

SYNTÉZA A ELEKTROCHEMICKÉ VLASTNOSTI ELEKTROLYTŮ NA BÁZI FOSFONIOVÝCH, SULFONIOVÝCH A IMIDAZOLIOVÝCH IONTOVÝCH KAPALIN PRO POUŽITÍ V LITHIUM-IONTOVÝCH BATERIÍCH

BARBORA GALAJDOVÁ, JAN ŽITKA, LUKÁŠ PAVLOVEC, OLGA TRHLÍKOVÁ, JANA KREDATUSOVÁ
a RAFAL KONEFAL

Ústav makromolekulární chemie Akademie věd České republiky, v.v.i., Heyrovského nám. 2, 162 00 Praha 6, Česká republika
gbarbora@seznam.cz

Došlo 24.1.23, přijato 30.3.23.

Tato práce popisuje syntézu a charakterizaci tří iontových kapalin (IL) s imidazolovými, fosfoniovými nebo sulfoniovými kationty. Tyto IL byly použity jako prekurzor pro přípravu elektrolytů přidáním různých typů lithných solí. Tepelné a elektrochemické vlastnosti elektrolytů byly studovány za účelem posouzení jejich použitelnosti v lithium-iontových bateriích (LIB). Ethylester kyseliny ethylmethylimidazolium fosfonové $[\text{EtMeIm}]^+[\text{EtPITE}]^-$ s přídavkem Li solí vykazoval velmi nízkou vodivost přibližně $0,02 \text{ mS cm}^{-1}$ a poměrně úzké okno elektrochemické stability 4,3 V. Ze všech studovaných IL vykazoval tento IL na bázi imidazolu nejhorší tepelné vlastnosti jak v čistém stavu, tak s přídavkem Li^+ soli. Proto je použití tohoto IL jako elektrolytu pro LIB nepravděpodobné. Methyltributylfosfonium bis(trifluormethylsulfonyl) imid $[\text{P}_{1444}]^+[\text{TFSI}]^-$ s Li solemi měl již výrazně vyšší vodivost $0,4\text{--}0,6 \text{ mS cm}^{-1}$ a vykazoval velmi široké okno elektrochemické stability 7 V. TGA křivky $[\text{P}_{1444}]^+[\text{TFSI}]^-$ ukazují vynikající tepelnou stabilitu až do $300 \text{ }^\circ\text{C}$. DSC měření ukázala semikrystalické chování $[\text{P}_{1444}]^+[\text{TFSI}]^-$; tato nepříznivá skutečnost byla překonána přídavkem Li^+ soli. Potenciál tohoto IL je pro použití v LIB velmi vysoký. Při pokojové teplotě je trimethylsulfonium bis(trifluormethyl sulfonyl) imid $[\text{S}_{111}]^+[\text{TFSI}]^-$ pevný krystalický materiál, proto byl smíchán s $[\text{P}_{1444}]^+[\text{TFSI}]^-$. Výsledná směs $[\text{P}_{1444}]^+[\text{S}_{111}]^+[\text{TFSI}]^-$ dosáhla ve srovnání s ostatními připravenými IL nejvyšších vodivostí $0,6\text{--}1,0 \text{ mS cm}^{-1}$. Zajímavá je také elektrochemická stabilita, jejíž hodnota ESW je 5,5 V. Tepelné vlastnosti jsou srovnatelné s vlastnostmi $[\text{P}_{1444}]^+[\text{TFSI}]^-$, nevykazuje však semikrystalické chování. Tato směs je slibným elektrolytem pro lithium-iontové baterie.

Klíčová slova: iontové kapaliny, elektrolyt, Li-ion baterie, sulfonium, fosfonium

Úvod

Lithium-iontové baterie (LIB) jsou v posledních letech v hledáčku mnoha vědců a vědeckých skupin, protože se ukázaly jako vhodný systém pro skladování „zelené“ energie. Jejich rozsah použití je velmi široký, našly uplatnění jak ve velkých elektrických vozidlech (např. autobusech, osobních autech), tak i v menších (např. elektroko-

lech, golfových vozících, vysokozdvíhových vozících); dále se využívají v elektrickém nářadí (např. sekačkách na trávu, elektrických pilách, elektrických vrtačkách), hračkách na dálkové ovládání, ale také v zařízeních pro ukládání větrné a solární energie; najdeme je také v zařízeních běžné denní potřeby, jako jsou notebooky, mobilní telefony, tablety aj.

Tabulka I

Základní součásti Li-ion baterie s jejich funkcemi

| Komponenty | Operace | Materiál |
|------------|--|--------------------------------------|
| Katoda | Během vybíjení baterie dochází ke vstupu lithiových iontů do katody, tyto ionty katodu zase opouštějí, jakmile dojde k nabíjení baterie. | Prášek oxidu lithného |
| Anoda | Během vybíjecího cyklu lithiové ionty opouštějí anodu a opět se do ní vrací během nabíjecího cyklu. | Grafitový prášek |
| Elektrolyt | Elektrolyt umožňuje transport iontů lithia mezi katodou a anodou, nikoliv však transport elektronů. | Lithné soli a organická rozpouštědla |
| Separátor | Separátor zabraňuje zkratu mezi katodou a anodou, tím že propouští skrze póry pouze ionty lithia. | Mikroporézní membrány |

Tabulka II

Popis elektrochemických reakcí v Li-iontové baterii

| Elektrochemické reakce | |
|---|--|
| nabíjení | |
| Katoda: $\text{LiMO}_2 \rightleftharpoons \text{Li}_{1-x}\text{MO}_2 + x\text{Li}^+ + xe^-$ | |
| vybíjení | |
| nabíjení | |
| Anoda: $\text{C} + x\text{Li}^+ + xe^- \rightleftharpoons \text{Li}_x\text{C}$ | |
| vybíjení | |
| nabíjení | |
| Přehled: $\text{LiMO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons \text{Li}_x\text{C} + \text{Li}_{1-x}\text{MO}_2$ | |
| vybíjení | |

M = kov

Jako většina běžných baterií se také LIB skládají ze čtyř základních součástí: katoda, anoda, elektrolyt a separátor. V tab. I jsou uvedeny základní komponenty s jejich funkcemi a materiálem, ze kterého jsou běžně zhotovovány¹.

Během nabíjení baterie uvolňuje lithiová kladná elektroda část svých iontů lithia, které se pohybují elektrolytem, aby dosáhly záporné elektrody a tam zůstaly. Současně s tím elektrony odcházejí z katody na anodu vnějším obvodem, aby byla zachována celková neutralita. Baterie během tohoto procesu ukládá energii². Princip probíhající elektrochemických reakcí je popsán v tab. II (cit.¹).

Původně byly záporné elektrody (anody) tvořeny kovem lithia, ale jelikož docházelo k tvorbě hustého povrchového filmu, který způsoboval nedostatečnou pasivaci, tvorbu lithiových dendritů a vyvolával bezpečnostní problémy, stejně jako obrovskou spotřebu lithia, bylo žádoucí zkoumání nových materiálů³. V současné době se používá především grafit, který má nízkou měrnou kapacitu a může uspokojit poptávku trhu po vysoce výkonných lithiových bateriích. Proto byl proveden rozsáhlý výzkum s cílem nalézt materiál záporné elektrody. Srovnávací studie pro vhodný anodový materiál jsou shrnuty a publikovány, např.^{4,5}.

Aby bylo možné zajistit vysokou energetickou kapacitu, musí být kladná elektroda (katoda) schopna začlenit (interkalovat) velké množství lithia. Kromě toho musí být materiály katody takové, aby umožnily reverzibilní výměnu lithných iontů s minimálními strukturálními změnami během procesu nabíjení/vybíjení, aby tím byla zajištěna jejich dlouhá životnost. Další požadovanou vlastností je vysoká coulombická účinnost, nerozpustnost v elektrolytu, vysoká difuzivita lithných iontů a dobrá elektronová vodivost pro dosažení vysoké energetické účinnosti. Měly by být také připravovány z levných surovin nízkonákladovou syntézou. Běžně používané katodové materiály jsou Lithium Cobalt Oxide (LCO), Lithium Manganese Oxide (LMO), Lithium Iron Phosphate (LFP) a Lithium (nikl-mangan-kobaltový) oxid (NMC)⁶.

