

Przewodzący jonowo elektrolit oraz zastosowanie imidazoliowych cieczy jonowych

Przedmiotem wynalazku są nowe przewodzące jonowo elektrolity zawierające jako rozpuszczalnik soli litowych imidazoliowe ciecze jonowe, przeznaczone do pracy w ogniwach litowych i litowo-jonowych oraz zastosowanie imidazoliowych cieczy jonowych.

Odwracalne ogniwa litowe i litowo-jonowe znajdują obecnie bardzo szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach techniki. Rynek baterii litowych można podzielić na dwie grupy urządzeń: rynek baterii małych, coraz bardziej miniaturyzowanych, do zasilania różnego typu urządzeń elektronicznych, takich jak laptopy czy telefony komórkowe oraz duże baterie do zastosowania w przemyśle motoryzacyjnym, w silnikach elektrycznych lub hybrydowych. Przemysł energetyczny jest kolejną dziedziną techniki, która jest zainteresowana urządzeniami o dużej pojemności do magazynowania energii, pozyskiwanej między innymi z odnawialnych źródeł, których podstawową niedogodnością jest okresowość ich występowania. Najbardziej dostępnymi odnawialnymi źródłami są energia wiatru i promieniowania słonecznego, lecz ich najwyższa intensywność występowania często ma miejsce w czasie niskiego zapotrzebowania na energię elektryczną, stąd konieczność magazynowania pozyskanej energii.

W bezwodnych, odwracalnych litowych i litowo-jonowych ogniwach chemicznych najczęściej jako katodę stosuje się aktywne materiały zdolne do interkalacji litu, takie jak: LiCoO_2 , LiMn_2O_4 lub badany intensywnie LiFePO_4 [B.L. Ellis, K.T. Lee, L.F. Nazar, *Chem. Mater.* 22 (2010) 691–714], zaś w charakterze anody wykorzystywane są materiały zawierające lit, takie jak metaliczny lit (baterie litowe) [U.S. Pat. No. 4,576,883], jego stopy [D. Fauteux, and Koksang, R., *J. Appl. Electrochem.*, 23 (1993) 1–10] lub lit interkalowany w strukturę materiału węglowego (baterie litowo-jonowe) [U.S. Pat. No. 5,196,279], a elektrolit stanowią bezwodne roztwory soli litu w polarnych rozpuszczalnikach organicznych. Ciekły roztwór elektrolitu wprowadza się do porowatych separatorów polimerowych [U.S. Pat. No. 5,176,953; U.S. Pat. No. 6,830,849] lub w niektórych rozwiązaniach, takich jak baterie noszące rynkową nazwę baterii litowo-polimerowych, zamyka się w strukturze usieciowanych fizycznie lub chemicznie żeli polimerowych [U.S. Pat. No. 5,275,750; U.S. Pat. No. 6,821,675].

Oddzielną grupę elektrolitów stanowią stałe elektrolity polimerowe, w których rozpuszczalnikiem dla soli litowej jest związek wielkocząsteczkowy - najczęściej wykorzystywany w tym celu jest poli(tlenek etylenu) lub jego kopolimery [*M.B. Armand, M. Duclot US Pat 4,303,748 (1981)*]. Jednak stałe elektrolity polimerowe, z uwagi na niską przewodność jonową, nie weszły do praktyki przemysłowej. Opisanych zostało wiele metod modyfikacji stałych elektrolitów polimerowych w celu uzyskania lepszych parametrów elektrochemicznych. Jedną z nich polega na dodatku małych cząsteczkowych rozpuszczalników, takich jak: glikole oksyetylenowe [*N. Kuroda, H. Kobayashi, K. Matsuura; US Pat 4,970,012 (1990)*] lub węglany alifatyczne (EC/PC) [*M.P. Rossoll, A.J. Revilock; US Pat 5,089,027 (1992)*]. W innej metodzie wprowadza się dodatek nanoceramiki, takiej jak: Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , ZnO , TiO_2 **Błąd! Nie można odnaleźć źródła odwołania., Błąd! Nie można odnaleźć źródła odwołania.** Wprowadzona ceramika o specyficznym nonometrowym wymiarze ziaren pozytywnie wpływa na: stabilność mechaniczną, elektrochemiczną (zwiększenie okna potencjału) i termiczną, stabilizację fazy pomiędzy elektrodą litową a elektrolitem oraz wzrost liczb przenoszenia kationów litowych.

