

NOVÉ ELEKTROLYTY NEJEN PRO CHEMICKÉ ZDROJE ELEKTRICKÉ ENERGIE

JAKUB REITER*^a, JIŘÍ VONDRÁK^a, JANA VELICKÁ^a a ZDENĚK MIČKA^b

^a Ústav anorganické chemie, Akademie věd České republiky, 250 68 Řež, ^b Katedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta, Karlova Univerzita v Praze, 128 40 Praha 2 reiter@iic.cas.cz

Došlo 19.12.05, přijato 16.1.06.

Klíčová slova: polymerní gelové elektrolyty, propylenkarbonát, poly(methyl-methakrylát), lithno-iontové baterie, elektrochromismus

Obsah

1. Úvod
2. Polymerní gelové elektrolyty na bázi akrylátů
 - 2.1. Metody přípravy gelu
 - 2.2. Materiálový výzkum gelů
 - 2.3. Aplikace
4. Závěr a výhledy – nové elektrolyty s iontovými kapalinami

1. Úvod

Současný vývoj moderních chemických zdrojů elektrické energie – sekundárních lithiových (lithno-iontových) baterií a superkondenzátorů je zaměřen na hledání nových materiálů, které nahrazují doposud používané dražší nebo environmentálně nebezpečné látky. Tyto nové materiály často mají vlastnosti, které umožňují jejich aplikaci i v jiných oblastech, jako je konstrukce elektrochemických senzorů nebo elektrochromních zařízení.

U lithno-iontových baterií je klíčovým úkolem nahradit kapalné elektrolyty pevnými. Hlavní nevýhodou u baterií s kapalnými elektrolyty je nebezpečí mechanického poškození obalu zařízení vedoucí k vylití či vypaření rozpouštědla. Jako rozpouštědla se obvykle používají hořlavé nebo jedovaté organické látky (acetonitril, *N,N*-dimethylformamid, dimethoxyethan apod.)^{1,2}.

Již od konce 70. let 20. století jsou proto vyvíjeny polymerní látky s dostatečnou vodivostí a vysokou kon-

centrací lithných iontů. M. Armand uvedl 1. generaci polymerních elektrolytů na bázi poly(ethylenoxidu) (PEO) obsahujícího chloristan lithný³. Příprava tenkých filmů tohoto elektrolytu je založena na rozpuštění LiClO₄ a PEO v acetonitrilu, kdy po odpaření organického rozpouštědla v absolutně suché atmosféře vznikne fólie o tloušťce desítek až stovek mikrometrů. Za běžných teplot je vodivost těchto látek nízká γ (20 °C) $\approx 10^{-6}$ S cm⁻¹. Tento problém měl řešit přídavek tzv. plastifikátorů známých z technologie plastů. Přídavkem poly(ethylenglykoldimethyletheru) se vodivost zvýší asi o dva řády, ale pouze v oblasti nízkých teplot (pod 0 °C). Za vyšších teplot k významnému nárůstu vodivosti u polymerních elektrolytů 2. generace nedošlo⁴.

Přestože je systém PEO s různými lithnými solemi stále studován a modifikován díky své výborné elektrochemické stabilitě, nejnovější práce jsou věnovány tzv. 3. generaci polymerních elektrolytů^{1,5}. Tyto polymerní gelové elektrolyty lze popsat jako roztok elektrolytu v aprotickém rozpouštědle ukotvený ve struktuře polymeru. Použití aprotických rozpouštědel, především karbonátů (propylenkarbonát PC, ethylenkarbonát EC, diethylenkarbonát DEC či dimethylkarbonát DMC) a jejich směsí, výrazně zvyšuje vodivost připravených látek při laboratorní teplotě na 0,5–1,0 · 10⁻³ S cm⁻¹. Elektrochemická stabilita polymerních gelových elektrolytů je obvykle vysoká, využitelné potenciálové okno je 3,5 až 4,5 V.

Principem přípravy těchto gelových elektrolytů je kombinace tří složek: polymerní sítě vhodného složení, chemických vlastností a míry síťování (např. poly(vinylchlorid), poly(vinylalkohol), poly(vinylidenfluorid)), aprotického rozpouštědla (deriváty tetrahydrofuranu, karbonáty, γ -butyrolakton, 2-methoxyethylether) a lithné soli s objemným aniontem (chloristan, tetrafluorboritan, hexafluorofosforečnan, trifluormethansulfonát). Každoročně jsou publikovány desítky původních prací o nových materiálech a jejich aplikacích v elektrochemických systémech^{7–10}.

Poly(methyl-methakrylát) (PMMA) byl poprvé jako gelový elektrolyt použit Iijimou¹¹ a poté O. Bohnke^{12–14} jako součást gelového elektrolytu pro elektrochromní zařízení. Dobré elektrochemické vlastnosti tohoto polymeru, dobrá kompatibilita s různými rozpouštědly a nízká toxicita monomeru i polymeru umožnily přípravu řady nových materiálů. Kromě čistého PMMA se používají v elektrochemických zařízeních jeho kopolymery a deriváty (PVC-PMMA, poly(glycidyl-methakrylát) apod.)^{15,16}. Kromě homogenních materiálů byly připraveny gelové elektrolyty s obsahem nanostrukturálních oxidů Fe₂O₃ a TiO₂ pro zvýšení vodivosti materiálu^{17,18}.

