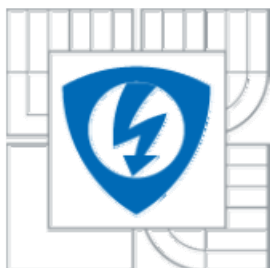




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



**FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH
TECHNOLOGIÍ**
ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

**FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION
DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY**

**GELOVÉ POLYMERNÍ ELEKTROLYTY PRO
SUPERKONDENZÁTORY**
GEL POLYMER ELECTROLYTES FOR SUPERCAPACITORS

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. Vladimír Bláha

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. Petr Dvořák

BRNO 2011



VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky
a komunikačních technologií

Ústav elektrotechnologie

Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor
Elektrotechnická výroba a management

Student: Bc. Vladimír Bláha

ID: 78539

Ročník: 2

Akademický rok: 2010/2011

NÁZEV TÉMATU:

Gelové polymerní elektrolyty pro superkondenzátory

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Prostudujte problematiku gelových polymerních elektrolytů. Připravte a proměřte gelové elektrolyty. Na základě získaných výsledků diskutujte vhodnost jednotlivých typů gelových elektrolytů pro superkondenzátory.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání: 7.2.2011

Termín odevzdání: 26.5.2011

Vedoucí práce: Ing. Petr Dvořák

prof. Ing. Jiří Kazelle, CSc.

Předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

Autor diplomové práce nesmí při vytváření diplomové práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.

Abstrakt:

Tato diplomová práce pojednává o superkondenzátorech a gelových polymerních elektrolytech. V praktické části se zabývá přípravou vzorků polymerních gelových elektrolytů s příměsí alkalických solí, měřením jejich elektrické vodivosti a vyhodnocením potenciálových oken.

Abstrakt:

This master's thesis deals with supercapacitors and polymer gel electrolytes. The practical part deals with the preparation of samples of polymer gel electrolyte with addition of alkali salts by measuring their electrical conductivity and evaluation potential windows.

Klíčová slova:

Superkondenzátor, gelové polymerní elektrolyty, elektrická dvouvrstva, elektrická vodivost, potenciálové okno, impedanční spektroskopie, cyklická voltametrie, alkalická sůl.

Keywords:

Supercapacitor, gel polymer electrolyte, electric double layer, electric conductivity, potential window, impedance spectroscopy, cyclic voltammetry, alkaline salt.

Bibliografická citace díla:

BLÁHA, V. *Gelové polymerní elektrolyty pro superkondenzátory*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2011. 56 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Petr Dvořák.

Prohlášení autora o původnosti díla:

Prohlašuji, že jsem tuto vysokoškolskou kvalifikační práci vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce, s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury. Jako autor uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této diplomové práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

V Brně dne 26. 5. 2011

.....
podpis autora

Poděkování

Děkuji vedoucímu diplomové práce Ing. Petrovi Dvořákovi za metodické a cíleně orientované vedení při plnění úkolů realizovaných v návaznosti na diplomovou práci. A dále děkuji Ing. Petrovi Dvořákovi a Ing. Michalovi Musilovi za cennou odbornou a technickou pomoc při přípravě vzorků.

Obsah

1	Úvod	7
2	Klasický kondenzátor	8
3	Superkondenzátor	9
3.1	Uspořádání superkondenzátoru	9
3.2	Princip funkce	10
3.3	Vlastnosti a parametry	11
3.4	Použití superkondenzátorů	11
3.5	Porovnání superkondenzátoru s klasickým kondenzátorem a olověným akumulátorem	12
4	Polymerní gelový elektrolyt	13
4.1	Vznik	13
4.2	Polymerní elektrolyty první a druhé generace	13
4.3	Polymerní elektrolyty třetí generace	14
4.4	Vývoj	14
4.5	Polymerace gelových elektrolytů	15
4.5.1	Tepelná polymerace	15
4.5.2	Světelná polymerace	15
4.5.3	Chemická polymerace	15
4.6	Vlastnosti a využití gelových polymerních elektrolytů	16
5	Metody vyhodnocování gelových polymerních elektrolytů	17
5.1	Vodivost elektrolytů	17
5.2	Impedanční spektroskopie	19
5.3	Cyklická voltametrie	21
6	Experimentální část	22
6.1	Vlastnosti použitých aprotických rozpouštědel	22
6.1.1	Etylenkarbonát	22
6.1.2	Dietylkarbonát	23
6.2	Vlastnosti použitých monomerů	23
6.2.1	Methylmethakrylát	23
6.2.2	3-(Trimethoxysilyl)propyl methakrylát	24
6.2.3	2-Ethoxyethyl methakrylát	25
6.3	Vlastnosti použitých alkalických solí	26
6.3.1	Chloristan lithný	26
6.3.2	Tetraethyl ammonium tetrafluoroborat	26

6.4	Iniciátor polymerace azobisisobutyronitril.....	27
6.5	Síťovací činidlo etylenglykoldimethakrylát	27
6.6	Postup přípravy vzorků gelových polymerních elektrolytů	28
6.7	Složení gelových elektrolytů a jejich vlastnosti	33
6.8	Měření potenciálového okna	35
6.9	Měření vodivosti.....	36
6.10	Vyhodnocení vodivosti.....	38
6.11	Vyhodnocení potenciálových oken	41
7	Zhodnocení výsledků.....	42
8	Závěr.....	43
9	Použitá literatura.....	44
10	Seznam použitých zkratk a symbolů	46
	Příloha A: Velikosti potenciálových oken.....	48

1 Úvod

V současnosti se vývoj superkondenzátorů a také akumulátorů zaměřuje na výzkum nových materiálů, které by mohly nahradit nebezpečné látky používané při jejich výrobě a také zlepšit jejich bezpečnost, jako například použití gelových polymerních elektrolytů místo kapalných elektrolytů, protože gely jsou všeobecně více odolné vůči vibracím, nárazům a mechanickým deformacím. Navíc při protržení obalu ať už superkondenzátoru nebo akumulátoru nedochází k úniku elektrolytu jako u zařízení obsahující kapalných elektrolytů. Avšak i gelové polymerní elektrolyty mají vůči kapalným nevýhody, a to hlavně zejména o řád menší měrnou elektrickou vodivost. Tento nedostatek se eliminuje různými příměsemi, které zvyšují elektrickou vodivost.

Cílem této práce je prostudovat problematiku gelových polymerních elektrolytů, připravit a proměřit gelové elektrolyty a na základě získaných výsledků diskutovat vhodnost jednotlivých typů gelových elektrolytů pro použití v superkondenzátorech.

Ve složení gelových polymerních elektrolytů jsou použity tři druhy monomerů, a to methylnmethakrylát, 3-(Trimethoxysilyl)propyl methakrylát a 2-Ethoxyethyl methakrylát, jako aprotické (bezvodé) rozpouštědlo je použita směs hmotnostního poměru 1:1 ethylenkarbonátu a diethylkarbonátu, funkci síťovadla zajišťuje ethylenglykoldimethakrylát, iniciátor polymerace je azobisisobutyronitril a soli zvyšující měrnou elektrickou vodivost jsou chloristan lithný a tetraethyl ammonium tetrafluoroborát.

Polymerace všech gelových polymerních elektrolytů je tepelně iniciovaná v předeřáté sušárně na 70 °C a to po dobu 2 hodin.

2 Klasický kondenzátor

Kondenzátor je elektrotechnická součástka, která se používá k přechodnému uchování elektrického náboje v elektrických obvodech. Je složen ze dvou elektrod vzájemně oddělených dielektrikem, které zajišťuje, aby se opačné elektrické náboje umístěné na elektrodách nedostali do kontaktu, a nedošlo tak k jejich neutralizaci, nebo-li vybití elektrických nábojů. Přitom dielektrikum svou polarizací zmenšuje sílu elektrického pole nábojů na elektrodách a dovoluje tak umístění většího množství náboje. Platí tedy logicky, že čím má dielektrikum vyšší permitivitu, tím je výsledná kapacita kondenzátoru vyšší. [1]

Pro kapacitu deskového kondenzátoru platí vztah 1 [1]:

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{S}{d} \quad [\text{F}], \quad (1)$$

kde:

ε_0	[Fm ⁻¹]	permitivita vakua,
ε_r	[-]	relativní permitivita,
S	[m ²]	plocha elektrod,
d	[m]	vzdálenost elektrod.

Elektrický náboj kondenzátoru se určí ze vztahu 2[1]:

$$Q = CU \quad [\text{C}], \quad (2)$$

kde:

C	[F]	kapacita kondenzátoru,
U	[V]	napětí mezi elektrodami kondenzátoru.

Pro energii elektrického pole akumulovanou v nabitém kondenzátoru platí vztah 3 [1]:

$$E = \frac{1}{2} CU^2 \quad [\text{Wh}], \quad (3)$$

kde:

C	[F]	kapacita kondenzátoru,
U	[V]	napětí mezi elektrodami kondenzátoru.

3 Superkondenzátor

Superkondenzátory, někdy označované jako ultrakondenzátory nebo též elektrochemické kondenzátory mohou dosahovat kapacit řádově tisíců až desetitisíců faradů. Superkondenzátor pojme až stokrát více energie než klasický kondenzátor. Velice rychle se nabíjí a vybíjí.

Superkondenzátory je možno rozdělit dle způsobu ukládání náboje do dvou základních skupin. První skupinou jsou pseudokondenzátory využívající vratných oxidačně-redukčních reakcí na povrchu elektrody. Elektrická energie je uložena chemicky, způsobem uchování energie jsou blízké akumulátorům. Druhou kategorií jsou tzv. EDLC (Electric Double Layer Capacitor) pracující na principu elektrochemické dvojvrstvy, tedy nedochází k žádným chemickým reakcím. Náboj je zde vázán k elektrodám pouze elektrostatickou silou. [2,3]

Pro maximální výkon superkondenzátoru platí vztah 4 [3]:

$$P = \frac{U^2}{R} \quad [\text{W}], \quad (4)$$

kde:

R	[Ω]	sériový odpor superkondenzátoru,
U	[V]	napětí mezi elektrodami superkondenzátoru.

3.1 Uspořádání superkondenzátoru

Typická dvojvrstvá struktura superkondenzátoru je složena z následujících částí:

- kladná elektroda tvořená hliníkovou fólií
- elektrodový materiál
- separátor
- aktivní uhlík
- záporná elektroda tvořená hliníkovou fólií

Vhodným materiálem pro aktivní elektrody (vnitřní strana hliníkových vnějších kontaktních elektrod) superkondenzátoru je aktivní uhlík. Důvodem je velká dosažitelná plocha skutečného povrchu (vysoká poréznost), chemická netečnost, elektrická vodivost a relativně nízká cena. Protože dvojvrstva má kapacitu kolem $50 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$, je potřeba mít co největší povrch elektrod. Lze dosáhnout povrchu elektrod až $2000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, což při extrémně malé tloušťce dvojvrstvy znamená kapacitu řádově tisíců Farad ve velmi malém objemu. Současně také zaručuje velmi nízký odpor přírodních elektrod. To zaručuje vysokou rychlost

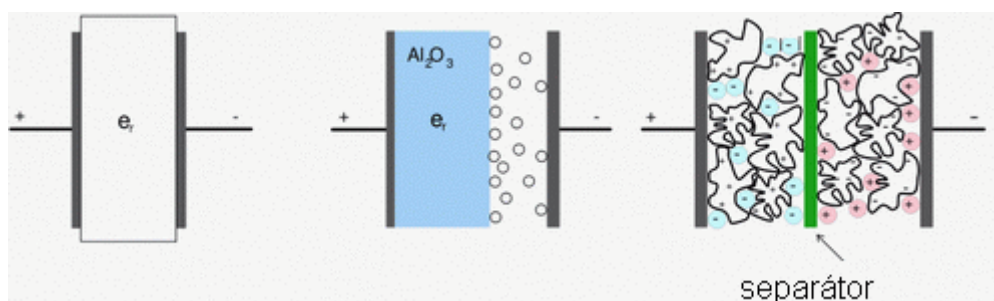
nabíjecího a vybíjecího procesu a nízké ztráty při provozu. Jeho měrný výkon je tak v porovnání s elektrolytickým kondenzátorem přibližně stokrát vyšší. [3,4]



Obr. 1: Struktura superkondenzátoru [4]

3.2 Princip funkce

V nenabitém stavu jsou ionty rovnoměrně rozloženy v tekutém nebo gelovém elektrolytu, který se nachází mezi elektrodami. Po přiložení napětí na elektrody se začnou záporné ionty pohybovat ke kladné elektrodě a naopak kladné ionty k záporné elektrodě. Na obou elektrodách se tak vytvoří dvojrstvy se zrcadlovým rozložením elektrického náboje. Použitelné napětí je omezeno hodnotou disociačního napětí. Průrazné napětí elektrické dvojrstvy je nízké a tak typické provozní napětí superkondenzátoru obvykle nepřesahuje 3 V. Na obr. 2 je zobrazeno porovnání elektrostatického, elektrolytického kondenzátoru a superkondenzátoru. [4]



Obr. 2: Porovnání struktur elektrostatického kondenzátoru (vlevo), elektrolytického kondenzátoru (uprostřed) a superkondenzátoru (vpravo) [4]

3.3 Vlastnosti a parametry

Maximální napětí superkondenzátoru závisí na druhu použitého elektrolytu a pohybuje se v rozmezí 1,2 - 3 V. Takové napětí je příliš nízké a tak je nutno spojovat více článků do série. Tím se dosáhne vyššího jmenovitého napětí superkondenzátoru za cenu snížení jeho celkové kapacity. Sériové spojení s sebou však přináší nutnost zajištění rovnoměrného rozložení napětí na jednotlivých člancích, jejichž kapacity se mohou mírně lišit. Nízký měrný odpor přívodů superkondenzátoru tak patří mezi zásadní sledované vlastnosti.

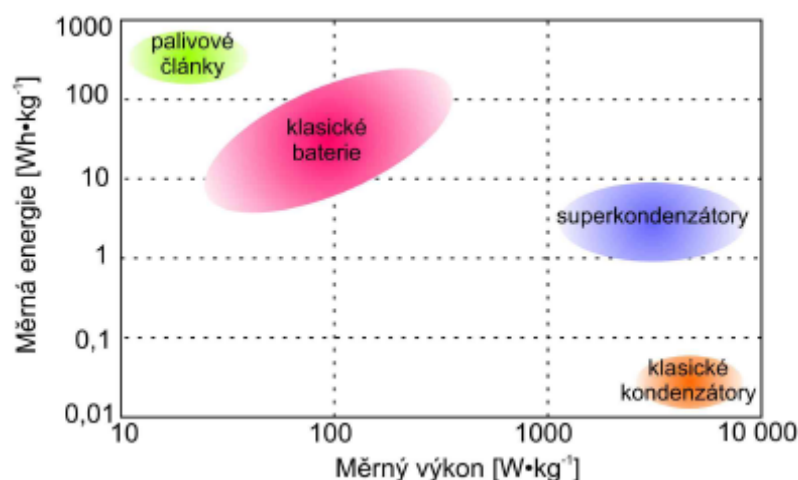
Například lze použít superkondenzátorovou baterii od firmy Epcos, s parametry 56 V / 100 F. Baterie je řešena sériovým spojením 27 superkondenzátorů s parametry 2,3 V / 2700 F s elektronickým děličem napětí. Některé firmy (Siemens, Maxwell technologies apod.) vyrábějí sérioparalelní kombinace jako jeden mechanický celek. Na ukázkou uveďme např. modul Siemens/Matsushita 100 F / 56 V. Tento superkondenzátor má vnitřní odpor 0.15Ω a specifický výkon 80 W/kg. Pro představu lze uvést, že tento plně nabitý prvek může dodávat po dobu 5 s výkon 12,5 kW. Výrobce zaručuje životnost větší než milion cyklů. Přední výrobci superkondenzátorů předpokládají, že druhá generace výrobků, bude dosahovat hustotu energie až 15 Wh/kg a výkonovou hustotu do 4000 W/kg. [4]

3.4 Použití superkondenzátorů

Superkondenzátory jsou určeny pro použití v aplikacích, kde je potřeba dosáhnout velkých výkonů a krátkých nabíjecích časů, jako například v automobilové technice, kde je schopen pojmout brzdovou energii, která je následně využitelná ke startu spalovacího motoru, nebo akceleraci vozidla. Nejnovější vyvíjené superkondenzátory mají elektrody tvořené z pórovitého uhlíku, jehož vnitřní povrch má plochu až $2000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Tím dochází k mnohonásobnému nárůstu kapacity, která může být ještě zvýšena umístěním velkého množství uhlíkových nanotrubic do jednoho celku. Výhody těchto superkondenzátorů se začínají využívat především v automobilovém průmyslu. Elektromobily s tímto zdrojem energie jsou schopné mít dostatečný výkon při stoupání díky schopnosti podat maximální výkon během okamžiku, což se projevuje i na prudké akceleraci. [4,6]

3.5 Porovnání superkondenzátoru s klasickým kondenzátorem a olověným akumulátorem

Superkondenzátory se nacházejí mezi sekundárními články a klasickými kondenzátory, jak je vidět z obr.3 a z tabulky 1. Existuje mnoho aplikací, pro které mají kondenzátory velmi malou kapacitu a naopak akumulátory, s dostatečnou energií, mají pomalé nabíjení, omezené zatížení a krátkou životnost. [4,6]



Obr. 3: Přehled hodnot měrného výkonu a měrné energie [5]

Tab. 1: Složení vzorků gelových elektrolytů [4]