Neméně důležitou základní složkou je elektrolyt, který umožňuje migraci iontů lithia. Výběr elektrolytu má

významný vliv na bezpečnost a tepelnou stabilitu baterie. Organické elektrolyty na bázi kombinace lineárních a cyklických alkylkarbonátů jsou známé a běžně používané pro široký rozsah jejich provozního napětí. Na druhou stranu jsou velmi těkavé a hořlavé, což může představovat vážná bezpečnostní rizika. Hlavním problémem je jejich nízký bod vzplanutí a bod varu. Na toto téma bylo provedeno několik studií^{7–10}. Shrnutí bezpečnostních parametrů nejběžněji používaných rozpouštědel a elektrolytů je uvedeno v práci¹⁰. Měřenými složkami byly dimethylkarbonát (DMC), ethylenkarbonát (EC), diethylkarbonát (DEC), propylenkarbonát (PC), 1-ethyl-3-methylimidazolium-bis(trifluormethansulfonyl)imid (EMImNTf₂) a 1-ethyl-3-methylimidazolium-tetrafluorborát (EMImBF₄) spolu se solemi lithia, jako je tetrafluorborát lithný (LiBF₄) a hexafluorofosfát lithný (LiPF₆).

Jedním z hlavních cílů v oblasti LIB je proto vývoj nových, bezpečnějších elektrolytů^{11–13}. Iontové kapaliny (IK) jsou možnými kandidáty pro náhradu komerčních elektrolytů na bázi karbonátů^{14–17}. Iontové kapaliny jsou soli, které mají nízkou teplotu tání, a to pod 100 °C (cit.¹⁸). Obvykle mají vysokou chemickou a tepelnou stabilitu a extrémně nízký nebo nulový tlak par¹⁹. Díky těmto vlastnostem jsou iontové kapaliny, které jsou kapalné při pokojové teplotě (RTIL), vynikajícími kandidáty pro použití v široké řadě aplikací včetně elektrochemických zařízení, jako jsou LIB (cit.¹⁸). Mezi nejvíce studované IK patří sloučeniny na bázi dusíku, jimiž jsou imidazoliové, pyrrolidiniové a kvartérní amoniové soli²⁰; o IK na bázi fosfonia je zájem nižší. Vlastnosti obou typů IK jsou srovnávány v několika publikacích^{18,21,22}. Ještě menší pozornost byla věnována IK na bázi sulfonia, zejména kvůli nižší stabilitě sulfoniových solí ve srovnání s jejich imidazoliovými analogy²³.

Vzhledem k omezeným dosavadním znalostem v oblasti chování a elektrochemických vlastností sulfoniových IK jsme se rozhodli syntetizovat tři různé typy kationtů, [P₁₄₄₄]⁺, [EtMeIm]⁺ a [S₁₁₁]⁺, a porovnat jejich tepelné a elektrochemické vlastnosti; strukturní složení připravených elektrolytů je uvedeno v obr. 1. Další nezbytnou

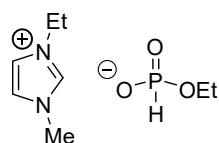
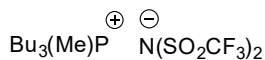
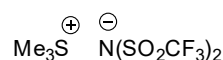
Tabulka III

Bezpečnostní parametry rozpouštědel a elektrolytů používaných v lithium-iontových bateriích: bod vzplanutí F_p , doba samozhášení SET, píky diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)¹⁰

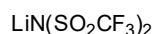
| Rozpouštědlo / elektrolyt | F_p | SET [s] | DSC pík [°C] | | |
|--|-------|---------|--------------|-----|-------|
| | F_p | SET [s] | 1 | 2 | 3 |
| DMC | 23 | * | | 160 | 160 |
| 1M LiPF ₆ v DMC | 23 | * | | 97 | 97 |
| 1M LiBF ₄ v DMC | 23 | 17,7 | | 100 | |
| EC:DMC (50:50 hm.) | 31 | * | 260 | 285 | |
| 1M LiPF ₆ v EC:DMC (50:50 hm.) | 23 | 51,5 | 80 | 190 | 268,5 |
| DEC | 28 | * | | 202 | |
| 1M LiPF ₆ v DEC | 25 | * | | 181 | |
| 1M LiBF ₄ v DEC | 29 | * | 150 | 185 | |
| PC | 58 | * | | 290 | |
| 1M LiPF ₆ v PC | 65 | 55,7 | | 219 | 235 |
| 1M LiBF ₄ v PC | 76 | 24,0 | | 235 | 290 |
| PC:EMImNTf ₂ (60:40 hm.) | 71 | 10,0 | | 280 | |
| 1M LiPF ₆ v PC:EMImNTf ₂ (60:40 hm.) | 78 | 8,0 | | 235 | 270 |
| 1M LiBF ₄ v PC:EMImNTf ₂ (60:40 hm.) | 91 | 4,0 | | 280 | |
| EC-PC (50:50 hm.) | 72 | * | | 270 | |
| 1M LiPF ₆ v EC:PC (50:50 hm.) | 69 | 10,0 | 230 | 260 | 280 |
| 1 M LiBF ₄ v EC:PC (50:50 hm.) | 91 | 66,0 | 85 | 245 | 290 |
| EMImNTf ₂ | 215 | 0** | | 215 | |
| EMImBF ₄ | 178 | 0** | 140 | 185 | |
| 0,3 M LiPF ₆ v EMImNTf ₂ | 121 | 0** | | 138 | |
| 0,3 M LiBF ₄ v EMImNTf ₂ | 123 | 0** | | 255 | |
| 0,3 M LiPF ₆ v EMImBF ₄ | 132 | 0** | 130 | 210 | 262 |
| 0,3 M LiBF ₄ v EMImBF ₄ | 118 | 0** | 205 | 255 | 275 |

* Systém zcela shořel, ** nehořlavý

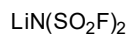
(a)

[EtMeIm]⁺[EtPITE]⁻[P₁₄₄₄]⁺[TFSI]⁻[S₁₁₁]⁺[TFSI]⁻

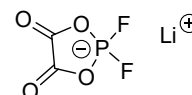
(b)



LiTFSI



LiFSI

LiPF₆

LiDFOB

Obr. 1. Struktura syntetizovaných iontových kapalin (a) a lithných solí (b)

podmínkou vodivosti elektrolytu na bázi IK je dostatečná koncentrace iontů lithia. Na druhou stranu, přidaná lithná sůl může zvýšit viskozitu, a tím snížit vodivost elektrolytu²⁴. Z tohoto důvodu byl studován vliv přidání různých lithných solí na iontovou vodivost a elektrochemickou stabilitu připravených elektrolytů. Použité lithné soli byly tyto: lithium bis(trifluormethylsulfonyl)imid (LiTFSI), lithium bis(fluorsulfonyl)imid (LiFSI), hexafluorofosforečnan lithný (LiPF₆) a difluor(oxalato)boritan lithný (LiDFOB). Tyto typy IK byly vybrány pro své jedinečné složení.

Experimentální část

Chemikálie

Tributylfosfin (97 %, Sigma Aldrich), methyljodid (99 %, Acros), ethyl-acetát (Lach Ner GR), *N*-methylimidazol (99 %, Merck), diethylfosfit (98 %, Sigma Aldrich), triethylfosfát (99,8 % Sigma Aldrich), diethylether (Lach Ner GR) a methanol (Lach Ner GR) byly použity tak, jak byly obdrženy. Lithium bis(trifluormethylsulfonyl)imid (99 %, abcr GmbH), lithium bis(fluorsulfonyl)imid (99 %, Provisco), lithium hexafluorofosfát (99,9 %, abcr GmbH) a lithium difluor(oxalato)-borát (pro baterie, Sigma Aldrich) byly sušeny při 110 °C ve vakuu po dobu 48 hodin. Demineralizovaná voda byla připravena jednotkou Millipore Elix 10 s měrným odporem 15 MΩ cm.

