

**Univerzita Karlova v Praze**

Přírodovědecká fakulta

Katedra anorganické chemie

**NOVÉ ELEKTROLYTY  
PRO MODERNÍ ELEKTROCHEMICKÉ  
APLIKACE**

Disertační práce

Praha 2006

RNDr. Jakub Reiter

## Školitelé

Doc. RNDr. Zdeněk Mička, CSc.

Katedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova v Praze

Prof. Ing. Jiří Vondrák, DrSc.

Ústav anorganické chemie, Akademie věd České republiky

Tato práce byla vypracována na dvou pracovištích – na Katedře anorganické chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze a na Ústavu anorganické chemie Akademie věd České republiky pod vedením školitelů Doc. RNDr. Zdeňka Mičky, CSc. a Prof. Ing. Jiřího Vondráka, DrSc. Svým školitelům děkuji za podporu a spolupráci při řešení vědeckovýzkumných úkolů.

Tato práce vznikla v letech 2003 až 2006 za finanční podpory Akademie věd České republiky (projekt AV0Z40320502), Grantové agentury České republiky (granty 104/02/0731 a 104/06/1471), Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy České republiky (výzkumné centrum LC523), Ministerstva životního prostředí České republiky (grant SN/171/05) a Britské rady (stipendium *The British Council Chevening Scholarship*).

# OBSAH

## Část A

1. Úvod	4
1.1. Současný stav v oblasti moderních materiálů pro elektrochemické aplikace	4
1.2. Kapalné elektrolyty	6
1.3. Pevné a polymerní gelové elektrolyty	7
1.4. Iontové kapaliny – nové, perspektivní elektrolyty	11
1.5. Metody výzkumu nových elektrolytů	12
2. Experimentální část	14
2.1. Použité chemikálie a metody jejich úpravy	16
2.2. Použité přístroje	17
2.3. Příprava polymerních gelových elektrolytů	17
2.3.1. Metoda využívající PMMA pryskyřici Superakryl Spofa®	18
2.3.2. Metody přímé polymerizace	19
3. Cíl práce	22
4. Výsledky a diskuse	23
4.1. Vývoj nových metod přípravy polymerních elektrolytů	23
4.2. Výsledky základního elektrochemického a materiálového výzkumu	25
4.2.1. Impedanční a vodivostní měření kapalných a polymerních elektrolytů obsahujících různé soli	26
4.2.2. Vliv teploty na vodivost a dielektrické vlastnosti elektrolytů	30
4.2.3. Elektrochemická stabilita – voltametrická měření na skelném uhlíku	33
4.3. Studium transportních procesů a elektrochemických vlastností komplexů přechodných kovů v prostředí kapalných a polymerních elektrolytů	36
4.4. Použití iontových kapalin v polymerních gelových elektrolytech	40
4.5. Vývoj solid-state referenční elektrody	43
5. Závěr	46
6. Literatura	47
7. Seznam použitých symbolů, veličin a zkratk	53
<b>Část B – Publikace</b>	<b>56</b>

# Část A

## 1 ÚVOD

Základní i aplikovaný výzkum v oblasti chemických zdrojů elektrické energie se podílí na řešení současné vážné situace v oblasti zdrojů energie. Celosvětová rostoucí spotřeba energie, silné zastoupení neobnovitelných zdrojů (ropa, zemní plyn) a jejich omezené dostupné zdroje, globálně bezpečnostní rizika šíření jaderné technologie do politicky nestabilních oblastí a omezené možnosti obnovitelných zdrojů energie jsou nejvýznamnějšími problémy. Řada univerzitních, akademických i průmyslových týmů a pracovišť se podílí na vývoji nových materiálů a technologií v mnoha oblastech, které úzce souvisejí s elektrochemií a chemií obecně. Jde o solární články, palivové články, hybridní automobily, technologii jaderných zařízení apod. Významnou součástí tohoto výzkumu je také vývoj nových systémů pro akumulaci a transport elektrické energie. Chemické zdroje elektrické energie se uplatňují v mnoha různých oblastech: baterie pro kardiostimulátory, superkondenzátory pro defibrilátory, napájení vojenských systémů a zbraní, zdroje energie pro mobilní telefony a přenosné počítače, ale také pro raketoplány a družice.

### 1.1 SOUČASNÝ STAV V OBLASTI MODERNÍCH MATERIÁLŮ PRO ELEKTROCHEMICKÉ APLIKACE

Současný výzkum moderních chemických zdrojů elektrické energie – palivových článků, primárních i sekundárních lithiových a lithno-iontových baterií a superkondenzátorů je zaměřen na hledání nových materiálů, které nahrazují doposud používané dražší nebo environmentálně nebezpečné látky [1]. Tyto nové materiály často mají vlastnosti, které umožňují jejich aplikaci i v jiných oblastech, jako je konstrukce elektrochemických sensorů nebo elektrochromních zařízení [2, 3].

Oblast studia polymerních elektrolytů je velmi specializovanou částí elektrochemie se silně interdisciplinárním zaměřením a vyžaduje spoluúčast makromolekulární, anorganické i organické chemie. Hlavním úkolem je nahradit doposud používané kapalné elektrolyty pevnými, ať již anorganickými systémy či organickými polymery [4]. V této kapitole je uveden stručný přehled nejvýznamnějších kapalných, pevných a polymerních

gelových elektrolytů. Výhodou kapalných elektrolytů oproti pevným a polymerním je snadná příprava, lepší dostupnost ve vysoké čistotě a obvykle vyšší vodivost ve srovnání s elektrolyty pevnými, zvl. při nízkých teplotách. Hlavní nevýhodou u systémů s kapalnými elektrolyty je nebezpečí mechanického poškození obalu zařízení vedoucí k vylití či vypaření rozpouštědla. To vyžaduje dokonale hermeticky uzavřené nádoby, což dále omezuje jejich použití při vyšších teplotách (nad 50 °C).

Zaměříme-li se na srovnání elektrolytů pro lithiové a lithno-iontové baterie, tedy na oblast, kde jsou na elektrolyty kladeny zdaleka nejvyšší nároky, je nutné uvést následující:

- U sekundárních lithiových baterií lze proces nabíjení zjednodušeně popsat jako elektrolytické vylučování kovu (lithia) na anodě. Z kapalných elektrolytů se lithium vylučuje v podobě nesouvislých agregátů a nepravidelných dendritů. To vede jak ke snížení kapacity baterie, tak v konečné fázi ke vnitřnímu zkratování (spojení anody a katody). To bylo potvrzeno i na našem pracovišti u modelového vylučování kadmia z prostředí aprotických a polymerních elektrolytů, u kterých dochází k rovnoměrnému vylučování homogenní vrstvy kovu.
- Je obecně přijato, že žádné rozpouštědlo není termodynamicky stálé vůči lithiu ani ve styku s lithiovanými grafitovými anodami, tj. při potenciálech blízkých 0 V vs. Li/Li<sup>+</sup> (cit. [5]). Snížením obsahu rozpouštědla v elektrolytu, tj. jeho ukotvením do polymeru, snížíme reaktivitu elektrolytu a tím i jeho chemické změny během dlouhodobého používání baterie.
- Ve srovnání s pevnými (keramickými) elektrolyty jsou polymerní elektrolyty více odolné vůči objemovým změnám elektrod, ke kterým dochází v důsledku nabíjení a vybíjení (interkalace a deinterkalace lithných iontů).
- Velmi důležité hledisko bezpečnosti používání vyznívá též pro polymerní elektrolyty. Kromě již zmíněného požadavku na hermeticky uzavřené baterie s kapalnými elektrolyty a nebezpečí jejich vylití při poškození obalu jde také o požární hledisko. Většina organických rozpouštědel jsou hořlaviny s nízkým bodem vzplanutí. Během dlouhodobého používání baterie dochází k částečnému, byť minimálnímu rozkladu rozpouštědla, při kterém vznikají plyny jako CO<sub>2</sub>, propan, ethan apod., které zvyšují vnitřní tlak baterie. Zařízení, která neobsahují kapalinu, jsou lépe odolná vůči vibracím, mechanickým deformacím a nárazu. Možnost uzavření baterie ve vakuovaném, korozi 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.

## 1.2 KAPALNÉ ELEKTROLYTY

Ve většině současných elektrochemických systémů nalezneme kapalné elektrolyty, kdy je v aprotickém rozpouštědle rozpuštěna vhodná anorganická nebo organická sůl. U rozpouštědel je k dispozici široká nabídka více či méně polárních organických látek: acetonitril, tetrahydrofuran, dioxolan, 1,2-dimethoxyethan, 1,2-diethoxyethan,  $\gamma$ -butyrolakton, ethylenkarbonát EC, dimethylkarbonát DMC, diethylkarbonát DEC, N,N-dimethylformamid DMF, dimethylsulfoxid DMSO, sulfolan a případně jejich deriváty (např. fluorderiváty) [6].

Požadavek dobré iontové vodivosti kapalného elektrolytu v širokém rozmezí teplot je neřešitelný při použití pouze jednoho rozpouštědla. Proto se používají jejich binární směsi, kdy je rozpouštědlo s vysokou relativní permitivitou (podmínka pro dobrou rozpustnost solí) mícháno s nízkovroucí kapalinou o nižší viskozitě. To vede ke snížení celkové viskozity směsi a tím ke zlepšení vodivosti elektrolytu při nižších teplotách. Příkladem může být binární směs DMC-EC, DEC-PC nebo použití dalších dialkylkarbonátů [7, 8].

Dalším požadavkem na kapalné elektrolyty je jejich vysoká elektrochemická stabilita, což vylučuje použití protických systémů jako je voda či alkoholy. Především pro použití v lithiových a lithno-iontových bateriích je nutný vysoký stupeň čistoty a velmi nízký obsah vody (méně než 10-20 ppm) [9].

Obdobné požadavky jsou kladeny na použité anorganické a organické soli: vysoká elektrochemická stabilita, zvl. vůči oxidaci; výborná chemická a teplotní stabilita v roztoku; dostupnost ve velkém množství, nízké ceně, vysoké čistotě a s nízkým obsahem vody; dobrá rozpustnost a dobrá vodivost ve výše uvedených rozpouštědlech. Jako kationty vystupují alkalické kovy (především  $\text{Li}^+$  a  $\text{Na}^+$ , neboť draselné soli jsou obvykle nerozpustné) a deriváty amoniaku, tetraalkylammonné soli. Anionty musí mít velký iontový poloměr a tudíž silně delokalizovaný záporný náboj. To způsobuje jak dobrou elektrochemickou stabilitu, tak dobrou rozpustnost v aprotických systémech. Příkladem

mohou být anionty anorganické ( $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ) tak anionty obsahující i organickou část ( $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_2^-$ ), naopak nevhodné jsou malé anionty jako např. halogenidy. Některé výše uvedené požadavky si částečně odporují a volba vhodné soli a rozpouštědla závisí na požadavcích experimentu nebo aplikace.

Závažným požadavkem, vzhledem k nové legislativě a environmentálním nárokům, je nutnost používat rozpouštědla i soli, které nejsou jedovaté nebo nebezpečné pro životní prostředí. To platí pro některá organická rozpouštědla (acetonitril, dimethylsulfoxid) a především pro hexafluorosforečnan lithný (často používaný v Li-ion bateriích), který velmi snadno hydrolyzuje nebo pro velmi toxický a karcinogenní hexafluoroarseničnan lithný [10]. Použití  $\text{LiClO}_4$  (dobrá vodivost i elektrochemická a teplotní stabilita) je omezeno především nebezpečím exploze při vyšších teplotách. Přesto se používá v primárních lithiových bateriích pro kardiostimulátory (např. firmou Litronik – Biotronik, Německo). Je vhodný také v systémech, které reagují s  $\text{PF}_6^-$  aniontem jako jsou např. slitiny Sn-Co-C pro anody lithno-iontových baterií [11].

### 1.3 PEVNÉ A POLYMERNÍ GELOVÉ ELEKTROLYTY

Jako pevné elektrolyty se označují látky nebo systémy, které vykazují vysokou iontovou vodivost jako elektrolyty kapalně, ale zároveň jsou v pevném stavu. Jejich historie sahá až do roku 1834, kdy Michael Faraday popsal vysokou vodivost fluoridu olovnatého při vysokých teplotách a tento výzkum probíhá dosud [3, 12]. V první polovině 20. století se výzkum zaměřil na studium halogenidů stříbrných a jejich kationtovou vodivost [13]. Praktický význam pevných elektrolytů výrazně vzrostl v 60. letech, kdy byla použita keramika na bázi  $\text{Na}^+$ - $\beta$ -aluminy jako elektrolyt v bateriích sodík-síra [14]. V současné době jsou pevné elektrolyty nepostradatelné pro řadu aplikací (chemické sensory, vysokoteplotní palivové články a vysokoteplotní baterie apod.).

Mezi pevné anorganické elektrolyty patří pevné roztoky oxidů přechodných i nepřechodných kovů, např.  $(\text{ZrO}_2)_{0,9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,1}$  nebo  $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,75}(\text{WO}_3)_{0,25}$ . Vodivost těchto látek je  $10^{-3}$  až  $1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  při teplotách 600 - 1200 °C (cit. [15]). Také některé  $\text{ABO}_3$  látky s perovskitovou strukturou vykazují dobrou iontovou vodivost (vodivost vlastního  $\text{CaTiO}_3$



je cca  $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$  při  $1000^\circ\text{C}$  [16]). Zároveň byla u některých oxidů zjištěna také vysoká elektronická vodivost (např.  $\text{ABO}_3$  látky s lanthanoidy jako kationty v pozici A).

Pohyblivost fluoridových aniontů ve fluoridech je vyšší než iontů  $\text{O}^{2-}$  v obdobných oxidech, tudíž byly u fluoridů ( $\text{CaF}_2$ ,  $\beta\text{-PbF}_2$ ) zjištěny hodnoty vodivosti  $2 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$  a vyšší. Také vodivost pevných roztoků jako  $\alpha\text{-PbSnF}_4$  nebo  $\text{RbBiF}_4$  je vysoká i při laboratorních teplotách. Ke zvýšení vodivosti původně málo vodivého  $\text{LaF}_3$  se používá dopování kationty jako Eu nebo Zr, což umožnilo konstrukci a široké použití  $\text{LaF}_3$  iontově selektivní elektrody při přímé potenciometrii a stanovení fluoridových iontů [17]. Také u halogenidů stříbrných byla zjištěna dobrá pohyblivost stříbrných kationtů vzhledem k přítomnosti Frenkelových poruch, jak je tomu např. u  $\text{AgCl}$  nebo  $\text{AgBr}$ .

Mezi nejvýznamnější pevné elektrolyty patří skupina látek založených na systému  $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ , tzv.  $\beta$ -alumina, a to nejen pro svou praktickou použitelnost v pokročilých bateriích, ale především pro svou dvourozměrnou vodivost [3]. Na základě znalostí struktury a podstaty transportních procesů v  $\beta$ -alumině lze připravit analogické pevné elektrolyty. Dobrá vodivost je zajištěna pohyblivostí sodných iontů ve struktuře látek obecně definovaných jako  $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_{11}\text{O}_{17+x/2}$ , kde  $x$  je typicky 0,2. Často zde mohou vystupovat také jiné kationty pro stabilizaci struktury (např.  $\text{Na}_{1+x}\text{Mg}_x\text{Al}_{11-x}\text{O}_{17}$ ). Další skupinou sodných elektrolytů je NASICON (zkratka ang. „Na super ionic conductor“). Pod pojmem NASICON jsou látky odvozené od původního  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3\text{-Na}_4\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_3$  objeveného v roce 1976 (cit. [18]). Vodivost těchto látek je srovnatelná s vodivostí  $\beta$ -aluminy.

Z aplikačního hlediska jsou nejvýznamnější lithné pevné elektrolyty a to pro jejich použití v lithiových a lithno-iontových bateriích. Nejjednodušším příkladem je jodid lithný, který vykazuje nízkou, ale stále přijatelnou vodivost  $5 \cdot 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$  při  $20^\circ\text{C}$ . Ostatní halogenidy lithné jsou za těchto podmínek nevodivé. V roce 1972 byl  $\text{LiI}$  použit jako elektrolyt v jedné z prvních primárních lithiových  $\text{Li/I}_2$ -komplex baterií pro kardiiovaskulární aplikace, kdy velmi malá tloušťka elektrolytu kompenzovala jeho vyšší odpor. Výrazně vyšší vodivost byla zjištěna u dopovaných analog  $\text{LiI-CaI}_2$  a především u systému  $\text{LiI-Al}_2\text{O}_3$ . Přídavek 40 mol. % oxidu hlinitého zvyšuje vodivost  $\text{LiI}$  až o 2 řády při laboratorní teplotě [3, 19].

Další lithné elektrolyty jsou založeny na solích oxokyselin,  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  a  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  a jejich pevné roztoky  $\text{Li}_{3+x}\text{P}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_4$ . Nejvyšších hodnot vodivosti  $5 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$  bylo dosaženo

při  $x = 0,5$  (cit. [20]). Obdobné hodnoty byly zjištěny u obdobných systémů, kde byl fosfor nahrazen vanadem, arsenem a křemík germaniem nebo titanem [21].

Mezi perspektivní elektrolyty patří také lithná skla, tj. binární systémy  $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$  a  $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$  s vodivostí ca.  $10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$  [22, 23]. Dobrá vodivost oxidu a peroxidu lithného se uplatňuje také v lithno-iontových bateriích, kdy tyto látky mohou vznikat na záporné elektrodě během nabíjení a tvořit dobře vodivé rozhraní elektroda-elektrolyt a tím neblokovat funkci elektrody.