	Olověná baterie	Superkondenzátor	Klasický kondenzátor
Nabíjecí doba	1 – 5 hodin	0.3 – 30 sekund	10 ⁻³ – 10 ⁻⁶ sekund
Vybíjecí doba	0.3 – 3 hodiny	0.3 – 30 sekund	10 ⁻³ – 10 ⁻⁶ sekund
Měrná energie	10 – 100 Wh/kg	1 – 10 Wh/kg	< 0.1 Wh/kg
Měrný výkon	< 1000 W/kg	< 10 000 W/kg	<100 000 W/kg
Životnost	1000 cyklů	> 500 000 cyklů	> 500 000 cyklů
Účinnost nabíjení/vybíjení	70 – 85 %	85 – 98 %	> 95 %

4 Polymerní gelový elektrolyt

Gelové elektrolyty mají řadu výhod proti dosavadním tekutým elektrolytům, zejména vyšší bezpečnost, vysoká tvarová flexibilita (možnost výroby velmi tenkých baterií) či odolnost vůči vysokým teplotám a tlakům (např. zařízení, která neobsahují kapalinu, lépe odolají vibracím, mechanickým deformacím a nárazu). Nízká hustota elektrolytu vede ke snížení hmotnosti baterie, polymerní elektrolyty jsou lépe odolné vůči objemovým změnám elektrod, ke kterým dochází během interkalačních a deinterkalačních reakcí (proces nabíjení a vybíjení baterie), dobrá přilnavost gelového elektrolytu k povrchu elektrody brání vytváření jehličkovitých, vláknitých i jinak nepravidelných agregátů na elektrodovém povrchu během používání, a tím snižování kapacity baterie. S tímto efektem se pojí ochrana proti vnitřnímu zkratování baterie. Ačkoliv není známo žádné rozpouštědlo termodynamicky stálé vůči lithiu, gelové polymerní elektrolyty vykazují nižší reaktivitu ve srovnání s kapalnými rozpouštědly vzhledem k pevnému skupenství elektrolytu a nižšímu obsahu organického rozpouštědla. [9]

4.1 Vznik

Jak již bylo zmíněno v úvodu, gelové polymerní elektrolyty mají svůj význam, protože odstraňují některé důležité nevýhody kapalných elektrolytů. První zmínky o polymerních elektrolytech pocházejí už z dob před více než třiceti lety a jejich vývoj zaměřený na zlepšování parametrů, především iontové vodivosti a rozšíření dostupného potenciálového okna, stále pokračuje. Je to způsobeno také tím, že tyto materiály nacházejí svoje použití také v elektrochromních zařízeních, elektrochemických senzorech a superkondenzátorech. [10]

4.2 Polymerní elektrolyty první a druhé generace

Aprotické kapalně elektrolyty mají řadu nevýhod, hlavně nutnost práce ve zvolené poloze a riziko vylití elektrolytu. Pro lithiové sekundární články je kritické elektrochemické vylučování kovu při nabíjení záporné elektrody z kovového lithia. Lithium se vytváří ve formě nepravidelných tvarů, následkem reakcí mezi kovovým lithiem a elektrolytem na povrchu záporné elektrody. Zde vzniká povlak špatně vodivých sloučenin umožňujících tvorbu kovového lithia jen ve svých mechanických defektech. Proto se zkoumaly nové polymerní látky, které by měly dostatečnou vodivost. Jsou to gelové polymerní elektrolyty druhé generace a byly založeny na bázi polyethylenoxidu. U přípravy tenkých filmů tohoto materiálu se polyethylenoxid rozpustil v tekavém rozpouštědle acetonitrilu obsahujícím

chloristan sodný. Film vznikl v absolutně suché atmosféře po odpaření organického rozpouštědla. Za normálních teplot je ale vodivost těchto gelových polymerních elektrolytů nízká. Tuto nevýhodu měl řešit přídavek tzv. plastifikátorů známých z technologie plastu. Přídavkem poly(ethylenglykoldimethyletheru) se měrná elektrická vodivost sice zvýší asi o dva řády, ale jen v oblasti nízkých teplot (pod 0°C). [7]

4.3 Polymerní elektrolyty třetí generace

Gelové polymerní elektrolyty jsou nové materiály hlavně v technologii elektrochemických zdrojů proudu. Označují se jako polymerní elektrolyty třetí generace. Oproti elektrolytům druhé generace, ve kterých je polymer změkčen plastifikátorem, se používá roztok elektrolytu, který je uzavřen v zesíťované struktuře polymeru. Cílem bylo využít vlastností inertní matrice a tekutého elektrolytu při pokojových teplotách o vysoké vodivosti. Jde o zahuštění tekutého elektrolytu vhodnou polymerní látkou, kdy se pak ionty alkalické soli pohybují v prostorech mezi makromolekulárními řetězci. Příprava gelových elektrolytů je založena na kombinaci iontového elektrolytu ve vhodném rozpouštědle a polymerní sítě vhodného složení, chemických vlastností a míry síťování. Vznikají tepelným, světelným, nebo chemickým formováním. Elektrochemická stabilita polymerních gelových elektrolytů je obvykle vysoká, využitelné potenciálové okno je 3,5 až 4,5 V. [7]

4.4 Vývoj

Současný vývoj se zaměřuje na zlepšování parametrů polymerních elektrolytů, zejména na zvýšení iontové vodivosti, rozšíření dostupného potenciálového okna a zlepšení dlouhodobé chemické i elektrochemické stability polymeru i ukotveného rozpouštědla. Velmi perspektivní se jeví kombinace elektrochemicky stabilních polymerů a tzv. iontových kapalin, což jsou látky, které sestávají z organického kationtu a objemného anorganického nebo organického aniontu, s bodem tání nižším než 100 °C. Jejich dobrá iontová vodivost, téměř nulová tenze par, nehořlavost a výborná elektrochemická stabilita předurčuje iontové kapaliny jako vhodné elektrolyty pro nové lithno-iontové baterie a superkondenzátory, tedy zařízení s velmi vysokou kapacitou. Polymerní gelové elektrolyty na bázi akrylátů a PEO byly úspěšně použity v superkondenzátorech na principu nabíjení elektrické dvojvrstvy. [9]

4.5 Polymerace gelových elektrolytů

Gelové polymerní elektrolyty se připravují tzv. gelací třemi základními způsoby, a to tepelnou, světelnou a chemickou polymerací.

4.5.1 Tepelná polymerace

Tato technologie spočívá v roztavení hostujícího polymeru, pak následuje smíchání s tekutým elektrolytem složeným z organické kapaliny a lithné nebo jiné soli. Tak vznikne horký a viskózní roztok, z kterého je po nalití do teflonové formy vytvořen tenký polymerní elektrolytický film. Jako první takto připravili a zkoumali gelové elektrolyty pánové Feuillade a Perche. Jednalo se o polymery na bázi PAN, obsahující propylenkarbonát a NH_4ClO_4 v cele skládající se z CuS katody a Li anody. Později byly zkoumány i systémy obsahující LiClO_4 a hostující polymerní materiály na bázi PVF_2 . Vodivost těchto elektrolytů je různá, pohybuje se v rozsahu 10^{-8} až $10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ při pokojové teplotě, závisející také na konečném složení elektrolytu. [11]

4.5.2 Světelná polymerace

Tento postup přípravy spočívá v uchycení tekutého elektrolytu ve fotocitlivém polymeru. Roztok obsahující monomer a malé množství fotoiniciátoru je smíchán s elektrolytem složeným z organické kapaliny a alkalické soli. Tato směs může obsahovat i malé množství flexibilního polymeru pro předání pružnosti a ohebnosti gelovému filmu. V takovém případě jsou složky lithné nebo jiné soli rozpuštěny v organické kapalině, kde je pak přidán monomer a fotoiniciátor. Po smíchání je roztok vylit přímo na lithiovou nebo jinou fólii nebo na propustný papír a osvětlován UV zářením. [11]

4.5.3 Chemická polymerace

Pro přípravu gelových elektrolytů touto metodou se používá pryskyřice SUPERACRYL používaná v zubním lékařství. Skládá se ze dvou složek, tekutého monomeru a práškového oligomeru, který je po smíchání iniciován k polymeraci. Do roztoku alkalické soli (LiClO_4 , LiBF_4 , nebo jiné) a organické kapaliny PC vakuově destilované se přidá požadované množství monomeru a oligomeru. Po krátkém, ale intenzivním a důkladném

promíchání se směs nalije do formy tak, aby vznikla požadovaná tloušťka gelového elektrolytu.

Tímto způsobem lze jednoduše připravit elektrolyt bez potřeby ohřívání nebo osvětlování. Množstvím práškového oligomeru ve směsi je dána doba tuhnutí. Čím více prášku, tím rychleji směs tuhne. [11]

4.6 Vlastnosti a využití gelových polymerních elektrolytů

Polymerní elektrolytické gely jsou dnes nejvíce progresivními elektrolyty. Jejich výhoda spočívá v možnosti nanášení a tvarování v polotekuté až tuhé formě. Tato vlastnost umožňuje velmi levné a spolehlivé technologické postupy. Jednou z podmínek pro použití polymerních elektrolytických gelů např. v elektrochromních zobrazovačích je jejich světelná propustnost. Ta se odvíjí od prvku používaného jako iontový vodič a látky, do níž je iontový vodič implementován. Další vlastností nutnou pro rozšíření těchto materiálů je jejich velká měrná vodivost (malý elektrický odpor).

Gelové polymerní elektrolyty v současné době lze použít v několika aplikacích. V akumulátorech a superkondenzátorech nahrazují tekutý elektrolyt, protože gelový elektrolyt je chemicky a elektricky stabilnější. Dále se používají v elektrochromních prvcích, kde jsou ionty z elektrolytu vkládány do struktury elektrochemického interkalačního materiálu, který obsahuje barevná centra pro absorpci záření ve viditelné části spektra a má směsnou iontovou a elektronovou vodivost pro udržení elektroneutality. V tomto zobrazovači je gelový elektrolyt daleko výhodnější než tekutý, jelikož nehrozí nebezpečí vysychání nebo vytečení elektrolytu. [11]

5 Metody vyhodnocování gelových polymerních elektrolytů

5.1 Vodivost elektrolytů

V elektrolytech platí Ohmův zákon, stejně jako v ostatních vodičích:

$$\Delta U = RI \quad [\text{V}], \quad (5)$$

kde:

ΔU	[V]	úbytek napětí,
R	[Ω]	odpor,
I	[A]	protékající proud.

Celkový odpor lze určit ze vztahu 6 [8]:

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad [\Omega], \quad (6)$$

kde:

ρ	[Ωm]	měrný elektrický odpor (rezistivita),
l	[m]	délka cesty,
S	[m^2]	průřez, kterým proud protéká.

V elektrochemii je však výhodné počítat s měrnou elektrickou vodivostí (konduktivitou), jak udává vztah 7 [8]:

$$\gamma = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S} \quad [\text{S}\cdot\text{m}^{-1}], \quad (7)$$

kde:

γ	[$\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$]	měrná elektrická vodivost (konduktivita),
R	[Ω]	odpor,
l	[m]	vzdálenost elektrod,
S	[m^2]	průřez, kterým proud protéká.

U kovových vodičů je měrná elektrická vodivost konstantou, charakterizující schopnost daného materiálu při určité teplotě a elektrickém napětí vést elektrický proud. U roztoků elektrolytů je závislá na koncentraci c [mol.l⁻¹]. Zavádí se proto veličina, nazvaná molární měrná vodivost A [S.m².mol⁻¹] a je dána vztahem 8 [8]:

$$A = \frac{\gamma}{c} \quad (8)$$

Při zředování roztoků se molární měrná vodivost mění, protože dochází ke změnám v disociaci a v interakci mezi ionty a molekulami rozpouštědla.

U silných elektrolytů, které jsou zcela disociovány (koncentrace disociovaných molekul c_d je stejná jako analytická koncentrace c původních nedisociovaných molekul), molární měrná vodivost klesá s rostoucí koncentrací a závislost je téměř lineární. Pro dostatečně zředěné roztoky ji lze vyjádřit empirickým vztahem:

$$A = A^0 - konst.\sqrt{c} \quad (9)$$

U slabých elektrolytů je koncentrace iontů dána stupněm disociace α :

$$\alpha = \frac{c_d}{c}, \quad (10)$$

Stupeň disociace α se ředěním zvětšuje. Proto molární měrná vodivost výrazně vzrůstá s klesající koncentrací. Konstantou charakterizující schopnost daného elektrolytu přenášet elektrický proud je až limitní hodnota molární měrné vodivosti A_0 při nulové koncentraci. [8]

$$A_0 = \lim_{c \rightarrow 0} A \quad (11)$$

5.2 Impedanční spektroskopie

Impedanční spektroskopie je velmi účinná metoda, která umožňuje vyhodnocovat charakterizující elektrické vlastnosti materiálů, používá se u pevných, kapalných i gelových materiálů a izolantů.

Metoda impedanční spektroskopie spočívá v přivedení střídavého napětí nebo proudu a různých frekvencích na určený systém a měří se proudová odezva.

Při měření vodivosti pomocí nízkofrekvenční konduktometrie je vodivost analyzovaného vzorku dána volbou frekvence a amplitudy střídavého proudu a konstrukcí měřicí elektrochemické testovací cely. Za dominantní složku impedance se považuje ohmický odpor. Střídavý elektrický proud procházející elektrodami zabraňuje polarizaci elektrod. [7]

Impedance se určí ze vztahu 12 [7]:

$$Z = \sqrt{R^2 + X_c^2} \quad [\Omega], \quad (12)$$

kde:

R	[Ω]	ohmický odpor,
X_c	[Ω]	kapacitní reaktance.

Kapacitní reaktance se vypočítá ze vztahu 13 [7]:

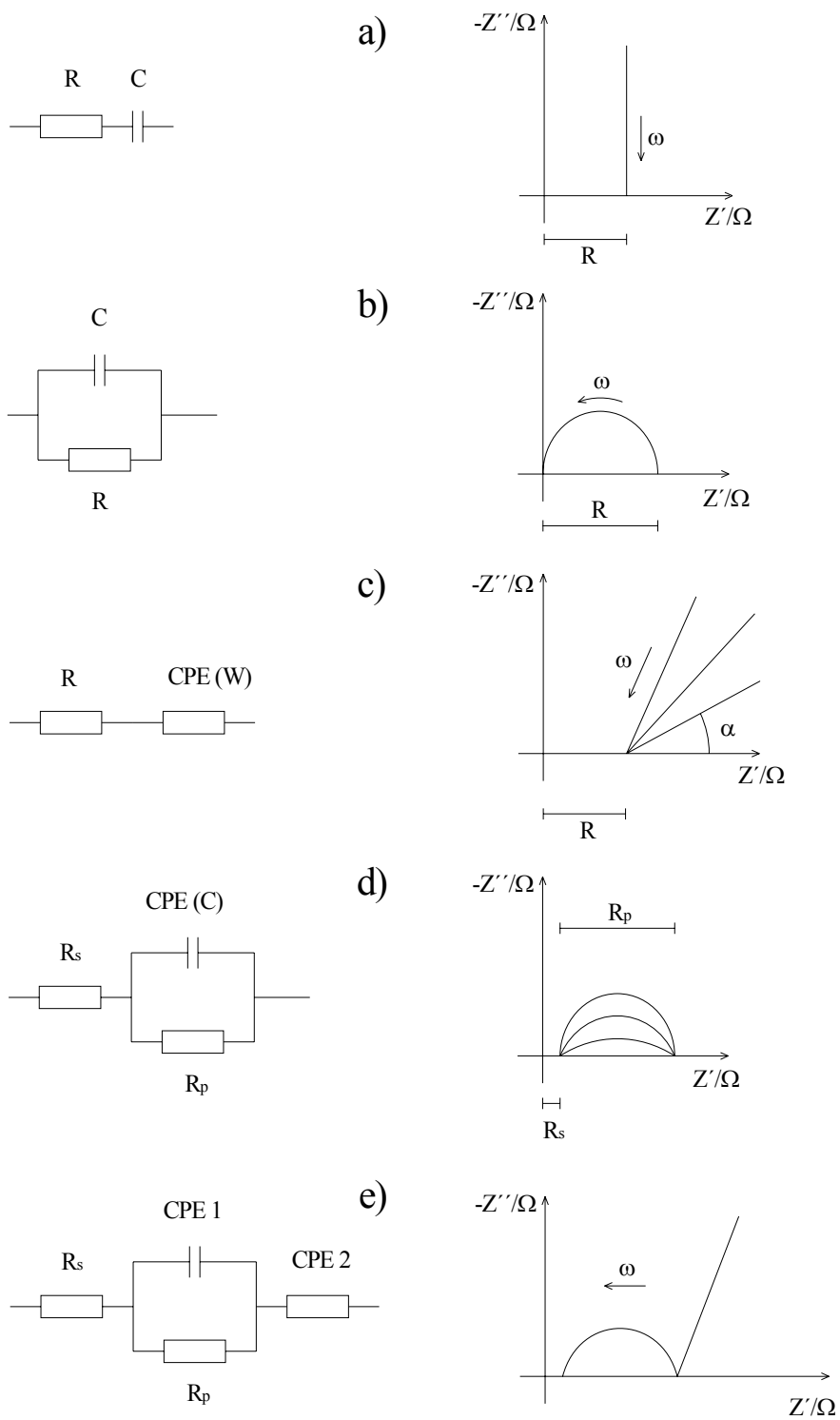
$$X_c = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot f \cdot C} \quad [\Omega], \quad (13)$$

kde:

f	[Hz]	frekvence střídavého proudu,
C	[F]	kapacita elektrod.

