

Studij elektrokemijskih reakcija na granici faza Ca/acetonitril

Grgurić, Livia

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:149:681613>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-25**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Livia Grgurić

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2024.

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

Kandidatkinja **Livia Grgurić**

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

Livia Grgurić

STUDIJ ELEKTROKEMIJSKIH REAKCIJA NA GRANICI FAZA Ca/ACETONITRIL

DIPLOMSKI RAD

Mentor: prof. dr. sc. Zoran Mandić

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

prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

izv. prof. dr. sc. Vladimir Dananić

Zagreb, rujan 2024.

Najveća hvala mojem mentoru prof. dr. sc. Zoranu Mandiću na svim uputama, komentarima i pomoći pri izradi ovoga diplomskog rada. Također, velika hvala i asistentu Grguru Mihalincu na svojoj pomoći u laboratoriji i povjerenju tokom eksperimentalnog dijela ovoga rada. Nadalje, želim zahvaliti svojoj obitelji na podršci kroz sve godine studiranja.

SAŽETAK

Kalcijeve baterije se smatraju jednom od privlačnih zamjena za Li-ion baterije, zbog obilja kalcija u Zemljinoj kori i standardnog redukcijskog potencijala koji je usporediv s tim od litija. No, za realizaciju kalcijeve baterije koja u potpunosti radi potrebno je identificirati i razviti prikladne elektrode i elektrolit. Najveći izazov predstavlja uspostavljanje reverzibilne depozicije i otapanje metalne anode od kalcija. Dodatno, u velikom broju elektrolita dolazi do inhibicije kalcija zbog čega je od izrazito važno odabrati formulaciju elektrolita koja neće dovesti do inhibicije kalcija.

U okviru ovog rada provedena su elektrokemijska ispitivanja kalcijeve elektrode u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ elektrolitu kako bi se istražio utjecaj $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ elektrolita na elektrokemijsko ponašanje kalcijeve elektrode i na reverzibilnost reakcija otapanja i depozicije. Ispitivanje kalcijeve anode u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ elektrolitu provedeno je sljedećim tehnikama: naponom otvorenog kruga, cikličkom voltametrijom te elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom. Mjerenjem napona otvorenog kruga utvrđeno je da je kalcij u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ elektrolitu podložan koroziji pri čemu se elektroda prekriva inhibirajućim slojem. Inhibirajući sloj usporava katodnu depoziciju kalcija zbog male permeabilosti kalcijev iona kroz njega. Katodna depozicija kalcija je vidljiva na cikličkim voltamogramima u prvom ciklusu promjene potencijala, ali se kod sljedećih ciklusa elektroda potpuno inhibira. Anodno otapanje kalcija iz otopine $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ ide neometano unatoč nastalom inhibirajućim sloj. Moguće je da otapanje kalcija razgrađuje nastali sloj i na taj način omogućuje daljnje otapanje.

Ključne riječi: kalcij, acetonitril, ciklička voltometrija, elektrokemijska impedancijska spektroskopija, napon otvorenog kruga

ABSTRACT

An attractive substitute for Li-ion batteries are calcium batteries due to the abundance of calcium in the Earth's crust and the standard reduction potential of calcium that is comparable to that of lithium. However, to fully realize a working secondary calcium battery, identification and development of suitable electrodes and electrolyte is needed. The biggest challenge is how to establish reversible plating and stripping of calcium at the metal-anode interface. Calcium inhibition occurs in a large number of electrolytes, therefore, it is extremely important to choose an electrolyte formulation that will not lead to calcium inhibition.

Within this work, electrochemical tests of calcium electrode in $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ electrolyte were carried out in order to investigate the influence of $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ electrolyte on the electrochemical behavior of the calcium electrode and on the reversibility of plating and stripping reactions. Testing of the calcium anode in $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ electrolyte was performed using the following techniques: open circuit voltage, cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy. By measuring the open circuit voltage, it was determined that calcium in the $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ electrolyte is subject to corrosion, where the electrode is covered with an inhibiting layer. The inhibiting layer slows down the cathodic deposition of calcium due to the low permeability of calcium ions through it. Cathodic deposition of calcium is visible on cyclic voltammograms in the first cycle of potential change, but the electrode is completely inhibited in subsequent cycles. The anodic dissolution of calcium from the $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ solution proceeds unhindered despite the formation of an inhibiting layer. It is possible that the dissolution of calcium breaks down the resulting layer and thus enables further dissolution.

Key words: calcium, acetonitrile, cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy, open circuit voltage

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO.....	3
2.1. Razvoj Ca baterija kroz povijest	3
2.2. Multivalentne baterije	4
2.2.1. Kalcijeva anoda	5
2.3. Metodologija elektrokemijskih tehnika	7
2.3.1. Napon otvorenog kruga	7
2.3.2. Ciklička voltometrija.....	7
2.3.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija	9
2.4. Infracrvena spektroskopija	11
3. EKSPERIMENTALNI DIO	13
3.1. Cilj i svrha rada.....	13
3.2. Pristup istraživanju.....	13
3.3. Materijali i aparatura	14
3.3.1. Materijali i kemikalije.....	14
3.3.2. Aparatura	14
3.4. Priprema elektrokemijske ćelije za testiranje	15
3.4.1. Priprema elektrolita	15
3.4.2. Priprema elektrode od aktivnog ugljika.....	15
3.4.3. Priprema kalcijeve elektrode	15
3.4.4. Priprema elektrode od čelika	15
3.4.5. Slaganje elektrokemijske ćelije za testiranje	16
3.5. Metode istraživanje	16
3.6. Provedba elektrokemijskih mjerenja	16
3.6.1. Napon otvorenog kruga	17
3.6.2. Ciklička voltometrija.....	17
3.7. Karakterizacija elektrode - FTIR spektroskopija.....	18
4. REZULTATI	19
4.1. Napon otvorenog kruga kalcijeve elektrode u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ elektrolitu	19
4.2. Ciklička voltometrija kalcijeve elektrode u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ elektrolitu.....	21
4.3. Anodna polarizacija kalcijeve elektrode u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ elektrolitu.....	24
4.4. Katodna polarizacija kalcijeve elektrode u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ elektrolitu	27

4.5. Ciklička voltometrija kalcijeve elektrode u Ca(TFSI) ₂ /EC-PC elektrolitu	30
4.6. Napon otvorenog kruga elektrode od čelika u Ca(TFSI) ₂ /ACN elektrolitu	33
4.7. Ciklička voltometrija elektrode od čelika u Ca(TFSI) ₂ /ACN elektrolitu.....	35
4.8. Ciklička voltometrija elektrode od čelika u Ca(TFSI) ₂ /EC-PC elektrolitu	38
4.11. Promjena mase elektrode prilikom katodne depozicije kalcija na elektrodi od čelika u Ca(TFSI) ₂ /ACN elektrolitu.....	41
4.12. Karakterizacija elektroda infracrvenom spektroskopijom	42
5. RASPRAVA	44
6. ZAKLJUČAK	50
7. LITERATURA	51
8. POPIS SIMBOLA	53

1. UVOD

Kroz godine svjetski izvori energije razvili su se od fosilnih goriva do obnovljivih izvora poput solarne energije te energije vodotoka i vjetra. Učinkoviti i lako dostupni sustavi za pohranu energije ubrzavaju proces prijelaza na obnovljive izvore energije [1]. Litij-ionske baterije su najsuvremenija tehnologija za napajanje prijenosnih uređaja, električnih i hibridnih automobila. No, ograničene količine Li u Zemljinoj kori (0.002 %) i njihova neravnomjerna geografska distribucija vodeći su razlozi za rastuće cijene Li i ograničenja razvoja litij-ionskih baterija [2]. Jedna od mogućih zamjena za Li u sustavima za pohranu energije su viševalentni metali poput Ca, Mg, Zn i Al. Ne samo da su njihove količine u Zemljinoj kori veće nego količine Li, nego zbog dvostruko ili trostruko većeg naboja iona potencijalno imaju veći volumetrijski i gravimetrijski kapacitet. Kalcijeve baterije posebno privlače sve više pažnje zbog prirodnog obilja, niske cijene i stabilnog valentnog stanja Ca. Ca je peti najzastupljeniji element u Zemljinoj kori (3.5 %), posjeduje izvrsnu toplinsku stabilnost i nije toksičan pa ne bi predstavljao opasnost za okoliš ako bi se koristio u masovnoj proizvodnji baterija.

Standardni redoks potencijal Ca/Ca^{2+} iznosi -2.81 V (vs. SHE) (eng. *standard hydrogen electrode*) što je blizu Li/Li^+ čiji standardni redoks potencijal iznosi -3.04 V (vs. SHE). Volumetrijski i gravimetrijski kapaciteti Ca iznose 2073 mAh cm⁻³ odnosno 1337 mAh g⁻¹. Dodatno, manja gustoća naboja i polarizacijska moć Ca^{2+} pridonose boljoj kinetici difuzije i većoj gustoći snage u odnosu na druge viševalente metale poput Mg^{2+} , Zn^{2+} i Al^{3+} [3].

Općenito je prihvaćeno da su svojstva alkalijskih i zemnoalkalijskih metalnih elektroda u nevedenim elektrolitima ograničene stvaranjem međufaznog čvrstog elektrolita koji nastaje redukcijom komponenti elektrolita na površini metalne elektrode. Kod alkalijskih i zemnoalkalijskih metala depozicija na elektrodu se događa tek kad se stabilan SEI (eng. *solid electrolyte interphase*) sloj formira. Idealno SEI sloj bi trebao propuštati samo katione, biti reverzibilan za vlastite ione a potencijal elektrode pratiti Nernstovu jednadžbu. No, istraživanja su pokazala da se za dvovalentne zemnoalkalijske metale SEI sloj sastoji od kationskih i anionski vodljivih spojeva, zbog čega Ca ioni slabo prolaze kroz SEI sloj. Zbog toga je izbor odgovarajućeg elektrolita od presudne važnosti za formaciju SEI sloja i postizanje reverzibilnosti Ca baterija [4].

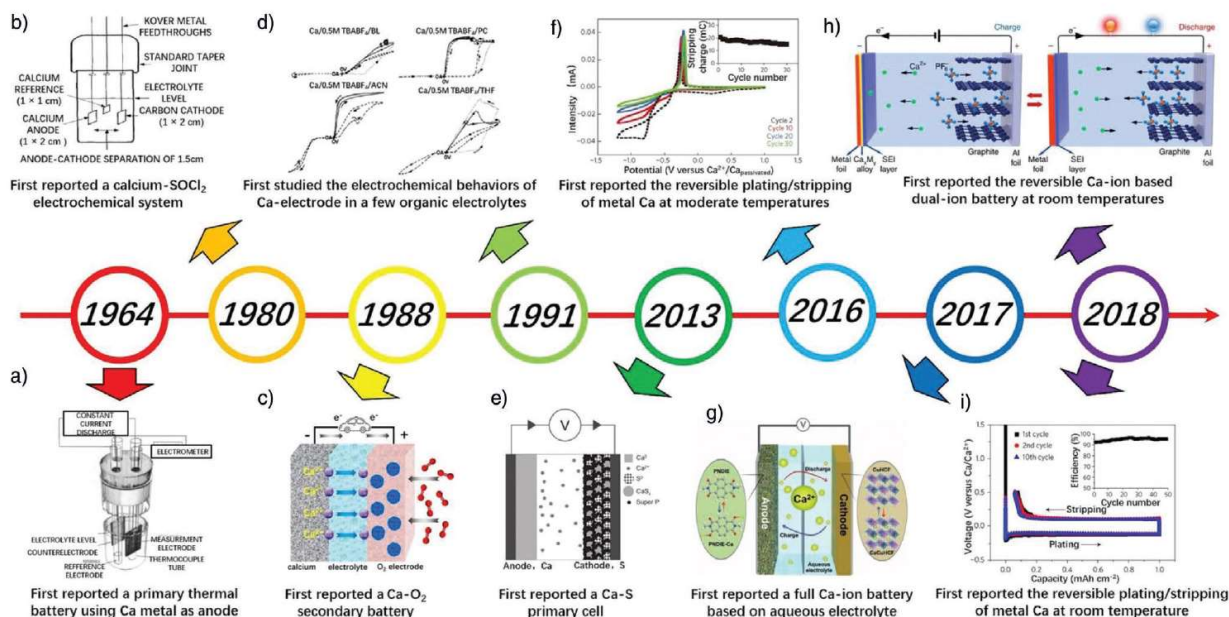
Svrha rada je razvoj reverzibilne kalcijeve metalne elektrode za primjenu u multivalentnim galvanskim člancima. Cilj rada je istražiti utjecaj $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ elektrolita na elektrokemijsko

ponašanje kalcijeve elektrode i na reverzibilnost reakcija otapanja i depozicije kalcija. No, zbog kalcijeve prirode teško je postići stvaranje stabilnog SEI sloja. Jedan od načina na koji se može modificirati SEI sloj jest odabirom elektrolita to jest soli i otapala što je bila svrha ovog rada.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Razvoj Ca baterija kroz povijest

Prvi uređaj za pohranu energije temeljen na Ca izrađen je 1960-ih, iako je tek u zadnjem desetljeću privukao širu pozornost. 1964. godine Justus i suradnici su po prvi put objavili rad o termalnoj bateriji koja sadrži Ca, koja je bila neaktivna na sobnoj sve dok se na 450 °C elektroliti anorganskih soli nisu rastalili. Sljedećih desetljeća naponi su naponi su bili usmjereni na konstrukcije novih elektrolitskih sustava i modifikaciju sučelja anoda-elektrolit u okviru toplinskih baterija [5].



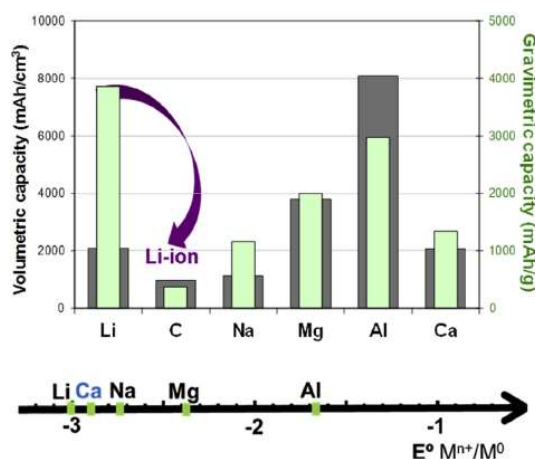
Slika 2.1. Vremenska linija razvoja Ca baterija

U 1980-ima objavljena je nova konfiguracija baterije na bazi Ca s Ca-SOCl₂ [6] i po prvi put je predloženo postojanje pasivacijskog sloja na Ca metalnoj anodi. Sljedeća istraživanja Ca-SOCl₂ sustava fokusirala su se na nove elektrolite, stvaranje SEI sloja i utjecaj vanjskih čimbenika na bateriju [7]. Od 1991. počelo je sustavno proučavanje elektrokemijskog ponašanja Ca metalne elektrode u nekoliko organskih elektrolita, te je zaključeno da se na površini Ca metala stvorio pasivni sloj koji ometa prijenos Ca²⁺ u promatranim organskim elektrolitima. Zbog toga se reverzibilno otapanje i depozicija Ca u to vrijeme smatralo nemogućim i da je upotreba Ca metalne anode ograničena [8].

Tek je 2016. realizirana prva reverzibilna elektrodepozicija Ca na temperaturi od 100 °C, dok na sobnoj temperaturi nije uočena elektrokemijska aktivnost. U međuvremenu, Bruce i suradnici su postigli reverzibilnu depoziciju i otapanje Ca^{2+} na sobnoj temperaturi te je razvijen baterija na bazi Ca u potpuno vodenom elektrolitu [9].

2.2. Multivalentne baterije

Elektrokemijski kapacitet materijala elektrode ovisi o broju izmijenjenih elektrona i molekulskoj masi, dok napon elektrokemijske ćelije ovisi o razlici potencijala redoks parova na svakoj od elektroda. Kako bi se napon ćelije maksimalno povećao, potrebni su materijali koji rade pri višim potencijalima za pozitivnu elektrodu i pri nižim potencijalima za negativnu elektrodu, te je potreban elektrolit s dovoljno velikim elektrokemijskim stabilnim područjem.



Slika 2.2. Grafički prikaz standardnih redukcijskih potencijala i gravimetrijskog/volumetrijskog kapaciteta metalnih elektroda u usporedbi s grafitom korištenim u Li-ionskim baterijama

Kod viševalentnih baterija u elektrolitu dolazi do zamjene nositelja naboja M^+ s M^{n+} ($n=2,3$) što rezultira smanjenjem broja iona potrebnih za reakciju na elektrodi kako bi se postigao određen elektrokemijski kapacitet, za $\frac{1}{2}$ ili $\frac{2}{3}$.

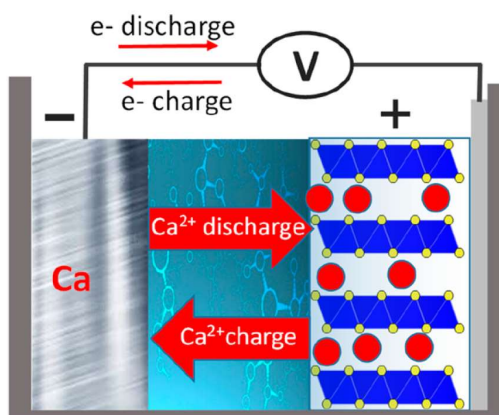
No, maksimalni praktični reverzibilni kapacitet ovisi o broju iona iz elektrolita koji se mogu interkalirati u poroznu strukturu elektrode i koliko ioni utječu na strukturu elektrode u koju se interkaliraju. Zbog većeg omjera naboja i radijusa viševalentni kationi uzrokuju veće smetnje prilikom interkalacije, u odnosu na jednovalentni Li^+ .

