

Li⁺ A H⁺ VODIVÉ POLYMERNÍ ELEKTROLYTY S KOVALENTNĚ VÁZANÝMI ANIONTY

JAKUB REITER^{a,*}, JIŘÍ MICHÁLEK^{b,c},
MARTIN PŘÁDNÝ^{b,c}, DANA CHMELÍKOVÁ^b
a JAKUB ŠIRC^{b,c}

^a Ústav anorganické chemie AV ČR, v.v.i., 250 68 Řež,
^b Ústav makromolekulární chemie AV ČR, v.v.i., 162 06
Praha, ^c Centrum buněčné terapie a tkáňových náhrad,
Univerzita Karlova v Praze, 150 18 Praha
reiter@iic.cas.cz

Došlo 4.3.08, přepracováno 25.11.08, přijato 18.12.08.

Klíčová slova: polymerní gelové elektrolyty, lithium-methakrylát, kyselina methakrylová, lithno-iontové baterie, lithium, palivové články

Úvod

Významnou součástí současného základního i aplikačního výzkumu je vývoj nových materiálů pro systémy výroby, akumulace a transportu elektrické energie. Jde o solární články, palivové články, hybridní automobily, technologii jaderných zařízení apod. Současný výzkum moderních chemických zdrojů elektrické energie, jako jsou např. palivové články, primární i sekundární baterie a superkondenzátory, je zaměřen na hledání nových materiálů, které nahrazují doposud používané dražší látky nebo látky nebezpečné pro životní prostředí¹. Tyto nové materiály mají často vlastnosti, které umožňují jejich aplikaci i v jiných oblastech, jako je konstrukce elektrochemických senzorů nebo elektrochromních zařízení^{2,3}. Hlavním úkolem je nahradit doposud používané kapalné elektrolyty pevnými, ať již anorganickými systémy či organickými polymery⁴.

Mezi nejpřespektivnější a široce studované materiály patří polymerní gelové elektrolyty, tj. systémy polymerů, v jejichž strukturách je zakotveno aprotické rozpouštědlo a ionty nebo soli. Vlastnosti první generace těchto elektrolytů na bázi poly(ethylenoxidu) byly uveřejněny v sedmdesátých letech^{5,6} a doposud byla připravena celá řada systémů s nejrůznějšími polymery a zakotvenými organickými i anorganickými látkami (anorganické soli, iontové kapaliny, organické látky, enzymy apod.). Obvykle tedy jde o binární systémy polymer–sůl (např. PEO–

LiClO₄) nebo ternární systémy polymer–rozpouštědlo–sůl. Na rozdíl od systému PEO–LiClO₄, kde se ionty pohybují podél organických řetězců PEO, u gelových (ternárních) elektrolytů jsou ionty lokalizovány především v mikroskopické kapalné fázi a tudíž tyto systémy vykazují vodivost za běžných podmínek o 2–3 řády vyšší, tj. 10⁻⁴ až 10⁻³ S cm⁻¹. Zde dochází k procesům a interakcím obdobným jako v kapalných elektrolytech (solvatace, asociace iontů), a proto má na celkovou vodivost elektrolytu vliv nejen absolutní koncentrace soli, ale také poměr obsahů rozpouštědla a soli.

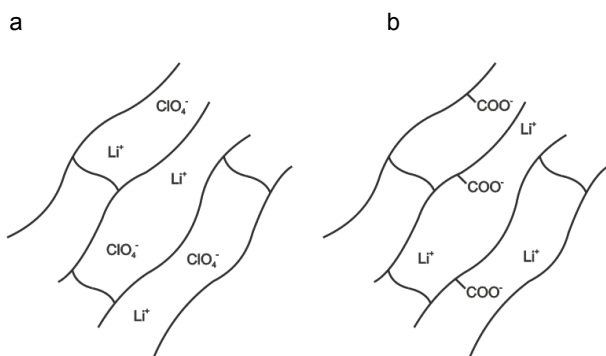
Polymerní gelové elektrolyty lze popsat jako roztok elektrolytu v aprotickém rozpouštědle zakotvený ve struktuře polymeru. Jde tedy o iontový systém, který obsahuje pohyblivé kationty i anionty, jejichž příspěvek k náboji procházejícímu během elektrochemického procesu elektrolytem lze popsat převodovými čísly t_+ a t_- a jejich pohyblivost difuzními koeficienty D_+ a D_- nebo pohyblivostmi u_+ a u_- . Zatímco publikované hodnoty vodivosti jednotlivých elektrolytů jsou měřeny metodami založenými na střídavém napětí, v reálné aplikaci (palivové články nebo lithno-iontové baterie) probíhá ohmická polarizace stejným směrem napětím v čase odpovídajícím nabití/vybití (baterie) nebo provozní době (palivové články). Během těchto dlouhodobých procesů vznikají ve struktuře elektrolytu koncentrační gradienty iontů a oblasti ochuzené především o kationty (Li⁺ nebo H⁺). Tato ohmická polarizace snižuje kapacitu zdroje energie, neboť pokles vodivosti v elektrolytu v důsledku ohmické polarizace může být až tisícinašobný. Praktickým důsledkem nárůstu odporu elektrolytu je značný pokles proudu, který je z elektrochemického článku (lithno-iontové baterie nebo palivového článku) odebírán.