Typowo jako rozpuszczalniki w niewodnych elektrolitach przeznaczonych do baterii litowych i litowo-jonowych wykorzystuje się aprotonowe, polarne organiczne pochodne zdolne do rozpuszczenia soli litowej i nieulegające elektrolizie. Przykłady takich rozpuszczalników obejmują węglany alifatyczne, takie jak: węgiel etylenu (EC) i propylen (PC), węgiel etylo-metylu (MEC), węgiel dimetylu (DMC) lub ich mieszaniny, laktony, takie jak: γ -butyrolakton, 3-metylo- γ -walerolakton oraz estry, takie jak: 1,2-dimetoksyetan, tetrahydrofuran i dioksolan. Jako sole litu głównie stosuje się LiPF_6 oraz LiBF_4 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiAsF_6 , LiClO_4 i LiCF_3SO_3 oraz nowe sole takie jak: diszczawianoboran litu (LiBOB) lub difluoro(szczawiano)boran litu.

Elektrolit spełniający wymagania pracy w ogniwie litowym lub litowo-jonowym powinien być stabilny elektrochemicznie w szerokim zakresie potencjału, powinien charakteryzować się wysoką przewodnością jonową wynikającą wyłącznie z ruchu kationów litowych, powinien być stabilny chemicznie oraz tworzyć na powierzchni elektrod warstwę ochronną o oporze możliwie niskim i nienarastającym w czasie. Ponadto, od elektrolitu wymaga się stabilności termicznej i niepalności, co jest bardzo ważne z punktu widzenia bezpieczeństwa pracy urządzenia. Nie jest znany jeszcze taki elektrolit, który spełniałby wszystkie wymienione wymagania. Stosowane przemysłowo rozpuszczalniki zapewniają elektrolitom przede wszystkim odpowiednio wysoką przewodność jonową, dzięki wysokiej polarności oraz stosunkowo niskiej lepkości roztworów soli. Jednak pomimo tych zalet nie są

najlepszym rozwiązaniem z uwagi na wysoką prężność par i wysoką palność, co skutkuje niskim punktem zapłonu.

Z uwagi na incydenty związane z zapaleniem się, a nawet eksplozją litowych urządzeń zasilających obecnie duży nacisk kładziony jest na zwiększenie bezpieczeństwa pracy ogniów. Przedstawionych zostało wiele propozycji zastosowania związków uniepalniających jako dodatków do niewodnych elektrolitów, na przykład użycie dodatku liniowych i cyklicznych estrów fosforowych, lub innych pochodnych fosforowych jako retardantów [*Mitsubishi Chem. Corp. EP 1357628 (A1) (2003), US 172201 (A1) (2006), S. Yuji, O. Masami, JP2006086355(A)-2006-03-30*]. Żaden z opracowanych dodatków nie był wystarczająco satysfakcjonujący, głównie z powodu wysokiej reaktywności tych pochodnych w stosunku do innych elementów baterii.

Nowe rozwiązania koncentrują się na całkowitym wyeliminowaniu zagrożenia zapłonem, przy możliwie wysokich parametrach elektrochemicznych, poprzez zastąpienie polarnych, lotnych rozpuszczalników dla soli litowych niskotopliwymi solami, tzw. cieczami jonowymi. Ciecze jonowe są obecnie uważane za alternatywne w stosunku do alkilowych węglanów składniki elektrolitów do zastosowania w bateriach litowych i litowo-jonowych, ponieważ posiadają szereg zalet, do których przede wszystkim zalicza się niepalność, nielotność i wysoką przewodność jonową. Ponadto są stabilne chemicznie, elektrochemicznie oraz odporne na wysoką temperaturę [*JP 2006086355 (A); Pat. Application EP 2010/0209783A1; A. Lewandowski, A. Świdorska-Mocek, J. Power Sources 2009, 194, 601–609; Armand, F. Endres, D.R. MacFarlane, H. Ohno, B. Scrosati, Nature Mater. 2009, 8, 621-629*].