Pro testování gelových polymerních elektrolytů je používána elektrochemická impedanční spektroskopie, jenž zahrnuje měření a analýzy materiálů, ve kterých převládá iontová vodivost. Zástupcem těchto materiálů jsou tuhé a kapalně elektrolyty, taveniny solí nebo některé druhy vodivých skel a polymerů. [7]

Studium závislosti imaginární a reálné složky impedance při různých frekvencích střídavého napětíového nebo proudového signálu o malé amplitudě používané v elektrochemické impedanční spektroskopii umožňuje odhalit a charakterizovat jednotlivé komponenty náhradního obvodu elektrochemické testovací cely viz obr. 4.

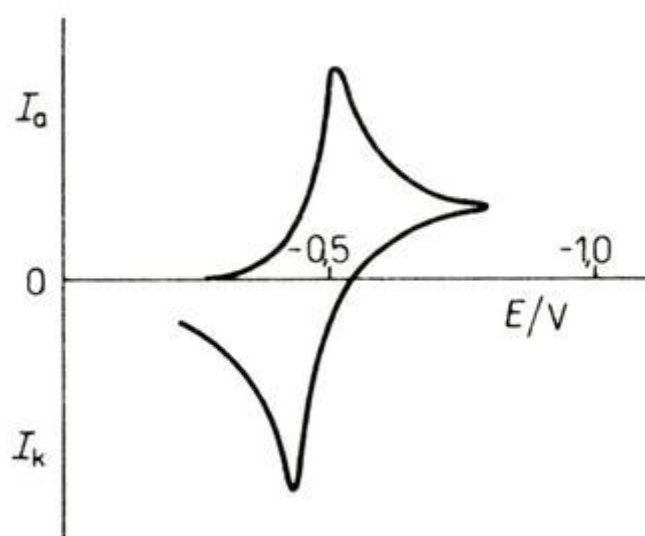


Obr. 4: Přehled hodnot měrného výkonu a měrné energie [8]

5.3 Cyklická voltametrie

Cyklická voltametrie je potenciodynamická experimentální metoda, při které se na stacionární elektrodu v daném roztoku přivede napětí trojúhelníkového průběhu za jednotku času.

Anodická část je zaznamenána při růstu potenciálu do kladných hodnot a katodická křivka se zaznamenává při poklesu potenciálu do záporných hodnot viz obr. 5. Existují dva mezní stavy systému, při kterých vznikají vratné nebo nevratné elektrodové děje. Průběh této křivky a velikost potenciálu píku je zcela nezávislý na rychlosti změny napětí. [7]



Obr. 5: Cyklický voltamogram [22]

6 Experimentální část

6.1 Vlastnosti použitých aprotických rozpouštědel

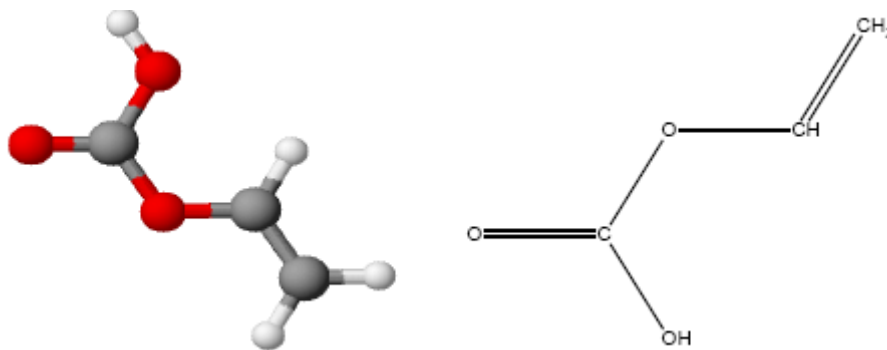
K přípravě gelových polymerních elektrolytů pro superkondenzátory je nezbytné rozpustit použité alkalické soli ve vhodných organických rozpouštědlech.

6.1.1 Etylenkarbonát

Etylenkarbonát je aprotické rozpouštědlo, jeho vlastnosti udává tabulka 2. Struktura molekuly EC je zobrazena na obr. 6.

Tab. 2: Základní vlastnosti etylenkarbonátu [12]

Chemický vzorec	$C_3H_4O_3$
Molární hmotnost	$88,06 \text{ g.mol}^{-1}$
Hustota	$1,321 \text{ g.cm}^{-3}$
Bod tání	$34\text{-}37 \text{ }^\circ\text{C}$
Bod varu	$260,7 \text{ }^\circ\text{C}$
Vlastnosti	Bezbarvá kapalina



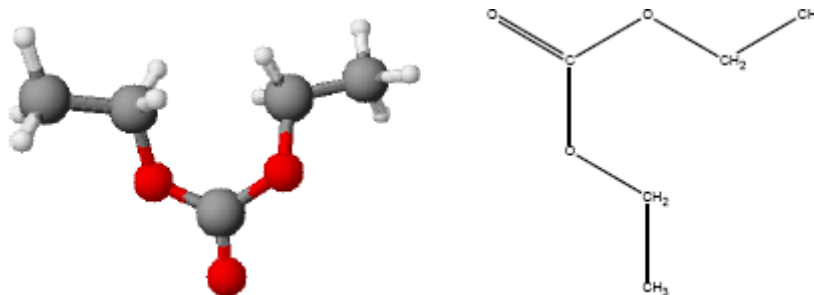
Obr. 6: 3D model etylenkarbonátu a jeho racionální vzorec [2]

6.1.2 Dietylkarbonát

Dietylkarbonát je aprotické rozpouštědlo, jeho vlastnosti udává tabulka 3. Struktura molekuly DEC je zobrazena na obr. 7.

Tab. 3: Základní vlastnosti dietylkarbonátu [13]

Chemický vzorec	$C_5H_{10}O_3$
Molární hmotnost	$118,13 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Hustota	$0,975 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Bod tání	$-43 \text{ }^\circ\text{C}$
Bod varu	$126-128 \text{ }^\circ\text{C}$
Vlastnosti	Bezbarvá kapalina



Obr. 7: 3D model dietylkarbonátu a jeho racionální vzorec [2]

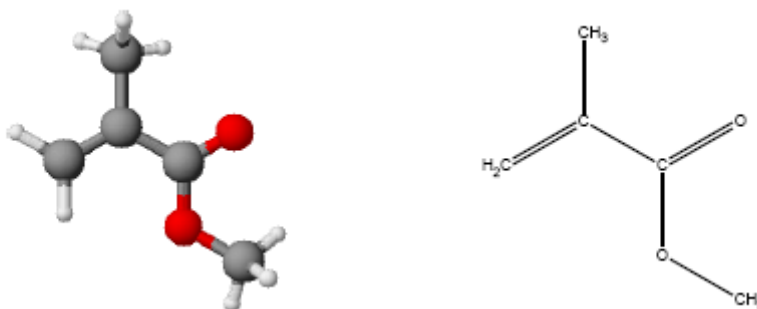
6.2 Vlastnosti použitých monomerů

6.2.1 Methylmethakrylát

Methylmethakrylát je organická bezbarvá kapalná sloučenina. Jedná se o methylester kyseliny methakrylové, jejíž polymerací vznikne polymethylmethakrylát. Struktura molekuly MMA je zobrazena na obr. 8. [14]

Tab. 4: Základní vlastnosti methylnmethakrylátu [14]

Chemický vzorec	$C_5H_8O_2$
Molární hmotnost	$100,12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Hustota	$0,94 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Bod tání	$-48 \text{ }^\circ\text{C}$
Bod varu	$101 \text{ }^\circ\text{C}$
Vlastnosti	Bezbarvá kapalina



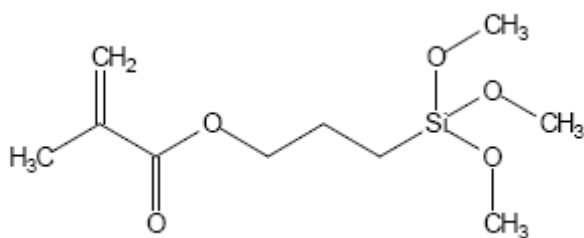
Obr. 8: 3D model methylnmethakrylátu a jeho racionální vzorec [2]

6.2.2 3-(Trimethoxysilyl)propyl methakrylát

3-(Trimethoxysilyl)propyl methakrylát je organická bezbarvá kapalná sloučenina. Struktura molekuly TMSPMA je zobrazena na obr. 9.

Tab. 5: Základní vlastnosti 3-(Trimethoxysilyl)propyl methakrylátu [15]

Chemický vzorec	$C_{10}H_{20}O_5Si$
Molární hmotnost	$248,35 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Hustota	$1,045 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Bod varu	$190 \text{ }^\circ\text{C}$
Vlastnosti	Bezbarvá kapalina



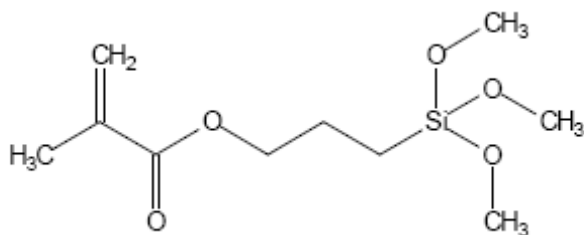
Obr. 9: Racionální vzorec 3-(Trimethoxysilyl)propyl methakrylátu [15]

6.2.3 2-Ethoxyethyl methakrylát

2-Ethoxyethyl methakrylát je organická bezbarvá kapalná sloučenina. Struktura molekuly EOEMA je zobrazena na obr. 10.

Tab. 6: Základní vlastnosti 2-Ethoxyethyl methakrylátu [16]

Chemický vzorec	$C_8H_{14}O_3$
Molární hmotnost	158,19 g.mol ⁻¹
Hustota	0,964 g.cm ⁻³
Bod varu	91-93 °C
Vlastnosti	Bezbarvá kapalina



Obr. 10: Racionální vzorec 2-Ethoxyethyl methakrylátu [16]

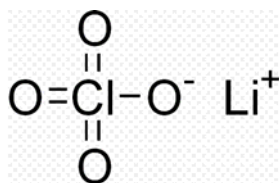
6.3 Vlastnosti použitých alkalických solí

6.3.1 Chloristan lithný

Chloristan lithný LiClO_4 , je anorganická sloučenina, bílá krystalická sůl vysoce rozpustná v organických rozpouštědlech. Existuje ve formě anhydritu nebo trihydrátu. Struktura molekuly chloristanu lithného je zobrazena na obr. 11. [17]

Tab. 7: Základní vlastnosti chloristanu lithného [17]

Chemický vzorec	LiClO_4
Molární hmotnost	$106,39 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Hustota	$2,42 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Bod tání	$236 \text{ }^\circ\text{C}$
Bod varu	$430 \text{ }^\circ\text{C}$
Vlastnosti	Bílý krystalický prášek



Obr. 11: Racionální vzorec chloristanu lithného [17]

6.3.2 Tetraethyl ammonium tetrafluoroborat

Tetraethyl ammonium tetrafluoroborat TEABF_4 , je anorganická sloučenina, bílá krystalická sůl rozpustná v organických rozpouštědlech. [18]

Tab. 8: Základní vlastnosti tetraethyl ammonium tetrafluoroboratu [18]

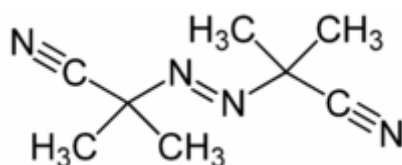
Chemický vzorec	$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{BF}_4\text{N}$
Molární hmotnost	$217,06 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Bod tání	$300 \text{ }^\circ\text{C}$
Vlastnosti	Bílý krystalický prášek

6.4 Iniciátor polymerace azobisisobutyronitril

Azobisisobutyronitril AIBN je bílá krystalická látka, která se používá jako iniciátor radikálové polymerace. Struktura molekuly je zobrazena na obr. 12. [19]

Tab. 8: Základní vlastnosti azobisisobutyronitrilu [19]

Chemický vzorec	$C_8H_{12}N_4$
Molární hmotnost	$164,21 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Hustota	$1,1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Bod tání	$103-105 \text{ }^\circ\text{C}$
Vlastnosti	Bílý krystalický prášek



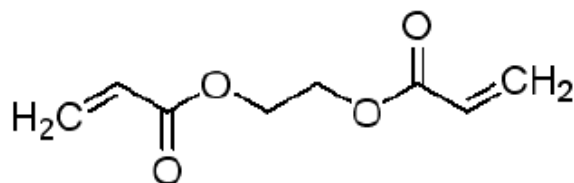
Obr. 12: Racionální vzorec azobisisobutyronitrilu [19]

6.5 Síťovací činidlo ethylenglykoldimethakrylát

Ethylenglykoldimethakrylát EGDMA je bezbarvá kapalina, která se používá jako síťovací činidlo pro vytvoření vazeb mezi makromolekulárními řetězci. [20]

Tab. 9: Základní vlastnosti ethylenglykoldimethakrylátu [20]

Chemický vzorec	$C_{10}H_{14}O_4$
Molární hmotnost	$198,22 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Hustota	$1,051 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Bod varu	$98-100 \text{ }^\circ\text{C}$
Vlastnosti	Bezbarvá kapalina



Obr. 13: Racionální vzorec ethylenglykoldimethakrylátu [21]

6.6 Postup přípravy vzorků gelových polymerních elektrolytů

Před samotnou přípravou vzorků bylo nutné nejdříve namíchat vhodné elektrolyty složené z alkalické soli a vybraného rozpouštědla.

Pro první sadu vzorků byl použit 1M roztok chloristanu lithného a směsí aprotických rozpouštědel EC:DEC v hmotnostním poměru 1:1.

Pro druhou sadu byl místo 1M roztoku použit 0,75M roztok TEABF₄, protože při přípravě 1M roztoku TEABF₄ se všechna sůl nerozpustila ani po dlouhodobém rozmíchávání magnetickou míchačkou, tedy došlo k přesycení roztoku. Jako rozpouštědlo byla použita opět směs aprotických rozpouštědel EC:DEC v hmotnostním poměru 1:1.

Potřebné množství soli k přípravě elektrolytu se určí ze vztahu 14 [7].

$$m = M_r \cdot c \cdot V \quad [\text{g}], \quad (14)$$

kde:

M_r	[g.mol ⁻¹]	molární hmotnost,
c	[mol.l ⁻¹]	molární koncentrace,
V	[l]	celkový objem roztoku.

Příklad výpočtu množství soli pro 25 ml 1M roztoku LiClO₄:

$$m = 106,39 \cdot 1 \cdot 0,025 = 2,65975 \text{ g}$$

Výpočet objemu 2,65975 g LiClO₄:

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{2,65975}{2,42} = 1,099 \text{ ml} \quad (15)$$

kde:

ρ	[g.cm ⁻³]	měrná hmotnost LiClO ₄ ,
m	[g]	hmotnost LiClO ₄ ,

Výpočet množství rozpouštědla EC:DEC na 25 ml 1M roztoku LiClO₄:

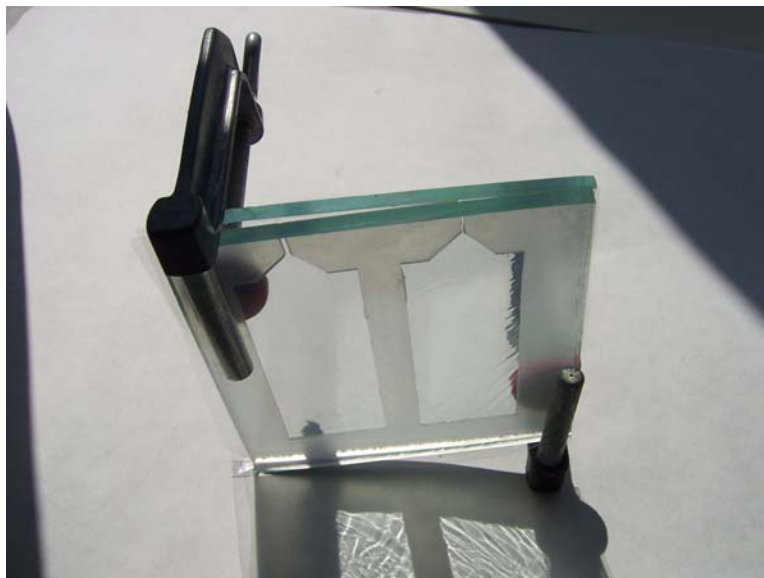
$$V_{EC:DEC} = V_{elektrolytu} - V_{LiClO_4} = 25 - 1,099 = 23,901 \text{ ml} \quad (16)$$

Z praktických důvodů proběhlo namíchání elektrolytu v dryboxu tak, že do 25 ml odměrného válce bylo naváženo analytickými vahami přesné množství soli a následně bylo dolito rozpouštědlo do 25 ml. Pak se pomocí magnetického míchadla nechal elektrolyt přibližně 10 minut promíchat, aby došlo k dokonalému rozpuštění soli. Podobně se postupovalo i při přípravě 0,75M roztoku TEABF₄.

Poté, co byly namíchány elektrolyty se pokračovalo v samotné přípravě gelových elektrolytů, která probíhala následujícím způsobem:

- 1) Navážení potřebného množství iniciátoru polymerace AIBN analytickými vahami v dryboxu do vzduchotěsně uzavíratelné skleněné nádoby.
- 2) Přidání přesného množství elektrolytu pipetou.
- 3) Uzavření nádobek a přenesení z dryboxu do laboratorního vaku s dusíkovou atmosférou.
- 4) Přidání síťovacího činidla EGDMA pipetou.
- 5) Odměření pipetou daného množství příslušného monomeru.
- 6) Ruční promíchání uzavřené skleněné nádoby.
- 7) Nalítí roztoku do připravené formy injekční stříkačkou.
- 8) Umístění formy do sušárny a ponechání 2 hodiny při 70 °C.
- 9) Po skončení polymerace vyjmutí ze sušárny a rozebrání formy.
- 10) Pořízení zápisů ze subjektivního vyhodnocení gelů.
- 11) Zatavení jednotlivých gelů vakuovou baličkou do LDPE obalu a umístění do dryboxu (uchování před vlastním měřením vzorku).
- 12) Kruhovým výsečником o průměru 18 mm zhotoven vzorek (výsečником také vyseknuty hliníkové fólie, které se z obou stran přiložily ke vzorku a umístily do elektrochemické testovací cely).
- 13) Vyjmutí připravené elektrochemické testovací cely z dryboxu a připojení na měřicí systém VSP-Biologic.
- 14) V programu EC-Lab změřena impedanční spektroskopie a cyklická voltametrie.
- 15) Vyjmutí vzorku z elektrochemické testovací cely a změřena tloušťka i s hliníkovými fóliemi.

