



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

GELOVÉ POLYMERNÍ ELEKTROLYTY PRO ELEKTROCHEMICKÉ ZDROJE PROUDU

GEL POLYMER ELECTROLYTES FOR ELECTROCHEMICAL POWER SOURCES

DIZERTAČNÍ PRÁCE

DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. Michal Jahn

ŠKOLITEL

SUPERVISOR

doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.

BRNO 2022

Abstrakt

Dizertační práce se zabývá studiem gelových polymerních elektrolytů pro elektrochemické zdroje proudu, ale i pro jiné aplikace. V práci byly měřeny elektrické, elektrochemické, mechanické a optické vlastnosti vzorků gelových elektrolytů. Hlavním cílem bylo připravit vzorky s velkou měrnou vodivostí a s co největšími potenciálovými okny. U některých vzorků byla sledována i teplotní stabilita pomocí termogravimetrických analýz. Byla provedena také optimalizace jejich chemického složení, množství a poměrů jednotlivých složek. Bylo provedeno srovnání vlastností vzorků připravených tepelnou polymerací a polymerací prostřednictvím UV záření. V první části práce byla zkoumána aprotická rozpouštědla a jejich směsi v kombinaci s lithnými a sodnými solemi a jednou amonnou solí. Dalším předmětem výzkumu byla různá síťovací činidla s monomery na bázi methylnmethakrylátu. V druhé části práce byl zkoumán vliv iontových kapalin, retardérů hoření na bázi fosforu a nanočástic jako aditiv do gelových elektrolytů. V poslední části práce byl sledován vliv magnetického a elektrického pole na průběh polymerace gelových elektrolytů s obsahem nanočástic a vybraných kopolymerů. Závěrem byl sestaven Li-ion článěk s grafitovou anodou, katodou LiFePO_4 a vybraným gelovým elektrolytem.

Klíčová slova

Elektrochemické zdroje proudu, gelové polymerní elektrolyty, polymerace, methakrylát, iontová vodivost, retardéry hoření, iontové kapaliny, nanočástice, elektrické a magnetické pole, Li-ion akumulátory.

Abstract

Doctoral thesis is focused on study of gel polymer electrolytes for electrochemical power sources, but also for other application. The electrical, electrochemical, mechanical and optical properties of gel electrolyte samples were measured in this work. The main goal was to prepare samples with high specific conductivity and with largest possible potential windows. Thermal stability of some samples was also monitored using thermogravimetric analyzes. The optimization of the chemical composition, quantities and ratios of individual chemicals has been made. Comparison of thermal polymerization and UV polymerization was performed. In the first part of the work, aprotic solvents and their mixtures in combination with lithium and sodium salts and one ammonium salt were investigated. Another subject of research was various crosslinking agents with methacrylate-based monomers. The second part of the work investigated the effect of ionic liquids, phosphor base flame retardants and nanoparticles as additives to gel electrolytes. In the last part of the work, the influence of the magnetic and electric field on the polymerization of gel electrolytes containing nanoparticles and selected copolymers was studied. Finally, a Li-ion cell with a graphite anode, LiFePO_4 cathode and selected gel electrolyte was assembled.

Key words

Electrochemical power sources, gel polymer electrolytes, polymerization, methacrylate, ionic conductivity, flame retardants, ionic liquids, nanoparticles, electric and magnetic field, Li-ion battery.

Bibliografická citace

JAHN, Michal. *Gelové polymerní elektrolyty pro elektrochemické zdroje proudu*. Brno, 2022. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/113347>. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Marie Sedlaříková.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem dizertační práci na téma „Gelové polymerní elektrolyty pro elektrochemické zdroje proudu“ vypracoval samostatně pod vedením školitele dizertační práce doc. Ing. Marie Sedlaříkové, CSc. a s použitím literatury, kterou jsem uvedl v seznamu literatury.

V Brně dne 8. 8. 2022

.....
Ing. Michal Jahn

Poděkování

Děkuji vedoucímu dizertační práce doc. Ing. Marii Sedlaříkové, CSc. za cílené vedení při plnění úkolů dizertační práce, prof. Ing. Jiřímu Vondrákovi, DrSc. a Ing. Miroslavu Zatloukalovi za věcné připomínky a cenné rady.

Děkuji také kolegům Ing. Jiřímu Libichovi, PhD., Ing. Josefu Mácovi, PhD. a Ing. Tomáši Gottwaldovi, za věcné rady a připomínky.

Nakonec bych rád poděkoval celé mé rodině za podporu a trpělivost během dlouhých let studia a zpracování dizertační práce.