Syntéza methyltributylfosfonium bis(trifluormethylsulfonyl)imidu [P₁₄₄₄]⁺[TFSI]⁻

Do 250ml tříhrdlé baňky opatřené teploměrem a zpětným chladičem byl k roztoku tributylfosfinu (61 g, 0,3 mol) v methanolu (150 ml) za stálého míchání přidán methyljodid (43 g, 0,3 mol). Míchání probíhalo po dobu 1 h při pokojové teplotě. Poté byla směs refluxována po dobu 3 hodin. Methanol byl oddestilován na rotační vakuové odparce a tak získán bílý pevný methyltributylfosfonium jodid [P₁₄₄₄]⁺[I]⁻. V dalším kroku byl 5% vodný roztok [P₁₄₄₄]⁺[I]⁻ (omezená rozpustnost ve vodě) smíchán s 10% vodným roztokem LiTFSI (5% přebytek vzhledem k [P₁₄₄₄]⁺[I]⁻). Získaná mléčně zakalená směs byla zahřívána na cca 80–90 °C po dobu jedné hodiny, což vedlo k rozdělení na dvě fáze. Po ochlazení byla shromážděna olejovitá spodní vrstva obsahující iontovou kapalinu s bis(trifluormethylsulfonyl)imidovým aniontem, totiž [P₁₄₄₄]⁺[TFSI]⁻, rozpuštěna v ethyl-acetátu a 3× promyta destilovanou vodou (100 ml), aby se odstranily stopy jodidu. Výsledná iontová kapalina [P₁₄₄₄]⁺[TFSI]⁻ byla sušena přes noc za sníženého tlaku při 80 °C, aby se odstranila zbytková voda a ethyl-acetát. Konečný výtěžek byl 84 %.

Syntéza ethylmethylimidazolium diethylfosfitu [EtMeIm]⁺[EtPITE]⁻

Do 500ml tříhrdlé baňky s kulatým dnem vybavené magnetickým míchadlem a zpětným chladičem bylo přidáno 0,5 mol (41,05 g) *N*-methylimidazolu a 0,5 mol (69,05 g) diethylfosfitu. Reakční směs byla v dusíkové atmosféře pod zpětným chladičem zahřívána na teplotu 190 °C po dobu 2 hodin. Po uplynutí reakční doby se směs nechala pozvolna vychladnout na pokojovou teplotu. Takto byl získán viskózní nažloutlý produkt, který byl 3× promyt 250 ml diethyletheru a ponechán po dobu 24 hodin vyschnout volně na vzduchu. Následně byl produkt sušen ve vakuové sušárně při 80 °C po dobu 14 hodin. Konečný výtěžek byl 87 %.

Syntéza trimethylsulfonium bis(trifluormethylsulfonyl)imidu [S₁₁₁]⁺[TFSI]⁻

Trimethylsulfoniumjodid (100 g, 0,5 mol) byl rozpuštěn v 500 ml destilované vody v 1000ml reakční nádobě vybavené magnetickým míchadlem. Po úplném rozpuštění se přidal LiTFSI (172,25 g, 0,6 mol) rozpuštěný v 500 ml destilované vody. Reakční směs byla míchána 1 hodinu při 40 °C a poté ponechána vychladnout na pokojovou teplotu. Vznikly dvě fáze; olejovitá spodní vrstva obsahující iontovou kapalinu s bis(trifluormethylsulfonyl)imidovým aniontem [S₁₁₁]⁺[TFSI]⁻ byla oddělena a 3× promyta destilovanou vodou, aby se odstranily stopy jodidu. Výsledná iontová kapalina [S₁₁₁]⁺[TFSI]⁻ byla sušena přes noc ve vakuu při 80 °C, aby se odstranila zbytková voda. Konečný výtěžek byl 85 %. Připravená iontová kapalina po sušení ztuhla za vzniku bílých krystalů. Fyzikálně-chemické vlastnosti získaného krystalu jsou uvedeny v publikaci²⁵. Vzhledem ke svému pevnému charakteru byl [S₁₁₁]⁺[TFSI]⁻ rozpuštěn v [P₁₄₄₄]⁺[TFSI]⁻ v hmotnostním poměru 1:1, tzn. 10 g každé látky bylo přidáno do 50 ml kádinky s magnetickým míchadlem. Po 48 hodinách byla pozorována průhledná kapalina výsledné iontové kapaliny [P₁₄₄₄]⁺[S₁₁₁]⁺[TFSI]⁻. Míchání bylo provedeno v rukavicovém boxu pod argonovou atmosférou.

Příprava elektrolytů

Všechny elektrolyty byly připraveny stejným postupem. Do 15ml vialek vybavených magnetickým mícha-

Tabulka IV

Molární hmotnosti použitých Li⁺ solí v elektrolytu o objemu 0,01 l a koncentraci soli 0,3 mol l⁻¹

| Li ⁺ sůl | <i>M</i> [g mol ⁻¹] |
|---------------------|---------------------------------|
| LiTFSI | 287,09 |
| LiFSI | 187,07 |
| LiDFOB | 143,77 |
| LiPF ₆ | 151,91 |

M = molární hmotnost Li⁺ solí

dlem bylo přidáno 10 ml iontové kapaliny a ekvivalentní množství vysušených lithných solí, což odpovídalo 0,3M koncentraci (tab. IV). Elektrolyty byly připraveny v rukavcovém boxu pod argonovou atmosférou.

NMR spektroskopie

Spektra ^1H a ^{31}P NMR byla zaznamenána spektrometrem Bruker Avance DPX 300 pracujícím při 300,1, resp. 121,5 MHz. Pro měření NMR spekter byly vzorky rozpuštěny v methanolu- d_4 nebo chloroformu- d_1 při teplotě 25 °C a napipetovány do 5mm NMR zkumavek. Podmínky pro ^1H NMR měření spekter byly následující: $\pi/2$ šířka pulzu 15,6 μs , relaxační zpoždění 10 s, doba akvizice 4,95 s, 32 skenů. ^{31}P NMR bylo měřeno s šířkou pulzu 10,3 μs , relaxačním zpožděním 10 s, dobou akvizice 0,67 s, 472 skenů.

Rentgenová fluorescence

Vzorky byly analyzovány energeticky disperzním rentgenovým fluorescenčním spektrometrem SPECTRO XEPOS (SPECTRO Analytical Instruments, Německo), vybaveným křemíkovým drifťovým detektorem a excitačním systémem s anodovou rentgenovou trubicí 50W Pd. Komora byla během analýz vzorků propláchnuta heliem. Pro analýzu dat byl použit software Spectro Xepos (metoda TurboQuant). K detekci přítomnosti či potvrzení nepřítomnosti jódu v nově připravených iontových kapalinách byla použita energeticky disperzní rentgenová fluorescenční spektroskopie (XRF).

Diferenční skenovací kalorimetrie

Měření diferenční skenovací kalorimetrie byla prováděna na přístroji DSC 8500 (Perkin Elmer) s dusíkem jako proplachovacím plynem (20 ml min^{-1}). Přístroj byl kalibrován pomocí india jako standardu. Vzorky o přibližné hmotnosti 10 mg byly zapouzdřeny do hliníkových misek. DSC běhy byly provedeny v cyklu ohřev-chlazení-ohřev z -90 °C na 100 °C při rychlosti 10 °C min^{-1} . Byla stanovena teplota skelného přechodu (T_g).

Termogravimetrická analýza

Termogravimetrická analýza byla zaznamenána přístrojem Pyris I (Perkin Elmer), za použití následujícího postupu: 5–10 mg vzorku bylo zahříváno konstantní rychlostí ohřevu 10 °C min^{-1} s průtokem dusíku 30 ml min^{-1} z 30 °C na 650 °C.

