

Nové pohledy na aprotické polymerní elektrolyty

J. Vondrák,
Ústav anorganické chemie AV ČR, Řež

M. Sedlaříková, O. Krejza, P. Barath
Ústav elektrotechnologie FEKT VUT Brno

J. Kliment,
Solartec, Rožnov p. Radhoštěm

Polymerní aprotické elektrolyty zaujímají místo ve výzkumu a vývoji nových elektrochemických zdrojů proudu a elektrochromních prvků a dalších speciálních komponent. Mohou se uplatnit všude tam, kde je zapotřebí získat bezvodý elektrolyt schopný činnosti v jakékoli poloze a to v poměrně širokém rozmezí teplot.

Pracovní kolektiv soustředěný na UACH AV ČR a UETE FEKT VUT v Brně se zabývá již několik let polymerními elektrolyty založené na bázi roztoků bezvodých solí v PC, které jsou imobilizovány přítomností vybraných polymerů. Jejich konzistence je gelovitá, obvykle jsou ohebné a transparentní.

Příprava těchto gelů probíhá různými způsoby:

- a) způsob zvaný „casting“, spočívající v přidavku roztoku soli v aprotickém rozpouštědle do roztaveného polymeru
- b) přímá polymerace monomeru s přidavkem požadovaného roztoku soli v aprotickém rozpouštědle

Náš kolektiv vyvinul metodu přípravy ad (b), která umožňuje výrobu fólií nebo polymeraci *in-situ* přímo v mezielektrodovém prostoru vytvářené součástky. Jako polymer jsme zvolili PMMA nebo jeho deriváty a jako elektrolyt PC nebo jemu podobné látky (EC, DMC-EC apod.).

1. Příprava gelových elektrolytů

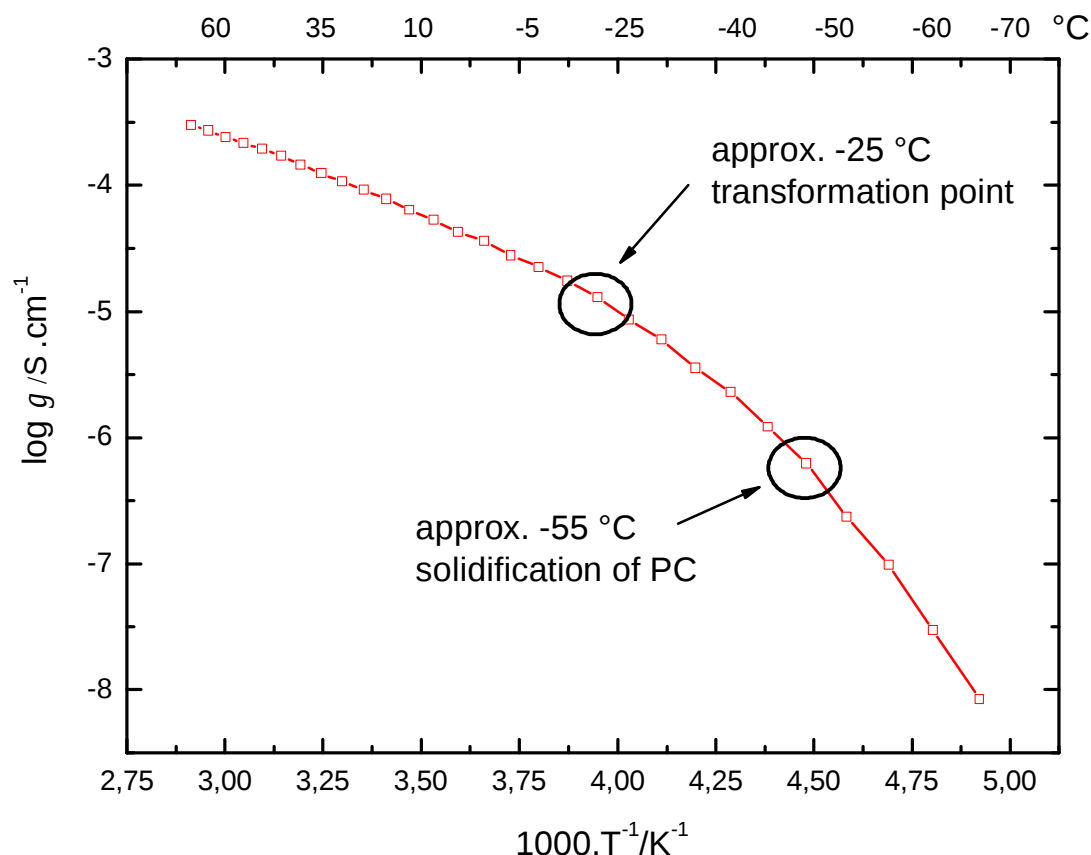
Používáme při tom tyto metody polymerace:

- a) Polymerace pomocí komerčně vyráběným přípravkem SUPERAKRYLEM (částice polymeru o $\varnothing$ 10 – 200 μm , na nichž je zakotven dibenzoylperoxid)
- b) Polymeračním činidlem ABIN
- c) Polymerace UV zářením

Mezi způsoben (a) a ostatními dvěma jsou značné rozdíly. Ukazuje se, že polymer připravený pomocí Superakrylu je mikroheterogenní a skládá se z pevných částic a prostor mezi nimi je vyplněn v podstatě kapalným elektrolytem. Naproti tomu, chemicky připravované gely metodou (b) nebo (c) jsou v podstatě homogenní, patrně obsahují samostatné makromolekuly a ty ovlivňují transportní vlastnosti

2. Elektrické vlastnosti gelových elektrolytů

Již v počátcích našich prací jsme ukázali, že měrná vodivost gelů obsahujících menší kationy je menší než vodivost gelů s kationy většími. Např. vodivost gelů obsahujících lithné ionty je menší než vodivost gelů s ionty sodnými.



Obr. 1 Teplotní závislost měrné elektrické vodivosti gelových polymerních elektrolytů

3. Transportní vlastnosti iontů v gelových elektrolytech.

Pro objasnění paradoxu dle bodu (2) jsme zahájili měření převodových čísel námi vyvinutou metodou měření potenciálu koncentračních článků. Metoda sice potvrdila poměrně malé převodové číslo iontů Li v LiCoO_4 (přibližně 0,3), není však dostatečně přesná. Bude třeba ji upřesnit nebo vyvinout metodu lepší.

4. Stanovení mikroskopické pohyblivosti alkalických iontů pomocí NMR

Spektroskopie NMR umožňuje stanovit relaxační doby, které odpovídají schopnosti iontů s lichým hmotnostním číslem (Li^7 nebo Na^{23}) konat pohyby ve svém bezprostředním okolí. Ukázalo se, že takto určená pohyblivost iontů Na je řádově vyšší než iontů Li. To vysvětlujeme tak, že ionty Na jsou v gelu vázány jinak než ionty Li. Ty patrně tvoří malé solvátované útvary, které se polymerem hůře pohybují než ionty Na, i když v rámci solvátového obalu jsou poměry rozdílné. NMR pohyblivost je patrně otázka pohyblivosti v atomárním měřítku, zatímco elektrolytická migrace je pohyblivost na značně větší vzdálenosti a řídí se jinými zákony.

Pomocí NMR rovněž lze studovat „zamrzání“ iontů v gelu jak při teplotách pod nulou (sledováno do -50°C), tak i během tuhnutí gelu.

5. Elektrická dvojvrstva

V rámci studia elektrochemických superkondenzátorů byly měřeny i jevy kapacitní. Přitom se jednoznačně ukazuje, že kapacita dvojvrstvy sklovitého uhlíku

v gelech je výrazně nižší než kapacita stejné elektrody v elektrolytu kapalném. To vysvětlujeme tak, že – zejména při polymeraci *in situ* – je povrch elektrody obsazen polární, avšak málo vodivou vrstvou makromolekul bránících vzniku klasické elektrické dvojvrstvy.

6. Elektrochromní prvky

Původním zdrojem zájmu o gelové elektrolyty byla představa elektrochromních displejů a oken, u kterých právě gelovitá konzistence nabízí řadu možných aplikací. Tak byly pokusně sestrojeny elektrochromní prvky s elektrodami interkalačního typu (WO_3 nebo $\text{V}^{2+}\text{O}^{5-}$) i prvky heterogenní se systémem jód – jodid na kladné elektrodě. Tyto pokusy byly prováděny ve spolupráci s kolektivem prof. B. Orla v Lublani.