Obsah

Obsah	8
Úvod.....	13
2 Elektrolyt a jeho funkce	14
2.1 Kapalné elektrolyty	14
2.2 Pevné elektrolyty (keramické)	14
2.3 Polymerní gelové elektrolyty	15
3 Polymerní gelové elektrolyty	15
3.1 Historie a vývoj gelových elektrolytů	15
3.1.1 První generace gelových elektrolytů.....	15
3.1.2 Druhá generace gelových elektrolytů	16
3.1.3 Třetí (současná) generace gelových elektrolytů	16
3.2 Základní rozdělení gelových elektrolytů podle nejpoužívanějších polymerů.....	17
3.2.1 Gelové elektrolyty s polyethylenoxidem	17
3.2.2 Gelové elektrolyty s polyakrylonitrilem	17
3.2.3 Gelové elektrolyty s polymethyl methakrylátem.....	18
3.2.4 Gelové elektrolyty s polyvinylchloridem.....	18
3.2.5 Gelové elektrolyty s polyvinylidenfluoridem	19
3.2.6 Gelové elektrolyty s poly(vinylidenfluorid-hexafluorpropylenem).....	19
3.3 Současný vývoj a srovnání gelových elektrolytů i jejich způsoby polymerace ...	19
3.3.1 Rozpuštění polymeru v organickém rozpouštědle za působení teploty.....	20
3.3.2 Iniciovaná polymerace prostřednictvím UV záření nebo tepla.....	21
3.3.3 Polymerace založená na chemických reakcích	22
3.3.4 Speciálně připravované (gelové) elektrolyty	22
4 Charakteristické mechanismy gelových polymerních elektrolytů	23
4.1 Rozpustnost solí	23
4.1.2 Charakteristika vhodných solí.....	24
4.1.3 Charakteristika vhodných rozpouštědel	26
4.2 Iontová vodivost.....	28
4.3 Závislost konduktivity na koncentraci rozpuštěné soli v rozpouštědle.....	30
4.4 Teplotní závislost měrné vodivosti	30
4.5 Interkalační mechanismy.....	31
4.6 Elektrodové reakce.....	32

4.6.1 Rovnováha a elektrodový potenciál.....	32
4.6.2 Oxidačně redukční reakce.....	32
4.6.3 Elektrochemické vylučování kovů.....	33
4.6.4 Elektrická dvojvrstva	33
4.7 Kompatibilita komponent.....	34
4.8 Princip lithno-iontové baterie.....	35
5 Iontové kapaliny.....	36
5.1 Vlastnosti a výhody iontových kapalin	37
5.2 Příprava iontových kapalin.....	38
5.3 Využití iontových kapalin	38
5.3.1 Iontové kapaliny jako katalyzátory	38
5.3.2 Iontové kapaliny jako rozpouštědla	39
5.3.3 Iontové kapaliny pro využití mimo organickou syntézu.....	39
5.3.4 Iontové kapaliny pro elektrolyty	39
5.3.5 Charakteristika vybraných iontových kapalin	40
6 Retardéry hoření.....	41
6.1 Rozdělení retardérů hoření	41
6.1.1 Aditivní retardéry.....	41
6.1.2 Reaktivní retardéry.....	41
6.2 Základní mechanismy retardace hoření.....	42
6.2.1 Fyzikální mechanismus retardace hoření.....	42
6.2.2 Chemický mechanismus retardace hoření	42
6.3 Rozdělení retardérů hoření podle chemického složení	42
6.4 Retardéry hoření v elektrolytech.....	43
6.4.1 Charakteristika vybraných retardérů hoření.....	44
7 Nanočástice	45
7.1 Charakteristika nanočástic.....	45
7.2 Rozdělení nanočástic.....	45
7.2.1 Fullereny	46
7.2.2 Uhlíkové nanotrubičky.....	46
7.2.3 Magnetické nanočástice	46
7.2.4 Kvantové tečky	47
7.2.5 Nanočástice kovů a jejich oxidů	47

7.2.6 Dendrimery	47
7.3 Nanočástice v elektrolytech	48
7.3.1 Charakteristika vybraných nanočástic	48
8 Cíle dizertační práce	49
8.1 Hlavní cíle dizertační práce v bodech:	49
9 Experimentální část.....	50
9.1 Použité chemické látky.....	51
9.1.1 Soli	51
9.1.2 Rozpouštědla.....	51
9.1.3 Monomery	52
9.1.4 Síťovací činidla	53
9.1.5 Iniciátory polymerace	53
9.1.6 Iontové kapaliny.....	53
9.1.7 Retardéry hoření.....	54
9.1.8 Nanočástice	54
9.2 Příprava vzorků	56
9.3 Měřicí pracoviště.....	61
9.4 Měřicí metody a způsoby vyhodnocení dat.....	62
9.4.1 Elektrochemická impedanční spektroskopie – PEIS	62
9.4.2 Cyklická voltametrie – CV	64
9.4.3 Lineární voltametrie – LSV	66
9.4.4 Galvanostatické cyklování – GCPL.....	67
9.4.5 Termická analýza – TA.....	69
10 Naměřené výsledky.....	71
10.1 Ověření metody přípravy vzorků – základní chemické složení	71
10.2 Optimalizace koncentrace soli v rozpouštědle	74
10.3 Optimalizace poměrů komponent polymerní složky	76
10.3.1 Optimalizace množství monomeru	76
10.3.2 Optimalizace množství iniciátoru polymerace.....	77
10.3.3 Optimalizace množství síťovacího činidla.....	78
10.3.4 Dílčí souhrn.....	80
10.4 Kombinace solí a rozpouštědel	81
10.4.1 Gelové elektrolyty s propylen karbonátem.....	81

