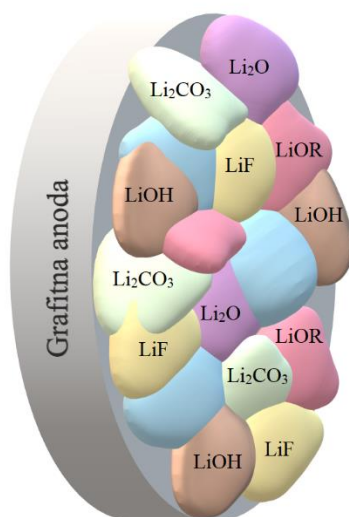
Slika 2.3. Shema litij-ionske baterije

Moderne litij-ionske baterije najčešće se sastoje od negativne elektrode na bazi ugljika (grafit), i pozitivne elektrode od različitih legura litija kao što su LiCoO_2 ili LiFePO_4 , dok elektrolit sadrži litijevu sol u organskom otapalu. Iako se uloga elektrode mijenja ovisno o punjenju i pražnjenju baterije, u ovom radu na elektrode će se referirati u odnosu na njihovu funkciju prilikom pražnjenja.

Ugljikova sposobnost apsorpcije velike količine litija, uz kombiniranje s elektrodom od metalnog oksida rezultira visokim naponom baterije od oko 4 V (u napunjenom stanju), te oko 3 V nakon pražnjenja.⁷ Shematski prikaz litij-ionske baterije vidljiv je na slici 2.3. Prilikom punjenja baterije dolazi do oslobađanja Li^+ iona (uz elektron) iz LiCoO_2 , te na pozitivnoj elektrodi preostaje CoO_2 . Elektron putuje vanjskim strujnim krugom, dok se litijevi kationi kreću prema negativnoj elektrodi od ugljika. Kada litijev kation iz elektrolita doprije na površinu, prima elektron, i interkalira se u strukturu grafita. Kada se sav litij iz materijala pozitivne elektrode interkalira u grafitnu, energija je pohranjena i članak je pun. Svaki aromatski prsten na sebe prima jedan Li^+ što odgovara $0,38 \text{ A h g}^{-1}$ teorijskog kapaciteta, što je velik gubitak u odnosu na originalno korištenu metalnu anodu kapaciteta $3,86 \text{ A h g}^{-1}$. Nezamjenjiva prednost je, doduše, mogućnost punjenja članka, te veća stabilnost i dulji životni vijek baterije. Prilikom pražnjenja se odvija suprotan proces. Elektroni putuju vanjskim krugom do pozitivne elektrode, dok litijevi kationi putem elektrolita također putuju do CoO_2 , gdje ponovno nastaje LiCoO_2 . Ovaj mehanizam poznat je kao „mehanizam ljuljačke“ (eng. *rocking chair battery*).

Prekretnica litij tehnologije bio je SEI sloj (eng. *solid electrolyte interphase*). Tijekom prvog punjenja i pražnjenja litij-ionske baterije, anodni materijal reagira s elektrolitom na granici faza elektroda/elektrolit. Reakcija dovodi do formiranja tankog filma na površini elektrodnog materijala, koji propušta Li^+ ione, ali ne i elektrone, te pasivira površinu anode kako bi se omogućilo dugotrajno cikliranje. Sloj se sastoji od različitih anorganskih spojeva kao što su Li_2CO_3 , LiF , Li_2O , LiOH , i nekih organskih vrsta ($\text{R-OCO}_2\text{Li}$), te je prikazan na slici 2.4. SEI je ključan za performans baterije i igra vitalnu ulogu u određivanju kulonske učinkovitosti, životnog ciklusa, kapaciteta, i sigurnosti. S obzirom na mehanizam formiranja i kompleksne strukture sloja, dubinsko razumijevanje SEI sloja i dalje predstavlja izazov. Tvorba sloja uvjetovana je sastavom elektrolita, soli, i otapala, te aditivi imaju velik utjecaj a morfologiju, homogenost, i mehanička svojstva filmova. Često prisutni aditiv je fluoroetilen karbonat (FEC),

koji u sloj uvodi spojeve na bazi fluora koji ga stabiliziraju, te se u tu svrhu primjenjuje u baterijama s anodama alkalijskih metala.⁸ Temperatura je također važan čimbenik koji utječe na kinetiku redukcije elektrolita na površini anode, što za posljedicu ima različite komponente i nanostrukture sloja.⁹ Gustoća struje kritičan je parametar koji diktira finalnu kvalitetu sloja, odnosno mobilnost iona.¹⁰ Postizanje reverzibilnosti reakcije neizvedivo je bez postojane difuzije metalnih iona kroz SEI.

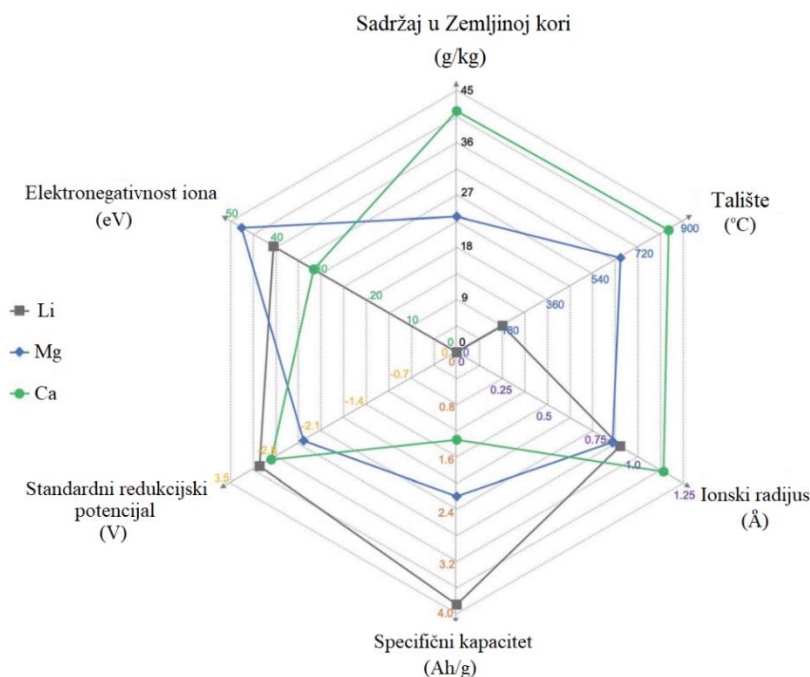


Slika 2.4. Prikaz sastava SEI sloja na grafitnoj anodi litij-ionske baterije

Poželjne karakteristike SEI sloja su kompaktnost i mala debljina kako bi se minimiziralo trošenje materijala i umanjio otpor prijenosu tvari, uniformna struktura za osiguravanje ravnomjerne ionske vodljivosti, elektrokemijska stabilnost, te mehanička fleksibilnost zbog velikih volumnih promjena aktivnih materijala.¹¹ S obzirom da na stvaranje filma utječu sastav elektrolita, temperatura, gustoća struje, te elektrodni materijal, a različite kombinacije za rezultat daju slojeve različitih struktura, morfologija, debljina, pa tako i svojstava, važno je pronaći optimalne parametre kako bi se postigla baterijska tehnologija pogodna za današnju konzumaciju energije. Proučavanje i generiranje SEI slojeva ključno je za uspješan razvoj post-Li-ionskih tehnologija.

2.4. Kalcij kao anoda u galvanskim člancima

U potrazi za jeftinijim i energetski gušćim tehnologijama skladištenja energije, baterija s kalcijevom anodom predstavlja atraktivno rješenje u razvoju sljedeće generacije punjivih baterija. Polivalentne ionske tehnologije koje koriste divalentne ili trivalentne ione kao što su Mg^{2+} , Ca^{2+} , i Al^{3+} imaju potencijal skladištenja većih gustoća energije nego litij-ionske baterije, uslijed mogućnosti ravnomjernog deponiranja na anodi pa se sukladno tome mogu koristiti kao metalne negativne elektrode. Integracija polivalentnih iona u baterijsku tehnologiju može znatno povećati elektrokemijski kapacitet interkalacijskih elektroda što rezultira većom gustoćom energije od litijskih sustava. Korištenje divalentnih iona iziskuje interkalaciju upola manje iona za prijenos iste količine naboja.¹²



Slika 2.5. Fizikalna svojstva litija, magnezija, i kalcija

Manjak litija u zemljinoj kori predstavlja veliku prepreku, te pozornost privlače alkalijски i zemnoalkalijski metali koje u velikim postocima nalazimo u zemljinoj kori, kao što su Na, K, Mg, i Ca. Fizikalna svojstva litija, magnezija, i kalcija, prikazana na slici 2.5., pokazuju potencijal korištenja navedenih metala u daljnjem razvoju baterijskih tehnologija. Dok litija u kori ima manje od 0,1 pg kg⁻¹, kalcija je prisutan u iznosu od 41,5 g kg⁻¹, što ga čini petim najčešćim elementom

u Zemljinoj kori. Osim velikih količina, uslijed mogućnosti skladištenja dvaju elektrona, pokazuje i pozamašan kapacitet, $1,34 \text{ A h g}^{-1}$, te talište od $842 \text{ }^\circ\text{C}$ koje doprinosi sigurnijem rukovanju. Doduše, gustoća naboja divalentnog kalcijevog kationa, Ca^{2+} , relativno je velika, pa je i njegovo vezanje za okolne ione snažno. Difuzija takvih iona kroz elektrodu zahtijeva više energije, a snažne veze s okolinom mogu dovesti do stvaranja aglomerata što je razlog nezadovoljavajuće kinetike koja je odgovorna za visoke prenapone i loše performance kalcij-ionskih baterija (CIB).¹³ Prednost korištenja kalcija je i njegov nizak redukcijski potencijal iznosa $-2,87 \text{ V}$, koji duguje malom omjeru naboja i radijusa. Ova je karakteristika važna jer dovodi do veće razlike potencijala anode i katode, što rezultira većim potencijalom članka, te posljedično većom gustoćom energije. Stabilnost Ca^{2+} elektrolita ključna je u ostvarivanju praktičnog rješenja kalcijeve baterije. Međutim, konvencionalni elektroliti nestabilni su uslijed visoke reaktivnosti kalcija, što rezultira pasivacijom elektrode i umanjenom kulonskom efikasnosti.¹²

Prvi spomen uporabe kalcija u baterijskim tehnologijama zabilježen je 1935. godine, gdje se koristio kao aditiv u svrhu poboljšanja mehaničkih svojstava olova u olovnom akumulatoru.¹⁴ Uslijedila je pojava kalcijeve termalne baterije, koja je pri sobnoj temperaturi neaktivna dok se sadržane anorganske soli ne rastale uz postizanje dovoljne temperature ($450 \text{ }^\circ\text{C}$).¹⁵ Sljedećih nekoliko desetljeća fokus znanstvenika počivao je na konstruiranju novih elektrolitnih sustava i modifikaciji granice faza anode i elektrolita u sklopu termalnih baterija. 70-ih je godina razvijana i primarna Ca-SOCl_2 baterija kao alternativa za Li-SOCl_2 , te je većinom korištena za vojne primjene. Baterija je imala napon $3,64 \text{ V}$, te gustoću energije 1230 mW h g^{-1} , dok je Li-SOCl_2 članak imao napon $3,65 \text{ V}$, te gustoću energije 1474 mW h g^{-1} . Ograničenje članka predstavlja nemogućnost depozicije kalcija zbog stvaranja pasivnog sloja nepropusnog za Ca^{2+} ione, jer se većinom sastoji od kalcijevih soli, te navedeni sustav gubi otprilike 10% kapaciteta nakon dvotjednog skladištenja. Razlika u veličini iona litija i kalcija također se mora uzeti u obzir. Ionski radijus Li^+ iznosi 90 pm , dok je u slučaju Ca^{2+} 114 pm , te će zbog toga teže difundirati kroz sloj.¹⁶ U svrhu promjene sastava sloja, korišteni su drugačiji aditivi kao što je $\text{Ca}(\text{AlCl}_4)_2$, koji je doprinio usporavanju korozije i samopražnjenja.¹⁷ Navedeni napretci nisu značajno poboljšali Li-SOCl_2 tehnologiju te iz tog razloga nisu dospjeli na tržište, kao i zbog njezine specifične primjene u uvjetima niskih temperatura. Razvoj kalcijevih anoda i potraga za primjenjivim elektrolitima napredovala je s idejom uporabe organskih elektrolita sličnim onim korištenim u vrijeme razvoja litij-ionskih baterija. Studije su uključivale acetonitril (ACN), tetrahidrofuran (THF), etilen i

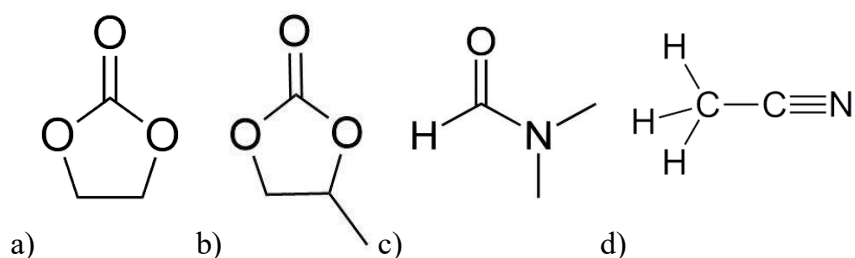
propilen karbonat (EC i PC), uz elektrolite $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ i $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$, pa tako i soli koje ne sadrže kalcij. Međutim, sukladno Ca-SOCl₂ tehnologiji, pasivirajući sloj nije propuštao kalcijeve ione, čineći sekundarnu kalcijevu bateriju nemogućom. Ideja multivalentnih ionskih prijenosnika naboja ponovno se pojavljuje početkom 21. stoljeća kao pokušaj povećanja gustoće energije, te rješavanja problema oskudnosti litija u prirodi.¹⁸