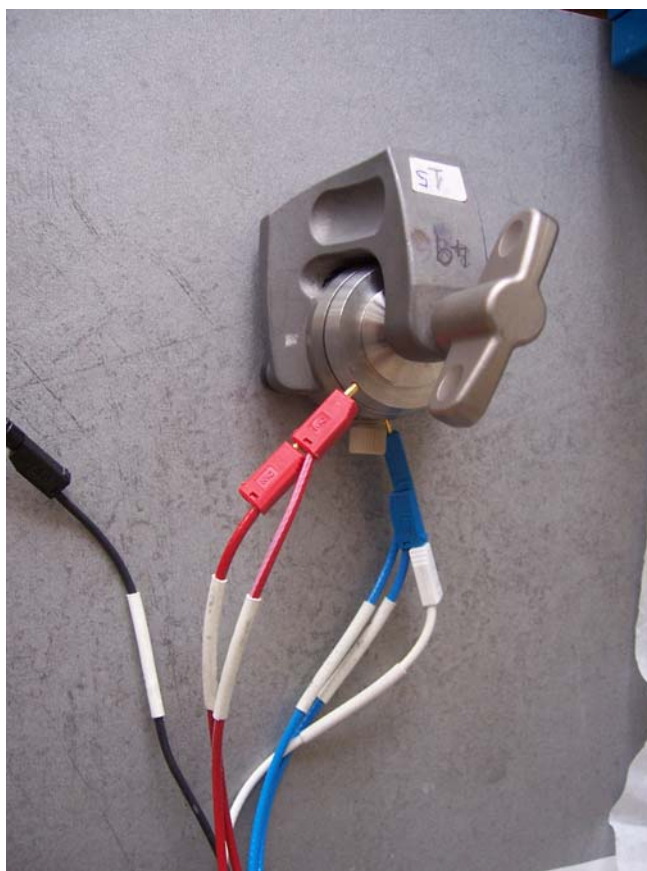
Na obr. 14 je vyfocena forma použitá k přípravě gelových polymerních elektrolytů pomocí tepelné polymerace. Skládá se ze dvou skel o rozměrech 100x100x5 mm, pokrytých separační PET fólií tloušťky 0,1 mm a mezi nimi je kovovými svorkami staženo silikonové těsnění tloušťky 1mm s vyřezanými aperturami 60x30 mm a plnicími otvory. Na obr. 15 je vyfocena rozložená elektrochemická testovací cela, na obr. 16 je již složena a připravena pro měření impedanční spektroskopie a cyklické voltametrie.



Obr. 14: Forma pro tepelnou polymeraci

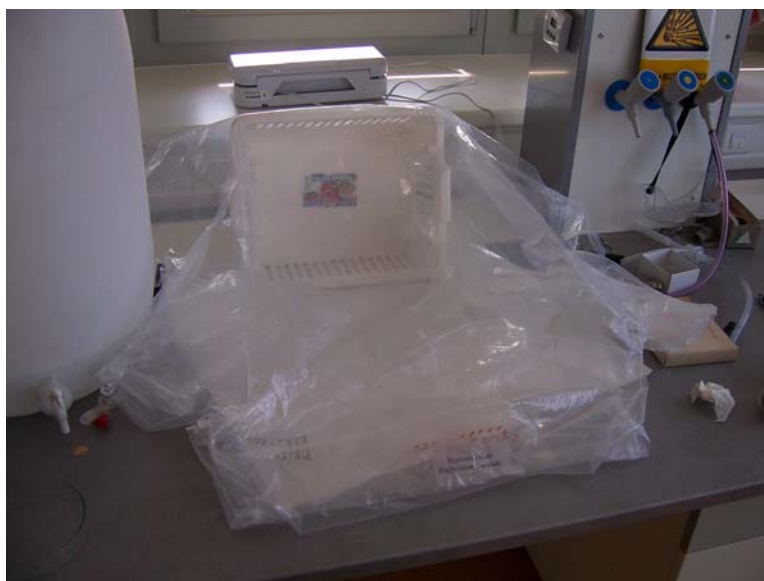


Obr. 15: Elektrochemická testovací cela



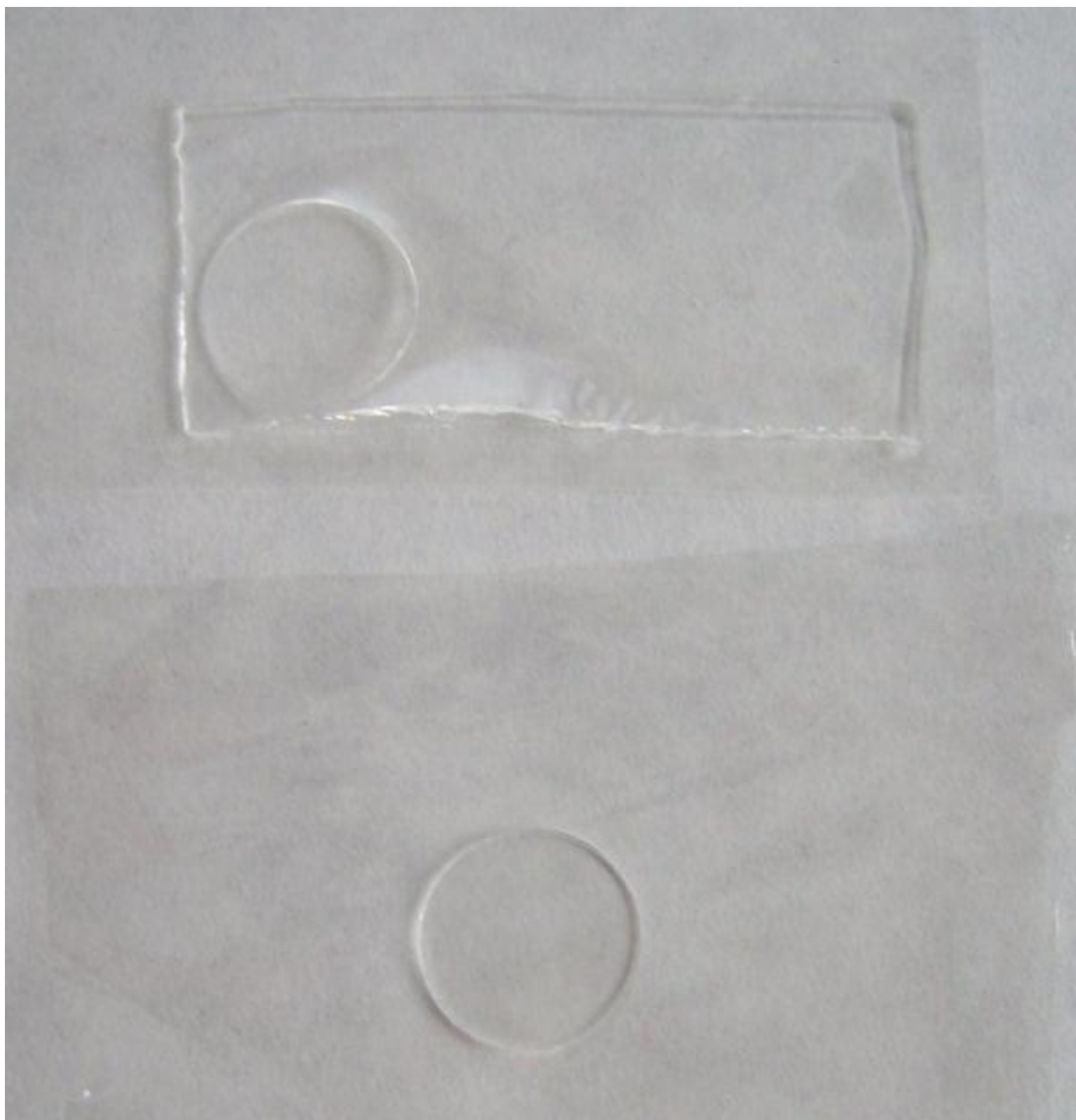
Obr. 16: Elektrochemická testovací cela připravená k měření

Na obr. 17 je vyfocen laboratorní vak pro přípravu vzorků v dusíkové atmosféře.



Obr. 17: Laboratorní vak

Na obr. 18 je vyfocen gelový polymerní elektrolyt vyjmutý z formy, ve spodní části obr. 18 je již z něho vyseknut kruhový vzorek o průměru 18 mm pro vyhodnocení v elektrochemické testovací cele.



Obr. 18: Vzorek pro vyhodnocení

6.7 Složení gelových elektrolytů a jejich vlastnosti

První sada gelových elektrolytů obsahuje 1M LiClO₄ v EC:DEC a jako monomer je použit MMA, EOEMA a TMSPMA viz tabulky 10,11,12. Vzorky M0, E0 a T0 mají podobné složení jako M3, E3 a T3, ale neobsahují LiClO₄. Vzorky M6 a E6 nezpolymerovaly, protože obsahovaly velké množství elektrolytu. U vzorků s TMSPMA zcela nezpolymeroval ani jediný vzorek, tudíž nebylo možné změřit jejich vodivost ani potenciálové okno. U M5A, E5A a T5A byla vodivost měřena v kapalném stavu pomocí vodivostní cely viz obr. 20.

Tab. 10: Složení gelů na bázi MMA s LiClO₄

Složení	jednotka	Vzorek							
		M0	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M5A
1M LiClO ₄ v EC:DEC	[ml]	1,5	1,5	1,5	1,5	2	2	3	2
MMA	[ml]	1,75	2,66	2,2	1,75	1,66	1	0,5	1
EGDMA	[μl]	10	14	11,58	10	8,75	5,26	2,64	5,26
AIBN	[g]	0,027	0,041	0,034	0,027	0,026	0,015	0,078	0,015

*Vzorek M0 neobsahuje LiClO₄

Tab. 11: Složení gelů na bázi EOEMA s LiClO₄

Složení	jednotka	Vzorek							
		E0	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E5A
1M LiClO ₄ v EC:DEC	[ml]	1,5	1,5	1,5	1,5	2	2	3	2
EOEMA	[ml]	1,75	2,66	2,2	1,75	1,66	1	0,5	1
EGDMA	[μl]	10	14	11,58	10	8,75	5,26	2,64	5,26
AIBN	[g]	0,027	0,041	0,034	0,027	0,026	0,015	0,078	0,015

*Vzorek E0 neobsahuje LiClO₄

Tab. 12: Složení gelů na bázi TMSPMA s LiClO₄

Složení	jednotka	Vzorek							
		T0	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T5A
1M LiClO ₄ v EC:DEC	[ml]	1,5	1,5	1,5	1,5	2	2	3	2
TMSPMA	[ml]	1,75	2,66	2,2	1,75	1,66	1	0,5	1
EGDMA	[μl]	10	14	11,58	10	8,75	5,26	2,64	5,26
AIBN	[g]	0,027	0,041	0,034	0,027	0,026	0,015	0,078	0,015

*Vzorek T0 neobsahuje LiClO₄

Tab. 13: Vlastnosti gelů s LiClO_4

Vzorek	Vlastnosti gelu
M0	Pružný, měkčí, mírně lepkavý
M1	Pružný, tuhý, nelepkavý, výborné mechanické vlastnosti
M2	Pružný, tuhý, nelepkavý, výborné mechanické vlastnosti
M3	Pružný, měkčí, mírně lepkavý, dobré mechanické vlastnosti
M4	Pružný, měkký, mírně lepkavý
M5	Pružný, měkký, lepkavý
E0	Pružný, tuhý, mírně lepkavý
E1	Méně pružný, tuhý, nelepkavý
E2	Méně pružný, tuhý, nelepkavý
E3	Pružný, tuhý, mírně lepkavý
E4	Pružný, měkký, lepkavý, obsahuje několik bublin
E5	Pružný, měkký, více lepkavý, obsahuje několik bublin

Druhá sada gelových elektrolytů obsahuje 0,75M TEABF_4 v EC:DEC a jako monomer je opět použit MMA, EOEMA viz tabulky 14,15. Pro přípravu byly vybrány pouze ty vzorky, které v první sadě zpolymerovaly a vykazovaly větší vodivost. U MF5A a EF5A byla vodivost opět měřena v kapalném stavu pomocí vodivostní cely viz obr. 20.

Tab. 14: Složení gelů na bázi MMA s TEABF_4

složení	jednotka	vzorek			
		MF3	MF4	MF5	MF5A
0,75M TEABF_4 v EC:DEC	[ml]	1,5	2	2	2
MMA	[ml]	1,75	1,66	1	1
EGDMA	[μl]	10	8,75	5,26	5,26
AIBN	[g]	0,027	0,0256	0,0154	0,0154

Tab. 15: Složení gelů na bázi EOEMA s TEABF_4

složení	jednotka	vzorek			
		EF3	EF4	EF5	EF5A
0,75M TEABF_4 v EC:DEC	[ml]	1,5	2	2	2
EOEMA	[ml]	1,75	1,66	1	1
EGDMA	[μl]	10	8,75	5,26	5,26
AIBN	[g]	0,027	0,0256	0,0154	0,0154

Tab. 16: Vlastnosti gelů s TEABF₄

Vzorek	Vlastnosti gelu
MF3	Méně pružný, mírně lepkavý, obsahuje několik bublin
MF4	Méně pružný, mírně lepkavý, mírně navlhlý, obsahuje několik bublin a trhlin
MF5	Méně pružný, mírně lepkavý, navlhlý, obsahuje bubliny a trhliny
EF3	Méně pružný, lepkavý, obsahuje několik bublin
EF4	Méně pružný, mírně lepkavý, navlhlý, obsahuje několik bublin a trhlin
EF5	Méně pružný, mírně lepkavý, hodně navlhlý, obsahuje bubliny a trhliny

6.8 Měření potenciálového okna

Pro měření potenciálových oken všech vzorků je použit program EC-Lab a metoda cyklická voltametrie s rozsahem potenciálu od -2 V do 2 V, krok 20 mV.s⁻¹ viz obr. 19. Pro měření gelových vzorků byla použita elektrochemická testovací cela viz obr. 15, 16.

The screenshot shows the EC-Lab software interface for setting up cyclic voltammetry. The settings are as follows:

- Rest for t_R** : 0 h 0 mn 1,000 0 s
- Limit $|dE_{we}/dt| < dE_R/dt$** : 0,0 mV/h
- Record every dE_R** : 0,0 mV
- or dt_R** : 0,100 0 s
- Set E_{we} to E_i** : 0,000 V vs. Eoc
- Scan E_{we} with dE/dt** : 20,000 mV/s
- to vertex potential E_1** : 2,000 V vs. Ref
- Reverse scan to vertex E_2** : -2,000 V vs. Ref
- Repeat n_c** : 2 time(s)
- Measure $\langle I \rangle$ over the last**: 50 % of the step duration
- Record $\langle I \rangle$ averaged over N** : 100 voltage steps
- I Range**: Auto
- Bandwidth**: 5 - medium
- End scan to E_f** : 0,000 V vs. Eoc
- Force E_1 / E_2** : (dE/dt ~ 100 μ V / 5,0 ms), (dEN ~ 10,0 mV), (800 points per cycle)

Obr. 19: Nastavení cyklické voltametrie

6.9 Měření vodivosti

Pro měření měrné elektrické vodivosti všech vzorků je použit program EC-Lab a metoda impedanční spektroskopie s rozsahem frekvencí od 100 mHz do 1 MHz viz obr. 20. Pro měření gelových vzorků byla použita elektrochemická testovací cela viz obr. 15, 16.

Mode <input checked="" type="radio"/> Single Sine <input type="radio"/> Multi Sine	
Set E_{we} to $E =$ <input type="text" value="0,000 0"/> V vs. <input type="text" value="Ref"/>	
for $t_E =$ <input type="text" value="0"/> h <input type="text" value="0"/> mn <input type="text" value="0,000"/> s	
<input type="checkbox"/> Record every $dI =$ <input type="text" value="0,000"/> mA	
or $dt =$ <input type="text" value="0,000"/> s	
Scan from $f_i =$ <input type="text" value="1,000"/> MHz	
to $f_f =$ <input type="text" value="100,000"/> mHz	
with	<input checked="" type="radio"/> $N_d =$ <input type="text" value="5"/> points per decade
	<input type="radio"/> $N_T =$ <input type="text" value="51"/> points from f_i to f_f
in	<input checked="" type="radio"/> Logarithmic spacing
	<input type="radio"/> Linear spacing
<input type="button" value="Show frequencies >>"/>	
sinus amplitude $V_a =$ <input type="text" value="10,0"/> mV ($V_{rms} \sim 7,07$ mV)	
wait for $p_w =$ <input type="text" value="0,5"/> period before each frequency	
average $N_a =$ <input type="text" value="3"/> measure(s) per frequency	
drift correction <input type="checkbox"/>	
Repeat $n_c =$ <input type="text" value="0"/> time(s)	
I Range = <input type="text" value="Auto"/>	
Bandwidth = <input type="text" value="5 - medium"/> (~ 1mn35s / scan)	
Go back to seq. $N_s =$ <input type="text" value="0"/> (9999 ends technique)	
for $n_r =$ <input type="text" value="0"/> time(s) (0 for next sequence)	
increment cycle number <input type="checkbox"/>	

Obr. 20: Nastavení impedanční spektroskopie

K měření vzorků v kapalném stavu, které nebyly polymerovány, byla použita vodivostní cely viz obr. 21. Toto měření sloužilo k porovnání vodivosti v kapalném a gelovém stavu.