Kako je broj kationa Mg^{2+} i Ca^{2+} potrebnih u interkalaciji u elektrodu dvostruko manji od potrebnog broja Li^+ i Na^+ za jednaki prijenos naboja, puno veći kapaciteti su mogući za iste koncentracije dvovalentnih kationa. Dodatno, ionski radijusi Mg^{2+} (0.72 Å) i Li^+ (0.76 Å), te Ca^{2+} (1.00 Å) i Na^+ (1.02 Å) su vrlo slični pa bi odgovarajuće strukturalne rupe bile moguće za razvoj materijala elektrode.

Dodatni izazov za viševalente baterije predstavlja spora difuzija u čvrstom stanju i desolvatacija liganda otapala na površini elektrolita/elektrode [10].

2.2.1. Kalcijeva anoda

Korištenje Ca kao materijal za metalnu anodu zahtjeva reverzibilno otapanje Ca tijekom pražnjenja i depoziciju Ca^{2+} tijekom punjenja baterije.



Slika 2.3. Shematski prikaz Ca baterija s Ca metalnom anodom i interkalirajućom katodom

No, elektrodepozicija Ca je izazovna, pogotovo jer ne postoji elektrolit Ca koji bi bio analog Mg Grignardovom reagensu [11]. Korištenjem konvencionalnih aprotičnih organskih elektrolita dokazano je da je elektrokemijsko ponašanje Ca metalne anode kontrolirano nastajanjem površinskog filma kao i kod Li. Permeabilnost Ca^{2+} kroz formirani SEI sloj je glavni razlog problematične elektrodepozicije Ca. No, postoje slučajevi uspješne elektrodepozicije Ca koristeći elektrolite na bazi alkil-karbonata gdje je formiran stabilan SEI pri povišenoj temperaturi

od >75 °C kako bi se povećala pokretljivost kationa [12] i koristeći elektrolit CaBH_4 u THF gdje je formiran CaH_2 SEI sloj [13].

Za razliku od Li koji u kontaktu s otapalima poput ACN i PC stvara SEI sloj koji je provodan za kationa, u kontaktu s Ca dolazi do stvaranje površinskog sloja koji se sastoji od netopljivih produkata dobivenih raspadom otapala. I PC i γ -butirolacton u dodiru s Ca metalnom se raspadaju na β -ketoestere i CaCO_3 , dok se kod THF na površini uočava Ca(OH)_2 . ACN raspada na netopljive produkte kondenzacije [8].

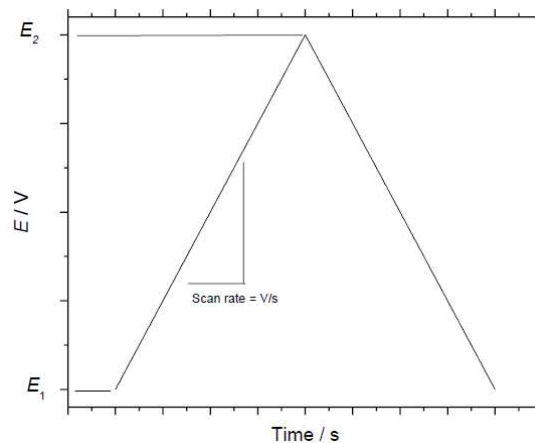
2.3. Metodologija elektrokemijskih tehnika

2.3.1. Napon otvorenog kruga

Napon otvorenog kruga, OCV (eng. *open circuit voltage*), općenito se definira kao napon na stezaljkama elektrokemijskog članka kada struja ne teče kroz ćeliju. Budući da se može mjeriti izravno, koristi se kao kontrolna metoda za provjeru stanja napunjenosti ili prepoznavanje neželjenih procesa koji se odvijaju u sustavu kod uređaja za pohranu naboja [14].

2.3.2. Ciklička voltametrija

Ciklička voltametrija, CV (eng. *cyclic voltammetry*), je elektrokemijska metoda ispitivanja materijala to jest elektrode ili analita u elektrolitu. Mjeri se strujni odziv sustava na linearnu promjenu potencijala E u dva smjera ($E_1 \rightarrow E_2 \rightarrow E_1$), pri konstantnoj brzini promjene razlike potencijala.



Slika 2.4. Prikaz promjene potencijala u vremenu tijekom CV

Mijenjanje brzine promjene potencijala u različitim mjerenjima CV omogućava uvid u procese i mehanizme koji se odvijaju u sustavu poput adsorpcije, difuzije i kemijske reakcije. Oblik krivulje daje uvid o kakvom procesu je riječ, odnosno radi li se o reverzibilnom, ireverzibilnom ili kvazireverzibilnom procesu te ovisi li proces o koncentraciji elektrolita, analita, pH, temperaturi i brzini promjene napona.

U reveribilnim sustavima reakcije prijenos naboja pri svim potencijalima odvija se brže nego difuzija reaktanata u elektrolit, te se redoks reakcija zapisuje kao:

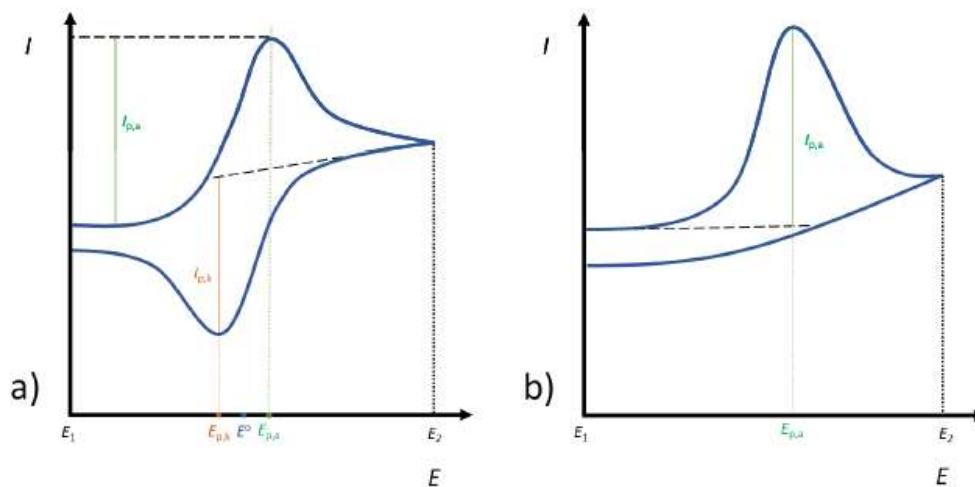


gdje je z broj elektrona koji sudjeluje u reakciji, *oks* oksidirana vrsta, a *red* reducirana.

Na površini elektrode se konstantno održava ravnotežno stanje definirano Nernstovom jednadžbom, dok je strujni odziv ovisan o dopremi reaktanta na površinu elektrode:

$$E_p = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{oks}^n}{a_{red}^m} \quad (2)$$

gdje je E_p elektrodni potencijal redoks sustava, E^0 standardni elektrodni potencijal redoks sustava, R opća plinska jednadžba, T temperatura, F Faradayeva konstanta, a_{oks} i a_{red} aktiviteti oksidiranog i reduciranog oblika, te n i m stehiometrijski koeficijenti oksidiranog i reduciranog oblika.



Slika 2.5. Prikaz CV krivulja: a) reverzibilnog procesa i b) ireverzibilnog sustava

Prilikom CV-a reverzibilnog procesa, povećanjem potencijala radne elektrode dolazi do povećanja odziva struje čiji je uzrok povećanje brzine oksidacije na elektrodi. Povećanje struje, prati raste povećanje potencijala sve do potencijala pri kojem se javlja anodni maksimum jer tada dolazi do trenutačne oksidacije svih čestica uz površinu elektrode pristiglih difuzijom iz elektrolita. Kako se oksidacijom troše reaktanti iz elektrolita, dolazi do pada odziva struje daljnjim povećanjem potencijala do vrijednosti E_2 . Nakon što se postigne vrijednost potencijala E_2 , mjerenje se provodi u suprotnom smjeru ($E_2 \rightarrow E_1$). Kao što je prikazano na slici 2.5. oksidacija reaktanata se i dalje odvija, sve do potencijala E^0 .

$$E^0 = \frac{E_{p,a} + E_{p,k}}{2} \quad (3)$$

Smanjenjem potencijala radne elektrode ispod vrijednosti E^0 započinje proces redukcije. Odziv katodne struje raste sve do potencijala katodnog maksimuma, a daljnjim smanjenjem potencijala dolazi do trošenja reaktanta redukcijom uz površinu elektrode te se vrijednost katodne struje smanjuje sve do početnog potencijala E_1 [15].

2.3.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija, EIS (eng. *electrochemical impedance spectroscopy*) je neinvazivna elektroanalitička tehnika koja daje informacije o kinetici elektroda elektrokemijskog članka. Po Ohmovom zakonu struja I kroz vodljivi materijal između dvije točke proporcionalna razlici potencijala U između te dvije točke. Konstantni omjer je otpor vodiča R . U idealnim elektrokemijskim sustavima struja je direktna dc . U EIS tehnici bilježi se izmjenični odziv kao odgovor na pobudni signal.



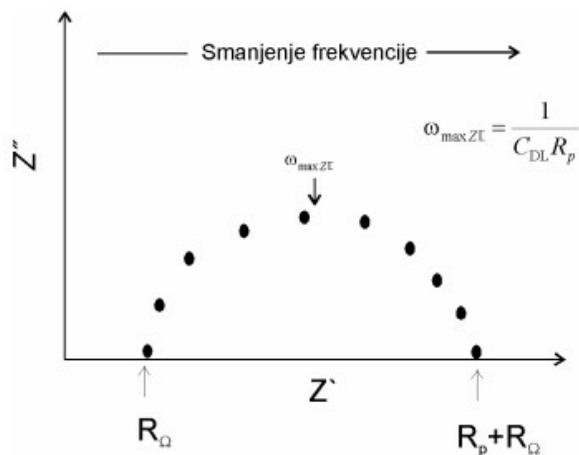
Slika 2.7. Shematski prikaz mjerenja EIS

Kao pobudni signal, koristi se niskoamplitudni sinusni strujni ili potencijalni signal kako bi se osigurao mali pomak od ravnotežnog stanja, a prati se odzivni sinusni signal koji mora biti linearan. Izrazito je važno da je sustav stabilan to jest da se uklanjanjem stimulansa sustav vraća u početno stanje. Kada se potenciostatska ili galvanostatska pobuda primijenjena u rasponu frekvencija kao rezultat dobivaju se impedancijski spektri. Impedancijski spektri prikazuju se u kompleksnoj impedancijskoj ravnini:

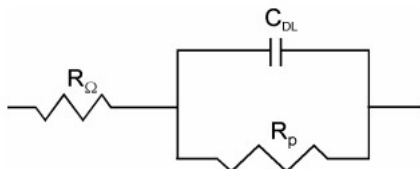
- a) Nyquistovim prikazom koji se sastoji od realne i imaginarnе komponente impedancije

- b) Bodeovim prikazom koji pokazuje ovisnost logaritma $|Z|$ i faznog kuta φ o logaritmu frekvencije $\log f$.

Za analizu spektara koriste se modeli koji aproksimiraju ponašanje mjernih sustava to jest električni ekvivalentni krugovi. Kod elektrokemijskih članaka ukupna impedancija ima više doprinosa zbog prisustva elektroda, elektrolita i više međufaza.



Slika 2.8. Nyquistov dijagram za reakciju pod kontrolom prijenosa naboja



Slika 2.9. Ekvivalentni krug za reakciju pod kontrolom prijenosa naboja

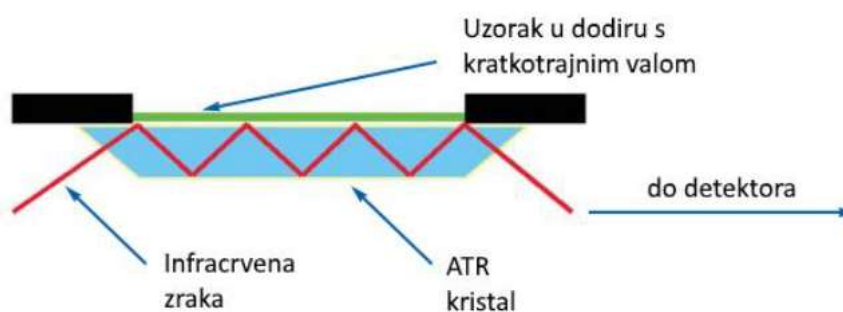
Impedancijski odziv za reakciju pod kontrolom prijenosa naboja na međufaznoj granici elektroda/elektrolit prikazana je na slici 2.9., s odgovarajućim ekvivalentni krugom na slici 2.10. gdje R_Ω predstavlja omski otpor to jest otpor elektrolita između radne i referentne elektrode, R_p polarizacijski otpor to jest otpor prijenosu naboja na međufaznoj granici elektroda/elektrolit, a C_{DL} kapacitet dvosloja međufazne granice elektroda/elektrolit [16].

2.4. Infracrvena spektroskopija

Analitička tehnika koja proučava interakcije molekula i elektromagnetskog zračenja te daje informacije o kemijskom sastavu, strukturi i konformacijama molekula, tvari i materijala naziva se infracrvena, IR (eng. *infrared*), spektroskopija. Postavi li se uzorak u IR spektrofotometar i izloži kontinuiranoj promjeni valnih duljina IR zračenja, uzorak će apsorbirati onaj dio IR zračenja koji energetski odgovara vibracijskoj energiji veza u molekuli. Kod uređaja s Fourierovom transformacijom zračenja koje sadrže sve IR valne duljine od 12800 cm^{-1} do 10 cm^{-1} podijeljeno je na dvije zrake od kojih je jedna snop fiksne duljine, a drugi promjenjive. Različite udaljenosti između dvije duljine puta dovode do konstruktivnih i destruktivnih interferencija čime nastaju varijacije u intenzitetu. Fourierova transformacija pretvara interferogram iz vremenske domene u jednu spektralnu točku poznatijeg oblika frekvencijske domene. Analiza jednog širokopojasnog prolaza zračenja kroz uzorak će dati potpuni IR spektar. IR spektar je snimka apsorbiranog svjetla kao funkcija valne duljine. Apsorbira se samo zračenje čija se frekvencija podudara s frekvencijom vibracija veza u molekuli. IR spektar prikazuje karakteristične vrpce funkcionalnih skupina u točno unaprijed definiranim područjima valnih brojeva, prilikom čega je na apscisi valni broj, a na ordinati apsorbancija. Područje IR spektra dijeli se na 2 dijela:

- a) područje grupne frekvencije u rasponu od 4000 cm^{-1} do 2000 cm^{-1}
- b) područje otiska prsta u rasponu od 1500 cm^{-1} do 500 cm^{-1} gdje svaki organski spoj ima karakterističan spektar koji ne pokazuje nijedna druga supstanca [17].

ATR (eng. *attenuated total reflection*) je refleksijska metoda koja općenito omogućava kvalitativnu ili kvantitativnu analizu uzorka s vrlo malo ili bez pripreme uzorka što značajno ubrzava analizu. IR spektroskopija površine može se provesti primjenom ATR kada je uzorak relativno mekan materijal s niskim indeksom loma. Jednostavno stavljanje uzorka na ATR kristal i primjena tlaka generira rezultat visoke kvalitete spektra. Kod ATR analize IR zrake usmjerene su u kristal koji ima relativno velik indeks loma. IR zrake reflektiraju se iz unutarnje površine kristala i stvaraju kratkotrajan val koji se širi okomito na uzorak koji je u bliskom dodiru s ATR kristalom [18].



Slika 2.10. Shematski prikaz refleksije IR zrake na ATR kristalu

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Cilj i svrha rada

Svrha rada je razvoj reverzibilne kalcijeve metalne elektrode za primjenu u multivalentnim galvanskim ćlnacima. Cilj rada je istražiti utjecaj $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ elektrolita na elektrokemijsko ponašanje kalcijeve elektrode i na reverzibilnost reakcija otapanja i depozicije kalcija. No, zbog kalcijeve prirode teško je postići stvaranje stabilnog SEI sloja. Jedan od načina na koji se može modificirati SEI sloj jest odabirom elektrolita to jest soli i otapala što je bila svrha ovog rada. Za usporedbu rezultata dobivenih na kalcijevoj elektrodi u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ elektrolitu, promatrano je i ponašanje elektrode od čelika u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ elektrolitu, te kalcijeve elektrode i elektrode od čelika u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{EC-PC}$ elektrolitu.

3.2. Pristup istraživanju



Slika 3.1 Shematski prikaz plana rada

Plan rada od pripreme uzoraka, eksperimenta do karakterizacije slijedi dijagram toka prikazan na slici 3.1. Započeto je pripremom elektrolita i elektrodi od aktivnog ugljika, čišćenjem elektrodi od kalcija i čelika, zatim je slijedilo slaganje elektrokemijske ćelije, te izvedba elektrokemijskih mjerenja. Karakterizacija dobivenog sloja na radnoj elektrodi ATR spektroskopijom, izvedena je nakon cikličke voltametrije.