2.5. Razvoj elektrolita pogodnih za kalcijevu anodu

Elektrolit je važna komponenta spremnika energije koja svojim fizikalno-kemijskim svojstvima uvelike utječe na elektrokemijsku prirodu članka (gustoća energije, stabilnost, životni ciklus, sigurnost). Elektroliti su esencijalni u reakcijama prijelaza elektrona i balansiranja naboja između dviju elektroda, te mogu biti u čvrstom, tekućem, ili gel stanju.¹⁹ U svakoj punjivoj bateriji, elektrolit služi kao vodljivi medij za transport nositelja ionskog naboja od jedne do druge elektrode, dok elektroni putuju kroz vanjski strujni krug. Centralna uloga u transportu iona iziskuje poman dizajn elektrolitnih materijala s propisanim fizikalnim svojstvima, ključnim za konstruiranje punjivih baterija s održivim visokim kapacitetom, dugim životnim vijekom, i sigurnosti. Idealan elektrolit karakteriziran je visokom ionskom vodljivošću, postojanom elektrokemijskom stabilnošću, slabom zapaljivošću, i dobrom termomehaničkom izdržljivošću. Računalne metode modeliranja materijala uvelike su ubrzale dizajn novih elektrolita uslijed mogućnosti brzog pregleda tisuća kemijskih vrsta s poželjnim fizikalnim svojstvima.²⁰

Usprkos tome, optimizacija elektrolita za baterije na bazi divalentnih iona i dalje se susreće s poteškoćama. Važnost procesa elektrokemijskog taloženja i otapanja kalcija i magnezija u prisutnosti prirodno ili umjetno nastalog pasivirajućeg sloja potaknula je razvoj različitih sastava novih elektrolita. Topljivost kalcijevih soli pokazala se kao velik problem što iziskuje razvoj novih soli velike konstante produkta topljivosti u organskim otapalima. Zadovoljavajuća topljivost i disocijacija soli postignute su uporabom elektrolita na bazi bis(trifluorometansulfonila) (TFSI), tetrafluoroboratnih, i triflatnih aniona, uz otapala visoke relativne permitivnosti (dielektrične konstante) kao što su etilen karbonat (EC), propilen karbonat (PC), i *N,N*-dimetilformamid (DMF), čije su strukture prikazane su na slici 2.6. Međutim, jedno otapalo ne može zadovoljiti sve kriterije dobre otopine elektrolita.²¹ Kompromis odabira otapala visoke relativne permitivnosti

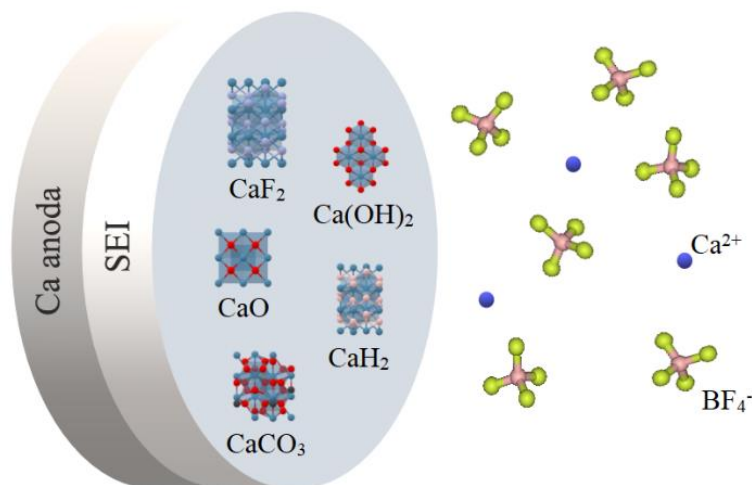
podrazumijeva njegovu polarnu prirodu što za posljedicu ima veliku viskoznost, a time i spori transport iona.²² Izbor elektrolita svojevrсно je usko grlo u razvoju baterija na bazi divalentnih iona te se većina dosadašnjih istraživanja bazirala na elektrolitima čijom uporabom ne dolazi do nastajanja pasivirajućeg sloja (većinski na bazi etera).²³ Mogućnost elektrokemijskog taloženja i otapanja kalcija u prisutnosti umjetno generiranog sloja otvara prostor za nove sustave. Prije ovog saznanja odabir elektrolita bio je uvjetovan stabilnošću, ionskom vodljivošću, i sposobnosti otapanja soli, ali je svojom degradacijom morao tvoriti i SEI prihvatljivih svojstava. Novi pristup omogućuje generiranje umjetnog sloja koji je pogodan za propuštanje metalnih iona, te implementaciju u sustav s drugim elektrolitom, onim poželjne ionske vodljivosti i elektrokemijske stabilnosti.



Slika 2.6. Kemijske strukture često korištenih organskih otapala: a) EC, b) PC, c) DMF, d) ACN

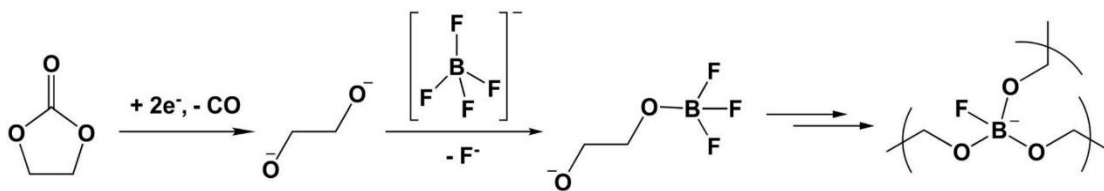
Rana istraživanja tradicionalnih elektrolita za povratnu reakciju depozicije kalcija pokazala su da pasivirajući sloj na kalcijevoj anodi nastaje uslijed intenzivne dekompozicije elektrolita. Dobiveni slojevi sadržavali su CaCl_2 , CaF_2 , CaO , CaCO_3 , i Ca(OH)_2 , od kojih je većina termodinamički stabilna, ali pokazuju slabu ionsku vodljivost, a time i vrlo lošu propusnost za Ca^{2+} ione na sobnoj temperaturi.²⁴ Usprkos rezultatima, eksperimenti su ponovljeni sa solima $\text{Ca(BF}_4)_2$, $\text{Ca(ClO}_4)_2$, Ca(TFSI)_2 u karbonatnim otapalima. Mješavina EC i PC pokazala je da tvori stabilne SEI slojeve, te sama mješavina održava tekuće stanje u širokom rasponu temperatura (-90 – 240 °C), uz široku elektrokemijsku domenu do čak 4 V u odnosu na Ca. Pri temperaturi 100 °C, korištenjem $\text{Ca(BF}_4)_2$ u EC:PC 1:1 opaženo je kvazireverzibilno taloženje i otapanje, dok je u slučaju soli $\text{Ca(ClO}_4)_2$, Ca(TFSI)_2 depozicija kalcija zanemariva.²⁵ FTIR analiza površine elektrode pokazala je prisutnost CaF_2 , ROCO_2^- vrsta, te hidroksida. Moguće vrste sadržane u SEI sloju prikazane su na slici 2.7. Kompleksnost SEI strukture i niska kulonska učinkovitost ukazuju na značajnu dekompoziciju elektrolita u uvjetima potrebnim za depoziciju kalcija. Iako tako visoka

temperatura nije pogodna za praktičnu primjenu pa dobivena saznanja ukazuju na potrebu za daljnjim istraživanjem kombinacija elektrolitnih soli i otapala, te pozivaju na ponovno razmatranje tradicionalnih elektrolita. Ista kombinacija pri sobnoj temperaturi očekivano je pokazala potrebu za većim prenaponom uslijed sporije kinetike prijenosa elektrona, ali i veću kulonsku učinkovitost.



Slika 2.7. Shematski prikaz Ca anode i potencijalnog sastava SEI sloja prilikom korištenja elektrolita Ca(BF₄)₂

Struktura sloja dobivenog pri sobnoj temperaturi također se razlikuje – pokazuje veći udio organskih vrsta, i manjak CaF₂. Daljnje proučavanje Ca(BF₄)₂ rezultiralo je hipotezom da je ključna komponenta SEI sloja propusnog za Ca²⁺ ione upravo BO₃, čemu doprinosi rezultat poboljšane reverzibilnosti taloženja i otapanja Ca nakon premještanja sloja nastalog uz korištenje Ca(BF₄)₂, u sustav s Ca(TFSI)₂.²⁶ Mogući mehanizam formiranja polimernog SEI sloja na bazi borata prikazan je na slici 2.8. Većina intermedijernih vrsta (npr. alkoksidi) nastala je redukcijom karbonatnih otapala. Molekula s negativnim nabojem na kisiku dovoljno je nukleofilna da bi zamijenila ligande fluora na BF₄⁻ anionu, što daljnjom redukcijom može dovesti do nastanka umreženog polimera za kojeg se pretpostavlja da bi omogućio uspješnu migraciju Ca⁺ iona kroz sloj.²⁷



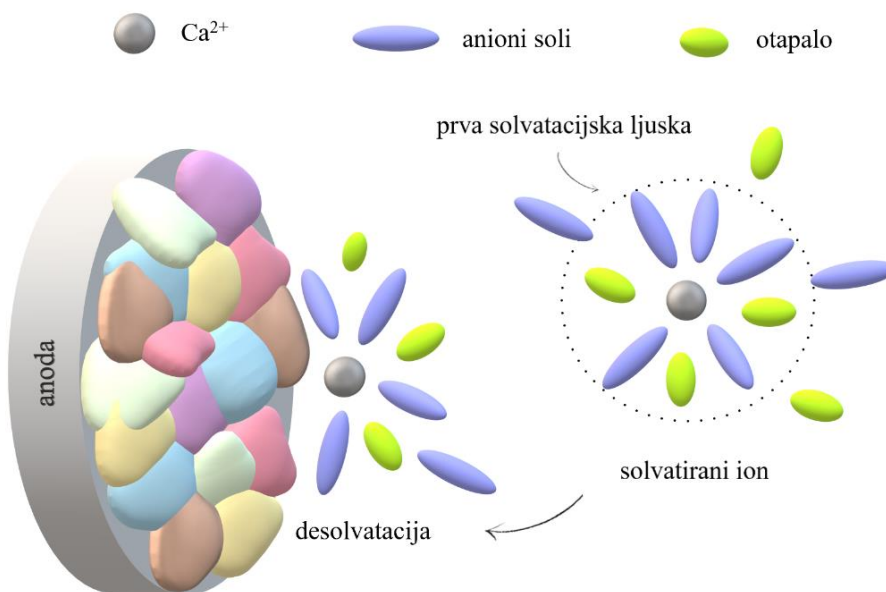
Slika 2.8. Mehanizam formiranja polimernog SEI sloja na bazi BO_3 .

Eksperimenti s acetonitrilom u kombinaciji sa soli $\text{TBA}(\text{BF}_4)$ upućuju na formiranje $\text{CH}_3\text{C}(\text{=NLi})\text{CH}_2\text{-CN}$ ili $\text{CH}_3\text{C}(\text{Li})=\text{N-CH}_2\text{CN}$ i derivata nastalih prilikom degradacije otapala.²⁴ Kalcijeva visoka reaktivnost opstaje čak i pri tragovima vode u elektrolitima manjim od 20 ppm, što rezultira nastajanjem anorganskog $\text{Ca}(\text{OH})_2$ koji zbog nestabilnosti na zraku reagira s CO_2 , formirajući CaCO_3 .²⁶

Reverzibilnost otapanja i deponiranja kalcija postignuta je na sobnoj temperaturi uz otopinu 1,5 M $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ u THF. Borohidridi su snažni reducenski koji su većinski bili istraživani u svrhu otapanja i deponiranja magnezija, te su uspješno primjenjeni i na kalcij. Međutim, stvaranje CaH_2 na međupovršini i problematika stabilnosti soli pri visokim naponima dovele su do niske kulonske učinkovitosti.²⁸ Sol je stabilizirana dodatkom fluoriranih alkil borata čime je postignuta stabilnost do 4,5 V.²⁹ Korak bliže realizaciji punjivih kalcij metalnih baterija (CMB) pri sobnoj temperaturi bio je dodatak litijeve soli LiBH_4 u $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2 - \text{THF}$. Hibridni elektrolit omogućio je kontinuirano otapanje i deponiranje u opsegu 200 ciklusa uz prosječnu kulonsku efikasnost od 97,6%.³⁰ Daljnja unaprijeđenja odvijala su se u kontekstu hibridnog SEI sloja nastalog implementacijom elektrolita na bazi natrija u ćeliju s kalcijevom anodom. Ovim putem se izbjegava formiranje CaF_2 sloja koji brzo blokira prolaz kalcijevih iona, te nastaje hibridni sloj Na i Ca vrsta, koji propušta Ca^{2+} ione. Postignuto je reverzibilno otapanje i taloženje u opsegu od skoro 2000 ciklusa.³¹

