

SÍŤOVACÍ ČINIDLA A JEJICH VLIV NA ELEKTROCHEMICKÉ VLASTNOSTI GELOVÝCH POLYMERNÍCH ELEKTROLYTŮ

I. Veselková a M. Sedlaříková

Ústav elektrotechnologie, FEKT, VUT v Brně, Technická 10, 616 00 Brno, Česká republika

Abstract

Cross linking agent is a bond which links one polymer chain to other, changes a liquid polymer into solid or gel structure by restricting the ability of movement. In polymer chemistry cross linking usually refers to the use of cross-links to promote a change in the physical properties of polymers. In gel polymer electrolytes amount of cross-links, which is adding in liquid solution, change not only mechanical properties of gels, but also affect electrochemical properties.

Úvod

Gelové polymerní elektrolyty (GPE) patří do skupiny populárních elektrolytů, které by měly v budoucnu nahradit dosud nejpoužívanější kapalně elektrolyty. GPE mají oproti stávajícím kapalným elektrolytům řadu výhod, zejména vysokou flexibilitu (schopnost vyrábět velmi tenké baterie) nebo odolnost vůči vysokým teplotám a tlakům. Polymerní elektrolyty jsou odolnější vůči změnám objemu elektrod během nabíjení a vybíjení a díky dobré přilnavosti k povrchu elektrod, zabráňují snížení kapacity baterie [4], [8].

Síťování je vazba, která spojuje jeden řetěz polymeru k jinému. Pomocí této vazby lze měnit strukturu polymeru na pevnou či gelovou. Kapalně stav polymeru může být přeměněn na pevný či gelový tím, že se řetěz polymeru vzájemně propojí mezi sebou. Přidání zesíťovacího činidla mezi polymerními řetězci ovlivňuje a mění fyzikální vlastnosti polymeru, jaké jsou elasticita, viskozita polymeru, nerozpustnost, teplota tání [2], [7] atd. Polymerní elektrolyty jsou důležité, protože jsou mechanicky pevné, odolné vůči teplotě a napadení rozpouštědly.

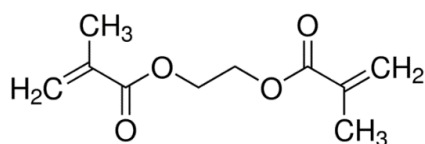
V tomto výzkumu hlavním cílem bylo zjistit, jestli množství síťovacího činidla má vliv nejen na fyzikální a mechanické vlastnosti gelových polymerních elektrolytů, ale i na elektrochemické vlastnosti. Dalším úkolem bylo zjistit, jestli druh síťovacího činidla má nějaký vliv na tyto vlastnosti elektrolytů.

Použité chemikálie

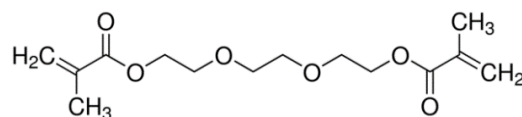
Hexafluorofosfát lithný 98 % (LiPF_6), ethylen karbonát (EC), diethyl karbonát (DEC), methyl methakrylát (MMA), benzoin ethyl ether (BEE) tvořily základ chemického složení gelového polymerního elektrolytů [4], [5], [6].

Ethylen glykol dimethakrylát (EDMA), triethylene glykol dimethakrylát (TEGDMA) byly použity jako síťovací činidla [4]. Na obrázku 1 jsou uvedeny struktury molekul použitých síťovacích činidel.

Všechny použité chemikálie byly zakoupeny od firmy Sigma-Aldrich.



(a) EDMA



(b) TEGDMA

Obr. 1: Struktura molekul použitých síťovacích činidel. [1][3]

Příprava gelových polymerních elektrolytů

Roztok gelového polymerního elektrolytu byl připraven následujícím způsobem. Sůl LiPF₆ byla rozpuštěna v roztoku EC:DEC (v hmotnostním poměru 1:1). Pak k roztoku byly přidány monomer MMA, síťovací činidlo v určitém poměru a iniciátor UV-polymerace BEE. Po dobu míchání 20 minut byl tento roztok ve speciální skleněné formě umístěn do ultrafialového záření, aby se dosáhl gelové struktury. Doba UV-polymerace se trvala 60 minut.