Obr. 21: Vodivostní cely[8]

Měrná elektrická vodivost se u vzorků v kapalném stavu vypočítá ze vztahu 17 [7]:

$$\gamma = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S} = \frac{1}{R} \cdot K_C \quad [\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}], \quad (17)$$

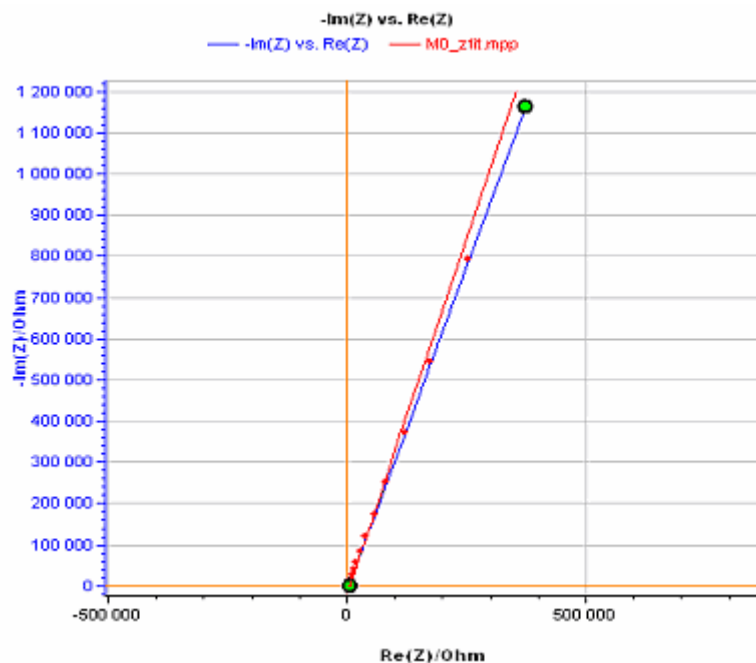
kde:

γ	$[\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}]$	měrná elektrická vodivost (konduktivita),
R	$[\Omega]$	odpor,
l	$[\text{cm}]$	vzdálenost elektrod,
S	$[\text{cm}^2]$	průřez, kterým proud protéká.
K_C	$[\text{cm}^{-1}]$	konstanta vodivostní cely.

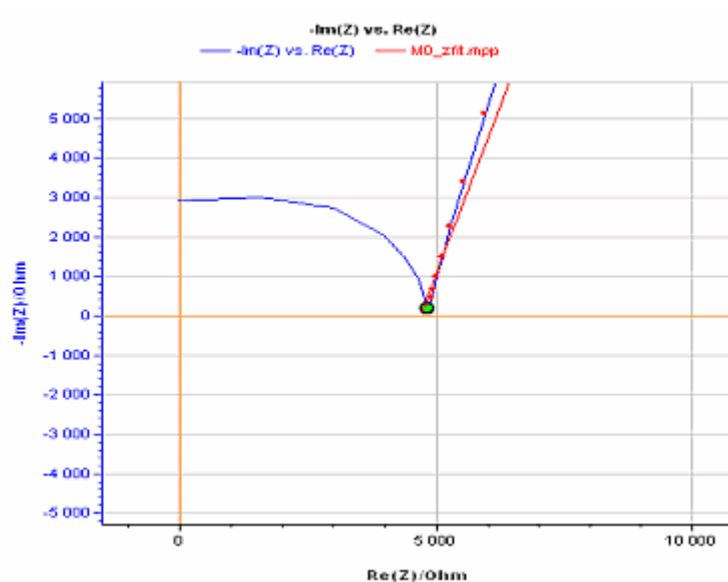
Konstanta použité vodivostní cely je $K_C = 1,07 \text{ cm}^{-1}$.

6.10 Vyhodnocení vodivosti

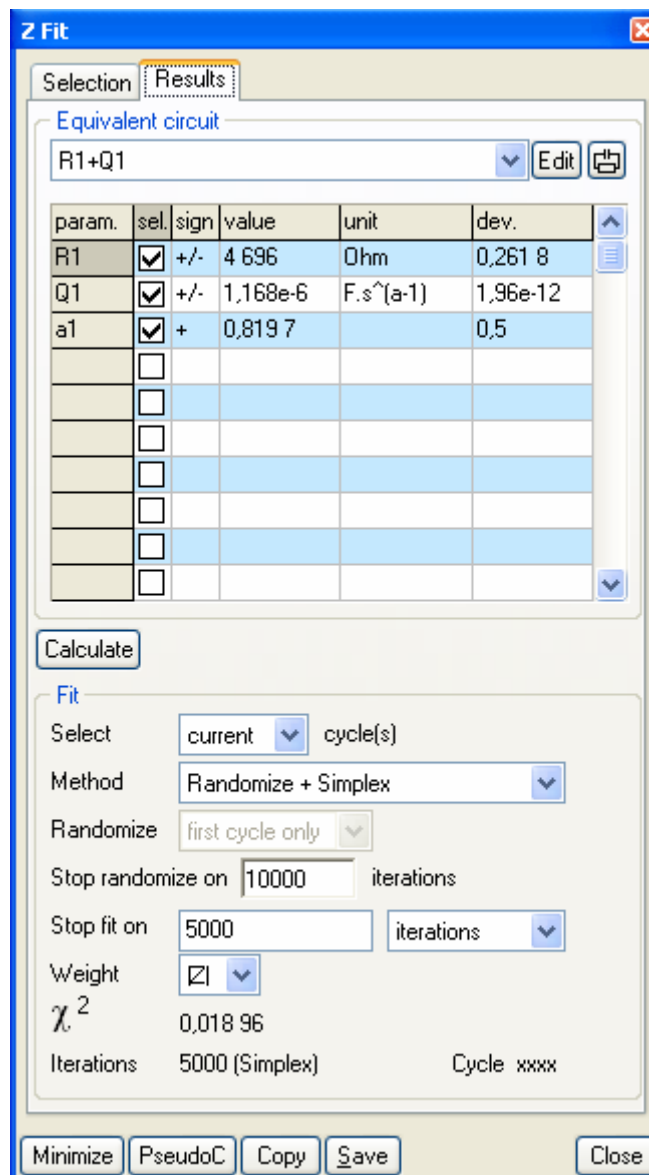
Pro určení reálné složky impedance (odporu) z impedančních spekter byl použit program EC-Lab a analýza Z Fit jak je patrné z obr. 22, 23, 24.



Obr. 22: Ukázka určení odporu vzorku M0



Obr. 23: Detail určení odporu vzorku M0



Obr. 24: Výsledek určení odporu vzorku M0 analýzou Z Fit

Pro výpočet měrné elektrické vodivosti byl použit vztah 7 [8]:

$$\gamma = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S} \quad [\text{S} \cdot \text{m}^{-1}], \quad (7)$$

kde:

- | | | |
|----------|----------------------------------|---|
| γ | $[\text{S} \cdot \text{m}^{-1}]$ | měrná elektrická vodivost (konduktivita), |
| R | $[\Omega]$ | odpor, |
| l | $[\text{m}]$ | vzdálenost elektrod, |
| S | $[\text{m}^2]$ | průřez, kterým proud protéká. |

Tloušťka vzorků byla změřena mikrometrem, průměr byl 18 mm, tudíž plocha vzorků byla 2,54 cm².

Příklad výpočtu měrné elektrické vodivosti pro vzorek M0:

$$\gamma = \frac{1}{4696} \cdot \frac{0,08}{2,54} = 6,707 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$$

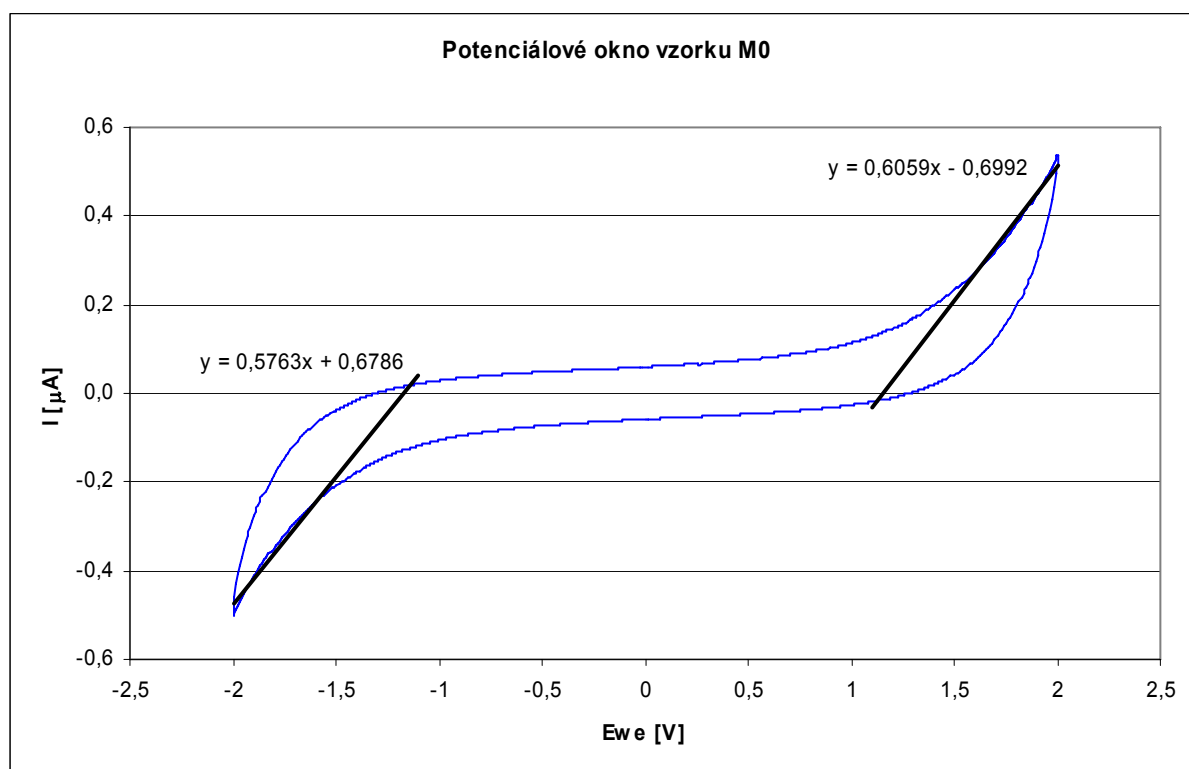
Určené hodnoty odporu zjištěné z impedančních spekter, tloušťky vzorků a vypočítaná měrná vodivost jsou uvedeny v tabulce 17. Vzorky M5A, E5A, MF5A a EF5A záměrně nebyly polymerovány a jejich vodivost byla měřena v kapalném stavu pomocí vodivostní cely viz obr. 21.

Tab. 17: Naměřené a vypočítané hodnoty

	Odpor	Tloušťka	Měrná elektrická vodivost	Velikost potenciálového okna
Vzorek	[Ω]	[mm]	[S.cm ⁻¹]	[V]
M0	4696	0,8	6,71E-06	2,332
M1	3799	0,91	9,43E-06	2,286
M2	3441	0,83	9,50E-06	2,238
M3	1030	0,9	3,44E-05	2,245
M4	174	0,88	1,99E-04	1,765
M5	82	0,75	3,60E-04	2,638
M5A	209	-	5,12E-03	-
E0	785	0,92	4,61E-05	1,872
E1	612	0,86	5,53E-05	2,166
E2	407	0,93	9,00E-05	2,604
E3	130	0,9	2,73E-04	2,467
E4	89	0,88	3,89E-04	2,049
E5	58	0,8	5,43E-04	2,36
E5A	245	-	4,37E-03	-
MF3	177	0,9	2,00E-04	1,703
MF4	47	0,89	7,46E-04	1,991
MF5	22	0,95	1,70E-03	1,498
MF5A	112	-	9,55E-03	-
EF3	159	0,9	2,23E-04	1,903
EF4	90	0,85	3,72E-04	1,734
EF5	26	0,84	1,27E-03	2,111
EF5A	144	-	7,43E-03	-

6.11 Vyhodnocení potenciálových oken

Velikost potenciálového okna u každého vzorku byla určena pomocí tabulkového editoru a spojnice trendu. Měření jednoho konkrétního vzorku bylo provedeno třikrát, data byla použita vždy ze druhého cyklu měření. Na obr. 25 je znázorněno vyhodnocení potenciálového okna vzorku M0, všechny ostatní potenciálové okna zbývajících vzorků jsou zobrazena v příloze A. Zjištěné velikosti potenciálových oken jsou uvedeny v tabulce 17.



Obr. 25: Určení potenciálového okna vzorku M0

Z rovnic spojnic trendu $y = 0,5763x + 0,6786$ a $y = 0,6059x - 0,6992$ plyne, že $x = \frac{-0,6786}{0,5763} = -1,178 V$ a $x = \frac{0,6992}{0,6059} = 1,154 V$ a to jsou krajní hodnoty potenciálového okna pro vzorek M0. Po sečtení je výsledná hodnota 2,332 V.

7 Zhodnocení výsledků

Byly připraveny dvě sady gelových polymerních elektrolytů (dále gely), obsahující rozpouštědlo EC:DEC v hmotnostním poměru 1:1, dále alkalické soli LiClO_4 a TEABF_4 , monomery MMA, EOEMA a TMSPPMA, síťovací činidlo EGDMA a iniciátor polymerace AIBN. V první sadě byl použit jako elektrolyt 1M LiClO_4 v EC:DEC. Ze vzorků obsahující TMSPPMA nezpolymeroval ani jeden jediný vzorek, ani poté, co byly vyzkoušeny různé poměry iniciátoru polymerace AIBN. Dále z první sady nezpolymerovaly vzorky M6 a E6, a to proto, že obsahovaly velké množství elektrolytu. Gely M0 a E0 byly podobného složení jako gely M3 a E3, ale na rozdíl od nich neobsahovaly LiClO_4 . Tyto gely byly zhotoveny z důvodu porovnání měrné elektrické vodivosti vzorků s lithnou solí a bez ní. Rozdíl měrné elektrické vodivosti činil zhruba pětinasobek ve prospěch gelů obsahující lithnou sůl, konkrétně $3,44 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ pro M3 a $6,71 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ pro M0. Obdobně tak $2,73 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ pro E3 a $4,61 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ pro E0. Nejlepších výsledků z první sady dosahoval vzorek E5, který měl měrnou elektrickou vodivost $5,43 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$.

V druhé sadě byl použit jako elektrolyt 0,75M TEABF_4 v EC:DEC, monomery MMA a EOEMA, síťovací činidlo EGDMA a iniciátor polymerace AIBN. I přes menší koncentraci elektrolytu měly gely z druhé sady větší vodivost než gely z první sady. Původní záměr byl použít elektrolyt o koncentraci 1M TEABF_4 v EC:DEC, ale sůl TEABF_4 se ani po dlouhodobém rozmíchávání magnetickým míchadlem nerozpustila, roztok byl již nasycen, proto se použil 0,75M elektrolyt. Nejlepší měrné elektrické vodivosti ze všech gelových polymerních elektrolytů dosáhl vzorek MF5 hodnotou $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$.

Nepolymerované vzorky v kapalném stavu dosahovaly zhruba sedm až desetkrát vyšší měrné elektrické vodivosti než zpolymerované gely se stejným složením viz tabulka 17.

U vyhodnocování potenciálových oken dosáhl vzorek M5 největší hodnoty 2,638 V, naopak nejnižší hodnotu 1,498 V měl vzorek MF5.

8 Závěr

Cílem této práce bylo seznámit se s problematikou gelových polymerních elektrolytů a superkondenzátorů, příprava vzorků, měření jejich měrné elektrické vodivosti a vyhodnocení potenciálových oken.

Proto byly připraveny gelové polymerní elektrolyty s monomery MMA, EOEMA a TMSPMA, elektrolyt se skládal z LiClO_4 nebo TEABF_4 rozpuštěného v EC:DEC. Navíc byly připraveny i gely neobsahující žádnou sůl. Jako síťovací činidlo byl použit EGDMA. Polymerace byla tepelně iniciována pomocí AIBN při teplotě $70\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 2 hodin.

Pro přípravu druhé sady gelů byly vybrány pouze ta složení vzorků z první sady, která vykazovala vyšší měrnou elektrickou vodivost. Zcela se vynechaly vzorky obsahující monomerní složku TMSPMA, a to protože se je v první sadě nepodařilo zpolymerovat ani zvýšením teploty a doby expozice v sušárně, a ani zvýšením poměru iniciátoru polymerace AIBN. Tento problém by se mohl odstranit použitím vhodného poměru TMSPMA v kombinaci s jinou monomerní složkou.

Z naměřených, vypočtených a určených hodnot byly vyvozeny následující poznatky a závěry:

- Gely obsahující MMA měly nejlepší mechanické vlastnosti ze všech připravených gelových polymerních elektrolytů.
- Potvrdilo se, že vzorky neobsahující lithné soli mají měrnou elektrickou vodivost menší než vzorky se solí, a že tudíž s rostoucím množstvím soli ve vzorku se zvyšuje i jeho vodivost.
- Měrná elektrická vodivost gelů na bázi MMA je vyšší u použití TEABF_4 než LiClO_4 , v případě gelů na bázi EOEMA si jsou vodivosti podobné .
- Nejvyšší měrná elektrická vodivost byla naměřena u vzorku MF5, a to $1,7 \cdot 10^{-3}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, ale velikost jeho potenciálového okna byla nejnižší s hodnotou 1,498 V ze všech měřených vzorků.
- Největšího potenciálového okna dosáhl vzorek M5, a to 2,638 V.