Naše pracoviště se od roku 1997 zabývá vývojem polymerních gelových elektrolytů na bázi methakrylátů kombinovaných především s propylenkarbonátem (PC) a anorganickými chloristany. Tento článek shrnuje dosažené výsledky elektrochemického a materiálového výzku-

* Jakub Reiter se s touto prací úspěšně zúčastnil soutěže O cenu firmy Shimadzu 2005.

mu těchto materiálů spolu s několika perspektivními aplikačními výstupy.

2. Polymerní gelové elektrolyty na bázi methakrylátů

2.1. Metody přípravy gelu

V praxi jsou používány dva postupy pro přípravu gelových elektrolytů. U tzv. casting metody je polymer o vhodné molekulové hmotnosti rozpuštěn v roztoku anorganické soli ve směsi nízko a vysokovroucího aprotického rozpouštědla. Vzniklý roztok je odlit na teflonovou desku a těkavé rozpouštědlo je odpařeno ve vakuu. Tím vznikne ternární gelový elektrolyt polymer-rozpouštědlo-lithná sůl. Tento postup byl použit jak v prvních publikacích o PMMA-PC, tak i v dnešní době¹⁹. U této metody odpadá polymerizace výchozí směsi, není však zcela zaručena dokonalá homogenita vzorků.

Námi používaná metoda vychází z monomeru, který je míchán s roztokem lithné soli, iniciátoru polymerizace a síťovadla v aprotickém rozpouštědle. Po homogenizaci a odstranění kyslíku proudem dusíku nasyceného monomerem je tepelně nebo ultrafialovým zářením iniciována polymerizace a výsledkem je opět ternární gelový elektrolyt. Výhodou této metody je lépe definovaná směs výchozích látek a odpadá mnohahodinové rozpouštění polymeru. Poslední výsledky našich experimentů naznačují, že obě metody vedou k materiálům s různou mikroskopickou strukturou, která se projevuje malými odchylkami v elektrochemickém chování gelů.

Kromě roztoků lithných, popřípadě jiných anorganických solí, lze do struktury gelového elektrolytu zabudovat jako tzv. volitelnou složku různé organické či anorganické látky. Chemické a elektrochemické vlastnosti připravených gelů jsou dány složením volitelné složky a poměr polymer/rozpouštědlo určuje mechanické vlastnosti. S rostoucím obsahem polymeru a mírou síťování klesá elasticita gelu až do podoby tzv. organického skla.

Připravené elektrolyty jsou připravovány v podobě průhledných elastických fólií, na omak jsou dobře přilnavé, ale nezanechávají žádné stopy. Uložené volně na vzduchu i v inertní atmosféře nevyvolávají kapalinu a jsou mechanicky stále a elastické po týdny a měsíce. Lze připravit fólie různé tloušťky a plochy, snadno lze také vykrajovat menší vzorky. Gely neobsahují zbytkový monomer a jsou tedy bez zápachu.

2.2. Materiálový výzkum gelů

Základem elektrochemického výzkumu gelových elektrolytů byla vodivostní měření. Cílem bylo optimalizovat složení gelů, aby bylo dosaženo dostatečné iontové vodivosti. K měření byla využita metoda impedanční spektroskopie, která kromě vyhodnocení vodivosti elektrolytů poskytuje také informace o dielektrických vlastnostech materiálů^{20,21}.

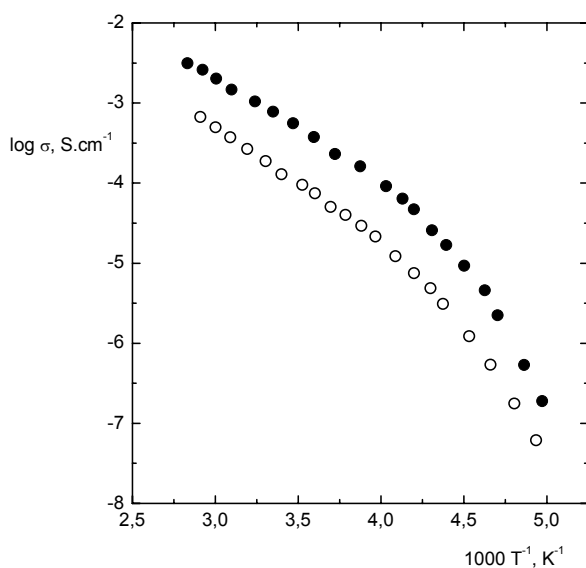
První gelové elektrolyty na bázi PMMA byly připraveny radikálovou, tepelně iniciovanou polymerizací směsi

monomeru MMA a roztoku anorganické soli spolu s komerčně dodávaným oligomerním PMMA obsahujícím 1 hm.% dibenzoylperoxidu (Superakryl Spofa, ČR)^{21–23}. Dibenzoylperoxid slouží ve směsi jako iniciátor polymerizace.