První informace o použití polymerů a příbuzných látek jako matrice pro pohyb iontů se objevují ve druhé polovině 20. století, kdy nejvýznamnějšími událostmi je objev Nafionu – protonově vodivé membrány v laboratořích DuPont v letech šedesátých a uvedení 1. generace polymerních elektrolytů na bázi poly(ethylenoxidu) nezávisle D.E. Fentonem a Wrightem [24] a M. B. Armandem v letech sedmdesátých [25].

Vynikající chemické i elektrochemické vlastnosti Nafionu jsou dány především vhodnou kombinací polymerní sítě a silného elektrolytu [26]. Nafion je kopolymer tetrafluoroethylenu a kyseliny perfluoro-3,6-dioxa-4-methyl-7-okten-sulfonové. Stejně jako Teflon je i Nafion chemicky i elektrochemicky vysoce rezistentní, ale přítomnost sulfoskupiny dává molekule neobvyklé vlastnosti. Sulfoskupina má vysokou afinitu k molekulám vody a vytváří hydráty vázající až 13 molekul vody. Díky tomu je Nafion schopen absorbovat až 22 hm. % vody. To jej předurčuje především k použití v palivových článcích a chemických senzorech [26, 27].

Binární elektrolyty  $\text{PEO-LiClO}_4$  jsou připravovány casting metodou (viz kap. 2.3) ve formě folií o tloušťce desítek až stovek mikrometrů. Za běžných teplot je vodivost těchto látek nízká  $\gamma (20 \text{ }^\circ\text{C}) \approx 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ , což je způsobeno silnou ion-iontovou asociací a zároveň silnou interakcí mezi lithnými kationty a kyslíkovými atomy polymeru [25, 28]. Tento problém měl řešit přídavek tzv. plastifikátorů známých z technologie plastů. Přídavkem poly(ethylenglykol dimethyletheru) se vodivost zvýší asi o dva řády, ale pouze v oblasti nízkých teplot (pod  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Za vyšších teplot k významnému nárůstu vodivosti u polymerních elektrolytů 2. generace nedošlo [29].

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 (též gelových polymerních elektrolytů, GPE) [30-32]. Tyto polymerní gelové elektrolyty lze popsat jako roztok elektrolytu v aprotickém rozpouštědle

ukotvený ve struktuře polymeru. Použití aprotických rozpouštědel, především karbonátů a jejich směsí, výrazně zvyšuje vodivost připravených látek při laboratorní teplotě na  $0,5 - 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ . Hlavní příčinou zvýšení vodivosti je přítomnost kapalné fáze (organického rozpouštědla), které výrazně zvyšuje pohyblivost iontů. Na rozdíl od PEO-LiClO<sub>4</sub> systému, kde se ionty pohybují podél organických řetězců PEO, u gelových elektrolytů jsou ionty lokalizovány především v ukotvené mikroskopické kapalné fázi. Zde dochází k procesům a interakcím obdobným v kapalných elektrolytech (ion-iontová asociace) a proto má na celkovou vodivost elektrolytu vliv nejen absolutní koncentrace soli, ale také poměr obsahu rozpouštědlo-sůl [33, 34].

Vzhledem k velkému výběru polymerů a rozpouštědel je možné připravit systémy vhodné pro ukotvení řady organických a anorganických látek. Byly připraveny a studovány elektrolyty s obsahem nanostrukturů oxidy TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nebo ZnO, jejichž přítomnost zlepšuje mechanické vlastnosti elektrolytu a zároveň zvyšují vodivost snížením obsahu iontových asociátů [35-37]. Šebková a Kopanica popsali použití PMMA a grafitu nebo stříbra pro tvorbu vodivých pevných past pro voltametrická stanovení organických látek [38]. Také protonově vodivé membrány byly připraveny s obsahem různých organických kyselin nebo kyseliny fosforečné [39, 40]. Akrylátové i jiné polymery byly použity také pro konstrukci chemických sensorů [41-43].

V současné době se používá celá řada aprotických polymerů na bázi poly(vinylchlorid-co-vinylacetátu) [44], poly(2-vinylpyridinu) [45], poly(akrylonitrilu) [46] a jejich kopolymerů [47-49]. U methakrylátů a u akrylátů obecně jsou hlavními výhodami nízká toxicita (PMMA se běžně používá v dentální praxi), dobrá dostupnost a cena monomerů a výborná elektrochemická stabilita polymerů. Zároveň je možné připravit methakryláty s modifikovaným postranním řetězcem, který určuje vlastnosti vzniklého polymeru a tím i polymerního elektrolytu, především teplotu varu monomeru a polárnost a mechanické parametry polymeru. Byla připravena řada polymerních gelových elektrolytů, kde methakryláty nebo příbuzné kopolymeru tvoří polymerní složku elektrolytu, např. poly(ethylen-co-methylakrylát) [48], MMA-styrenový kopolymer [50], kopolymer PMMA-PEO [51]. Přesto zůstává methyl methakrylát a nižší methakryláty velmi používanou součástí polymerních elektrolytů.

Vhodná rozpouštědla a soli pro elektrochemické aplikace byly již popsány v kap. 1.2 a tyto systémy jsou s úspěchem používány také v polymerních gelových elektrolytech. Vzhledem k různým vlastnostem použitých rozpouštědel i solí je nutné zvolit i vhodný

polymer, resp. monomer. Podmínkou kombinace těchto tří systémů je jejich vzájemná kompatibilita, především nesmí docházet k separaci fází a vylučování rozpouštědla a soli z polymeru (viz kap. 4.1). Jednotlivé složky spolu zároveň nesmí chemicky reagovat.

Kromě výhod polymerních elektrolytů je nutné zmínit také jejich nevýhody. Hlavním problémem je nízká vodivost ve srovnání s kapalnými elektrolyty, zvl. za nižších teplot. V oblasti nízkých teplot (pod 0 °C) je zároveň začíná uplatňovat dielektrické chování polymeru, což ve spojení se změnami struktury polymeru vede ke snížení pohyblivosti iontů ve struktuře elektrolytu [34].

## 1.4 IONTOVÉ KAPALINY – NOVÉ, PERSPEKTIVNÍ ELEKTROLYTY

Současný vývoj je stále zaměřen na zlepšování parametrů polymerních elektrolytů, především zvýšení iontové vodivosti, rozšíření dostupného potenciálového okna a zlepšení dlouhodobé chemické i elektrochemické stability polymeru i ukotveného rozpouštědla. Tyto úkoly jsou obzvláště aktuální v případě lithno-iontových baterií, kde jsou z principu používány lithné soli, které mají velkou tendenci k ion-iontové asociaci i při poměrně nízkých koncentracích (cca 1 mol.dm<sup>-3</sup>). Naproti tomu technologie Li-ion baterií vyžaduje značnou koncentraci Li<sup>+</sup> iontů v elektrolytu.

Jako velmi perspektivní se ukazuje použití tzv. iontových kapalin (RTILs - room temperature ionic liquids) [52, 53]. 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. [52]). Použití iontových kapalin je rozsáhlé a zahrnuje organickou syntézu a technologii, kde nahrazují organická těkavá rozpouštědla a proto jsou spojována s tzv. zelenou chemií (chemií přátelskou vůči životnímu prostředí). Jejich vysoká iontová vodivost, téměř nulová tenze par, nehořlavost a výborná tepelná a elektrochemická stabilita předurčuje iontové kapaliny mimo jiné jako vhodné elektrolyty moderních zdrojů elektrické energie.

Předchůdcem iontových kapalin byly nízkotající anorganické soli a jejich eutektické směsi. Protože i nejnižší tající eutektika těchto solí tají při teplotě vyšší než 100 °C (např. směs NaCl/AlCl<sub>3</sub> taje při 107 °C), byl v 70. a 80. letech iniciován výzkum sloučenin, které by měly iontový charakter i nízký bod tání [55]. Historicky první iontovou kapalinou podle výše uvedené definice byl dusitan ethylamonný (ethylamonium nitrát, teplota tání 12 °C),

jehož příprava byla publikována P. Waldenem v roce 1914 (cit. [54]). Tzv. iontové kapaliny první generace obsahovaly jako aniont tetrachloroaluminiový, který je velmi nestálý na vzduchu a především vůči vodě. Nové iontové kapaliny druhé generace obsahují nekoordinující anionty stálé vůči hydrolýze a oxidaci a jde o anionty používané též v případě lithných solí (viz. kap. 1.2) – chloristany, hexafluorofosforečnany, tetrafluoroboritanu apod.

Tyto látky lze také kombinovat s řadou elektrochemicky stabilních polymerů (poly(ethylenoxid), poly(akrylonitril), poly(vinylidenfluorid-co-hexafluoropropylen), poly(vinylalkohol), kopolymery methakrylátů a PEO nebo PPO apod.) [56, 57]. Obvykle jsou připravovány casting metodou v podobě binárních systémů polymer-iontová kapalina. Výrazně vyšších vodivostí při zachování dobré elektrochemické stability je dosahováno u ternárních systémů, kde jako plastifikátor nebo spouštědlo vystupují karbonáty nebo sulfolan [58, 59].

## 1.5 METODY VÝZKUMU NOVÝCH ELEKTROLYTŮ

Hlavními metodami výzkumu polymerních elektrolytů jsou metody elektrochemické [60, 61]. Vzhledem k potencionální či uskutečněné aplikaci těchto materiálů i v jiných oblastech byly k jejich charakterizaci použity i jiné metody. Klíčovými parametry nových elektrolytů jsou: elektrochemická stabilita, iontová a elektronová vodivost, teplotní stabilita, mechanické vlastnosti a dlouhodobá stabilita těchto parametrů.

Odpověď na elektrochemickou stabilitu lze získat z údajů naměřených cyklickou a lineární voltametrií, tj. metodou, kdy je sledována závislost protékajícího elektrického proudu na vkládaném napětí – potenciálu pracovní elektrody [62, 63]. Elektrochemická stabilita je určena rozsahem potenciálů, při kterém neprobíhá na elektrodě žádná elektrochemická reakce a systémem protéká pouze kapacitní (nefaradaický) proud. Zjednodušeně lze tuto oblast popsat jako oblast, při které nedochází k oxidaci či redukcí látek obsažených v elektrolytu. Kromě absolutní velikosti dostupného potenciálového okna (obvykle 3 – 5 V) je důležitá jeho poloha vztahovaná k některému z referenčních systémů (např.  $\text{Li/Li}^+$ ,  $\text{Cd/Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ag/AgCl}$  nebo  $\text{Hg/Hg}_2\text{Cl}_2$ ).

Významné údaje o vodivosti a dielektrických vlastnostech studovaných elektrolytů poskytuje elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS) [63-65]. Zde se sleduje odezva

systemu tvořeného 2 nebo 3 elektrodami a studovaným elektrolytem na střídavý proud o programově řízené frekvenci (v řádu mHz-MHz) a o amplitudě jednotek nebo desítek mV. V případě tříelektrodového uspořádání je možné také volit potenciál pracovní elektrody. Analýzou získaného impedančního spektra lze získat informace o elektrochemických procesech probíhajících na rozhraní elektroda-elektrolyt, o vlastnostech elektrické dvojvrstvy na tomto rozhraní a o vodivosti elektrolytu. Ve spojení s voltametričnými měřeními lze studovat tvorbu nevodivých povlaků na elektrodě a proces ochuzování elektrolytu o nosiče náboje, kdy oba procesy jsou spojeny se značným nárůstem ohmického odporu studovaného systému. V jednoduchém, dvouelektrodovém uspořádání, kdy je mezi dvě paralelní elektrody umístěn polymerní gel, lze měřit vodivost a dielektrické vlastnosti elektrolytu za různých podmínek (teplota, stáří vzorku).

Kromě elektrochemických metod jsou pro charakterizaci používány další metody, které buď pomáhají detailně popsat vlastnosti nových materiálů (struktura a homogenita – metody elektronové spektroskopie, optická propustnost) nebo určují praktickou použitelnost těchto látek (teplotní stabilita – termogravimetrická analýza, mechanické vlastnosti, viskozita).

## 2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Polymerní gelové elektrolyty (polymerní elektrolyty 3. generace) se připravují dvěma základními způsoby. Starší, odlévací metoda (casting method) byla použita při přípravě prvních elektrolytů na bázi poly(ethylenoxidu) a poly(methyl methakrylátu) [66]. U některých polymerů se spíše používá metoda přímé polymerizace nebo se obě metody kombinují.

U tzv. casting metody je anorganická sůl a polymer o vhodné molekulové hmotnosti rozpuštěn ve nízkovroucím aprotickém rozpouštědle. Tento proces je časově značně náročný (rozpuštění, důkladná homogenizace mícháním a odpařování těkavého rozpouštědla trvají řádově hodiny) a je možné jej provádět v inertní atmosféře. Vzniklý roztok je odlit na teflonovou desku a těkavé rozpouštědlo je odpařeno ve vakuu a tím vznikne polymerní elektrolyt polymer-lithná sůl. Tento postup byl použit při přípravě prvních polymerních elektrolytů PEO-LiClO<sub>4</sub> M. Armandem [67] a nachází své uplatnění i nyní a to především v případech, kdy není dostupný vhodný monomer (poly(vinylidenfluorid) PVdF nebo poly(vinylidenfluorid-co-hexafluoropropylen PVdF-HFP) [68] nebo jde o monomer vysoce toxický (ethylenoxid). Casting metoda byla použita i v prvních publikacích o elektrolytech na bázi PMMA [66, 69, 70]. Metodu lze také upravit pro přípravu některých ternálních elektrolytů, které obsahují málo těkavá rozpouštědla jako propylen nebo ethylenkarbonát.

Výhodou casting metody je možnost uchovat výchozí složky i vzniklý polymerní elektrolyt pod ochrannou atmosférou po celou dobu přípravy a možnost připravit vzorky o velmi nízké tloušťce. Nevýhodou je časová náročnost přípravy a navzdory důkladné homogenizaci nebezpečí nerovnoměrného rozložení soli v polymeru. Takto také není možné připravit polymerní elektrolyty s obsahem těkavých rozpouštědel (dimethylkarbonát nebo diethylether ethylenglykolu).

Metoda přímé polymerizace vychází z monomeru, který je smíchán s roztokem anorganické soli, iniciátoru polymerizace a síťovacího činidla v aprotickém rozpouštědle. Po promíchání je odstraněn kyslík proudem dusíku nasyceného monomerem a tepelně nebo ultrafialovým zářením je iniciována polymerizace. Výsledkem reakce je opět ternární polymerní elektrolyt. Výhodou této metody je lépe definovaná směs výchozích látek, odpadá mnohahodinové rozpouštění polymeru a v případě polymerizace iniciované UV

zářením je možné ukotvit do struktury polymeru těkavá rozpouštědla. Zároveň je možné vhodnou volbou složení výchozí směsi (koncentrací síťovacího činidla) plynule měnit mechanické i chemické vlastnosti polymeru v daném elektrolytu, tj. lze přesně určit míru zasíťování polymeru. V případě polymerizace iniciované teplem je nutno počítat s částečným únikem monomeru v průběhu polymerizace, zvláště jde-li o těkavé monomery jako MMA nebo EMA. Volbou vhodného iniciátoru lze ale snížit únik monomeru odpařováním pod 4 – 5 hm. % a tuto ztrátu lze významně omezit použitím nadbytku monomeru ve výchozí směsi. V případě, že polymerizace nastává při teplotě alespoň o 40 °C nižší než je teplota varu monomeru, je únik zanedbatelný (pod 1 hm. %). Při polymerizaci iniciované UV zářením je možné téměř všechny operace provádět v ochranné atmosféře a kontaminace vzorku vzdušným kyslíkem nebo stopami vody je minimalizována. Pro některé aplikace (především v technologii elektrochromních zařízení) může být nevýhodou objemová kontrakce během polymerizace, která je větší než v případě metody využívající methakrylátovou pryskyřici Superakryl.

Příprava prvních polymerních elektrolytů na bázi PMMA v naší laboratoři kombinovala oba výše zmíněné postupy [71-73]. Poly(methyl methakrylát) se v současné době používá v dentální praxi jako materiál pro tvorbu základu celkových a částečných snímatelných náhrad a dalších ortodontických aparátů a to pro svou nízkou toxicitu, snadnou přípravu a dobré mechanické vlastnosti polymeru [74]. Výhodou této metody je snížená míra objemové kontrakce při polymerizaci, neboť použitý PMMA Superakryl je míchán s monomerem a roztokem soli v aprotickém rozpouštědle v hmotnostním poměru ca. 1 : 1,4 : 1 a následně je tepelně iniciována radikálová polymerizace. Tento postup zaručuje vyšší obsah polymeru ve výchozí směsi a je detailně popsán v kap. 2.3.1. Během dalšího výzkumu se podařilo eliminovat použití Superakrylu a další polymerní elektrolyty byly připraveny čistě přímou polymerizací iniciovanou teplem nebo UV zářením. Tyto postupy jsou popsány v kapitole 2.3.2.



## 2.1 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE A METODY JEJICH ÚPRAVY

Základní podmínkou při výběru chemikálií je jejich vysoká čistota, nízká toxicita, nízký obsah vody a kyslíku a použité látky musí být dostupné v dostatečném množství vzhledem k plánované aplikaci.

Mezi použité monomery s alifatickým uhlíkatým řetzcem patří methyl, ethyl, butyl a hexyl methakrylát. Pro svou vyšší polárnost byl použit také 2-ethoxyethyl methakrylát (vše Sigma-Aldrich). Monomery byly čištěny destilací za sníženého tlaku a uloženy při 4 °C (destilací jsou odstraněny stabilizátory, které by kontaminovaly polymerní elektrolyty). Mezi monomery lze také zařadit síťovací činidla (monomer s dvěma aktivními místy polymerizace): ethylenglykol dimethakrylát (1-2, EDMA), diethylenglykol dimethakrylát (2-2), triethylenglykol dimethakrylát (3-2), tetraethylenglycol dimethakrylát (4-2) a hexamethylen dimethakrylát (Sigma-Aldrich nebo Röhm GmbH). Síťovací činidla byla použita bez úprav a uložena při 4 °C. PMMA pryskyřice Superakryl (Spofa Dental, Česká republika) s obsahem 1 hm. % iniciátoru dibenzoylperoxidu byl uložen při laboratorní teplotě.