3.3. Materijali i aparatura

3.3.1. Materijali i kemikalije

Tablica 1. Popis korištenih kemikalija i materijala

Kemikalija	Kemijska formula	Proizvođač	CAS broj
Kalcijev(II) bis(trifluorometansulfonil)imid	$\text{Ca}(\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2)_2$	Sigma Aldrich	165324-09-4
Acetonitril	CH_3CN	Fischer Chemical	75-05-8
N-metil-2-pirolidon	$\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$	BDH Prolabo	872-50-4
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Gram Mol	64-17-5
Diskovi kalcija	Ca	Termo Scientific	7440-70-2
Diskovi od nehrđajućeg čelika 316L		Good Fellow	65997-19-5
Etilen karbonat – propilen karbonat mješavina		EC-Sigma Aldrich PC-Acros Organic	
Aktivni ugljik	C	NORIT	64365-11-3
Acetilensko crnilo TIMICAL SUPER C45		MTI	
Vezivo polivinilden fluorid (PVDF)	$(\text{CH}_2\text{CF}_2)_n$	Arkema	24937-79-9
Separator od staklenih vlakana		EL CELL	

3.3.2. Aparatura

Za sve korake pripreve i ispitivanja anodnih materijala, korišteni su sljedeći uređaji:

1. Analitička vaga, ABS-N, Kern, Njemačka
2. Magnetska mješalica, MSH-20D, WITEG, Njemačka
3. Vakumski sušionik, EV-50, Raypa, Španjolska
4. Uređaj za nanošenje filmova, Doctor Blade, Gelon Lib, Kina
5. Poteciostat, SP-200, Biologic, Francuska
6. Homogenizator, XO-1000D Ultrasonic Cell Crusher, Nanjing Instruments, Kina
7. Spektrofotometar, Spectrum One, Perkin Elmer, SAD
8. Glove box, MBraun, Njemačka

U svrhu pripreme i ispitivanja elektrodnih materijala također je korišteno:

1. Čelija za elektrokemijska ispitivanja, troelektrodni PFA Swagelok, S4R S.A.S, Francuska
2. Standardno laboratorijsko posuđe

3.4. Priprava elektrokemijske ćelije za testiranje

3.4.1. Priprema elektrolita

U istraživanju je korištena 0.5 M otopina elektrolita $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ i $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{EC-PC}$. Za pripravu je korišteno 0.3 g soli $\text{Ca}(\text{TFSI})_2$ koja je otopljena u 1 mL ACN za pripravu jednog elektrolita i u 1 mL EC-PC za pripravu drugog elektrolita.

3.4.2. Priprema elektrode od aktivnog ugljika

Aktivni ugljen u prahu, vodljivi aditiv TIMICAL SUPER C45 i vezivo HSV900 PVDF su pomiješani u omjeru 3:1:1. U smjesu je potom dodan *N*-metil-2-pirolidon te je smjesa ostavljena da se miješa. Nakon 24 sata, smjesa je izlivena na aluminijsku foliju i stavljena u sušionik na 60 °C na 24 sata. Po završetku, iz elektrodnog lista izrezani su diskovi koji su korišteni kao elektrode aktivnog ugljika.

3.4.3. Priprema kalcijeve elektrode

Granule kalcija su pritisnute pomoću hidrauličke preše na 200 bar te su dobiveni komadi izrezani u diskove. Potom su diskovi kalcija polirani brusnim papirom kako bi se uklonile nečistoće i postigla jednolika površina. Koristio se redom brusni papir hrapavosti P80, P200, P400, P600, P800 i P1000 tako da se započinjalo s brusnim papirom najmanje finoće te se finoća povećavala dok se nije dobivena zadovoljavajuća površina kalcijevih diskova.

3.4.4. Priprema elektrode od čelika

Prije uporabe diskovi čelika su polirana na isti način kao kalcijeve elektrode te su potom isprani etanolom i ostavljeni da se osuše.

3.4.5. Slaganje elektrokemijske ćelije za testiranje

Za mjerenja korišten je troelektrodni sustav koji se sastoji od platinske pseudo-referentne elektrode, protu-elektrode od aktivnog ugljika i radne elektrode od kalcija ili čelika. Korišten je separator od staklenih vlakana kako ne bi došlo do kontakta između elektroda. Na slici 3.2. prikazan je Swagelok ćelija od PFA koja je korištena za testiranje.



Slika 3.2. Troelektrodna Swagelok ćelija od PFA

3.5. Metode istraživanje

Za provedbu istraživanja korištene su sljedeće metode:

1. Napon otvorenog kruga
2. Ciklička voltometrija
3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija
4. Kvarc kristalna mikrovaga

Za snimanje elektroda nakon elektrokemijskih ispitivanja korištene su:

1. Infracrvena spektroskopija

3.6. Provedba elektrokemijskih mjerenja

Sva elektrokemijska mjerenja izvedena su na potencijostatu Biologic VMP3, koristeći troelektrodni sustav koji se sastojao od platinske pseudo-referentne elektrode i protu-elektrode od aktivnog ugljika, dok je za radnu elektrodu korišten kalcij ili čelik ovisno o provedenom mjerenju.

Kao elektrolit korišten je $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ ili u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{EC-PC}$ ovisno o provedenom mjerenju. Svi potencijali u ovom radu su navedeni u odnosu na Pt pseudo-referentnu elektrodu.

3.6.1. Napon otvorenog kruga

OCV mjerenja napravljena su za sustave kalcijeve elektrode i elektrode od čelika u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ elektrolitu kako bi se ustanovila stabilnost sustava kada kroz njega ne prolazi električna struja. Pošto na OCV utječe temperatura, ona je održavana stalnom na 20 °C. OCV je izveden u trajanju od 40 sati. EIS je proveden nakon 1 sata i 40 sati mjerenja, u rasponu frekvencije od 1 MHz do 10 mHz. Kod sustava čelik u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$, EIS je proveden i nakon 20 sati, kako bi se bolje uočile promjene nastale na radnoj elektrodi tijekom mjerenja.

3.6.2. Ciklička voltometrija

Prije same CV, proveden je kratak OCV kako bi se sustav ustabilio prije početka mjerenja u trajanju od 30 minuta.

CV s elektrodom od kalcija provedena je u trajanju od 10 ciklusa, u rasponu potencijala od -4.5 V do -1.0 V prema platinskoj elektrodi za mjerenja provedena u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ elektrolitu i u rasponu potencijala od -4.5 V do -0.9 V prema platinskoj elektrodi za mjerenja provedena u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{EC-PC}$ elektrolitu, s brzinom promjene potencijala od 20 mV/s. CV s elektrodom od čelika, provedena je u trajanju od 10 ciklusa s brzinom promjene potencijala od 20 mV/s, u rasponu potencijala od -4.5 V do 1 V prema platinskoj elektrodi u oba elektrolita .

Prije katodne i anodne polarizacije proveden je OCV od 10 minuta kako bi se sustav stabilizirao.

Prilikom katodne polarizacije kalcija u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$, provedeno je mjerenje od 10 ciklusa u rasponu potencijala od -4.5 V do -2.2 V i brzinom promjene potencijala od 20 mV/s kako bi se promotriale promjene na površini kalcijeve elektrode prilikom procesa redukcije.

Za razliku od katodne, anodna polarizacija provedena je u 4 ciklusa u rasponu potencijala od -2.5 V do -1.5 V i brzinom promjene potencijala od 20 mV/s kako bi se promotriale promjene na površini kalcijeve elektrode prilikom oksidacije. Prilikom anodne polarizacije napravljen je

manji broj ciklusa kako ne bi došlo do probijanja kalcijeve elektrode do čeličnog kontakta, i time krivih odziva tijekom mjerenja.

Prije i nakon CV proveden je EIS s rasponom frekvencije od 1 MHz do 10 mHz.

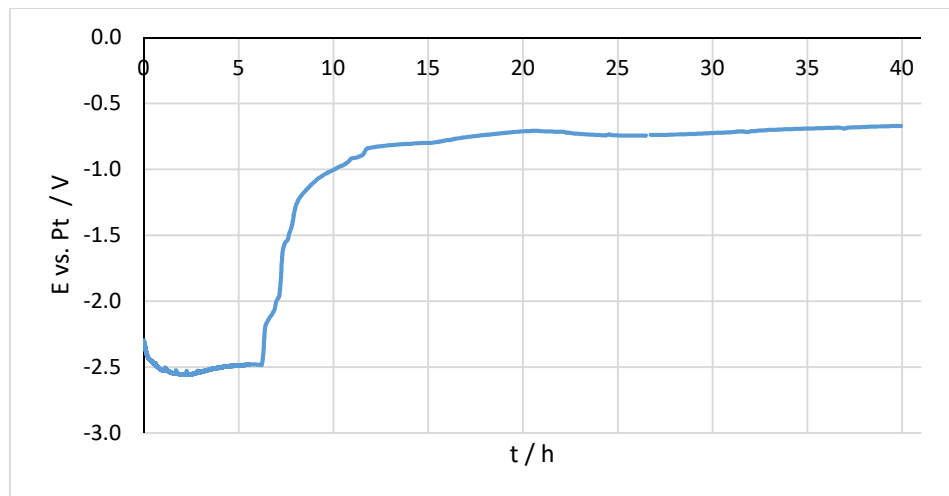
3.7. Karakterizacija elektrode- FTIR spektroskopija

ATR-FTIR spektri snimljeni su na Shimadzu IR Tracer-100 FTIR spektrometru. Uzorci elektroda stavljeni su direktno na dijamantni ATR kristal prije snimanja. Mjerenja su odrađena u srednjem području IR spektra, $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, uz razlučivost od 0.25 cm^{-1} .

4. REZULTATI

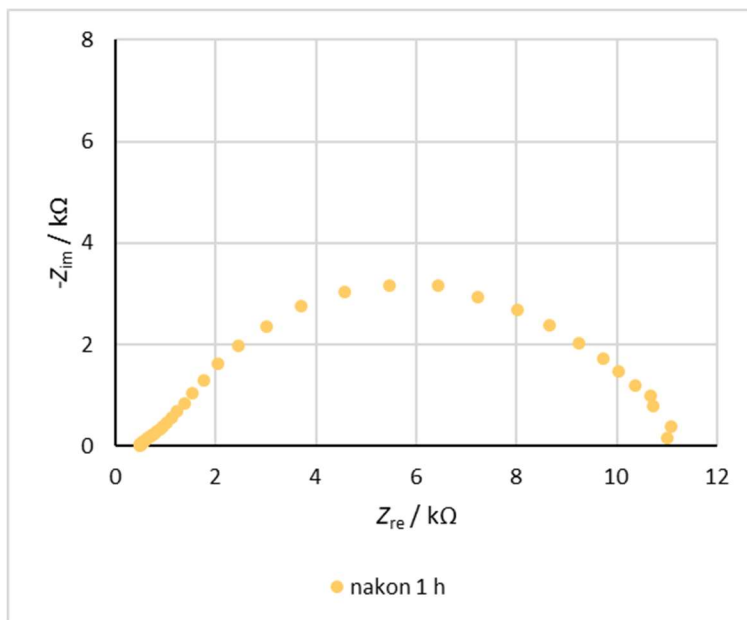
4.1. Napon otvorenog kruga kalcijeve elektrode u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ elektrolitu

Napon otvorenog kruga proveden je kako bi se vidjelo područje u kojem je potencijal kalcijeve anode u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ elektrolitu stabilan i dolazi li do promjene potencijala tijekom mjerenja. Uz OCV koji je praćen 40 sati, snimljen je i EIS nakon 1 sata i nakon 40 sati te su spektri prikazani Nyquistov grafovima na slikama 4.2 i 4.3, kako bi se promotrile promjene na površini kalcijeve elektrode. EIS je snimam u području frekvencije od 1 MHz do 10 mHz.

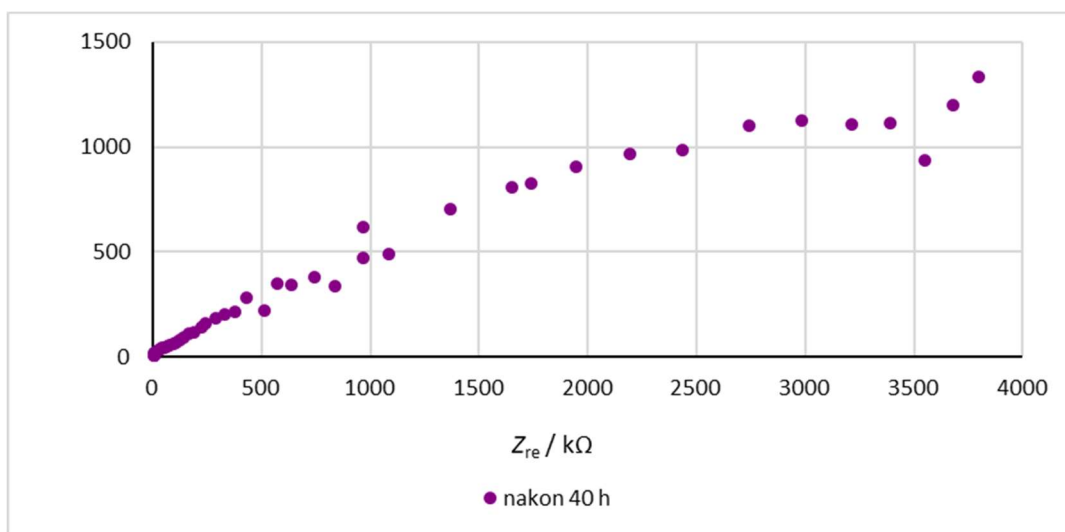


Slika 4.1. Grafički prikaz ovisnosti napona otvorenog kruga o vremenu Ca elektrode u elektrolitu $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$

Na slici 4.1. vidljivo je da potencijal kroz prvih 6 sati mjerenja zadržava vrijednost od -2.5 V, ali nakon 6 sata dolazi do skoka u potencijalu na -0.7 V gdje se zadržava do kraja mjerenja. Postojanje platoa pri -2.5 V kroz prvih 6 sati, i pri -0.7 V nakon 20 sati, znači da je u tim periodima došlo do stabilizacije potencijala kalcijeve elektrode. Krajnji potencijal kalcijeve elektrode od -0.7 V predstavlja veliko smanjenje potencijala kalcijeve elektrode od očekivanih -2.1 V što znači da je došlo do inhibicije kalcijeve elektrode.



Slika 4.2. Nyquistov graf za Ca elektrodu u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ elektrolitu nakon 1 sata

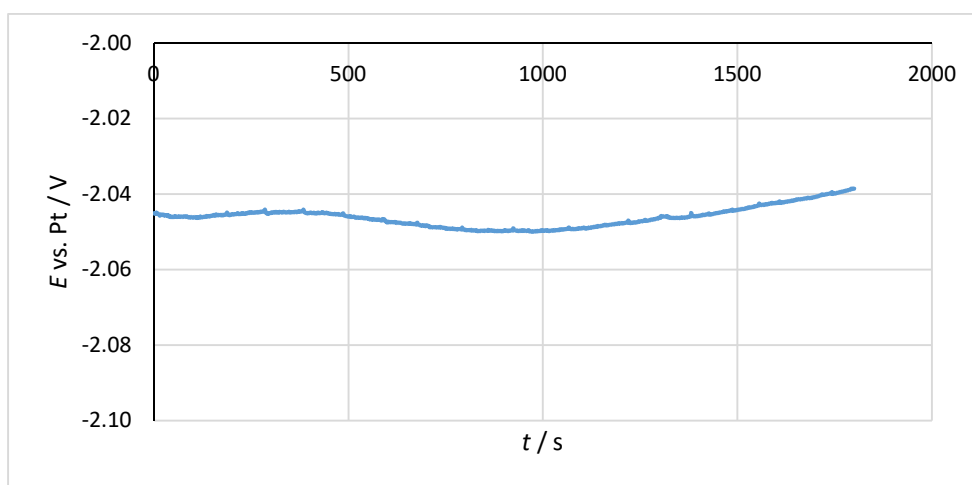


Slika 4.3. Nyquistov graf za Ca elektrodu u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ elektrolitu nakon 40 sati

Usporedbom apsolutnih vrijednosti impedancija na Nyquistovom grafu na slici 4.2. i 4.3. vidljivo je da su apsolutne vrijednosti impedancije nakon 40 sati mjerenja značajno veće od impedancija nakon 1 sata i to za dva reda veličine što je očito posljedica inhibicije kalcijeve elektrode.

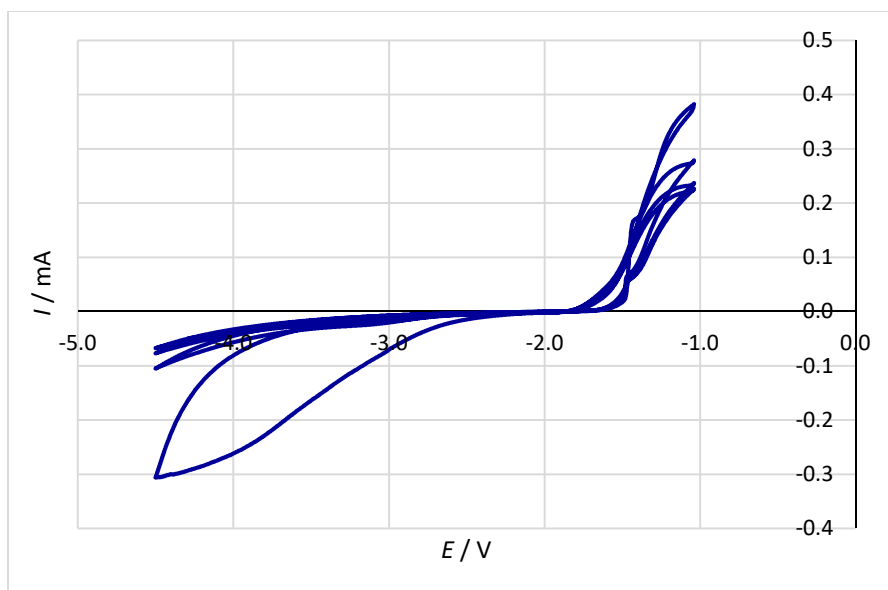
4.2. Ciklička voltimetrija kalcijeve elektrode u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ elektrolitu

Ciklička voltimetrija je rađena u širokom području potencijal od -4.5 V do -1.0 V da bi se utvrdilo elektrokemijsko ponašanje kalcijeve elektrode u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ elektrolitu. Mjerenja su provedena nakon stabilizacije kalcijeve elektrode na OCV-u u trajanju od 30 minuta. EIS je snimljen nakon stabilizacije elektrode, a prije CV-a te po završetku CV-a kako bi se uočile promjene nastale na površini kalcijeve elektrode tijekom CV-a. EIS je snimam u području frekvencije od 1 MHz do 10 mHz.