Řešením je tedy připravit elektrolyt, u kterého je převodové číslo kationtu t_+ blízké nebo rovné 1, čili veškerý protékající proud je nesen kationty (Li⁺ nebo H⁺). Tohoto jevu lze dosáhnout u aniontů kovalentně vázaných na strukturu polymeru, jako je např. kopolymer tetrafluorethenu a kyseliny perfluor-4-methyl-3,6-dioxa-okt-7-en-1-sulfonové (Nafion)⁷. Na obr. 1 jsou srovnány struktury gelového polymerního elektrolytu (dlouhé řetězce nepravidelně zesíťované) s přítomnou anorganickou solí (LiClO₄) a elektrolytu s kovalentně vázaným aniontem (karboxylová skupina) a pohyblivým kationtem.

Z obrázku je dobře vidět, že pohyblivost karboxylové skupiny je omezena její kovalentní vazbou na polymerní řetězec. V čistě kationtovém vodiči se nevytvří koncentrační gradient a nevzroste vnitřní odpor a připravené elektrolyty budou výrazně odolnější k vyšším odběrům proudu ze zařízení.

V této práci byly připraveny elektrolyty – kopolymery kyseliny methakrylové nebo lithium-methakrylátu s 2-ethoxyethyl-methakrylátem nebo ethylenglykolmethylether-

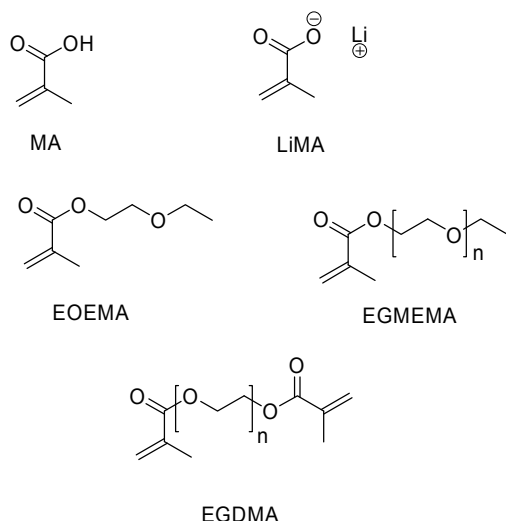
* Jakub Reiter získal cenu firmy Shimadzu za rok 2007.



Obr. 1. Schéma struktury polymerního gelového elektrolytu obsahujícího volně pohyblivé ionty (A) a elektrolytu s kovalentně vázaným aniontem (B); molekuly rozpouštědla nejsou zakresleny

methakrylátem, kde anion – karboxylová skupina – je kovalentně vázán na polymerní řetězec. Kromě binárních kopolymerů byly připraveny a studovány elektrolyty, které obsahovaly propylen-karbonát nebo dimethylformamid – aprotická rozpouštědla s vysokou permitivitou, která se používají v elektrochemii pro své dobré elektrochemické vlastnosti. Tato práce navazuje na náš předchozí výzkum ternárních elektrolytů na bázi methakrylátů^{8–10}. Výše uvedené látky byly vybrány vzhledem k plánované aplikaci v palivových člancích (H^+ elektrolyty) a lithno-iontových bateriích (Li^+ elektrolyty). Na obr. 2 jsou uvedeny strukturální vzorce použitých monomerů.

Výzkum polymerních elektrolytů s kovalentně vázanými anionty navazuje na práce M. B. Armanda⁶. D. J. Bannister popsal vlastnosti elektrolytu PEO s lithium-2-sulfoethyl-methakrylátem nebo lithium-2-[(hexafluor-4-



Obr. 2. Strukturální vzorce použitých monomerů; (viz seznam zkratk na konci práce)

-karboxylatobutanoyl)oxy]ethyl-methakrylátem, kdy při $100\text{ }^\circ\text{C}$ bylo dosaženo vodivosti řádově 10^{-5} S cm^{-1} , vodivost při běžných teplotách zůstala nízká¹¹. H. Ohno se zabýval kopolymerem methakrylátů alkalických kovů (Li^+ až Cs^+) s PEO, kdy u elektrolytu s Cs^+ našel vodivost $2 \cdot 10^{-4}\text{ S cm}^{-1}$ a u elektrolytu s Li^+ méně než 10^{-6} S cm^{-1} (cit.¹²). Navzdory nízkým vodivostem Ohno úspěšně testoval tyto elektrolyty v elektrochromních prvcích¹³. Kromě kopolymerů obsahujících karboxylovou skupinu byly popsány i elektrolyty s lithium-(methakryloyloxy)hexan-1-sulfonátem¹⁴.

Experimentální část

Použité chemikálie

Monomery, EOEMA a MA (Fluka) byly čištěny destilací za sníženého tlaku (pro odstranění stabilizátorů). EGMEMA ($M_n \approx 300$, Sigma-Aldrich) byl použit bez úprav.

Hexan-1,6-diol-dimethakrylát (Fluka AG) a ethylen-glykol-dimethakrylát ($M_n \approx 330$, Sigma-Aldrich) byly použity bez úprav. Benzoineethylether (Sigma-Aldrich) byl překrystalován z chloroformu. PC (> 99,7 %, bezvodý, Sigma-Aldrich) a DMF (bezvodý, Merck) byly uchovávány při laboratorní teplotě nad molekulovým sítem.

LIMA byl připraven neutralizací nasyceného roztoku hydroxidu lithného (Sigma-Aldrich) v methanolu s 5 hm.% vody ekvimolárním množstvím MA (Fluka) při $10\text{ }^\circ\text{C}$ (za chlazení ledem), rekrystalizací z methanolu a vakuovým vysušením soli.