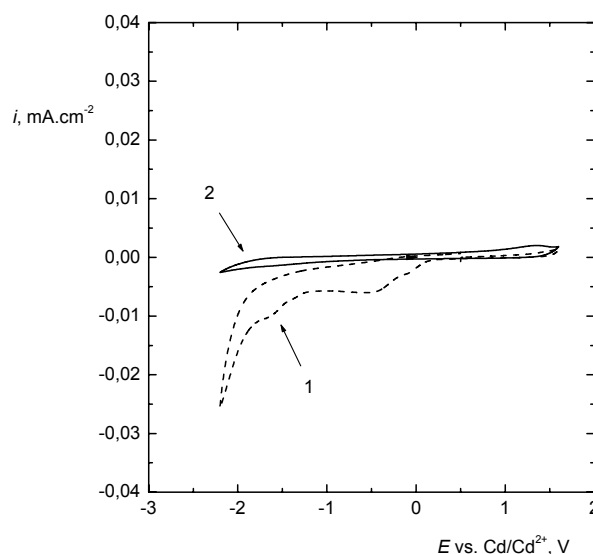
Vodivostní měření u těchto gelových elektrolytů s obsahem různých anorganických solí ukázalo, že vodivost gelu s kationtem o větším iontovém poloměru (Na^+ , Ca^{2+}) je vyšší než u gelu s kationtem menším (Li^+ , Mg^{2+}). Tento rozdíl je zvláště patrný u dvojice $\text{Na}^+ - \text{Li}^+$, kdy vodivost polymerních elektrolytů s LiClO_4 a NaClO_4 byla 0,13 a 0,70 mS cm^{-1} při stejné koncentraci solí (cit.^{22,23}).

Ve spolupráci s Ústavem makromolekulární chemie AV ČR byly připraveny a studovány nové gelové elektrolyty s různými methakrylátovými polymery. V tomto případě šlo o radikálovou polymerizaci iniciovanou UV zářením a jako iniciátor byl použit ethylether benzoinu. Byla studována řada vlivů na mechanické a elektrochemické vlastnosti polymerních elektrolytů a optimalizováno složení výchozí směsi tak, aby bylo dosaženo co nejvyšší iontové vodivosti při zachování dostatečné elasticity²⁴. Jako nejvhodnější se ukázalo použití poly(ethyl-methakrylátu) PEMA a poly(2-ethoxyethyl-methakrylátu) PEOEMA v kombinaci s chloristanem lithným v PC. Nejvyšší vodivost při 20 °C, 0,23 mS cm^{-1} byla zjištěna u gelového elektrolytu PEOEMA-PC- LiClO_4 o složení 41,2/37,5/21,3 mol.%. Kromě optimalizace složení byly studovány další vlivy na vlastnosti připravených gelů: délka postranního řetězce monomeru, míra zesíťování polymeru a typ síťovadla, koncentrace LiClO_4 a poměr PC- LiClO_4 (cit.²⁴). Hlavním přínosem práce bylo použití síťovacího činidla (monomeru, který obsahuje v molekule dvě dvojné vazby $\text{C}=\text{C}$ podléhající radikálové polymerizaci). Již malé zesíťování polymeru vedlo k zvýšení iontové vodivosti elektrolytu až o jeden řád, jako nejvhodnější se ukázalo použití ethylenglykol dimethakrylátu v koncentraci 0,3 mol.% vzhledem k monomeru.

Vzhledem k široké možnosti aplikace připravených polymerních elektrolytů byl studován vliv teploty na vodivost připravených vzorků a byla také sledována jejich mechanická a chemická stabilita v čase, jde především o změny vodivosti. Všechny připravené polymerní elektrolyty na bázi methakrylátů vykazovaly některé společné znaky. Na obr. 1 je znázorněn Arrheniův graf závislosti měrné vodivosti PMMA-PC gelu s LiClO_4 a NaClO_4 na reciproké termodynamické teplotě. V celém rozsahu teplot od –70 do 70 °C je gelový elektrolyt obsahující NaClO_4 více vodivý. U všech připravených vzorků vodivost s klesající teplotou klesá a v oblasti cca –25 °C dojde k výraznému poklesu vodivosti, který je způsoben strukturální změnou polymeru. Při této teplotě se struktura reverzibilně mění z méně uspořádané (více vodivé) elastomerní na více uspořádanou (méně vodivou) krystalickou formu^{25,26}. Tento proces je zároveň spojen s postupnou změnou impedančního spektra, kdy se při nízkých teplotách začne výrazně uplatňovat dielektrické chování mikroskopické kapalné fáze^{21,24}. Při teplotách pod –55 °C (teplota tání pro-



Obr. 1. Graf závislosti měrné vodivosti PMMA-PC gelového elektrolytu s NaClO_4 (•) nebo LiClO_4 (○) na reciproké termodynamické teplotě; (koncentrace soli $0,5 \text{ mol l}^{-1}$, rozsah teplot od -70 do $70 \text{ }^\circ\text{C}$)



Obr. 2. Cyklické voltamogramy PEMA-PC- LiClO_4 polymerního elektrolytu; 1) první a 2) 50. cyklus. Podmínky měření: rychlost polarizace 5 mV s^{-1} , pracovní a pomocná elektroda skelný uhlík $\varnothing 6,1 \text{ mm}$, referenční elektroda PMMA- Cd-Cd^{2+}

pylen-karbonátu) dojde k dalšímu poklesu vodivosti v důsledku tuhnutí ukotveného rozpouštědla. Při těchto teplotách je vodivost všech vzorků přibližně stejná, 10^{-4} až $10^{-5} \text{ mS cm}^{-1}$, což je hodnota blízká hodnotě zjištěné při $20 \text{ }^\circ\text{C}$ u binárního elektrolytu PMMA-PC, který neobsahuje anorganickou sůl^{23,25}. Z těchto výsledků vyplývá, že polymer ani ukotvené rozpouštědlo nepřispívají významně k vodivosti materiálu a polymerní gelový elektrolyt na bázi methakrylátu je čistě iontovým vodičem. Při teplotách nad $-25 \text{ }^\circ\text{C}$ jsou připravené elektrolyty dobře vodivé ($\sigma > 0,1 \text{ mS cm}^{-1}$).