10.4.2	Gelové elektrolyty s kombinací ethylen karbonát s diethyl karbonátem....	82
10.4.3	Gelové elektrolyty s kombinací ethylen karbonát s dimethyl karbonátem.	83
10.4.4	Gelové elektrolyty s γ -butyrolaktonem.....	85
10.4.5	Gelové elektrolyty s N,N dimethylformamidem	86
10.4.6	Gelové elektrolyty s dimethoxyethanem	86
10.4.7	Dílčí souhrn.....	86
10.5	Modifikace gelových elektrolytů síťovacími činidly	88
10.5.1	Gelové elektrolyty s ethylen glykol dimethakrylátem	88
10.5.2	Gelové elektrolyty s diethylen glykol dimethakrylátem.....	89
10.5.3	Gelové elektrolyty s triethylen glykol dimethakrylátem	90
10.5.4	Gelové elektrolyty s tetraethylen glykol dimethakrylátem.....	91
10.5.5	Gelové elektrolyty s 1,4-butandiol dimethakrylátem.....	92
10.5.6	Dílčí souhrn.....	92
10.6	Náhrada methyl methakrylátu jinými akryláty.....	94
10.6.1	Gelové elektrolyty s různými monomery	94
10.6.2	Gelové elektrolyty s ethyl methakrylátem	97
10.6.3	Gelové elektrolyty s lauryl methakrylátem.....	99
10.6.4	Gelové elektrolyty s butyl methakrylátem.....	99
10.6.5	Gelové elektrolyty s isobutyl methakrylátem	101
10.6.6	Gelové polymerní elektrolyty s 2-ethoxyetyl methakrylátem	102
10.6.7	Gelové elektrolyty s 3-(trimethoxysilyl)propyl methakrylátem	103
10.6.8	Dílčí souhrn.....	103
10.7	Modifikace gelových elektrolytů iontovými kapalinami	105
10.7.1	Gelové elektrolyty s 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imidem.....	105
10.7.2	Gelové elektrolyty s 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborátem...	109
10.7.3	Gelové elektrolyty s 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborátem...	113
10.7.4	Gelové elektrolyty s 1-ethyl-3-methylimidazolium hexafluorofosfátem .	114
10.7.5	Gelové elektrolyty s 1-ethyl-3-methylimidazolium dicyanamidem	117
10.7.6	Gelové elektrolyty s 1-ethyl-3-methylimidazolium ethyl sulfátem	121
10.7.7	Dílčí souhrn.....	122
10.8	Modifikace gelových elektrolytů retardéry hoření.....	125
10.8.1	Gelové elektrolyty s triethyl fosfátem.....	125
10.8.2	Gelové elektrolyty s trimethyl fosfátem	130

10.8.3 Gelové elektrolyty s tributyl fosfátem	135
10.8.4 Gelové elektrolyty s trifenil fosfátem	141
10.8.5 Gelové elektrolyty s dimethyl methyl fosfátem.....	145
10.8.6 Dílčí souhrn.....	147
10.9 Modifikace gelových elektrolytů nanočásticemi	155
10.9.1 Gelové elektrolyty s oxidem hlinitým.....	155
10.9.2 Gelové elektrolyty s oxidem wolframovým	159
10.9.3 Gelové elektrolyty s oxidem zirkoničitým.....	161
10.9.4 Gelové elektrolyty s oxidem lanthanitým	164
10.9.5 Dílčí souhrn.....	165
10.10 Modifikace procesu polymerace vlivem elektrických a magnetických polí ..	170
10.10.1 Elektrolyty s přidavkem nanočástic	171
10.10.2 Gelové elektrolyty s obsahem kopolymerů.....	178
10.10.3 Dílčí souhrn.....	181
10.11 Sestavení Li-ion článku	182
10.11.1 Způsoby přípravy tenkovrstvého gelového elektrolytu	182
10.11.2 Experimentální výsledky	183
10.11.3 Dílčí souhrn.....	186
11 Zhodnocení naměřených výsledků	188
12 Závěr	191
13 Použitá Literatura.....	192
13.1 Vybraná publikační činnost autora.....	200
13.2 Získané projekty k tématu dizertační práce.....	200
14 Seznam obrázků	201
15 Seznam tabulek	205
16 Seznam symbolů a zkratk.....	209

Úvod

Lithno-iontové akumulátory patří v současné době mezi nejpoužívanější elektrochemické zdroje proudu.

Výzkum a vývoj v této oblasti je zaměřen na nové materiály a technologie jejich výroby s ohledem na jejich efektivitu, spolehlivost, šetrnost výroby k životnímu prostředí a v neposlední řadě i co nejnižší finanční náklady. Mezi perspektivní materiály v oblasti výroby těchto Li-iontových akumulátorů se řadí gelové polymerní elektrolyty. Gelový polymerní elektrolyt oproti kapalnému má sice nižší elektrickou vodivost, je však bezpečnější při destrukci akumulátoru a je s ním lepší manipulace.

Kromě elektrochemických zdrojů proudu lze s úspěchem tyto gelové elektrolyty využít i v elektrochemických senzorech, superkapacitorech nebo elektrochromních prvcích.