Większość proponowanych cieczy jonowych do zastosowania jako rozpuszczalniki dla soli litowych są to sole zawierające kation imidazoliowy, pirydyniowy lub amoniowy i aniony typowe dla soli litowych stosowanych w elektrolitach: PF_6^- , BF_4^- , $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ czy CF_3SO_3^- [*D.R. MacFarlane, M. Forsyth, P. C. Howlett, J. M. Pringle, J. Sun, G. Annat, W. Neil, E. I. Izgorodina, Acc. Chem. Res. 2007, 40, 1165–1173; Pat. Application US 2011/0081583A1; Pat. Application EP 2010/2262037A1; Pat. Application US 2009/0169992A1; US Pat. 6365301*]. Dzięki jonowej budowie ciecze jonowe dobrze rozpuszczają sole w szerokim zakresie stężeń oraz wykazują wysoką przewodność jonową.

Właściwości fizykochemiczne niektórych cieczy jonowych imidazoliowych lub pirydyniowych były modyfikowane poprzez wprowadzenie różnych podstawników do azotu w pierścieniu aromatycznym kationu. Podstawnikami były grupy alkilowe [*S. Seki, Y. Ohno, Y. Kobayashi, H. Miyashiro, A. Usami, Y. Mita, H. Tokuda, M. Watanabe, K. Hayamizu, S.*

Tsuzuki, M. Hattori, N. Terada, J. Electrochem. Soc., 2007, 154, A173-A177, 2007], eterowe lub siloksanowe [*Pat. Application US 2012/0082903 A1*]. W wyniku modyfikacji ulegały zmianie takie właściwości jak: lepkość, temperatura topnienia, temperatura zeszklenia, napięcie powierzchniowe. Modyfikacja właściwości imidazoliowych cieczy jonowych za pomocą grup oksyetylenowych wprowadzanych do pierścienia aromatycznego poprzez atomy azotu, czyli w pozycje 1 i 3 jest opisana w literaturze [*G.D. Smith, O. Borodin, L. Li, H. Kim, Q. Liu, J.E. Bara, D.L. Gin, R. Nobel, Phys. Chem. Chem. Phys. 2008,10,6301-12; LVNR Ganapatibhotla, J. Zheng, D. Roy, S. Krishnan, Chem. Mater. 2010,22,6347-60*].

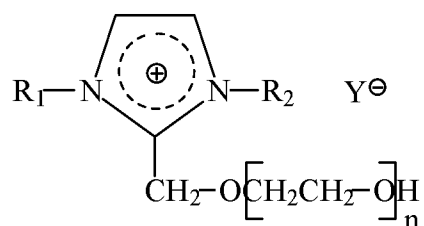
Intensywne badania elektrochemiczne imidazoliowych cieczy jonowych jako potencjalnych rozpuszczalników w elektrolitach wykazały wadę, która, mimo niewątpliwych zalet pochodnych imidazoliowych, ograniczyła możliwości ich praktycznego wykorzystania. Ustalono, że kation imidazoliowy jest podatny na reakcję redukcji wynikającą z obecności wodoru w pozycji C2, co się niekorzystnie odbija na stabilności elektrochemicznej, ograniczając ją poniżej 1,3 V w stosunku do Li^+/Li^0 [*B. Garcia, S. Lavallèe, G. Perron, Ch. Michot, M. Armand, Electrochim. Acta 2004,49,4583-8; H. Nakagawa, S. Izuchi, K. Kuwana, T. Nukuda, Y. Aihara, J. Electrochem. Soc. 2003,150,A695*]. Zastąpienie wodoru podstawnikiem alkilowym pozwoliło na rozszerzenie potencjału rozkładu soli imidazoliowych; takie badania zostały opisane dla grupy metylowej [*S. Seki, Y. Kobayashi, H. Miyashiro, Y. Ohno, A. Usami, Y. Mita, N. Kihira, M. Watanabe, N. Terada, J. Phys. Chem. B, 2006, 110, 10228*].