Na základě získaných výsledků lze pro použití v superkondenzátorech doporučit pouze gely M5 a E5, které vykazovaly z první sady vzorků s LiClO_4 dobrou měrnou elektrickou vodivost, podobně tak z druhé sady MF5 a EF5, které dosáhly nejvyšších vodivostí. Avšak nejvhodnější se jeví gelový polymerní elektrolyt EF5, který dosáhl druhé nejvyšší měrné elektrické vodivosti $1,27 \cdot 10^{-3}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, a velikosti potenciálového okna 2,111 V.

9 Použitá literatura

- [1] *Kondenzátor*. [cit. 10-5-2011]. Dostupné z WWW: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Kondenz%C3%A1tor>
- [2] MUSÍLEK, V. *Aprotické elektrolyty pro superkondenzátory*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2010. 69 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Petr Dvořák.
- [3] DVOŘÁK, P. *Superkondenzátory* [cit. 10-5-2011]. Dostupné z WWW: <http://energie.tzb-info.cz/teorie-obnovitelna-energie/6710-superkondenzatory>
- [4] VOJÁČEK, A., *Superkondenzátor – princip, vlastnosti, použití* [cit. 10-5-2011]. Dostupné z WWW: <http://automatizace.hw.cz/el-pohony/ART299-superkondenzator--princip-vlastnosti-pouziti.html>
- [5] DVOŘÁK, P. *Superkondenzátory s nanomateriály*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2007. 53 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.
- [6] HÁBA, R. *Přípravek na cyklování superkondenzátorů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2009. 66 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Petr Dvořák.
- [7] KREJZA, O. *Vodivost gelových elektrolytu obsahujících vybrané soli*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2003. 53 s. Vedoucí diplomové práce Doc. Ing. Marie Sedlaříková, Csc.
- [8] ŠILHÁN, Z. *Gelové polymerní elektrolyty a nanomateriály*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2003. 53 s. Vedoucí diplomové práce Doc. Ing. Marie Sedlaříková, Csc.
- [9] REITER, J., *Nové materiály pro moderní zdroje elektřiny - palivové články a lithno-iontové baterie*. [cit. 10-5-2011]. Dostupné z WWW: <http://www.enviweb.cz/clanek/archiv/62484/nove-materialy-pro-moderni-zdroje-elekriny-palivove-clanky-a-lithno-iontove-baterie>
- [10] CAFOUREK, M. *Nové gelové polymerní elektrolyty*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2010. 46 s. Vedoucí bakalářské práce Doc. Ing. Marie Sedlaříková, Csc.

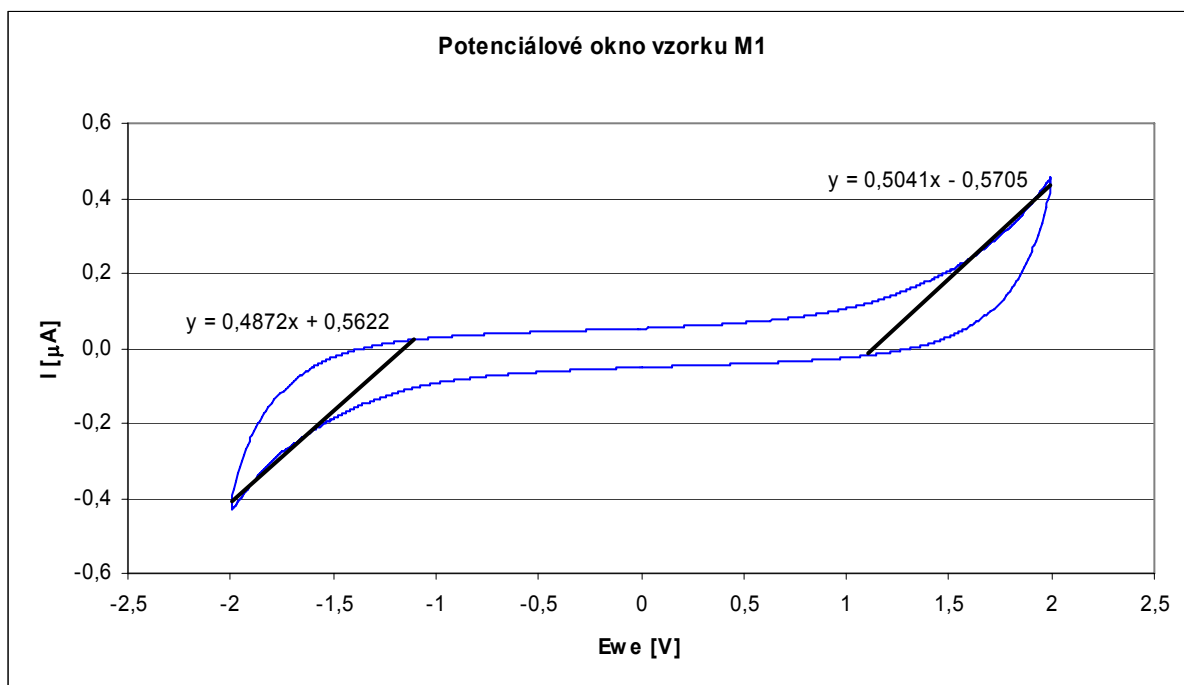
- [11] KLIMENT, J. *Vliv aniontů na elektrické vlastnosti gelových elektrolytů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2004. 68 s. Vedoucí diplomové práce Doc. Ing. Marie Sedlářiková, Csc.
- [12] *Ethylene carbonate* [cit. 10-5-2011]. Dostupné z WWW: http://en.wikipedia.org/wiki/Ethylene_carbonate
- [13] *Diethyl carbonate* [cit. 10-5-2011]. Dostupné z WWW: http://en.wikipedia.org/wiki/Ethylene_carbonate
- [14] *Methyl methacrylate* [cit. 10-5-2011]. Dostupné z WWW: http://en.wikipedia.org/wiki/Methyl_methacrylate
- [15] *3-(Trimethoxysilyl)propyl methacrylate* [cit. 10-5-2011]. Dostupné z WWW: http://www.sigmaaldrich.com/etc/medialib/docs/Sigma/Product_Information_Sheet/1/m6514pis.Par.0001.File.tmp/m6514pis.pdf
- [16] *2-Ethoxyethyl methacrylate* [cit. 10-5-2011]. Dostupné z WWW: http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?lang=en&N4=280666|ALDRICH&N5=SEARCH_CONCAT_PNO|BRAND_KEY&F=SPEC
- [17] *Lithium perchlorate* [cit. 10-5-2011]. Dostupné z WWW: http://en.wikipedia.org/wiki/Lithium_perchlorate#cite_ref-0
- [18] *Tetraethylammonium tetrafluoroborate* [cit. 10-5-2011]. Dostupné z WWW: http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?lang=en&N4=242144|ALDRICH&N5=SEARCH_CONCAT_PNO|BRAND_KEY&F=SPEC
- [19] *Azobisisobutyronitrile* [cit. 10-5-2011]. Dostupné z WWW: <http://en.wikipedia.org/wiki/Azobisisobutyronitrile>
- [20] *Ethylene glykol dimethacrylate* [cit. 10-5-2011]. Dostupné z WWW: http://en.wikipedia.org/wiki/Ethylene_glycol_dimethacrylate
- [21] *Ethylene glykol dimethacrylate* [cit. 10-5-2011]. Dostupné z WWW: http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?lang=en&N4=335681|ALDRICH&N5=SEARCH_CONCAT_PNO|BRAND_KEY&F=SPEC
- [22] *Elektrochemické analytické metody*. [cit. 25-5-2011]. Dostupné z WWW: http://users.prf.jcu.cz/sima/analyticka_chemie/elektroa.htm

10 Seznam použitých zkratek a symbolů

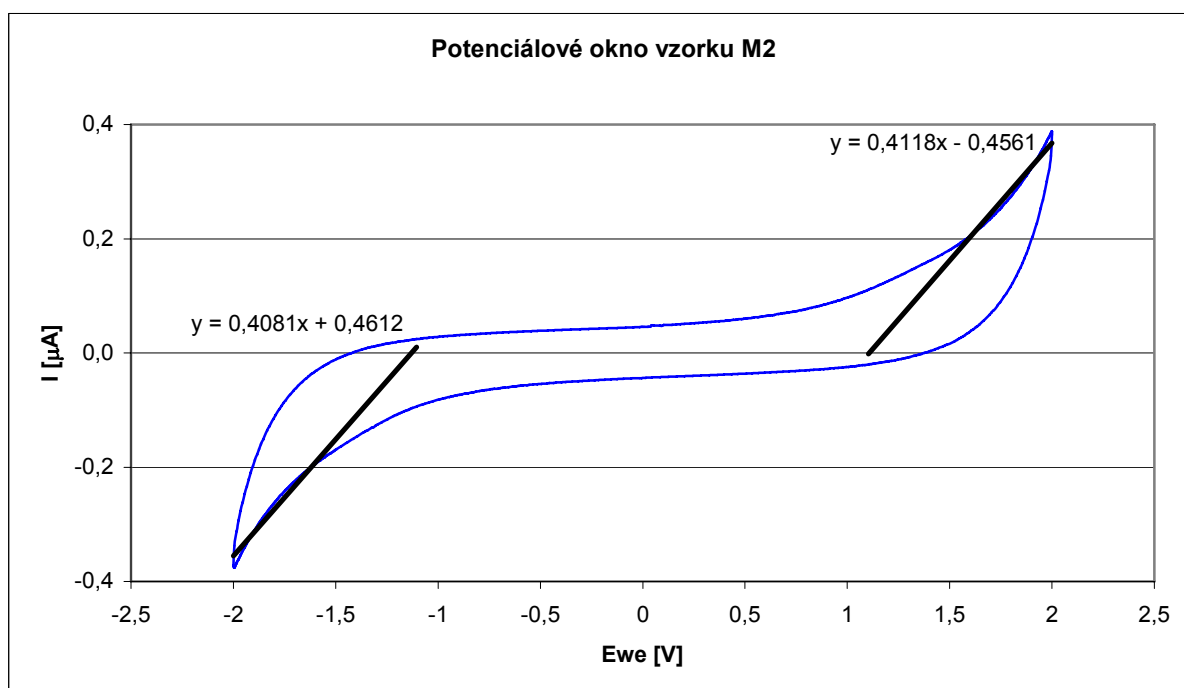
Symbol	Jednotka	Význam
c	mol.l^{-1}	molární koncentrace
C	F	kapacita kondenzátoru
d	m	vzdálenost elektrod
f	Hz	frekvence střídavého proudu
G	S	elektrická vodivost (konduktance)
I	A	elektrický proud
K_C	cm^{-1}	konstanta vodivostní cely
l	m	vzdálenost elektrod
m	kg	hmotnost
M_r	g.mol^{-1}	molární hmotnost
Q	C	elektrický náboj
R	Ω	elektrický odpor
S	m^2	plocha elektrod
U	V	napětí mezi elektrodami
V	l	objem
X_c	Ω	kapacitní reaktance
Z	Ω	impedance
γ	S.m^{-1}	měrná elektrická vodivost (konduktivita)
ε_0	F.m^{-1}	permitivita vakua
ε_r	-	relativní permitivita
Λ	$\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$	molární měrná vodivost
ρ	g.cm^{-3}	měrná hmotnost
ρ	$\Omega.\text{m}$	měrný elektrický odpor (rezistivita)

Zkratka	Význam
AIBN	azobisisobutyronitril
CuS	sulfid měďnatý
EC	ethylenkarbonát
EGDMA	ethylen glykoldimethakrylát
EOEMA	2-Ethoxyethyl methakrylát
DEC	diethylkarbonát
Li	lithium
LiBF ₄	lithium tetrafluoroborát
LiClO ₄	chloristan lithný
LDPE	nízkohustotní polyethylen
MMA	methylmethakrylát
NH ₄ ClO ₄	chloristan amonný
PAN	polyakrylonitril
PEO	polyethylenoxid
PET	polyethylentereftalát
PC	propylenkarbonát
PMMA	polymethylmethakrylát
TEABF ₄	tetraethyl ammonium tetrafluoroborát
TMSPMA	3-(Trimethoxysilyl)propyl methakrylát

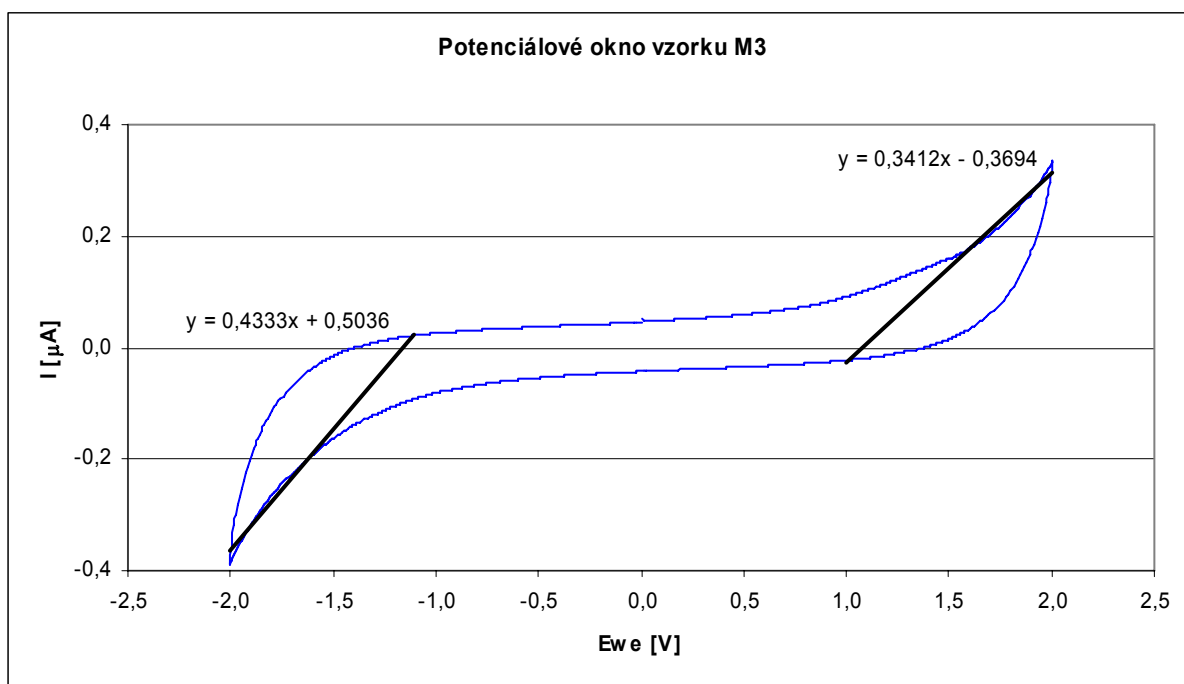
Příloha A: Velikosti potenciálových oken