Mezi základní vlastnosti gelových elektrolytů patří:

- dobré mechanické vlastnosti – odolnost vůči vibracím, mechanickému namáhání a poškození, vysokým tlakům či teplotám;
- vysoká tvarová flexibilita – gelové elektrolyty lze na základě konstrukčních požadavků různě vytvarovat či přímo vytvořit;
- vysoká odolnost vůči vnitřnímu zkratu a samovybíjení;
- nižší měrná elektrická vodivost ve srovnání s kapalnými elektrolyty;
- celkově vyšší bezpečnost.

Cílem práce je vytvořit gelový polymerní elektrolyt pro použití v Li-ion akumulátorech s lepšími vlastnostmi, než mají stávající gelové elektrolyty. Současný vývoj ve světě je zaměřen na zvýšení iontové vodivosti, rozšíření potenciálového okna a zlepšení dlouhodobé chemické a elektrochemické stability polymeru a rozpouštědla.

Nejčastěji používanou skupinou monomerů při výrobě gelových elektrolytů jsou methakryláty. V práci jsou uvedeny výsledky i dalších elektrolytů na bázi akrylátových sloučenin.

Při běžném provozu Li-ion akumulátorů je jedním z nejdůležitějších parametrů jejich bezpečnost. Vzhledem k tomu, že nejméně odolnou částí akumulátorů vůči zvýšené teplotě je elektrolyt, je snaha použít elektrolyt s vysokou teplotní stabilitou. Výzkum ve světě i v této práci je zaměřen na zlepšení vlastností gelových elektrolytů pro využití v Li-ion akumulátorech a také na zvýšení jejich požární bezpečnosti [11], [19], [23], [36], [67], [68], [71], [72], [76], [80], [81], [82], [84], [101]. V práci jsou uvedeny výsledky výběru vhodné soli modifikace gelových elektrolytů iontovými kapalinami, retardéry hoření a nanočásticemi.

2 Elektrolyt a jeho funkce

Pojmem „elektrolyt“ se označuje materiál, který obsahuje pohyblivé částice, kladně či záporně nabitě a je schopen vést elektrický proud. Elektrolyt vznikne rozpuštěním vhodné soli ve vhodném rozpouštědle [11], [19], [32], [36], [39], [66], [70], [71].

Vrstva elektrolytu v lithno-iontovém článku, slouží buď jako zdroj iontu pro jejich inzerci do aktivní vrstvy anebo jako základna pro jejich odebírání. Proto elektrolyt musí umožňovat rychlý přenos iontů mezi aktivními vrstvami. Musí mít vysokou vodivost při pokojové teplotě. Podíl kationtu a aniontu na přenosu celkového náboje Q v roztoku elektrolytu je různý a vyjadřuje se převodovými čísly kationtu a aniontu, které jsou definovány vztahy (1) a (2) podle [66]:

$$t_K = \frac{Q_K}{Q}, \quad (1); \quad t_A = \frac{Q_A}{Q}, \quad (2)$$

kde t_K a t_A jsou převodová čísla, Q_K a Q_A jsou velikosti nábojů převedených ionty a Q je celkový přenesený náboj, koeficient K nebo A rozlišuje, zda jde o kationt nebo aniont. [66].

Rozlišovány jsou tři typy elektrolytů: kapalné, pevné a gelové [19], [36], [70].

2.1 Kapalné elektrolyty

Kapalné elektrolyty jsou takové roztoky, které mají schopnost vést elektrický proud. Tyto elektrolyty dělíme dále na ionofory a ionogeny. Ionofor je látka, jejíž krystal se skládá výhradně z iontu. Vodivost roztoku ionoforu závisí na koncentraci a dále na dielektrické konstantě a viskozitě rozpouštědla. Ionogen je látka, jejíž krystaly se skládají z molekul (skupin kovalentně vázaných atomů) a která při reakci s vhodným rozpouštědlem vytváří ionty. Jinými slovy, ionofor v čistém stavu obsahuje ionty, zatímco z ionogenu vznikají ionty jen při reakci s rozpouštědlem o větší nebo menší kyselosti. Hlavní výhody kapalných elektrolytů jsou vysoká iontová vodivost a 100 % kontakt s povrchem elektrody. V současné době jsou nejpoužívanější a pro účel Li-ion baterií elektrolyty složené z lithné soli LiPF_6 , nahrazující chloristan lithný LiClO_4 , které nabízí vysokou iontovou vodivost až 10 mS/cm a v kombinaci s rozpouštědly ethylen karbonát a dimethyl karbonát v poměru 1:1 tvoří elektrolyt negativně neovlivňující probíhající elektrochemické procesy v článku. Nedochází tedy k zabudování rozpouštědel do struktur elektrodových materiálů v průběhu interkalace, jak k tomu docházelo u propylen karbonátu. Elektrolyt tak v průběhu cyklování nedegraduje a jeho teplotní stálost pro tyto účely je dostačující [19], [36], [70].