Jako iniciátory polymerizace byly použity 2,2'-azobis(isobutyronitril) (AIBN, Sigma-Aldrich) a ethylether benzoinu (BEE; Fluka). Tyto iniciátory byly překrystalovány z acetonu a uloženy při 4 °C.

Použitá aprotická rozpouštědla zahrnují propylenkarbonát a ethylenkarbonát (oba Sigma-Aldrich). Obě rozpouštědla byla sušena molekulovým sítem a uložena při laboratorní teplotě.

Jako lithné sole byl použit chloristan lithný (Merck), který byl sušen ve vakuu při 110 °C po 48 hodin a hexafluorosforečnan lithný (Sigma-Aldrich), který byl použit bez dalších úprav.

Pro studium redoxních procesů a jejich kinetiky v prostředí polymerních elektrolytů byly použity komplexy železa, ferrocen a tetrafluoroboritan ferricinia (obě Sigma-Aldrich) a komplexy kobaltu, chloristan tris(2,2'-bipyridyl)kobaltnatý a chloristan tris(2,2'-bipyridyl)kobaltitý. Komplexy kobaltu byly připraveny dle literatury [75, 76].

Pro přípravu nových polymerních elektrolytů byla připravena řada iontových kapalin na bázi 1-methylimidazolu s různými alkylovými řetězci: tetrafluoroboritany a hexafluorosforečnany 1-ethyl-3-methylimidazolia, 1-propyl-3-methylimidazolia a

1-butyl-3-methylimidazolia. Postupy byly převzaty z literatury [59, 77, 78], ale vzhledem k požadavku vysoké čistoty byly modifikovány [79].

## 2.2 POUŽITÉ PŘÍSTROJE

Základními přístroji pro elektrochemická měření jsou potenciogalvanostaty Autolab PGSTAT 10 a PGSTAT 30 (Eco Chemie, Holandsko). Oba přístroje jsou vybaveny také jednotkou FRA-2 pro impedanční měření.

Mezi další vybavení patří pevné elektrody ze zlata, platiny a skelného uhlíku (průměr 2,0 nebo 5,0 mm, Metrohm a Bioanalytical), nádoby pro elektrochemická měření pod ochrannou atmosférou (Eco Chemie, ScanLab Radiometer), vodivostní cela pro měření kapalných elektrolytů (Jenway). Tloušťka gelů byla měřena mikrometrickým šroubem nebo Mahrovým bodovým tloušťkoměrem.

UV-vis spektra byla změřena na dvoupaprskovém spektrometru Perkin-Elmer Lambda 35. Na přístroji Netzsch STA 409 (Německo) byla provedena simultánní TGA-DTA analýza.

## 2.3 PŘÍPRAVA POLYMERNÍCH GELOVÝCH ELEKTROLYTŮ

Principem přípravy je kombinace tří složek: polymeru vhodných chemických vlastností a míry síťování, aprotického rozpouštědla nebo jejich směsí a anorganické soli. Jde tedy o ternární elektrolyt, kdy chemické a elektrochemické vlastnosti jsou dány vlastnostmi jednotlivých složek a mechanické jejich poměrem. Zvyšující obsah polymeru a rostoucí míra síťování snižuje elasticitu elektrolytu až do podoby tzv. organického skla. Naopak rostoucí obsah rozpouštědla elasticitu zvyšuje.

Radikálová polymerizace je iniciována tvorbou volných radikálů rozpadem iniciátoru. V závislosti na metodě byly použity tyto iniciátory polymerizace: dibenzoylperoxid (aktivní nad 80 °C), 2,2'-azobis(isobutyronitril) (aktivní nad 60 °C) a ethylether benzoinu (aktivní pod UV světlem).

Připravené gelové elektrolyty jsou pevné a elastické materiály připravované ve formě tenkých folií (tloušťka 0,5 – 1,5 mm). Obvykle jde o opticky dobře průhledný vzorek, na

omak je lepkavý, ale nezanechává žádné stopy na skle nebo jiných materiálech. Připravené elektrolyty jsou dlouhodobě mechanicky stálé a elastické po řadu týdnů a měsíců, lze snadno vyřezávat potřebné folie.

Příprava elektrolytů byla prováděna v digestoři vzhledem k zápachu použitých monomerů. S polymerními elektrolyty lze pracovat i mimo digestoř, neboť neobsahují volný monomer.

### **2.3.1 Metoda využívající PMMA pryskyřici Superakryl Spofa ®**

Pod komerčním názvem Superakryl Spofa ® je distribuován práškový poly(methyl methakrylát) obsahující 1 hm. % dibenzoylperoxidu jako tepelného iniciátoru polymerizace. Tato pryskyřice byla použita pro přípravu prvních PMMA-PC gelových elektrolytů v naší laboratoři.

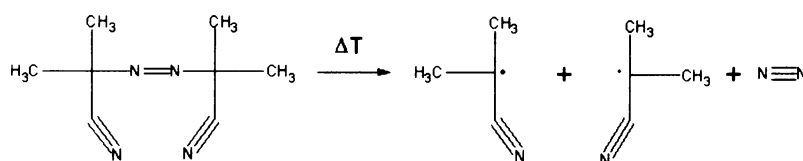
Jako nejvýhodnější byl na základě řady experimentů určen tento poměr složek: 1,50 ml monomeru MMA + 0,70 g PMMA pryskyřice Superakryl + 1,00 ml roztoku anorganické soli v propylenkarbonátu. Směs byla po promíchání nalita na Petriho misku a uložena po dobu 5 dní v exsikátoru při laboratorní teplotě. Polymerizace probíhala v atmosféře nasycené parami MMA, aby se snížilo odpařování monomeru ze směsi pro přípravu gelu. Za tuto dobu se utvořil elastický, homogenní gel o tloušťce 0,5 - 1,0 mm. Pro dokončení polymerizace byl gel zahřát na 90 °C po dobu 60 minut, čímž bylo zajištěno, že složení gelu se nebude dále měnit. Samotný gel volný monomer neobsahuje, tudíž s ním lze pracovat mimo digestoř. Vzhledem k nízké tenzi par a ukotvení v polymerní síti gel neuvolňuje ani propylenkarbonát.

Při výše uvedeném poměru výchozích složek se gel rozpouští v propylenkarbonátu v průběhu cca 2 hodin. Zvýšeným obsahem PMMA Superakryl (až o 250 hm. %) je vytvořen gel, který se v propylenkarbonátu ani v dalších karbonátech používaných pro testování PMMA-Cd-Cd<sup>2+</sup> elektrody znatelně nerozpouští, dochází ale k botnání gelu. Gely jsou nezávisle na poměru složek beze zbytku rozpustné v chloroformu, acetonu a tetrachlormethanu. V methanolu a ethanolu se gely nerozpouštějí.

### 2.3.2 Metody přímé polymerizace

Na základě elektrochemického výzkumu polymerních elektrolytů připravených za použití methakrylátové pryskyřice Superakryl byla ve spolupráci s týmem Ústavu makromolekulární chemie AV ČR vyvinuta metoda přímé polymerizace, která probíhá v ochranné atmosféře dusíku a tím je minimalizována kontaminace vzorku kyslíkem a vzdušnou vlhkostí. Jedinou nevýhodou této metody je vyšší objemová kontrakce během polymerizace.

Polymerizaci lze iniciovat buď teplem nebo UV zářením. V prvním případě se jako iniciátor používá 2,2'-azobis(isobutyronitril), který se rozpadá na příslušné radikály podle reakce na obr. 1 již při teplotě 65 °C a vyšší. Tento iniciátor je zároveň dostupný v bezvodém stavu na rozdíl od dibenzoylperoxidu, který je z bezpečnostních důvodů dodáván s 20 hm. % vody nebo přímo jako 1 hm. % příměs Superakrylu.



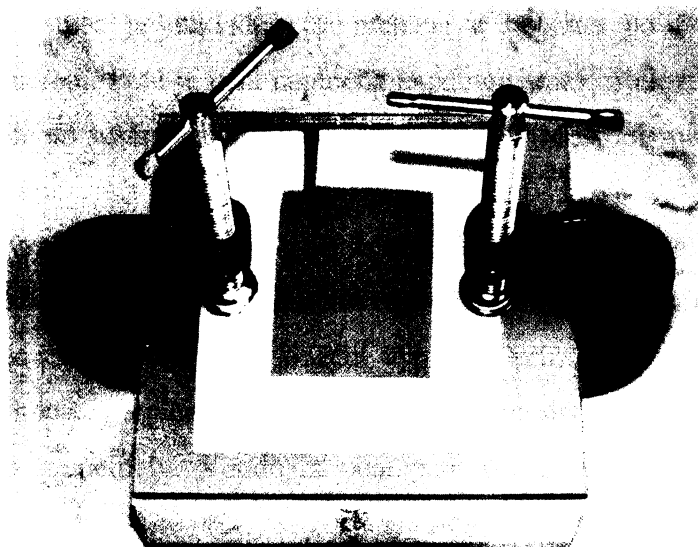
Obr. 1 Rozklad 2,2'-azobis(isobutyronitrilu) – tepelného iniciátoru polymerizace a vznik příslušných radikálů.

Pro polymerizaci iniciovanou UV zářením byl použit ethylether benzoinu. Jako zdroj UV záření byla použita rtuťová lampa TESLA RVK 125 W (Tesla, Česká republika) později také lampy 15 W ReptiGlo 8.0 se zdrojem napětí Glomat 2.0 (obě Hagen, Česká Republika). Tato lampa je širokospektrální a poskytuje dostatečnou energii v oblastech UV A i UV B (běžně se používá v teraristice). Aparatura byla postavena na zakázku v dílnách UMCH AV ČR dle návrhu ing. J. Michálka.

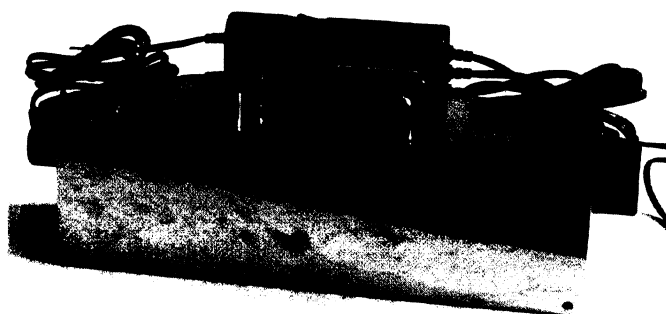
Výhodou polymerizace UV světlem je možnost použití nízkovroucích rozpouštědel, neboť během přípravy nedochází k zahřívání vzorku. Pokud je jako rozpouštědlo použit PC nebo EC, lze použít oba způsoby iniciace polymerizace.

Na obr. 2 je fotografie cely, ve které probíhá polymerizace. Skládá se z podložní desky 10 x 10 cm z poly(propylenu) a skleněné desky (10 x 10 x 0,4 cm). Desky jsou odděleny rámečkem z bílého silikonového těsnění (tloušťka 1 mm), který určuje tloušťku

vzniklého gelu. Desky jsou pevně sevřeny svorkami a objem cely je před plněním výchozí směsí důkladně propláchnut dusíkem. Vlastní přístroj s UV lampami a zdrojem vysokého napětí je na obr. 3 a 4.



Obr. 2 Fotografie cely pro přípravu polymerního elektrolytu (popis viz text).



Obr. 3 Přístroj pro polymerizaci a zdroj napětí Glomat 2.0, dvojice UV lamp je umístěna uvnitř.



Obr. 4 Pohled na dvojici UV lamp umístěných v přístroji na polymerizaci.

Příprava polymerního elektrolytu spočívá ve smíchání těchto složek: monomer, síťovací činidlo, iniciátor polymerizace, rozpouštědlo nebo jejich směs a anorganická sůl, případně další anorganické nebo organické látky (komplexy přechodných kovů nebo iontové kapaliny). Směs je důkladně promíchána a bublána po 5-6 minut dusíkem nasyceným monomerem. Poté je cela naplněna kapalnou směsí a uložena pod UV lampu (viz obr. 3 a 4) nebo do sušárny předem vyhřáté na 80 °C. Doba polymerizace by měla být mezi 2,5 a 3 hodinami.

Složení vzniklého gelu je vyjádřeno v molárních procentech polymer/rozpouštědlo/sůl. Vzhledem k nulovému úniku monomeru nebo rozpouštědla během polymerizace UV světlem lze složení vypočítat přímo z navážek výchozí směsi. Pokud je zvolena iniciace teplem, tak jediná změna hmotnosti před a po polymerizaci je způsobena únikem monomeru. Vhodným postupem lze tento únik minimalizovat (viz str. 14-15).

### 3 CÍL PRÁCE

Cílem práce bylo připravit nové polymerní gelové elektrolyty na bázi methakrylátů a aprotických rozpouštědel, charakterizovat jejich elektrochemické vlastnosti, především jejich iontovou vodivost a elektrochemickou stabilitu a dlouhodobou stálost [34, 71-73]. Ve spojení s charakterizací bylo úkolem optimalizovat složení těchto materiálů, aby bylo dosaženo takových vlastností, které umožňují použití nových elektrolytů v moderních elektrochemických aplikacích – lithno-iontových bateriích, superkondenzátorech, elektrochromních zařízeních a chemických senzorech. V shodě s moderními trendy se ukázalo jako velmi perspektivní použití iontových kapalin na bázi 1-methylimidazolu [79].

Součástí práce byl také základní výzkum zabývající se kinetikou elektrochemických procesů, především redoxních reakcí komplexů přechodných kovů v prostředí jak kapalných, tak polymerních elektrolytů [80]. Tento výzkum transportních procesů vhodně doplňuje základní elektrochemickou charakterizaci a jeho výsledky jsou důležité i pro aplikaci, např. pro studium transportních procesů v membránách palivových článků.

Vzhledem ke specifickým vlastnostem studovaných elektrolytů bylo nutné vyvinout některá nová zařízení pro jejich výzkum. Pro elektrochemická měření pevných elektrolytů byla vyvinuta solid-state referentní elektroda na bázi PMMA-PC elektrolytu. Jde o elektrodu 1. druhu systému  $\text{Cd}/\text{Cd}^{2+}$ , která je vhodná také pro aplikaci v elektrochemických senzorech plynů [81, 82] a pro měření v kapalných aprotických rozpouštědlech [83]. Kromě vlastního vývoje vlastní elektrody byla provedena charakterizace jejích elektrochemických vlastností a chování v prostředí kapalných i pevných elektrolytů a ověřena její funkčnost, dlouhodobá stálost a reprodukovatelnost výsledků [84].

## 4 VÝSLEDKY A DISKUSE

Výběr studovaných materiálů a metody jejich výzkumu byly dány předpokládanou aplikací připravených elektrolytů v moderních elektrochemických systémech. Vzhledem k dobré dostupnosti methakrylátových monomerů a jejich nízké toxicitě byly studovány elektrolyty na bázi poly(methyl methakrylátu), poly(ethyl methakrylátu) a polymeru s vyšší polárností, poly(2-ethoxyethyl methakrylátu). Propylen a ethylenkarbonát byly použity na základě jejich vynikajících elektrochemických vlastností a širokého použití v elektrochemii. Chloristan lithný je dobře dostupný ve vysoké čistotě a hlavní výhodou je vysoká iontová vodivost jeho roztoků a vyšší rozpustnost v PC a EC ve srovnání s ostatními lithnými solemi. Použití iontových kapalin je zcela novou oblastí v elektrochemii nevodných systémů a jejich výběr byl založen především na jejich předpokládaných vlastnostech elektrochemických (iontová vodivost a elektrochemická stabilita) a chemických (viskozita, polárnost, nízká reaktivita vůči kyslíku a vodě).

V této kapitole jsou popsány postupy přípravy polymerních gelových elektrolytů a výsledky jejich elektrochemického a materiálového výzkumu a jsou naznačeny oblasti, kde by použití těchto materiálů přineslo značný pokrok.

### 4.1 VÝVOJ NOVÝCH METOD PŘÍPRAVY POLYMERNÍCH ELEKTROLYTŮ

Postup práce při vývoji nových elektrolytů lze popsat těmito základními kroky a požadavky:

- použité látky (monomer, rozpouštědlo, iontová kapalina, sůl) musí být aprotické a vzájemně kompatibilní (nesmí spolu chemicky reagovat a musí být spolu mísitelné a to i po polymerizaci);
- je nutné zvolit takové složení výchozí směsi, aby připravený elektrolyt vykazoval dostatečnou pevnost a elasticitu, byl homogenní a nedocházelo k vylučování rozpouštědla nebo dalších složek na povrchu gelu;
- zároveň musí být vzorek na povrchu dostatečně přilnavý, aby byl zaručen dobrý kontakt mezi elektrolytem a elektrodou;
- připravený elektrolyt musí být dostatečně vodivý (min.  $0,1 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  při  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) a opticky transparentní;



- uvedené vlastnosti musí být stálé a i během dlouhodobého uložení vzorku na vzduchu (týdny až měsíce) a nemělo by docházet ke změnám složení, především ke znatelnému úniku ukotveného rozpouštědla vypařováním. Tato podmínka platí pouze pro použití vysokovroucích karbonátů (PC, EC) a iontových kapalin.

Jestliže je nalezena vhodná kombinace monomer-rozpouštědlo-sůl a je zvolena metoda polymerizace, je možné přistoupit k vlastní přípravě gelového elektrolytu. Po elektrochemické charakterizaci je možné zpětně měnit složení výchozí směsi a tím optimalizovat složení následujících vzorků.