Iontová vodivost

Iontová vodivost byla měřena AC imedanční spektroskopii na přístroji Autolab 302N (Metrohm). Měření byla prováděna v PFA swagelokové cele obsahující 2 platinové a 2 sklokarbonové elektrody při pokojové teplotě. Objem cely byl cca 4 cm^3 . Intervaly pro frekvenční

rozsah byly v rozsahu 1 Hz až 1 MHz při použití amplitudy napětí 0,1 V. Konstanta cely byla stanovena pomocí standardního roztoku KCl s koncentračním rozsahem mezi $5 \cdot 10^{-4}$ a $1 \cdot 10^{-1}$ mol l^{-1} při teplotě 25 °C. Odpor ($v \Omega$) byl určen z hodnoty dotyku reálné osy Nyquistova grafu, ze které byla vypočtena vodivost (mS cm^{-1}).

Cyklická voltametrie

Pro stanovení potenciálového okna neboli elektrochemické stability byla použita cyklická voltametrie (CV). Měření CV byla prováděna na přístroji Autolab 302N (Metrohm), ve třech elektrodových člancích PFA Swagelok. Jako pracovní elektroda a protielektróda byl použit skelný uhlík (Sigradur K, HTW, $A = 0,189 \text{ cm}^2$). Jako kvazireferenční elektroda byl použit stříbrný drát. Objem cely byl cca 1 cm^3 . Potenciálové okno bylo stanoveno jako potenciál pracovní elektrody, hustota aplikovaného proudu byla $+200 \mu\text{A cm}^{-2}$, resp. $-200 \mu\text{A cm}^{-2}$. Korekce vyhodnocených dat byla provedena pomocí nekompenzovaného odporu (R_u) elektrolytu. R_u byl měřen v systému tří elektrod pomocí RLC můstku (Hameg Instruments).

Výsledky a diskuse

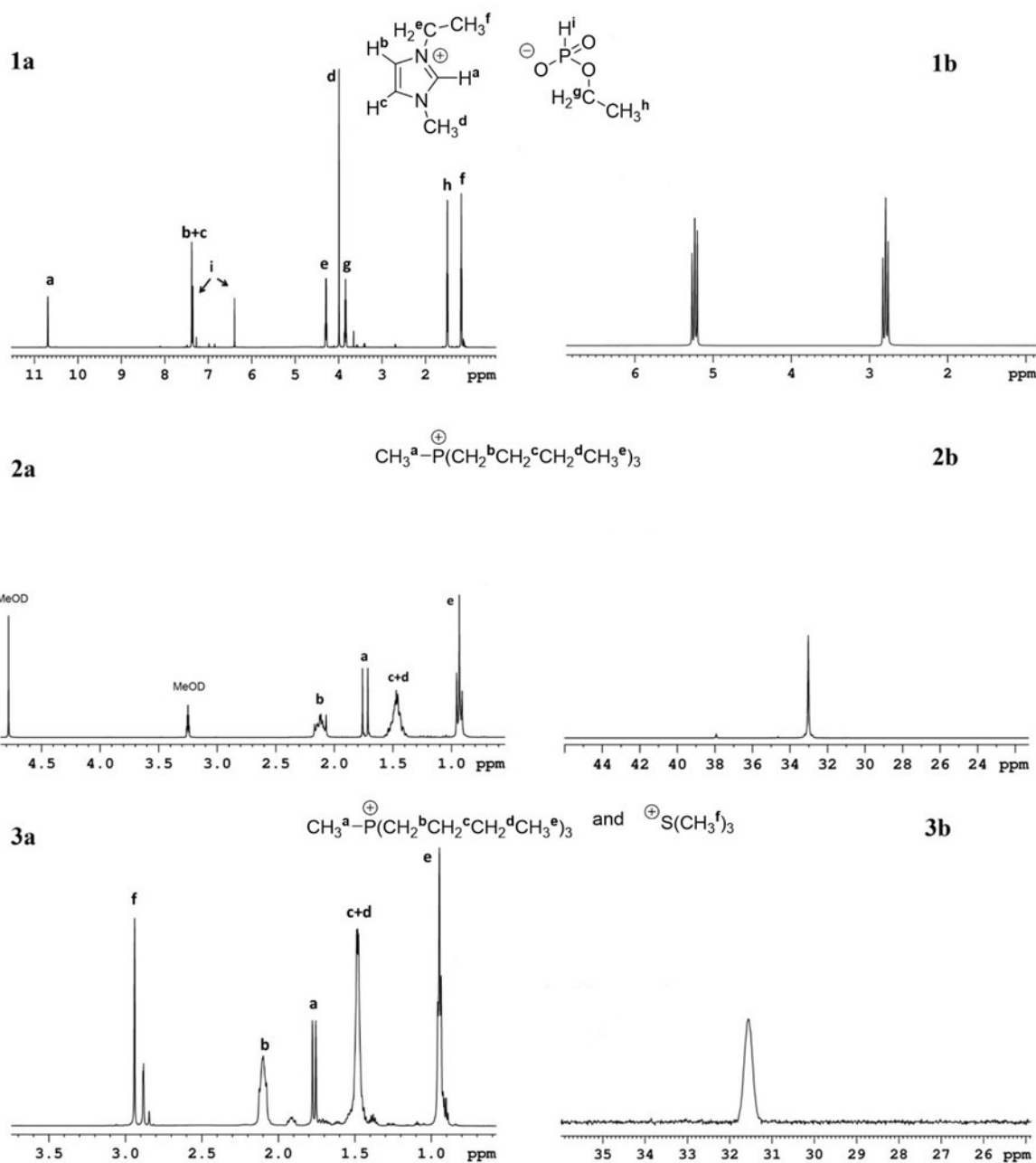
NMR spektroskopie

Obr. 2 ukazuje ^1H (1a, 2a, 3a) a ^{31}P (1b, 2b, 3b) NMR spektra připravených iontových kapalin. Přiřazení rezonancí k různým typům protonů a chemické struktury jsou znázorněny přímo na každém obrázku (1a, 2a, 3a).

Část 1 popisuje spektrum deuterovaného chloroformového roztoku $[\text{EtMeIm}]^+[\text{EtPITE}]^-$. Singlet $\delta = 10,7$ ppm souvisí s methylenovou skupinou mezi atomy dusíku v heterocyklu (a). Signál multipletu ostatních methylenových skupin z heterocyklu (b, c) byl pozorován při $\delta = 7,4$ ppm. Nejsilnější singletový signál při $\delta = 4$ ppm patří methylové skupině vázané dusíkem (d). Methylenové skupině připojené k dusíkovému kationtu (e) odpovídá multiplet při $\delta = 4,3$ ppm. K methyly (f) byl přiřazen multiplet při $\delta = 1,2$ ppm. Methylen navázaný na kyslík (g) má podobný multipletový signál jako methylenová skupina navázaná na dusíkový kationt, ale tento signál je pozorován při $\delta = 3,8$ ppm. Singletový signál při $\delta = 1,5$ ppm souvisí s methylovou skupinou (h) vázanou s methylenem navázaným na kyslík. Vodík navázaný na fosfor (i) vykazuje dva signály při $\delta = 7,4$, resp. 6,4 ppm.

Část 2 ukazuje spektrum pro roztok deuterovaného methanolu $[\text{P}_{1444}]^+[\text{TFSI}]^-$. Signál multipletu methylenových skupin navázaných na fosfor (b) byl pozorován při $\delta = 2,12$ ppm, charakteristický dublet methylové skupiny navázané na fosfor (a) byl zjištěn při $\delta = 1,73$ ppm. Multiplet při $\delta = 1,49$ ppm byl přiřazen methylenovým protonům (c, d) a triplet při $\delta = 0,96$ ppm souvisí s methylovou skupinou (e).