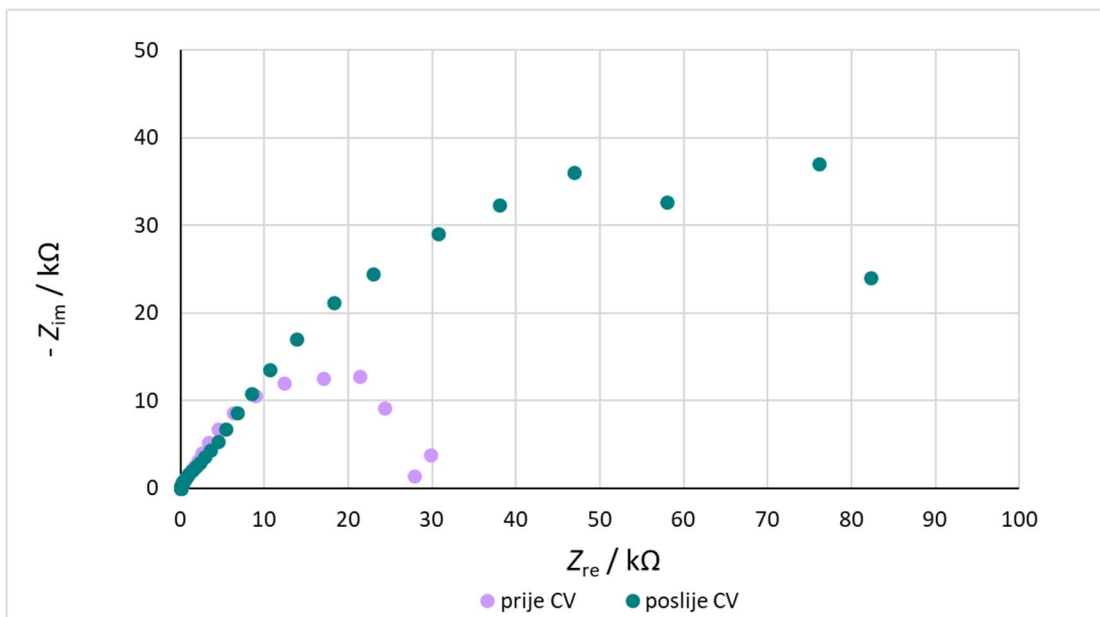
Slika 4.4. Grafički prikaz ovisnosti napona otvorenog kruga o vremenu Ca elektrode u elektrolitu $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ proveden prije cikličke voltetrije

Ovisnost OCV-a o vremenu kroz 30 min dana je na slici 4.4. iz koje je vidljivo da je potencijal kalcijeve elektrode stabilan pri -2.04 V u vremenskom periodu od 30 minuta.



Slika 4.5. Ciklički voltamogram za Ca elektrodu u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ elektrolitu u području potencijala $-4.5 \text{ V} - -1.0 \text{ V}$ pri brzini $v = 20 \text{ mV/s}$

Kako bi se promotriло ponašanje Ca elektrode u području potencijala od -4.5 V do -1.0 V u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ elektrolitu, korištena je CV. Na slici 4.5. vidljiv je redukcijski strujni vrh samo u 1. ciklusu promjene potencijala dok se s daljnjim ciklusima i katodna i anodna struja smanjuju što znači da prilikom redukcije 1. ciklusa dolazi do depozicije na površinu kalcijeve elektrode što upućuje na inhibiciju elektrode. Dodatno, ako zanemarimo vrijednosti struje 1. ciklusa, vidljivo je da su anodne struje veće što znači da se anodno otapanje nesemetano odvija za razliku od katodne depozicije kalcija.

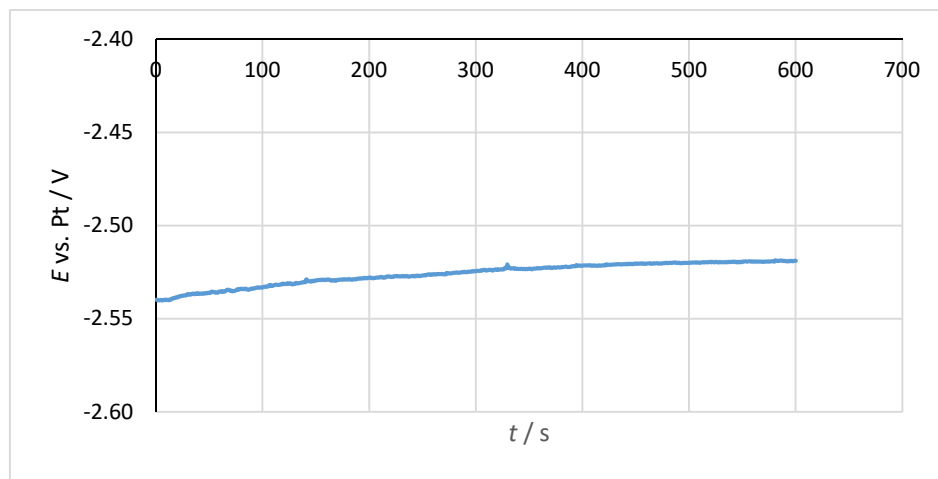


Slika 4.6. Nyquistov graf za Ca elektrodu u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ elektrolitu prije i poslije cikličke voltametrije

Usporedbom impedancija na Nyquistovom grafu na slici 4.6. snimljenih prije i nakon CV-a vidljivo je da je apsolutna vrijednost impedancije nakon CV-a veća od impedancije prije što upućuje na ili inhibiciju ili razaranje elektrode. Kako je na voltamogramu prikazanom na slici 4.5. vidljivo da se anodno otapanje kalcija nesmetano odvija, povećanje impedancije je posljedica razaranja kalcijeve elektrode to jest smanjenja aktivne površine ili promjene poroznosti.

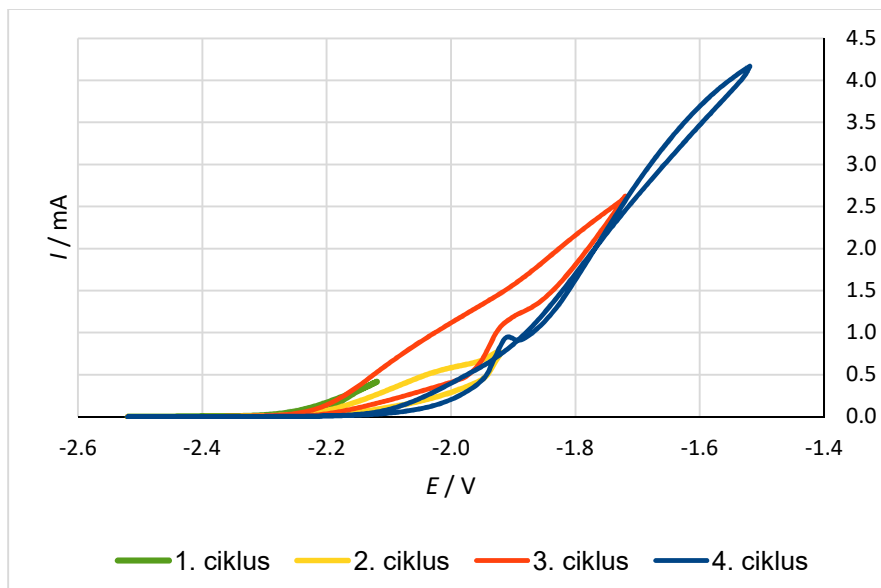
4.3. Anodna polarizacija kalcijeve elektrode u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ elektrolitu

Anodna polarizacija kalcijeve elektrode provedena je kroz četiri ciklusa mjerenja u području potencijala od -2.5 V do -1.5 V kako bi se bolje proučilo ponašanje kalcijeve elektrode u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ elektrolitu prilikom anodnog procesa. Prije provedbe mjerenja proveden je OCV kalcijeve elektrode u trajanju od 10 minuta kako bi kalcijeva elektroda stabilizirala. Kako bi se promotriale promjene nastale na kalcijevoj elektrodi prije 1. ciklusa i nakon 4. ciklusa anodne polarizacije snimljen je EIS. EIS je snimljen u području frekvencije od 1 MHz do 10 mHz.



Slika 4.7. Grafički prikaz ovisnosti napona otvorenog kruga o vremenu Ca elektrode u elektrolitu $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ proveden prije anodne polarizacije

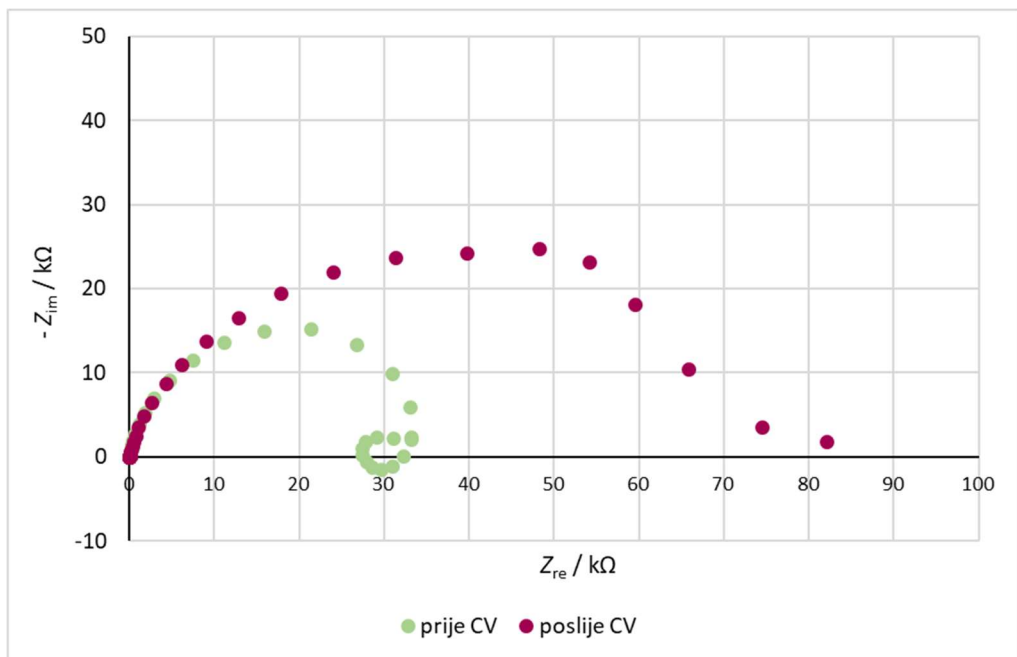
Ovisnost OCV-a o vremenu kroz 10 minuta prikazan je na slici 4.7. Iz grafičkog prikaza na slici 4.7. vidljivo je da potencijal kalcijeve elektrode ostaje stabilan pri potencijalu od -2.53 V kroz vremenski period trajanja mjerenja.



Slika 4.8. Ciklički voltamogram za Ca elektrodu u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ elektrolitu u području potencijala $-2.5 \text{ V} - -1.5 \text{ V}$ pri brzini $v = 20 \text{ mV/s}$

Anodna polarizacija kalcijeve elektrode provedena je u četiri ciklusa, u području potencijala od -2.5 V do -1.5 V kako bi se bolje proučilo ponašanje kalcijeve elektrode u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ elektrolitu pri anodnom procesu. Na slici 4.8. vidljivo je da se anodna struja javlja na potencijalima pozitivnijim od -2.3 V .

Dodatno, sa svakim ciklusom se odziv struje povećava što može biti posljedica ireverzibilnog otapanja kalcijeve elektrode u svakom od ciklusa: $\text{Ca} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^-$, ali i jamičaste korozije.

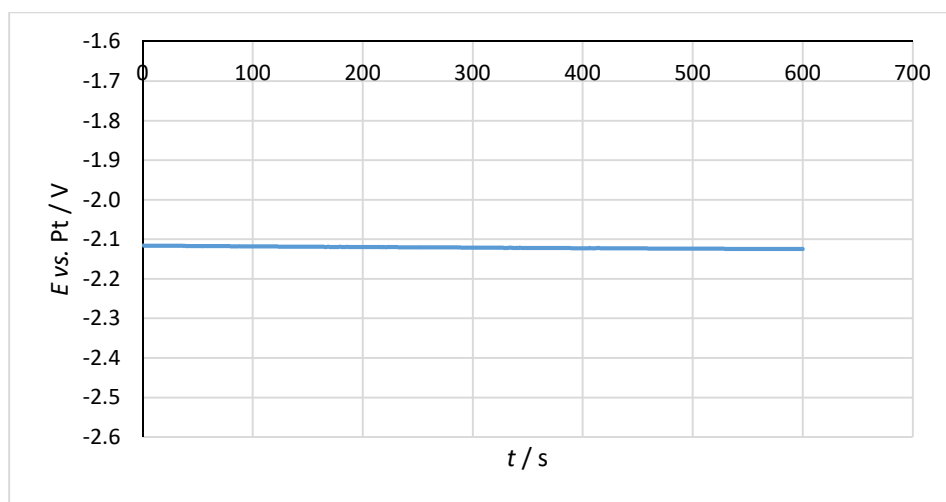


Slika 4.9. Nyquistov graf za Ca elektrodu u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ elektrolitu prije i poslije anodne polarizacije

Na slici 4.9. vidljivo je da su apsolutne vrijednosti impedancija nakon anodne polarizacije veće u odnosu na impedancije prije anodne polarizacije. Tijekom anodne polarizacije anodna struja raste kroz cikluse kao što je prikazano na slici 4.8., te je za očekivati da će doći do smanjenja apsolutne vrijednosti impedancije, ali kao što je vidljivo na slici 4.9. dolazi do rasta impedancije. Pošto tijekom oksidacije dolazi do otapanja kalcijeve elektrode, povećanje impedancije je posljedica smanjenja aktivne površine kalcijeve elektrode ili promjene u strukturi kalcijeve elektrode.

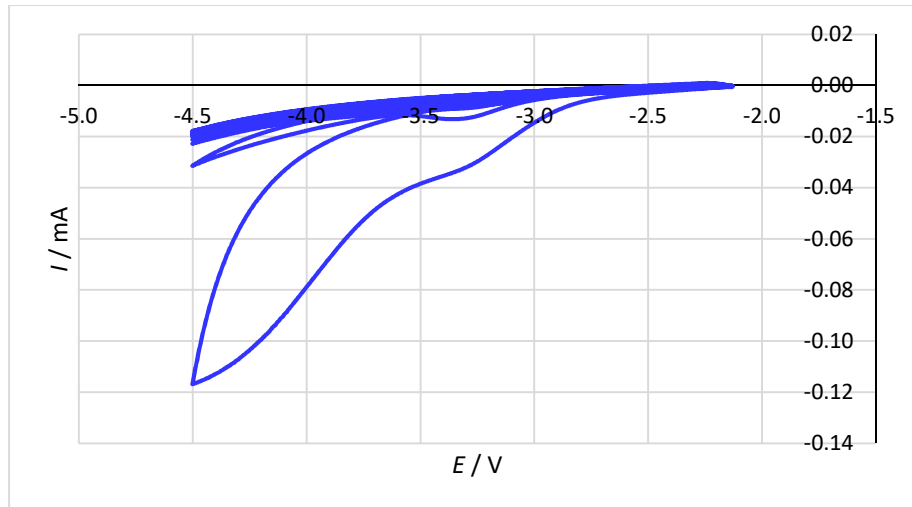
4.4. Katodna polarizacija kalcijeve elektrode u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ elektrolitu

Katodna polarizacija kalcijeve elektrode provedena je kroz deset ciklusa u području potencijala od -4.5 V do -2.1 V kako bi se bolje proučilo ponašanje kalcijeve elektrode u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ elektrolitu prilikom katodnog procesa. Prije katodne polarizacije proveden je OCV u trajanju od 10 minuta, radi stabilizacije kalcijeve elektrode. Kako je tijekom CV-a, prikazanog na slici 4.5., katodna struja 1. ciklusa izraženo veća od struja ostalih ciklusa, EIS je snimam nakon OCV-a te nakon svakog ciklusa katodne polarizacije, kako bi se uočile promjene nastale na površine kalcijeve elektrode. EIS je snimam u području frekvencije od 1 MHz do 10 mHz.



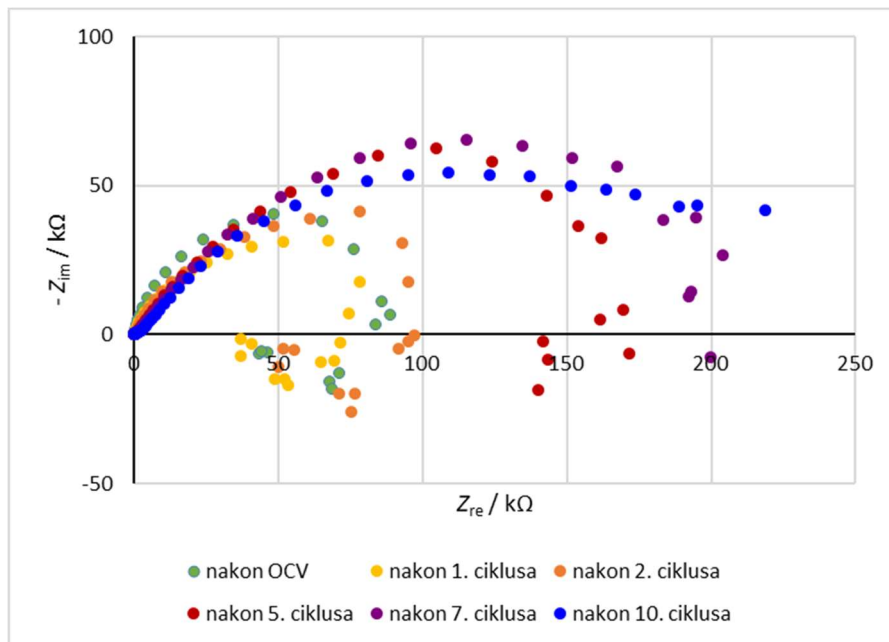
Slika 4.10. Grafički prikaz ovisnosti napona otvorenog kruga o vremenu Ca elektrode u elektrolitu $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ proveden prije katodne polarizacije

Ovisnost OCV-a o vremenu kroz 10 minuta prikazan je na slici 4.10. Iz grafičkog prikaza na slici 4.10. vidljivo je da potencijal kalcijeve elektrode ostaje stabilan pri potencijalu od -2.1 V kroz vremenski period trajanja mjerenja..