7. Vliv nanočástic na vodivost gelů

Jedním z nejnovějších poznatků je to, že přidavek nanočástic (alumina, silika apod.) do gelového elektrolytu zřetelně zvyšuje elektrickou vodivost gelů. Tento údaj jsme získali v r. 2004 na 12. konferenci IMLB v Japonsku (město Nara). Ve své podstatě je velmi překvapivý. Proto jsme provedli jeho pečlivé a systematické ověření. K tomu účelu jsme porovnávali tyto materiály:

Gely připravené ze Superakrylu a za pomoci činidla ABIN

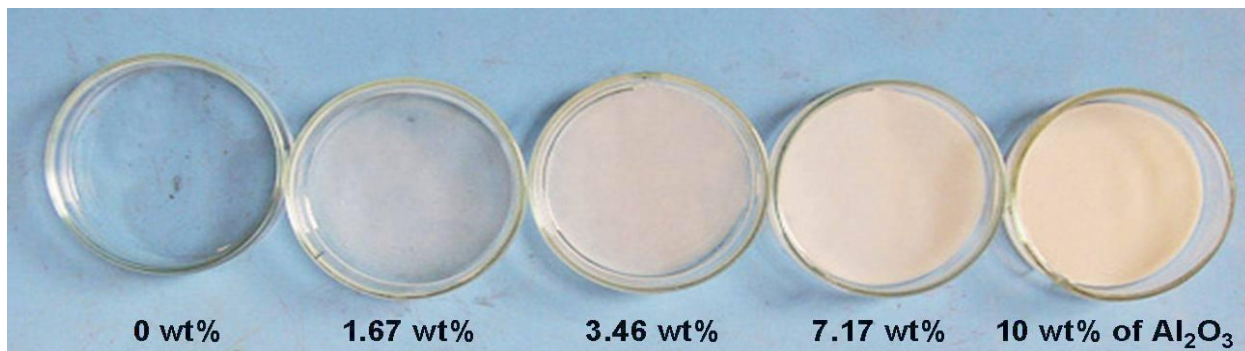
Gely sodné a lithné

Kapalné elektrolyty obsahující porovnatelná množství solí Li nebo Na v PC

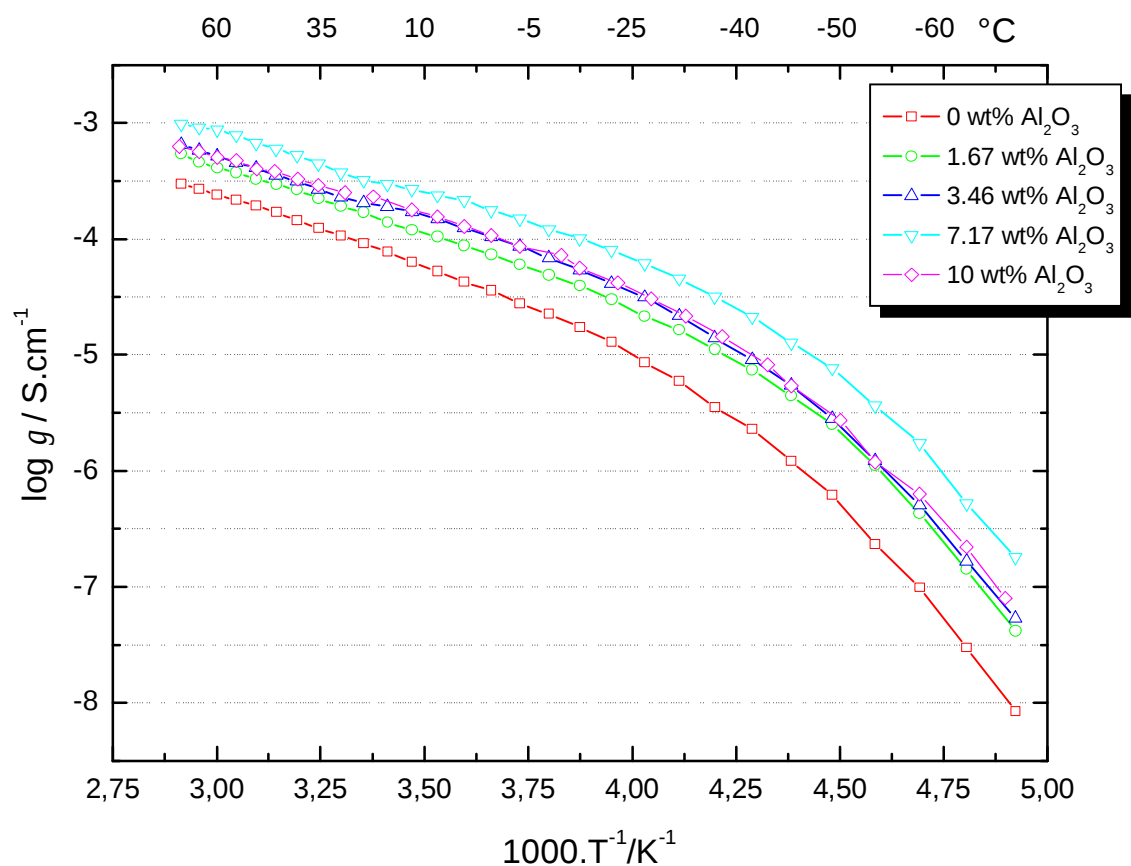
Přídavek dvou druhů nano Al_2O_3 (Aldrich) o velikosti částic kolem 40 a 100 nm