Příprava polymerních elektrolytů

Polymerní elektrolyty byly připraveny síťující polymerizací monomerů za přítomnosti iniciátoru a síťovadla UV zářením (dvojice lamp 15 W ReptiGlo 8.0 se zdrojem napětí Glomat 2.0; obě Hagen, ČR). U systémů s aprotickým rozpouštědlem byl ve výchozí směsi obsažen také PC. Polymerizační směs byla probublána 5 až 6 min dusíkem. Poté byla dusíkem propláchnutá polymerizační cela (polypropylenová a skleněná deska $7 \times 7 \times 0,4\text{ cm}$ oddělené rámečkem ze silikonové fólie a sevřené svorkami), naplněna injekční stříkačkou a uložena pod UV lampu po dobu 1,5–2 hodin.

Připravené gelové elektrolyty jsou pevné a elastické materiály ve formě fólií (tloušťka 0,5–1 mm). Vzniklé vzorky jsou bezbarvé nebo lehce mléčně zakalené, na omak lepkavé, ale nezanechávající žádné stopy na skle nebo jiných materiálech. Připravené elektrolyty jsou dlouhodobě mechanicky stálé a lze z nich snadno vyřezávat potřebné fólie.

Použité přístroje a postupy

Základními přístroji pro elektrochemická měření byly potenciogalvanostaty Autolab PGSTAT 10 a PGSTAT 30 (Eco Chemie, Utrecht, Holandsko), vybavené jednotkou

FRA–2 pro impedanční měření (elektrochemická impedanční spektroskopie).

Pro vodivostní měření bylo použito dvouelektrodové uspořádání, kdy byl vzorek gelového elektrolytu (2×2 cm) vložen mezi dvě paralelní elektrody z nerezové oceli. Jednotkou FRA–2 bylo změřeno impedanční spektrum v rozsahu frekvencí 150 kHz až 0,1 Hz. Získané impedanční spektrum bylo analyzováno s použitím programu FRA dodávaného k impedančnímu modulu. Výsledkem analýzy bylo schéma náhradního obvodu, který popisuje studovaný systém. Klíčovou informací v tomto případě byla hodnota odporu studovaného elektrolytu, ze které lze vypočítat hodnotu specifické vodivosti.

Voltametrická měření byla prováděna v PTFE nádobce vyvinuté Vondrákem a Klápštěm¹⁵ se zlatou pracovní elektrodou (Bioanalytical, Warwickshire, Velká Británie; průměr 1,6 mm) a pomocnou elektrodou ze skelného uhlíku (průměr 6,1 mm). Jako referentní byla použita elektroda PMMA–Cd–Cd²⁺ vyvinutá v naší laboratoři¹⁶ ($E(\text{PMMA–Cd–Cd}^{2+}) = 2,66 \text{ V vs. Li/Li}^+$, resp. $-0,44 \text{ V vs. SCE}$; měřeno v propylen-karbonátu při 20 °C).

Termogravimetrická analýza byla provedena na přístroji Netzsch STA 409 (Selb, Německo) v atmosféře vzduchu se zahříváním 5 °C min^{-1} .

Výsledky a diskuse

Optimalizace složení elektrolytu

Prvním krokem bylo nalezení vhodné kombinace monomeru s funkční karboxylovou skupinou a aprotického monomeru, který je přítomen jako další složka polymerního řetězce. Nejlepších výsledků bylo dosaženo u elektrolytů obsahujících EOEMA nebo EGMEMA. Ve srovnání s alkyl-methakryláty, které byly testovány v předchozích letech^{8–10,15}, jde o aprotické polymery o vyšší polaritě v důsledku přítomnosti etherových skupin. Interakce iontů H⁺ a Li⁺ s kyslíkovými atomy zvyšuje jejich pohyblivost.

EOEMA i EGMEMA jsou kompatibilní s kyselinou methakrylovou, tj. během polymerizace nedošlo k separaci jednotlivých složek. Série kopolymerů MA–EOEMA o složení 5:95, 10:90, 20:80, 30:70, 40:60 a 50:50 mol.% poskytla homogenní vzorky. Při obsahu kyseliny methakrylové nad 20 mol.% jsou vzorky příliš tuhé. Potřebné pevnostně-deformační vlastnosti polymerního elektrolytu jsou závislé na dostatečném obsahu EOEMA. Kopolymery o složení MA a EOEMA 5:95 a 10:90 mol.% jsou elastické a dobře opracovatelné.

Další skupina kopolymerů poly(MA–EOEMA) byla připravena s PC, který ve vzorcích působí jako plastifikátor a zároveň vytváří prostředí vhodné pro transport kationtů vzhledem ke své vysoké permitivitě (zvýšení disociace a změna pohyblivosti iontů solvatací). Pro potvrzení předpokladu příznivého vlivu EOEMA na výsledné mechanické vlastnosti vzorku byl připraven homopolymer poly(MA)–PC 25:75 mol.%. Vzorek skutečně vykazoval

špatné mechanické vlastnosti (nízká elasticita a pevnost), které znemožnily další manipulaci a měření.

Testování mechanických vlastností kopolymerů poly(MA–EOEMA)–PC a poly(MA–EGMEMA)–PC ukázalo, že pro dobré mechanické vlastnosti je nutné u řady poly(MA–EOEMA)–PC zachovat ekvimolární poměr MA a EOEMA. I poměrně malé odchylky způsobují buď výrazné zhoršení mechanických vlastností (vyšší obsah MA) nebo snížení vodivosti (vyšší obsah EOEMA, viz odst. Vodivostní a impedanční měření).

