

# Elektrolit żelowy

## Wstęp

Elektrolit żelowy można zaliczyć do kategorii elektrolitów polimerowych. Elektrolity żelowe otrzymuje się poprzez spęcznianie polimeru roztworem elektrolitu wodnego lub niewodnego w zależności od potrzeb. Elektrolity te posiadają przewodnictwo elektryczne porównywalne z przewodnością elektrolitów ciekłych. Żelowe elektrolity polimerowe (gel polymer electrolyte *ang.*) znalazły zastosowanie między innymi w konstrukcji baterii litowych, urządzeń elektrochromowych, superkondensatorów, elektrod odniesienia. Konsystencja elektrolitów żelowych do pewnego stopnia zabezpiecza ogniwa przed zwarcieniem. Elektrolity żelowe nazywane też są „plastycznymi elektrolitami polimerowymi” lub też „elektrolitami polimerowymi trzeciej generacji”. Pod względem fizycznym są to lepkie ciecze.

Elektrolity żelowe otrzymuje się poprzez wprowadzenie polimeru do elektrolitu ciekłego. Żel posiada kohezję przypisaną ciałom stałym natomiast dyfuzja jonów jest charakterystyczna dla cieczy. Te unikalne właściwości powodują, że żel znalazł wiele istotnych zastosowań jako elektrolit polimerowy [1].

Najczęściej stosowane polimery do otrzymywania elektrolitów żelowych to poli(oksyetylen) (PEO), poli(oksypropylen) (PPO), poli(akrylonitryl) (PAN), poli(chlorek winylu) (PVC), poli(fluorek winylidenu) (PVdF), poli(metakrylan metylu) (PMMA). Rozpuszczalniki niewodne używane do spęczniania polimeru to węglan propylenu PC, węglan etylenu EC, tertehydrofuran THF, dimetoksyeter. Rozpuszczalniki wraz z odpowiednimi solami stanowią elektrolit spęczniający.

Z powyższych polimerów często stosowany ze względu na niską cenę jest PMMA. Polimer ten wykazuje dobre właściwości żelujące. Lepkość elektrolitu żelowego zależy od ilości PMMA, co więcej również przewodnictwo jest ściśle związane z ilością polimeru [2]. Im większa ilość PMMA tym przewodnictwo polimeru żelowego jest mniejsze. Wartość przewodnictwa polimeru żelowego składającego się z PMMA, roztworu nadchloranu litu  $\text{LiClO}_4$  w węglanie propylenu PC zmienia się w granicach od  $5 \times 10^{-3}$  –  $5 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ . Przy niskich stężeniach polimeru, nie przekraczających 20% wagowych PMMA, układ traktowany jako ciekły elektrolit zamknięty w matrycy polimerowej. Spadek przewodnictwa jonowego oraz wzrost energii aktywacji przewodnictwa dla wysokich stężeń PMMA powyżej 45% jest przypisany oddziaływaniom pomiędzy łańcuchem polimerowym a pozostałymi składnikami elektrolitu.

---

<sup>1</sup> A. Manuel Stephan, Eur Polym J 2005;41:15.

<sup>2</sup> Appetecchi GB, Croce F, Scrosati B. Electrochim Acta 1995;40:991.

Umownie za ciekły elektrolit uważa się układ, w którym ilość PMMA nie przekracza 20% wagowych całości materiału.

Praktyczne zastosowanie uzyskały żelowe elektrolity polimerowe z solami litu stosowane w odwracalnych i pierwotnych ogniwach litowych. Żelowe polimery przewodzące z kwasowymi elektrolitami wodnymi stosowane są w ogniwach paliwowych typu PMFC (polymer membrane fuel cell *ang.*)

## Część doświadczalna

Odczynniki

Poli(metakrylan metylu) – PMMA

Dimetyloformamid - DMF

Węglan propylenu –PC

Węglan etylenu –EC

Nadchloran magnezu – $Mg(ClO_4)_2$

Nadchloran litu  $LiClO_4$

Heksacyjanożelazian potasu -  $K_3[Fe(CN)_6]$

Celem ćwiczenia jest sporządzenie polimeru żelowego oraz jego charakteryzacja za pomiaru przewodnictwa metodą konduktometryczną (A) oraz wyznaczenie efektywnego współczynnika dyfuzji (B).

*Przygotowanie elektrolitu żelowego:*

Elektrolit żelowy należy otrzymać w trzech etapach.