Chemické vlastnosti elektrolytu jsou dány vlastnostmi všech zastoupených látek, ale vzhledem k nízké reaktivitě polymeru je určujícím faktorem rozpouštědlo a sůl. Kromě anorganické soli může elektrolyt obsahovat i další anorganické i organické látky, které spoluurčují jeho chemické vlastnosti. Jako příklad lze uvést systém použitý při konstrukci potenciometrického sensoru pro fluorovodík, kdy PMMA-PC-NaClO<sub>4</sub> elektrolyt obsahoval dibutylamin, který udával materiálu vlastnosti silné báze [81, 82]. Součástí této práce (viz kap. 4.3) je výzkum elektrolytů, které obsahují komplexy přechodných kovů.

Obsah polymeru a míra jeho síťování určuje především mechanické vlastnosti. Vyšší obsah polymeru na úkor rozpouštědla a vyšší míra jeho síťování zvyšuje pevnost a snižuje elasticitu a to až do podoby tzv. organického skla. Studované elektrolyty obsahují obvykle 40 – 60 mol. % polymeru a 0 – 1 mol. % síťovacího činidla. Mechanické i elektrochemické vlastnosti jsou také ovlivňovány druhem polymeru. U methakrylátů s rostoucí délkou postranního uhlíkatého řetězce v řadě methyl-ethyl-butyl-hexyl klesá pevnost v tahu i Youngův modul. Zároveň klesá i jejich iontová vodivost a proto byly pro studium zvoleny monomery s kratší délkou řetězce (methyl, ethyl, 2-ethoxyethyl methakrylát). Vliv obsahu soli a rozpouštědla na elektrochemické vlastnosti je diskutován v kapitole 4.2.

První polymerní elektrolyty na bázi PMMA byly připraveny v naší laboratoři radikálovou, tepelně iniciovanou polymerizací za použití methakrylátové pryskyřice Superakryl Spofa (viz kap. 2.3.1). Použití komerčního výrobku přináší jistá omezení ve volbě monomeru (výhradně PMMA) a zároveň není zaručena dlouhodobá reprodukovatelnost složení této pryskyřice (molekulová hmotnost polymeru, obsah příměsí důležitých pro dentální praxi, obsah vody a iniciátoru apod.). U těchto elektrolytů je možné vyjádřit složení pouze hmotnostními procenty pro nedostupnost informace o molekulové

hmotnosti polymeru v Superakrylu. Přesto byly tyto materiály úspěšně použity v aplikacích, kde se výše uvedené nevýhody neprojeví: studium transportních procesů v polymerních elektrolytech [80], konstrukce  $\text{WO}_3\text{-PMMA/PC/LiClO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$  elektrochromních prvků [85] a  $\text{PMMA-Cd-Cd}^{2+}$  elektrody [83, 84].

Na základě těchto poznatků byla ve spolupráci s týmem ing. Jiřího Michálka z Ústavu makromolekulární chemie AV ČR vyvinuta nová metoda přípravy elektrolytů, kdy není použita methakrylátová pryskyřice a vychází se pouze z chemicky přesně definovaných látek (viz kap. 2.3.2). Nejvýznamnějším pokrokem je změna ve způsobu iniciace polymerizace, kdy iniciace UV zářením umožňuje připravovat vzorky za laboratorní nebo jen mírně zvýšené teploty, což je způsobeno zahříváním cely lampou na cca 30 °C. Těto metody bude nadále použito především při přípravě elektrolytů s těkavými rozpouštědly. Nová metoda také umožnila použít jiné monomery a iniciátory polymerizace.

Kromě výhody práce při nízké teplotě přináší metoda UV iniciace možnost práce v téměř dokonale inertní atmosféře dusíku nebo argonu a tudíž je minimalizována kontaminace vzorku vzdušnou vlhkostí nebo kyslíkem, což bylo potvrzeno i elektrochemickými měřeními.

## **4.2 VÝSLEDKY ZÁKLADNÍHO ELEKTROCHEMICKÉHO A MATERIÁLOVÉHO VÝZKUMU**

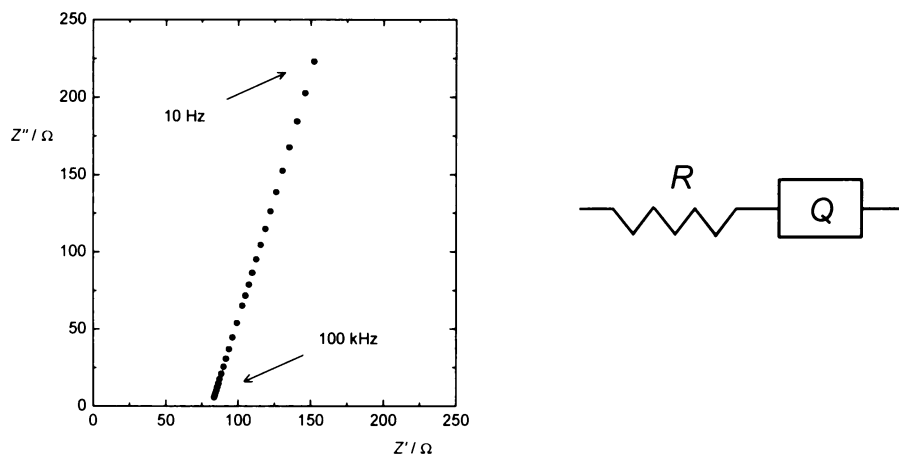
Základní elektrochemický výzkum zahrnuje impedanční měření za různých podmínek a voltametrická měření. Studovány byly jak binární kapalné elektrolyty, tak pevné polymerní elektrolyty za laboratorní teploty. U polymerních elektrolytů byl také studován vliv teploty na vodivost a dielektrické vlastnosti.

Voltametrická měření byla prováděna především u polymerních elektrolytů a výsledky byly porovnány s výsledky publikovanými u jiných pevných i kapalných systémů. Kromě elektrochemických metod byla u polymerních elektrolytů použita spektrometrie ve viditelné a UV oblasti pro zjištění optické propustnosti a to vzhledem k aplikaci v elektrochromních prvcích. U nejnovějších elektrolytů s iontovými kapalinami byla také provedena termogravimetrická analýza.

#### 4.2.1 Impedanční a vodivostní měření kapalných a polymerních elektrolytů obsahujících různé soli

Impedanční spektroskopie (*ac* impedanční měření, elektrochemická impedanční spektroskopie EIS) je nejvhodnější metoda pro studium a popis připravených elektrolytů. Pro vodivostní měření bylo použito dvuelektrodové uspořádání, kdy je vzorek gelového elektrolytu (2 x 2 cm) vložen mezi dvě paralelní elektrody z nerezové oceli. Po připojení k potenciostatu s impedančním modulem je změřeno spektrum v rozsahu frekvencí 100 kHz – 10 Hz. Rozmezí použitých frekvencí lze rozšířit do vyšších i nižších frekvencí tak, aby bylo získáno dostatek informací o studovaném systému. To se týká především měření vodivosti při nízkých teplotách.

Získané impedanční spektrum je obvykle analyzováno za použití programu FRA-2, který je dodáván k impedančnímu modulu. Princip analýzy spektra je založen na výzkumech B. A. Boukamp a v této práci je používána také jeho symbolika [86, 87]. Výsledkem analýzy je schéma náhradního obvodu, který s jistou mírou přesnosti popisuje studovaný systém. U většiny iontově vodivých elektrolytů bylo získáno impedanční spektrum jako na obr. 5, kdy je ke znázornění použit Nyquistův graf (imaginární  $Z''$  vs. reálná  $Z'$  složka impedance  $Z$ ).



Obr. 5 Impedanční spektrum PMMA-PC-LiClO<sub>4</sub> (47:51:2 hm. %) polymerního elektrolytu (rozsah frekvencí 100 kHz-10 Hz; teplota 20 °C) a vpravo náhradní obvod studovaného systému.

Spektrum lze popsat náhradním elektrickým odporem pomocí Boukampovy symboliky jako sériové zapojení odporu  $R$  a pseudokapacity  $Q$  (též nazývané jako prvek

s konstantním posunem CPE – constant phase element). Z hodnoty odporu vloženého elektrolytu  $R$  (vodivosti  $\gamma$ ) lze vypočítat měrný odpor  $\rho$ , resp. měrnou vodivost vzorku  $\sigma$ . K těmto výpočtům se používají vzorce 1 a 2.

$$\rho = R \times \frac{S}{l} \quad (1)$$

$$\sigma = \gamma \times \frac{l}{S} \quad (2)$$

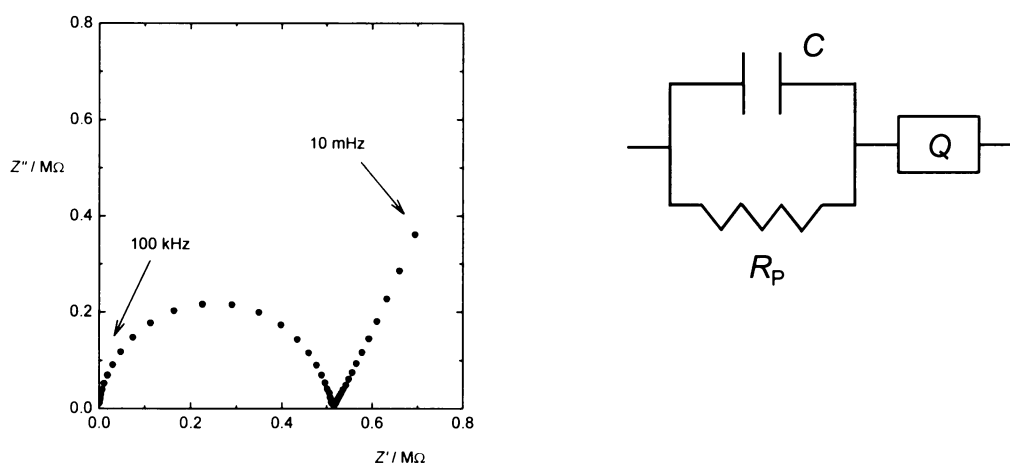
Pseudokapacita  $Q$  popisuje pomocí hodnoty kapacity  $Y_0$  rozhraní elektrolyt-elektroda a fázového úhlu  $\Theta$ . Fázový úhel udává vzájemný posun napětí a proudu a v ideálním, čistě kapacitním chování je hodnota  $\Theta = 90^\circ$ . V případě polymerních elektrolytů je tento úhel vždy menší (obvykle  $90 - 60^\circ$ ) a s klesající teplotou klesá [34, 79].

Studium PMMA-PC elektrolytů s různými chloristany (Li, Na, Mg, Ca) ukázalo, že vodivost elektrolytu značně závisí na kationtu soli. Elektrolyty lithné obecně vykazují nižší vodivost než ostatní vzhledem k silné solvataci a asociaci lithných iontů [72, 73]. Tento jev je způsoben malým iontovým poloměrem  $\text{Li}^+$  iontu (59 pm vs. 102 pm pro  $\text{Na}^+$ ) a tudíž vysokou nábojovou hustotou. Koncentrace nosičů náboje (volných iontů solvatovaných pouze molekulami rozpouštědla) je poměrně nízká navzdory vysoké celkové koncentraci soli v roztoku. Asociační efekt je podpořen přítomností propylenkarbonátu, rozpouštědla o vysoké relativní permitivitě (64,4 vs. 2,82 pro DEC, resp. 3,12 pro DMC) (cit [6, 32]). Měření ukázalo, že vodivost polymerního elektrolytu obsahujícího sůl s menším kationtem ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) je nižší než u elektrolytu s kationtem větším ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ). Tento efekt je patrný zvláště u dvojice lithium-sodík [73].

Bylo také provedeno vodivostní měření u systémů, které neobsahují sůl. Methakryláty, jejich polymery, propylenkarbonát a obecně organické estery kyseliny uhličitě jsou látky velmi málo iontově i elektronově vodivé. Vodivost příslušných polymerních materiálů (z výše uvedeného důvodu zde nelze hovořit o elektrolytech) je též velice nízká. U vzorků připravovaných z polymerní pryskyřice Superakryl byla zjištěna vodivost cca  $10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$  (cit. [73]). U novějších gelů připravených přímou polymerizací jsou hodnoty nižší,  $2,5 \cdot 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$ . Tento rozdíl lze vysvětlit přítomností nečistot

v polymerní pryskyřici Superakryl (kyselina methakrylová) a kyseliny benzoové (produkt rozpadu dibenzoylperoxidu). Iniciátory použité při nových metodách přípravy poskytují aprotické, neutrální molekuly.

Impedanční spektra získaná u nevodivých vzorků se výrazně odlišují od spekter naměřených u dobře vodivých vzorků. Spektrum vzorku PMMA-PC připraveného tepelně iniciovanou polymerizací je na obr. 6. Náhradní obvod vhodný pro popis systému je se liší od obvodu použitého pro dobře vodivé elektrolyty a lze jej zapsat jako  $(R_p C)Q$ . Hlavní změnou je přítomnost půlkruhu (oblouku) v oblasti vyšších frekvencí a nižší hodnoty fázového úhlu pseudokapacity  $Q$ .



Obr. 6 Impedanční spektrum materiálu PMMA-PC (50:50 mol., síťovací činidlo 0,3 mol. % EDMA; změřeno dvouelektrodovým uspořádáním při 20°C, rozsah frekvencí 100 kHz – 10 mHz) a vpravo náhradní obvod studovaného systému.

Paralelní odpor  $R_p$  reprezentuje odpor vzorku (cca 0,52 MΩ) vloženého mezi elektrody, pseudokapacita  $Q$  popisuje vlastnosti rozhraní vzorek-elektroda. Analýza impedančního spektra ukázala přítomnost nového prvku  $C$ , který je odpovědný za vznik oblouku ve spektru. Jde velmi o prvek blízký se kapacitě (fázový úhel 88 – 90°) a lze jej lze přiřadit dielektrickému chování vzorku. Obdobná spektra získal Baskaran u elektrolytů na bázi poly(vinylacetátu) [88] a Marzantowicz u binárních systémů PEO-LiTFSI [89].

Další výzkum se zabýval přípravou a výzkumem polymerních elektrolytů na bázi jiných methakrylátů než MMA. Byla připravena řada vzorků a postupně studována řada vlivů: délka uhlíkatého řetězce monomeru, typ a koncentrace síťovacího činidla

a koncentrace  $\text{LiClO}_4$  v elektrolytu. Cílem bylo nalézt optimální složení polymerního elektrolytu, tj. dosáhnout dobré iontové vodivosti a zároveň zaručit dobré mechanické vlastnosti vzorku. Výsledky jsou detailně popsány v příložené publikaci a jako nejvýznamnější lze uvést následující:

1. Z řady použitých methakrylátů (methyl, ethyl, butyl a hexyl methakrylát) se jako nejperspektivnější jeví gely na bázi ethyl methakrylátu. U řady vzorků o složení MA-PC- $\text{LiClO}_4$  68,0:30,7:1,3 mol. % bylo nejvyšších vodivostí dosaženo u PMMA a PEMA ( $\sim 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ ) vzorků, což je o 1 – 2 řády vyšší hodnota než u PBMA a PHMA elektrolytů. Pro další výzkum byl použit ethyl methakrylát pro lepší mechanické vlastnosti ve srovnání s elektrolytem na bázi PMMA. Tento závěr platí pouze pro výše uvedené složení s vyšším podílem polymeru (vzorky s nižším obsahem PMMA, tj. 45 – 55 mol.%, jsou také elastické).

2. Použití síťovacího činidla je spolu s vyvinutou metodou přípravy hlavním přínosem práce. Drtivá většina doposud studovaných polymerních elektrolytů obsahuje čisté lineární polymery. Ačkoliv síťování polymeru je běžným postupem v technologii plastů [90, 91] a polymerů obecně, u polymerních elektrolytů se doposud příliš neuplatňuje. Arbizzani použil síťované polymery v PEO-PPO systémech [92] a Appetecchi v systémech na bázi polyfluorosilikonů [93]. Tatsuma použil přísádku síťovaného PMMA do kapalného PC-EC elektrolytu jako inhibitoru růstu dendritů lithia v lithiových bateriích [94].

Zasítování polymeru v nízké koncentraci (do 2 mol. % monomeru) ovlivňuje mechanické vlastnosti gelového elektrolytu (roste pevnost elektrolytu a klesá Youngův modul). Vodivostní měření ukázalo, že samotné síťování má pozitivní vliv na vodivost elektrolytu a to až o jeden řád [34]. Tento efekt byl pozorován u všech 4 síťovacích činidel.

Vzhledem k tomu, že jde o zcela nově popsáný efekt, je vysvětlení obtížné. Je-li polymerní elektrolyt popisován jako systém ukotvené mikroskopické kapalně fáze v polymeru, lze u této kapalně fáze definovat i mikroskopickou viskozitu [70, 95]. Ta neodpovídá viskozitě makroskopické, lze ji spíše popsat jako faktor ovlivňující pohyblivost iontů uvnitř struktury gelu. Zasítováním polymeru se tato

mikroskopická viskozita pravděpodobně snižuje vzhledem k nižší rozpustnosti síťovaného polymeru v ukotvené mikroskopické fázi (propylenkarbonátu).