Měřicí techniky

Elektrochemická testovací cela El-Cell byla použita pro měření elektrochemických vlastností gelových polymerních elektrolytů. GPE o průměru 16 mm byl uzavřen mezi dvě ocelové elektrody testovací cely a následně tato cela byla připojena k potenciostátu Bio-Logic pro měření vlastností.

Elektrická vodivost GPE byla stanovena pomocí impedančního spektroskopického měření s frekvenčním rozsahem od 1 MHz do 0,1 Hz s amplitudou signálu 10 mV [5].

Elektrochemická stabilita gelových vzorků byla popsána potenciálovým oknem. Potenciálová okna byly měřeny metodou lineární voltametrie v měřicím rozsahu potenciálu od 0,1 V do 5,1 V s rychlostí změny 0,5 mV/s [6].

Experiment

Gelové polymerní elektrolyty s různými síťovacími činidly byly připraveny pomocí UV-záření. Veškerá manipulace s gelovými vzorky probíhala v rukavicovém boxu Jacomex v argonové atmosféře. Hlavním cílem experimentu bylo zjistit jaký vliv má druh síťovacího činidla na mechanické vlastnosti gelu a jak množství použitého síťovadla ovlivňuje elektrochemické vlastnosti gelového elektrolytu. V Tabulce 1 jsou uvedeny hodnoty elektrické vodivosti a potenciálových oken připravených gelových vzorků.

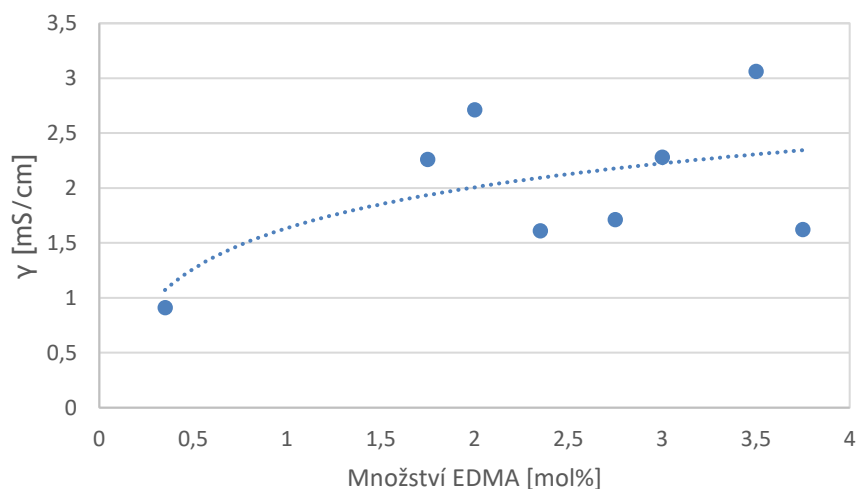
Tab. 1: Elektrochemické vlastnosti gelových elektrolytů.

| Množství EDMA [mol%] | Elektrická vodivost γ [mS/cm] | Potenciálové okno [V] | |
|----------------------------|--|-----------------------|------------|
| | | 5 μ A | 10 μ A |
| 0,35 | 0,91 | 2,71 | 3,16 |
| 0,75 | - | - | - |
| 1,0 | - | - | - |
| 1,75 | 2,26 | 2,91 | 3,42 |
| 2,0 | 2,71 | 1,68 | 2,25 |
| 2,35 | 1,61 | 3,19 | 3,84 |
| 2,75 | 1,71 | 3,86 | 4,26 |
| 3,0 | 2,28 | 4,01 | 4,89 |
| 3,5 | 3,06 | > 5,1 | > 5,1 |
| 3,75 | 1,62 | 3,70 | 4,37 |

Množství síťovacího činidla se měnilo od 0,35 mol% do 3,75 mol%. Gely s množstvím EDMA 0,75 mol% a 1,0 mol% nebyly úplně zpolymerizovány. Z mechanických vlastností těchto gelů lze odlišit špatnou manipulaci se vzorkem, zvýšenou elasticitu a vlhkost povrchu vzorků. Ostatní gely ze série s použitím EDMA měly dobré mechanické vlastnosti, jaké jsou dobrá manipulace se vzorky, přijatelná elasticita, pružnost a přiměřeně vlhký povrch vzorků.