Část 3 popisuje spektrum deuterovaného chloroformového roztoku $[\text{S}_{111}]^+[\text{TFSI}]^-$ smíchaného s $[\text{P}_{1444}]^+$



Obr. 2. NMR spektra. ^1H NMR spektra kationtů $[\text{EtMeIm}]^+$ (1a), $[\text{P}_{1444}]^+$ (2a) a směs $[\text{P}_{1444}]^+$ s $[\text{S}_{111}]^+$ (3a); ^{31}P NMR spektra kationtů $[\text{EtMeIm}]^+$ (1b), $[\text{P}_{1444}]^+$ (2b) a směs $[\text{P}_{1444}]^+$ s $[\text{S}_{111}]^+$ (3b)

$[\text{TFSI}]^-$ v hmotnostním poměru 1 : 1. Primárním rozdílem mezi 2a a 3a je silný singletový signál (f) při $\delta = 2,9$ ppm, který souvisí s methylovými skupinami připojenými ke kationtu síry. Tento signál potvrdil přítomnost $[\text{S}_{111}]^+$ $[\text{TFSI}]^-$ v připraveném vzorku.

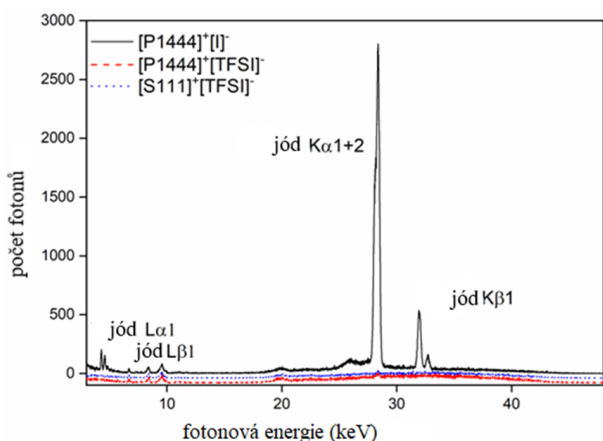
^{31}P NMR spektra takto připravených iontových kapalin jsou uvedena ve druhé části (1b, 2b, 3b) obrázku. Silný signál při $\delta = 33,0$ ppm, resp. 31,5 ppm byl přiřazen kationtu fosforu (1). Dublet tripletů pozorovaný v části 1b se

objevuje díky pulznímu programu experimentu, spektrum ^{31}P bylo měřeno bez protonové vazby.

NMR spektra potvrdila strukturu a čistotu syntetizovaných iontových kapalin.

Rentgenová fluorescence

Jod a další halogeny mohou být při vysokém napětí snadno oxidovány v elektrických člancích nebo bateri-



Obr. 3. Srovnání XRF spekter $[P_{1444}]^+[TFSI]^-$ s $[S_{111}]^+[TFSI]^-$ a $[P_{1444}]^+[I]^-$

ích²⁶, a proto je jejich přítomnost v iontových kapalinách nežádoucí. Přístroj ED-XRF detekoval jod ve výchozí sloučenině $[P_{1444}]^+[I]^-$ a potvrdil jeho nepřítomnost v nově připravené iontové kapalině $[P_{1444}]^+[TFSI]^-$ a $[S_{111}]^+[TFSI]^-$ (obr. 3). Tímto bylo potvrzeno, že připravené iontové kapaliny byly řádně promyty a neobsahují stopy jodidu, který byl použit při jejich syntéze.

Tepelné vlastnosti

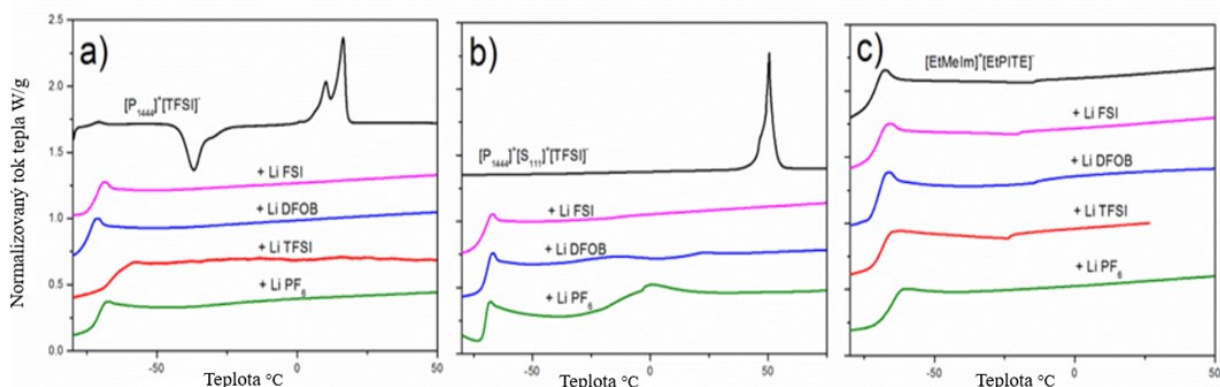
Vlivy přidání Li^+ solí do připravených iontových kapalin na teplotní chování byly studovány diferenciální skenovací kalorimetrií. První ohřevy jsou znázorněny na obr. 4. Iontové kapaliny $[P_{1444}]^+[TFSI]^-$ a $[P_{1444}]^+[S_{111}]^+[TFSI]^-$ vykazovaly semikrystalické chování s nízkými teplotami tání, totiž 16 °C resp. 51 °C. Krystalizace IK není pro použití v bateriích žádoucí. DSC měření jejich směsí se solemi Li^+ však odhalila iontové interakce, které způsobily amorfizaci matric IK. Všechny použité soli mě-

ly podobný účinek, což vedlo k plně amorfním materiálům s $T_g = -75$ °C až -65 °C pro $[P_{1444}]^+[TFSI]^-$ a T_g kolem -70 °C pro $[P_{1444}]^+[S_{111}]^+[TFSI]^-$ směsi. Vzorek $[EtMeIm]^+[EtPITE]^-$ byl amorfní s $T_g = -72$ °C a přidavek Li^+ solí tuto teplotu jen mírně posunul k vyšším hodnotám (z -72 °C na -66 °C). Z tohoto hlediska jsou všechny připravené směsi iontových kapalin s Li^+ solemi vhodné jako elektrolyty v bateriích.

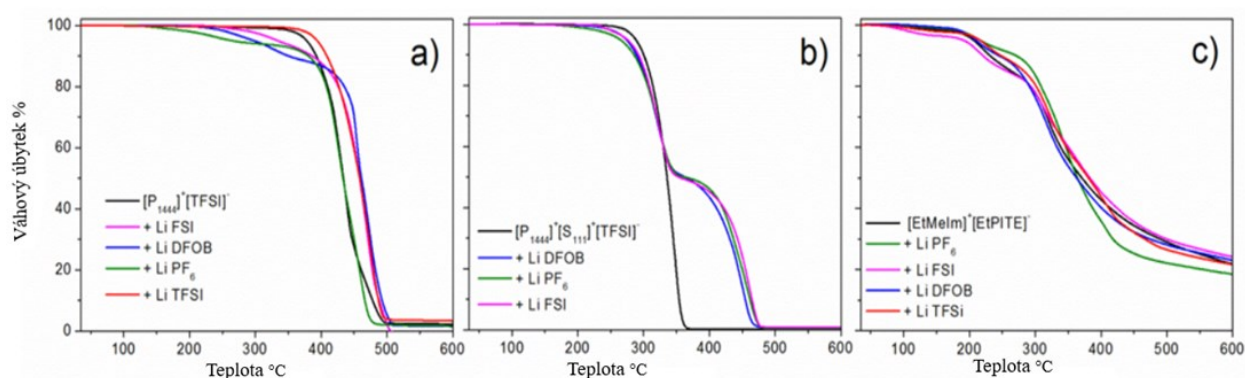
Jednou ze zmíněných výhod IK je jejich tepelná stabilita, která byla pro čisté IK a jejich směsi se solemi Li^+ ověřena termogravimetrií (TGA), viz obr. 5. Obě IK s aniontem TFSI vykazovaly dobrou tepelnou stabilitu: $[P_{1444}]^+[TFSI]^-$ je stabilní až do 300 °C, $[P_{1444}]^+[S_{111}]^+[TFSI]^-$ do 250 °C. Oproti tomu iontová kapalina $[EtMeIm]^+[EtPITE]^-$ měla významně nižší tepelnou stabilitu, a to pouze do 150 °C, dokonce ani přidavek Li^+ solí ji nijak zvlášť nezvýšil. Přidavek Li^+ solí neměl žádný vliv na tepelnou stabilitu směsi $[P_{1444}]^+[S_{111}]^+[TFSI]^-$ (stabilní do 250 °C). Iontové interakce IK se solemi Li^+ však měly vliv na jejich degradaci při vyšších teplotách; ta byla posunuta o cca 120 °C směrem k vyšším hodnotám. V případě $[P_{1444}]^+[TFSI]^-$ lithiové soli mírně zhoršují tepelnou stabilitu. Nicméně všechny směsi kromě $[P_{1444}]^+[TFSI]^- + LiPF_6$ byly stále stabilní až do 200 °C. Vzorek s $LiPF_6$ nevykazoval žádný úbytek hmotnosti až do 110 °C. Tato nižší stabilita může být spojena s vysokým obsahem vody pevně navázané na $LiPF_6$. Závěrem lze říci, že připravené iontové kapaliny jsou dostatečně teplotně stabilní, aby nepředstavovaly žádné nebezpečí výbuchu ve srovnání s karbonátovými elektrolyty, které jsou shrnuty v tab. III.