Nie są opisane przykłady zastosowania imidazoliowych cieczy jonowych zawierających podstawniki eterowe w pozycji C2 jako składników elektrolitów.

Kolejnym istotnym problemem, który ogranicza właściwości elektrolitów opartych na cieczach jonowych jest niski udział kationów litowych w transporcie ładunku elektrycznego. Liczby przenoszenia litu dla typowego elektrolitu ciekłego, roztworu LiPF_6 w PC, zawierają się w granicach 0,3-0,5 [*J. Zhao, L. Wang, X. He, Ch. Wan, Ch. Jiang, J. Electrochem. Soc. 2008,155,A292-A296*], natomiast w cieczach jonowych, z uwagi na ich jonową budowę, liczby przenoszenia litu są znacznie niższe i w zasadzie nie przekraczają wartości 0,1 [*Y. Saito, T. Umecky, J. Niwa, T. Sakai, S. Maeda, J. Phys. Chem. B 2007,111,11794-802*]. Prace mające na celu zwiększenie t_+ poprzez wzrost stężenia soli bez wywołania efektu krystalizacji dla cieczy N-butylo-N-metylo-pirolidyniowej z anionem $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ z solą $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (LiTFSI) pozwoliły na osiągnięcie wartości 0,13 [*T. Frömling, M. Kunze, M. Schönhoff, J. Sundermeyer, B. Roling, J. Phys. Chem. B 2008,112,12985-90*].

Celem wynalazku było wyeliminowanie wyżej opisanych niekorzystnych cech przewodzących jonowo elektrolitów przeznaczonych do pracy w ogniwach litowych i litowo-jonowych. Cel ten został osiągnięty dzięki zastosowaniu, w charakterze rozpuszczalnika, imidazoliowych cieczy jonowych podstawionych w pozycji C2 pierścienia imidazoliowego, w celu zwiększenia stabilności elektrochemicznej oraz zmniejszenia ruchliwości kationów cieczy jonowej.

Przewodzący jonowo elektrolit według wynalazku stanowi roztwór soli litowej LiX, gdzie X oznacza: F, Cl, Br, I, SCN, BF₄, PF₆, CF₃SO₃, N(CF₃SO₂)₂, C(CF₃SO₂)₃, ClO₄, CF₃COO, C₂F₅COO, B(C₂O₄)₂, BF₂(C₂O₄), BuB[(OCH₂CH₂)_nCH₃]₃ lub mieszanin tych soli, w rozpuszczalniku, którym jest imidazoliowa ciecz jonowa o wzorze ogólnym 1, w którym n jest liczbą naturalną od 0 do 50, R₁ i R₂ oznaczają grupę alkilową C_mH_{2m+1}, gdzie m jest liczbą naturalną od 0 do 10, a Y ma takie samo znaczenie jak X, przy czym może być takie samo lub różne od X.



Wzór 1

Korzystnie Y oznacza Cl, I, BF₄, PF₆, CF₃SO₃, (CF₃SO₂)₂N.

W celu zwiększenia stabilności elektrochemicznej do elektrolitu może być wprowadzony dodatek nanoceramiczny, taki jak np. SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, NaSICON.

Innym aspektem wynalazku jest zastosowanie imidazoliowej cieczy jonowej o wzorze ogólnym 1, gdzie n, R₁, R₂, m i Y mają wyżej podane znaczenie, jako rozpuszczalnika dla soli litowych w przewodzących jonowo elektrolitach przeznaczonych do pracy w ogniwach litowych i litowo-jonowych.