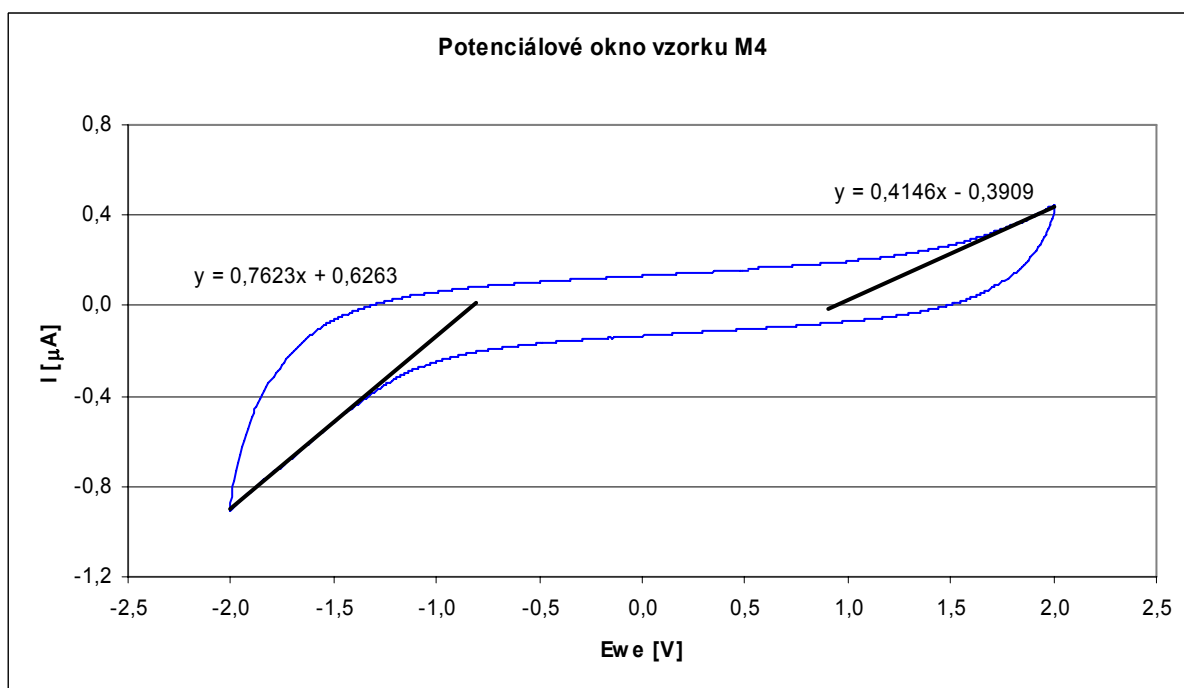
Obr. 26: Potenciálové okno vzorku M1



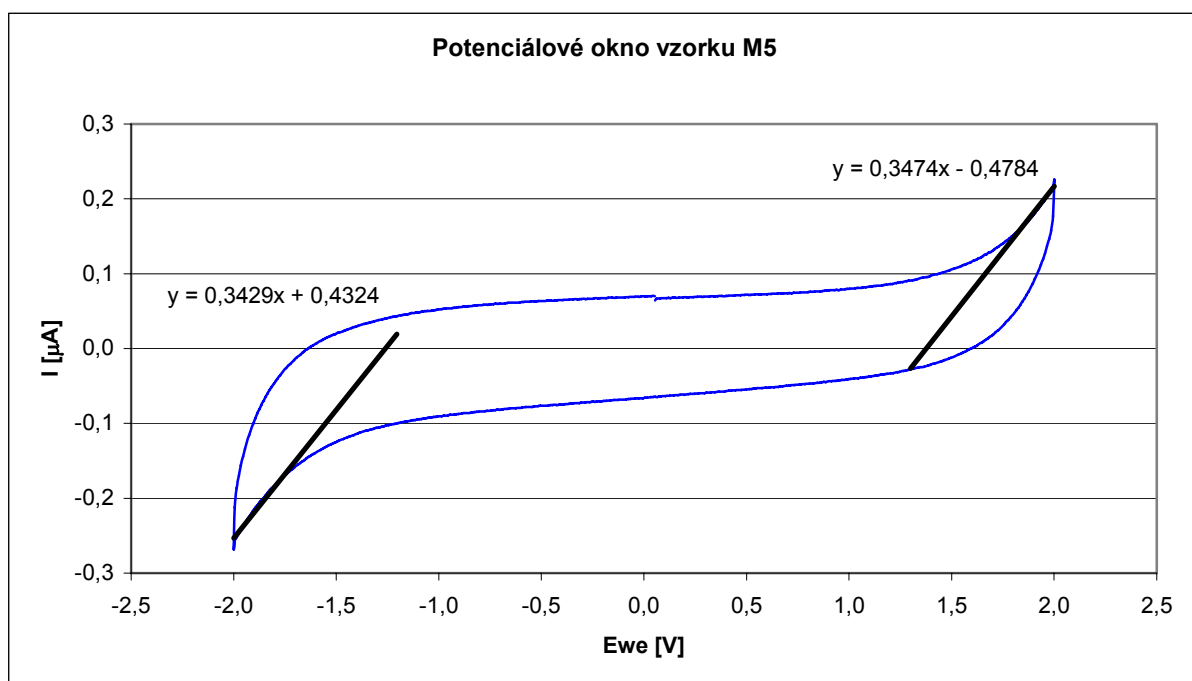
Obr. 27: Potenciálové okno vzorku M2



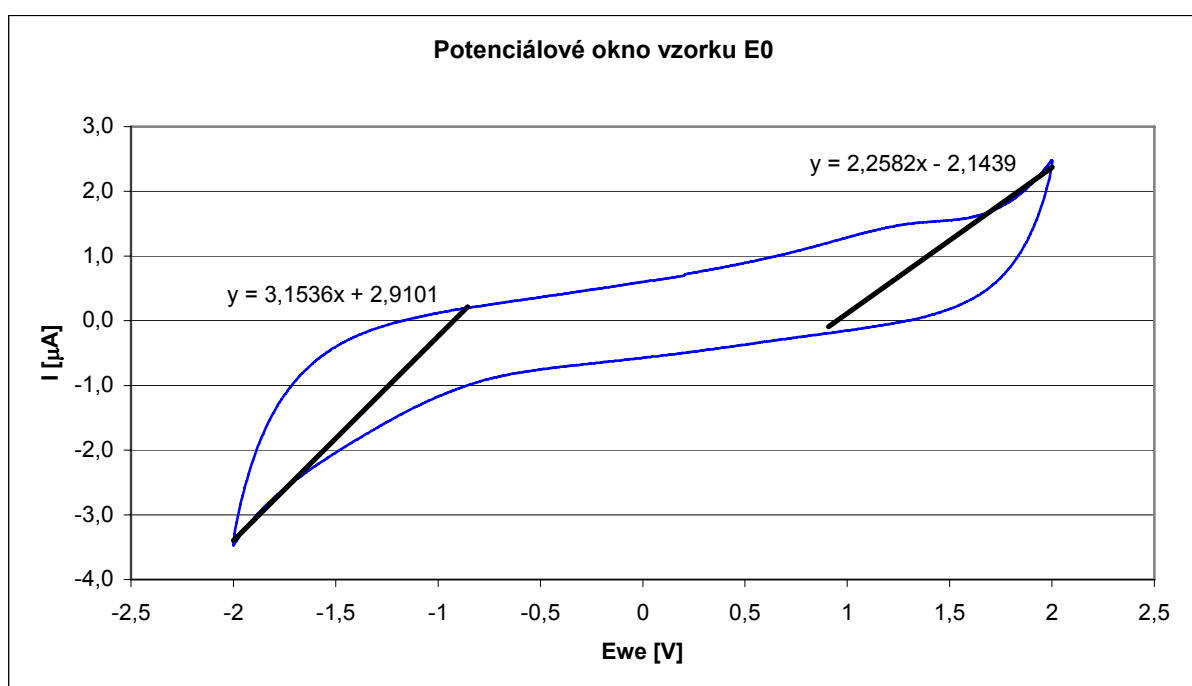
Obr. 28: Potenciálové okno vzorku M3



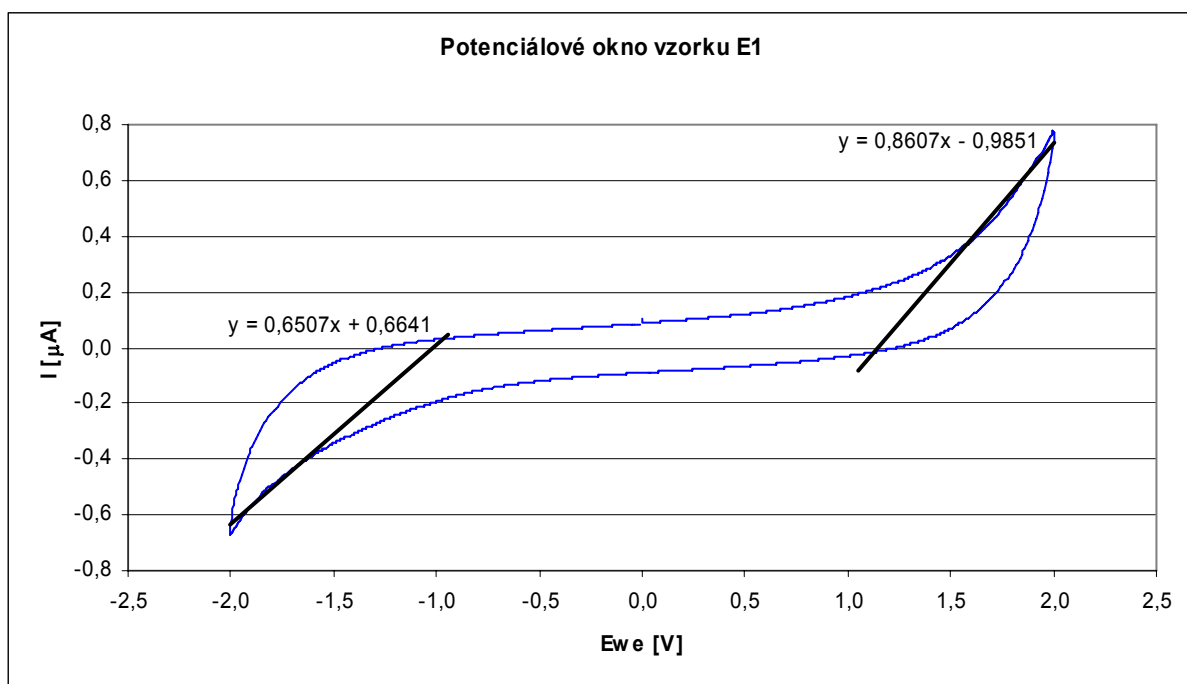
Obr. 29: Potenciálové okno vzorku M4



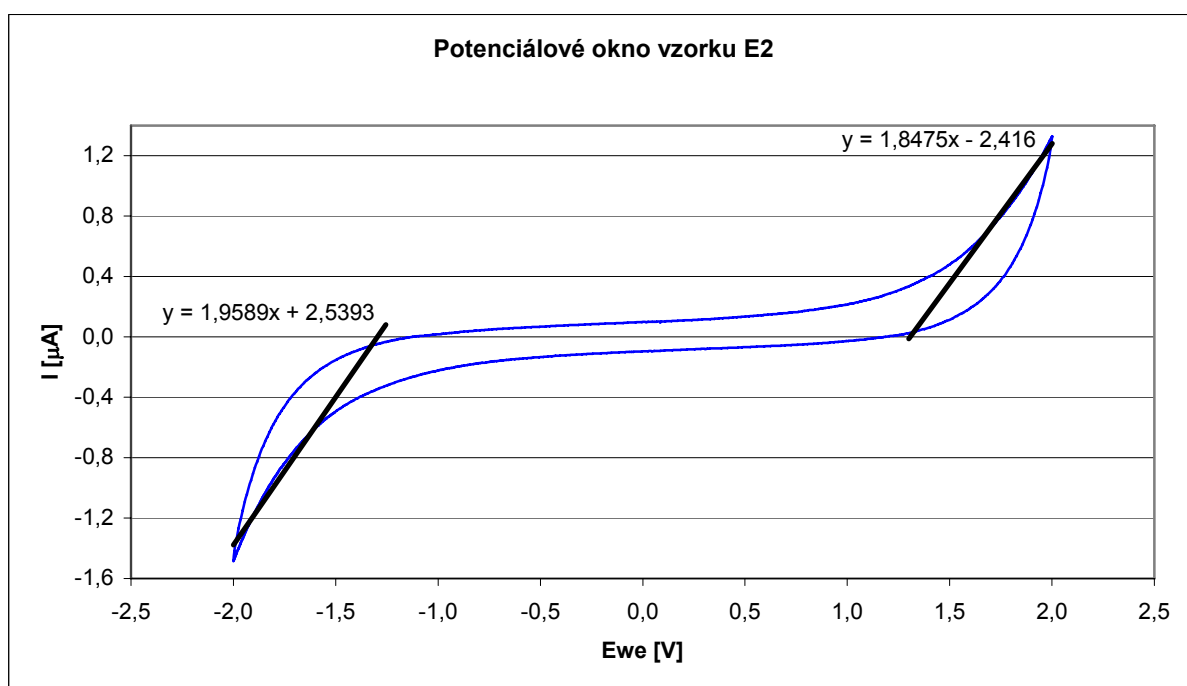
Obr. 30: Potenciálové okno vzorku M5



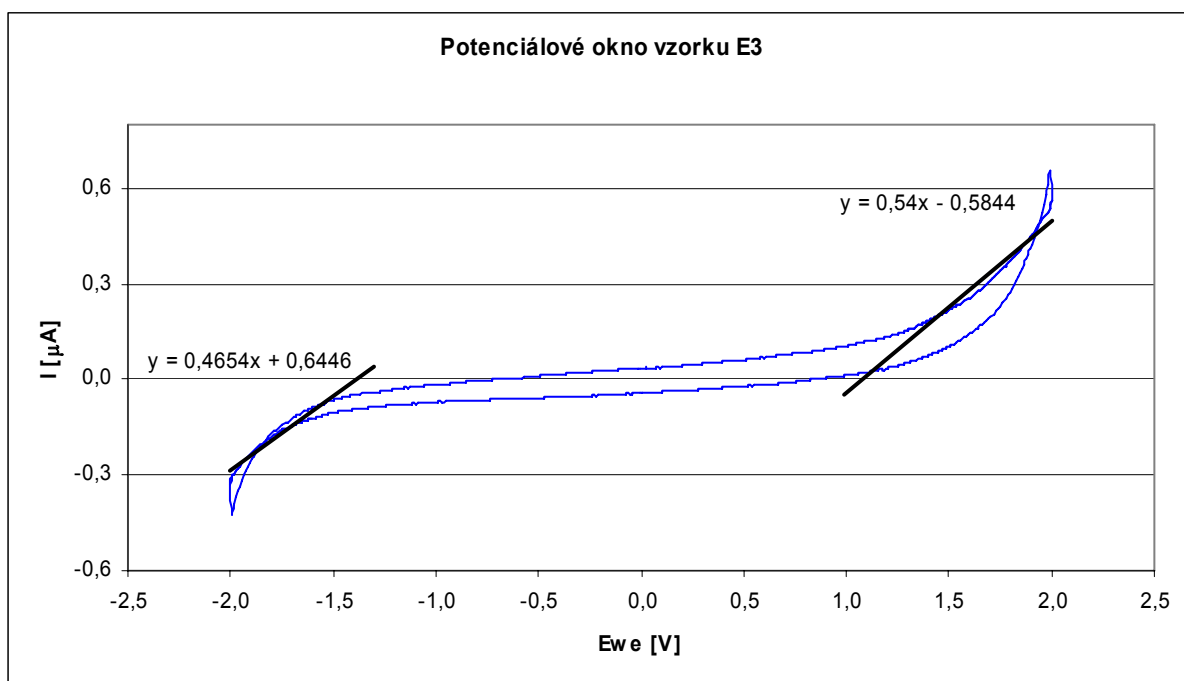
Obr. 31: Potenciálové okno vzorku E0



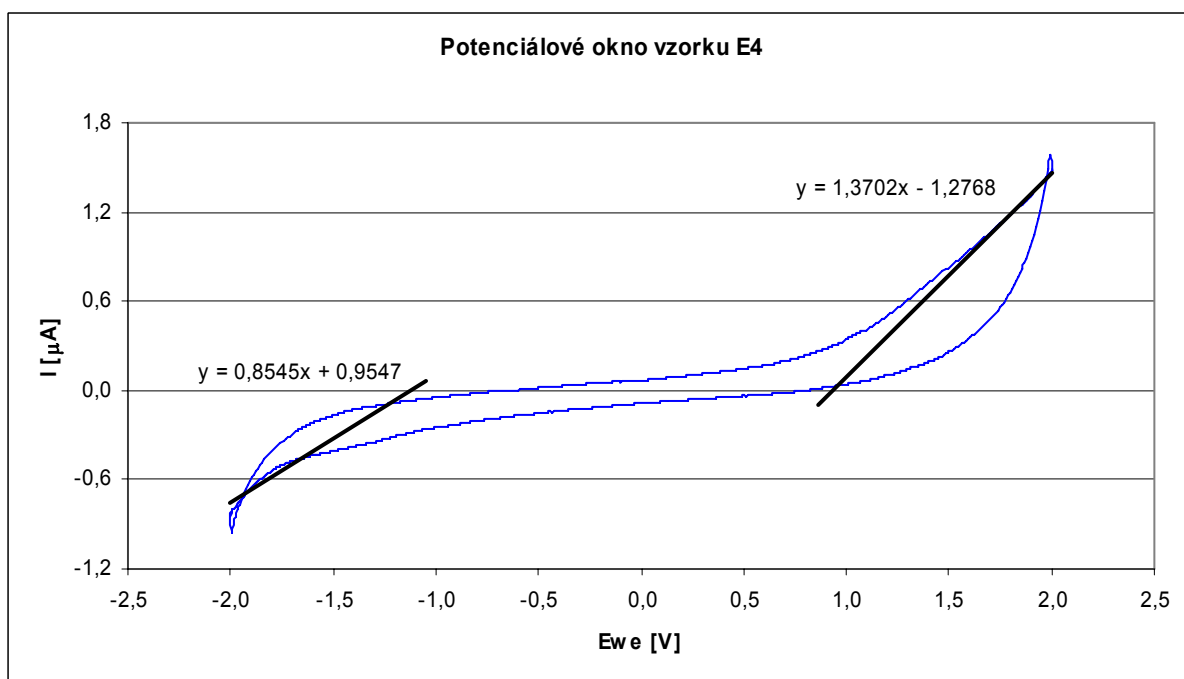
Obr. 32: Potenciálové okno vzorku E1



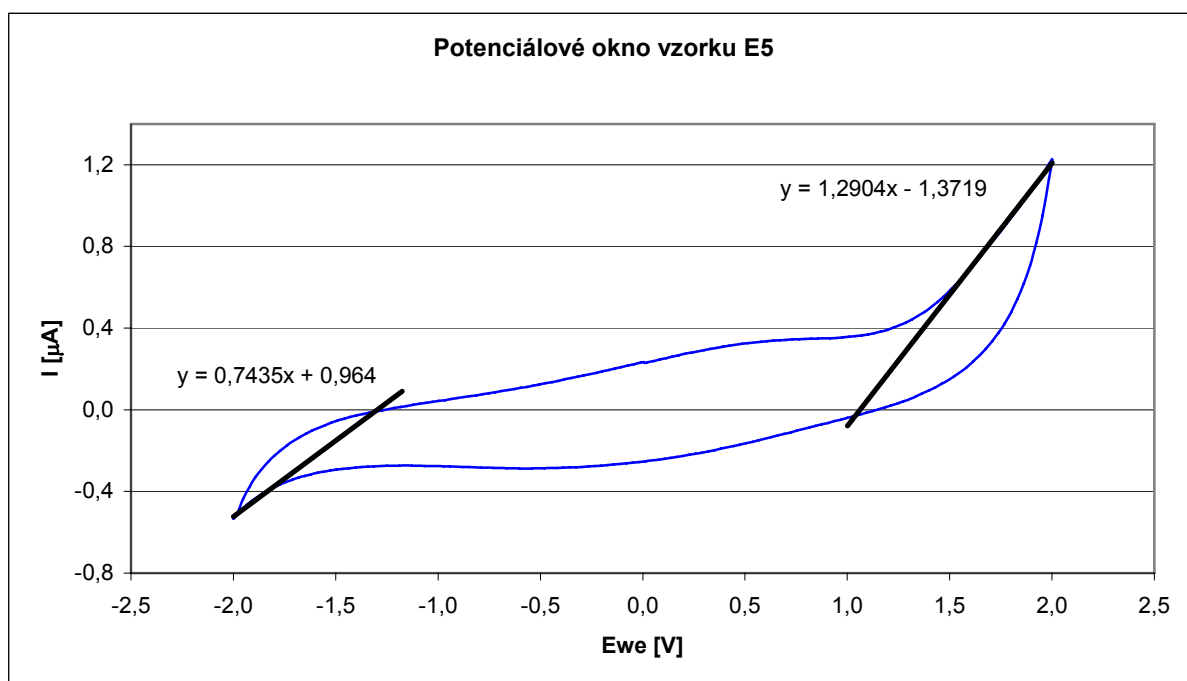