Iontová vodivost

V tabulce V jsou uvedeny iontové vodivosti připravených IK s různými typy lithných solí o koncentraci 0,3 M. Všechny vzorky byly měřeny ve stejné cele a za stejných podmínek. Měření byla provedena při teplotě 25 °C; je známo, že Li -ion baterie mají horší vodivosti jak při zvýšené (> 50 °C), tak i nízké teplotě (< -20 °C)²⁷.



Obr. 4. DSC křivky matric iontových kapalin (a) $[P_{1444}]^+[TFSI]^-$, (b) $[P_{1444}]^+[S_{111}]^+[TFSI]^-$, (c) $[EtMeIm]^+[EtPITE]^-$ a jejich směsi s Li^+ solemi



Obr. 5. TGA křivky čistých iontových kapalin (a) $[P_{1444}]^+ [TFSI]^-$, (b) $[P_{1444}]^+ [S_{111}]^+ [TFSI]^-$ (c) $[EtMeIm]^+ [EtPITE]^-$ a jejich směsí s Li^+ solemi

Iontová kapalina $[EtMeIm]^+ [EtPITE]^-$ vykazuje špatné vodivostní vlastnosti s jakoukoliv použitou Li^+ solí, a to díky své vysoké viskozitě. Ačkoli podobná studie s různými imidazoliovými iontovými kapalinami ukazuje, že ve směsi s lithnými solemi mají vyšší vodivost²⁸, hlavní rozdíl je dán podstatou čisté imidazolové iontové kapaliny, která má sama o sobě nižší viskozitu než námi připravená $[EtMeIm]^+ [EtPITE]^-$. Oproti tomu naše připravená iontová kapalina $[P_{1444}]^+ [TFSI]^-$ vykazuje vodivost řádově vyšší, než podobná fosfoniová iontová kapalina $[P_{1444}]^+$ s různými typy aniontu, popsána v publikaci²⁹; v této studii má iontová kapalina iontovou vodivost při 30 °C v rozmezí od $7,8 \cdot 10^{-8}$ do $1,7 \cdot 10^{-4} S cm^{-1}$, zatímco my naměřili u námi připravené $[P_{1444}]^+ [TFSI]^-$ při 25 °C ionto-

vou vodivost $0,3 \cdot 10^{-4}$ až $6 \cdot 10^{-4} S cm^{-1}$. Výsledky srovnatelné s našimi ukazuje také studie provedená s fosfoniovými iontovými kapalinami s různou délkou alkylového řetězce⁷. Byly studovány elektrochemické vlastnosti různých sulfoniových iontových kapalin³⁰ s podobnými hodnotami iontové vodivosti jako naše výsledky prezentované pro sulfoniovou IK. Lze uzavřít, že nejvyšší iontová vodivost byla pozorována ve směsi $[P_{1444}]^+ [S_{111}]^+ [TFSI]^-$, zejména při použití lithné soli LiDFOB; v tomto případě byl dosažen limit $1 mS cm^{-1}$. Pro srovnání iontové vodivosti karbonátových elektrolytů se obvykle pohybují mezi 5 až $10 mS cm^{-1}$ v závislosti na typu a složení.

Tabulka V

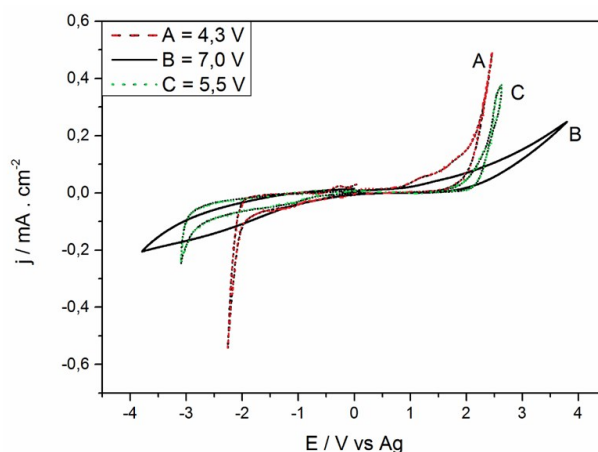
Srovnání iontových vodivostí připravených elektrolytů při 25 °C a koncentraci solí 0,3 M; tučně zvýrazněné hodnoty odpovídají nejvyšší naměřené iontové vodivosti dané IK

| Iontová kapalina | Přidaná sůl ^a | Iontová Vodivost ^b [$mS cm^{-1}$] |
|-------------------------------------|--------------------------|--|
| $[EtMeIm]^+ [EtPITE]^-$ | LiFSI | 0,02 |
| | LiDFOB | 0,02 |
| | LiTFSI | 0,02 |
| | LiPF ₆ | 0,03 |
| | LiFSI | 0,50 |
| $[P_{1444}]^+ [TFSI]^-$ | LiDFOB | 0,60 |
| | LiTFSI | 0,45 |
| | LiPF ₆ | 0,40 |
| | LiFSI | 0,85 |
| $[P_{1444}]^+ [S_{111}]^+ [TFSI]^-$ | LiDFOB | 1,00 |
| | LiTFSI | 0,70 |
| | LiPF ₆ | 0,65 |

^a 0,3 M, ^b 25 °C

Cyklická voltametrie

Cyklická voltametrie je metoda určená pro hodnocení elektrochemického chování systému; zaznamenává se



Obr. 6. Záznam z měření cyklické voltametrie v závislosti proudové hustoty na napětí: (A) – $[EtMeIm]^+ [EtPITE]^- + LiPF_6$, (B) – $[P_{1444}]^+ [TFSI]^- + LiDFOB$, (C) – $[P_{1444}]^+ [S_{111}]^+ [TFSI]^- + LiDFOB$