Pod pojmem stárnutí gelu se označuje soubor změn, ke kterým dochází časem ve struktuře polymerního elektrolytu. Tyto změny ovlivňují především vodivost elektrolytu a mohou být způsobeny řadou faktorů: nedokonalá polymerizace a tedy unikání zbylého monomeru, vylučování soli a/nebo rozpouštědla z polymeru (tzv. separace fází) nebo uvolňování rozpouštědla těkáním. Zvolené postupy přípravy a dobrá chemická kompatibilita použitých polymerů i rozpouštědel minimalizují vliv prvních dvou faktorů. Propylen-karbonát patří mezi velmi málo těkavá rozpouštědla (tenze par PC při $50 \text{ }^\circ\text{C}$ je pouze 130 Pa) a naše experimenty ukázaly, že připravené gelové elektrolyty jsou dlouhodobě mechanicky i chemicky stálé. Vzorky uložené na vzduchu při laboratorní teplotě vykazovaly stálou vodivost po dobu 3 měsíců, poté vodivost mírně klesala. Pokud byl vzorek uzavřený v mincové cele, vodivost se neměnila po 12 měsících. Z výsledků vyplývá, že hlavní příčinou těchto změn je postupné vypařování propylen-karbonátu.

Pro aplikaci polymerních gelových elektrolytů v elektrochromních zařízeních^{25,27} je kromě vhodných

elektrochemických vlastností vyžadována také vysoká optická propustnost. Použité monomery i roztoky anorganických solí jsou bezbarvé a připravené polymerní elektrolyty vykazují propustnost nad 85% v oblasti 320 až 900 nm , ve viditelné oblasti spektra mezi 90 a 93% . Limitujícím faktorem v oblasti krátkých vlnových délek je absorpce záření polymerem^{25,26}.

Z hlediska aplikace v moderních chemických zdrojích elektrické energie (lithno-iontové baterie a superkondenzátory) je kromě dostatečné iontové vodivosti vyžadována vysoká elektrochemická stabilita. Voltametrická měření na skelném uhlíku ukázala, že připravené elektrolyty vykazují využitelné potenciálové okno $2,0$ až $4,3 \text{ V}$ v závislosti na složení a typu anorganické soli. U prvních gelových elektrolytů na bázi PMMA, kde byl použit oligomerní PMMA s dibenzoylperoxidem, bylo zjištěno výrazné omezení elektrochemické stability v důsledku vysokého obsahu kyslíku naadsorbovaného na povrchu práškového PMMA (cit.²⁶). Přítomnost kyslíku neměla vliv na aplikaci v elektrochromních zařízeních, ale pro použití v Li-ion bateriích a superkondenzátorech byl postup přípravy modifikován tak, aby obsah kyslíku a také vody byl minimalizován. Na obr. 2 jsou uvedeny cyklické voltamogramy PEMA-PC- LiClO_4 elektrolytu, který byl připraven UV radikálovou iniciací a k jeho přípravě nebylo použito práškového PMMA. Potenciálové okno u tohoto elektrolytu bylo výrazně širší, přes $3,6 \text{ V}$ (cit.²⁴). Na prvním voltamogramu byly pozorovány ve shodě s literaturou^{28,29} zřetelné ireverzibilní vlny redukce stop kyslíku na Li_2O a Li_2O_2 . Obě vlny jsou silně potlačeny během prvních 2–5 cyklů a vznikající vrstva sloučenin lithia chrání povrch elektrody před oxidací a zároveň potlačuje další procesy jako reduk-

ce propylen-karbonátu nebo stopových množství vody²⁹. Nízká proudová hustota obou elektrochemických procesů ukazuje na velmi nízkou koncentraci kyslíku ve výchozí směsi. Na druhém voltamogramu na obr. 2 (50. cyklus) se již žádné redukční vlny nevyskytují a impedanční měření navíc ukázala, že odpor rozhraní se nezměnil, ve shodě s literaturou je vrstva Li_2O a Li_2O_2 vytvořená na rozhraní skelný uhlík – polymerní elektrolyt dobře vodivá²⁴. V současné době probíhá výzkum s cílem rozšířit potenciálové okno úpravou složení výchozí směsi a zároveň popsat procesy, které určují anodický a katodický limit materiálu. Jedná se o stále aktuální problém z pohledu základního výzkumu i aplikace, v literatuře doposud nebylo dosaženo shody.

