

METODY MODYFIKACJI KOMPOZYTOWYCH ELEKTROLITÓW POLIMEROWYCH I OCENA ICH SKUTECZNOŚCI

dr. inż. Maciej Siekierski

Katedra Chemii Nieorganicznej i Technologii Ciała Stałego, Wydział Chemiczny PW

Współczesna cywilizacja technologiczna jest w coraz większym stopniu zależna od technologii wytwarzania, konwersji, a w szczególności przechowywania energii. Dotyczy to sfery tak urządzeń miniaturowych (telefony komórkowe, laptopy itp.), rozwiązań średniej skali (transport samochodowy, zasilanie odbiorów rozproszonych o podwyższonej niezawodności) jak i systemów o dużej mocy (na przykład równoważenie krajowych sieci przesyłowych). Wymagania stawiane elektrochemicznym źródłom energii elektrycznej można przypisać do pól opisywanych regułą „trzech E”, a więc zapewnienia tym systemom skuteczności energetycznej, efektywności ekonomicznej i minimalizacji niekorzystnych oddziaływań ekologicznych. Jedną z potencjalnych metod poprawy tak zdefiniowanej jakości miniaturowych baterii litowych jest zastosowanie stałych elektrolitów polimerowych w miejsce elektrolitów ciekłych.

Otrzymanie elektrolitu polimerowego o interesujących parametrach użytkowych nie jest możliwe poprzez proste zmieszanie komercyjnie dostępnej matrycy polimerowej i soli. W celu zapewnienia odpowiednio wysokiej przewodności jonowej (wartość oczekiwana to minimum 10^{-4} Scm⁻¹), wysokiej (najlepiej równej jedności) liczby przenoszenia kationu litowego oraz odpowiedniej stabilności elektrochemicznej względem elektrod litowej i katody interkalowanej konieczne jest zastosowanie modyfikacji układu. Działania takie można podzielić na trzy podstawowe klasy, którymi są synteza nowych matryc polimerowych, synteza nowych soli (anionów o zdelokalizowanym ładunku) oraz prowadzące do powstania kompozytów użycie substancji trzecich. Do dodatków takich można zaliczyć na przykład napełniacze nieorganiczne, których rolą jest poprawa przewodności ogólnej oraz receptory na aniony, które zdecydowanie podnoszą liczbę przenoszenia kationów litowych. Obie te klasy dodatków mają także pozytywny wpływ na stabilność elektrochemiczną elektrolitu. Kompozyty binarne (stosujące łącznie oba typy dodatków) są materiałami o właściwościach wystarczająco dobrych by zbudować z ich użyciem prototypową odwracalną baterię z anodą z metalicznego litu.

Ze względu na skomplikowany charakter oddziaływań stosowanych dodatków tak z matrycą polimerową jak i solą domieszkującą konieczne jest stworzenie narzędzi pozwalających na ich ilościową ocenę. W przypadku wprowadzenia ziaren ceramicznych ich podstawowy wpływ związany jest ze stworzeniem ścieżek szybkiego transportu jonów na granicy faz ziarno – matryca polimerowa. Powstawanie tych ścieżek i ich wpływ na przewodność podlegają opisowi teorią perkolacji. Dotychczas stosowane modele (na przykład teoria ośrodka efektywnego) wymagają wyznaczenia tak zwanej reguły mieszania dla każdej geometrii ziaren napełniacza. Dodatkowo modele tego typu charakteryzują się nieciągłościami w okolicy progu i maksimum perkolacji. Prezentowany model wykorzystujący rozproszone sieci rezystorowe jest pozbawiony powyższych wad, daje poprawne wyniki tak dla odpowiedzi stała jak i zmiennoprądowej. Jest on także w stanie przewidzieć występuje w rzeczywistych wynikach dwie stałe czasowe procesów relaksacji dla próbek o składzie zbliżonym do granicy perkolacji.

Zastosowanie receptorów supramolekularnych wiąże się z kolei z występowaniem w układzie wielu konkurencyjnych oddziaływań. Należy do nich zaliczyć równowagę pomiędzy mono i dimeryczną formą receptora, oddziaływanie receptora z cząstkami obojętnymi (łańcuchy matrycy polimerowej, rozpuszczalniki niskocząsteczkowe), oddziaływanie receptora z anionami prowadzące do ich kompleksowania, czy równowagi związane z niepełną dysocjacją soli i tworzeniem asocjatów jonowych zgodnie z regułami teorii elektrolitów słabych. Do chwili obecnej do analizy tych zjawisk stosowano szereg metod badawczych (spektroskopia molekularna, pomiary przewodnictwa, spektroskopia NMR). Ponieważ każda z tych metod charakteryzuje się nieco inną czułością i odmiennymi uproszczeniami trudno było skorelować uzyskane wyniki. W prezentowanej pracy spektroskopia NMR została zastosowana do ilościowej oceny wszystkich wyżej wymienionych zjawisk. Wymagało to zastosowania jej wariantów czułych wobec protonów, atomów fluoru, czy też litu/sodu oraz opracowania metod numerycznej obróbki wyników. Stworzona w ten sposób zunifikowana sonda NMR pozwoliła na wzajemne zestawienie wartości stałych równowag dla tych zjawisk pozwalając na przykład na wyjaśnienie zaobserwowanego wcześniej zjawiska braku zgodności pomiędzy wynikami obserwowanymi dla próbek stałych i ich ciekłych analogów.