U kopolymerů obsahujících EGMEMA bylo možné připravit elektrolyty s jeho nižším obsahem a zvýšit tak obsah aprotického rozpouštědla. Nejlepší mechanické vlastnosti byly nalezeny u elektrolytů s obsahem MA asi 20 mol.%.

Před přípravou elektrolytů obsahujících lithné ionty, tedy kopolymerů obsahujících LiMA, byly nejprve provedeny orientační zkoušky rozpustnosti LiMA ve vybraných organických rozpouštědlech. V organických karbonátech (propylen-, ethylen- a dimethyl-karbonátu) a v tetraethylglykoldimethyletheru (tetraglymu) se LiMA prakticky nerozpouští a tudíž není možné připravit příslušné polymerní elektrolyty. Naopak v DMF je dobře rozpustný. Proto bylo v dalších experimentech použito toto aprotické rozpouštědlo.

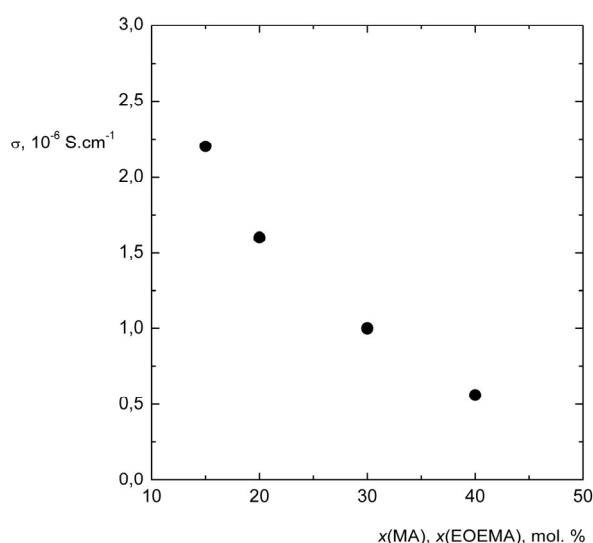
Vzhledem k nízkým vodivostem kopolymeru poly(MA–EOEMA) a malé rozpustnosti LiMA v EOEMA byly připraveny polymerní elektrolyty poly(LiMA–EOEMA)–DMF a poly(LiMA–EGMEMA)–DMF. U kopolymerů bylo optimalizováno složení tak, aby polymerní elektrolyty byly dostatečně pevné a elastické. Na rozdíl od polymerních elektrolytů s MA, které jsou obvykle lehce opalescentní, jde o čistě bezbarvé a transparentní fólie.

Ve všech polymerních elektrolytech byla použita také síťovadla, tj. monomery se dvěma aktivními místy podléhajícími radikálové polymerizaci (HexadiMA pro EOEMA a EGDMA pro EGMEMA) v koncentraci 0,3 mol.% obsahu monomerů. Síťovadla byla použita na základě našeho předchozího zjištění, že při mírném zesíťování struktury polymeru (viz obr. 1) se iontová vodivost významně zvyší⁹.

Vodivostní a impedanční měření

Jak již bylo uvedeno, je nutné rozlišovat iontovou vodivost elektrolytu zjištěnou metodami založenými na střídavém (*ac* vodivost) nebo na stejnosměrném napětí (*dc* vodivost). Tyto hodnoty se mohou lišit až o tři řády, což má velký význam pro funkci elektrolytu v elektrochemickém článku. U elektrolytů s kovalentně vázaným aniontem jsou však obě dvě hodnoty totožné.

U binárních kopolymerů poly(MA–EOEMA) impedanční měření ukázalo velmi nízkou vodivost těchto kopolymerů při laboratorní teplotě, 10^{-10} až $10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$. Nízká hodnota je způsobena malou pohyblivostí H⁺ iontu, který je silně elektrostaticky vázán ke karboxylové skupině. U nejvíce vodivého kopolymeru poly(MA–EOEMA) 5:95 mol.% se vodivost při teplotě 70 °C zvýšila jen mírně, na



Obr. 3. Vliv obsahu MA a EOEMA v elektrolytu na iontovou vodivost při 20 °C; elektrolyt poly(MA–EOEMA)–PC s ekvimolárním poměrem MA–EOEMA

$2,3 \cdot 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$. Lithium-methakrylát není rozpustný v EOEMA ani v EGMEMA, nebylo tudíž možné připravit obdobné vzorky poly(LiMA–EOEMA) a poly(LiMA–EGMEMA).

Jak již bylo dříve popsáno¹⁷ a potvrzeno i v našich experimentech⁹, přítomné aprotické rozpouštědlo výrazně zvyšuje pohyblivost iontů, které se ve struktuře polymerního elektrolytu nacházejí především v mikroskopické kapalně fázi. Ionty jsou zde molekulami rozpouštědla solvotvány.