Vzhledem k širokému použití pevných a gelových polymerních elektrolytů v palivových článcích a chemických senzorech jsme svou pozornost věnovali difuzním procesům v těchto materiálech. Byla studována a popsána kinetika elektrochemické reakce páru ferrocen (Fc) – ferricinium (Fc^+) a komplexu $\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+/3+}$ (bpy = 2,2'-bipyridyl) v kapalných systémech PC, PC-MMA a v polymerním gelovém elektrolytu PMMA-PC. Chování obou redoxních párů je v literatuře popsáno jako elektrochemicky „reverzibilní“ a bylo použito pro studium difuzní řízených procesů v uvedených aprotických prostředích³⁰. Systém polymerního elektrolytu PMMA-PC z kvalitativního pohledu vykazuje stejné vlastnosti jako čistý propylen-karbonát. Přítomný polymer neovlivňuje půlvolný potenciál obou komplexů na rozdíl od směsi PC-MMA, má však výrazný vliv na difuzní koeficient jak iontů (snížení vodivosti), tak objemných komplexů železa i kobaltu. Polymerní gelový elektrolyt lze tedy dobře popsat jako systém ukotveného rozpouštědla v polymerní síti³⁰. Během polymerizace došlo k poklesu difuzního koeficientu ferrocenu z $6 \cdot 10^{-5}$ na $2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

2.3. Aplikace

Jak již bylo popsáno v úvodní kapitole, hlavní motivací pro přípravu a studium pevných polymerních elektrolytů byla jejich aplikace v lithiových a lithno-iontových bateriích^{1–4,6}. Zájem o vývoj v této oblasti nemá pouze akademický sektor, ale především průmysl zabývající se moderními zdroji elektrické energie. Nahrzení kapalných a také keramických elektrolytů polymerními přináší řadu výhod^{19,31}:

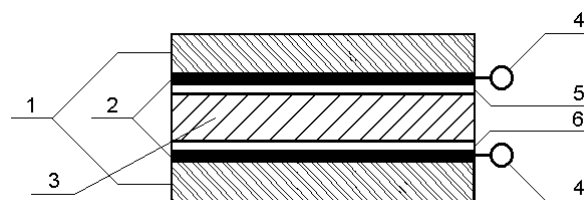
- polymerní elektrolyty jsou lépe odolné vůči objemovým změnám elektrod, ke kterým dochází během interkalačních a deinterkalačních reakcí (proces nabíjení a vybíjení baterie),
- nižší reaktivita ve srovnání s kapalnými rozpouštědly. Ačkoliv není známé žádné rozpouštědlo termodynamicky stálé vůči lithiu, u gelových elektrolytů lze dobře předpokládat nižší reaktivitu vzhledem k pevnému skupenství elektrolytu a nižšímu obsahu organického rozpouštědla,
- dobrá přilnavost gelového elektrolytu k povrchu elektrody brání vytváření jehličkovitých, vláknitých i ji-

nak nepravidelných agregátů na elektrodovém povrchu během používání a tím snižování kapacity baterie. S tímto efektem je spojena ochrana proti vnitřnímu zkratování baterie,

- zařízení, která neobsahují kapalinu, jsou lépe odolná vůči vibracím, mechanickým deformacím a nárazu. Možnost uzavření baterie ve vakuovaném, korozí odolném obalu snižuje riziko exploze v důsledku náhlého vnitřního přetlaku,
- vzhledem k poptávce po bateriích různých tvarů a designu se polymerní elektrolyty lépe uplatní díky vysoké tvarové flexibilitě. Nízká hustota elektrolytu vede ke snížení hmotnosti baterie.

Mezi další moderní zdroje elektrické energie patří superkondenzátory, tedy zařízení s velmi vysokou kapacitou 10^2 – 10^4 F, což je asi milionkrát vyšší hodnota, než které lze dosáhnout u klasických kondenzátorů. Polymerní gelové elektrolyty na bázi akrylátů a PEO byly úspěšně použity v superkondenzátorech fungujících na principu nabíjení elektrické dvojvrstvy (EDLCs – electric double-layer capacitors)^{32,33}. Tato elektrická dvojvrstva vzniká na rozhraní gelový elektrolyt – uhlík, který má vysoký měrný povrch (až $2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Akumulace energie (nabíjení) tudíž probíhá bez jakýchkoliv chemických změn elektrod a elektrolytu, jde čistě o fyzikální proces, který probíhá velice rychle, v řádu sekund. Pokud jsou jako elektrolyty použity protické systémy, je dostupné napětí omezeno elektrochemickou stabilitou vody, tedy cca 1,1–1,2 V. Nahrzení protických systémů aprotickými (acetonitril, organické karbonáty) vede ke zvýšení dostupného napětí na 2,5–4,0 V. Použití polymerních elektrolytů s elektrochemicky stabilními solemi (chloristany nebo tetrafluoroboritany tetraalkylamonné) je spojeno s výhodou vysoké flexibility designu, vyšší mechanické odolnosti a eliminace hořlavých a často jedovatých rozpouštědel³³.