Výsledek byl velmi pozoruhodný.

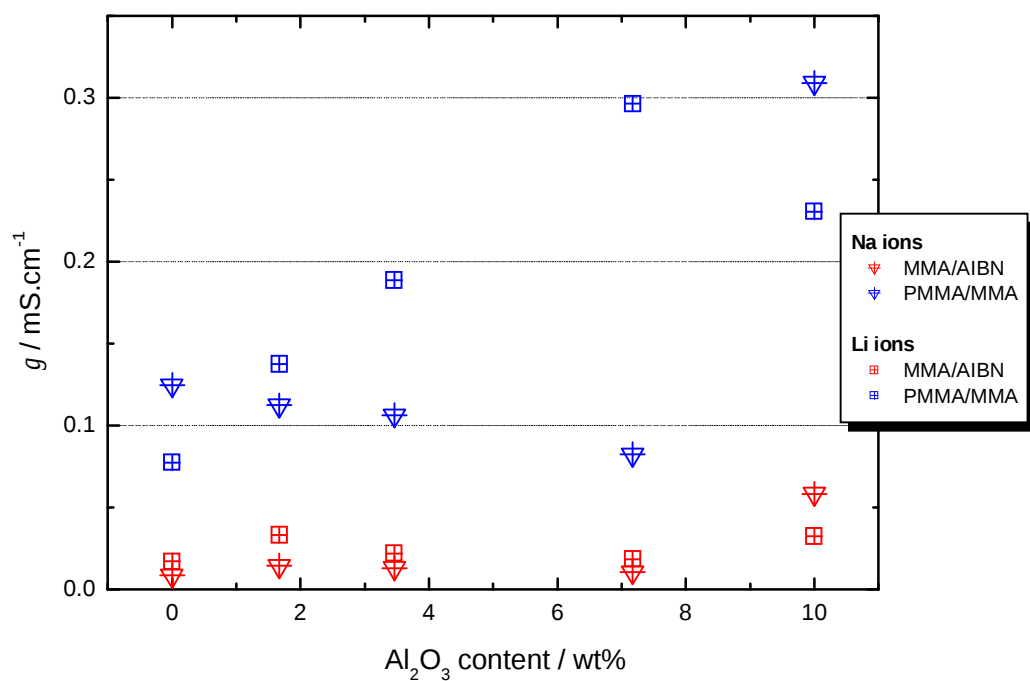
- (a) vodivost kapalných elektrolytů se přítomností gelů nepatrně snížila (asi o 5 – 10 %)
- (b) vodivost gelů lithných výrazně stoupá, při přídávku 7,5 % hm. Je nejvyšší a navýšení činí dvojnásobek – až trojnásobek v případě gelů připravených Superakrylem
- (c) vodivost gelů sodných se z počátku téměř nezvyšuje a jisté zvýšení se začíná jevit až u přídávku 10 % hm. Aluminy
- (d) gely vyráběné pomocí činidla ABIN toto zvýšení rovněž jeví, ale ve výrazně menší míře