Podle dosažených výsledků byla připravena další řada vzorků, kopolymerů poly(MA–EOEMA)–PC o složení 15:15:70, 20:20:60, 30:30:40, 40:40:20 mol.%. Tyto elektrolyty byly pevné a jejich konzistence a elasticita byly

Tabulka I

Specifické vodivosti (20 °C) polymerních elektrolytů s kyselinou methakrylovou nebo lithium-methakrylátem

Elektrolyt	Složení [mol.%]	σ (20 °C) [S cm^{-1}]
Poly(MA–EOEMA)	5 : 95	$1,0 \cdot 10^{-9}$
Poly(MA–EOEMA)–PC	15 : 15 : 70	$2,2 \cdot 10^{-6}$
Poly(MA–EOEMA)–PC	20 : 30 : 50	$8,7 \cdot 10^{-9}$
Poly(MA–EGMEMA)–PC	20 : 5 : 75	$2,1 \cdot 10^{-6}$
Poly(LiMA–EOEMA)	nelze připravit	–
Poly(LiMA–EOEMA)–PC	nelze připravit	–
Poly(LiMA–EOEMA)–DMF	8 : 17 : 75	$5,4 \cdot 10^{-5}$
Poly(LiMA–EGMEMA)–PC	nelze připravit	–
Poly(LiMA–EGMEMA)–DMF	10 : 5 : 85	$1,9 \cdot 10^{-4}$

dostatečné pro další manipulaci. Jejich impedanční měření ukázalo značný nárůst vodivosti, a to až o 4 řády, ve srovnání s řadou poly(MA–EOEMA). Na obr. 3 je vidět značný pokles vodivosti s rostoucím obsahem polymerních složek na úkor rozpouštědla, což lze vysvětlit snižujícím se stupněm disociace a sníženým obsahem mikroskopické kapalně fáze (PC). Nejvyšší vodivosti $2,2 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ bylo dosaženo pro složení poly(MA–EOEMA)–PC 15:15:70 mol.%.

Obdobné výsledky byly zjištěny i u polymerních elektrolytů poly(MA–EGMEMA)–PC. Vzhledem ke struktuře EGMEMA, resp. vzhledem k délce jeho řetězců, je možné připravit vzorky s jeho nižším obsahem. Tak u vzorku 20:5:75 mol.% byla zjištěna vodivost $2,1 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$, což je hodnota blízká výsledkům polymerních elektrolytů s EOEMA. Tabulka I ukazuje přehled elektrolytů s nejvyšší dosaženou vodivostí při laboratorní teplotě.

V tab. I jsou rovněž uvedeny nejvyšší vodivosti polymerních elektrolytů poly(LiMA–EOEMA)–DMF a poly(LiMA–EGMEMA)–DMF. Lze konstatovat, že vodivost elektrolytů s Li^+ ionty je o řád (poly(LiMA–EOEMA)–DMF 8:17:75 mol.%) až o dva řády (poly(LiMA–EGMEMA)–DMF 10:5:85 mol.%) vyšší ve srovnání s nejlepšími z elektrolytů s H^+ ionty.

Přítomná hodnota vodivosti $1,9 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ (poly(LiMA–EGMEMA)–DMF 10:5:85) je blízká vodivostem nalezeným u klasických dvou-iontových gelových elektrolytů⁹ (např. LiClO_4 –poly(EOEMA)–PC $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$). Vyšší vodivost (zhruba 3,5 \times) elektrolytů poly(LiMA–EOEMA) oproti elektrolytům poly(LiMA–EGMEMA) je možno vysvětlit vyšším obsahem LiMA a zároveň vyšším obsahem aprotického rozpouštědla v kopolymeru. Oba tyto faktory podporují iontovou vodivost. Složení kopolymerů obsahujících EOEMA je limitováno požadovanými mechanickými vlastnostmi.

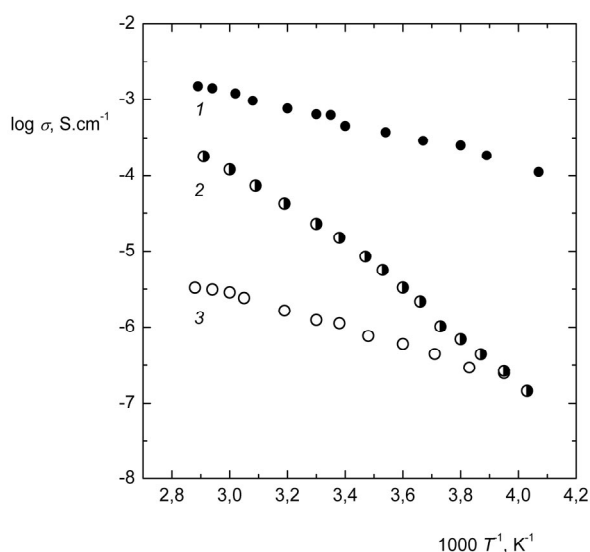
Vzhledem k podmínkám předpokládaného praktického použití gelových elektrolytů byla sledována závislost vodivosti na teplotě v rozmezí -25 až 70 °C. Dosud studované aprotické elektrolyty, obsahující buď anorganické chloristany (LiClO_4 , NaClO_4 , $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ apod.)^{8–10,14} nebo kyselinu fosforečnou¹⁸, vykazují značnou závislost iontové vodivosti na teplotě (vodivost roste s rostoucí teplotou). Ke znázornění závislosti se používá Arrheniův graf – závislost dekadického logaritmu vodivosti (event. odporu) na reciproké termodynamické teplotě.