S postupujícím vývojem tyto materiály sloužily i v jiných elektrochemických zařízeních, především jako iontové vodiče umožňující převod iontů mezi elektrodami elektrochromního prvku. Jako elektrochromní prvek se označuje elektrochemický článek, ve kterém na jedné či obou elektrodách probíhají takové reakce, které jsou provázeny co největší barevnou změnou²⁷. Nejčastější uspořá-



Obr. 3. Schéma elektrochromního prvku (celková tloušťka cca 3 mm); 1 – skleněná deska, 2 – vrstvy ITO (oxid cínitý dopovaný indiem; elektricky vodivá vrstva), 3 – PMMA-PC- LiClO_4 polymerní elektrolyt, 4 – elektrický kontakt, 5 – vrstva WO_3 (pracovní elektroda), 6 – vrstva V_2O_5 (proteielektroda)

dání je rovinné jako na obr. 3, kdy elektrochemicky vyloučené lithium reaguje na elektrodě s WO_3 za vzniku intenzivně modré sloučeniny Li_xWO_3 . Tato reakce je plně reverzibilní a umožňuje plynule měnit optickou propustnost elektrochromního prvku v rozsahu 15–90 %. Proto se tyto prvky využívají při konstrukci displejů a více-segmentových zobrazovacích jednotek^{27,34}. Hlavními požadavky na elektrolyty v elektrochromním prvku jsou výborná optická propustnost, dostatečný obsah iontů a schopnost dokonale spojovat plochy elektrod. Tyto podmínky splňují i PMMA gelové elektrolyty^{21–26} (viz kap. 2.2.).

Pro specifické podmínky elektrochemických měření v prostředí gelových elektrolytů byla na našem pracovišti vyvinuta solid-state referentní elektroda na bázi PMMA. Jde o Cd/Cd^{2+} elektrodu 1. druhu, v praktickém provedení jde o kadmiový drát (průměr 1 mm) zanořený do gelu PMMA obsahujícího chloristan kademnatý v PC. Hmoty pro elektrodu byla připravena smícháním těchto složek: methyl-methakrylátu, oligomerního PMMA s iniciátorem polymerizace dibenzoylperoxidem a $0,31 \text{ mol l}^{-1}$ roztoku bezvodého $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ v bezvodém propylen-karbonátu²⁵. Tato směs byla nejprve odlévána do teflonové nádoby sloužící pro elektrochemická měření polymerních elektrolytů³⁴. Pro ověření použitelnosti této referentní elektrody pro elektrochemická měření v nevodných rozpouštědlech byla výchozí směs odlita do skleněné trubice (délka 10 cm, vnitřní průměr 6 mm), která je na konci opatřena fritou, keramickou hmotou nebo grafitovým roubíkem^{25,35}. Tyto hmoty slouží jako mechanická ochrana elektrody a zabráňují vymývání složek, především kademnatých iontů do měřeného roztoku. Zvýšení obsahu oligomerního prášku zvýší pevnost gelu a jeho odolnost vůči organickým rozpouštědlům. Připravené PMMA- $\text{Cd}-\text{Cd}^{2+}$ referentní elektrody jsou velmi odolné vůči mechanickému namáhání i teplotním změnám.

Bylo zjištěno, že PMMA- $\text{Cd}-\text{Cd}^{2+}$ referentní elektroda není funkční ve vodném prostředí. V aprotických rozpouštědlech byl určen její potenciál metodou cyklické voltametrie ferrocenu³⁶ a dlouhodobé chronopotentiometrické měření ukázalo, že v prostředí organických karbonátů (PC, PC-EC) i dalších rozpouštědel (acetonitril, methanol a *N,N*-dimethylformamid) je potenciál elektrody dobře reprodukovatelný a přijatelně stálý^{25,35,37}.

Na základě elektrochemického a materiálového výzkumu výše popsaných elektrolytů byla navržena řada jejich aplikací v solid-state elektrochemických senzorech^{9,38}. Na našem pracovišti byl vyvinut provozně nenáročný senzor, který sleduje obsah plynného fluorovodíku ve vysokonapěťových přepínačích^{25,39}. Zde fluorovodík vzniká jako nežádoucí produkt částečného rozkladu fluoridu sírového vlivem elektrických výbojů za přítomnosti vzdušné vlhkosti a působí korozivně na kovové i epoxidové součásti zařízení. Fluorid sírový slouží v těchto přepínačích jako izolant a zhašecí činidlo elektrických výbojů⁴⁰.

V elektrochemickém senzoru pro fluorovodík byla LaF_3 -ISE použita pro potenciometrické stanovení fluoridových iontů. Základní otázkou byl způsob převedení plynného fluorovodíku do iontové formy. Jako médium pro

zachycení plynného fluorovodíku byl zvolen upravený gel na bázi PMMA. Protože nebylo možné očekávat, že HF bude samovolně gelem absorbován, bylo rozhodnuto zvýšit afinitu materiálu k fluorovodíku použitím bazické látky jako volitelné složky gelu. Principem zachycení HF tedy je neutralizace a jako bazická látka pro tuto reakci byl vybrán dibutylamin (C_4H_9)₂NH. Tato volba je podložena těmito předpoklady: aminoskupina udílí molekule bazické vlastnosti – $\text{p}K_A((\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}_2^+) = 11$, dialkylaminy jsou nejsilnějšími bázemi mezi aminy, silnějšími než amoniak. Dva alifatické alkylové řetězce brání nebo výrazně snižují vypařování aminu z gelu.