Pri ispitivanju potencijalnih elektrolita veliku važnost ima fenomen prijenosa tvari. Elektroliti na bazi kalcija viskozni su i umanjuju ionsku mobilnost pri sobnoj temperaturi. Smanjenjem viskoznosti pri povišenim temperaturama (100°C) ova razlika postaje zanemariva, ali je i praktična primjena znatno ograničena. Difuzija u kalcijevim nevodnim elektrolitima može biti otežana uslijed ionskog sparivanja (pogotovo pri visokim koncentracijama), te snažnim interakcijama između iona elektrolita i molekula otapala, intenzivnijim u usporedbi s analognim

monovalentnim (Li^+/Na^+) elektrolitima. Kinetika kalcijevih baterija ograničena je pokretljivošću iona u SEI sloju i slaboj mobilnosti u nevodnim elektrolitima zbog uklanjanja molekula iz kationskog kompleksa (desolvatacijski efekti).³² Veći omjer naboja i radijusa čini ione stabilnijima zbog privlačenja liganada, iona, i molekula otapala. Posljedica je solvatacijska ljuska puno većeg volumena od one kod Li^+ i Na^+ analoga.³³ Prisutnost ionskih parova u otopini također znatno utječe na kinetiku platiranja metala. Sparivanje dovodi do promjene naboja i strukture solvatacijske ljuske, što mijenja desolvatacijsku energiju potrebnu za kidanje veza između Ca^{2+} i elektrolita pri ulasku u SEI sloj.³⁴ Kationska solvatacijska ljuska gotovo definira strukturu i svojstva nastalog sloja zbog akumulacije metalnih kationa na površini negativne elektrode, koji postaju polazni reaktanti za formiranje inhibirajućeg sloja.³⁴ Korištenjem otapala visokog donorskog broja (sposobnosti solvatacije), moguće je umanjiti ionsko sparivanje i omogućiti slabije interakcije unutar solvatacijske ljuske čime bi se unaprijedila kinetika platiranja i ugradnje kationa u elektrodu.²¹

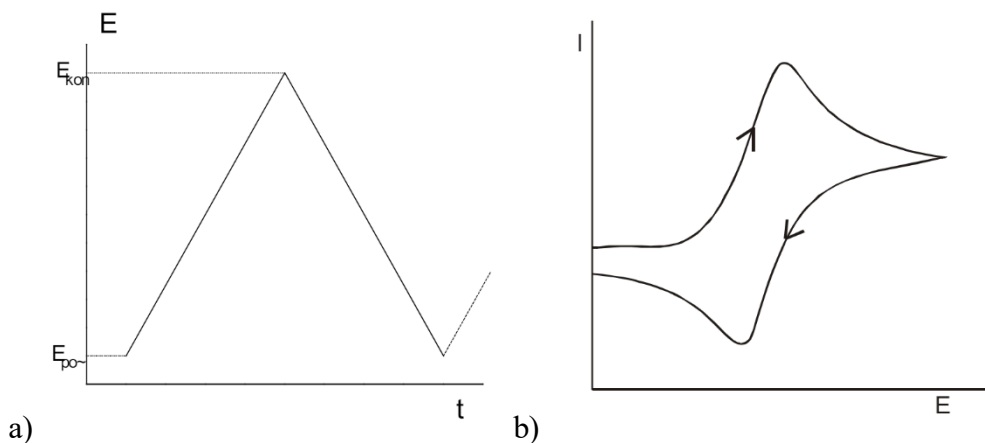


Slika 2.9. Shematski prikaz solvativanog iona i procesa desolvatacije prilikom ulaska u SEI sloj

2.6. Metode ispitivanja

2.6.1. Ciklička voltametrija

Ciklička voltametrija vrlo je popularna tehnika, te je posebno efikasna prilikom proučavanja novih sustava. Signal pobude je linearna promjena potencijala u području odvijanja reakcija na elektrodi prije okretanja smjera promjene potencijala do početne vrijednosti. Signal odziva je struja, mjerena kao funkcija narinutog potencijala.³⁵ Rezultat linearne pobude (slika 2.10. a) je elektrokemijska reakcija na elektrodi koja se registrira kao krivulja struja – potencijal (slika 2.10. b). Važan parametar je brzina promjene potencijala, v , koja se može mijenjati u širokom opsegu što tehniku čini podobnom za ispitivanje sporih, pa tako i vrlo brzih elektrodnih reakcija.³⁶ Osjetljivost strujnog odziva na kakvoću elektrodnih reakcija, kao što su izmjena naboja, difuzija, adsorpcija, ili stvaranje nove faze na površini elektrode, otvara veliki potencijal cikličke voltametrije za dijagnostiku prirode elektrodnog procesa i određivanje njegovog mehanizma.



Slika 2.10. Signal a) pobude, i b) odziva u cikličkoj voltametriji

Važni parametri cikličkog voltamograma su jakost strujnih vrhova pri oksidaciji I_{pa} , i redukciji I_{pc} , te vrijednosti potencijala pri navedenim vrhovima, E_{pa} i E_{pc} . U početku mjerenja u sustavu obitava samo reducirana vrsta redoks para, te pri početnom potencijalu ne dolazi do konverzije u oksidiranu vrstu. Porastom potencijala približavamo se potencijalu potrebnom za oksidaciju jedinice, E_{pa} , anodna struja eksponencijalno raste, te dolazi do difuzije jedinice prema anodi. Anodni vrh, I_{pa} , predstavlja trenutak oksidacije svih reduciranih oblika u blizini elektrode,

a daljnjim povećanjem potencijala struja ovisi o difuziji dodatnih reduciranih jedinki do površine elektrode, odnosno dolazi do pada jakosti struje. Dosegom konačnog potencijala smjer promjene potencijala se okreće. Područje potencijala u kojem se nalazimo i dalje obilježava oksidacija, ali daljnjim padom potencijala počinje rasti katodna struja, te mjerena struja (zbroj anodne i katodne) nastavlja padati. Katodna struja doseže svoj vrhunac, I_{pc} , pri potencijalu E_{pc} , te počinje padati zbog iscrpljivanja oksidiranih vrsta u otopini na površini elektrode. Povratkom na početni potencijal struja ćelije opada na osnovnu vrijednost.

Oprema za cikličku voltametriju sastoji se od računala, i potencioštata spojenog na troelektrodni sustav (radna, referentna, i protuelektroda) unutar elektrolita. Potencioštat primjenjuje i održava potencijal između radne i referentne elektrode, te istovremeno mjeri struju na radnoj, dok sav naboj protječe između radne i protuelektrode, koja zatvara sustav.

2.6.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) koristi se u proučavanju korozije, baterija, poluvodiča, elektropliranja, te elektro-organskih sinteza. Široko je primjenjivana metoda zbog temeljitih informacija o kinetici i mehanizmu elektrokemijskih procesa. Tehnika koristi vrlo male amplitude pobude, obično u području 5 – 10 mV, koje minimalno uzurpiraju istraživani sustav, te smanjuju moguće pogreške nastale mjernom tehnikom.³⁷ Glavna prednost EIS-a je predodžba elektrokemijske ćelije elektroničkim modelom. Međufazna granica elektroda/elektrolit, na kojoj se odvija elektrokemijska reakcija, analogna je električkom krugu koji se sastoji od kombinacije otpora i kapaciteta.³⁸ Odabirom odgovarajućeg ekvivalentnog kruga, moguće je dobiti numeričke vrijednosti elemenata matematičkim usklađivanjem eksperimentalnih podataka.

U krugu istosmjerne struje (dc), odnos između struje, I , i potencijala, E , dan je Ohmovim zakonom:

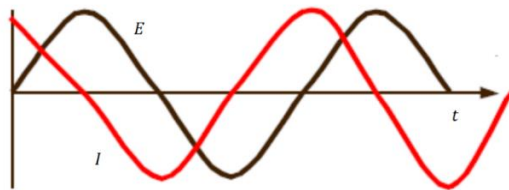
$$E = I \times R,$$

dok za krug izmjenične struje (ac) vrijedi:

$$E = I \times Z,$$

gdje je Z impedancija, veličina ekvivalentna otporu u istosmjernoj struji. Istosmjerna struja može se definirati kao poseban slučaj izmjenične struje, u kojem je frekvencija jednaka nuli. Istosmjerni strujni krug obilježen je samo jednim elementom koji ometa tok elektrona – otpornikom, dok su u slučaju izmjenične struje prisutni zavojnica i kondenzator.

Narinuti izmjenični potencijal rezultira izmjeničnom strujom pomaknutom u vremenu (slika 2.11.)



Slika 2.11. Izmjenični potencijal E , i rezultirajuća izmjenična struja, I

Krivulje struje i napona sa slike 2.11. mogu se vektorski analizirati definiranjem strujnog vektora kao sume njegove realne i imaginarne komponente:

$$I_{uk} = I' + I''j, \quad j = \sqrt{-1}$$

$$E_{uk} = E' + E''j, \quad j = \sqrt{-1}$$

Realna i imaginarna komponenta strujnog ili naponskog vala definirane su u odnosu na neki referentni val, gdje je realna komponenta u fazi, a imaginarna komponenta izvan faze referentnog vala za točno 90° . Omjer vektora potencijala i struje daje izraz za vektor impedancije:

$$Z_{uk} = \frac{E' + E''j}{I' + I''j} = Z' + Z''j$$

Apsolutna vrijednost impedancije dobiva se izrazom:



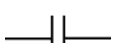
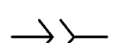
$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2},$$

a fazni kut jednadžbom:

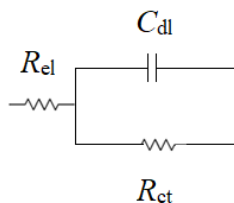
$$\theta = \frac{Z''}{Z'}$$

Analiza impedancijskih odziva započinje odabirom odgovarajućeg električkog ekvivalentnog kruga koji analogno prikazuje pojave do kojih dolazi prilikom elektrokemijske reakcije. Elementi ekvivalentnih krugova prikazani su u tablici 2.1.

Tablica 2.1. Česti elementi ekvivalentnih krugova

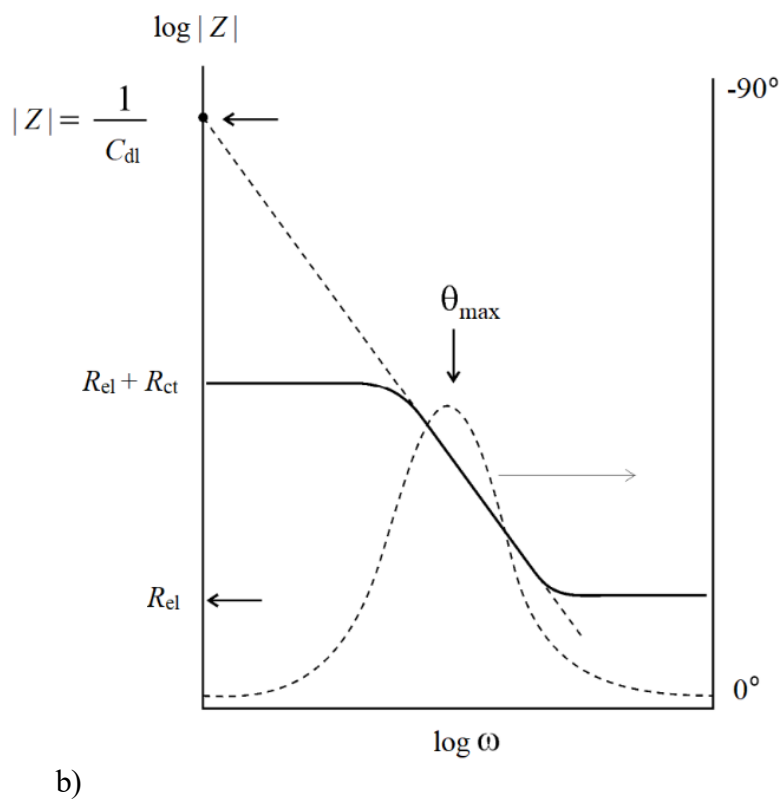
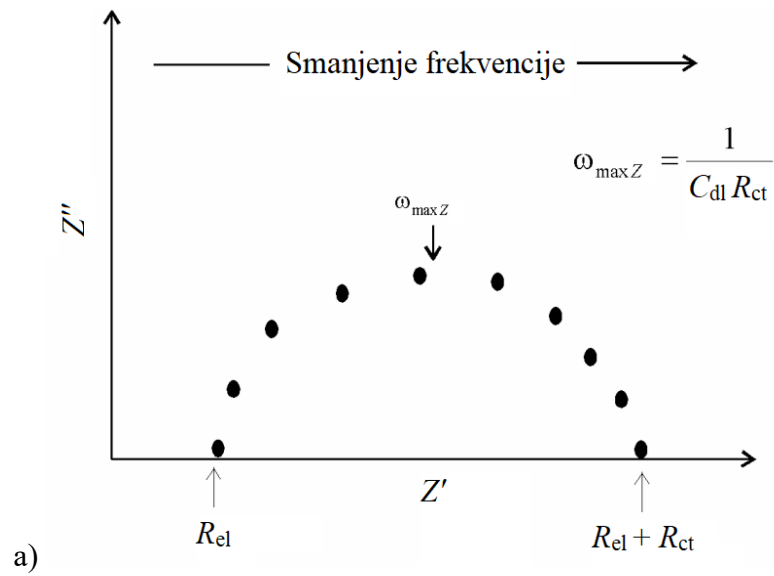
Element	Oznaka	Impedancijske relacije
Otpornik		$Z = R + 0j, \quad j = \sqrt{-1}$
Zavojnica		$Z = j\omega L, \quad \omega = 2\pi f$
Kondenzator		$Z = 0 - \frac{j}{\omega C}, \quad \omega = 2\pi f$
Warburgov element	W	$Z = \frac{1}{\left(\frac{j}{\omega C}\right)^{0,5} \times Q}$
Element konstantne faze		$Z = \frac{1}{\left(\frac{j}{\omega C}\right)^\alpha \times Q}$

Ova mjerna tehnika omogućuje aproksimaciju ponašanja sustava, te određivanje elemenata strujnog kruga od kojih je sastavljen. Elektrokemijska ćelija sastoji se od elektroda, elektrolita, te minimalno dvije međufazne granice na kojima dolazi do elektrokemijske reakcije. Takva ćelija može se prikazati električnim modelom koji se sastoji od kombinacije otpora i kapaciteta. Jednostavna ćelija prikazuje se tzv. Randlesovim krugom prikazanim na slici 2.12., gdje R_{el} predstavlja ohmski otpor ili otpor elektrolita, R_{ct} polarizacijski otpor odnosno otpor prijenosu naboja, te C_{dl} kapacitet dvosloja.³⁹



Slika 2.12. Randlesov električni krug

U slučaju jednostavne ćelije, impedancijski odzivi na međufaznoj granici elektroda elektrolit prikazani su Nyquistovim i Bodeovim prikazom na slikama 2.13. a i 2.13. b.