Slika 4.11. Ciklički voltamogram za Ca elektrodu u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ elektrolitu u području potencijala $-4.5 \text{ V} - -2.2 \text{ V}$ pri brzini $v = 20 \text{ mV/s}$

Prilikom katodne polarizacije, na slici 4.11. vidljivo je kako je pik katodne struje 1. ciklusa intenzivan te da s daljnjim ciklusima dolazi do smanjenja struje. Katodna struja na slici 4.11. veće je vrijednosti od katodne struje na slici 4.5., no u oba slučaja prati isti trend gdje je struja 1. ciklusa najveća te daljnjim ciklusima dolazi do smanjenja



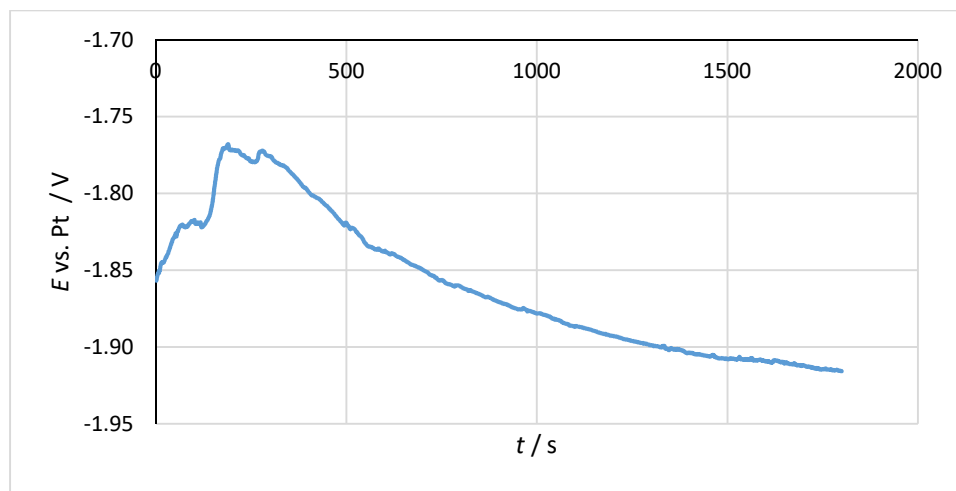
Slika 4.12. Nyquistov graf za Ca elektrodu u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ elektrolitu za odabrane cikluse katodne polarizacije

Na slici 4.12. prikazani su Nyquistovi dijagrami snimljeni nakon provedenog OCV i nakon odabranih ciklusa katodne polarizacije kako bi se jasnije vidio trend promjene apsolutne vrijednosti impedancije. Vidljivo je smanjenje impedancije izmjerene nakon 1. ciklusa u odnosu na impedanciju izmjerenu prije početka katodne polarizacije. Vrijednosti impedancije snimljene nakon 2. ciklusa katodne polarizacije pokazuju rastući trend. Povećanje impedancije nakon 2. ciklusa može se povezati s smanjenjem katodne struje prikazanom na slici 4.11. s 2. ciklusom. Smanjenje impedancije snimljene nakon 1. ciklusa katodne polarizacije, može se pripisati depoziciji kalcija iz elektrolita čime se povećala provodnost kalcijeve elektrode. Povećanje vrijednosti impedancije nakon ostalih ciklusa je posljedica inhibicije kalcijeve elektrode.

4.5. Ciklička voltametrija kalcijeve elektrode u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{EC-PC}$ elektrolitu

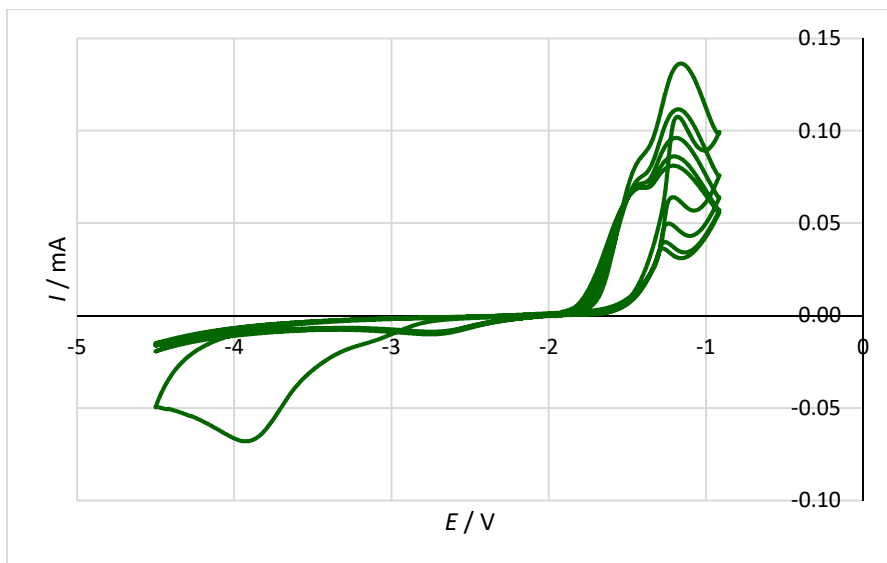
Uz $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ elektrolit, određena mjerenja su snimljena i koristeći $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{EC-PC}$ elektrolit, kako bi se moglo usporediti ponašanje kalcijeve elektrode u drugom elektrolitu, a time i utjecaj otapala na kalcijevu elektrodu.

Ciklička voltametrija je rađena u širokom području potencijal od -4.5 V do -0.9 V da bi se utvrdilo elektrokemijsko ponašanje kalcijeve elektrode u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{EC-PC}$ elektrolitu. Mjerenja su provedena nakon stabilizacije kalcijeve elektrode na OCV-u u trajanju od 30 minuta. EIS je snimljen nakon stabilizacije elektrode, a prije CV-a te po završetku CV-a kako bi promotriale promjene nastale na površini kalcijeve elektrode tijekom CV-a. EIS je snimam u području frekvencije od 1 MHz do 10 mHz.



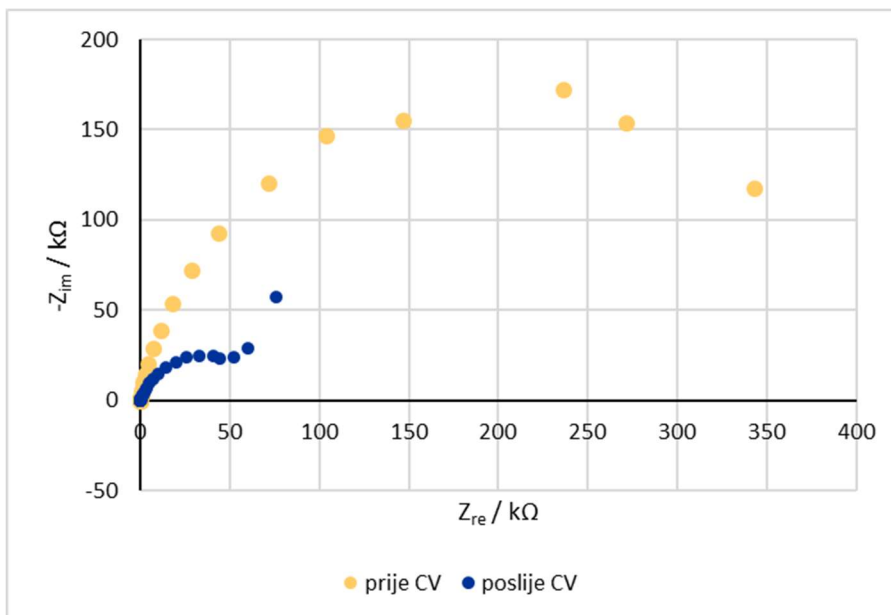
Slika 4.13. Grafički prikaz ovisnosti napona otvorenog kruga o vremenu Ca elektrode u elektrolitu $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{EC-PC}$ proveden prije cikličke voltametrije

Na slici 4.13. vidljivo je da kroz prvih 5 minuta mjerenja potencijal kalcijeve elektrode raste od -1.85 V do -1.76 V, te potom slijedi kontinuirani pad potencijala kroz ostatak mjerenja koje je trajalo 30 minuta. Postojanje platoa to jest područje stabilizacije potencijala, nije izraženo kao na slici 4.4. gdje je korištena kalcijeva elektroda u elektrolitu $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$. Razlog tome može se pripisati manjoj stabilnosti kalcijeve elektrode u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{EC-PC}$ elektrolitu nego li u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ elektrolitu.



Slika 4.14. Ciklički voltamogram za Ca elektrodu u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{EC-PC}$ elektrolitu u području potencijala $-4.5 \text{ V} - -0.9 \text{ V}$ pri brzini $v = 20 \text{ mV/s}$

Kako bi se promotriilo ponašanje Ca elektrode u području potencijala od -4.5 V do -0.9 V u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{EC-PC}$ elektrolitu, korištena je CV kroz deset ciklusa. Na slici 4.14. vidljiva je intenzivna katodna struja jedino za 1. ciklusa, te je vidljiv pik pri -3.9 V . Kod anodne struje vidljiva su dva pika pri -1.1 V , jedan koji nastaje prilikom povećanja potencijala, a drugi koji nastaje prilikom vraćanja potencijala početnoj vrijednosti. I katodna i anodna struja prate trend gdje kroz cikluse dolazi do smanjenja struje. Dodatno, odziv anodne struje je veći od katodne za otprilike 3 puta što upućuje na nesmetano odvijanje anodnog otapanja u odnosu na katodnu depoziciju kalcija. Usporedbom cikličkih voltamograma na slikama 4.5. i 4.14., može se vidjeti da maksimalna katodna struja kalcijeve elektrode u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ elektrolitu iznosi -0.3 mA pri -4.5 V , a u sustavu s $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{EC-PC}$ elektrolitom -0.06 mA pri -3.9 V . Dok anodna struja kalcijeve elektroda u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ elektrolitu iznosi oko 0.3 mA pri naponu od -1.0 V , a u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{EC-PC}$ elektrolitu oko 0.1 mA pri naponu od -1.2 V . Razlog ovome je redukcija to jest oksidacija različitih vrsta u dva elektrolita.



Slika 4.15. Nyquistov graf za Ca elektrodu u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{EC-PC}$ elektrolitu prije i poslije cikličke voltametrije

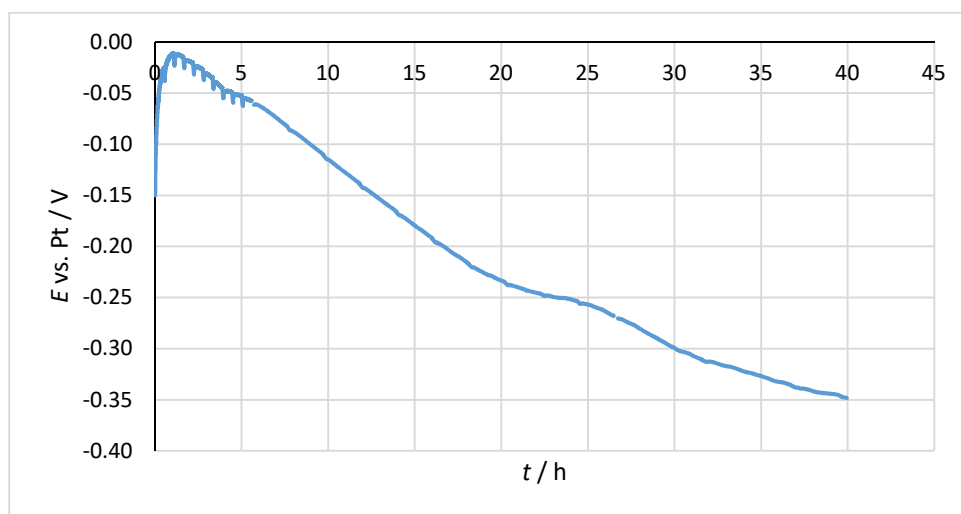
Na slici 4.15. vidljivo je da su se apsolutne vrijednosti impedancije kalcijeve elektrode smanjile nakon CV, u odnosu impedanciju snimljenu prije, te je došlo do promjene oblika krivulje gdje pri nižim frekvencijama dolazi do prijelaza iz kružnice u linearnu ovisnost što upućuje na proces kontroliran difuzijom. Iz ovakvog smanjenja impedancije, očito je da ne dolazi do inhibicije kalcijeve elektrode tijekom CV u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{EC-PC}$ elektrolitu.

Usporedno s vrijednostima impedancije na slikama 4.6. i 4.15., impedancija kalcijeve elektrode snimljena nakon CV-a, u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{EC-PC}$ i $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ elektrolitu su sličnih vrijednosti.

4.6. Napon otvorenog kruga elektrode od čelika u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ elektrolitu

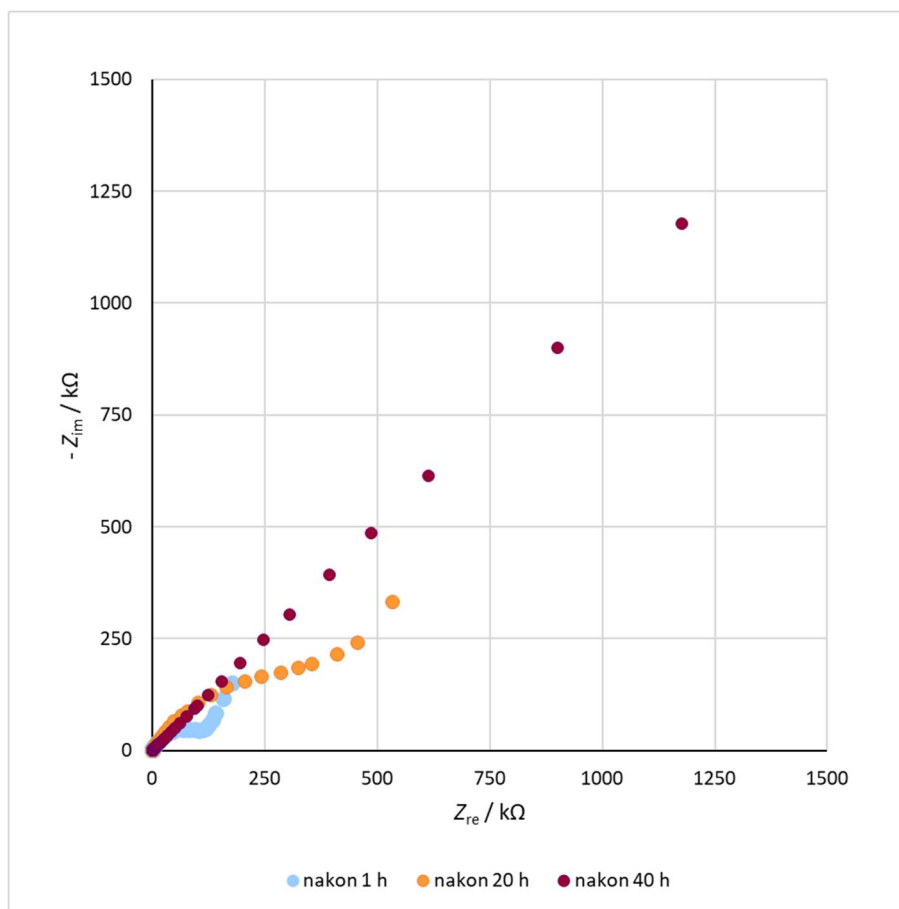
Kako bi se utjecaj $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ elektrolita na kalcijevu elektrodu bolje promotrio, korištena je i elektroda od čelika. Korištenjem elektrode od čelika, htjelo se vidjeti je li moguća depozicija kalcija iz $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ elektrolita bez utjecaja prethodno nastalog inhibirajućeg sloja na kalciju.

Napon otvorenog kruga proveden je kako bi se vidjelo područje u kojem je potencijal elektrode od čelika u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ elektrolitu stabilan i dolazi li do promjene potencijala tijekom mjerenja koje je trajalo 40 sati. Uz OCV koje je proveden kroz 40 sati, snimljen je i EIS nakon 1 sata, 20 sati i 40 sati a spektri su prikazani Nyquistov dijagramima, kako bi promotrile promjene na površini kalcijeve elektrode. EIS je snimam u području frekvencije od 1 MHz do 10 mHz.



Slika 4.16. Grafički prikaz ovisnosti napona otvorenog kruga o vremenu za SS elektrodu u elektrolitu $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$

Na slici 4.16. vidljivo je da početni potencijal iznosi -0.15 V. Kroz prvih sat vremena potencijal raste s -0.15 V do -0.01 V, nakon čega slijedi konstanta pad potencijala od -0.01 V do -0.35 V. Ne postojanje platoa na slici 4.16. znači da elektroda od čelika nije stabilna u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ elektrolitu.