Etap pierwszy polega na otrzymaniu elektrolitu ciekłego poprzez rozpuszczenie odpowiedniej soli (np:  $Mg(ClO_4)_2$ ) +  $K_3[Fe(CN)_6]$  w mieszaninie rozpuszczalników: np: EC: PC:DMF w stosunku wagowym 1:1:1. Całość umieścić w kolbie stożkowej ( $50cm^3$ ) zamkniętej korkiem. Kolbę umieścić na mieszadle magnetycznym i mieszać do całkowitego rozpuszczenia soli  $Mg(ClO_4)_2$  (1 g/50ml) +  $K_3[Fe(CN)_6]$  ( w ilości  $\sim 0.002 M/dm^3$ )

W etapie drugim należy stopniowo, bardzo powoli, dodać sproszkowany polimer PMMA. *Nie wolno dopuścić do wsypania całości w jednej porcji!*

W etapie trzecim należy umieścić mieszaninę w łaźni wodnej i ogrzewać w temp  $85^\circ C$  przez 45-60 minut, aby doprowadzić do całkowitego rozpuszczenia PMMA. Temperatura nie może przekroczyć  $100^\circ C$ . Po rozpuszczeniu finalny produkt wlać między płytki teflonowe (PTFE) w celu uformowania żelu. Pozostawić gel na 24h w formie PTFE. W Tabeli 1 podano skład polimeru żelowego.

Tabela 1

PMMA [g]	plastyfikator [g]	EC [g]	PC [ml]	Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [g]	K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]
1	25	12.5	10.2	1.0	wg zaleceń przewodzącego

*A) Pomiar przewodności*

Aparatura - konduktometr

Umieścić naczynko konduktometryczne w elektrolicie żelowym. Zmierzyć przewodność żelu i wyznaczyć przewodnictwo właściwe żelu. Stałą naczynka wyznaczyć dla 0.1M KCl w temp. 25°C, wiedząc że przewodnictwo właściwe 0.1 KCl  $\sigma = 0,14086 \text{ S m}^{-1}$ .

Porównać uzyskane wyniki z danymi literaturowymi.

*B) Pomiar efektywnego współczynnika dyfuzji metodą chronoamperometryczną*

Aparatura – potencjostat - galwanostat

Elektrolit żelowy umieścić w naczyniu elektrochemicznym wyposażonym w 3 elektrody

- 1) –elektrodę pomocniczą ( blacha Pt)
- 2) elektrodę badaną -dysk Pt
- 3) elektrodę odniesienia ( Ag/AgCl)

Przeprowadzić pomiar krzywej chronoamperometrycznej przy potencjale elektrody badanej odpowiedniej dla reakcji redukcji jonu  $\text{Fe(CN)}_6^{3-} + e = \text{Fe(CN)}_6^{4-}$ .

Krzywa chronoamperometryczna opisana jest równaniem Cottrella

$$I_c = -nFA D^{1/2} c / \pi^{1/2} t^{1/2}$$

gdzie  $I$  – natężenie prądu

$A$ - powierzchnia elektrody [ $\text{cm}^2$ ]

$D$ - współczynnik dyfuzji depolaryzatora

$n$ - ilość elektronów biorących udział w reakcji

$I$ - stała Faradaya

*C) Pomiar efektywnego współczynnika dyfuzji metodą chronowoltamperometryczną*

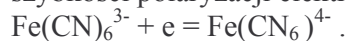
Aparatura – potencjostat-galwanostat

Elektrolit żelowy zawierający substancję elektroaktywną (stęż. mM)  $\text{Fe(CN)}_6^{3-}$  (lub ferrocen) umieścić w naczyniu elektrochemicznym wyposażonym w 3 elektrody

- 4) –elektrodę pomocniczą ( blacha Pt)

5) elektrodę badaną -dysk Pt (ultramikroelektroda) o powierzchni od 25 – 2  $\mu\text{m}$  elektrodę odniesienia ( Ag/AgCl)

Wykonać pomiar krzywej chronowoltamperometrycznej na ultramikroelektrodzie w zakresie potencjałów odpowiadającym reakcji elektrodowej depolaryzatora: Pomiaru dokonać przy szybkości polaryzacji elektrody 4 mV/s.



Wielkość prądu dyfuzyjnego (limitowanego dyfuzją do elektrody) dana jest zależnością

$$I_s = -4nFDc^b r_e$$

gdzie

$I_s$  –prąd w warunkach stacjonarnych

$c^b$  stężenie substancji elektroaktywnej w elektrolicie żelowym

$r_e$  – promień ultramikroelektrody .

Obliczyć efektywny współczynnik dyfuzji i porównać z danymi literaturowymi.

---

Literatura

1. F.M. Gray, Polymer electrolytes, VCH 1998
2. A. M. Stephan, Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries, European Polymer Journal 42(2006)21-42
3. B. Scrosatti, *et al.* Proton polymeric gel electrolyte membranes based on polymethylmethacrylate, Journal of The Electrochemical Society 146(1)27-31(1999).