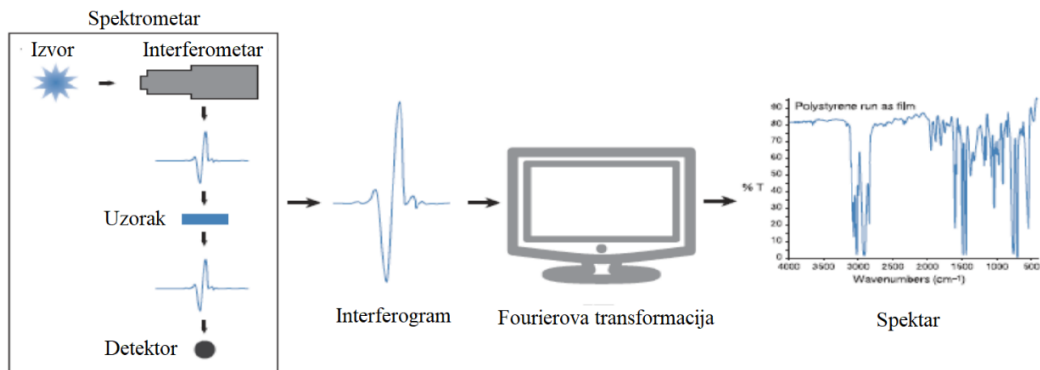
Slika 2.13. a) Nyquistov i b) Bodeov prikaz

Pri najvišim vrijednostima frekvencije polukrug siječe x-os, a impedancija je neovisna o frekvenciji, te odgovara ohmskom otporu R_{el} . Pri najnižim vrijednostima frekvencije, impedancija je također o njoj neovisna, te se može aproksimirati zbrojem ohmskog i polarizacijskog otpora ($R_{el} + R_{ct}$). Pri srednjim vrijednostima frekvencije, impedancija je ovisna o frekvenciji, te je određena kapacitetom. Imaginarna komponenta je značajna i fazni se kut približava maksimumu od 90° . Odnosno, na primjeru Randlesovog kruga, porastom frekvencije impedancija otpornika se ne mijenja, dok impedancija kondenzatora opada, te iznad određene vrijednosti frekvencije postaje zanemariva. Kako je kondenzator paralelno vezan s otpornikom R_{ct} , on djeluje kratko i uklanja otpornik iz kruga. Na najnižim frekvencijama kondenzator se ponaša kao otvoreni krug, te se uklanja. Tada je ukupna impedancija Randlesovog članka zbroj dvaju otpora – R_{el} i R_{ct} .

Ekvivalentni električni krug može se izučavati izvođenjem njegove impedancijske jednadžbe, ali do njega se jednostavnije dolazi empirijski, odnosno usporedbom eksperimentalnih podataka i vrijednosti dobivenih odabranim modelom. Za uspješno određivanje prikladnog ekvivalentnog električnog kruga, impedancija se mora mjeriti preko širokog područja frekvencija. Za temeljit opis elektrokemijskog sustava, potrebno je poznavati vrijednosti fazne i izvan fazne impedancijske komponente na rasponu frekvencija kojima je sustav podvrgnut. Često primjenjivani raspon frekvencija je od 10 mHz do 50 kHz.

2.6.3. Infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama

Infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama (engl. *Fourier Transform Infrared Spectrometry, FTIR*) je instrumentalna metoda detekcije funkcionalnih skupina koja radi na području spektra elektromagnetskih valnih duljina od 2,5 do 15 μm . Ova je tehnika najčešće korištena metoda infracrvene spektroskopije zbog velikih prednosti brzine, osjetljivosti, mehaničke jednostavnosti i kalibracije. Mjerenja su vrlo precizna i jednostavna za upotrebu te pogodna za identifikaciju većine uzoraka.⁴⁰



Slika 2.14. Shema rada FTIR spektrometra

FTIR analiza, shematski prikazana na slici 2.14., temelji se na emitiranju infracrvene svjetlosti koja prolazi kroz aperturu koja kontrolira intenzitet svjetlosti koja dolazi na uzorak, i finalno na detektor. Zraka ulaskom u interferometar interferencijom dviju zraka omogućuje veću preciznost mjerenja. Rezultirajući signal ulazi u ćeliju s uzorkom gdje se apsorbiraju karakteristične valne duljine. Za finalno mjerenje zraka dolazi na detektor, a mjereni signal se digitalizira i dopijeva na računalo gdje se događa Fourierova transformacija te se dobiva završni spektar za analizu.

3. Eksperimentalni dio

Prilikom dizajna elektrokemijskih mjerenja u svrhu unaprijeđenja poznatih tehnologija kao što su LIB, novi materijali testiraju se koristeći standardni elektrolit, najčešće u dvo-elektrodnim sustavima s litijem u ulozi i radne i protuelektrode. Za manje istražene sustave, uporaba troelektrodnog sustava s referentnom elektrodom (kroz koju ne prolazi struja) nužna je kako bi se neovisno kontroliralo i motrilo ponašanje radne i protuelektrode u ćeliji, što pomaže u tumačenju podrijetla zabilježenih fenomena. Dok bi kalcij bio očit izbor za protuelektrodu pri ispitivanju katodnog materijala, taloženje i otapanje moguće je samo u posebnim uvjetima, što znatno ograničava njegovu domenu uporabe.⁴¹ Kao protuelektroda može se koristiti elektroda aktivnog ugljika velike specifične površine kojoj se prilikom polarizacije formira elektrokemijski dvosloj. Međutim, uporaba protuelektrode od aktivnog ugljika iziskuje troelektrodni sustav s pouzdanom referentnom elektrodom, jer potencijal protuelektrode od aktivnog ugljika varira s obzirom na količinu naboja sadržanu u dvosloju. Stabilna referentna elektroda potrebna je za preciznu kontrolu potencijala radne elektrode, koji je ključan u proučavanju elektrodnih materijala.⁴²

3.1. Materijali i otopine

Tablica 3.1. Materijali i otopine korišteni u izvođenju eksperimenata

dio članka	materijal	proizvođač	uloga
radna elektroda	kalcij	Thermo Scientific	aktivni materijal
protuelektroda	<i>N</i> -metil-2-pirolidon	ChemSolute	otapalo
	aktivni ugljik	NORIT	aktivni materijal
	acetilensko crnilo	Timcal	vodljivi aditiv
	poliviniliden fluorid	Arkema	vezivo
	alumijska folija	MTI	strujni kolektor
referentna elektroda	platina		pseudo-referentna elektroda
otopina elektrolita	Ca(BF ₄) ₂	Thermo Scientific	elektrolitna sol
	acetonitril	Fisher Chemical	otapalo
separator	staklasta vlakna	EL CELL	odvajanje elektroda

3.2. Izrada ispitivanog sustava

3.2.1. Izrada elektroda

Kao radna elektroda korištena je kružna pločica metala kalcija, koja je prije sastavljanja članka izbrušena papirom granulacije 120, 200, 400, 600, i 800, u svrhu dobivanja ravnomjerne površine. Kružne pločice promjera 6,4 mm ($A = 0,32 \text{ cm}^2$) dobivene su prešanjem kalcijevih granula. Protuelektroda je pripravljena nanošenjem paste od aktivnog ugljika, veziva poliviniliden fluorida (PVFD), i ugljičnog crnila *Timcal*[®] Super C45 za povećanje vodljivosti. Komponente su miješane u omjeru 8:1:1. Na analitičkoj vagi ABS-N (Kern, Njemačka) izvagano je 0,8 g aktivnog materijala, te 0,1 g veziva i 0,1 g vodljivog aditiva za ukupno 1 g paste. U smjesu se dodaje 3,5 mL otapala *N*-metil-2-pirolidona (NMP), te su dobivene crne viskozne paste koje su zatim podvrgnute miješanju na magnetskoj miješalici MSH-20D (WITEG, Njemačka) u trajanju od 4 sata. Pasta je zatim izlivena na aluminijsku foliju te nanesa u debljini od 200 μm pomoću uređaja *Doctor blade* (Gelon Lib, Kina) prikazanom na slici 3.1. Sloj je sušen preko noći u vakuumskom sušioniku EV-50 (Raypa, Španjolska) na temperaturi od 60 °C. Iz osušene paste su se izrezali kružni oblici promjera 6,4 mm. Kao referentna elektroda koristila se elektroda od platine, a korišteni separator sastojao se od staklenih vlakana.



Slika 3.1. Uređaj za nanošenje sloja *Doctor blade*

3.2.2. Priprava elektrolita

Kao elektrolit je korištena je otopina kalcijevog tetrafluoroborata u acetonitrilu. Većina komercijalno dostupnih soli dolazi u obliku hidrata, a ovisno o načinu sušenja, tetrafluoroboratni anion lako hidrolizira što dovodi do prisutnosti nečistoća.⁴³ Prije pripreve otopine, u ACN su dodana molekulska sita (Alfa Aesar, SAD) promjera pora 3 Å kako bi se eliminirala moguća primjesa vode, dok je kalcijev tetrafluoroborat dobiven sušenjem soli kalcijevog tetrafluoroborat hidrata ($\text{Ca}(\text{BF}_4)_2 \times x\text{H}_2\text{O}$) u sušioniku. Otopina koncentracije 0,5 M pripravljena je otapanjem 106,8 g suhog $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$ u 1 mL acetonitrila, te je miješana na Vortex miješalici iSwix VT (Neuaton, Indija). Zatim je ostavljena 24 h kako bi se sol potpuno otopila.

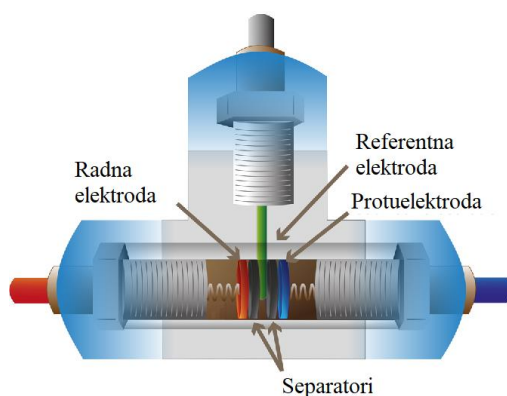
3.2.3. Izrada ćelije

Ćelije su sastavljene u komori *Glove box* (Vigor Technologies, Kina) prikazanoj na slici 3.2., u inertoj atmosferi argona. Inertna atmosfera potrebna je kako bi se spriječilo stvaranje tamnog filma uslijed oksidacije elementarnog kalcija u CaO i Ca_3N_2 .



Slika 3.2. *Glove box* komora s atmosferom argona

Korištena je troelektrodna ćelija T-oblika (Swagelok, Francuska) od perfluoroalkoksi alkana, te je prikazana na slici 3.3. Materijal je iznimno kemijski i termički otporan, te služi kao električni izolator. Referentna platinska elektroda postavlja se kroz gornji otvor ćelije, a zatim se na jedan od bočnih ulaza nanose separator i radna kalcijeva elektroda. Separator se natapa otopinom elektrolita, volumena 50 μL . Separator mora imati dovoljno elektrolita da uspostavi kontakt između elektroda, ali ne toliko da dođe do curenja u druge dijelove ćelije. Na drugi bočni ulaz nanose se separator i protuelektroda od ugljika te se sustav osigura brtvama i strujnim kolektorima od nehrđajućeg čelika. Pripravljena ćelija izvadi se iz komore te se spoji na potencioostat SP-200 (BioLogic, Francuska) uz pripadajuću EC-Lab programsku podršku.



Slika 3.3. Prikaz troelektrodne ćelije za ispitivanje elektrokemijskih svojstava sustava

3.3. Ispitivanje elektrokemije galvanskog članka

Ispitana su elektrokemijska svojstva članka korištenjem tehnike cikličke voltametrije (CV) i elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS). Ispitano je i ponašanje potencijala otvorenog kruga članka (OCV). Sva mjerenja provedena su na potenciostatu SP-200, prikazanom na slici 3.4., uz program EC-Lab. Ciklička voltametrija provedena je u 3 ciklusa uz brzinu promjene potencijala 10 mV s^{-1} . Mjerenja elektrokemijske impedancijske spektroskopije provedena su u rasponu frekvencija 100 kHz – 10 mHz pri potencijalu otvorenog kruga, uz 6 točaka po dekadi logaritamskog prikaza. Vrijednosti impedancije za svaku frekvenciju mjerene su dvaput te je kao finalni rezultat prikazan njihov prosjek. Svi potencijali u ovom radu odnose se na potencijal kalcijeve radne elektrode u odnosu na platinsku pseudo-referentnu elektrodu.



Slika 3.4. Potenciostat SP-200

3.4. Karakterizacija SEI sloja

SEI sloj generiran na površini ispitan je infracrvenom spektroskopijom s Fourierovim transformacijama na uređaju Vertex 70 (Bruker, Billerica, SAD) koji se nalazi na Zavodu za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale, a prikazan je na slici 3.5. Spektar je sniman u rasponu $500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$.