2.2 Pevné elektrolyty (keramické)

Za pevný elektrolyt lze považovat pevnou látku nebo keramický materiál s vysokou iontovou elektrickou vodivostí např. keramika na bázi sloučeniny $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Pevné

elektrolyty vznikaly a byly poprvé vyzkoušeny již koncem 70. let v lithiových bateriích, byly založeny na obsahu pevného polymeru, např. polyethylenoxid (viz další kapitoly), s lithiovou nebo jinou solí a keramickým oxidem Al_2O_3 . Ve vlhkých podmínkách jsou tyto elektrolyty velmi nestabilní a obtížně se z nich tedy tvarují tenké vrstvy. Pevné elektrolyty našly využití např. v bateriích sodík – síra, nebo pro vysokoteplotní kyslíkové senzory, kde se používá keramika ze stabilizovaného oxidu zirkoničitého ZrO_2 [59], [66].

2.3 Polymerní gelové elektrolyty

Většinou se jedná o tekuté elektrolyty smíchané s polymerní složkou, která se přidává ve zvoleném poměru tak, aby se procesem polymerace dosáhlo gelové struktury žádaných fyzikálních a chemických parametrů. Obecně se gelový elektrolyt skládá ze tří složek. Vodivost zajišťuje kapalným elektrolytem tvořeným plně disociovanou lithnou solí s objemným aniontem (např. Li^+ a ClO_4^- , Li^+ a BF_4^- , Li^+ a PF_6^-), rozpuštěnou organickými kapalinami (např. propylen karbonát, ethylen karbonát, dimethyl karbonát, sulfolan). Všechny přednosti a vlastnosti těchto gelů byly již popsány v úvodu této práce a budou i nadále zmiňovány v dalších kapitolách, přičemž těmto elektrolytům a případným modifikacím je věnována celá tato práce [4], [11], [19], [32], [40], [71], [101].

3 Polymerní gelové elektrolyty

Gelové polymerní elektrolyty mají svůj určitý význam, protože odstraňují některé důležité nedostatky kapalných elektrolytů, jak bylo zmíněno v úvodu této práce. Již první zmínky o polymerních elektrolytech pocházejí z doby před více než čtyřiceti lety a jejich vývoj zaměřený na zlepšování elektrických, elektrochemických a mechanických parametrů, především iontové vodivosti a rozšíření dostupného potenciálového okna, neustále pokračuje. Je to způsobeno také tím, že tyto materiály nacházejí svoje široké uplatnění také v elektrochromních zařízeních, elektrochemických senzorech a superkapacitorech [4], [11], [32], [40], [41], [56], [60], [71], [72], [101].

3.1 Historie a vývoj gelových elektrolytů

U gelových polymerních elektrolytů jsou v současné době uváděny tři vývojové generace, rozlišovány jsou ve stručnosti následovně:

3.1.1 První generace gelových elektrolytů

Tato generace byla založena především na bázi polyethylenoxidu (PEO) obsahujícího chloristan lithný LiClO_4 . Příprava tenkovrstvých gelových elektrolytů spočívala

v rozpuštění chloristanu lithného a polyethylenoxidu v acetonitrilu a následném odpaření rozpouštědla. Hlavní nevýhodou byla nízká měrná vodivost, která odpovídala hodnotě cca 10^{-6} S/cm při teplotě 20 °C a nutnost dokonalého rozpuštění polymeru. Také pro sekundární lithiové články je kritické elektrochemické vylučování kovu při nabíjení záporné elektrody z kovového lithia. Lithium se zde tvoří ve formě nepravidelných tvarů (jehličkovitých, vláknitých), což je způsobeno 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 bylo nutné zkoumat nové polymerní látky, které by měly dostatečnou vodivost, jedná se o nástupce této generace gelových elektrolytů [9], [11], [16], [56], [66], [105].

3.1.2 Druhá generace gelových elektrolytů

Druhá generace se vyznačuje oproti té první vyšší měrnou vodivostí, která se zvýšila přibližně asi o dva řády, hlavně v oblasti nízkých teplot (pod 0 °C), a to přidáním plastifikátorů (změkčovadel) známých z oblasti technologie plastů. Jedná se například o látku poly(ethylenglykoldimethylether), měrná vodivost odpovídala hodnotě cca 10^{-4} S/cm. Také v roce 1990 byla poprvé objevena elektroluminiscence konjugovaných polymerů, díky tomu tyto polymery emitují světlo při průchodu elektrického proudu [9], [11], [56], [66], [105].

3.1.3 Třetí (současná) generace gelových elektrolytů

Doposud poslední a zároveň aktuální generace představuje systém složený z aprotického (bezvodého) rozpouštědla, obsahujícího rozpuštěnou sůl a monomer. Jsou to nové materiály zejména v technologii chemických zdrojů proudu. Oproti elektrolytům druhé generace, kde je polymer změkčen plastifikátorem, se používá roztok elektrolytu, který je uzavřen v zesíťované struktuře polymeru. Principem je využít vlastnosti inertní matrice a tekutého elektrolytu při pokojové teplotě o vysoké vodivosti. Jedná se v podstatě o zahuštění tekutého elektrolytu vhodnou polymerní látkou, kdy se pak ionty alkalické soli pohybují v prostorech mezi makromolekulárními řetězci. Příprava těchto gelových elektrolytů je založena na kombinaci iontového elektrolytu ve vhodném rozpouštědle a polymerní síť vhodného složení, chemických vlastností a míry síťování. Můžeme je připravit buď tepelným, světelným, nebo chemickým formováním. Elektrochemická stabilita polymerních gelových elektrolytů je obvykle vysoká, využitelné potenciálové okno je až 4,5 V. Výhodami oproti druhé generaci je vyšší iontová vodivost, jedná se o měrnou vodivost v řádů jednotek až desítek mS/cm a také odpadá nutnost dlouhého rozpouštění polymeru [4], [9], [11], [56], [66], [105].