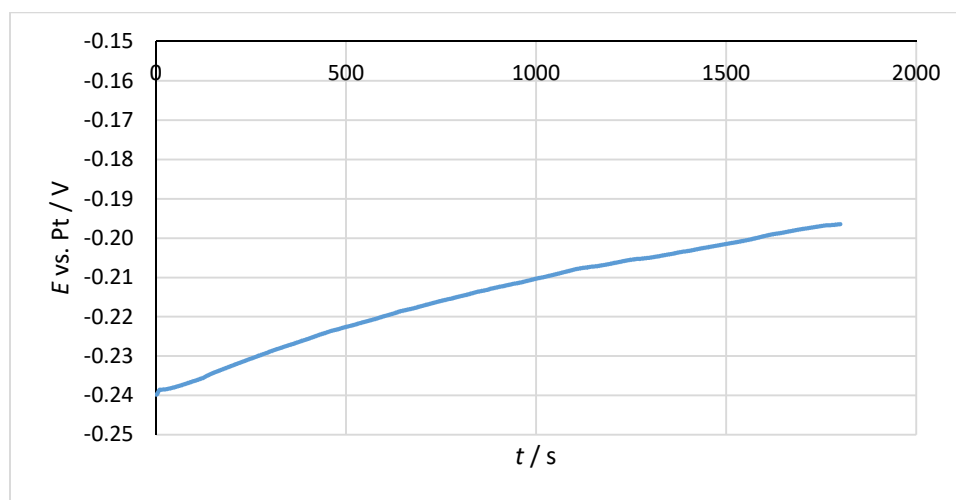
Slika 4.17. Nyquistov graf za SS elektrodu u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ elektrolitu nakon 1 sata, 20 sati i 40 sati mjerenja

Usporedbom apsolutnih vrijednosti impedancija na Nyquistovom grafu na slici 4.17. vidljivo je da su apsolutne vrijednosti impedancije izmjerene nakon 40 sati značajno veće od impedancija nakon 1 sata, i to za jedan red veličina. Impedancija nakon 20 sati je 5 puta veća od impedancije snimljene nakon 1 sata, dok je impedancija snimljena nakon 40 sati dvostruko veća od impedancije nakon 20 sati. Dodatno, krivulje na slici 4.17. ne pokazuju isti oblik ovisnosti imaginarne komponente impedancije o realnoj kao kod kalcijeve elektrode na slikama 4.2. i 4.3. Razlog tome je kontinuirana inhibicija elektrode od čelika kroz 40 sati mjerenja.

4.7. Ciklička voltometrija elektrode od čelika u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ elektrolitu

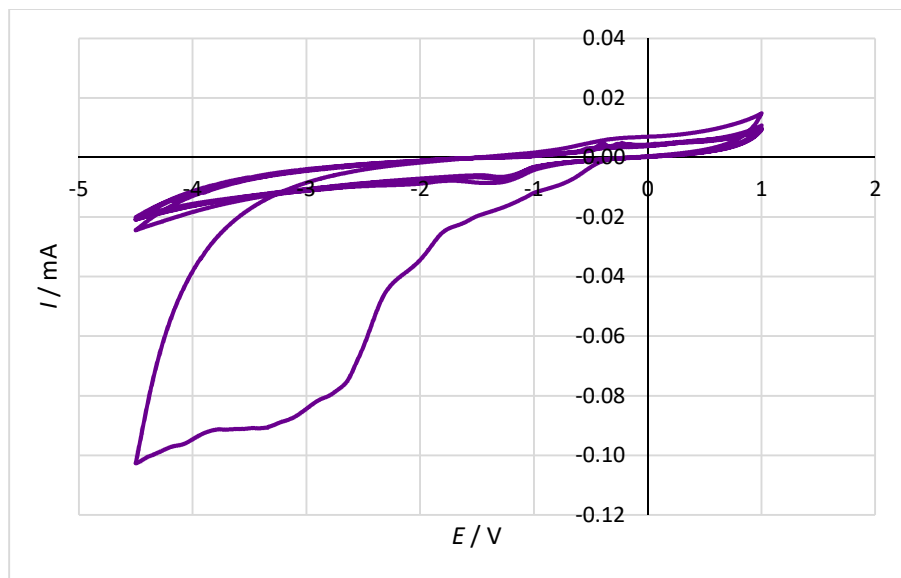
Uz kalcijevu elektrodu, ciklička voltometrija je snimljena koristeći elektrodu od čelika, kako bi se moglo usporediti s ponašanjem kalcijeve elektrode u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ elektrolitu.

Ciklička voltometrija je rađena u širokom području potencijal od -4.5 V do 1.0 V da bi se utvrdilo elektrokemijsko ponašanje elektrode od čelika u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ elektrolitu. Mjerenja su provedena nakon stabilizacije elektrode od čelika na OCV-u u trajanju od 30 minuta. EIS je snimljen nakon stabilizacije elektrode, a neposredno prije CV-a te po završetku CV-a kako bi promotrile promjene nastale na površini elektrode od čelika tijekom CV-a. EIS je snimam u području frekvencije od 1 MHz do 10 mHz.



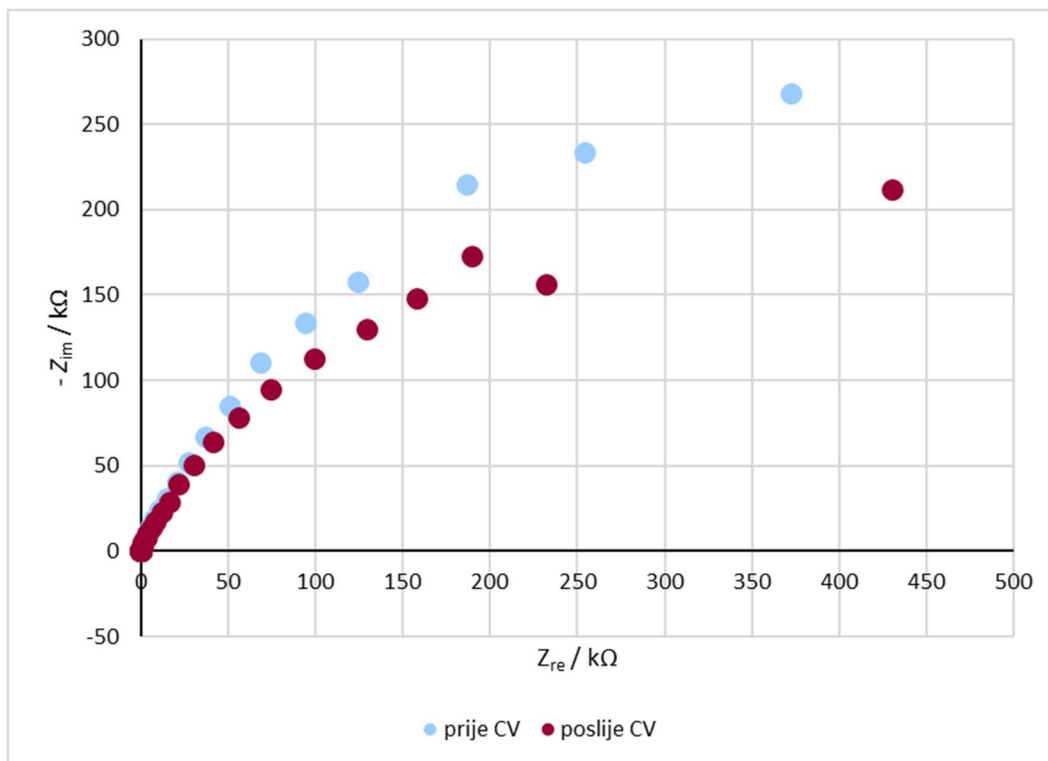
Slika 4.18. Grafički prikaz ovisnosti napona otvorenog kruga o vremenu SS elektrode u elektrolitu $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ proveden prije cikličke voltometrije

Na slici 4.18. vidljivo je da potencijal elektrode od čelika kontinuirano raste kroz mjerenje od 30 minuta s početnih -0.24 V do -0.19 V. Uočeni trend rasta potencijala je vidljiv je i kroz prvih pola sata na slici 4.16., iako je rast potencijala na slici 4.16. brži usporedno s rastom potencijala na slici 4.18.



Slika 4.19. Ciklički voltamogram za SS elektrode u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ elektrolitu u području potencijala $-4.5 \text{ V} - 1.0 \text{ V}$ pri brzini $v = 20 \text{ mV/s}$

Kako bi se promotriilo ponašanje elektrode od čelika u području potencijala od -4.5 V do 1.0 V u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ elektrolitu, korištena je CV. Na slici 4.19. vidljiva izrazito velika katodna struja 1. ciklusa koja je za 10 puta veća od katodnih struja ostalih ciklusa, dok su iznosi anodnih struja otprilike jednaki. Sa svakim ciklusom dolazi do smanjenja katodne i anodne struje. Dodatno, ako se zanemari vrijednosti katodne struje 1. ciklusa koja iznosi -0.10 mA , vidljivo je da su anodne i katodne struje sličnih vrijednosti što znači da nakon katodne depozicije kalcija u 1. ciklusu, anodno otapanje i katodna depozicija kalcija na elektrodu od čelika se otežano odvijaju. To upućuje na inhibiciju površine elektrode od čelika koja se dogodila tijekom katodne depozicije 1. ciklusa CV-a.

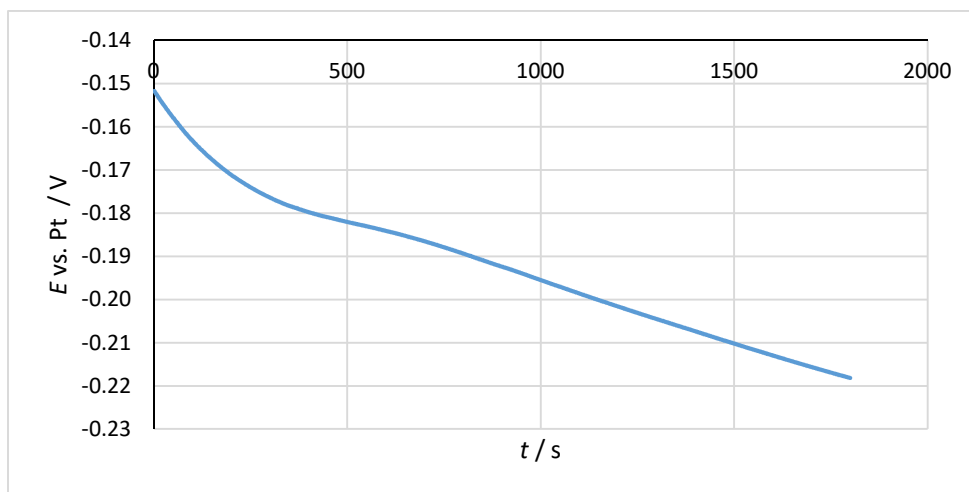


Slika 4.20. Nyquistov graf za SS elektrodu u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ elektrolitu prije i nakon cikličke voltametrije

Usporedbom apsolutnih vrijednosti impedancije prikazanih Nyquistovim grafom na slici 4.20. vidljivo je da nakon CV dolazi do izrazito malog smanjenja impedancije. Ovako malo smanjenje impedancije, uz zadržavanje istog oblika krivulje, upućuje da prilikom CV-a nije došlo do značajnih promjena na površini elektrode od čelika.

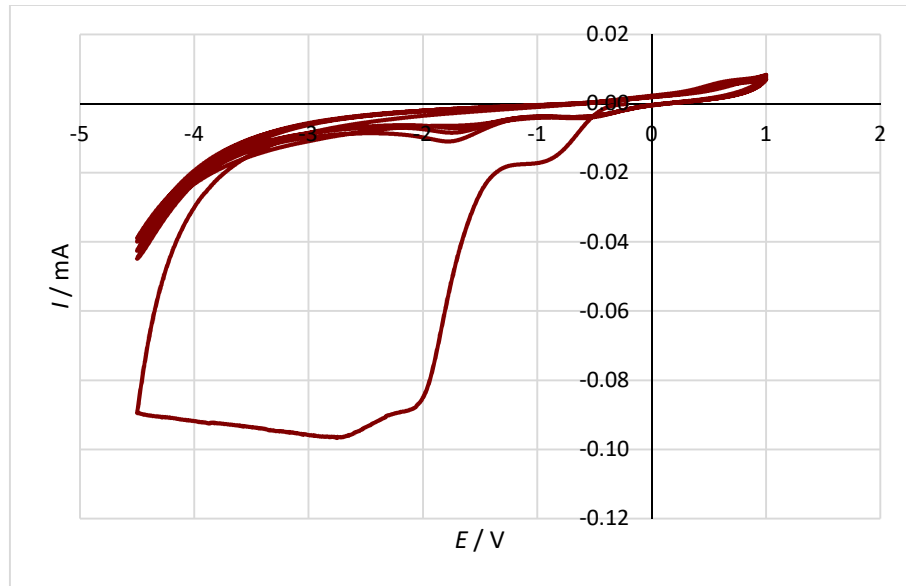
4.8. Ciklička voltimetrija elektrode od čelika u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{EC-PC}$ elektrolitu

Kako bi se usporedio utjecaj elektrolita na elektrodu od čelika, ciklička voltimetrija elektrode od čelika provedena je i u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{EC-PC}$ elektrolitu. Time se htjelo promotriti elektrokemijsko ponašanje elektrode od čelika kroz 10 ciklusa u širokom području potencijal od -4.5 V do 1.0 V. Mjerenja su provedena nakon stabilizacije elektrode od čelika na OCV-u u trajanju od 30 minuta. EIS je snimljen nakon stabilizacije elektrode, te po završetku CV-a kako bi promotriale promjene nastale na površini elektrode od čelika tijekom CV-a. EIS je sniman u području frekvencije od 1 MHz do 10 mHz.



Slika 4.21. Grafički prikaz ovisnosti napona otvorenog kruga o vremenu SS elektrode u elektrolitu $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{EC-PC}$ proveden prije cikličke voltetrije

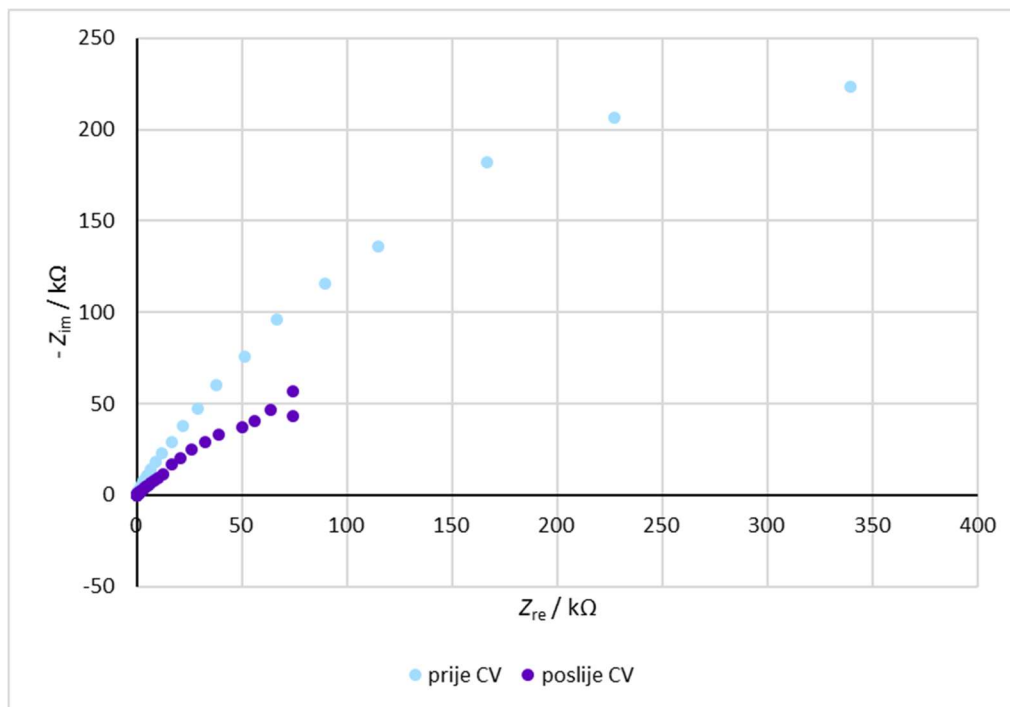
Na slici 4.21. vidljivo je da potencijal elektrode od čelika kontinuirano pada kroz mjerenje od 30 minuta s početnih -0.15 V do -0.22 V.



Slika 4.22. Ciklički voltamogram za SS elektrode u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{EC-PC}$ elektrolitu u području potencijala $-4.5 \text{ V} - 1.0 \text{ V}$ pri brzini $v = 20 \text{ mV/s}$

Kako bi se promotriло ponašanje elektrode od čelika u području potencijala od -4.5 V do 1.0 V u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{EC-PC}$ elektrolitu, korištena je CV. Na slici 4.22. vidljiva je izrazito velika katodna struja sa širokom vrpcom za 1. ciklus CV-a. Nakon 1. ciklusa tijekom kojeg je katodna struja iznosila -0.09 mA , dolazi do smanjenja katodne struje ostalih ciklusa na -0.04 mA . Anodna struja zadržava istu vrijednost od -0.01 mA kroz sve cikluse. Smanjenje katodne struje nakon 1. ciklusa, posljedica je inhibicije elektrode od čelika koja se dogodila tijekom 1. ciklusa katodnog procesa. Dodatno, mali iznosi anodne struje koji se ne mijenjaju tijekom CV-a upućuju na ne mogućnost anodnog otapanja inhibicijskog sloja na površini elektrode od čelika.

Usporedbom cikličkih voltamograma na slikama 4.19. i 4.22. vidljivo je da su iznosi struja vrlo slični što upućuje na slično ponašanje elektrode od čelika u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ i $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{EC-PC}$ elektrolitu.