3. Kromě nepolárního ethyl methakrylátu byla pozornost věnována materiálům na bázi 2-ethoxyethyl methakrylátu. Tento monomer se vyznačuje vyšší polaritou, což umožňuje připravit binární kapalný i polymerní elektrolyt EOEMA-LiClO<sub>4</sub>, resp. PEOEMA-LiClO<sub>4</sub> o složení 65,5:34,5 mol. %. Toto složení odpovídá nejvyšší rozpustnosti chloristanu lithného v EOEMA 3,3-3,4 g.mol<sup>-1</sup>. Vodivost pevného elektrolytu PEOEMA-LiClO<sub>4</sub> při 20 °C je nízká, 4 · 10<sup>-7</sup> S.cm<sup>-1</sup>. To je způsobeno nízkou pohyblivostí Li<sup>+</sup> a ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> iontů a velkou mírou jejich iontové asociace. Přídavkem propylenkarbonátu vodivost výrazně roste a dosahuje maxima 2,4 · 10<sup>-4</sup> S.cm<sup>-1</sup> při složení PEOEMA-PC-LiClO<sub>4</sub> 41,2:37,5:21,3 mol.%. Přídavkem mikroskopické kapalné fáze výrazně klesá asociace iontů, roste jejich pohyblivost a tím i vodivost materiálu. Po dosažení maxima byl pozorován pokles vodivosti v důsledku snižování koncentrace nosičů náboje, které převýšilo efekt klesající asociace.
4. Během výzkumu bylo optimalizováno složení systému polymer-rozpouštědlo-sůl, kdy kromě obsahu polymeru hraje významnou roli poměr rozpouštědlo-sůl. U nejlépe vodivých vzorků PEMA-PC-LiClO<sub>4</sub> (50,5:44,7:4,8) a PEOEMA-PC-LiClO<sub>4</sub> (41,2:37,5:21,3) bylo dosaženo vodivosti 0,23 až 0,24 mS.cm<sup>-1</sup> při 20 °C, což lze u pevných a polymerních elektrolytů považovat za velice dobrý výsledek, zvláště vzhledem k tendenci lithných solí asociovat při vyšších koncentracích.

#### 4.2.2 Vliv teploty na vodivost a dielektrické vlastnosti polymerních elektrolytů

Vzhledem k praktickému použití gelových elektrolytů byla sledována závislost vodivosti na teplotě v rozmezí -70 až 70 °C. Všechny polymerní elektrolyty vykazují silnou závislost na teplotě a s rostoucí teplotou jejich vodivost roste. Ke znázornění této závislosti se používá tzv. Arrheniův graf – dekadický logaritmus měrné vodivosti (nebo měrného odporu) na reciproké termodynamické teplotě [96]. Obr. 7 a 8 ukazuje závislost vodivosti elektrolytů PMMA-PC-LiClO<sub>4</sub> (připravený z methakrylátové pryskyřice

Superakryl) a PEMA a PEOEMA-PC-LiClO<sub>4</sub> (připravené UV polymerizací) na teplotě. V oblasti teplot -20 až +70 °C je závislost přibližně lineární a lze ji vyjádřit pomocí Arrheniovy rovnice v logaritmické formě:

$$\log_{10}(\sigma) = A / T + B \quad (3)$$

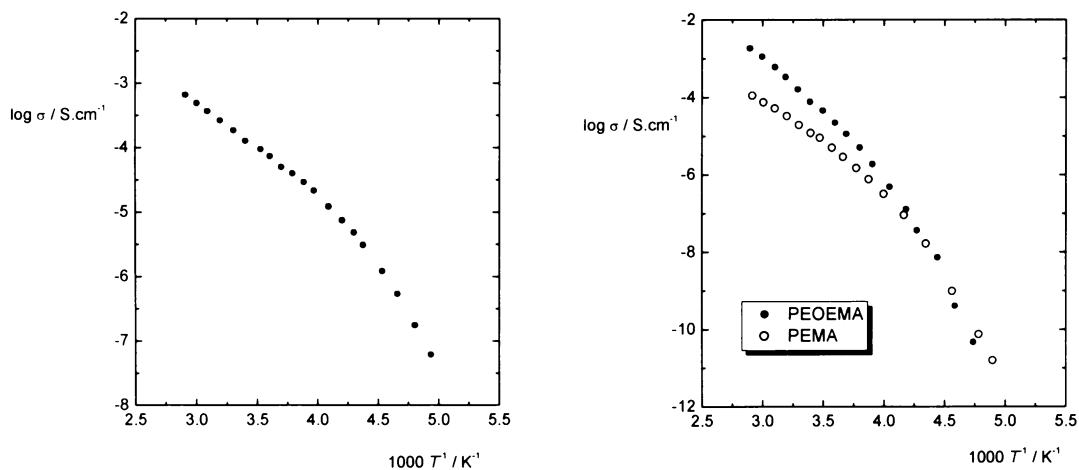
V exponenciální formě se běžně používá pro vyjádření závislosti vodivosti na teplotě a aktivační energii vodivosti:

$$\sigma = \exp(-E_A / R T) \quad (4)$$

Z rovnic lze vyjádřit souvislost parametru A a aktivační energie vodivosti  $E_A$  pro teploty nad 0 °C:

$$E_A = -2,303 A R \quad (5)$$

Hodnota  $E_A$  odpovídá směrnici závislosti vodivosti na teplotě a popisuje, jak je vodivost elektrolytu závislá na teplotě. Kromě Arrheniova vztahu lze pro popis závislosti vodivosti a teploty použít rovnici VTF (Vogel-Tamman-Fulcher), kdy je kromě parametru A a B použita teplota skelného přechodu  $T_0$  [97, 98]. V případě elektrolytů studovaných v naší laboratoři se dosud použití Arrheniovy rovnice jeví jako výhodnější (korelační koeficient  $R^2$  byl vyšší než 0,995), ale v současné době probíhá další výzkum zaměřený na detailní studium vztahů mezi složením elektrolytu, teplotou a vodivostí [99], kde by VTF rovnice mohla poskytovat více informací.



Obr. 7 (vlevo) Závislost měrné vodivosti polymerního elektrolytu PMMA-PC-LiClO<sub>4</sub> (47:51:2 hm. %) na teplotě.

Obr. 8 (vpravo) Závislost měrné vodivosti PEMA a PEOEMA polymerních elektrolytů na teplotě (složení: PEMA/PC/LiClO<sub>4</sub> 58,1:38,6:3,3; PEOEMA/PC/LiClO<sub>4</sub> 46,7:28,7:24,6 mol. %).



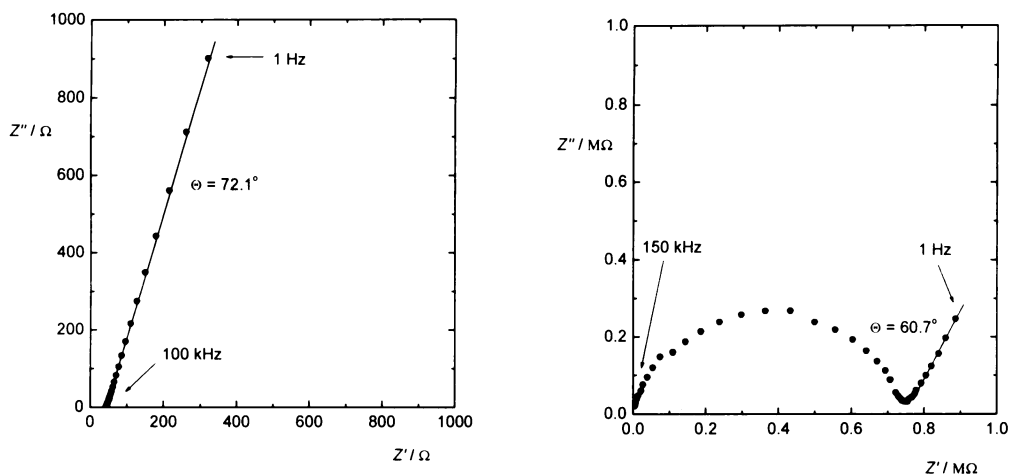
Všechny gely vykazují obdobné chování. Při teplotách nad 0 °C jsou elektrolyty dobře vodivé (nad  $10^{-4}$  S.cm<sup>-1</sup>), s klesající teplotou vodivost klesá v důsledku snižující se pohyblivosti iontů, růstu jejich asociace a také zvyšování viskozity ukotvené mikroskopické kapalně fáze. V oblasti teplot okolo -25 °C (tj.  $1000 / T \approx 4$ ) dochází k významnému poklesu vodivosti a také charakter impedančního spektra se mění (viz dále). Tato změna je způsobena přeměnou struktury polymeru z elastomerní (neuspořádané) do krystalické (více uspořádané). Chování polymerních elektrolytů připravovaných z methakrylátové pryskyřice Superakryl a elektrolytů připravovaných přímou UV polymerizací v uvedeném rozmezí teplot je podobné.

K další změně dojde v oblasti teplot pod -50 °C (tj.  $1000 / T \approx 4,5$ ), kdy odpor elektrolytu dále výrazně vzroste. To vše nasvědčuje výraznému snížení pohyblivosti iontů díky tuhnutí propylenkarbonátu ( $t_f = -55$  °C) a vodivost elektrolytů se pohybuje v rozmezí  $10^{-9}$  až  $10^{-7}$  S.cm<sup>-1</sup>. Tato hodnota je blízká hodnotám zjištěných při 20 °C u gelu obsahujícího pouze propylenkarbonát (viz kap. 4.2.1).

Během poklesu teploty se také výrazně mění charakter impedančního spektra a při nízkých teplotách (pod -20 °C) byl pozorován půlkruh v oblasti vyšších frekvencí. Zatímco spektra naměřená při teplotách nad 0 °C (obr. 9) lze dobře popsat obvodem  $RQ$ , popis spekter získaných při nízkých teplotách (obr. 10) odpovídá spíše obvodu  $(R_pC)Q$  jako v případě nevodivých gelů PMMA-PC. V oblasti teplot od -20 do 0 °C je oblouk odpovídající paralelnímu zapojení odporu a kapacity špatně vyvinutý a ani rozšíření měřených frekvencí nevedlo ke zlepšení. Tuto oblast teplot lze považovat jako přechodnou mezi výše uvedenými limitními stavy. V některých případech (elektrolyty PEOEMA-PC-LiClO<sub>4</sub>) bylo možné také použít pro popis spekter náhradní obvod  $R_1(R_2C)Q$ , který obsahuje předřazený sériový odpor.

Hodnoty  $R_1$  byly obvykle velmi nízké, v řádu desítek až stovek ohmů. Ostatní parametry mají shodný význam s parametry obvodu  $(R_pC)Q$ . Fyzikální význam sériového odporu  $R_1$  není zcela jasný, bude pravděpodobně souviset s různými příspěvky mikroskopické fáze k celkové vodivosti při nízkých teplotách.

Kapacitní prvek  $C$  lze přiřadit dielektrickému chování pevné polymerní i kapalně fáze. To odpovídá i velmi nízké vodivosti při nízkých teplotách, kdy se polymerní elektrolyty chovají prakticky jako nevodivá dielektrika.



Obr. 9 a 10 Impedanční spektrum PEOEMA-PC-LiClO<sub>4</sub> (46,7:28,7:4,6 mol. %) změřené při 50 °C (vlevo) a při -39 °C (vpravo). Při měření bylo použito dvouelektrodové uspořádání.

#### 4.2.3 Elektrochemická stabilita – voltametrická měření na skelném uhlíku

Aprotické systémy, jako jsou kapalné elektrolyty PC-LiClO<sub>4</sub>, PC-EC-LiPF<sub>6</sub>, DMC-EC-LiBF<sub>4</sub> apod., vykazují výrazně vyšší elektrochemickou stabilitu ve srovnání s vodnými nebo protickými rozpouštědly (alkoholy). Obvyklé potenciálové okno se pohybuje od 4 do 5,5 V (cit. [1, 6, 29, 32]). Kromě jeho absolutní velikosti je významná jeho poloha vztažená k některému referentnímu systému. Nejvyšší požadavky na elektrochemickou stabilitu rozpouštědel i solí jsou kladeny v technologii lithných a lithno-iontových baterií, kdy pro 4V systémy je nutné, aby použitý elektrolyt byl stabilní v rozmezí potenciálů 0 až 4,2 V vs. Li/Li<sup>+</sup> (-2,6 až 1,6 V vs. Cd/Cd<sup>2+</sup>). Ačkoliv je potvrzeno, že žádné organické rozpouštědlo není elektrochemicky stálé při potenciálu 0 V vs. Li/Li<sup>+</sup> (potenciál vylučování kovového lithia v sekundárních lithiových člancích) ani chemicky ve styku s kovovým lithiem nebo lithiovanou grafitovou elektrodou Li-ion baterie (materiál o přibližném složení LiC<sub>6</sub>), je možné používat některá z výše uvedených rozpouštědel nebo jejich směsí jako elektrolyty Li-ion baterií (DMC-EC, DEC-EC, DMC-EC-PC apod.). Použití těchto rozpouštědel je dáno tvorbou iontově vodivého elektrolytu na rozhraní elektroda-elektrolyt, tzv. solid electrolyte interface (SEI). Jde o homogenní vrstvu organických a anorganických látek vzniklých rozkladem elektrolytu během interkalace

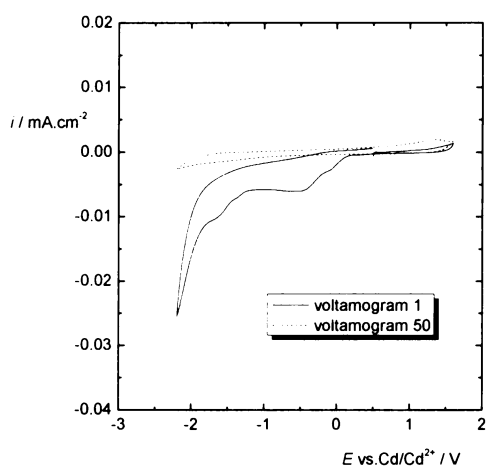
lithia do grafitové anody nebo během redukce  $\text{Li}^+$  iontů na lithiové anodě. Složením a vlastnostmi tohoto rozhraní se zabývá řada pracovišť, neboť reprodukovatelnost jejího vzniku, dlouhodobá stabilita a homogenita jsou klíčovými faktory pro dlouhodobou funkčnost baterie [100, 101]. Pro použití nových elektrolytů v jiných aplikacích jako jsou chemické sensory nebo elektrochromní prvky nejsou požadavky na stabilitu v oblasti nízkých potenciálů tak vysoké.

Voltametrická měření polymerních elektrolytů připravovaných z methakrylátové pryskyřice Superakryl ukázalo velmi omezené potenciálové okno navzdory ověřené stabilitě jednotlivých komponent (polymer PMMA, rozpouštědlo PC i sůl  $\text{LiClO}_4$ ) od -0,2 do 1,5 V vs.  $\text{Cd}/\text{Cd}^{2+}$  [73]. Toto omezení je patrné především v oblasti nižších potenciálů, kdy rozšíření potenciálového rozsahu ukázalo řadu ireverzibilních katodických vln při potenciálech od -0,5 až -1,5 V vs.  $\text{Cd}/\text{Cd}^{2+}$ . Tyto výsledky byly hlavní motivací při vývoji nové metody přípravy elektrolytů, kdy by není nutné použít methakrylátovou pryskyřici. Příčinou omezené elektrochemické stability je přítomnost vysokých koncentrací kyslíku a případně i vody v polymerním elektrolytu, který pochází z práškového Superakrylu a není možné jej odstranit. Tento předpoklad byl později potvrzen při studiu nových elektrolytů připravených pomocí UV polymerizace.

První voltametrická měření u PEMA a PEOEMA elektrolytů ukázala výrazně širší dostupné potenciálové okno, od -2,1 do +1,5 V vs.  $\text{Cd}/\text{Cd}^{2+}$ . Rozšíření je patrné především v oblasti nízkých potenciálů. I zde se ale vyskytovaly 2 ireverzibilní vlny kyslíku při potenciálech -0,5 a -1,5 V. Tyto vlny jsou poměrně široké a bylo zjištěno, že v průběhu několika málo cyklů jsou silně potlačeny a mizí. Zároveň s tím se objevuje velmi malá anodická vlna u +1,25 V. Impedanční měření před a po voltametrickém měření (50 cyklů) ukázala, že na rozhraní elektroda-elektrolyt nevzniká elektricky nevodivá vrstva [34]. Na obr. 11 je první a padesátý cyklický voltamogram PEMA-PC- $\text{LiClO}_4$  elektrolytu.

Studiem literatury i řadou dalších experimentů byla potvrzena přítomnost kyslíku v elektrolytech i v případě PEMA a PEOEMA elektrolytů připravených přímou polymerizací. Kyslík je redukován na  $\text{Li}_2\text{O}_2$  a  $\text{Li}_2\text{O}$  a tyto látky tvoří spolu s produkty redukce PC podstatu SEI, které se vytváří na povrchu elektrody. Tato vrstva je dobře iontově vodivá a chrání elektrolyt před dalšími elektrochemickými změnami a potlačuje také další redukci vody případně kyslíku difundující z elektrolytu k povrchu elektrody. Existence SEI byla potvrzena řadou autorů a je obecně přijímáno, že jeho tvorba na

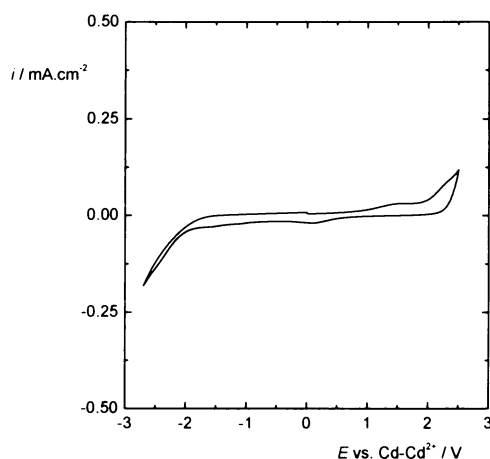
lithiové nebo grafitové elektrodě umožňuje dlouhodobou funkčnost sekundárních lithiových a Li-ion baterií.