Obr. 4 ukazuje závislost vodivosti na teplotě dvou elektrolytů s kovalentně vázanými anionty poly(MA–EGMEMA)–PC, poly(LiMA–EGMEMA)–DMF a pro srovnání bi-iontový elektrolyt H_3PO_4 –poly(EOEMA)–PC. Závislost je u těchto elektrolytů přibližně lineární a lze ji vyjádřit Arrheniovou rovnicí v logaritmické formě:

$$\log_{10}(\sigma) = A / T + B \quad (1)$$

V exponenciální formě se běžně používá pro vyjádření závislosti vodivosti na teplotě a aktivační energii vodivosti:

$$\sigma = \exp(-E_A / R T) \quad (2)$$



Obr. 4. Arrheniův graf závislosti specifické vodivosti na teplotě (-25 až 75 °C) pro elektrolyty s kovalentně vázaným aniontem poly(MA–EGMEMA)–PC (3; složení 20:5:75 mol.%) a poly(LiMA–EGMEMA)–DMF (1; složení 10:5:85 mol.%) ve srovnání s elektrolytem H_3PO_4 –poly(EOEMA)–PC (2; složení 42:34:24 mol.%)

Z rovnic (1) a (2) vyplývá vztah parametru A a aktivační energie vodivosti E_A :

$$E_A = -2,303 A R \quad (3)$$

Hodnota E_A odpovídá směrnici závislosti vodivosti na teplotě.

V celém rozsahu teplot je elektrolyt s LiMA výrazně vodivější než elektrolyt s MA. S klesající teplotou vodivost klesá v důsledku snižující se pohyblivosti iontů, poklesu jejich disociace a také zvyšování viskozity mikroskopické kapalné fáze. Tento pokles se snižující se teplotou však není příliš velký a především u polymerního elektrolytu s LiMA je vodivost i při -25 °C poměrně vysoká, více než $0,1 \text{ mS cm}^{-1}$, což je běžně udávaná minimální hodnota nezbytná např. pro funkci elektrolytu v lithno-iontových bateriích^{1,3}.

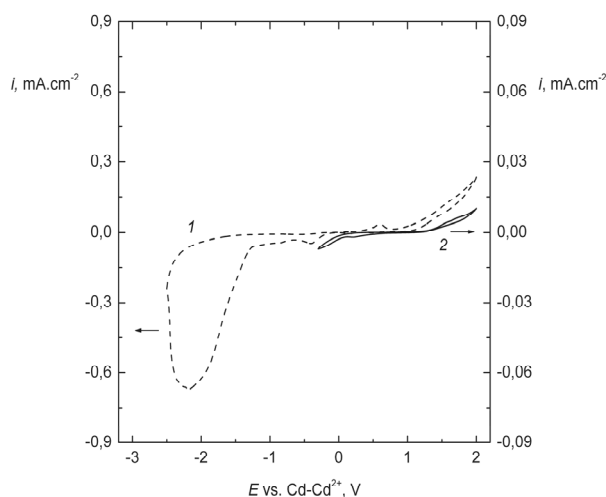
Hodnoty aktivační energie jsou u obou kopolymerů obdobné, $17,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ pro kopolymer s obsahem LiMA, resp. $21,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ pro kopolymer s MA. Jak je z obr. 4 patrné, chování dvou-iontového elektrolytu s kyselinou fosforečnou je odlišné. Závislost vodivosti na teplotě je výrazně vyšší, čemuž odpovídá také vyšší hodnota aktivační energie $40,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ (cit.¹⁸). Obdobné vyšší hodnoty aktivačních energií byly zjištěny u dalších gelových elektrolytů s anorganickými solemi.

Voltametrická měření

Spolu s dostatečnou iontovou vodivostí je druhým základním požadavkem kladeným na polymerní elektrolyty jejich vysoká elektrochemická stabilita. V současnosti

používané kapalné i polymerní elektrolyty vykazují dostupné potenciálové okno, tj. rozsah potenciálů, kdy probíhají pouze nefaradaické procesy (nabíjení elektrické dvojvrstvy), přibližně $2\text{--}5,1 \text{ V}$ v závislosti na materiálu elektrody. Je obecně známo, že žádné rozpouštědlo není termodynamicky stálé vůči lithiu ani ve styku s lithiovanými grafitovými anodami¹⁹, tj. při potenciálech blízkých 0 V vs. Li/Li^+ . Dříve^{20–22} již byly uvedeny příklady použití methakrylátů v lithno-iontových bateriích a i naše publikované výsledky^{9,10} ukázaly, že tyto polymery jsou elektrochemicky vysoce stabilní. Obr. 5 ukazuje voltametrické křivky naměřené u vybraných elektrolytů s kovalentně vázaným aniontem na zlaté elektrodě. U elektrolytu s kyselinou methakrylovou bylo nalezeno potenciálové okno v rozmezí $1,75\text{--}2 \text{ V}$, kdy limitujícím procesem je redukce H^+ iontu při potenciálech $0\text{--}0,3 \text{ V vs. Cd/Cd}^{2+}$, což odpovídá i výsledkům zjištěným u aprotických kapalných i polymerních elektrolytů s kyselinou fosforečnou¹⁸. U elektrolytu s LiMA je dostupné potenciálové okno širší vzhledem k vyšší stabilitě Li^+ při nízkých potenciálech. V oblasti potenciálů $-1,5$ až $-2,5 \text{ V vs. Cd/Cd}^{2+}$ ($0,1$ až $1,2 \text{ V vs. Li/Li}^+$) se redukuje rozpouštědlo a na povrchu elektrody vzniká homogenní vrstva organických a anorganických látek vzniklých rozkladem elektrolytu (obdobně jako u grafitové elektrody lithno-iontové baterie). Vzhledem k nižší iontové vodivosti u elektrolytů s kyselinou methakrylovou jsou i proudové hustoty nižší (viz obr. 5).

V anodické oblasti se oba elektrolyty chovají obdobně, neboť obě aprotická rozpouštědla (PC i DMF) podléhají oxidaci při přibližně stejných potenciálech (nad $1,8$ až $2 \text{ V vs. Cd/Cd}^{2+}$).