Tabulka VI

Vypočtené hodnoty oxidačního (E°_{ox}) a redukčního (E°_{red}) potenciálu kationtů a aniontů iontových kapalin proti Li⁺/Li referenční elektrodě nebo elektrodě ze skelného uhlíku (GC), platiny (Pt) nebo wolframu (W). Dále jsou uvedeny hodnoty potenciálového okna (ESW)

| Iontová kapalina | Kation | | Anion | | ESW (cyklická metoda) | ESW experimentální |
|---|-----------------------------|------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------|
| | E°_{ox} [V] | E°_{red} [V] | E°_{ox} [V] | E°_{ox} [V] | | |
| [C ₂ MIM] ⁺ [TFSI] ⁻ | 6,072 | -3,106 | 1,125 | -7,523 | 4,232 | 4,5 (GC) |
| [C ₃ MIM] ⁺ [TFSI] ⁻ | 6,104 | -3,317 | 1,087 | -7,613 | 4,204 | 4,3 (GC) |
| [C ₄ MIM] ⁺ [TFSI] ⁻ | 6,131 | -3,131 | 1,039 | -7,723 | 4,169 | 4,6 (Pt) |
| [C ₂ MIM] ⁺ [TfO] ⁻ | 5,975 | -3,033 | 1,685 | -7,482 | 4,717 | 4,1 (Pt) |
| [C ₄ MIM] ⁺ [BF ₄] ⁻ | 5,974 | -2,973 | 3,851 | -8,538 | 6,824 | 6,1 (W) |
| [C ₄ MIM] ⁺ [PF ₆] ⁻ | 5,988 | -3,005 | 4,987 | -9,818 | 7,992 | >7,1 (W) |

proud, který putuje od kladné elektrody k záporné (a naopak)³¹. V této studii jsme měřili hodnoty elektrochemického (potenciálového) okna (ESW) pro vybrané IK, které vykazovaly nejvyšší iontovou vodivost. Elektrochemické okno je rozsah napětí mezi kladnou a zápornou elektrodou, neboli šířka tohoto intervalu. Nejužší ESW bylo pozorováno u [EtMelm]⁺[EtPITE]⁻ s přidáním LiPF₆ (obr. 6 A), jehož hodnota (4,3 V) se nachází na spodní hranici použití pro lithiové baterie. Je vhodný pro nízkonapěťové katody jako Lithium Iron Phosphate (LFP), Lithium Cobalt Oxide (LCO) nebo Lithium Manganese Oxide (LMO)¹. Podobný experiment s 1-alkyl-3-methylimidazoliem ([C_nMIM]⁺) kationty s $n=2$ až 6) s různými anionty, totiž bis(trifluormethylsulfonyl)imidem (TFSI)⁻, hexafluorofosfátem (PF₆)⁻, tetrafluorborátem (BF₄)⁻ a trifluormethansulfonátem (TfO)⁻, ukázal široký rozsah hodnot ESW. Nejširší ESW vykazuje IK s aniontem PF₆, zatímco nejužší pak IK s aniontem TFSI, což znamená, že elektrochemická stabilita je ovlivněna strukturou aniontu: vysoce fluorované anionty bývají stabilnější vůči oxidaci i redukci, viz tab. VI (cit.³²).

Hodnoty potenciálových oken (ESW) naměřené pro další dvě připravené iontové kapaliny [P₁₄₄₄]⁺[S₁₁₁]⁺[TFSI]⁻ s přidáním LiDFOB a [P₁₄₄₄]⁺[TFSI]⁻ s přidáním LiDFOB vykazují oproti imidazoliové IK daleko vyšší hodnoty ESW (5,5 V, resp. 7,0 V, obr. 6 C, B). Díky tomu lze použít tyto IK v Li-ion bateriích s novou vysokonapěťovou katodou (např. LMNO). Vzhledem k tomu, že zde existuje potenciál pro ještě vyšší ESW při použití těchto IK s více fluorovanými anionty, je žádoucí provést další experimenty.

Závěr

V této práci je popsána syntéza a charakterizace tří iontových kapalin s imidazoliovými, fosfoniiovými a sulfoniiovými kationty. Z těchto IK byly po přidání různých typů lithiových solí připraveny elektrolyty, u kterých byly studovány tepelné a elektrochemické vlastnosti pro posouzení jejich uplatnění jakožto nového typu elektrolytu pro lithium-iontové baterie.

- Ethyl-ester ethylmethylimidazoliumfosfonové kyseliny [EtMeIm]⁺[EtPITE]⁻ s přidáním Li⁺ solemi vykazoval velmi malé vodivosti (okolo 0,02 mS cm⁻¹) a poměrně úzké potenciálové okno ESW = 4,3 V. Tato IK na bázi imidazolia měla i nejhorší tepelné vlastnosti bez ohledu na to, jestli byla měřena v čistém stavu nebo s přidáním Li⁺ soli. Použití této IK jako elektrolytu pro LIB se jeví málo pravděpodobné.
- Methyltributylfosfonium bis(trifluormethylsulfonyl)imid [P₁₄₄₄]⁺[TFSI]⁻ s přidáním Li⁺ solemi měl již vodivosti o poznání vyšší (0,4–0,6 mS cm⁻¹), přičemž zároveň vykazuje velmi dobrou elektrochemickou stabilitu ESW = 7 V. TGA křivky [P₁₄₄₄]⁺[TFSI]⁻ ukázaly vynikající tepelnou stabilitu až do 300 °C. DSC měření odhalila semikrystalické chování [P₁₄₄₄]⁺[TFSI]⁻, ale tato nepříznivá skutečnost byla překonána přidáním Li⁺ soli. Potenciál této IK pro použití v LIB je tedy velmi vysoký.
- Trimethylsulfonium bis(trifluormethylsulfonyl)imid [S₁₁₁]⁺[TFSI]⁻ je za pokojové teploty pevná krystalická látka, která proto byla smíchána s [P₁₄₄₄]⁺[TFSI]⁻. Výsledná směs [P₁₄₄₄]⁺[S₁₁₁]⁺[TFSI]⁻ dosahovala ve srovnání s ostatními připravenými IK nejvyšších vodivostí (0,6–1,0 mS cm⁻¹). Elektrochemická stabilita této látky je také zajímavá (ESW = 5,5 V). Tepelné vlastnosti jsou srovnatelné s [P₁₄₄₄]⁺[TFSI]⁻. Tato směs je perspektivním elektrolytem pro Li-ion baterie.

Zvláštní poděkování patří institutu MEET v Münsteru za poskytnutí vybavení a sdílení svých znalostí, které mi pomohly dokončit tuto práci.

Seznam použitých zkratk

| | |
|-----------------------------------|--|
| c | molární koncentrace (mol l ⁻¹) |
| CV | cyklická voltametrie |
| [C _n MIM] ⁺ | 1-alkyl-3-methylimidazolium |
| DEC | diethylkarbonát |
| DMC | dimethylkarbonát |

| | |
|---|--|
| DSC | diferenční skenovací kalorimetrie |
| E_{ox}^0 | oxidační potenciál |
| E_{red}^0 | redukční potenciál |
| EC | ethylenkarbonát |
| EMImBF ₄ | 1-ethyl-3-methylimidazolium-tetrafluoroborát |
| EMImNTf ₂ | 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluorometansulfonyl)imid |
| ESW | Electrochemical Stability Window (elektrochemická stabilita) |
| [EtMeIm] ⁺ [EtPITE] ⁻ | ethylmethylimidazolium diethylfosfit |
| F_p | flash point (bod vzplanutí) |
| IK | iontová kapalina |
| LCO | lithium-kobalt-oxid |
| LiDFOB | lithium difluor(oxalato)-borát |
| LFP | lithium železo-fosfát |
| LIB | lithium-iontová baterie |
| LiBF ₄ | lithium tetrafluoroborát |
| LiFSI | lithium bis(floursulfonyl)imid |
| LiPF ₆ | lithium hexafluorofosfát |
| LiTFSI | lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid |
| LMO | lithium-mangan-oxid |
| M | molární hmotnost (g mol ⁻¹) |
| NMC | nikl-mangan-kobalt oxid |
| [P ₁₄₄₄] ⁺ [TFSI] ⁻ | methyltributylfosfonium bis(trifluormethyl sulfonyl)imid |
| PC | propylen-karbonát |
| [S ₁₁₁] ⁺ [TFSI] ⁻ | trimethylsulfonium bis(trifluormethyl sulfonyl)imid |
| SET | Self-Extinguishing Time (doba samozhášení) |
| [TfO] ⁻ | trifluormethansulfonát |
| TGA | termogravimetrická analýza |
| T_g | teplota skelného přechodu (°C) |
| V | objem (l) |
| XRF | rentgenová fluorescenční analýza |