Obr. 33: Potenciálové okno vzorku E2



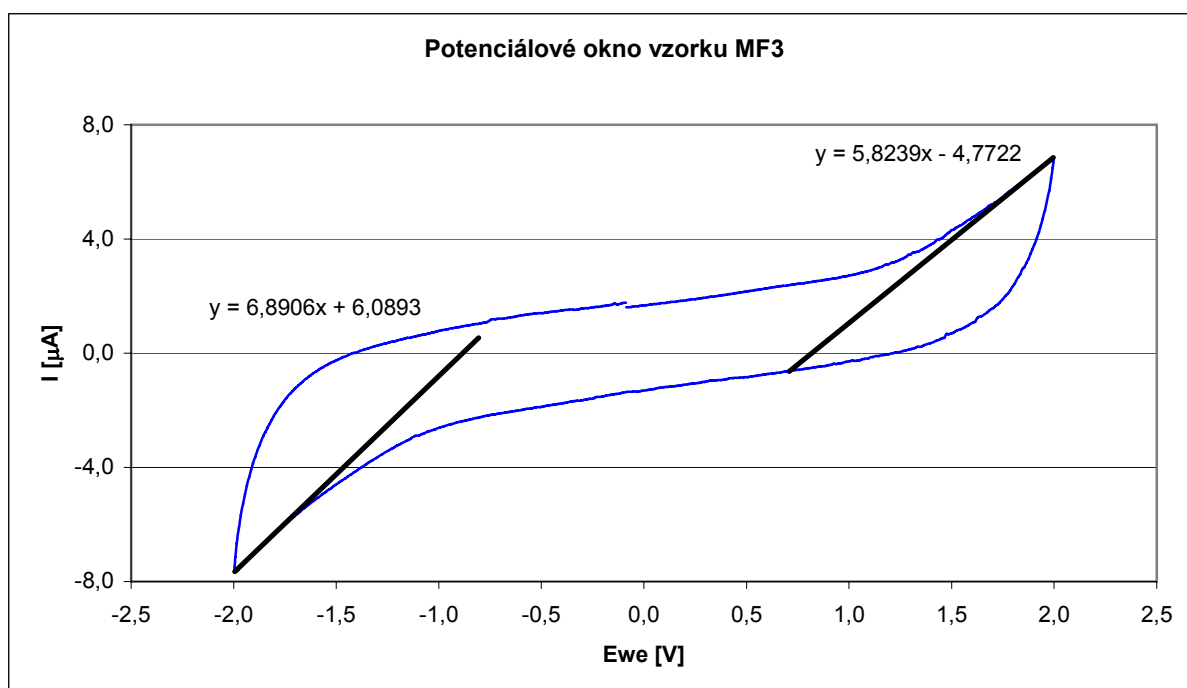
Obr. 34: Potenciálové okno vzorku E3



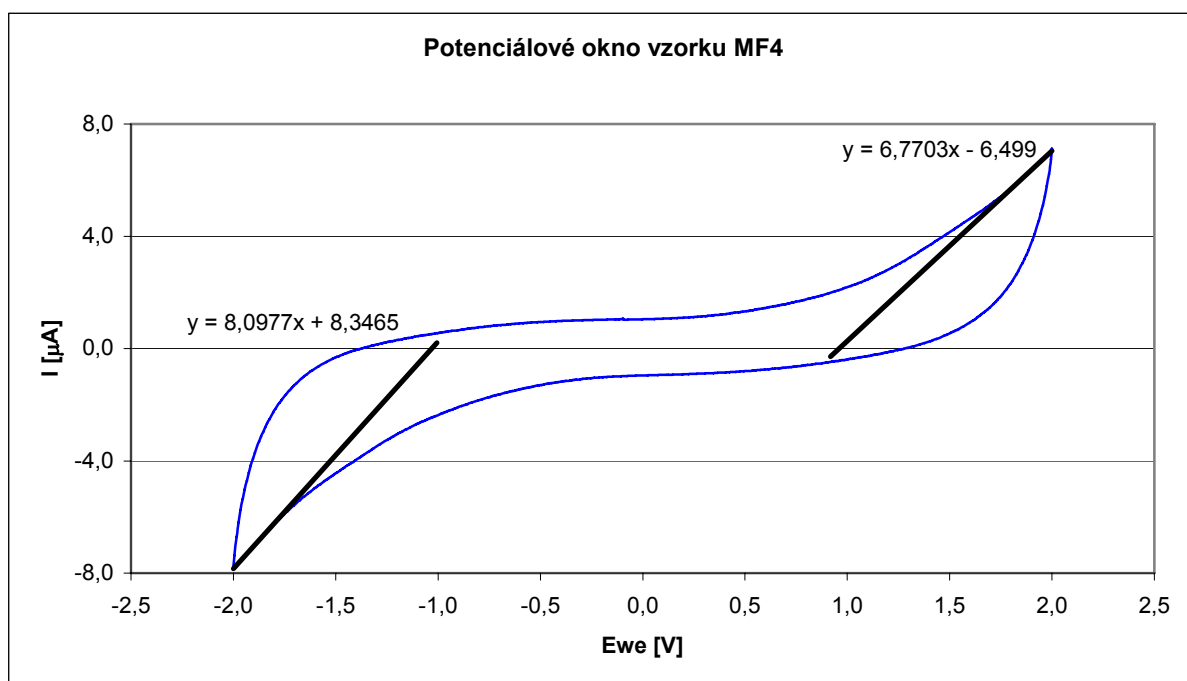
Obr. 35: Potenciálové okno vzorku E4



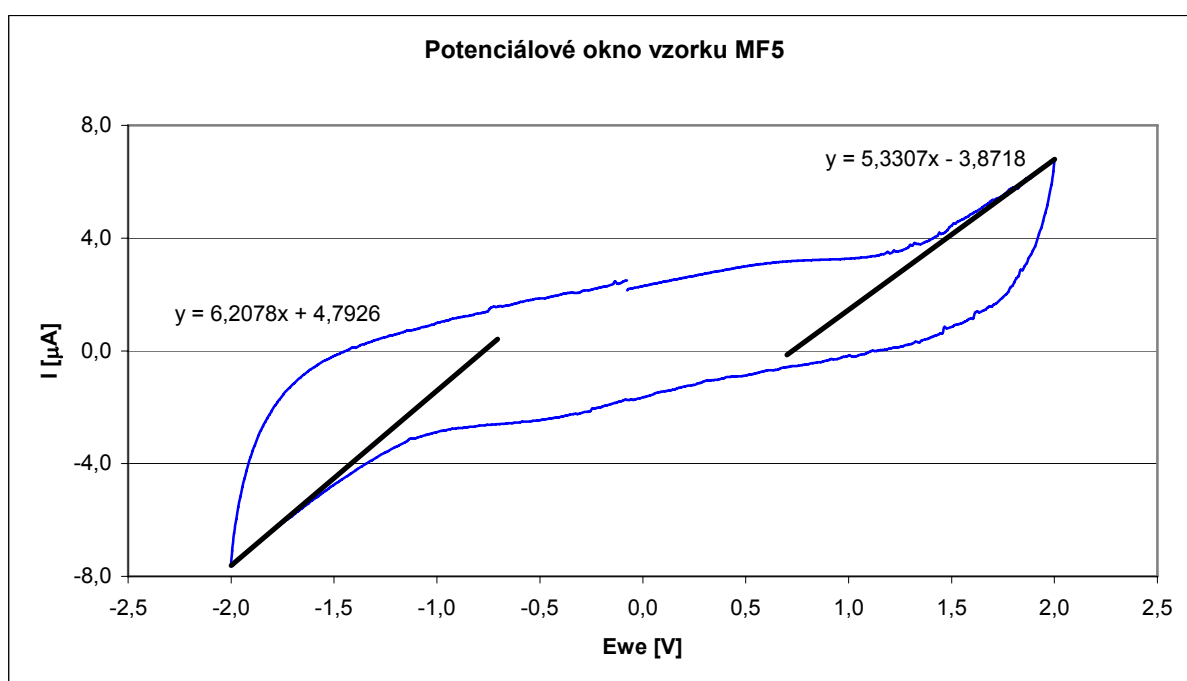
Obr. 36: Potenciálové okno vzorku E5



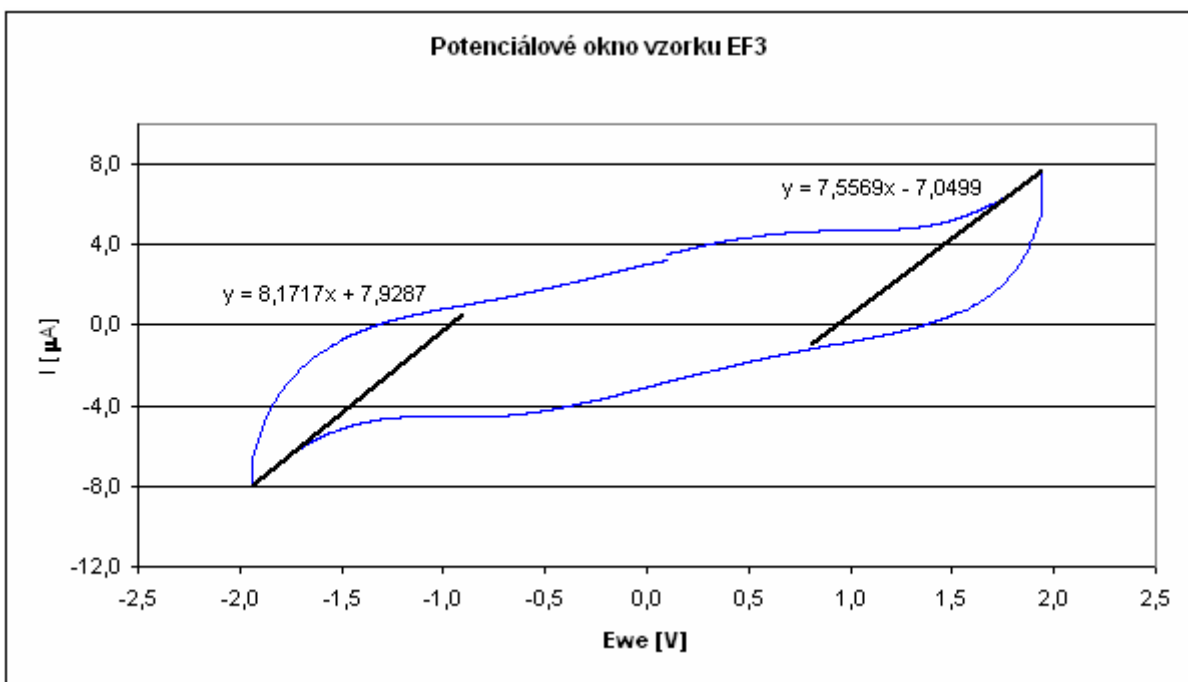
Obr. 37: Potenciálové okno vzorku MF3



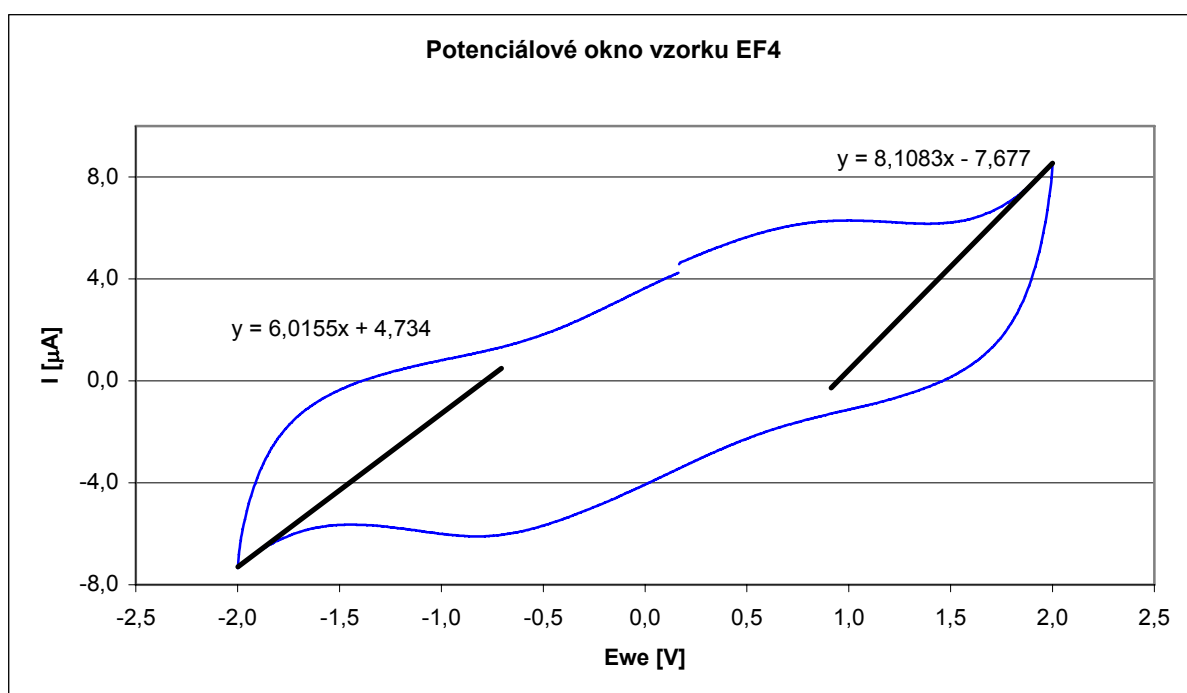
Obr. 38: Potenciálové okno vzorku MF4



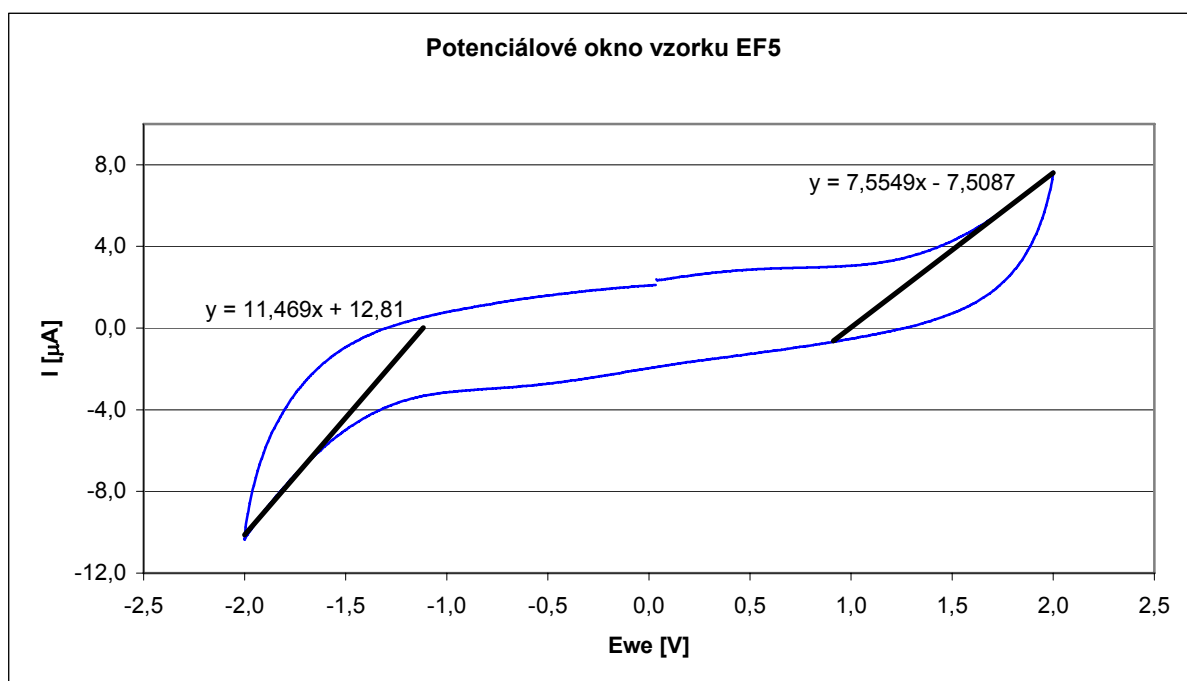
Obr. 39: Potenciálové okno vzorku MF5



Obr. 40: Potenciálové okno vzorku EF3



Obr. 41: Potenciálové okno vzorku EF4



Obr. 42: Potenciálové okno vzorku EF5