Slika 3.5. FTIR spektrometar Vertex 70 s platinastim detektorom

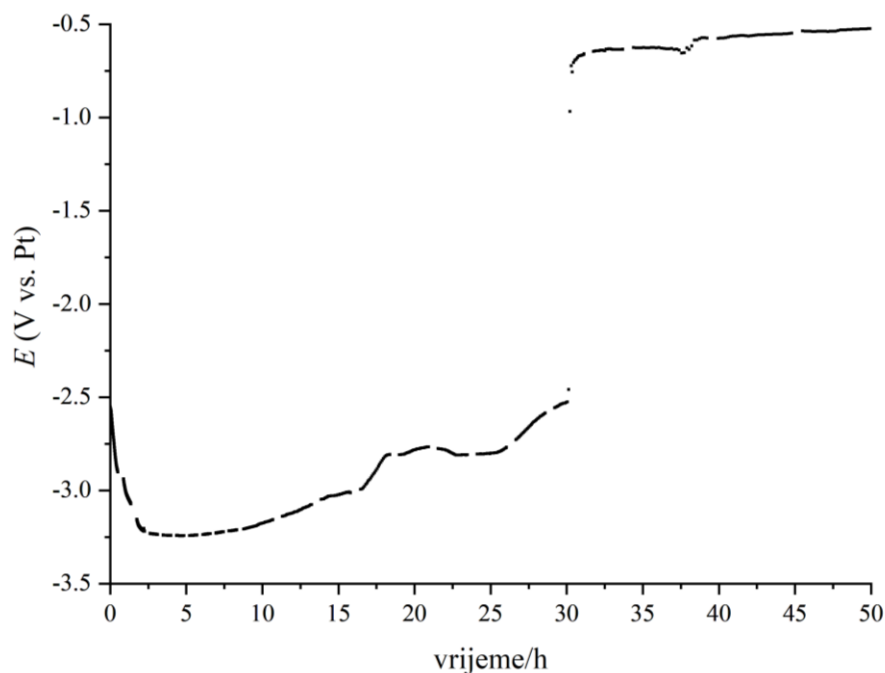
4. Rezultati i rasprava

Za uspješan razvoj baterija temeljenih na kalciju kao materijalu negativne elektrode, potrebno je realizirati reverzibilnu i stabilnu kalcijevu elektrodu koja će omogućiti veliki broj ciklusa punjenja i pražnjenja. Metalni kalcij vrlo je reaktivan i brzo reagira s otapalima s kojima je u kontaktu, rezultirajući nastankom pasivnog sloja koji prekriva elektrodu. Potrebno je pronaći prikladne uvjete da nastali pasivni sloj bude, po analogiji s litijskim elektrodama, dovoljno kompaktan da sprječava daljnje otapanje kalcija, ali i da istovremeno propušta kalcijeve ione. Analogno litijskim baterijama, ovaj pasivni sloj se naziva SEI sloj. Najveća prepreka razvoja kalcijeve baterijske tehnologije upravo je postizanje stabilnog SEI sloja koji će propuštati kalcijeve ione i omogućiti reverzibilnost.

Anodno otapanje kalcija započinje otpuštanjem elektrona u vanjski strujni krug čime nastaje Ca^{2+} ion. Kako bi difundirao do otopine elektrolita mora proći kroz nastali inhibirajući SEI sloj. Prilikom taloženja se odvija obrnut proces. Difuzijom iz otopine elektrolita i prolaskom kroz film, ion dolazi do površine elektrode gdje se primanjem elektrona reducira i deponira na površinu. Uniformno deponiranje od velike je važnosti jer u slučaju neravnomjernosti površine elektrode može doći do nastanka dendrita ili probijanja sloja.

Dosadašnji eksperimenti većinom su rezultirali SEI slojem nepropusnim za Ca^{2+} ione pri sobnoj temperaturi, a kvazireverzibilna reakcija postignuta je uz $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$ u EC:PC 1:1 pri temperaturi od 100°C .²⁵ Daljnje proučavanje $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$ donijelo je hipotezu da prisutnost BO_3 omogućuje prolaz Ca^{2+} kroz inhibirajući sloj.²⁶ Eksperimenti s acetonitrilom upućuju na stvaranje sloja na bazi $\text{CH}_3\text{C}(\text{=NLi})\text{CH}_2\text{-CN}$ ili $\text{CH}_3\text{C}(\text{Li})=\text{N-CH}_2\text{CN}$ i derivata.²⁴ Otapanjem soli $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$ u acetonitrilu nastoji se generirati sloj bogat BO_3 , a očekuju se i organske vrste dobivene raspadom otapala, uz moguće $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaF_2 , CaH_2 , i CaO .

U svrhu ispitivanja elektrokemije članka, provedena su mjerenja potencijala otvorenog kruga (OCP), cikličke voltometrije, i elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Karakterizacija dobivenog SEI sloja odvijala se infracrvenom spektroskopijom s Fourierovim transformacijama.



Slika 4.1. Ovisnost potencijala otvorenog kruga o vremenu

Krivulja ovisnosti potencijala otvorenog kruga (OCP) o vremenu prikazana je na slici 4.1. Snimanje elektrokemijske impedancijske spektroskopije odvijalo se tijekom praćenja OCP u određenim vremenskim intervalima, što je vidljivo na mjestima gdje je krivulja OCP isprekidana.

Ravnotežni potencijal kalcijeve elektrode mijenja se s vremenom, te ukazuje na postojanje dinamičkih procesa koji se odvijaju na površini elektrode. Uspostava ravnotežnog potencijala kalcija u otopinama se odvija ravnotežom reakcije otapanja i depozicije. Ukoliko je parcijalna anodna reakcija otapanja kalcija praćena katodnom redukcijom otapala ili nekog drugog sastojka u otopini, onda možemo govoriti o koroziji kalcija, a ravnotežni potencijal koji se uspostavlja predstavlja korozijski potencijal. OCP je praćen oko dva dana, a na krivulji se mogu razlučiti najmanje tri područja – period naglog pada, period stabilizacije i blagog porasta, te period naglog skoka potencijala.

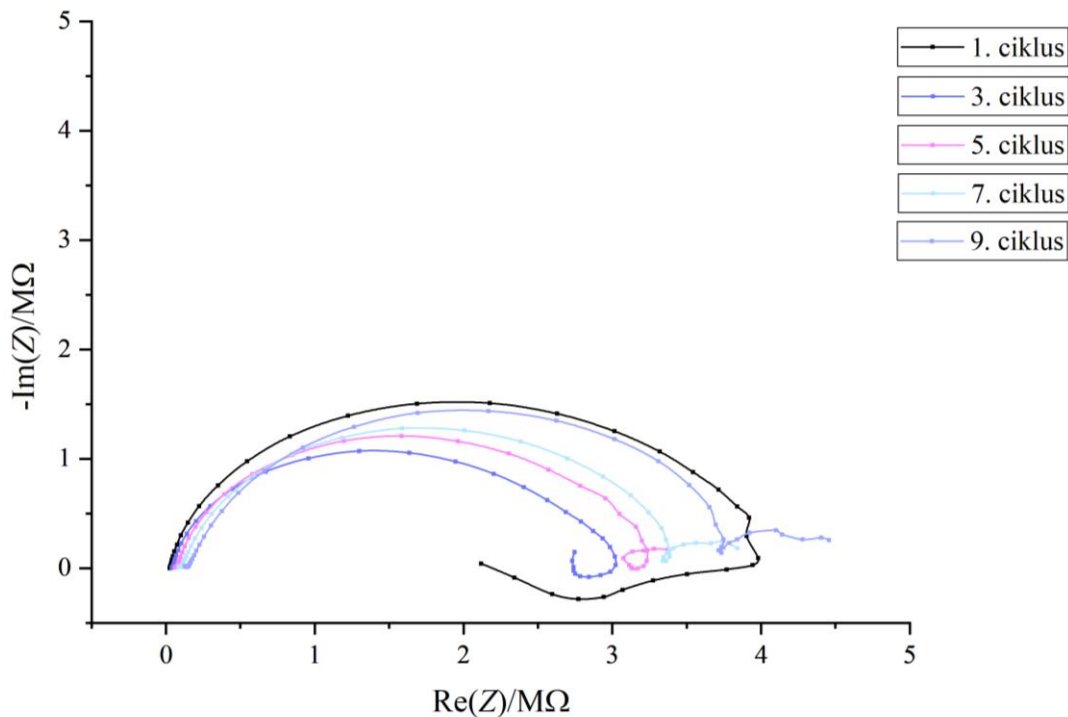
Na samom početku, unutar otprilike 3 h od uranjanja elektrode u elektrolit, dolazi do pomicanja ravnotežnog potencijala prema negativnijim vrijednostima. Nagli pad korozijskog potencijala može se tumačiti kao aktivacija kalcijeve elektrode, odnosno čišćenje površine otapanjem. Uslijed stvaranja neaktivnog produkta koji blokira površinu elektrode, potrebno je

uložiti više energije u katodnu depoziciju kalcija, što se očituje pomakom potencijala prema negativnijim vrijednostima.

U periodu od 3 – 18 h OCP je relativno stabilan uz blagi porast što se može objasniti prekrivanjem površine elektrode neaktivnim, inhibirajućim slojem. Nastali neaktivni sloj može se sastojati od produkata degradacije otapala acetonitrila, soli $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$, ili primjesa u otopini elektrolita (npr. vode). Reakcije anodnog materijala i navedenih potencijalnih reaktanata imaju različite kinetike, što upućuje da će sastav nastalog sloja ovisiti o vremenu. Sloj u početku ne prekriva površinu u potpunosti, te se zbog nestabilnosti otapa, a istovremenom korozijom metala može se i otkinuti od površine. Nastavkom stvaranja SEI sloja on postaje stabilniji, te postupno počinje prekrivati sve veću površinu, a postupnom promjenom sastava sprječava difuziju kalcijevih kationa prilikom anodnog otapanja. Sve teže otapanje kalcija uzrokuje pomak potencijala prema anodnim vrijednostima.

Nakon 30 h dolazi do naglog skoka potencijala što ukazuje da je u tom trenutku površina kalcija potpuno blokirana i onemogućen je kontakt s elektrolitom. Nastali SEI sloj ne propušta kalcijeve ione i time je reakcija otapanja zaustavljena. Mogući sastav nastalog sloja uključuje kemijske spojeve kao što su CaF_2 , CaO , CaCO_3 , i $\text{Ca}(\text{OH})_2$, koje karakterizira slaba ionska vodljivost. Takav sloj onemogućio bi prolaz Ca^{2+} iona i uzrokovao intenzivan skok potencijala. Drugo objašnjenje skoka može biti potpuno probijanje kalcijeve elektrode uslijed jamičaste korozije. Međutim, vizualni pregled kalcijevih elektroda nakon dugotrajne izloženosti elektrolitu nije otkrio da je elektroda potpuno probila i da je elektrolit došao u kontakt s podlogom – nehrđajućim čelikom.

Za razumijevanje procesa koji se odvijaju na kalcijevoj elektrodi na OCP-u korištena je metoda elektrokemijske impedancijske spektroskopije koja daje uvid u električna svojstva međufazne granice elektroda/elektrolit. Impedancijski dijagrami snimljeni u prvom području krivulje OCP-a kada dolazi do naglog pada (1. – 3. ciklus) i polaganog porasta potencijala (3. – 9. ciklus) prikazani su na slici 4.2.



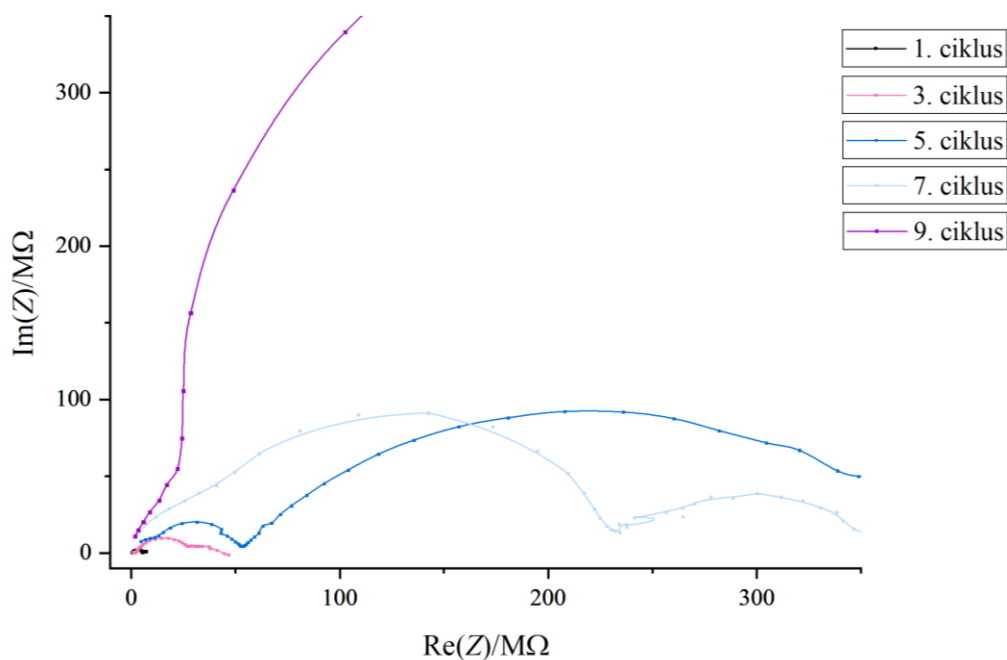
Slika 4.2. Nyquistov prikaz elektrokemijske impedancijske spektroskopije u periodu 0 – 8 h

Općenito se impedancijski dijagrami sastoje od nekoliko karakterističnih područja. U području jako visokih frekvencija, javlja se ohmski otpor, R_s , koji odgovara ukupnom otporu elektrolita, elektroda, i separatora. Ohmski otpor raste s ciklusima, što se može pripisati trošenju elektrolita prilikom stvaranja SEI sloja, i debljini nastalog inhibirajućeg sloja visokog električnog otpora.