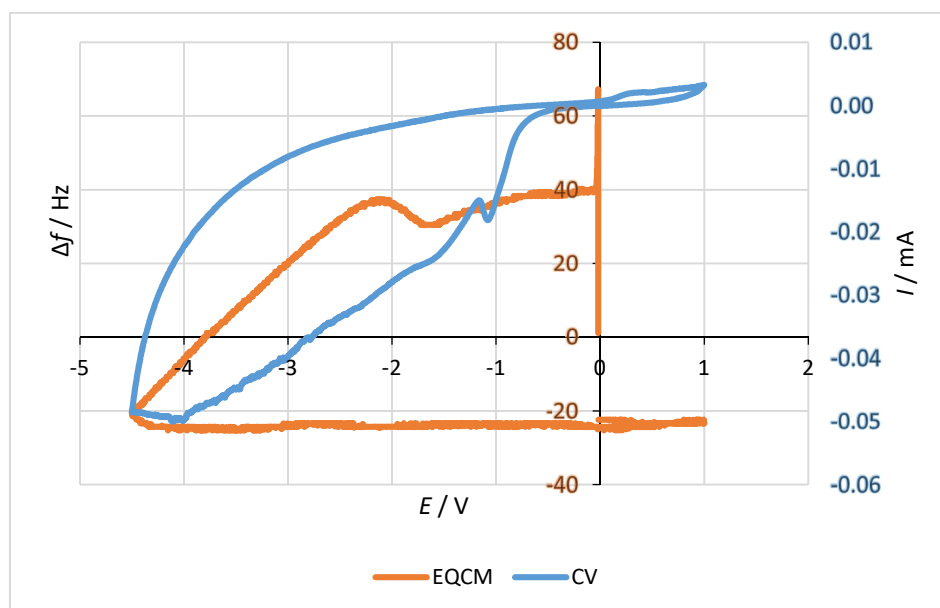


Slika 4.23. Nyquistov graf za SS elektrodu u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{EC-PC}$ elektrolitu prije i poslije cikličke voltametrije

Usporedbom apsolutnih vrijednosti impedancije prikazanih Nyquistovim grafom na slici 4.23. vidljivo je da nakon CV dolazi do malog smanjenja impedancije. Ovako malo smanjenje impedancije, uz zadržavanje oblika krivulje, upućuje da prilikom CV-a nije došlo do značajnih promjena na površini elektrode od čelika. Usporedbom Nyquistovih grafa na slikama 4.20. i 4.23. može se uočiti da impedancija elektrode od čelika pada i u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ (slika 4.20.) i u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{EC-PC}$ (slika 4.23.) elektrolitu, nakon provedenog CV-a. Dodatno, usporedbom impedancija snimljenih u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{EC-PC}$ elektrolitu za kalcijevu elektrodu (slika 4.15.) i elektrodu od čelika (4.23.), vidljivo je da u oba slučaja dolazi do smanjenja impedancije nakon CV-a u odnosu na impedanciju prije CV-a. Razlog tome može biti depozicija kalcija iz $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{EC-PC}$ elektrolita na površinu kalcijeve elektrode i elektrode od čelika.

4.11. Promjena mase elektrode prilikom katodne depozicije kalcija na elektrodi od čelika u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ elektrolitu

Kvarc kristlnom mikrovagom u isto se vrijeme mogu pratiti voltametrijske i nanogravimetrijske karakteristike radne elektrode. Promjenom napona u rasponu $-4.5 \text{ V} - 1.0 \text{ V}$, praćena je promjena frekvencije i odziv struje na elektrodi od čelika u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ elektrolitu kako bi se promotrio utjecaj mase deponirane vrste, na elektrodi od čelika, na odziv struje.



Slika 4.24. Promjena frekvencije i odziva struje dobivenih EQCM na elektrodi od čelika u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ elektrolitu

Na slici 4.24. vidljive su voltametrijske i nanogravimetrijske karakteristike zabilježene promjenom napona u području od -4.5 V do 1.0 V . Smanjenjem napona, frekvencija pada do -4.5 V te rastom napona od -4.5 V do 1.0 V ostaje konstanta. Pošto su u EQCM masa i frekvencija povezane preko jednadžbe: $\Delta f = -c \cdot \Delta m$, može se zaključiti da u katodnom smjeru dolazi do depozicije na elektrodi od čelika, dok u povratnom anodnom smjeru promjene potencijala ne dolazi do anodnog otapanja. Krivulja ovisnosti $I-E$ pokazuje katodnu struju iznosa od -0.05 mA te anodnu struju od 0.005 mA što znači da je katodna struja 10 puta veća od anodne. Ovakvi iznosi katodne i anodne struje potvrđuju, da je prilikom mjerenja došlo do katodne depozicije, ali da nije došlo do anodnog otapanja deponiranog sloja.

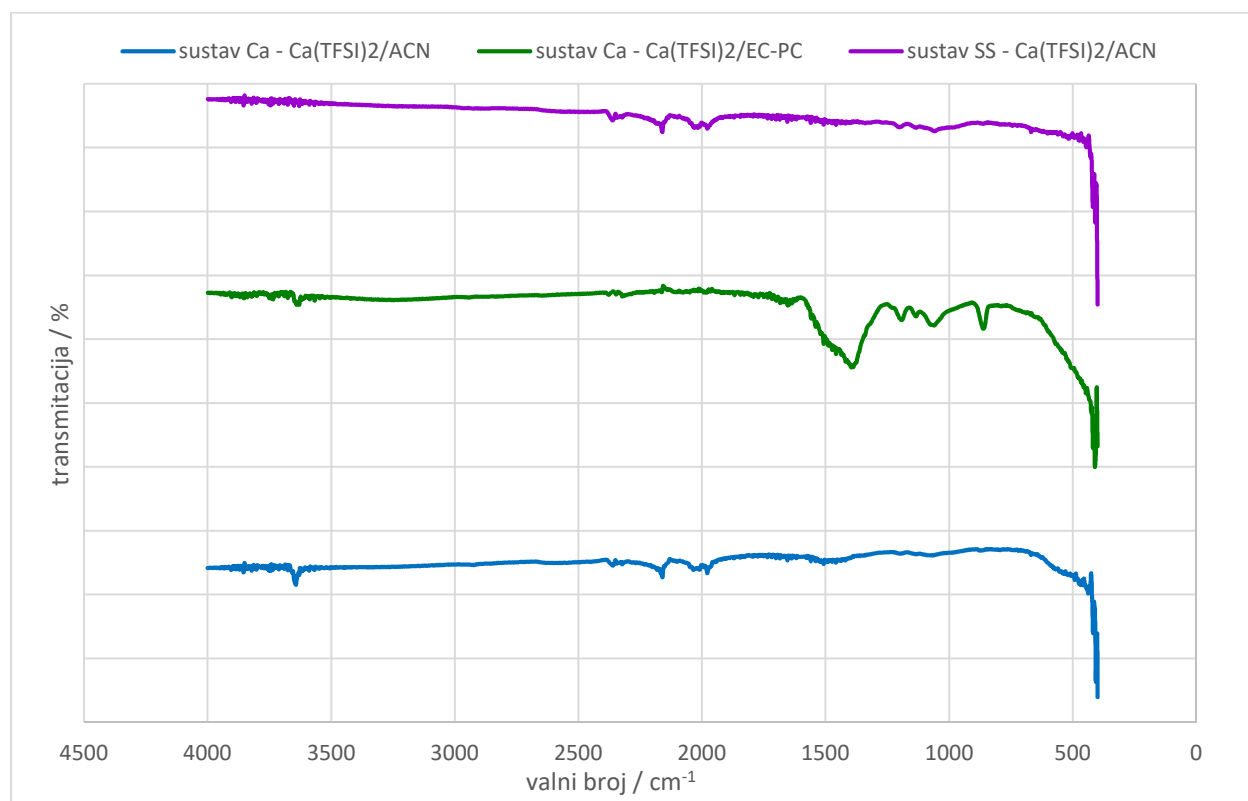
4.12. Karakterizacija elektroda infracrvenom spektroskopijom

Kako bi se odredile vrste deponirane na radne elektrode, snimljen je ATR na FTIR spektrofotometru. Elektrode su stavljane direktno na dijamantni ATR kristal prije snimanja te su mjerenja odrađena u srednjem području IR spektra od 400 cm^{-1} do 4000 cm^{-1} , uz razlučivost od 0.25 cm^{-1} . Spektri su snimljeni nakon provedene cikličke voltametrije.

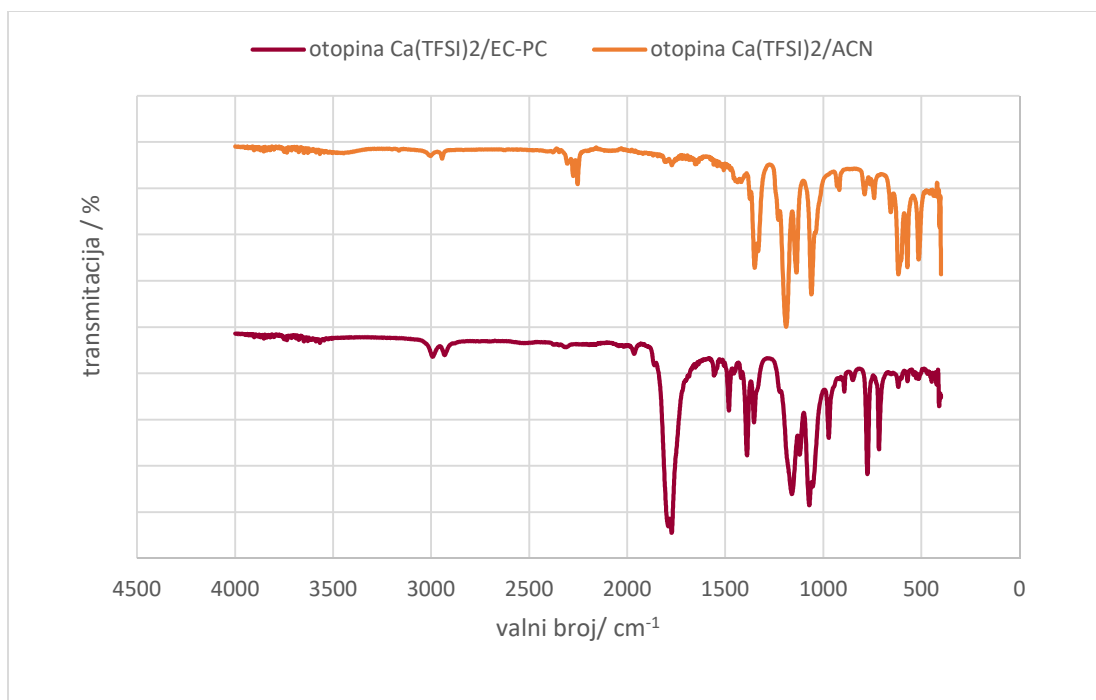
Snimljeni su spektri radnih elektroda sljedećih sustava:

1. Kalcijeva elektroda u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ elektrolitu
2. Kalcijeve elektrode u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{EC-PC}$ elektrolitu
3. Elektroda od čelika u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ elektrolitu.

Dodatno su snimljeni su spektri čistih otopina elektrolita $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ i $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{EC-PC}$.



Slika 4.25. FTIR spektri snimljeni za Ca elektrodu u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ (plavo) i u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{EC-PC}$ (zeleno) elektrolitu, te SS elektrodu u u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ (ljubičasto) elektrolitu



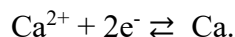
Slika 4.26. FTIR spektri snimljeni za čiste otopine $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ (narančasto) i $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{EC-PC}$ (crveno) elektrolita

Na slici 4.25. može se vidjeti da spektari snimljeni za kalcijevu elektrodu u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ i za elektrodu od čelika ne pokazuje intenzivne karakteristične pikove, već jedino izrazito male pikove na 2200 cm^{-1} . Pošto se isti pikovi se javljaju i na spektru otopine $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ prikazanog na slici 4.26., ti pikovi su posljedica prisutnosti CO_2 . Na spektru kalcijeve elektrode u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{EC-PC}$ elektrolitu, na slici 4.25., vidljiva je široka vrpca pri 1400 cm^{-1} koja je odgovara amorfnom CaCO_3 [19]. Dodatno, usporedbom spektri za kalcijevu i elektrodu od čelika u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ elektrolitu s spektrom kalcijeve elektrode u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{EC-PC}$ elektrolitu, vidljivo je da korištenjem ACN-a kao otapala ne dolazi do depozicije kalcijevih spojeva na radnu elektrodu.

5. RASPRAVA

Trenutni standard za sustave pohrane elektrokemijske energije su Li-ionske baterije, no zbog ograničenih količina litija u Zemljinoj kori traže se istražuju se zamjenski materijali poput kalcija. Količina kalcija u Zemljinoj kori koja je 2000 puta veća od količina litija, i standardni redukcijski potencijal od -2.87 V vs. SHE koji je izrazito blizu potencijalu litiji od -3.01 V, čine kalcij pogodnim anodnim materijalom. Dodatno, kalcij posjeduje veliku teoretsku gustoću energije od 2.06 Ah cm⁻³ koja predstavlja dvostruko povećanje u odnosu na grafitne elektrode koji se trenutno koristi u Li-ionskim baterijama (0.97 Ah cm⁻³) [3,4]. Usporedno s litijem, kalcij je manje reaktivan te mehanički snažniji. Iako manje reaktivan od litija, kalcij je svejedno izrazito reaktivan što predstavlja problem u implantaciji kalcija kao anodnog materijala. U kontaktu s O₂, kalcij stvara površinski sloj CaO, dok s vodom stvara sloj Ca(OH)₂. Zbog toga je potrebno kalcij testirati u inertnoj atmosferi, a kao elektrolit u kalcijevim baterijama je potrebno koristiti aprotonska otapala. No, ni korištenje aprotonskih otapala ne može potpuno spriječiti nastajanje pasivacijskog sloja na površini kalcija. Uranjanjem kalcijeve elektrode u THF-u na površini dolazi do raspada otapala i stvaranja Ca(OH)₂, u PC-u uz stvaranje Ca(OH)₂ nastaje i CaCO₃, a u ACN-u do stvaranja netopljivih produkata. Stvaranje pasivacijskog sloja, otežava reverzibilnu oksidaciju i redukciju kalcijeve elektrode koja je potrebna kako bi baterija radila [3.3].

Prilikom pražnjenja baterija dolazi do oksidacije to jest otapanja kalcijeve anode, dok punjenjem baterije kalcijevi ioni se reduciraju to jest deponiraju na elektrodu po reakciji:



No, nastali pasivacijskog sloja na kalcijevoj anodi onemogućava reverzibilnost te reakcije.

Kako bi se postigla reverzibilnost otapanja i depozicije kalcija, potrebno je odabrati odgovarajući elektrolit to jest modificirati SEI sloj koji nastaje raspadom elektrolita na površini kalcijeve anode. Modifikacija SEI sloja postiže se odabirom odgovarajuće soli i otapala elektrolita. U ovom radu korišten je Ca(TFSI)₂/ACN elektrolit kako bi se proučile elektrokemijske reakcije na granici faza kalcij/ACN. Kroz OCV mjerenje proučavana je stabilnost kalcijeve anode u Ca(TFSI)₂/ACN elektrolitu kroz 40 sati, dok je CV-om proučavano otapanje i depozicija kalcija u području potencijala od -4.5 V do -1.0 V. Dodatno, su provedena mjerenja koristeći kalcijevu elektrodu u Ca(TFSI)₂/EC-PC elektrolitu, i koristeći elektrodu od čelika u oba elektrolita, Ca(TFSI)₂/ACN i Ca(TFSI)₂/EC-PC. Time su se htjele usporediti elektrokemijske reakcije u različitim uvjetima to jest koristeći različite anodne materijale i elektrolite.

Prilikom OCV-a (slika 4.1.), kalcijeve elektrode u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ elektrolitu, nakon 6 sati dolazi do skoka potencijala kalcijeve elektrode s -2.5 V do -0.7 V , te ponovne stabilizacije potencijala na -0.7 V . Uzrok skoka potencijala je korozija kalcija, tijekom koje dolazi do oksidacije kalcija i redukcije vrste iz elektrolita, čime nastaje netopljivi sloj na površini kalcijeve elektrode. Korozija se odvija po cijeloj površini kalcijeve elektrode, sve dok cijela elektroda nije prekrivena netopljivim slojem koji inhibira daljnju koroziju što je uzrok ponovne stabilizacije potencijala pri -0.7 V . Usporedbom Nyquistovih grafova (slike 4.2. i 4.3) vidljivo je povećanje impedancije nakon 40 sati u odnosu na impedanciju nakon 1 sata što potvrđuje nastajanje netopljivog, inhibicijskog sloja.

Svi Nyquistovi dijagrami dobiveni u ovom radu imaju nekoliko karakterističnih područja:

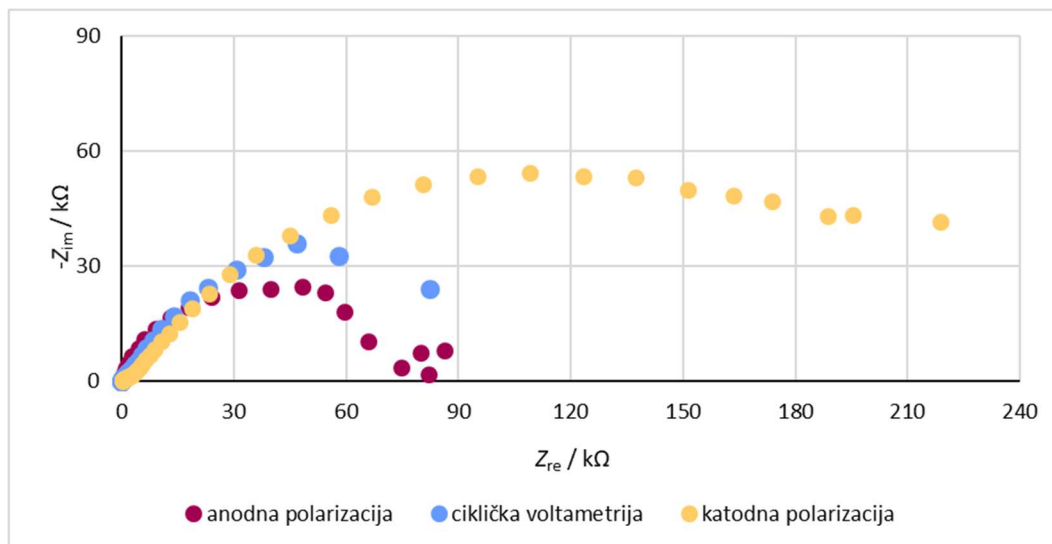
- 1) Područje visokih frekvencija, $1 \text{ kHz} - 1 \text{ MHz}$
- 2) Područje srednjih frekvencija, $1 \text{ Hz} - 1 \text{ kHz}$
- 3) Područje niskih frekvencija, $10 \text{ mHz} - 1 \text{ Hz}$.