Gely na bázi TEGDMA nebyly zpolymerizovány za 60 minut a měly podobné mechanické vlastnosti jako gely s množstvím EDMA 0,75 mol% a 1,0 mol%. Toto může být způsobeno tím, že TEGDMA je nevhodné síťovací činidlo s ostatními chemikáliemi, které tvoří chemické složení gelového elektrolytu nebo doba gelace roztoku GPE musí být delší než 60 minut.

Na obrázku 2 lze vidět, jak se mění elektrická vodivost v závislosti na množství použitého síťovadla. Lze předpokládat, že s nárůstem množství síťovadla (do 3,5 mol%) pomalu narůstá i elektrická vodivost GPE.



Obr. 2: Graf závislosti elektrické vodivosti na množství použitého síťovacího činidla.

Závěr

Cílem práce bylo zjistit, jestli množství síťovacího činidla ovlivňuje elektrochemické vlastnosti gelových elektrolytů. Během experimentu byly připraveny dvě série gelových vzorků s dvěma různými síťovadly. V každé sérii se měnilo množství síťovacího činidla od 0,35 mol% až 3,75 mol%. Gelové polymerní elektrolyty zesíťované pomocí síťovadla EDMA měly dobré mechanické vlastnosti jako dobrá manipulace se vzorky, přijatelná elasticita, a to se jevílo u vzorku s obsahem EDMA větší než 1,0 mol%. Lze vidět, že množství síťovadla má vliv nejen na mechanické vlastnosti, ale i na elektrochemické vlastnosti. S nárůstem síťovadla elektrická vodivost pomalu narůstá, což může být způsobeno i různým množstvím jiných chemikálií, které tvoří celkové chemické složení GPE.

Hlavním cílem výzkumu gelových polymerních elektrolytů je vytvoření stabilního, odolného vůči vysoké teplotě a vysoce vodivého GPE, který by bylo možné používat v různých elektrochemických článcích, jako jsou lithné akumulátory či baterie a superkondenzátory. Takový vyvinutý gelový elektrolyt by měl nahradit nejpoužívanější kapalné elektrolyty.

Poděkování

Publikace vznikla za finanční podpory v rámci projektu specifického výzkumu na VUT „Materiály a technologie pro elektrotechniku IV“ (projekt č. FEKT-S-20-6206).

Literatura

- [1] Ethylene glycol dimethacrylate. Sigma-Aldrich [online]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/ethyleneglycoldimethacrylate198229790511?lang=en®ion=CZ>
- [2] MAITRA J., SHUKLA V. K.: Cross-linking in Hydrogels – A Review: American Journal of Polymer Science 4(2) (2014) 25-31.
- [3] Triethylene glycol dimethacrylate. Sigma-Aldrich [online]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/triethyleneglycoldimethacrylate2863210916011?lang=en®ion=CZ>
- [4] VESELKOVA I., JAHN M., SEDLAŘÍKOVÁ M., VONDRÁK J.: An influence of cross-linking agent on electrochemical properties of gel polymer electrolytes: Renewable Energy Sources: Engineering, Technology, Innovation. Springer 1 (2019) 1035-1042.
- [5] VESELKOVA I., PETEROVÁ S., SEDLAŘÍKOVÁ M.: Gel electrolytes based on copolymers: ECS Transaction 1 (2019) 89-96.
- [6] VESELKOVA I., SEDLAŘÍKOVÁ M., FAFÍLEK G., GIERL-MAYER C.: Electrochemical and thermal properties of gel polymer electrolytes modified by flame retardants: ECS Transaction 1 (2019) 47-55.
- [7] WONG R., ASHTON M., DODOU K.: Effect of crosslinking agent concentration on the properties of unmedicated hydrogels: Pharmaceutics 7 (2015) 305-319.
- [8] ZHU M., WU J., WANG Y.: Recent advances in gel polymer electrolyte for high-performance lithium batteries: Journal of Energy Chemistry 37 (2019) 126-142