Korzystnie imidazoliową ciecz jonową o wzorze 1 stosuje się jako rozpuszczalnik soli litowych o wzorze LiX, gdzie X ma wyżej podane znaczenie, lub ich mieszanin.

Roztwór soli litowej w imidazoliowej cieczy jonowej zgodnie z wynalazkiem wprowadza się do separatora polimerowego lub do matrycy polimerowej z utworzeniem żelu polimerowego lub uplastycznionego elektrolitu polimerowego.

Jako matrycę polimerową stosuje się: kopolimery akrylonitrylu z monomerami winylowymi, poli(fluorek winylidenu) i kopolimery fluorku winylidenu z perfluorowanymi olefinami, poli(tlenek etylenu) lub kopolimery tlenku etylenu z tlenkiem propylenu, korzystnie poli(tlenek etylenu), poliakrylonitryl i jego kopolimery z akrylanem butylu, poli(fluorek winylidenu) i jego kopolimery z heksafluoropropylenem [P(VdF-co-HFP)].

Porowaty separator korzystnie stanowią polimerowe włókniny mikroporowate monowarstwowe wykonane z polipropylenu (PP), polietylenu (PE) lub wielowarstwowe, korzystnie składające się z trzech warstw PP-PE-PP.

Korzystnie sole litu są wybrane z grupy zawierającej: LiPF_6 oraz LiBF_4 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiClO_4 i LiCF_3SO_3 oraz sole boranowe takie jak: diszczawianoboran litu (LiBOB) lub difluoro(szczawiano)boran litu oraz ich mieszaniny.

Stosowane w niniejszym rozwiązaniu imidazoliowe ciecze jonowe zawierające grupy oligooksyetylenowe w pozycji C2 są otrzymywane w anionowej polimeryzacji tlenku etylenu, z zastosowaniem jako inicjatora alkoholanu wytworzonego z imidazoliowej cieczy jonowej podstawionej w pozycji C2 grupą hydroksymetylową, otrzymanej według metody opisanej w polskim patencie [*P. Kubisa, T. Biedroń, PL213124 (B1) (2013)*].

Zgodnie z wynalazkiem zastosowano w charakterze rozpuszczalnika ciecze jonowe, w których masa molowa kationu jest zwiększona poprzez wprowadzenie do niego grup oligooksyetylenowych o różnej długości, w celu wyeliminowania kwasowego atomu wodoru w tej pozycji i zastąpienie go podstawnikiem z udziałem stabilnego wiązania węgiel-węgiel. W stosunku do znanych imidazoliowych cieczy jonowych zastosowane ciecze podstawione oligomerycznymi grupami oksyetylenowymi charakteryzują się znacznie mniejszą mobilnością kationów, dzięki czemu zwiększa się udział kationów litowych w transporcie ładunku elektrycznego, których ruch dodatkowo wspomaga obecność podstawników eterowych. Właściwości fizyczne modyfikowanych cieczy jonowych, takie jak: lepkość, temperatura przemian fazowych [temperatura zeszczenia (T_g) i temperatura topnienia (T_m)] oraz przewodność jonowa zależą od liczby merów oksyetylenowych n w podstawniku eterowym oraz rodzaju anionu.

Ponadto podstawniki oligooksyetylenowe posiadają zdolność do koordynacji kationów litowych i wspomagają ich transport do elektrody w analogiczny sposób, jak to ma miejsce w stałych elektrolitach polimerowych opartych na polieterach.

Zastąpienie polarnych rozpuszczalników organicznych cieczami jonowymi pozwala zwiększyć bezpieczeństwo pracy ogniw litowo-jonowych poprzez obniżenie palności i prężności par elektrolitu.

Na rysunku przedstawiono:

Fig. 1 - Przewodność jonową cieczy jonowych [BuMeIm][BF₄]_nEO oraz elektrolitów z udziałem LiBF₄ o różnym stężeniu dla n=0.