Obr. 11 Cyklické voltamogramy PEMA-PC-LiClO<sub>4</sub> (50,5:44,7:4,8 mol. %) na skelném uhlíku (1. a 50. voltamogram, rychlost polarizace 1 mV.s<sup>-1</sup>).

Na základě těchto výsledků byl postup přípravy elektrolytu modifikován tak, aby výchozí látky i připravená směs byla maximálně zbavena rozpuštěného kyslíku (uložení látek v suchém boxu, důkladné bublání výchozí směsi dusíkem nasyceným příslušným monomerem a minimální manipulace se vzorkem na vzduchu).

V současné době bylo experimentálně potvrzeno, že dostupné okno na skelném uhlíku je u systémů použitých methakrylátů s PC-LiClO<sub>4</sub> elektrolytem 4,1 – 4,2 V. Na katodické straně (oblast nízkých potenciálů) je limit cca -2,2 až -2,4 V vs. Cd/Cd<sup>2+</sup>, což odpovídá 0,2 - 0,4 V vs. Li/Li<sup>+</sup>, kdy při těchto potenciálech dochází k redukci propylenkarbonátu, tvorbě SEI a pravděpodobně již k redukci lithných iontů (tzv. underpotential deposition). Závěry této práce se shodují s výsledky publikovanými D. Aurbachem [102], D. Pletcherem [103] a P. Novákem [104]. Na anodické straně (oblast vysokých potenciálů) je limitujícím faktorem také propylenkarbonát, který se oxiduje nad +2,2 V vs. Cd/Cd<sup>2+</sup> (4,8 V vs. Li/Li<sup>+</sup>). Naše výsledky ukazují, že použité polymery (PMMA, PEMA i PEOEMA) jsou pravděpodobně elektrochemicky natolik stabilní, že v uvedeném rozsahu potenciálů nejsou elektrochemicky oxidovány nebo redukovány. Na obr. 12 je cyklický voltamogram gelu PEOEMA-PC-LiClO<sub>4</sub>, kde téměř chybí redukční vlna kyslíku i vody. Nízká anodická vlna při 1,6 V odpovídá částečné oxidaci propylenkarbonátu ve shodě s literaturou [105].



Obr. 12 Cyklický voltamogram PEOEMA-PC-LiClO<sub>4</sub> elektrolytu na skelném uhlíku (rychlost polarizace 10 mV.s<sup>-1</sup>) [106].

#### 4.3 STUDIUM TRANSPORTNÍCH PROCESŮ A ELEKTROCHEMICKÝCH VLASTNOSTÍ KOMPLEXŮ PŘECHODNÝCH KOVŮ V PROSTŘEDÍ KAPALNÝCH A POLYMERNÍCH ELEKTROLYTŮ

Studium difúzních procesů v prostředí elektrolytů je nedílnou součástí výzkumu těchto systémů. Pro tento výzkum jsou nevhodnější organické nebo anorganické látky, které podléhají vysoce reverzibilní (elektrochemicky vratné) reakci – oxidaci i redukci. Mezi takové systémy patří  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2+/3+}$ ,  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ ,  $\text{I}_3^-/\text{I}^-$  a řada komplexů přechodných kovů s organickým ligandem. Tyto komplexy se využívají při elektrochemickém výzkumu kapalinových potenciálů, studiu rozhraní navzájem nemísitelných kapalin, pro zjišťování potenciálů referentních elektrod v nevodných rozpouštědlech a obecně pro studium interakcí ion-rozpouštědlo [107-110]. Znalost kinetiky těchto redoxních reakcí je důležitá i pro moderní zdroje elektrického proudu, především lithno-iontové baterie a palivové články, kde hrají významnou roli difusní procesy jak iontů, tak neutrálních molekul.

V této práci byly studovány komplexy přechodných kovů železa, ferrocen – ferricinium ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) a kobaltu – komplex tris(bipyridyl)kobaltnatý a kobaltitý ( $\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+}$ ) [80]. Jejich elektrochemické chování bylo popsáno v kapalných i polymerních elektrolytech jak z hlediska kvalitativního (určení půlvolného potenciálu a jeho závislost na složení elektrolytu, tj. vliv prostředí na reverzibilitu elektrochemické reakce), tak

z hlediska kvalitativního (stanovení difusních koeficientů jednotlivých komplexů v různém prostředí a jeho změny během polymerizace). Hlavním rozdílem u uvedených komplexů je vyšší náboj jednotlivých forem ( $\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+/3+}$ ) ve srovnání s  $\text{Fc-Fc}^+$ .

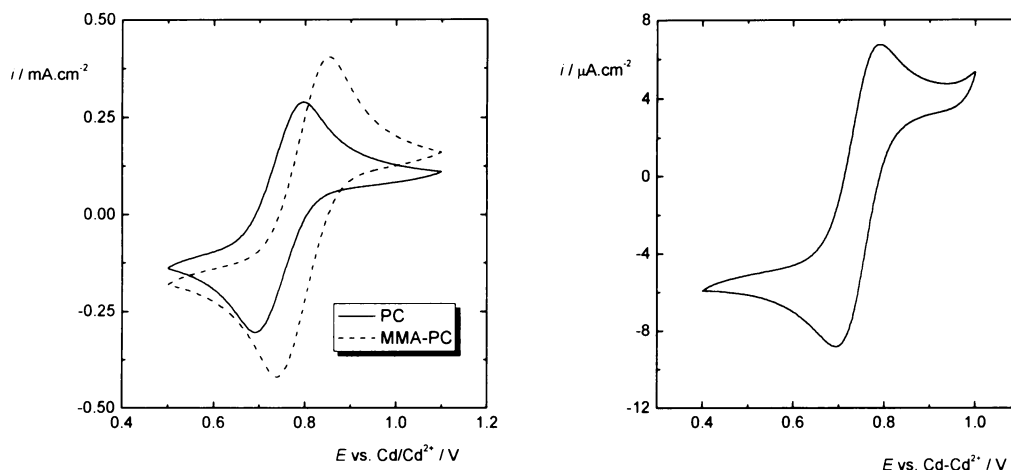
Oba redoxní systémy vykazují očekávané reverzibilní elektrochemické chování v prostředí propylenkarbonátu a v prostředí PMMA-PC polymerního gelového elektrolytu. V obou prostředích byl stanoven půlvalnový potenciál obou redox systémů. Voltametrické měření ukázalo odlišné chování v kapalně směsi propylenkarbonát-methyl methakrylát, kdy byla zjištěna nižší míra reverzibility  $\Delta E_p$ , která je charakterizována rozdílem potenciálů oxidace  $E_p(\text{OX})$  a redukce  $E_p(\text{RED})$  (někdy též nazývané potenciál píku při anodickém, resp. katodickém ději [62]). V ideálním, dokonale reverzibilním případě při 298 K hodnota  $\Delta E_p$  dosahuje  $57/n$  mV, kde  $n$  je počet vyměňovaných elektronů při reakci (v obou případech  $n = 1$ ). V drtivé většině experimentů je tato hodnota vyšší v důsledku nedokonalosti měření, nedokonalé hladké a čistého povrchu elektrody a nenulového vnitřního odporu elektrolytu. Všechny tyto faktory hodnotu  $\Delta E_p$  zvyšují.

Obr. 13 a 14 ukazují voltametrické chování  $\text{Fc-Fc}^+$  v uvedených prostředích. V případě směsi MMA-PC byla hodnota  $\Delta E_p$  vyšší, 99 – 106 mV. Zároveň byl pozorován malý posun jak píkových potenciálů, tak půlvalnového potenciálu obou redox systémů k vyšším hodnotám. Tento efekt byl pravděpodobně způsoben odlišnou solvatací molekulami monomeru a propylenkarbonátu. Byla nalezena dobrá shoda kvalitativního chování ferrocenu i komplexu v prostředí kapalného PC i pevného PMMA-PC elektrolytu. Hodnota  $\Delta E_p$  se pohybovala od 65 do 90 mV. Nebyl pozorován vliv základního elektrolytu ( $\text{LiClO}_4$  nebo  $\text{NaClO}_4$ ) na elektrochemické chování komplexů.

Vzhledem k použité metodě voltametrického měření byla použita Randles-Ševčíkova rovnice [60, 63] pro výpočet difusního koeficientu jednotlivých složek v daném prostředí:

$$I_p = (2,69 \cdot 10^5) n^{3/2} S D_0^{1/2} v^{1/2} c, \quad (6)$$

kde  $I_p$  je proud při píkovém potenciálu (A),  $n$  počet vyměňovaných elektronů při reakci,  $S$  plocha pracovní elektrody ( $\text{cm}^2$ ),  $D_0$  difusní koeficient látky ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $v$  rychlost polarizace ( $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ ) a  $c$  koncentrace elektrochemicky aktivní látky ( $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ ). Konstanta  $2,69 \cdot 10^5$  byla vypočítána pro 25 °C.



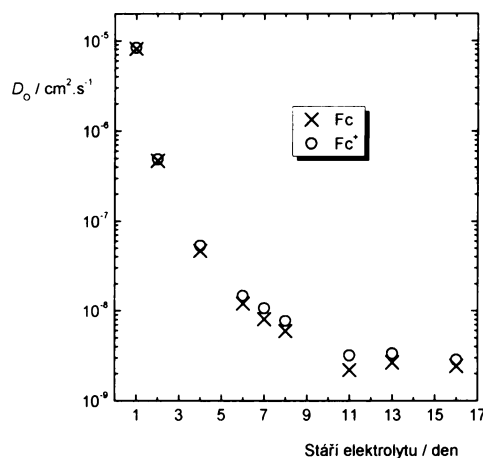
Obr.13 (vlevo) Cyklické voltamogramy  $5 \cdot 10^{-3}$  M  $\text{Fc-Fc}^+$  v prostředí PC a MMA-PC kapalných elektrolytů (základní elektrolyt 0,1 M  $\text{LiClO}_4$ , rychlost polarizace  $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , pracovní elektroda skelný uhlík).

Obr. 14 (vpravo) Cyklický voltamogram  $5 \cdot 10^{-2}$  M  $\text{Fc-Fc}^+$  v prostředí PMMA-PC polymerního elektrolytu (základní elektrolyt 1 M  $\text{LiClO}_4$ , rychlost polarizace  $0,1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , pracovní elektroda skelný uhlík).

U obou redox systémů byly zjištěny vyšší difusní koeficienty v MMA-PC systému než v čistém PC, což je způsobeno nižší viskozitou prostředí. Tento efekt je zvláště patrný u páru  $\text{Fc-Fc}^+$ , kdy  $D_0(\text{Fc})$  je  $6,5$  a  $12,9 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$  (cit. [80]). V prostředí PMMA-PC elektrolytu byly stanoveny difusní koeficienty o cca. 3 řády nižší v důsledku přítomnosti polymeru. Detailní hodnoty popisující jak kvalitativní tak kvantitativní chování obou redox systémů jsou uvedeny v příložené publikaci [80].

Výzkum elektrochemického chování komplexů byl proveden v polymerních elektrolytech připravovaných pomocí PMMA pryskyřice Superakryl. Upravená metoda přípravy umožnila sledovat redoxní procesy během polymerizace, jejíž doba byla prodloužena na cca 11-15 dní. Obr. 15 ukazuje pokles difusního koeficientu obou forem ferrocenu během polymerizace, tj. během přeměny z kapalného (MMA-PC) na pevný (PMMA-PC) elektrolyt. Tento pokles i hodnoty  $D_0$  naměřené na konci experimentu korespondují s výsledky zjištěnými samostatně u odpovídajících kapalných i polymerních systémů. Narozdíl od vodivosti, kdy byl zjištěn pokles přibližně o jeden řád, polymerizace snižuje pohyblivost a tím i hodnotu difusního koeficientu komplexů o tři řády. Důvodem je

výrazně větší průměr molekuly obou komplexů (přibližný průměr Fc a  $\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+}$  jsou 1,44 a 2,40 nm [76]).



Obr. 15 Změna difusního koeficientu ferrocenu (Fc) a ferricinia ( $\text{Fc}^+$ ) během polymerizace (tvorby PMMA-PC elektrolytu) [80].

Během procesu polymerizace byla pozorována také změna půlvolného potenciálu redoxní reakce (posun k nižším hodnotám) a hodnoty  $\Delta E_p$  [80]. Navzdory nárůstu vnitřního odporu elektrolytu bylo pozorováno zvýšení míry reverzibility, tj. pokles  $\Delta E_p$  z 103 na 67 mV. Tato změna je pravděpodobně důsledkem změny solvatace komplexu.

Na základě zjištěných výsledků lze tedy popsat PMMA-PC polymerní gelový elektrolyt jako systém aprotického rozpouštědla (PC), které je ukotveno ve struktuře polymeru. Ionty i neutrální molekuly se převážně pohybují v ukotvené mikroskopické kapalně fázi a jsou solvatovány především molekulami rozpouštědla. Elektrochemicky se potom chovají stejně jako v kapalném prostředí. Vliv polymeru je především na pohyblivost těchto látek. Tyto výsledky podporují obdobné závěry, které byly publikovány v obdobných systémech polymer-aprotické rozpouštědlo [111]. V případě více polárních polymerů (PEO, PEOEMA) je možné očekávat, že ionty budou interagovat také s elektronegativními atomy kyslíku v uhlíkatém řetězci polymeru.



#### 4.4 POUŽITÍ IONTOVÝCH KAPALIN V POLYMERNÍCH GELOVÝCH ELEKTROLYTECH

Výsledky dosažené v oblasti ternárních elektrolytů na bázi systému polymer-aprotické rozpouštědlo-lithná sůl ukazují, že vzhledem k fyzikálně-chemickým vlastnostem lithných iontů je velmi obtížné výrazně zlepšit vodivost kapalných i polymerních elektrolytů. Dalším vážným problémem je omezená stabilita organických rozpouštědel vůči lithiu a tvorba problematického SEI rozhraní během nabíjení lithno-iontových elektrod. Proto byla k dalšímu zlepšení moderních elektrolytů vybrána skupina látek na bázi 1-methylimidazolu, které ve formě solí tvoří tzv. iontové kapaliny (viz kap. 1.4). Spolu s výhodami polymerních elektrolytů byla naše práce zaměřena na vývoj polymerních elektrolytů, které by ve struktuře obsahovaly zmíněné iontové kapaliny pro zvýšení vodivosti při zachování elektrochemické stability.

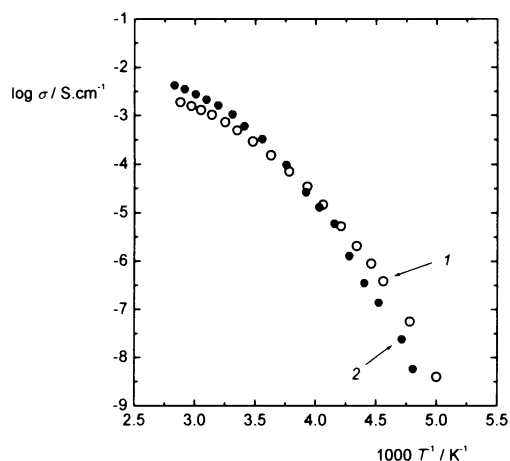
Byla připravena řada iontových kapalin: tetrafluoroboritan 1-ethyl, 1-propyl a 1-butyl-3-methylimidazolia (EMI, PMI a BMIBF<sub>4</sub>) a hexafluorofosforečnan 1-butyl-3-methylimidazolia (BMIPF<sub>6</sub>). K přípravě byla použita dvoustupňová syntéza popsaná v literatuře [77, 78], kdy nejprve je alkylován 1-methylimidazol příslušným alkylbromidem a vzniká iontová kapalina s bromidovým aniontem, který je v druhém kroku substituován BF<sub>4</sub><sup>-</sup> nebo PF<sub>6</sub><sup>-</sup>. Protože voltametrická měření ukázala, že literaturou popsaná substituce neprobíhá kvantitativně a dochází ke kontaminaci bromidovými anionty, byla metoda přípravy modifikována tak, aby došlo ke 100% konverzi na tetrafluoroboritan nebo hexafluorofosforečnan [79].

Základním úkolem bylo 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 poly(2-hydroxyethyl methakrylátu). U iontových kapalin je naopak vhodné použít látku o nízké polaritě. Pokud je systém polymer-iontová kapalina kompatibilní, nedochází k separaci fází ani při smíchání odpovídajícího monomeru a RTIL ani po následné polymerizaci. Z řady monomerů byl zatím jako nejperspektivnější vybrán 2-ethoxyethyl methakrylát, u kterého se podařilo připravit nové elektrolyty, ternární systémy PEOEMA-PC-BMIPF<sub>6</sub> a PEOEMA-PC/EC-BMIPF<sub>6</sub> (BMIPF<sub>6</sub> = hexafluorofosforečnan 1-butyl-3-methylimidazolia) [79]. PEOEMA je výrazně polárnější polymer než doposud používané alkylmethakryláty, naopak BMIPF<sub>6</sub> je velmi málo polární iontová kapalina, nemísitelná

s vodou (navzdory přítomnosti  $\text{PF}_6^-$  aniontu je tato iontová kapalina vůči vodě velmi stálá). Přesto bylo nutné využít propylen a ethylenkarbonátu jako plastifikátoru, neboť polymerizace binárního systému PEOEMA-BMIPF<sub>6</sub> vedla k separaci fází, tj. k vyloučení kapaliny z polymeru.