Sledováním odezvy senzoru na různou koncentraci fluoridu sodného v gelu bylo zjištěno, že LaF_3 -ISE reaguje na rostoucí obsah F^- iontů v gelu poklesem potenciálu ve shodě s očekáváním²⁵. Dlouhodobé měření základní linie senzoru s vloženým gelem PMMA s dibutylaminem ukázalo, že nutná doba na ustálení potenciálu je 25–30 h. Po této době je signál senzoru stabilní po dobu dalších 170 až 200 h. Senzor reprodukovatelně reaguje na výskyt plynného fluorovodíku v atmosféře měřící cely v rozmezí 0,1 až 1,2 obj.% a tím splňuje požadavek vyplývající z výzkumu rozkladu SF_6 ve vysokonapěťových přepínačích.

3. Závěr a výhledy – nové elektrolyty s iontovými kapalinami

Současný vývoj je stále zaměřen na zlepšování parametrů polymerních elektrolytů, především zvýšení iontové vodivosti a rozšíření dostupného potenciálového okna a zlepšení dlouhodobé chemické i elektrochemické stability polymeru i ukotveného rozpouštědla. Jako velmi perspektivní se ukazuje kombinace elektrochemicky stabilních polymerů (methakryláty, poly(vinylidenfluorid-co-hexafluorpropen), poly(ethylenoxid)) a tzv. iontových kapalin⁴² (RTILs – room temperature ionic liquids). Jako iontové kapaliny se označují takové látky, které sestávají z organického kationtu a objemného anorganického nebo organického aniontu a mají bod tání nižší než 100 °C (cit. 42). Jejich vysoká iontová vodivost, téměř nulová tenze par, nehořlavost a výborná elektrochemická stabilita předurčuje iontové kapaliny mimo jiné jako vhodné elektrolyty pro nové 5V lithno-iontové baterie a superkondenzátory⁴¹.

Základním úkolem je nalézt kompatibilní systém nepolárního polymeru a velmi polární iontové kapaliny. Volba nepolárního polymeru je dána požadavkem na dostatečně velké dostupné potenciálové okno (přes 4 V), což vylučuje použití protických polymerů jako 2-hydroxyethyl-methakrylát. Na základě řady experimentů se nám podařilo připravit nové elektrolyty, ternární systémy PEOEMA-PC/EC-BMIPF₆ (BMIPF₆ = hexafluorofosforečnan 1-butyl-3-methylimidazolia). PEOEMA je výrazně polárnější polymer než doposud používané poly(alkyl-methakryláty), naopak BMIPF₆ je velmi málo polární iontová kapalina, nemísitelná s vodou. Přesto bylo nutné využít propylen- a ethylen-karbonátu jako plastifikátoru, ne-

boť polymerizace binárního systému PEOEMA-BMIPF₆ vedla k separaci fází, tj. k vyloučení kapaliny z polymeru⁴³. Připravené elektrolyty vykazují výrazně vyšší iontovou vodivost (až 1 mS cm⁻¹ při 20 °C) a široké potenciálové okno na skelném uhlíku (4,3–4,6 V). Tyto systémy lze kombinovat s lithnými solemi (LiClO₄ nebo LiPF₆) pro lithno-iontové baterie a s uhlíkem o vysokém měrném povrchu pro superkondenzátory.

Tato práce vznikla za finanční podpory Akademie věd ČR (výzkumný záměr AV0Z40320502), Grantové Agentury ČR (grant č. 104/06/1471) a Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy (projekt MŠMT LC523).