Fig. 2 - Przewodność jonową cieczy jonowych [BuMeIm][BF₄]_nEO oraz elektrolitów z udziałem LiBF₄ o różnym stężeniu dla n=3.

Fig. 3 - Przewodność jonową [BuMeIm][BF₄]₇EO oraz ciekłych elektrolitów z udziałem LiN(CF₃SO₂)₂ i soli butylo(trialkoksy)boranowej BuB[(OCH₂CH₂)₂CH₃]₃.

Fig. 4 - Przewodność jonową elektrolitów zawierających ciecz jonową [BuMeIm][N(CF₃SO₂)₂]_nEO n=3 lub 7, sól LiBF₄ lub LiN(CF₃SO₂)₂ oraz PC.

Fig. 5 - Przewodność jonową elektrolitów zawierających ciecz jonową [BuMeIm][BF₄]_nEO n=0, 3 lub 7, sól LiBF₄ oraz SiO₂.

Fig. 6 - Przewodność jonową elektrolitów polimerowych zawierających PEO, ciecz jonową [BuMeIm][N(CF₃SO₂)₂]₃EO (W8) w różnych proporcjach i sól LiBF₄ w ilości 10% mol. w odniesieniu do PEO.

Przedmiot wynalazku został bliżej przedstawiony w przykładach wykonania.

Przykład 1.

Ciekle elektrolity z udziałem imidazoliowych cieczy jonowych [BuMeIm][BF₄]_nEO i soli litowych

W komorze rękawicowej w atmosferze argonu odważono do kolby kulistej 3 g cieczy jonowej zawierającej jako podstawniki w pozycji 1 pierścienia imidazoliowego grupę butylową, a w pozycji 3 grupę metylową i n = 0, 3 lub 7 merów oksyetylenowych w podstawniku przy węglu C2 { [BuMeIm][BF₄]_nEO }. Następnie dodano 10, 70 % wag. lub równomolową ilość soli litowej: LiBF₄, LiN(CF₃SO₂)₂ lub BuB[(OCH₂CH₂)₂CH₃]₃. W następnej kolejności wprowadzono około 20 ml acetonitrylu w celu rozpuszczenia soli. Po dokładnym wymieszaniu rozpuszczalnik oddestylowano pod obniżonym ciśnieniem i elektrolit suszono w warunkach próżni dynamicznej (10⁻²-10⁻³ mbara) przez 72 godziny w celu całkowitego usunięcia rozpuszczalnika. Elektrolity przygotowane w ten sposób przechowywano w atmosferze argonu. Lepkość tych układów w zależności od budowy cieczy jonowej, rodzaju i stężenia soli litowej zmienia się w szerokim zakresie, w temperaturze 20°C wynosi od kilku do kilkudziesięciu Pa·s. Dla cieczy jonowej [BuMeIm][BF₄]₃EO i 10 % mol. LiBF₄ wynosi 6,5 Pa·s. Przykładowe przebiegi przewodności jonowej w funkcji temperatury otrzymanych elektrolitów, wyznaczone na podstawie pomiarów spektroskopii impedancyjnej, zostały przedstawione na rysunkach 1 i 2. Dla elektrolitu z udziałem cieczy jonowej [BuMeIm][BF₄]₇EO i 10 % mol. soli LiN(CF₃SO₂)₂ przewodność wynosi 1×10⁻⁴

$S \cdot cm^{-1}$ w temperaturze $30^{\circ}C$. Analiza DSC wskazuje, że elektrolity ciekłe na bazie modyfikowanych imidazoliowych cieczy jonowych są całkowicie amorficzne i charakteryzują się niskimi temperaturami zeszklenia (T_g) zawierającymi się w zakresie od -50 do $-30^{\circ}C$.

Przykład 2.