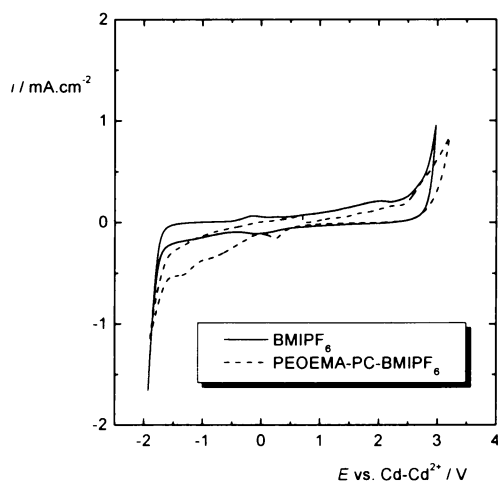
Přítomnost PC a PC/EC jako plastifikátorů umožnila ukotvení lithné soli ( $\text{LiClO}_4$  nebo  $\text{LiPF}_6$ ), což určuje použití těchto elektrolytů pro lithno-iontové baterie. Původní ternární elektrolyty jsou vhodnými kandidáty pro konstrukci superkondenzátorů. Připravené elektrolyty vykazují výrazně vyšší iontovou vodivost (až  $1 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  při  $20^\circ\text{C}$ ) a široké potenciálové okno na skelném uhlíku (4,3 - 4,6 V). Obr. 16 a 17 dokumentují uvedené údaje. Na obr. 16 je v Arrheniově grafu znázorněn vliv teploty na vodivost dvou systémů, PEOEMA-PC-BMIPF<sub>6</sub> (50:40:10 mol. %) a PEOEMA-PC/EC-BMIPF<sub>6</sub>-LiPF<sub>6</sub> (49.2:19.6:19.6:9.8:1.8 mol. %). Přítomnost kombinace lithné soli a iontové kapaliny zvyšuje vodivost zvláště za vyšších teplot, což je významné pro provozní podmínky lithno-iontových baterií ( $20 - 60^\circ\text{C}$ ), kdy se vodivost blíží  $3 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Za nízkých teplot (pod  $-10^\circ\text{C}$ ) je vodivost gelu s  $\text{LiPF}_6$  nižší v důsledku vyšší ion-iontové asociace a vyšší viskozity. Přesto použití iontových kapalin výrazně zvyšuje vodivost i při nízkých teplotách ( $-20$  až  $-50^\circ\text{C}$ ) ve srovnání s PEOEMA-PC-LiClO<sub>4</sub> elektrolyty (viz kap. 4.2.2). Také impedanční spektroskopie ukázala, že dielektrické chování polymeru i solidifikované kapalně fáze se projevuje až při nízkých teplotách (pod  $-50^\circ\text{C}$ ), což může být způsobeno vyšší koncentrací iontů a jejich dobrou pohyblivostí. To bylo potvrzeno i vodivostním měřením roztoku iontové kapaliny v aprotickém rozpouštědle, kde byl zjištěn výrazný nárůst vodivosti ve srovnání s čistou iontovou kapalinou a také hodnota aktivační energie roztoku byla výrazně nižší, 18,0 oproti 37,9  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . To znamená, že solvataci iontů  $\text{BMI}^+$  a  $\text{PF}_6^-$  molekulami PC a EC se výrazně snižuje ion-iontová asociace a roste jejich pohyblivost [79]. Obdobné výsledky byly popsány také v literatuře [59, 112].

Elektrochemická stabilita čistých iontových kapalin, jejich roztoků v PC a PC/EC a především příslušných polymerních elektrolytů je velmi dobrá. Potenciálové okno na skelném uhlíku je 4,3 – 4,7 V. Vysoká elektrochemická stabilita iontových kapalin je způsobena přítomností slabě koordinujícího aniontu ( $\text{PF}_6^-$  nebo  $\text{BF}_4^-$ ), jehož náboj je silně delokalizován a tím je aniont velmi odolný vůči oxidaci. To je patrné při srovnání iontových kapalin BMIBr a BMIPF<sub>6</sub>, kdy bromidový aniont se oxiduje již při 1,5 V a  $\text{PF}_6^-$  až při 2,8 V vs.  $\text{Cd}/\text{Cd}^{2+}$  (tj. při více než 5,5 V vs.  $\text{Li}-\text{Li}^+$ , cit. [79]).



Obr. 16 Vliv teploty na vodivost polymerních elektrolytů 1 - PEOEMA-PC-BMIPF<sub>6</sub> (50:40:10 mol. %) a 2- PEOEMA-PC/EC-BMIPF<sub>6</sub>-LiPF<sub>6</sub> (49.2:19.6:19.6:9.8:1.8 mol. %).

Redukční limit při nízkých potenciálech je dán především stabilitou kationtu, kdy při potenciálu -1,8 až -1,9 dochází k redukci BMI<sup>+</sup>. Pravděpodobnou příčinou je přítomnost vodíku na C(2) uhlíku imidazoliového kruhu [78]. Výsledky nejnovějšího elektrochemického výzkumu Torresiho ukazují, že substituce vodíku na C(2) methylovou skupinou výrazně zvyšuje odolnost vůči redukci [113]. Nová iontová kapalina, bis(trifluormethansulfonát) 1,2-dimethyl-3-butyylimidazolia (BMMI TFSI) je natolik elektrochemicky stabilní, že nereaguje ani s kovovým lithiem. Jednalo by se tedy o první RTIL s aromatickým kationtem a pravděpodobně o první takovou organickou látku, která by vykazovala tuto vlastnost. Nízká stabilita nealkylovaných RTILs na bázi 1-methylimidazolu nedovoluje použití grafitových či lithiových anod v lithno-iontových bateriích s těmito iontovými kapalinami a byly proto navrženy systémy, kdy se jako anoda používá např. Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> [114]. Na obr. 17 je dokumentována vysoká stabilita připravených elektrolytů, kdy PEOEMA ani organické karbonáty neomezují potenciálové okno BMIPF<sub>6</sub>. Ve shodě s literaturou byla pozorována nízká vlna částečné oxidace propylenkarbonátu nad 2,5 V. Připravené elektrolyty jsou jen minimálně kontaminovány kyslíkem nebo vodou, což dokazuje velmi malá výška redukčních vln při -0,5 a -1,5 V (redukce kyslíku a vody). Elektrolyty s iontovými kapalinami byly připravovány pomocí tepelně iniciované polymerizace. Tudiž bude možné koncentraci vody i kyslíku dále snížit, budou-li tyto elektrolyty připravovány v ochranné atmosféře dusíku (iniciace pomocí UV světla).



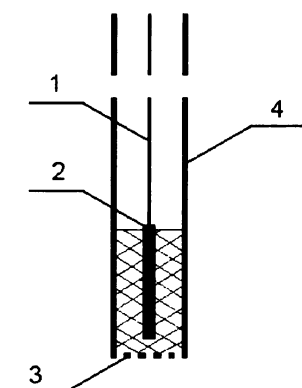
Obr. 17 Cyklické voltamogramy čisté  $\text{BMIPF}_6$  a  $\text{PEOEMA-PC-BMIPF}_6$  polymerního elektrolytu (rychlost polarizace, pracovní a pomocná elektroda skelný uhlík, referentní  $\text{PMMA-Cd-Cd}^{2+}$  elektroda).

Z aplikačního hlediska bylo nutné provést termogravimetrickou analýzu těchto elektrolytů [79]. Měření ukázala, že připravené látky jsou stabilní do  $150\text{ }^\circ\text{C}$ . Úbytek hmotnosti vzorku byl méně než  $0,7\text{ hm \%}$  při  $90\text{ }^\circ\text{C}$  a cca  $4,5\text{ hm. \%}$  pod  $150\text{ }^\circ\text{C}$ . To je pravděpodobně způsobeno částečným vypařováním propylenkarbonátu a ethylenkarbonátu navzdory jejich velmi nízké tenzi par ( $p_{\text{PC}} = 130\text{ Pa}$  při  $50\text{ }^\circ\text{C}$ ). Rozklad všech vzorků nastává při teplotách od  $160$  do  $170\text{ }^\circ\text{C}$ .

#### 4.5 VÝVOJ SOLID-STATE REFERENTNÍ ELEKTRODY

Pro specifické podmínky elektrochemických měření v prostředí gelových elektrolytů byla na našem pracovišti vyvinuta solid-state referentní elektroda na bázi  $\text{PMMA}$  [115]. Jde o  $\text{Cd/Cd}^{2+}$  elektrodu 1. druhu a v praktickém provedení jde o kadmiový drát (průměr  $1\text{ mm}$ ) zanořený do  $\text{PMMA}$  gelu obsahujícího  $0,3\text{ M}$  roztok chloristanu kademnatého v  $\text{PC}$ . Tento elektrolyt byl připraven pomocí methakrylátové pryskyřice Superakryl (viz kap. 2.3.1) se zvýšeným obsahem polymeru, což způsobuje vyšší tuhost, menší objemovou kontrakci během polymerizace a také jeho odolnost vůči organickým rozpouštědlům. Výchozí směs byla nejprve odlévána do teflonové nádoby sloužící pro elektrochemická měření polymerních elektrolytů [116]. 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 – schéma je na obr. 18 (cit. [81, 84, 117]). Tyto hmoty slouží jako mechanická ochrana elektrody a zabraňují vymývání složek, především kademnatých iontů do měřeného roztoku. Připravené PMMA-Cd-Cd<sup>2+</sup> referenční elektrody jsou velmi odolné vůči mechanickému namáhání i teplotním změnám.



Obr. 18 Schéma PMMA-Cd referenční elektrody pro měření v nevodných prostředích: 1 – měděný drát, 2 – kadmiový drát zanořený do PMMA elektrolytu s Cd(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (průměr 1 mm, délka 15 mm), 3 – ucpávka (frita, keramika nebo grafitový roubík), 4 – skleněná trubice (vnitřní průměr 6 mm, délka 10 cm).

Bylo zjištěno, že PMMA-Cd-Cd<sup>2+</sup> referenční elektroda není funkční ve vodném prostředí. V aprotických rozpouštědlech byl určen její potenciál metodou cyklické voltametrie ferrocenu  $E(\text{PMMA-Cd-Cd}^{2+}) = -0,439 \pm 0,013$  vs. SCE v PC [84] a dlouhodobé chronopotenciometrické měření ukázalo, že v prostředí organických karbonátů (PC, PC-EC, PC-DMC) i dalších rozpouštědel (acetonitril, methanol a N,N-dimethylformamid) je potenciál elektrody dobře reprodukovatelný a přijatelně stálý [81, 84, 117].

V příložené publikaci byla studována především dlouhodobá spolehlivost, reprodukovatelnost a stabilita potenciálu elektrody v různých organických karbonátech, tedy v rozpouštědlech nejčastěji používaných v elektrochemii nevodných systémů. Bylo též sledováno vymývání kademnatých iontů z elektrody a tento únik byl minimalizován konstrukčními změnami.

Hlavní výhodou této elektrody je absence kapalného elektrolytu a možnost jejího použití jak pro elektrochemická měření v pevných a polymerních elektrolytech, tak v elektrolytech kapalných. Tato elektroda byla též úspěšně použita při konstrukci potenciometrického solid-state sensoru pro fluorovodík [81, 82]. Spolehlivost této elektrody byla ověřena během pětiletého používání v naší laboratoři.

## 5 ZÁVĚR

Metodou přímé polymerizace byla připravena řada aprotických polymerních gelových elektrolytů na bázi methakrylátů a optimalizováno jejich složení tak, aby jejich dlouhodobé elektrochemické a mechanické vlastnosti umožnili použití v moderních elektrochemických aplikacích [34, 71-73].

Byla vyvinuta nová metoda přípravy těchto látek pomocí tepelně nebo UV iniciované polymerizace, které zaručují přesně definované složení vzniklého elektrolytu [34, 79]. Jde o ternární systémy polymer-aprotické rozpouštědlo-sůl, které jsou dlouhodobě stabilní a vykazující velmi dobrou iontovou vodivost ( $0,2 - 1 \text{ mS.cm}^{-1}$  při  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) a vysokou elektrochemickou stabilitu (až  $4,2 \text{ V}$ ). Nová metoda přípravy rovněž umožnila použití síťovacích činidel, což se projevuje jak zlepšenými mechanickými vlastnostmi, tak zvýšenou iontovou vodivostí [34]. Iontové kapaliny na bázi 1-methylimidazolu byly úspěšně použity jako přídavek v polymerním elektrolytu pro zvýšení iontové vodivosti v širokém rozsahu teplot a to při zachování výborné elektrochemické stability ( $4,2 - 4,7 \text{ V}$ ) [79]. Připravené materiály byly charakterizovány pomocí elektrochemických, optických i dalších metod.

Vzhledem k širokému použití kompozitních elektrolytů a systémů na bázi polymer-ukotvená kapalná fáze v palivových článcích a chemických senzorech byla věnována pozornost transportním procesům v připravených polymerních elektrolytech [80]. Zabývali jsme se nejen pohyblivostí iontů, ale také objemnějších molekul – komplexů přechodných kovů. Byla studována kinetika elektrodové reakce redoxních systémů ferrocen-ferricinium a  $\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+}$ - $\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+}$  v prostředí kapalných (PC, MMA-PC) a pevných (PMMA-PC) elektrolytů a bylo popsáno jejich elektrochemické chování z hlediska kvalitativního i kvantitativního [80]. Výsledky ukázaly, že ternární aprotický systém polymer-rozpouštědlo-sůl lze popsat jako systém ukotvené mikroskopické kapalně fáze v polymeru.

Pro specifické podmínky elektrochemických měření v prostředí pevných elektrolytů byla vyvinuta solid-state referentní elektroda  $\text{Cd}/\text{Cd}^{2+}$  na bázi PMMA-PC elektrolytu [84]. U této elektrody byl stanoven její potenciál v různých rozpouštědlech a ověřena její dlouhodobá spolehlivost a funkčnost. Výhodou této elektrody je absence kapalně fáze, flexibilita tvaru a velikosti, vysoká mechanická odolnost a možnost použití při měření jak v kapalných, tak pevných a polymerních elektrolytech [81, 84]. Tato elektroda byla též použita při konstrukci chemického senzoru [81, 82].

## 6 LITERATURA

1. G.A. Nazri, G. Pistoia (Eds.): *Lithium Batteries – Science and Technology*. Springer, 2003.
2. B.R. Egn: *Chemical Sensors and Biosensors*. Wiley, 2002.
3. P.J. Gellings, H.J.M. Bouwemeester (Eds.): *The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry*. CRC Press, Boca Raton 1997.
4. J.Y. Song, Y.Y. Wang, C.C. Wan, J. Power Sources (1999) 183-197.
5. K. Xu, Chem. Reviews 104 (2004) 4303-4417.
6. T. Hodal, Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně 2001.
7. G.E. Blomgren, J. Power Sources 81-82 (1999) 112-118.
8. J. Wetter, P. Novák, J. Power Sources 119-121 (2003) 338-342.
9. H.G. Schweiger, M. Multerer, U. Wietelmann, J.C. Panitz, T. Burgemeister, H.J. Gores, J. Electrochem. Soc. 152 (2005) A622-A627.
10. C.L. Champion, W.T. Li, W.B. Euler, B.L. Lucht, B. Ravdel, J.F. DiCarlo, R. Gitzendanner, K.M. Abraham, Electrochem. Solid State Lett. 7 (2004) A194-A197.
11. A.D.W. Todd, M.D. Fleischauer. R.M. Mar, J.R. Dahn, *57<sup>th</sup> Meeting of the International Society of Electrochemistry, Edinburgh, Skotsko, 27. srpen – 1. září 2006*, Book of Abstracts (R. Hillman, Ed.), abstrakt S1-KN-5.
12. V.Y. Kavun, A.B. Slobodyuk, E.A. Tararako, E.Y. Mikhteeva, V.K. Goncharuk, N.F. Uvarov, V.I. Sergienko, Inorg. Mater. 41 (2005) 1228-1235.
13. B. Reuter, K. Hardel, Naturwissenschaften 33 (1976) 219.
14. D.A.J. Rand, R. Woods, R.M. Dell: *Batteries for Electric Vehicles*. John Wiley & Sons Inc., New York 1998, kap. 8.
15. Y. Yokogawa, M. Toriyama, Y. Kawamoto, T. Suzuki, S. Kawamura, J. Ceram. Soc. Jpn. 100 (1992) 602-604.
16. J.C. Grenier, N. Ea, M. Pouchard, P. Hagenmuller, J. Solid State Chem. 58 (1985) 243-252.
17. M.S. Frant, J.W. Ross, Science 154 (1966) 1553.
18. H.Y.O. Hong, Mater. Res. Bull. 11 (1976) 173.



19. F. Poulsen, N.H. Andersen, B. Kindl, J. Schoonman, *Solid State Ionics* 9-10 (1983) 119-122.
20. Y.W. Hu, I.D. Raistrick, R.A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.* 124 (1977) 1240.
21. A.R. Rodger, J. Kuwano, A.R. West, *Solid State Ionics* 15 (1985) 185-198.
22. V.G. Konakov, S.A. Besedina, M.M. Shultz, *Glass Phys. Chem.* 24 (1998) 73-78.
23. Y. Ito, K. Miyauchi, T. Oi, *J. Non-cryst. Solids* 57 (1983) 389-400.
24. D.E. Fenton, J.M. Parker, P.V. Wright, *Polymer* 14 (1973) 589.
25. M.B. Armand, *Solid State Ionics* 9-10 (1983) 745-754.
26. G. Hoodgers, H. Hoodgers: *Fuel Cell Technology Handbook*. CRC Press, Boca Raton 2003, kap. 2 a 4.
27. T.E. Springer, T.A. Zawodzinski, S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 2334-2342.
28. M. Armand, *Adv. Mater.* 2 (1990) 278-286.
29. M. Alamgir, K.M. Abraham, v knize: *Lithium Batteries – New Materials, Developments and Perspectives*, sv. 5 (G. Pistoia, Ed.), Elsevier Science, Amsterdam 1994, kap. 3.
30. Y. Matsuda, N. Namegaya, *J. Power Sources* 81-82 (1999) 762-765.
31. G.B. Appetecchi, F. Croce, B. Scrosati, *Electrochim. Acta* 40 (1995) 991-997.
32. G. Pistoia (Ed.): *Lithium Batteries – New Materials, Developments and Perspectives*. Elsevier Science, Amsterdam 1994, sv. 4.
33. P. Georén, G. Lindbergh, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 3497-3505.
34. J. Reiter, J. Michálek, J. Vondrák, D. Chmelíková, M. Přádný, Z. Mička, *J. Power Sources* 158 (2006) 509-517.
35. J. Adebahr, N. Byrne, M. Forsyth, D.R. MacFarlane, P. Jacobsson, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 2099-2103.
36. A. Laachachi, M. Cochez, M. Ferriol, J.M. Lopez-Cuesta, E. Leroy, *Material Letters* 59 (2005) 36-39.
37. H.M. Xiong, Z.D. Wang, D.P. Xie, L. Cheng, Y.Y. Xia, *J. Mater. Chem.* 16 (2006) 1345-1349.
38. S. Šebková, T. Navrátil, M. Kopanica, *Anal. Letters* 36 (2003) 2767-2782.
39. G.Z. Zukowska, V.J. Robertson, M.L. Marcinek, K.R. Jeffrey, J.R. Stevens, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 5797-5805.