3.2 Základní rozdělení gelových elektrolytů podle nepoužívanějších polymerů

V této části jsou stručně charakterizovány gelové polymerní elektrolyty od první generace polymerních elektrolytů až do současnosti, na základě nepoužívanějších polymerů, resp. dle použité polymerní složky.

3.2.1 Gelové elektrolyty s polyethylenoxidem

Již od první generace polymerních elektrolytů byla věnována velká pozornost výzkumu polymerních elektrolytů na bázi polyethylenoxidu. Po objevu iontové vodivosti u komplexních systémů solí alkalických kovů v těchto elektrolytech v roce 1973, byl tento elektrolyt v roce 1978 poprvé použit jako elektrolyt, resp. tenkovrstvý separátor v lithiových bateriích. Mezi hlavní přednosti již v té době patřily výhody, které jsou charakteristické pro gelové polymerní elektrolyty a pevné elektrolyty též nazývané jako „solid-state“. Elektrolyty na bázi polyethylenoxidu se řadí spíše mezi tuhé elektrolyty než mezi gelové.

Polymerní elektrolyty na bázi polyethylenoxidu mají velmi nízkou iontovou vodivost, která se pohybuje v rozmezí od 10^{-8} do 10^{-4} S/cm, a to pouze v omezeném rozmezí teplot 40 až 100 °C. Z tohoto faktu vyplývá, že tyto polymerní elektrolyty nebylo možno použít pro aplikace při běžných teplotách okolního prostředí, nýbrž pouze pro aplikace, kde je zvýšená teplota prostředí. Vhodnou kombinací rozpouštědel, lithných solí a přidáním dalších chemických látek, především plastifikátorů bylo dosaženo i o řád vyšších vodivostí, řádově 10^{-3} S/cm, a to i při pokojové teplotě (25 °C). Tyto polymerní elektrolyty nejsou perspektivní pro systém Li-ion baterií. Příprava tenkých vrstev tohoto materiálu je prováděna většinou tak, že polyethylenoxid je rozpuštěn v těkavém rozpouštědle, zpravidla acetonitrilu, obsahujícím lithnou sůl a je odpařen v atmosféře s minimem vlhkosti. Tak vzniká fólie, jejíž tloušťka mohla být snížena až na 50–80 μm a mohla být použita jako separátor v člancích mezi kladnou a zápornou elektrodou [19], [56].

3.2.2 Gelové elektrolyty s polyakrylonitrilem

Mezi studované polymerní látky pro gelové polymerní elektrolyty také patří polymery na bázi polyakrylonitrilu. Elektrolyty na této bázi jsou tzv. hybridní a velice homogenní, sůl a rozpouštědlo jsou právě homogenně rozptýleny na molekulové úrovni v polymerní síti. První elektrolyty na této bázi vznikaly ve složení s chloristanem lithným a jako rozpouštědla byly použity ethylen karbonát a propylen karbonát. Výzkum u těchto elektrolytů došel k závěru, že polymerní složka na bázi polyakrylonitrilu nepřispívá k přenosu iontů, ale je zde pouze jako polymerní síť, která dává elektrolytu polymerní formu a tvar.

Mezi hlavní výhody těchto polymerních elektrolytů patří vysoká iontová vodivost, která dosahuje při normální pokojové teplotě řádově až 10^{-3} S/cm a velké potenciálové okno, kdy elektrochemická stabilita tohoto elektrolytu mezi elektrodami dosahuje až 5 V. Iontová

vodivost je jako i u jiných elektrolytů závislá na teplotě a chemickém složení. Měrná vodivost se obecně u těchto elektrolytů pohybuje v rozmezí 10^{-7} až 10^{-3} S/cm při běžných provozních teplotách. Nejlepších vodivostí dosahují tyto elektrolyty v kombinaci s lithnými solemi (např. LiAsF_6 , LiPF_6 a LiCF_3SO_3) rozpuštěnými v rozpouštědlech ethylen karbonát a propylen karbonát. Při použití kombinace rozpouštědel ethylen karbonát a dimethyl karbonát je iontová vodivost o něco vyšší a zvětší se i potenciálové okno [16], [56].