Vremenski trend impedancijskih spektara ukazuje da na samom početku, unutar $t = 2,5$ h, dolazi do opadanja ukupnih vrijednosti impedancija nakon čega ukupne vrijednosti impedancija počinju opet rasti. Ovakav trend ukazuje na to da prijelaz elektrona koji se odnosi na reakciju otapanja i depozicije kalcija je praćen barem s dva procesa koja mu se suprotstavljaju. Opadanje ukupne vrijednosti impedancije na samom početku odgovara čišćenju elektrode i njenoj aktivaciji, dok daljnji porast upućuje na postupno inhibiranje površine. Budući da je kalcijeva elektroda dobro očišćena i ispolirana u komori s inertnom atmosferom, može se pretpostaviti da prilikom korozijskog procesa otapanja kalcija nastaju dvije vrste inhibirajućeg sloja, jedan koji je nestabilan i koji se otapa, najvjerojatnije zbog toga što ga skida sama korozija bilo ravnomjernog ili jamičastog mehanizma. Potom, procesom koji ima sporiju vremensku konstantu nastaje stabilan

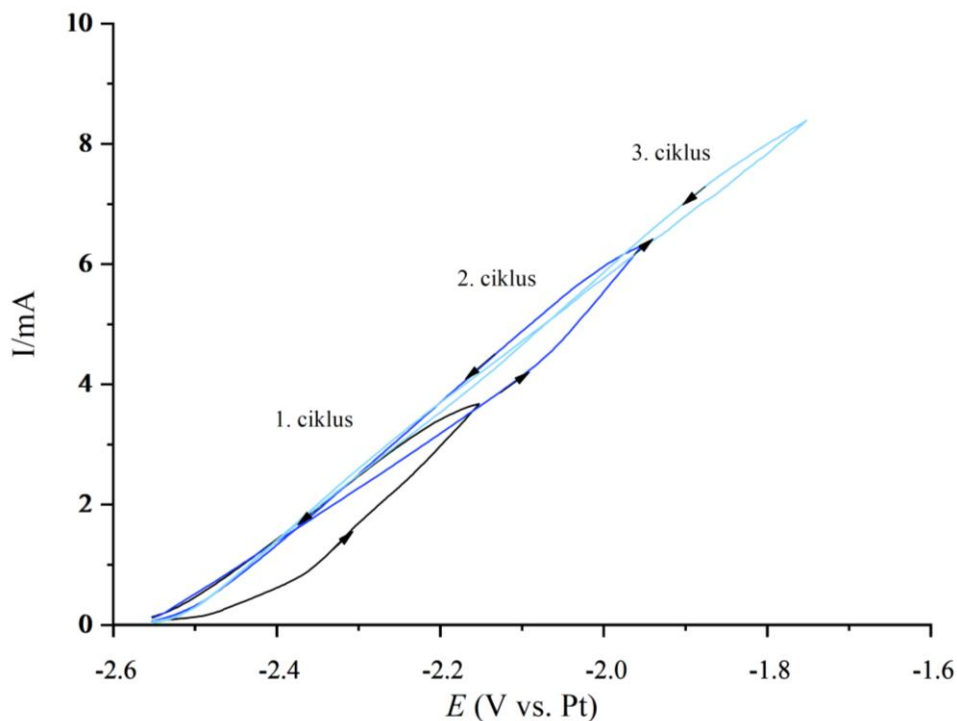
inhibirajući sloj na što ukazuje blagi porast ukupne impedancije, te sve veći polumjer polukruga. To odgovara postupno sporijoj kinetici, odnosno većem otporu prijelaza elektrona koji pruža inhibirajući sloj.

U području niskih frekvencija vidljiva je pojava induktiviteta koja se pripisuje adsorpciji inhibirajućeg sloja na površinu elektrode. Porastom broja ciklusa, induksijska „petlja“ se zaokružuje i tvori novi, manji polukrug.



Slika 4.3. Nyquistov prikaz elektrokemijske impedancijske spektroskopije u drugom području (8 – 30 h)

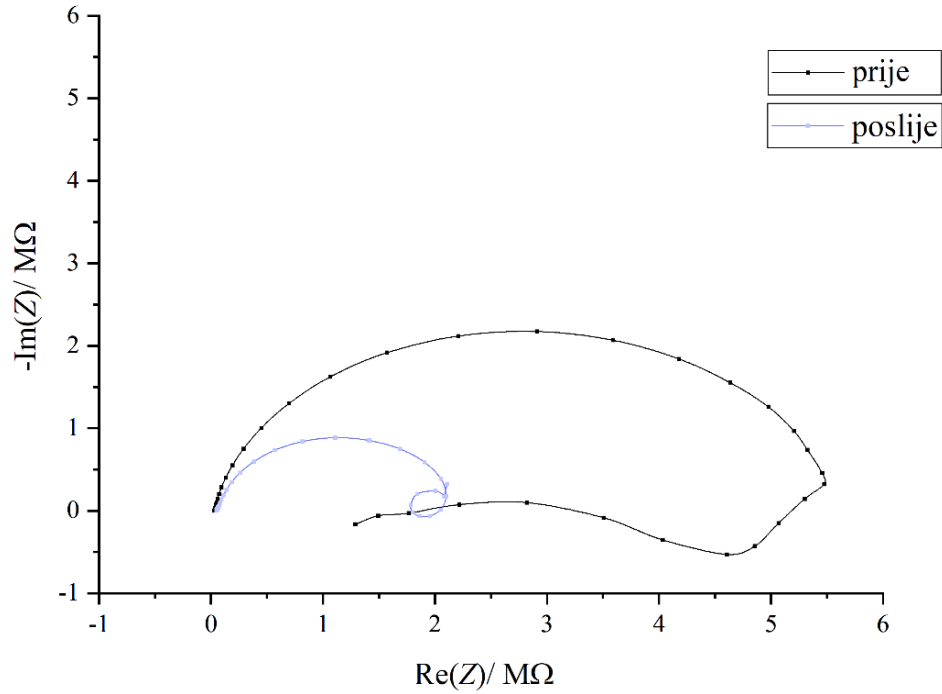
Drugi period karakteriziran je nastavkom porasta potencijala (1. – 7. ciklus) te naglim skokom između 7. i 9. ciklusa uslijed potpune pasivacije elektrode, ili njenog probijanja. U području postupnog porasta, impedancija slijedi trend s potencijalom otvorenog kruga, te je na slici 4.3. vidljiva i transformacija induktiviteta u drugi polukrug.



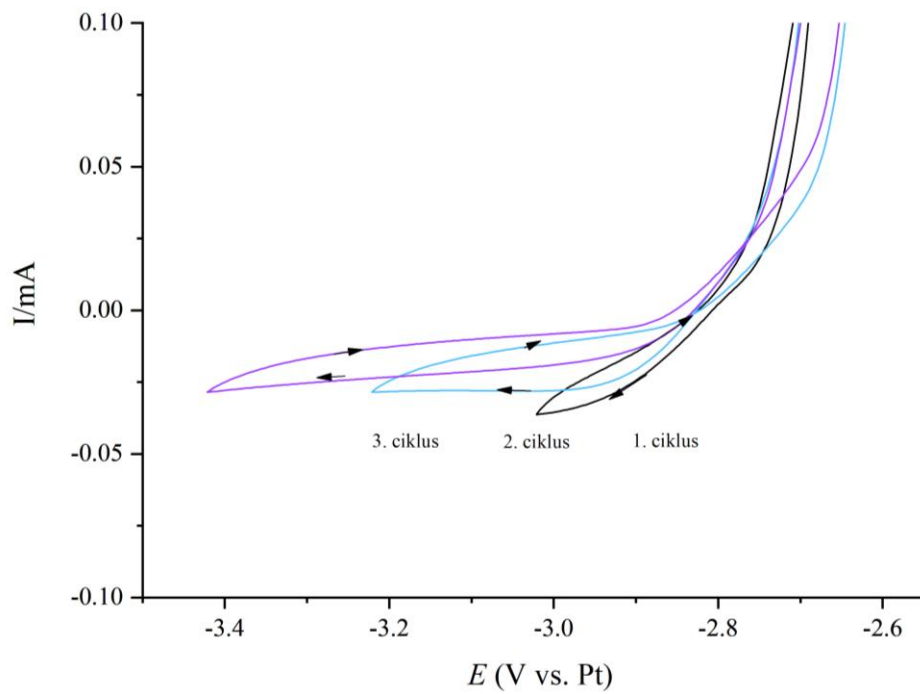
Slika 4.4. Ciklički voltamogrami u anodnom području snimljeni za kalcijevu elektrodu kroz tri ciklusa promjene potencijala pri brzini 10 mV s^{-1}

Ciklički voltamogrami snimani su nakon 10 minutne uspostave OCP-a. Ciklički voltamogram u anodnom području (slika 4.4.) prikazuje otapanje kalcijevе elektrode. Sniman je u 3 ciklusa, polarizacijom u iznosu od 400, 600, i 800 mV u odnosu na potencijal otvorenog kruga iznosa $-2,55 \text{ V}$ prema Pt pseudo-referentnoj reelektrodi. Otapanje kalcija nesmetano je i izraženo, te ukazuje na pojavu pittinga. Povećanje povratne struje u odnosu na polaznu (pri istom potencijalu) tumači se pojavom jamičaste korozije na površini elektrode. Povećanje polarizacije prati i povećanje jakosti struje te ona u prvom ciklusu iznosi $I_a = 3,67 \text{ mA}$ pri $E_{pa} = -2,15 \text{ V}$, u drugom ciklusu iznosi $I_a = 6,33 \text{ mA}$ pri $E_{pa} = -1,95 \text{ V}$, dok u trećem ciklusu iznosi $I_a = 8,38 \text{ mA}$ pri $E_{pa} = -1,75 \text{ V}$.

Nyquistov prikaz elektrokemijske impedancijske spektroskopije prije i poslije anodne polarizacije (slika 4.5.) pokazuje sličan oblik ali uz smanjenje ukupne impedancije što je posljedica razgradnje inhibirajućeg sloja uslijed otapanja kalcija. Spektar je sniman pri potencijalu otvorenog kruga koji iznosi $-2,55 \text{ V}$ u odnosu na Pt pseudo-referentnu elektrodu.

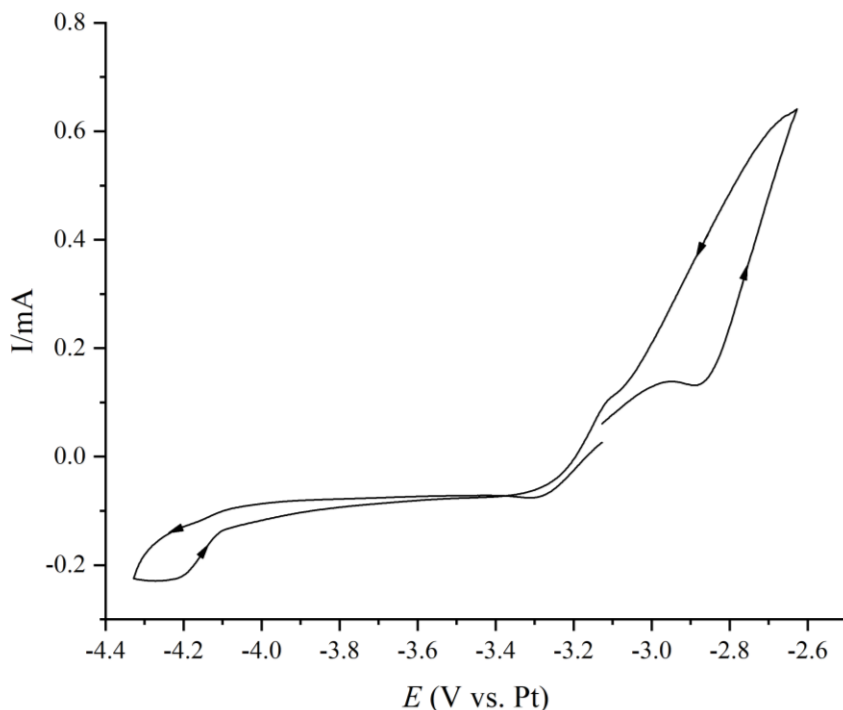


Slika 4.5. Nyquistov prikaz elektrokemijske impedancijske spektroskopije prije i poslije anodne polarizacije, sniman pri $E_{\text{OCP}} = -2,55 \text{ V}$



Slika 4.6. Ciklički voltamogram u katodnom području snimljeni za kalcijevu elektrodu pri brzini promjene 10 mV s^{-1}

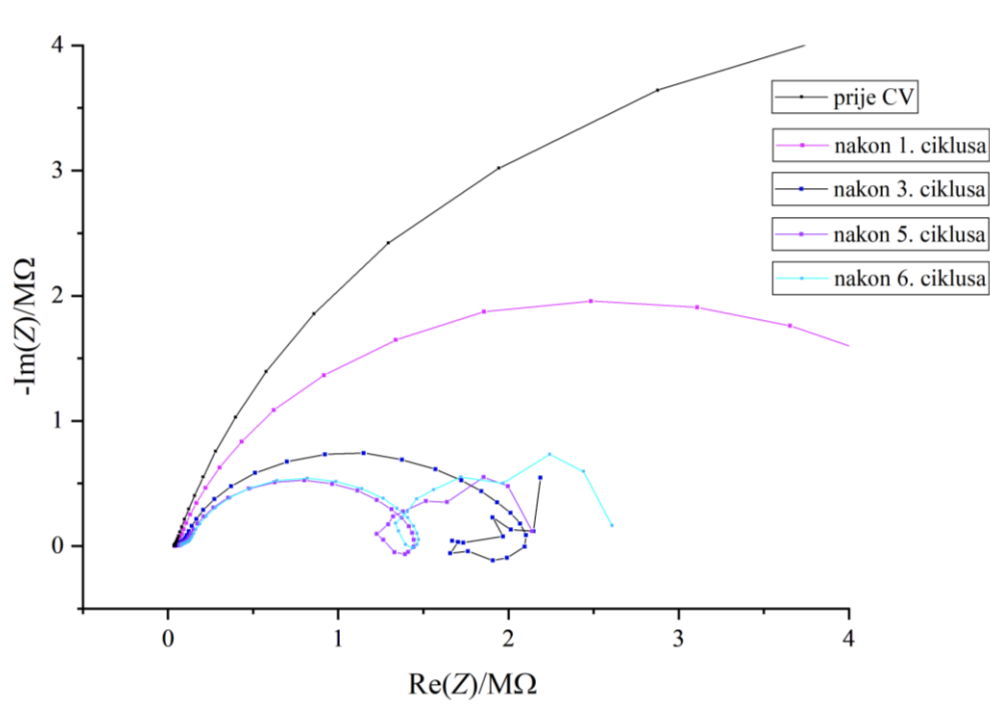
Ciklički voltamogram u katodnom području (slika 4.6.) sniman je u 3 ciklusa, polarizacijom u iznosu od 400, 600, i 800 mV u odnosu na potencijal otvorenog kruga iznosa -2,62 V prema Pt pseudo-referentnoj elektrodi. Navedene polarizacije nisu bile dovoljne za redukciju kalcija te nije zabilježen strujni vrh.