40. A.M. Grillone, S. Panero, B.A. Retamal, B. Scrosati, J. Electrochem. Soc. 146 (1999) 27-31.
41. Z. Hoherčáková, F. Opekar, Sensor Actuat B 97 (2004) 379-386.
42. F. Opekar, K. Štulík, Crit. Rev. Anal. Chem. 32 (2002) 253-259.
43. Y. Yeo-Heung, A. Miskin, P. Kang, S. Jain, S. Narasimhadevara, D. Hurd, V. Shinde, M.J. Schulz, V. Shanov, P. He, F.J. Boerio, D.L. Shi, S. Srivinas, J. Intel. Mat. Syst. Str. 17 (2006) 191-197.
44. H.Y. Sung, Y.Y. Wang, C.C. Wan, J. Electrochem. Soc. 145 (1998) 1207-1211.
45. T.M. Pappenfus, W.A. Henderson, B.B. Owens, K.R. Mann, W.H. Smyrl, Solid State Ionics 171 (2004) 41-44.
46. H. Asashi, K. Tanaka, K. Sekai, J. Power Sources 104 (2002) 241-247.
47. R. Mishra, K.J. Rao, Solid State Ionics 106 (1998) 113-127.
48. D.W. Kim, J. Power Sources 87 (2000) 78-83.
49. Y.H. Liang, C.C. Wang, C.Y. Chen, J. Power Sources 148 (2005) 55-65.
50. S.I. Jo, S.I. Lee, Y.B. Jeong, D.W. Kim, H.J. Sohn, Electrochim. Acta 50 (2004) 327-330.
51. M. Ishikawa, M. Morita, M. Ihara, Y. Matsuda, J. Electrochem. Soc. 141 (1994) 1730-1734.
52. J. Hanusek, Chem. Listy 99 (2005) 263-294.
53. P. Wasserscheid, T. Welton: *Ionic Liquids in Synthesis*. Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
54. P. Walden, Bull. Acad. Imer. Sci. (St. Peterburg) 1914, 1800.
55. J.S. Wilkes, M.J. Zaworotko, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1992, 965.
56. W. Lu, A.G. Fadeev, B. Qi, B.R. Mattes, Synthetic Metals 135-136 (2003) 139-140.
57. A. Noda, M. Watanabe, Electrochim. Acta 45 (2000) 1265-1270.
58. H. Ohno, M. Yoshizawa, W. Ogihara, Electrochim. Acta 48 (2003) 2079-2083.
59. A. Lewandowski, A. Śviderska, Solid State Ionics 161 (2003) 243-249.
60. D. Pletcher: *A First Course in Electrode Processes*. Alresford Press Ltd., Hants 1991.
61. J. Dvořák, J. Koryta: *Elektrochemie*. Academia, Praha 1983.
62. K. Štulík, J. Barek: *Elektrochemické analytické metody*. SPN, Praha 1984.

63. A.J. Bard, L.R. Faulkner: *Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications*. Wiley-VCH, Weinheim 2001, 2. vydání.
64. J. Barek, F. Opekar, K. Štulík: *Elektroanalytická chemie*. Karolinum, Praha 2005, str.35-37.
65. F. Scholz (Ed.): *Electroanalytical Methods*. Springer, Berlin, 2002.
66. T. Iijima, Y. Toyoguchi, N. Eda, *Denki Kagaku* 53 (1985) 619-623; *Chem. Abst.* 103, 180931f (1985).
67. M.B. Armand, J.M. Chabagno, M. Duclot, *2<sup>nd</sup> International Meeting on Solid Electrolytes*, St. Andrews Scotland, 20. - 22. září 1978, Extended Abstracts.
68. K.S. Kim, S.Y. Park, S. Choi, H. Lee, *J. Power Sources* 155 (2006) 385-390.
69. O. Bohnke, C. Rousselot, P.A. Gillet, C. Truche, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1993) 1862-1865.
70. O. Bohnke, G. Frand, M. Rezrazi, C. Rousselot, C. Truche, *Solid State Ionics* 66 (1993) 97-104.
71. J. Vondrák, M. Sedlaříková, J. Reiter, T. Hodal, *Electrochim. Acta* 44 (1999) 3067-3073.
72. J. Vondrák, J. Reiter, J. Velická, M. Sedlaříková, *Solid State Ionics* 170 (2004) 79-82.
73. J. Vondrák, J. Reiter, J. Velická, B. Klápště, M. Sedlaříková, J. Dvořák, *J. of Power Sources* 146 (2005) 436-440.
74. <http://www.spodadental.cz>.
75. F.H. Burstall, R.S. Nyholm, *J. Chem. Soc.* (1952) 3570.
76. M. Opallo, J. Kukulka-Walkiewicz, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 4235-4242.
77. A. Lewandowski, M. Galiński, *J. Phys. Chem. Solids* 65 (2004) 281-286.
78. P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 1168-1178.
79. J. Reiter, J. Vondrák, J. Michálek, Z. Mička, *Electrochim. Acta*, v tisku.
80. J. Reiter, J. Vondrák, Z. Mička, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 4469-4476.
81. J. Reiter, Diplomová práce. Univerzita Karlova v Praze 2003.
82. J. Reiter, J. Vondrák, F. Opekar, M. Sedlaříková, J. Velická, B. Klápště, *Chem. Listy* 97 (2003) 612.
83. J. Reiter, J. Vondrák, F. Opekar, J. Velická, *Chem. Listy* 98 (2004) 614-615.
84. J. Reiter, J. Vondrák, Z. Mička, *Solid State Ionics*, přijato.

85. J. Vondrák, J. Reiter, J. Velická, M. Sedlaříková, R. Černý, *5<sup>th</sup> International Meeting on Electrochromism, Denver, 6. - 9. srpen 2002*, Book of Abstracts, abstrakt 64.
86. B. A. Boukamp, *Solid State Ionics* 18-19 (1986) 136-140.
87. B. A. Boukamp, *Solid State Ionics* 20 (1986) 31-34.
88. R. Baskaran, S. Selvasekarapandian, G. Hirankumar, M.S. Bhuvanewari, *J. Power Sources* 134 (2004) 235-240.
89. M. Marzantowicz, J.R. Dygas, F. Krok, A. Lasinska, Z. Florjanczyk, E. Zydaglo-Monikowska, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 1713-1727.
90. E.M. Kampouris, A.G. Andreopoulos, *J. Appl. Polym. Sci.* 34 (1987) 1209-1216.
91. T. Tamai, P. Pinenq, M.A. Winnik, *Macromolecules* 32 (1999) 6102-6110.
92. C. Arbizzani, M. Mastragostino, L. Meneghello, X. Andrieu, T. Vicédo, *J. Power Sources* 45 (1993) 161-168.
93. G.B. Appetecchi, F. Alessandrini, S. Passerini, G. Caporiccio, B. Boutevin, F. Guida-Pietrasanta, *Electrochim. Acta* 50 (2004) 149-158.
94. T. Tatsuma, M. Taguchi, N. Oyama, *Electrochim. Acta* 46 (2000) 1201-1205.
95. M. Watanabe, M. Kanba, K. Nagaoka, I. Shinohara, *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* 21 (1983) 939-948.
96. [http://www.weibull.com/acceltestweb/arrhenius\\_relationship\\_introduction.htm](http://www.weibull.com/acceltestweb/arrhenius_relationship_introduction.htm).
97. P. Meneghetti, S. Qutubuddin, A. Webber, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 4923-4931.
98. C. Svanberg, R. Bergman, L. Börjesson, P. Jacobsson, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 1447-1451.
99. M. Nádherná, J. Reiter, J. Vondrák, *Chem. Listy* 100 (2006) 618.
100. Y. Ein-Eli, *Electrochem. Solid State Lett.* 2 (1999) 212-214
101. S.S. Zhang, M.S. Ding, K. Xu, J. Allen, T.R. Jow, *Electrochem. Solid State Lett.* 4 (2001) A206-A208.
102. D. Aurbach, M. Daroux, P. Faguy, E. Yeager, *J. Electroanal. Chem.* 297 (1991) 225-244.
103. D. Pletcher, J.F. Rohan, A.G. Ritchie, *Electrochim. Acta* 39 (1994) 1369-1376.
104. B. Rash, E. Cattaneo, P. Novák, *Electrochim. Acta* 36 (1991) 1397-1402.

105. M. Moshkovich, Y. Gofer, D. Aurbach, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) E155-E167.
106. J. Reiter, J. Vondrák, J. Michálek, *57<sup>th</sup> Meeting of the International Society of Electrochemistry, Edinburgh, Skotsko, 27. srpen – 1. září 2006*, Book of Abstracts (R. Hillman, Ed.), abstrakt S1-P-54.
107. U. Mayer, A. Kotočová, V. Gutmann, *J. Electroanal. Chem.* 103 (1979) 409.
108. J. Hanzlík, J. Hovorka, Z. Sames, S. Toma, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 53 (1988) 903-911.
109. J. Langmaier, Z. Samec, *J. Electroanal. Chem.* 528 (2002) 77-81.
110. I.V. Nelson, R.T. Iwamoto, *Anal. Chem.* 35 (1963) 867.
111. M. Caillon-Caravanier, B. Claude-Montigny, D. Lemordant, G. Bossier, *Solid State Ionics* 149 (2002) 285-294.
112. A. Balducci, U. Bardi, S. Caporali, M. Mastagostino, F. Soavi, *Electrochem. Commun.* 6 (2004) 566-570.
113. F.F.C. Bazito, M.C.C. Ribeiro, R.M. Torresi, *57<sup>th</sup> Meeting of the International Society of Electrochemistry, Edinburgh, Skotsko, 27. srpen – 1. září 2006*, Book of Abstracts (R. Hillman, Ed.), abstrakt S1-O-31.
114. B. Garcia, S. Lavallee, G. Perron, C. Michot C, M. Armand, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 4583-4588.
115. J. Reiter, J. Vondrák, F. Opekar, J. Velická, *Chem. Listy* 98 (2004) 614-615.
116. J. Vondrák, M. Sedlaříková, J. Velická, B. Klápště, V. Novák, J. Reiter, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 1001-1004.
117. J. Reiter, J. Vondrák, F. Opekar, M. Sedlaříková, J. Velická, B. Klápště, *12<sup>th</sup> International Meeting on Lithium Batteries, Nara, Japonsko, 27. červen - 2. červenec 2004*, Meeting Abstracts, abstrakt 237.

## 7 SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ, VELIČIN A ZKRATEK

Symbol	Veličina	Jednotka
$A$	parametr Arrheniovy rovnice	K
$B$	parametr Arrheniovy rovnice	—
$C$	kapacita	F
$c(A)$	látková koncentrace složky A	$\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
$D_0(A)$	difusní koeficient látky A	$\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$
$E$	elektrodotový potenciál, elektromotorické napětí	V
$E(\text{PMMA-Cd-Cd}^{2+})$	potenciál PMMA-Cd-Cd <sup>2+</sup> referenční elektrody	V
$E_A$	aktivační energie	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$E_P(\text{OX})$	potenciál píku při anodickém ději	V
$E_P(\text{RED})$	potenciál píku při katodickém ději	V
$I$	proud	A
$i$	proudová hustota	$\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$
$I_P$	proud při píkovém potenciálu $E_P$	A
$l$	vzdálenost elektrod	cm
$n$	počet vyměňovaných elektronů	—
$p$	tlak	Pa
$R$	elektrický odpor	$\Omega$
$R$	molární plynová konstanta	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
$R^2$	korelační koeficient	—
$S$	plocha elektrody	$\text{cm}^2$
$t$	čas	den, min, s
$t$	teplota	$^{\circ}\text{C}$
$T$	termodynamická teplota	K
$T_0$	teplota skelného přechodu	K
$t_i$	teplota tání	$^{\circ}\text{C}$
$w$ (m/m)	hmotnostní zlomek	hm. %
$x$ (mol/mol)	molární zlomek	mol. %

$Y_0$	kapacita CPE	F
$Z$	impedance	$\Omega$
$\Delta E_p$	rozdíl píkových potenciálů $E_p(\text{OX})$ a $E_p(\text{RED})$	V
$\theta$	fázový úhel CPE	°
$\nu$	rychlost polarizace	$\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$
$\gamma$	měrná vodivost	$\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
$\rho$	měrný odpor	$\Omega\cdot\text{cm}$

### Zkratky

1-2, EDMA	ethylenglykol dimethakrylát
2-2	diethylenglykol dimethakrylát
3-2	triethylenglykol dimethakrylát
4-2	tetraethylenglykol dimethakrylát
AIBN	2,2'-azobis(isobutyronitril)
BEE	ethylether benzoinu
BMI	1-butyl-3-methylimidazolium
CPE, Q	prvek s konstantním fázovým posunem (z ang. constant-phase element), pseudokapacita
DEC	diethylkarbonát
DMC	dimethylkarbonát
DMF	N,N-dimethylformamid
DMSO	dimethylsulfoxid
EC	ethylenkarbonát
EIS	elektrochemická impedanční spektroskopie
EMA	ethyl methakrylát
EMI	1-ethyl-3-methylimidazolium
EOEMA	2-ethoxyethyl methakrylát
Fc	ferrocen
$\text{Fc}^+ \text{BF}_4^-$	tetrafluoroboritan ferricinia
GPE	gelový polymerní elektrolyt (gel polymer electrolyte)
HexaDIMA	hexametylen dimethakrylát
ISE	iontově selektivní elektroda

MA	methakrylát
MMA	methyl methakrylát
NASICON	Na super ionic conductor
PC	propylenkarbonát
PEO	poly(ethylenoxid)
PMI	1-propyl-3-methylimidazolium
PMMA	poly(methyl methakrylát)
PPO	poly(propylenoxid)
PTFE	poly(tetrafluorethylen)
PVC	poly(vinylchlorid)
PVdF	poly(vinyliden fluorid)
PVdF-HFP	poly(vinyliden fluorid-co-hexafluoropropylen)
RTIL	iontová kapalina kapalná za laboratorní teploty (room temperature ionic liquid)
SCE	nasycená kalomelová elektroda
SEI	solid electrolyte interface
VTF rovnice	rovnice Vogel-Tamman-Fulcher



# **Část B**

## **Publikace**

Tato část disertační práce je věnována samostatné výzkumné práci a publikacím, které na jejím základě vznikly. Jde o šest chronologicky seřazených publikací v impaktovaných odborných časopisech, přičemž poslední dvě jsou publikovány on-line a jsou v tisku.

Publikace 1, 3 a 5 se věnují přípravě a základnímu výzkumu nových polymerních elektrolytů na bázi různých methakrylátů. Publikace 2 se zabývá studiem transportních procesů ve struktuře polymerního elektrolytu a kinetikou elektrochemické reakce komplexů přechodných kovů. Práce 6 ukazuje aplikační výstup studovaných materiálů v elektrochemii a analytické chemii – vývoj a studium solid-state referenční elektrody. Článek 5 je přehledným výstupem shrnujícím dosažené výsledky za poslední období.

## SEZNAM PUBLIKOVANÝCH PRACÍ

- [1] Jiří Vondrák, Jakub Reiter, Jana Velická, Břetislav Klápště, Marie Sedlaříková, Jan Dvořák  
Ion-conductive polymethylmethacrylate gel electrolytes for lithium batteries  
Journal of Power Sources 146 (2005) 436-440
- [2] Jakub Reiter, Jiří Vondrák, Zdeněk Mička  
The electrochemical redox processes in PMMA gel electrolytes - behaviour of transition metal complexes  
Electrochimica Acta 50 (2005) 4469-4476
- [3] Jakub Reiter, Jiří Michálek, Jiří Vondrák, Dana Chmelíková, Martin Přádný, Zdeněk Mička  
Poly(ethyl methacrylate) and poly(2-ethoxymethyl methacrylate) based polymer gel electrolytes  
Journal of Power Sources 158 (2006) 509-517
- [4] Jakub Reiter, Jiří Vondrák, Jana Velická, Zdeněk Mička  
Nové elektrolyty nejen pro chemické zdroje elektrické energie  
Chemické listy 100 (2006) 133-139
- [5] Jakub Reiter, Jiří Vondrák, Jiří Michálek, Zdeněk Mička  
Ternary polymer electrolytes with 1-methylimidazole based ionic liquids and aprotic solvents  
Electrochimica Acta  
v tisku, publikováno on-line (<http://www.sciencedirect.com/>)
- [6] Jakub Reiter, Jiří Vondrák, Zdeněk Mička  
Solid-state Cd-Cd<sup>2+</sup> reference electrode based on PMMA gel electrolytes  
Solid State Ionics  
přijato