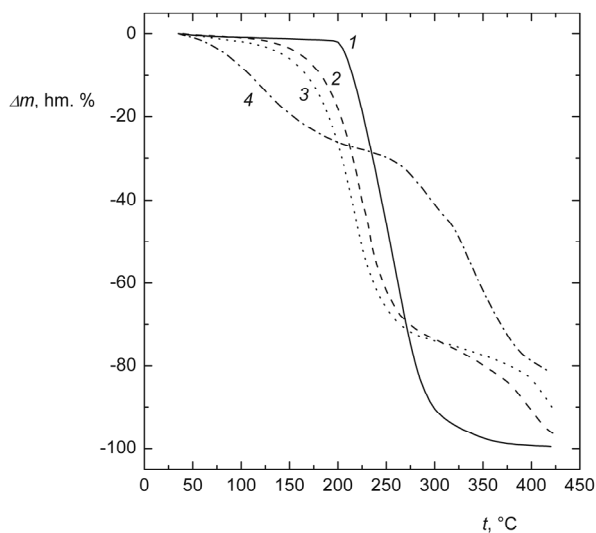
Obr. 5. Cyklické voltamogramy poly(LiMA–EGMEMA)–DMF (1; složení 10:5:85 mol.%) a poly(MA–EGMEMA)–PC (2; složení 20:5:75 mol.%) elektrolytů (pracovní elektroda zlato, pomocná elektroda skelný uhlík, referenční elektroda PMMA–Cd–Cd²⁺; rychlost polarizace 1 mV s^{-1})

Termogravimetrická analýza

Z aplikačního pohledu je vedle elektrochemické a chemické stability spolu s přijatelnou iontovou vodivostí dalším klíčovým parametrem teplotní stabilita elektrolytů, zvláště při předpokládané aplikaci H^+ elektrolytů v palivových článcích pracujících při vyšších teplotách (nad 100 °C). Obr. 6 znázorňuje záznam termogravimetrické analýzy (TGA) v rozsahu teplot 30–420 °C kopolymerů poly(MA–EOEMA) (5:95), poly(MA–EOEMA)–PC (15:15:70), poly(MA–EGMEMA)–PC (20:5:75) a poly(LiMA–EOEMA)–DMF (8:17:75 mol.%). Jde tedy o kopolymery, u kterých byla při předchozím elektrochemickém studiu zjištěna nejvyšší iontová vodivost.

Polymerní elektrolyt poly(MA–EOEMA) vykazuje nejvyšší teplotní stabilitu, kdy během zahřívání byl zjištěn hmotnostní úbytek 1,5 hm.% při teplotě do 185 °C. Přídavkem PC ubývá hmotnost již nad teplotami 105–115 °C, což odpovídá částečnému odpařování PC, byť je tenze par PC velmi nízká a teplota varu značně vysoká ($p_{PC} = 130$ Pa při 50 °C; $t_v = 240$ °C při 101,3 kPa). DMF je rozpouštědlo s vyšší tenzí par, a proto se zřetelně vypařuje již při teplotách nad 70 °C. Elektrolyty s DMF nejsou proto vhodné pro aplikaci při vyšších teplotách.

Z literatury²² je známo, že methakryláty se rozkládají při dvou exotermických procesech. Nejprve se rozkládají koncové skupiny polymerních řetězců (cca 240–280 °C) a při teplotách nad 310 °C vlastní monomerní jednotky. Srovnáním našich dosavadních výsledků lze druhý proces (celková degradace přítomných polymerů) posunout až na teploty nad 350 °C. Tento proces, resp. teplotu, při které rozklad probíhá, ovlivňuje především další složka



Obr. 6. Křivky termogravimetrické analýzy elektrolytů poly(MA–EOEMA) (1), poly(MA–EOEMA)–PC (2), poly(MA–EGMEMA)–PC (3) a poly(LiMA–EOEMA)–DMF (4). Experimentální podmínky: teplotní gradient 5 °C min⁻¹, teplota 30 až 380 °C; vzduch

v přítomném elektrolytu (anorganické chloristany, kyselina fosforečná, iontové kapaliny apod.).

Závěr

V práci jsou popsány nové polymerní elektrolyty s kovalentně vázanými anionty, které vykazují čistě kationtovou vodivost díky přítomnosti iontů H^+ nebo Li^+ . Elektrolyty byly připraveny přímou, radikálovou polymerizací výchozí homogenní kapalné směsi iniciovanou UV světlem. Tato metoda eliminuje dříve používaný prekurzor Superakryl® (cit.^{8,14}) a proti metodě lití odpadá zdlouhavé rozpouštění polymeru. Významnou výhodou je též možnost přípravy elektrolytu *in situ*, tj. v přímém kontaktu s elektrodou obsahující katalyzátor u palivového článku nebo s elektroaktivní hmotou katody či anody lithno-iontové baterie. Neposlední výhodou je možnost přípravy elektrolytu v ochranné atmosféře při minimální kontaminaci kyslíkem a vodou.

Pro MA a LiMA byly nalezeny jako nejvhodnější kopolymerující složky EOEMA a EGMEMA. U těchto kopolymerů bylo optimalizováno složení tak, aby elektrolyty vykazovaly dobré mechanické vlastnosti a zároveň bylo dosaženo nejvyšší iontové vodivosti. Vzhledem k nízké disociaci H^+ iontu jsou elektrolyty s MA poměrně málo vodivé (do $2,2 \cdot 10^{-6}$ S cm⁻¹ při 20 °C). U elektrolytů s LiMA byla zjištěna velmi dobrá vodivost srovnatelná se současně používanými gelovými elektrolyty (10^{-4} až 10^{-3} S cm⁻¹) a především nízká závislost vodivosti na teplotě. Tento výsledek je významný především pro praktické aplikace v lithno-iontových bateriích, kde dosud používané elektrolyty omezuje značná snaha Li^+ iontů asociovat a tím snižovat iontovou vodivost při teplotách pod 0 °C.