Slika 4.7. Ciklički voltamogram u anodnom i katodnom području snimljeni za kalcijevu elektrodu pri brzini promjene 10 mV/s

Ciklički voltamogram na slici 4.7. sniman je u cijelom području potencijala koji obuhvaća i anodnu i katodnu polarizaciju i to u iznosu +0,5 V do -1,2 V u odnosu na potencijal otvorenog kruga. Zabilježeno je intenzivno otapanje kalcija pri maksimalnoj struji iznosa 0,64 mA. Maksimalna struja u slučaju redukcije iznosi -0,23 mA. Poprilična razlika iznosa naboja oksidacije i redukcije upućuje da je kulonska učinkovitost reakcije depozicije i otapanja kalcija niska. Prilikom anodnog otapanja, Ca^{2+} ion uspijeva proći kroz sloj, te ga pritom razgrađuje. Međutim, inhibirajući sloj brzo se regenerira te blokira Ca^{2+} ione koji pokušavaju difundirati do elektrode u procesu redukcije. Anodna polarizacija potvrđuje već zabilježenu pojavu pittinga. Maksimalne jakosti struje zabilježene su pri maksimalnoj polarizaciji, odnosno pri $E_{\text{pa}} = -2,63$ V jakost struje iznosi $I_{\text{a}} = 0,64$ mA, te pri $E_{\text{pc}} = -4,33$ V iznosi $I_{\text{c}} = 0,22$ mA.

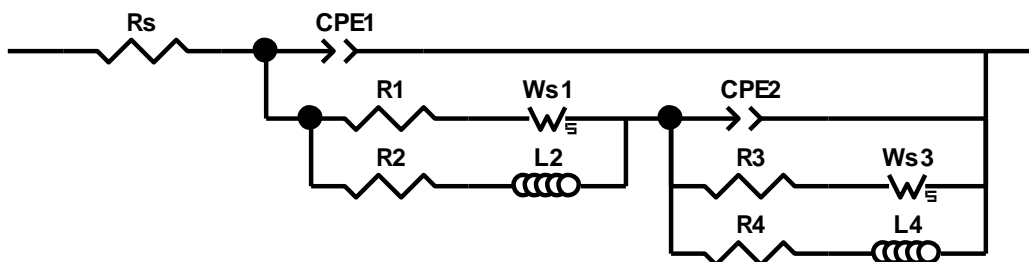
Ciklički voltamogram sniman je na početnom potencijalu otvorenog kruga od -3,13 V, malo više od 2 h nakon konstrukcije ćelije. Snimanjem potencijala otvorenog kruga utvrđeno je kako se pri potencijalu od -3,13 V nalazimo u području aktivacije te sukladno tome impedancija iz ciklusa u ciklus pada. Oko 2,5 h nakon početka mjerenja zabilježen je blagi porast potencijala koji je popraćen i porastom impedancije kao što je vidljivo u 6. ciklusu na slici 4.8.



Slika 4.8. Nyquistov prikaz elektrokemijske impedancijske spektroskopije prije i poslije cikličke voltametrije

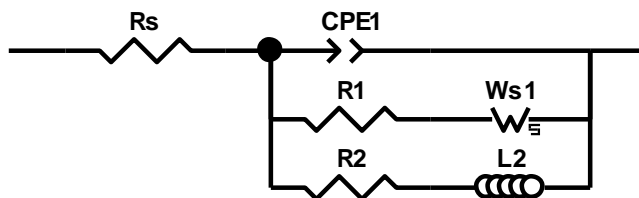
Mjerenja OCP ukazuju na stvaranje dvaju vrsta inhibirajućeg sloja. Prvi sloj koji nastaje je nestabilan, te ga kalcijevi ioni prilikom otapanja odvajaju od elektrode, dok drugi sloj, onaj veće vremenske konstante, stabilan je te postupno blokira elektrodu. Sukladno tome, impedancijski dijagrami mogu se opisati modelima ekvivalentnih električnih krugova na slici 4.9. i 4.10. Modeli sadrže nekoliko različitih elemenata. Otpornik R_s predstavlja otpor elektrolita, a CPE (element konstantne faze, eng. *constant phase element*) predstavlja kapacitet dvosloja neidealnog kondenzatora. Ovaj element koristi se zbog nesavršene površine kalcijeve elektrode. Hrapavost površine uzrokuje nejednoliku distribuciju kapaciteta po površini, stoga se kapacitet dvosloja ne može opisati idealnim kondenzatorom. Otpornici predstavljaju otpor prijelazu naboja prilikom otapanja i taloženja kalcija, dok se zavojnice odnose na proces adsorpcije inhibirajućeg sloja, a

moguće i pojavu jamičaste korozije. Otpor prijelazu naboja praćen je difuzijom, koju predstavlja modificirani Warburgov element, W_s (Warburg open). Kako bi Ca^{2+} ion uspješno difundirao do površine elektrode, mora putovati kroz masu elektrolita, ali i kroz porozni inhibirajući sloj. Uporaba običnog Warburgovog elementa rezultirala je modelom nezadovoljavajućeg poklapanja s eksperimentalnim podacima, što ukazuje na prisutstvo inhibirajućeg sloja. Drugi inhibirajući sloj onemogućava penetraciju SEI sloja, što se manifestira u povećanju otpora difuzije. Promatranjem vrijednosti ovog elementa moguće je pratiti promjenu svojstava inhibirajućeg sloja.

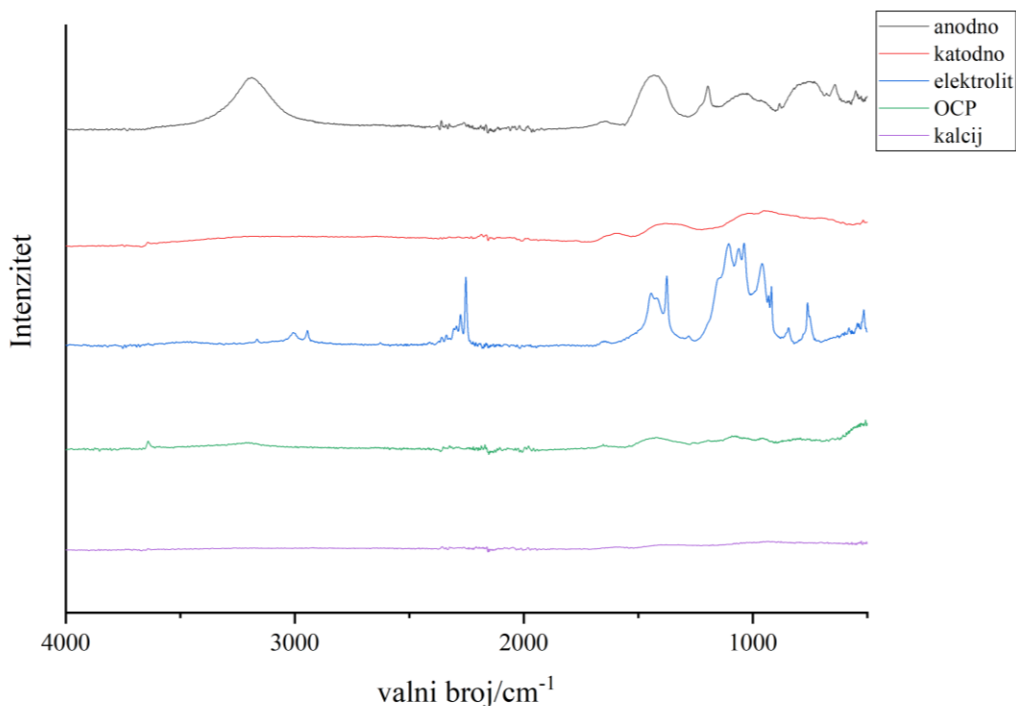


Slika 4.9. Ekvivalentni električni krug za slučaj s dva inhibirajuća sloja

Desni ogranak modela, paralelni spoj $CPE_2/(R_3+W_{S3})/(R_4+L_4)$, predstavlja utjecaj nestabilnog inhibirajućeg sloja, dok se lijevi ogranak modela, paralelni spoj $(R_1+W_{S1})/(R_2+L_2)$, odnosi na stabilan SEI sloj. Impedancijski dijagrami, u periodu kada su prisutna oba sloja, mogu se opisati modelom sa slike 4.9. Nestabilnost prvog sloja postupno dovodi do njegovog otkidanja s površine prilikom otapanja kalcija, te vrijednosti elemenata desnog ogranka postaju zanemarive. U tom slučaju na površini ostaje samo stabilan sloj, te se primjenjuje model sa slike 4.10. U oba modela R_s predstavlja otpor elektrolita, dok preostali elementi u paralelnom spoju predstavljaju granicu faza elektroda/elektrolit, i sve inhibirajuće slojeve koji između nastaju.



4.10. Ekvivalentni električni krug za slučaj s jednim inhibirajućim slojem



Slika 4.11. FTIR spektri za čistu kalcijevu elektrodu, elektrolit, elektrodu nakon snimanja OCP, te elektrode nakon anodne i katodne polarizacije

FTIR spektri su analizirani usporedbom dobivenih rezultata s onima iz ranijih akademskih studija, što pruža dobru osnovu za interpretaciju spektara.

Otopina $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$ u ACN, odnosno elektrolit, pokazuje uski signal srednjeg intenziteta pri 2253 cm^{-1} što odgovara rastezanju $-\text{C}\equiv\text{N}$ skupine, dok se vrpce na 1443 i 1375 cm^{-1} pripisuju savijanju i rastezanju C–H veze u metilnoj skupini acetonitrila. Vrpca na 1060 cm^{-1} može se pripisati rastezanju B–F veze u tetrafluoroboratnom anionu.²⁴

Spektar elektrode nakon anodne polarizacije pokazuje široki signal na 3187 cm^{-1} , koji se može pripisati rastezanju hidroksilne skupine uslijed nastanka $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zbog nedovoljnog sušenja elektrolita. Vrpca na 1470 cm^{-1} pripisuje se rastezanju B–O veze borata²⁷, ali može biti spojena s vrpcom rastezanja C–O veze u CaCO_3 koja se očekuje na otprilike 1450 cm^{-1} .⁴⁴ Vrpca na 775 cm^{-1} upućuje na Ca–F rastezanje.⁴⁵ Vrpce pripisane acetonitrilu prisutne su i na spektru nakon anodne polarizacije, ali su manje definirane što upućuje da navedene skupine sudjeluju u interakcijama s drugim vrstama na elektrodi. Vrpca na 2253 cm^{-1} , pripisana rastezanju $-\text{C}\equiv\text{N}$

skupine, nije vidljiva na spektru nakon anodne polarizacije što može biti rezultat redukcije nitrilne skupine u drugu organsku vrstu kao što je amin.

Spektar nakon katodne polarizacije i OCP pokazuje slične signale kao u slučaju anodne polarizacije, ali umanjenog intenziteta. Otapanje kalcija znatno je brže pri anodnoj polarizaciji u odnosu na OCP, što može objasniti veći intenzitet vrpce, odnosno nastanak sloja veće debljine. Iz navedenog se može pretpostaviti da je anodno otapanje svojevrsni preduvjet za nastanak inhibirajućeg sloja. Za stjecanje boljeg uvida u strukturu sloja, predlaže se Ramanova spektroskopija, i analiza difrakcije rendgenskih zraka (XRD).