3.2.3 Gelové elektrolyty s polymethyl methakrylátem

Trendem světového výzkumu je především oblast gelových elektrolytů na bázi polymethyl methakrylátu. Na rozdíl od předchozí skupiny polymerních elektrolytů na bázi polyakrylonitrilu mají lepší vlastnosti (mechanické, elektrické a elektrochemické) pro použití v bateriích. V dnešní době se při výrobě polymerních elektrolytů uplatňují především monomerní látky, jakožto methyl methakrylát a jeho další formy jako, butyl methakrylát, ethyl methakrylát, 2-etoxyethyl methakrylát, 3-(trimethoxysilyl)propyl methakrylát.

Mezi hlavní výhody těchto elektrolytů se řadí dobré elektrochemické vlastnosti použitého polymeru, dobrá kompatibilita s různými rozpouštědly a nízká toxicita použitého monomeru i polymeru. Typ použitého polymeru a soli lithia právě ovlivňuje elektrochemickou stabilitu celého polymerního systému. Ve vhodném složení a poměru vodivostní a polymerní složky tyto elektrolyty dosahují hodnot iontové vodivosti až 5×10^{-3} S/cm při normální teplotě okolí a mají dobré vlastnosti i v širším teplotním rozsahu. Iontová vodivost je také značně závislá na objemovém množství použitého polymeru, s nárůstem iontová vodivost klesá a obecně se u těchto polymerních elektrolytů pohybuje v rozmezí řádu 10^{-7} až 10^{-3} S/cm. Jako vhodná kombinace s polymerní složkou se jeví organická rozpouštědla a lithné soli, mezi které se řadí především rozpouštědla propylen karbonát, dimethyl karbonát, ethylen karbonát a lithné soli LiClO_4 , LiPF_6 , LiBF_4 a další. Polymerní gely na této bázi se jeví velmi perspektivně pro komerční použití v Li-ion člancích, proto jím je věnována tato práce a celkový výzkum [2], [7], [10], [56].

3.2.4 Gelové elektrolyty s polyvinylchloridem

Další skupinu gelových polymerních elektrolytů tvoří polymerní elektrolyty na bázi polyvinylchloridu, jde o méně rozšířenou skupinu. Iontová vodivost u těchto elektrolytů se při běžné pokojové teplotě pohybuje v rozmezí řádů 10^{-4} až 10^{-3} S/cm. Iontová vodivost je silně závislá na obsahu polymerní složky, s klesajícím obsahem polymeru iontová vodivost narůstá. Při vhodném chemickém složení je dosaženo hodnot iontové vodivosti až 2×10^{-3} S/cm při pokojové teplotě. Elektrochemická stabilita tohoto elektrolytu mezi elektrodami dosahuje až 4 V. Vhodné složení tohoto elektrolytu je kombinace polymeru se solí lithium bis(trimethyl sulfonyl)imide a rozpouštědlem dibutylftalát a dioktyladipát.

Zvláštní skupiny tvoří gelové polymerní elektrolyty, které kombinují dvě polymerní složky na bázi polymethyl methakrylátu a polyvinylchloridu. Tato kombinace odstraňuje některé nedostatky polymerních elektrolytů na bázi polyvinylchloridu, jde především o špatné mechanické vlastnosti [56].

3.2.5 Gelové elektrolyty s polyvinylidenfluoridem

Polymerní elektrolyty na bázi polyvinylidenfluoridu jsou perspektivní po celou dobu výzkumu a vývoje polymerních elektrolytů, a to zejména pro jejich vlastnosti, které tyto elektrolyty předurčují pro použití i v lithných bateriích, jako je například vysoká elektrochemická stabilita vůči anodě. Složení vodivostní složky těchto gelů je také založeno na lithiových solích spolu s rozpouštědly jako je ethylen karbonát a propylen karbonát.

Tyto elektrolyty nabízejí vynikající elektrochemické vlastnosti, jak už bylo zmíněno, nicméně tento fluorovaný polymer není dobře stabilní vůči kovovému lithiu v případě jeho použití jako anoda, proto jsou vhodnější pro použití v primárních článcích než sekundárních. Mechanická pevnost těchto elektrolytů je silně závislá na hmotnostním obsahu polymeru vůči rozpouštědлу a soli, stejně tak jako koncentrace nosičů náboje a viskozita, která zase naopak ovlivňuje iontovou vodivost. Jako vhodné soli pro tyto elektrolyty jsou LiClO_4 , LiPF_6 , LiCF_3SO_3 a $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, kde iontová vodivost právě závisí na použité soli a pohybuje se v rozmezí řádů 10^{-5} až 10^{-3} S/cm při normální pokojové teplotě. Výzkum také ukázal, že při použití toluenu v kombinaci s rozpouštědly vzrostla elektrochemická stabilita vůči anodě [56], [73].

3.2.6 Gelové elektrolyty s poly(vinylidenfluorid-hexafluorpropylenem)

Zvláštní skupinu tvoří polymerní elektrolyty na bázi poly(vinylidenfluoridu-hexafluorpropylenem), které lze rovněž řadit mezi polymerní elektrolyty na bázi polyvinylidenfluoridu, tyto elektrolyty vykazují vyšší iontovou vodivost. Stejně tak jako s elektrolyty na bázi polyvinylidenfluoridu mají špatnou elektrochemickou stabilitu vůči kovovému lithiu jako anoda, kde se vytváří mezivrstva LiF na rozhraní elektrolyt-anoda a dochází k degradaci elektrolytu.