Vzhledem k požadavkům na vyšší bezpečnost elektrolytů a vzhledem ke snaze připravit elektrolyty odolnější k vyšším teplotám bude výzkum pokračovat použitím iontových kapalin. Zde uplatní iontové kapaliny jak svou výbornou teplotní stabilitu, tak především vysokou iontovou vodivost a vysokou polaritu.

Tato práce vznikla za podpory Akademie věd ČR (AV0Z40320502), Grantové agentury AV ČR (KJB400320701), Grantové agentury ČR (104/06/1471) a Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy ČR (LC523).

Seznam zkratk

DMF	dimethylformamid
EGDMA	ethylenglykol-dimethakrylát
EGMEMA	ethylenglykolmethylether-methakrylát
EOEMA	2-ethoxyethyl-methakrylát
HexadiMA	hexan-1,6-diol-dimethakrylát
LiMA	lithium-methakrylát
MA	kyselina methakrylová
MMA	methyl-methakrylát
PEO	poly(ethylenoxid)
PC	propylen-karbonát

LITERATURA

1. Nazri G. A., Pistoia G. (ed.): *Lithium Batteries – Science and Technology*. Kluwer Academic Publishers, Boston 2004.
2. Egdins B. R.: *Chemical Sensors and Biosensors*. Wiley, New York 2002.
3. Gellings P. J., Bouwmeester H. J. M. (ed.): *The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry*. CRC Press, Boca Raton 1997.
4. Song J. Y., Wang Y. Y., Wan C. C.: *J. Power Sources* 77, 183 (1999).
5. Fenton D. E., Parker J. M., Wright P. V.: *Polymer* 14, 589 (1973).
6. Armand M. B.: *Solid State Ionics* 9–10, 745 (1983).
7. Hoodgers G., Hoodgers H., v knize: *Fuel Cell Technology Handbook*. kap. 2 a 4. CRC Press, Boca Raton 2003.
8. Reiter J., Krejza O., Sedlářiková M.: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 93, 249 (2009).
9. Reiter J., Michálek J., Vondrák J., Chmelíková D., Příkladný M., Mička Z.: *J. Power Sources* 158, 509 (2006).
10. Reiter J.: *Ph.D. Disertační práce*. Univerzita Karlova v Praze, 2006.
11. Bannister D. J., Davies G. R., Ward I. M.: *Polymer* 25, 1291 (1984).
12. Ohno H., Ito Y.: *Polym. Adv. Tech.* 1, 335 (1990).
13. Ohno H., Yamazaki H.: *Solid State Ionics* 59, 217 (1993).
14. Zhang S. S., Wan G. X.: *J. Appl. Polym. Sci.* 48, 405 (1993).
15. Vondrák J., Klápště B.: nepublikované výsledky.
16. Reiter J., Vondrák J., Mička Z.: *Solid State Ionics* 177, 3501 (2007).
17. Caillon-Caravanier M., Claude-Montigny B., Lemordant D., Bossier G.: *Solid State Ionics* 149, 275 (2002).
18. Reiter J., Velická J., Míka M.: *Electrochim. Acta* 53, 7769 (2008).
19. Xu K.: *Chem. Rev.* 104, 4303 (2004).
20. Kim D. W.: *J. Power Sources* 87, 78 (2000).
21. Tatsuma T., Taguchi M., Oyama N.: *Electrochim. Acta* 46, 1201 (2001).
22. Kim H. S., Shin J. H., Moon S. I., Yun M. S.: *J. Power Sources* 482, 119 (2003).

J. Reiter^a, J. Michálek^{b,c}, M. Příkladný^{b,c}, D. Chmelíková^b, and J. Širc^{b,c} (^a*Institute of Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Řež near Prague*, ^b*Institute of Macromolecular Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*, ^c*Centre for Cell Therapy and Tissue Repair, Charles University, Prague, Czech Republic*): **Li⁺ and H⁺ Conducting Polyelectrolytes with Covalently Bonded Anions**

New single-ion conducting methacrylate-based polyelectrolytes were prepared by radical copolymerization of methacrylic acid (MA) or lithium methacrylate (LiMA), 2-ethoxyethyl methacrylate (EOEMA) and 2-methoxyethyl methacrylate (EGMEMA) as purely cation-conducting (Li⁺ or H⁺) polyelectrolytes with covalently bonded carboxylic groups. For conductivity improvement, a series of polyelectrolytes with an embedded aprotic solvent, propylene carbonate (PC) or dimethylformamide (DMF) were prepared. After optimisation of the polyelectrolyte composition, the highest conductivity values were found for poly(MA–EOEMA)–PC ($2.2 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$) and poly(LiMA–EGMEMA)–DMF ($1.9 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$). The polyelectrolytes were also characterized by voltammetry and thermogravimetry. The accessible potential window on gold electrode is ca. 1.75–2 V for H⁺ polyelectrolytes and over 3.5 V for Li⁺ polyelectrolytes. The polyelectrolytes without aprotic solvents are stable up to 185 °C and those containing the solvents up to 105–115 °C.