5. Zaključak

Ispitano je elektrokemijsko ponašanje kalcijeve elektrode u elektrolitu 0,5 M $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$ u acetonitrilu. Mjerenja potencijala otvorenog kruga ukazuju na postupni nastanak SEI sloja koji blokira elektrodu i onemogućuje reverzibilnost procesa. Prva 3 sata nakon kontakta elektrode s elektrolitom, OCP naglo pada, što ukazuje na aktivaciju elektrode, odnosno čišćenje otapanjem metala. Proces anodnog otapanja intenzivan je, te je zabilježena pojava jamičaste korozije. Nakon trećeg sata dolazi do kratke stabilizacije OCP-a, te nastaju dva SEI sloja. Prvi je nestabilan inhibirajući sloj koji se daljnjim otapanjem kalcija otkida od površine, dok drugi, stabilniji, blokira elektrodu te njenim prekrivanjem onemogućuje reakcije otapanja i deponiranja. Do potpune inhibicije elektrode dolazi oko tridesetog sata, što se očituje u intenzivnom skoku potencijala. Spomenuta pojava jamičaste korozije također može objasniti skok, ukoliko je došlo do mjestimičnog probijanja kalcijeve elektrode, međutim, vizualnim pregledom nije uočeno probijanje. Impedancijski spektri pokazuju pad ukupne impedancije u periodu aktivacije elektrode, te postupni porast prilikom nastajanja inhibirajućih slojeva. Povećanje radijusa polukruga odgovara sporijoj kinetici, odnosno većem otporu prijelaza elektrona. U području niskih frekvencija uočena je pojava induktiviteta koja odgovara adsorpciji pasivnih slojeva na površinu elektrode, a porastom broja ciklusa iz induksijske petlje nastaje novi polukrug. Anodnom polarizacijom elektrode potvrđena je jamičasta korozija, a otapanje kalcija je intenzivno. Inhibirajući slojevi na elektrodi suprotstavljaju se redukciji kalcija blokirajući prolaz Ca^{2+} iona.

Predloženi su modeli ekvivalentnih električnih krugova koji vjerno opisuju impedancijske dijagrame. Modeli sadrže otpor elektrolita, R_s , te paralelnu kombinaciju elementa konstantne faze, otpornika, zavojnice, te modificiranog Warburgovog elementa.

FTIR spektri upućuju na prisutnost CaCO_3 , CaF_2 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, i borata. Iako se smatra da prisutnost borata dovodi do SEI sloja dobre ionske vodljivosti, dobiveni sloj nepropustan je za Ca^{2+} ione.

6. Popis simbola i znakova

A	– površina, cm^2
ac	– <i>alternating current</i> – izmjenična struja
ACN	– acetonitril
C	– kapacitet
Ca	– kalcij
C_{dl}	– kapacitet dvosloja
CIB	– <i>calcium ion battery</i> – kalcij-ionska baterija
CMB	– <i>calcium metal battery</i> – kalcij metalna baterija
CV	– ciklička voltometrija
dc	– <i>direct current</i> – istosmjerna struja
DMF	– dimetil formamid
E	– potencijal/napon, V
EC	– <i>ethylene carbonate</i> – etilen karbonat
EIS	– elektrokemijska impedancijska spektroskopija
f	– frekvencija, Hz
FEC	– <i>fluoroethylene carbonate</i> – fluoroetilen karbonat
FTIR	– <i>Fourier transformed infrared spectroscopy</i> – infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama
I	– jakost struje, A
$\text{Im}(Z)$	– imaginarna komponenta impedancije, Ω

Li	– litij
LIB	– <i>lithium ion battery</i> – litij-ionska baterija
NMP	– <i>N</i> -metilpirolidon
OCP	– <i>open circuit potential</i> – potencijal otvorenog kruga
PC	– <i>propylene carbonate</i> – propilen karbonat
R	– otpor, Ω
R_{ct}	– otpor prijenosu naboja, Ω
$\text{Re}(Z)$	– realna komponenta impedancije, Ω
R_{el}	– ohmski otpor/otpor elektrolita, Ω
SAD	– Sjedinjene Američke države
SEI	– <i>solid electrolyte interphase</i> – međupovršinski sloj krutog elektrolita
t	– vrijeme, s
TBA	– tetrabutilamonij
TFSI	– <i>bis(trifluoromethanesulfonyl)imide</i> – bis(trifluorometansulfonil)imid
THF	– tetrahidrofuran
W	– Warburgova impedancija, Ω
XRD	– <i>X-ray diffraction</i> – rendgenska difrakcija
Z	– impedancija, Ω
θ	– fazni pomak, rad
ω	– kružna frekvencija, s^{-1}

7. Literatura

1. Blomgren GE. The Development and Future of Lithium Ion Batteries. *J Electrochem Soc.* 2017;164(1):A5019-A5025. doi:10.1149/2.0251701jes
2. Armand M, Tarascon JM. Building better batteries. *Nature.* 2008;451(7179):652-657. doi:10.1038/451652a
3. <https://europe.wetlands.org/blog/world-water-day-the-water-impacts-of-lithium-extraction/>.
4. Bracamonte MV, Vizintin A, Kapun G, et al. Surface film formation on Mg electrode containing magnesium polysulfides in TFSI-based electrolytes. *Journal of Power Sources.* 2023;555:232367. doi:10.1016/j.jpowsour.2022.232367
5. Suman Gandhi, Parne SR, Reddy Edla D. *Electrochemical Energy Storage Systems and Devices*. First. Multi Spectrum Publications; 2021.
6. <https://www.hiddenanalytical.com/blog/lithium-ion-battery-development/>.
7. Krivik P, Bac P. Electrochemical Energy Storage. In: Zobia A, ed. *Energy Storage - Technologies and Applications*. InTech; 2013. doi:10.5772/52222
8. Schroder K, Alvarado J, Yersak TA, et al. The Effect of Fluoroethylene Carbonate as an Additive on the Solid Electrolyte Interphase on Silicon Lithium-Ion Electrodes. *Chem Mater.* 2015;27(16):5531-5542. doi:10.1021/acs.chemmater.5b01627
9. Maraschky A, Akolkar R. Temperature Dependence of Dendritic Lithium Electrodeposition: A Mechanistic Study of the Role of Transport Limitations within the SEI. *J Electrochem Soc.* 2020;167(6):062503. doi:10.1149/1945-7111/ab7ce2
10. Xu Y, Wu H, Jia H, Zhang JG, Xu W, Wang C. Current Density Regulated Atomic to Nanoscale Process on Li Deposition and Solid Electrolyte Interphase Revealed by Cryogenic Transmission Electron Microscopy. *ACS Nano.* 2020;14(7):8766-8775. doi:10.1021/acsnano.0c03344
11. Wu J, Ihsan-UI-Haq M, Chen Y, Kim JK. Understanding solid electrolyte interphases: Advanced characterization techniques and theoretical simulations. *Nano Energy.* 2021;89:106489. doi:10.1016/j.nanoen.2021.106489
12. Taghavi-Kahagh A, Roghani-Mamaqani H, Salami-Kalajahi M. Powering the future: A comprehensive review on calcium-ion batteries. *Journal of Energy Chemistry.* 2024;90:77-97. doi:10.1016/j.jechem.2023.10.043

13. Ponrouch A, Bitenc J, Dominko R, Lindahl N, Johansson P, Palacin MR. Multivalent rechargeable batteries. *Energy Storage Materials*. 2019;20:253-262. doi:10.1016/j.ensm.2019.04.012
14. Thomas UB, Forster FT, Haring HE. Corrosion and Growth of Lead-Calcium Alloy Storage Battery Grids as a Function of Calcium Content. *Trans Electrochem Soc*. 1947;92(1):313. doi:10.1149/1.3071822
15. Selis SM, Wondowski JP, Justus RF. A High-Rate, High-Energy Thermal Battery System. *Journal of the Electrochemical Society*. 1964;111:6. doi:10.1149/1.2426065
16. https://en.wikipedia.org/wiki/Ionic_radius.
17. Meitav A, Peled E. Calcium-Ca(AICI4)2-Thionyl Chloride Cell: Performance and Safety. 1982;129(3).
18. Arroyo-de Dompablo ME, Ponrouch A, Johansson P, Palacín MR. Achievements, Challenges, and Prospects of Calcium Batteries. *Chem Rev*. 2020;120(14):6331-6357. doi:10.1021/acs.chemrev.9b00339
19. Nath SS, Patil IG, Sundriyal P. Material extrusion of electrochemical energy storage devices for flexible and wearable electronic applications. *Journal of Energy Storage*. 2024;79:110129. doi:10.1016/j.est.2023.110129
20. Narayanan B. Computational Modeling of Battery Materials. In: *Encyclopedia of Energy Storage*. Elsevier; 2022:278-290. doi:10.1016/B978-0-12-819723-3.00156-6
21. Forero-Saboya JD, Marchante E, Araujo RB, Monti D, Johansson P, Ponrouch A. Cation Solvation and Physicochemical Properties of Ca Battery Electrolytes. *J Phys Chem C*. 2019;123(49):29524-29532. doi:10.1021/acs.jpcc.9b07308
22. Grinbank SG, Soba A, Gonzalez GA, Díaz Constanzo G, Bogo HA, Marshall G. Simulations of transport regime in electrodeposition in different viscosity scenarios. In: *2010 Annual International Conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology*. IEEE; 2010:3241-3244. doi:10.1109/IEMBS.2010.5627407
23. Muldoon J, Bucur CB, Gregory T. Quest for Nonaqueous Multivalent Secondary Batteries: Magnesium and Beyond. *Chem Rev*. 2014;114(23):11683-11720. doi:10.1021/cr500049y
24. Aurbach D, Skaletsky R, Gofer Y. The Electrochemical Behavior of Calcium Electrodes in a Few Organic Electrolytes. *J Electrochem Soc*. 1991;138(12):3536-3545. doi:10.1149/1.2085455

25. Ponrouch A, Frontera C, Bardé F, Palacín MR. Towards a calcium-based rechargeable battery. *Nat Mater.* 2016;15(2):169-172. doi:10.1038/nmat4462
26. Wei Q, Zhang L, Sun X, Liu TL. Progress and prospects of electrolyte chemistry of calcium batteries. *Chem Sci.* 2022;13(20):5797-5812. doi:10.1039/D2SC00267A
27. Bodin C, Forero Saboya J, Jankowski P, et al. Boron-Based Functional Additives Enable Solid Electrolyte Interphase Engineering in Calcium Metal Battery. *Batteries & Supercaps.* 2023;6(1):e202200433. doi:10.1002/batt.202200433
28. Wang D, Gao X, Chen Y, Jin L, Kuss C, Bruce PG. Plating and stripping calcium in an organic electrolyte. *Nat Mater.* 2018;17(1):16-20. doi:10.1038/nmat5036
29. Li Z, Fuhr O, Fichtner M, Zhao-Karger Z. Towards stable and efficient electrolytes for room-temperature rechargeable calcium batteries. *Energy Environ Sci.* 2019;(12). doi:10.1039/C9EE01699F
30. Jie Y, Tan Y, Li L, et al. Electrolyte Solvation Manipulation Enables Unprecedented Room-Temperature Calcium-Metal Batteries. *Angew Chem Int Ed.* 2020;59(31):12689-12693. doi:10.1002/anie.202002274
31. Song H, Su J, Wang C. Hybrid Solid Electrolyte Interphases Enabled Ultralong Life Ca-Metal Batteries Working at Room Temperature. *Adv Mater.* 2021;33(2):e2006141. doi:10.1002/adma.202006141
32. Gummow RJ, Vamvounis G, Kannan MB, He Y. Calcium-Ion Batteries: Current State-of-the-Art and Future Perspectives. *Advanced Materials.* 2018;30(39):1801702. doi:10.1002/adma.201801702
33. Goodenough JB, Park KS. The Li-ion rechargeable battery: a perspective. *J Am Chem Soc.* 2013;135(4):1167-1176. doi:10.1021/ja3091438
34. Forero-Saboya J, Davoisne C, Dedryvère R, Yousef I, Canepa P, Ponrouch A. Understanding the nature of the passivation layer enabling reversible calcium plating. *Energy Environ Sci.* 2020;13(10):3423-3431. doi:10.1039/D0EE02347G
35. Elgrishi N, Rountree KJ, McCarthy BD, Rountree ES, Eisenhart TT, Dempsey JL. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *J Chem Educ.* 2018;95(2):197-206. doi:10.1021/acs.jchemed.7b00361
36. Petrović, Ž., Vježba 1., Ciklička voltametrij, Zavod za elektrokemiju, FKIT (2015).

37. Petrović, Ž., Vježba 4., Elektrokemijska impedancijska spektroskopija, Zavod za elektrokemiju, FKIT (2015).
38. Barsoukov E, Macdonald JR, eds. *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*. 2nd ed. Wiley-Interscience; 2005.
39. Nomura S, Tashiro H, Terasawa Y, et al. Randles circuit model for characterizing a porous stimulating electrode of the retinal prosthesis. *Elect Comm in Japan*. 2021;104(3):e12324. doi:10.1002/ecj.12324
40. <https://www.gossmanforensics.com/pdf-library/pdf-analytical-methods/fourier-transform-infrared.pdf>.
41. Dugas R, Forero-Saboya JD, Ponrouch A. Methods and Protocols for Reliable Electrochemical Testing in Post-Li Batteries (Na, K, Mg, and Ca). *Chem Mater*. 2019;31(21):8613-8628. doi:10.1021/acs.chemmater.9b02776
42. Liu X, Elia GA, Passerini S. Evaluation of counter and reference electrodes for the investigation of Ca battery materials. *Journal of Power Sources Advances*. 2020;2:100008. doi:10.1016/j.powera.2020.100008
43. Forero-Saboya JD, Lozinšek M, Ponrouch A. Towards dry and contaminant free Ca(BF₄)₂-based electrolytes for Ca plating. *Journal of Power Sources Advances*. 2020;6:100032. doi:10.1016/j.powera.2020.100032
44. Al-Dabbas MA, Schanz T, Yassen MJ. Proposed engineering of gypsiferous soil classification. *Arab J Geosci*. 2012;5(1):111-119. doi:10.1007/s12517-010-0183-5
45. Khunur MM, Risdianto A, Mutrofin S, Prananto YP. Synthesis of Fluorite (CaF₂) Crystal from Gypsum Waste of Phosphoric Acid Factory in Silica Gel. *Bull Chem React Eng Catal*. 2012;7(1):71-77. doi:10.9767/bcrec.7.1.3171.71-77