Ciekłe elektrolity zawierające imidazoliowe ciecze jonowe [BuMeIm][N(CF₃SO₂)₂]_nEO, sól litową i węglan propylenu

Otrzymano ciekłe elektrolity z udziałem modyfikowanej cieczy jonowej, soli litowej i węglanu propylenu poprzez odważenie w komorze rękawicowej do kolby okrągłodennej 2 g odpowiedniej cieczy jonowej i 10 % wag. soli litowej: LiBF₄ lub LiN(CF₃SO₂)₂ a następnie wprowadzano za pomocą strzykawki bezwodny węglan propylenu (PC) w ilości równomolowej w stosunku do cieczy jonowej. Elektrolity z udziałem alifatycznych węglanów charakteryzują się znacząco mniejszą lepkością i wyższą przewodnością jonową. Na rys. 3 przedstawiono przewodność jonową elektrolitów zawierających ciecz jonową [BuMeIm][N(CF₃SO₂)₂]_nEO n=3 lub 7 oraz sól LiBF₄ lub LiN(CF₃SO₂)₂ z dodatkowym udziałem PC. Przewodność takich systemów wzrasta do wartości rzędu $10^{-3} S \cdot cm^{-1}$. Liczby przenoszenia wyznaczone metodą elektrochemiczną przedstawia tabela 1.

Tabela 1. Liczby przenoszenia litu dla ciekłych elektrolitów zawierających [BuMeIm][N(CF₃SO₂)₂]_nEO, sól litową i PC.

	liczba przenoszenia kationów litowych t_+	
	[BuMeIm][N(CF ₃ SO ₂) ₂] ₃ EO+PC/ LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	[BuMeIm][N(CF ₃ SO ₂) ₂] ₇ EO+PC/ LiBF ₄
1	0,024	-
2	0,24	0,037
3	0,015	0,076

Przykład 3.

Elektrolity zawierające imidazoliowe ciecze jonowe [BuMeIm][BF₄]_nEO, sól litową i koloidalną krzemionkę

W sposób opisany w przykładzie 1 otrzymano elektrolity z dodatkowym udziałem koloidalnej krzemionki w ilości 1,5; 4 lub 5 % wag.. W celu dokładnego wymieszania składników dodawano acetonitryl w niewielkiej ilości od 2 do 4 ml. Następnie usuwano rozpuszczalnik poprzez destylację pod obniżonym ciśnieniem (10^{-2} - 10^{-3} mbara) przez 8 godzin w temperaturze pokojowej a następnie przez 2 godziny w temperaturze $80^{\circ}C$. W

wyniku wprowadzenia krzemionki następuje niewielkie obniżenie temperatury zeszklenia układu, od 0,1 do 5 °C. Uzyskane wyniki przewodności w funkcji temperatury przedstawia rys. 4. Pomiarzy stabilności elektrochemicznej metodą woltamperometrii cyklicznej wykazały potencjał redukcji rzędu 0,1-0,2 V oraz na utlenienie 3,5-4 V w odniesieniu do potencjału litu.

Przykład 4.

Elektrolity polimerowe z udziałem cieczy jonowej [BuMeIm][N(CF₃SO₂)₂]₃EO, soli litowej i poli(tlenku etylenu)