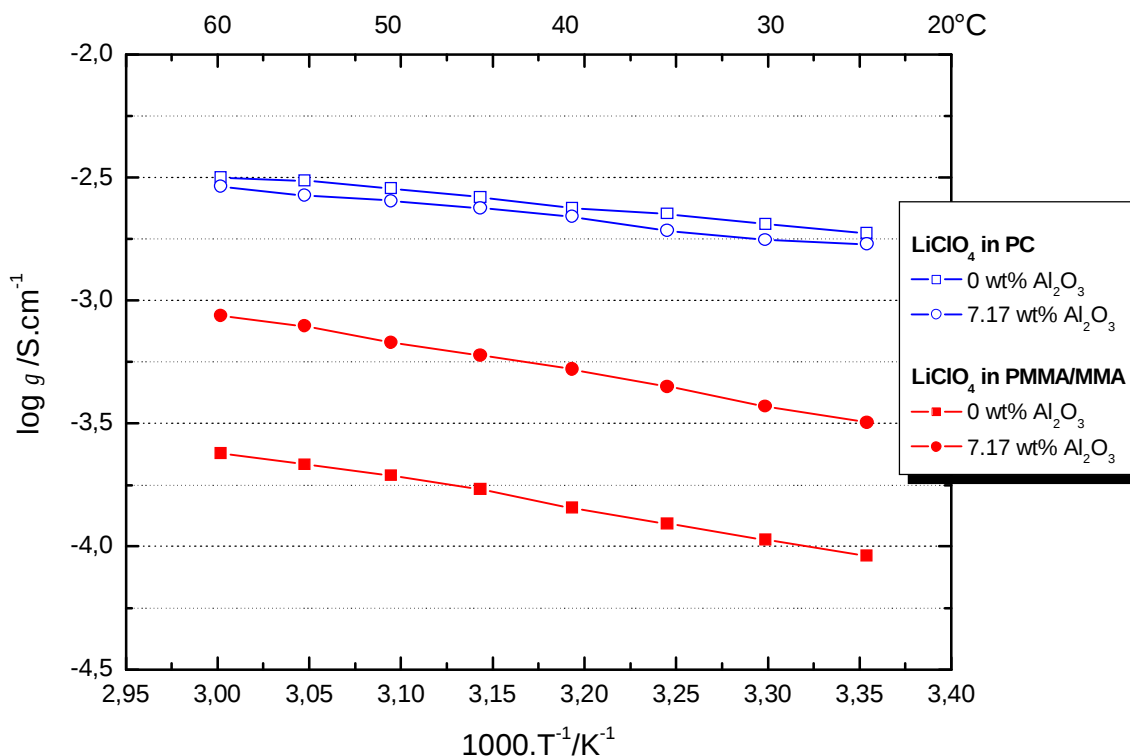
Obr. 2 Gelové polymerní elektrolyty s nanostrukturním Al_2O_3



Obr. 3 Arrheniův průběh specifické vodivosti GPE(gelových polymerních elektrolytů) na bázi PMMA/MMA s obsahem Al_2O_3 (-70 až 70 $^{\circ}\text{C}$)



Obr. 4 Grafická závislost specifické vodivosti GPE v závislosti na obsahu Al_2O_3 při teplotě 25 $^{\circ}\text{C}$



Obr. 5 Arrheniův průběh specifické vodivosti GPE na bázi PMMA/MMA ve srovnání s kapalnými elektrolyty, oboje s obsahem Al₂O₃ (25 až 60 °C)

Vysvětlit tyto jevy je zřejmě úkolem na nejbližší dobu.

8. Lithno- iontové baterie

Gelové elektrolyty lze použít i místo kapalného elektrolytu v lithno- iontových akumulátorech. O výhodnosti tohoto použití svědčí i výsledky z galvanické tvorby kovů v kapalných a v gelových elektrolytech. Základním nedostatkem lithiových akumulátorů je tvorba a prorůstání dendritů lithia na záporné elektrodě a tím možnost vzniku vnitřních zkratů. Tomu polymerní elektrolyty mohou zabránit.

9. Očekávaný vývoj

Z hlediska dalšího vývoje lithiových baterií bude třeba hledat systémy iontových sloučenin, jejichž převodové číslo t_{Li} je co nejbližší jedničce. Z dosud zkoumaných látek jsou soli, jejichž aniony jsou odvozeny od útvarů B₁₂, B₁₁C a B₁₀C₂ nejen velmi málo rozpustné v PC i monomeru MMA. Nadějně by mohly být iontové kapaliny, což jsou soli s velkými aniony, často makromolekulárními, které jsou za normální teploty kapalné. I když jejich elektrochemické vlastnosti jsou zajímavé, vytvoření gelů s jejich obsahem dosud brání malá rozpustnost v monomerním prekurzoru nebo výsledném gelu.