LITERATURA

- Pistoia G. (ed.): *Lithium Batteries – New Materials, Developments and Perspectives*, Vol. 5., kap. 3. Elsevier Science, Amsterdam 1994.
- Linden D., Reddy T. B. (ed.): *Handbook of Batteries*. McGraw-Hill, New York 2002.
- Armand M. B., Chabagno J. M., Duclot M. J., v knize: *Proc. Int. Conf. On Fast Ion Transport in Solids, Electrodes and Electrolytes* (Vashishta P., Mundy J. N., Shenoy G. K., ed.). North-Holland, New York 1979.
- Armand M. B.: *Adv. Mater.* 2, 278 (1990).
- Ciuffa F., Croce F., D'Epifanio A., Panero S., Scrosati B.: *J. Power Sources* 127, 53 (2004).
- Julien C., Stoynev Z. (ed.): *Materials for Lithium-Ion Batteries*. Springer, Berlin 2000.
- Ogumi Z.: *J. Power Sources* 146, 1 (2005)
- Park J. K.: *Electrochim. Acta* 50, 233 (2004).
- Opekar F., Štulík K.: *Anal. Chim. Acta* 385, 151 (1999).
- Varshneya P., Deepaa M., Agnihotry S. A., Hob K. C.: *Solar Energy Mat. Solar Cells* 79, 449 (2003).
- Iijima T., Toyoguchi Y., Eda N.: *Denki Kagaku* 53, 619 (1985); *Chem. Abst.* 103, 180931f (1985).
- Bohnke O., Rousselot C., Gillet P. A., Truche C.: *J. Electrochem. Soc.* 139, 1862 (1993).
- Bohnke O., Frand G., Rezrazi M., Rousselot C., Truche C.: *Solid State Ionics* 66, 97 (1993).
- Bohnke O., Frand G., Rezrazi M., Rousselot C., Truche C.: *Solid State Ionics* 66, 105 (1993).
- Rhoo H. J., Kim H. T., Park J. K., Hwang T. S.: *Electrochim. Acta* 42, 1571 (1997).
- Zukowska G. Z., Robertson V. J., Marcinek M. L., Jeffrey K. R., Stevens J. R.: *J. Phys. Chem., B* 107, 5797 (2003).
- Adeba J., Byrne N., Forsyth M., MacFarlane D. R., Jacobsson P.: *Electrochim. Acta* 48, 2099 (2003).
- Laachachi A., Cochez M., Ferriol M., Lopez-Cuesta J. M., Leroy E.: *Material Letters* 59, 36 (2005).
- Appetecchi G. B., Croce F., Scrosati B.: *Electrochim. Acta* 40, 991 (1995).
- Retter U., Lohse H., v knize: *Electroanalytical Methods* (Scholz F., ed.), kap. 2.5. Springer, Berlin 2002.
- Vondrák J., Sedlaříková M., Reiter J., Hodal T.: *Electrochim. Acta* 44, 3067 (1999).
- Vondrák J., Sedlaříková M., Velická J., Klápště B., Novák V., Reiter J.: *Electrochim. Acta* 46, 2047 (2001).
- Vondrák J., Reiter J., Velická J., Sedlaříková M.: *Solid State Ionics* 170, 79 (2004).
- Reiter J., Michálek J., Vondrák J., Chmelíková D., Příkladný M., Mička Z.: *J. Power Sources*, v tisku.
- Reiter J.: *Diplomová práce*. Univerzita Karlova v Praze, Praha 2003.
- Vondrák J., Reiter J., Velická J., Klápště B., Sedlaříková M., Dvořák J.: *J. Power Sources* 146, 855 (2005).
- Granqvist C. G., v knize: *The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry*, (Gellings P. J., Bouwmeester H. J. M., ed.), kap. 16. CRC Press, Boca Raton 1997.
- Moshkovich M., Gofer Y., Aurbach D.: *J. Electrochem. Soc.* 148, E155 (2001).
- Rash B., Cattaneo E., Novák P., Vielstich W.: *Electrochim. Acta* 36, 1397 (1991).
- Reiter J., Vondrák J., Mička Z.: *Electrochim. Acta* 50, 4469 (2005) a citace v článku.
- Song J. Y., Wang Y. Y., Wan C. C.: *J. Power Sources* 77, 183 (1999) a citace v článku.
- Ishikawa M., Ihara M., Morita M., Matsuda Y.: *Electrochim. Acta* 40, 2217 (1995).
- Hashmi S. A., Kumar A., Tripathi S. K.: *Eur. Polym. J.* 41, 1373 (2005).
- Vondrák J., Sedlaříková M., Velická J., Klápště B., Novák V., Reiter J.: *Electrochim. Acta* 48, 1001 (2003).
- Reiter J., Vondrák J., Opekar F., Sedlaříková M., Velická J., Klápště B.: *4th Advanced Batteries and Accumulators, Brno, 15. – 19. června 2003*, Book of Abstracts (Novák V., ed.), str. 118–120. FEKT VUT Brno, Brno 2003.
- Strehlow H.: *Electrode Potentials in Non-aqueous Solvents*, v knize: *The Chemistry of Non-aqueous Solvents, Vol. 1* (Legowski J. J., ed.), str. 157. Academic Press, New York 1966.
- Reiter J., Vondrák J., Opekar F., Velická J.: *Chem. Listy* 98, 614 (2004).
- Morales J. A., O'Sullivan S. J., Cassidy J. F.: *Sens. Actuat., B* 105, 266 (2005).
- Reiter J., Vondrák J., Opekar F., Sedlaříková M., Velická J., Klápště B.: *Chem. Listy* 97, 611 (2003).
- Vondrák J., Sedlaříková M., Liedermann K.: *Chem. Listy* 95, 791 (2001).
- Markovsky B., Salitra G., Talyosoff Y., Aurbach D., Kim H.-J., Choi S.: *3rd Lithium Battery Discussions – Electrode Materials, Bordeaux – Arcachon, 22.–27. května 2005*, Extended Abstracts (Thomas J., Delmas C., ed.), str. 138–139. Uppsala University, Uppsala 2005.
- Hanusek J.: *Chem. Listy* 99, 263 (2005).

43. Reiter J., Vondrák J., Michálek J., Mička Z.: *Electrochim. Acta*, zasláno.

J. Reiter^a, J. Vondrák^a, J. Velická^a, and Z. Mička^b
(^a *Institute of Inorganic Chemistry, Academy of Sciences, Řež near Prague*, ^b *Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Science, Charles University in Prague, Prague*): **New Electrolytes Not Only for Chemical Power Sources**

The article summarises results of research in the field of polymethacrylate (PMMA) gel electrolytes. The pre-

pared materials exhibit sufficient ionic conductivity (up to $2.5 \cdot 10^{-3} \text{ mS cm}^{-1}$), high electrochemical stability and high optical transparency. PMMA gel electrolytes are freeze-resistant down to $-25 \text{ }^\circ\text{C}$. The described electrochemical and material properties allow their applications in many areas such as in electrochromic devices, lithium-ion batteries, supercapacitors, and solid-state electrochemical sensors. A new, all-solid reference PMMA-Cd-Cd(ClO₄)₂ electrode was introduced for electrochemical measurements in solids and polymer gel electrolytes as well as in an electrochemical sensor for hydrogen fluoride. To improve ionic conductivity and electrochemical stability a combination of polymer gel electrolytes with ionic liquids based on 1-methylimidazole was suggested.