LITERATURA

- Chen X., Shen W., Vo T. T., Cao Z., Kapoor A.: *10th International Power & Energy Conference (IPEC) 2012*, str. 230, Vietnam, Ho Chi Minh City. doi:10.1109/ASSCC.2012. 6523269.
- Mathew M., Janhunen S., Rashid M., Long F., Fowler M.: *Energies* 11 (6), 1490 (2018).
- Nainville I., Lemarchand A., Badiali J. P.: *Electrochim. Acta* 41, 2855 (1996).
- Hui C., Shapter J. G., Yongying L., Gua G.: *J. Energy Chem.* 57, 451 (2021).
- Goriparti S., Miele E., De Angelis F., Di Fabrizio E., Zaccaria R. P., Capiglia C.: *J. Power Sources* 257, 421 (2014).
- Li W., Song B., Manthiram A.: *Chem. Soc. Rev.* 46, 3006 (2017).
- Lin X., Kaviani R., Lu Y., Hu Q., Shao-Horn Y., Grinstaff M. W.: *Chem. Sci.* 6, 6601 (2015).
- Roth E. P., Orendorff C. J.: *Electrochem. Soc. Interface* 21, 45 (2012).
- Hess S., Wohlfahrt-Mehrens M., Wachtler M.: *J. Electrochem. Soc.* 162 (2), A3084 (2015).
- Swiederska-Mocek A., Jakobczyk P., Rudnicka E., Lewandowski A.: *J. Mol. Liq.* 318, 113986 (2020).
- Blomgren G. E.: *J. Power Sources* 81-82, 112 (1999).
- Famprikis T., Canepa P., Dawson J. A., Islam M. S., Masquelier C.: *Nat. Mater.* 18, 1278 (2019).
- Wang J., Yamada Y., Sodeyama K., Watanabe E., Takada K., Tateyama Y., Yamada A.: *Nat. Energy* 3, 22 (2018).
- Galiński M., Lewandowski A., Stepniak I.: *Electrochim. Acta* 51, 5567 (2006).
- Francies C. F. J., Kyratzis I. L., Best A. S.: *Adv. Mater* 32, 1904205 (2020).
- Ye Y.-S., Rick J., Hwang B.-J.: *J. Mater. Chem. A* 1, 2719 (2013).
- Kar M., Simons T. J., Forsyth M., MacFarlane D. R.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16, 18658 (2014).
- Girard G. M. A., Hilder M., Zhu H., Nucciarone D., Whitbread K., Zavorine S., Moser M., Forsyth M., MacFarlane D. R., Howlett P. C.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17, 8706 (2015).
- Martins V. L., Sanchez-Ramirez N., Ribeiro M. C. C., Torresi R. M.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17, 35 (2015).
- Pandian S., Raju S. G., Hariharan K. S., Kolake S. M., Park D.-H., Lee M.-J.: *J. Power Sources* 286 (2015).
- Tsunashima K., Sugiya M.: *Electrochem. Commun.* 9, 9 (2007).
- Seki S., Hayamizu K., Tsuzuki S., Fujii K., Umebayashi Y., Mitsugi T., Kobayashi T., Ohno Y., Kobayashi Y., Mita Y., Miyashiro H., Ishiguro S.-I.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11, 3509 (2009).
- Zhao D., Fei Z., Ang W. H., Dyson P. J.: *Int. J. Mol. Sci.* 8, 4 (2007).
- Forsyth M., Girard G. M. A., Basile A., Hilder M., MacFarlane D. R., Chen F., Howlett P. C.: *Electrochim. Acta* 220 (2016).
- Anouti M., Caillon-Caravanier M., Dridi Y., Galiano H., Lemordant D.: *J. Phys. Chem. B* 112, 42 (2008).
- Woo J. J., Cha J. S., Hansung K., Jung H. Y.: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 13, 6385 (2021).
- Kang X., Ding S. P., Jow T. R.: *J. Electrochem. Soc.* 149, A586 (2002).
- McEwen A. B., Ngo H. L., LeCompte K., Goldman J. L.: *J. Electrochem. Soc.* 146, 1687 (1999).
- Wu F., Schür A. R., Kim G.-T., Dong X., Kuenzel M., Diemant T., D'Orsi G., Simonetti E., De Francesco M.,

- Bellusci M., Appetecchi G. B., Passerini S.: *Energy Storage Mater.* 42, 826 (2021).
30. Yang L., Zhang Z.-X., Gao X.-H., Mashita K.: *J. Power Sources* 162, 614 (2006).
31. Choudhary Y. S., Jothi L., Nageswaran G., v knize: *Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterizations* (Thomas S., Thomas R., Zachariah A. K., Mishra R. K., ed.), kap. 2, str. 19. Elsevier, Amsterdam 2017.
32. Kazemiabnavi S., Zhang Z., Thorton K., Banerjee S.: *J. Phys. Chem. B* 120, 5691 (2016).

B. Galajdová, J. Žitka, L. Pavlovec, O. Trhlíková, J. Kredatusová, and R. Konefal (*Institute of Macromolecular Chemistry of the Academy of Science of the Czech Republic, v.v.i., Prague*): **Synthesis and Electrochemical Properties of Electrolytes Based on Phosphonium, Sulfonium and Imidazolium Ionic Liquids for Li-ion batteries**

This work describes synthesis and characterization of three ionic liquids (IL) with imidazolium, phosphonium or sulfonium cations. These ILs were used as precursors for the preparation of electrolytes by adding various types of lithium salts. Thermal and electrochemical properties of the electrolytes were studied to assess their feasibility for usage in lithium-ion batteries (LIB). Ethylmethylimidazolium phosphonic acid ethyl ester $[\text{EtMeIm}]^+[\text{EtPITE}]^-$ with added Li salts showed very low conductivities of about 0.02 mS cm^{-1} and a rather narrow electrochemical stability window of 4.3 V. Of all the ILs under study, this

imidazolium-based IL exhibited the worst thermal properties both neat and with additional Li^+ salt. Therefore, using this IL as an electrolyte for LIB is unlikely. Methyltributylphosphonium bis(trifluoromethyl sulfonyl) imide $[\text{P}_{1444}]^+[\text{TFSI}]^-$ with Li salts had already significantly higher conductivities of $0.4\text{--}0.6 \text{ mS cm}^{-1}$ and showed a very wide electrochemical stability window of 7 V. TGA curves of $[\text{P}_{1444}]^+[\text{TFSI}]^-$ show excellent thermal stability up to $300 \text{ }^\circ\text{C}$. DSC measurements showed semicrystalline behaviour of $[\text{P}_{1444}]^+[\text{TFSI}]^-$; this unfavourable fact was overcome by the addition of Li^+ salts. Potential of this IL is very high for the use in LIB. At room temperature, trimethylsulfonium bis(trifluoromethyl sulfonyl) imide $[\text{S}_{111}]^+[\text{TFSI}]^-$ is a solid crystalline material, so it was mixed with $[\text{P}_{1444}]^+[\text{TFSI}]^-$. The resulting mixture $[\text{P}_{1444}]^+[\text{S}_{111}]^+[\text{TFSI}]^-$ achieved the highest conductivities of $0.6\text{--}1.0 \text{ mS cm}^{-1}$ in comparison to other prepared ILs. The electrochemical stability is also interesting, its ESW value being 5.5 V. Thermal properties are comparable to those of $[\text{P}_{1444}]^+[\text{TFSI}]^-$, but it does not show semicrystalline behaviour. This mixture is a promising electrolyte for LIB.

Full text English translation is available in the on-line version.

Keywords: ionic liquids, electrolyte, Li-ion battery, sulfonium, phosphonium

Acknowledgements

Special thanks to the MEET Institute in Münster for providing me the equipment and sharing their knowledges, which helped me to finish this work.