U području visokih i srednjih frekvencija prevladava polukružna ovisnost koja je povezana s otporom prijenosu naboja na granici faza elektroda-elektrolit.

Dok se u području niskih frekvencija javljaju različiti oblici ovisnosti:

- a) Linearna ovisnost pod kutom od 45° to jest Warburgova impedancija koja predstavlja efekte uzrokovane difuzijom
- b) Polukružna ovisnost s nedovršenim krajem
- c) Induktivna petlja u pozitivnom području imaginarne komponente impedancija.

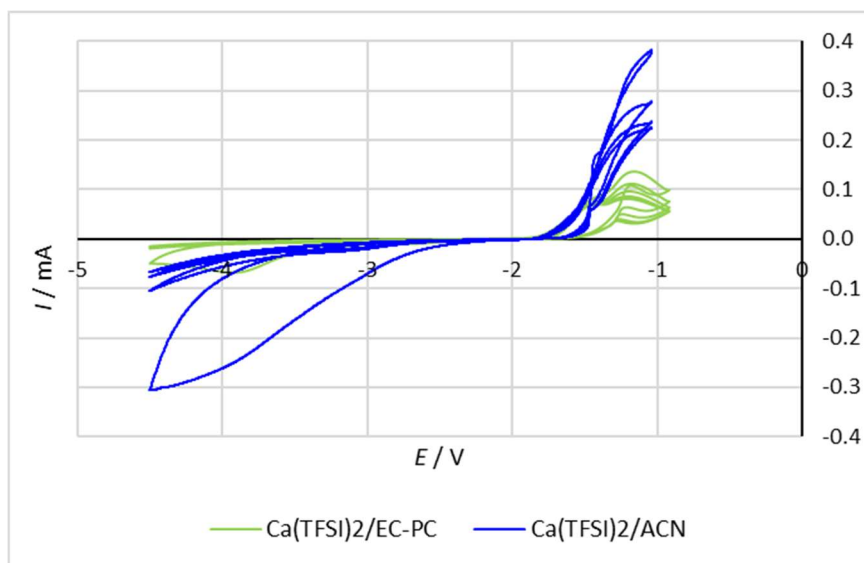
Usporedbom Nyquistovih grafova za kalcijevu elektrodu u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ elektrolitu, snimljenih prije i nakon CV-a, katodne i anodne polarizacije (slika 5.1.), može se vidjeti da je ukupna impedancija nakon mjerenja veća u odnosu na impedanciju prije mjerenja, ali se oblici krivulja razlikuju pa se uzroci povećanja ukupne impedancije kalcijeve elektrode nakon mjerenja razlikuju.



Slika 5.1. Nyquistov dijagram kalcijsve elektrode u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ elektrolitu snimljen nakon cikličke voltametrije (plavo), anodne (ljubičasto) i katodne (žuto) polarizacije

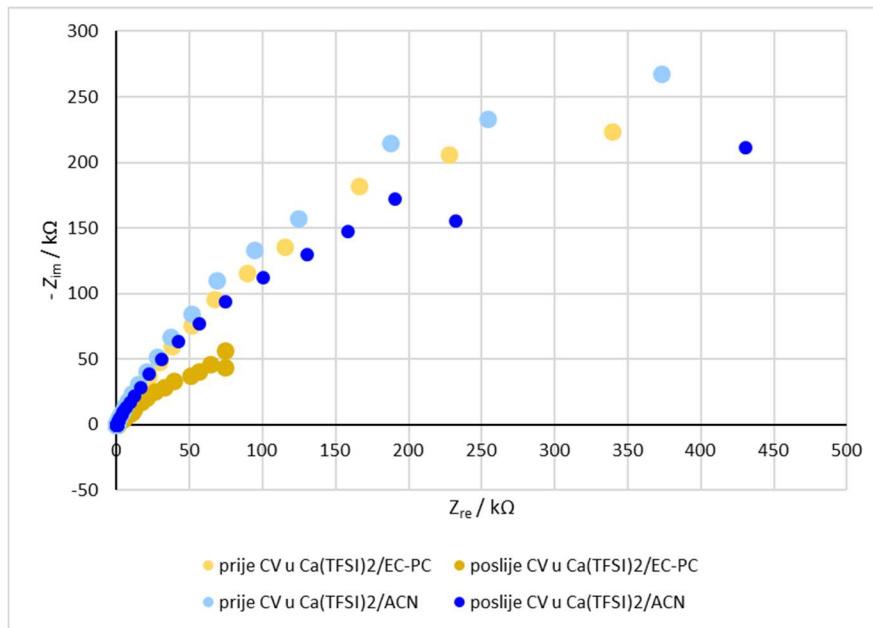
Povezivanjem s cikličkim voltamogramima, može se reći da prilikom anodne polarizacije (slika 4.8.) kod koje dolazi do rasta anodne struje kroz cikluse, razlog povećanja impedancije je otapanje kalcijsve elektrode to jest smanjenje površine elektrode ili promjena u poroznosti. Prilikom CV-a (slika 4.5.) tijekom 1. ciklusa dolazi do katodne depozicije pa bi razlog povećanja impedancije (slika 4.6.) mogao biti inhibicija elektrode, ali kako su anodne struje svih ciklusa većeg iznosa od katodnih što znači da se anodno otapanje odvija nesmetano, razlog povećanja impedancije je smanjenje površine ili promjena u poroznosti kalcijsve elektrode. To potvrđuje i činjenica da na FTIR spektru (slika 4.25.) snimljenom nakon CV-a kalcijsve elektrode u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ elektrolitu, nisu vidljivi nikakvi karakteristični pikovi koji bi potvrdili postojanje inhibicijskog sloja na kalcijsvoj elektrodi. Dodatno, pošto su impedancije nakon CV-a (slika 4.6.) i nakon anodne polarizacije (slika 4.9.) izrazito sličnih vrijednosti i oblika krivulje, može se zaključiti da je razlog povećanja impedancije ta dva procesa isti.

Suprotno tome, tijekom katodne polarizacije dolazi do ireverzibilne katodne depozicije kalcija. Kako se samo u 1. ciklusu katodne polarizacije javlja intenzivna katodna struja (slika 4.11.), a impedancija raste nakon svakog ciklusa polarizacije (slika 4.12.), uz depoziciju kalcija, odvija se i prekrivanje površine elektrode slojem koja inhibira elektrodu.

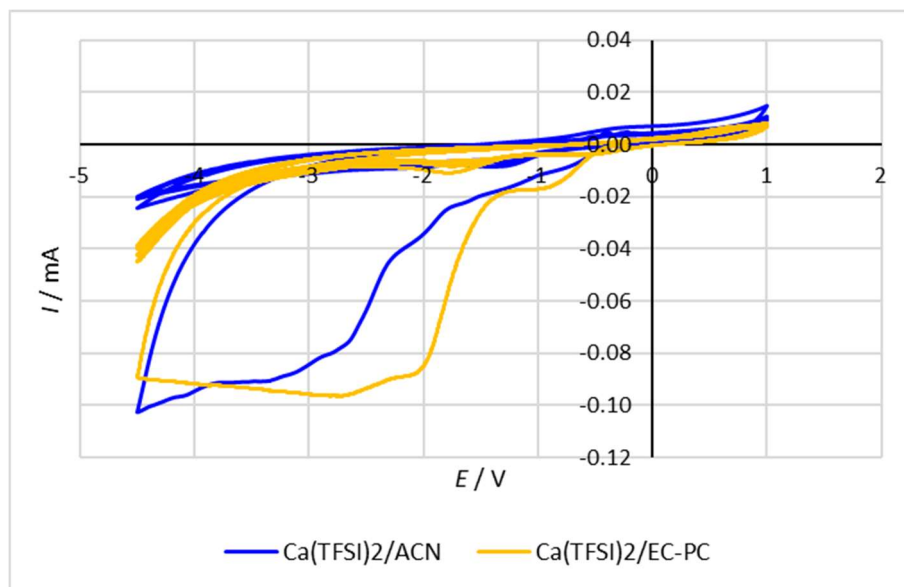


Slika 5.2. Usporedba cikličkih voltamograma kalcijeve elektrode u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ (plavo) i $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{EC-PC}$ (zeleno) elektrolitu

Promatrajući ciklički voltamogram (slika 5.2.) kalcijeve elektrode u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{EC-PC}$ elektrolitu može se vidjeti da prati isti trend kao voltamogram kalcijeve elektrode u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ elektrolitu, te da se u oba slučaja anodno otapanje kalcija odvija nesmetano, ali je odziv struje u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ elektrolitu veći. No, na Nyquistovom grafu snimljenom za kalcijevu elektrodu u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{EC-PC}$ elektrolitu (slika 4.15) vidljivo je da dolazi do smanjenja impedancije nakon CV-a u odnosu na prije, te se na FTIR spektru (slika 4.25.) može vidjeti postojanje CaCO_3 na površini kalcijeve elektrode. Iz toga se može zaključiti da je tijekom 1. ciklusa CV-a kalcijeve elektrode u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{EC-PC}$ elektrolitu dolazi do depozicije CaCO_3 na kalcijevu elektrodu koji omogućava nesmetano anodno otapanje kalcije, a inhibira katodnu depoziciju kalcija.



Slika 5.3. Nyquistov dijagram usporedbe impedancija elektrode od čelika snimljenih prije i nakon cikličke voltametrije u u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ (točke plave nijanse) i u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{EC-PC}$ (točke žute nijanse) elektrolitu



Slika 5.4. Usporedba cikličkih voltamograma za elektrodu od čelika u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ (plavo) i u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{EC-PC}$ (žuto) elektrolitu

Usporedbom Nyquistovih grafova (slika 5.3.) za elektrodu od čelika u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ i $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{EC-PC}$ elektrolitu, vidljivo je da dolazi do smanjenja impedancije nakon CV-a u odnosu na impedanciju prije što ukazuje na povećanje vodljivosti elektrode od čelika. Usporedbom cikličkih voltamograma (slika 5.4.) vidljivo je da su za oba elektrolita katodne struje veće od anodnih, a katodna struja 1. ciklusa je izrazito velika. Iz toga se može zaključiti da prilikom CV-a elektrode od čelika u oba elektrolita dolazi do depozicije kalcija, a ne kalcijevih spojeva koji bi inhibirali elektrodu. To potvrđuje i FTIR spektar (slika 4.25.) snimljen za elektrodu od čelika u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ elektrolitu, gdje se ne vide nikakvi karakteristični pikovi organskih spojeva. Dodatno, korištenjem kvarc kristalne mikrovage za elektrodu od čelika u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ elektrolitu (slika 4.24.) prikazan je 1. ciklus CV-a na kojem je vidljiv veliki pik katodne struje koju prati negativna promjena frekvencije i zanemariva struja anodnog procesa prilikom kojeg ne dolazi do promjene frekvencije. Promjena frekvencije i mase povezani preko jednadžbe:

$$\Delta f = -c \cdot \Delta m \quad (6)$$

pri čemu je negativna promjena frekvencije uzrokovana je pozitivnom promjenom mase na elektrodi kvarc kristalne mikrovage. Povezujući povećanje mase na elektrodi od čelika s smanjenjem impedancije elektrode od čelika nakon CV-a, potvrđuje se da u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ elektrolitu na elektrodi od čelika dolazi do ireverzibilne depozicije kalcija.

Uspoređujući ponašanje kalcijeve elektrode i elektrode od čelika u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ elektrolitu, jasno je da je reverzibilnu depoziciju i otapanje kalcija teško postići, pogotovo na kalcijevoj elektrodi koja pokazuje sklonost anodnom otapanju u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ elektrolitu. Iz toga se može zaključiti da $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ elektrolit to jest ACN kao otapalo nije pogodno za kalcijeve baterije.

6. ZAKLJUČAK

U ovom radu, istražene su elektrokemijske reakcije na granici faza kalcij/acetonitril te se iz dobivenih rezultata mogu izvesti sljedeći zaključci:

- Kalcij je u $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ elektrolitu podložan koroziji pri čemu se elektroda prekriva inhibirajućim slojem.
- Inhibirajući sloj usporava katodnu depoziciju kalcija zbog male permeabilosti kalcijev iona kroz njega. Katodna depozicija kalcija je vidljiva na cikličkim voltamogramima u prvom ciklusu promjene potencijala, ali se kod sljedećih ciklusa elektroda potpuno inhibira.
- Anodno otapanje kalcija iz otopine $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{ACN}$ ide neometano unatoč nastalom inhibirajućim sloju. Moguće je da otapanje kalcija razgrađuje nastali sloj i na taj način omogućuje daljnje otapanje.
- Inhibirajući sloj raste s vremenom i nakon 12 sati potpuno inhibira elektrodu kad impedancija sustava naglo poraste.
- Rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije pokazuju da ukupna impedancija sustava raste s vremenom, ali i da postoje dvije različite vrste inhibicijskih slojeva.

7. LITERATURA

- [1] Dunn B., Kamath H., Tarascon J.M., Electrical energy storage for the grid: a battery of choices, *Science* 334(2011), 928-35.
- [2] Tarascon J.M., Armand M., Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, *Nature* 414 (2001), 359–367.
- [3] Arroyo-de Dompablo M.E., Ponrouch A., Johansson P., Palacin M.R., Achievements, Challenges, and Prospects of Calcium Batteries, *Chem. Rev.* 120 (2020), 6331-6357.
- [4] Peled E., The Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metals in Nonaqueous Battery Systems—The Solid Electrolyte Interphase Model, *Electrochem. Soc.* 126 (1979), 2047.
- [5] Selis, S. M., Wondowski, J. P., Justus, R. F., A High-Rate, High-Energy Thermal Battery System, *J. Electrochem. Soc.* 111 (1964), 6–13.
- [6] Staniewicz R. J., A Study of the Calcium-Thionyl Chloride Electrochemical System, *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980), 782–789.
- [7] Peled E., Meitav A., Brand M., Calcium Thionyl Chloride High-Rate Reserve Cell, *J. Electrochem. Soc.* 128 (1981), 1936–1938.
- [8] Aurbach D., Skaletsky R., Gofer Y., The Electrochemical Behavior of Calcium Electrodes in a Few Organic Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991)
- [9] Ji B., He H., Yao W., Tang Y., Recent Advances and Perspectives on Calcium-Ion Storage: Key Materials and Devices, *Adv. Mater.* 33 (2021)
- [10] Kim D.J., Yoo D.J., Otley M.T., Prokofjevs A., Pezzato C., Owczarek M., Lee S.J., Choi J.W., Fraser-Stoddart J., Rechargeable aluminium organic batteries, *Nat. Energy* 4 (2019), 51-59.
- [11] Muldoon J., Bucur C.B., Gregory T., Quest for nonaqueous multivalent secondary batteries: magnesium and beyond, *Chem. Rev.* 114 (2014), 11683–11720.
- [12] Ponrouch A., Frontera C., Barde F., Palacin M.R., Towards a calcium-based rechargeable battery, *Nat. Mater.* 15 (2016), 169–173.
- [13] Wang D., Gao X., Chen Y., Jin L., Kuss D., Bruce P.G., Plating and stripping calcium in an organic electrolyte, *Nat. Mater.* 17 (2018), 16–20.

- [14] del Olmo D., Pavelka M., Kosek J., Open-Circuit Voltage Comes from Non-Equilibrium Thermodynamics, *Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics* 46 (2021), 91-108.
- [15] Greef R., Peat R., Peter L. M., Pletcher D., Robinson J., *Instrumental methods in electrochemistry*, Ellis Horwood Ltd, Chichester, Ujedinjeno Kraljevstvo, 1985, 178 – 200.
- [16] Orazem B., Tribollet M.E., *Electrochemical impedance spectroscopy*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2008.
- [17] Stuart B. H., *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, West Sussex, 2004.
- [18] https://www.mt.com/gb/en/home/applications/L1_AutoChem_Applications/ftir-spectroscopy/attenuated-total-reflectance-atr.html , pristupljeno: 26.08.2024.
- [19] Andersen F.A., Brečević Lj., Infrared Spectra of Amorphous and Crystalline Calcium Carbonate, *Acta Chemica Scandinavica* 45 (1991), 1018-1024.

8. POPIS SIMBOLA

ACN – acetonitril
ATR – infracrvena spektroskopija uz prigušenu totalnu refleksiju
CV – ciklička voltometrija
EC-PC – mješavina etilen karbonata i propilen karbonata
EIS – elektrokemijska impedancijska spektroskopija
IR – infracrveno
OCV – napon otvorenog kruga
oks – oksidirana vrsta
PFA – perfluoroalkoksi alkan
red – reducirana vrsta
SEI – međufazni čvrsti elektrolit
SHE – standardna vodikova elektroda
TFSI - bis(trifluorometansulfonil)imid

a – aktivitet (mol L^{-1})
 A – površina elektrode (cm^{-2})
 C – kapacitet (F)
 c_0^* - koncentracija elektroaktivne tvari u otopini (mol L^{-1})
 D_0 - koeficijent difuzije elektroaktivne tvari
 E – potencijal (V)
 E_p - elektrodni potencijal redoks sustava (V)
 E° - standardni elektrodni potencijal redoks sustava (V)
 F – Faradayeva konstanta (96500 C mol^{-1})
 f – frekvencija (Hz)
 R – opća plinska konstanta ($8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)
 R – otpor (Ω)
 Z – impedancija (Ω)
 t – vrijeme (s)
 U – napon (V)
 z - broj elektrona koji sudjeluje u elektrokemijskoj reakciji
 Z_{im} – imaginarna komponenta impedancije (Ω)
 Z_{re} – realna komponenta impedancije (Ω)

 v – brzina promjene potencijala (mV s^{-1})
 ω – kutna frekvencija (rad s^{-1})