Do kolby okrągłodennej odważono w atmosferze argonu 1 g PEO ($M_w=5 \cdot 10^6$), odpowiednią ilość cieczy jonowej [BuMeIm][N(CF₃SO₂)₂]₃EO (od 10 do 70 % wag.) oraz LiN(CF₃SO₂)₂. LiN(CF₃SO₂)₂ zastosowano w ilości 10 % mol. w stosunku do PEO. Do odważonych składników dodano około 20 ml bezwodnego acetonitrylu i mieszano za pomocą mieszadła magnetycznego do całkowitego rozpuszczenia mieszaniny. Uzyskany lepki roztwór wylano na płaską teflonową powierzchnię i usuwano rozpuszczalnik w komorze próżniowej z zastosowaniem próżni dynamicznej stopniowo obniżając ciśnienie przez około 12 h. Następnie elektrolity suszono przez dalsze 72 godziny w warunkach próżni dynamicznej przy ciśnieniu rzędu 10^{-2} - 10^{-3} mbara w celu całkowitego usunięcia rozpuszczalnika. Uzyskane elektrolity polimerowe posiadały właściwości membran o sile kohezji zwiększającej się wraz ze wzrostem udziału cieczy jonowej. Przewodność jonowa zmienia się w zależności od składu w zakresie od 10^{-6} S·cm⁻¹ dla 10 % wag. cieczy jonowej do 10^{-5} S·cm⁻¹ dla 70 % wag. cieczy jonowej w temperaturze 20°C. Wyniki przedstawia rysunek 5. Na podstawie DSC ustalono, że od zawartości 20 % wag. cieczy jonowej elektrolity nie posiadają frakcji krystalicznej PEO. Wyznaczono liczby przenoszenia litu z zastosowaniem metody elektrochemicznej. Dla układu 10% wag. [BuMeIm][N(CF₃SO₂)₂]₃EO + imid + PEO uzyskano średnią wartość liczby t_{Li^+} równą 0,42.

Przykład 5.

Elektrolity polimerowe z udziałem cieczy jonowej [BuMeIm][N(CF₃SO₂)₂]₃EO, soli litowej i kopolimeru akrylanu butylu z akrylonitrylem.

Otrzymano elektrolit polimerowy metodą opisaną w przykładzie 3. Zastosowano kopolimer akrylonitrylu z akrylanem butylu zawierający 67% mol. akrylonitrylu, ciecz jonową [BuMeIm][N(CF₃SO₂)₂]_nEO (n=3 lub 7) (od 10 do 80 % wag.) i 10 % wag. LiN(CF₃SO₂)₂. Otrzymano bardzo elastyczne membrany o wysokiej adhezji do elektrod. Wartość przewodności jonowej zawiera się w zakresie od 10^{-7} S·cm⁻¹ w temperaturze 20°C do $1,5 \cdot 10^{-4}$ S·cm⁻¹ w temperaturze 70°C. Badania DSC wykazują niskie temperatury zeszklenia,

T_g w zakresie $-50 - -40$ °C. Dla 70 % wag cieczy jonowej o $n=3$, $T_g = -48$ °C. Elektrolity oparte na kopolimerze akrylanu butylu z akrylonitrylem są całkowicie amorficzne.

Przykład 6.

Żelowe elektrolity polimerowe z udziałem cieczy jonowej [BuMeIm][N(CF₃SO₂)₂]₃EO, soli litowej i kopolimeru fluorku winylidemu z heksafluoropropylenem [P(VdF-co-HFP)].

Do kolby okrągłodennej odważono w atmosferze argonu 1 g P(VdF-co-HFP), odpowiednią ilość cieczy jonowej [BuMeIm][N(CF₃SO₂)₂]_nEO ($n=3$ lub 7) (od 10 do 80 % wag.) oraz 10 % wag. LiN(CF₃SO₂)₂. Do odważonych składników dodano około 20 ml bezwodnego acetonu. Następnie otrzymano elektrolity w sposób opisany w przykładzie 4. Uzyskane elektrolity polimerowe posiadały właściwości elastycznych membran o dobrych właściwościach mechanicznych. Przewodność jonowa jest rzędu 10^{-5} S·cm⁻¹ dla 60 % wag. cieczy jonowej w temperaturze 20 °C i osiąga wartość 10^{-4} S·cm⁻¹ w temperaturze 40°C. Wraz ze wzrostem udziału cieczy jonowej wartość przewodności się podnosi. Elektrolity te charakteryzują niskie T_g w zakresie $-50 - -40$ °C. Przy zawartości cieczy jonowej 60 % wag. o $n=3$, $T_g = -43$ °C. Obserwuje się ponadto niewielki udział fazy krystalicznej matrycy polimerowej o temperaturze topnienia 120-125°C.