Ve vhodném složení a poměru polymerní složky v kombinaci s rozpouštědly jako ethylen karbonát, diethyl karbonát a lithných solí např. LiCF_3SO_3 , LiBF_4 a LiClO_4 se iontová vodivost těchto polymerních elektrolytů pohybuje mezi řády 10^{-8} až 10^{-2} S/cm v širokém spektru teplot [56], [73].

3.3 Současný vývoj a srovnání gelových elektrolytů i jejich způsoby polymerace

Polymerní látky se obecně rozdělují na termoplasty a reaktoplasty. Termoplasty jsou lineární a větvené polymery, které je možno opakovaně tavit, tvarovat a rozpouštět.

Reaktoplasty jsou polymery, které při vyšší teplotě zesítují a vytvářejí prostorové struktury, které jsou nerozpustné a nedají se nově formovat za zvýšené teploty.

Polymer, respektive polymerní síť má za úkol zabránit úniku kapalné složky (vodivostní) gelových elektrolytů a zadržet v polymerní síti největší možné množství kapalného elektrolytu. Použitý monomer dává gelovému elektrolytu vlastnosti pevné látky ve formě gelu a určuje způsob zesítování i hustotu polymerní sítě. Na základě předchozí kapitoly jsou porovnány zmíněné nejpoužívanější polymery z hlediska jejich charakteristických vlastností [2], [11], [16], [19], [21], [32], [39], [40], [71], [72], [105].

Tabulka 1: Nejpoužívanější polymery a jejich charakteristické vlastnosti [19], [21], [71], [72]

Polymer	Vzorec	Teplota skelného přechodu [°C]	Bod tání [°C]
PEO	$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_n-$	-64	65
PAN	$-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN}))_n-$	125	317
PMMA	$-(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3))_n-$	105	160
PVC	$-(\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl})_n-$	87	212
PVdF	$-(\text{CH}_2-\text{CF}_2)_n-$	-40	171
PVdF-HFP	$-(\text{CH}_2-\text{CF}_2)_n(\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3))_n-$	-90	135

V důsledku zesítování polymeru mají gely mechanické vlastnosti charakteristické pro látky pevného skupenství, i když obsahují rozpouštědlo v tekuté formě, které je ukotveno v polymerní síti. Makromolekulární látky mohou vzniknout polymerací, polykondenzací, řetězovou polymerací (radikálová a iontová), polyadící a koordinační polymerací. Mezi běžné způsoby provádění polymerace patří: polymerace v bloku, polymerace v roztoku, polymerace v suspenzi, polymerace v emulzi, polymerace iontové a koordinační. Pro přípravu gelových elektrolytů rozlišujeme tři hlavní metody přípravy, které jsou následně podrobně popsány [11], [16], [21], [39], [40], [71], [72], [105].

3.3.1 Rozpuštění polymeru v organickém rozpouštědle za působení teploty

Podstata této technologie spočívá v roztavení vybraného polymeru v organickém rozpouštědle, který je následně smíchán s tekutým elektrolytem, složeným z rozpouštědla a soli. Takto vzniklý horký viskózní roztok se nalije do teflonové formy, kde po vychladnutí z něj vznikne výsledný polymerní elektrolyt. Touto metodou vznikaly gelové polymerní elektrolyty první generace. Hlavní výhodou této metody je snadná příprava gelu, připravené gely jsou rozměrově stabilní, především pod teplotou jejich přípravy, a projevují se vyšší vodivostí při pokojové teplotě. Nevýhodou této metody je omezená možnost modifikace gelového elektrolytu z hlediska délky řetězce a sítování polymeru [1], [9], [16], [26], [31], [35], [59], [60], [66].

Tabulka 2: Vybrané gelové elektrolyty připravené rozpuštěním polymeru v organickém rozpouštědle za působení teploty [1], [19], [26], [31], [35]

Polymer	Rozpouštědlo	Vodivostní složka	Měrná vodivost [mS/cm]
PEO	AN	EMICF ₃ SO ₃	0,1
PAN	PC	TEA BF ₄ , PC	5,0
PAN	PC, EC	Mg(CF ₃ SO ₃) ₂ , PC, EC	2,5
PAN	PC, EC	LiTFSI, PC, EC	2,5
PAN	AN	LiClO ₄ , PC, EC	1,3
PMMA	PC, EC	LiBOB, PC, EC	3,3
PMMA	PC, EC	TEA ClO ₄ , PC, EC	6,3
PMMA	PC, EC	NaClO ₄ , PC, EC	5,5

3.3.2 Iniciovaná polymerace prostřednictvím UV záření nebo tepla

Při této polymeraci jsou složky vhodné soli rozpuštěny v organickém–rozpouštědle, následně je přidán monomer a iniciátor světelné (UV záření) nebo tepelné polymerace. Po dostatečném promíchání všech složek, v případě polymerace prostřednictvím UV záření, je roztok vylit přímo na fólii nebo propustný papír UV zářením, popřípadě je roztok napuštěn do formy a je ozařován UV zářením specifické vlnové délky a intenzity. Působením UV záření je aktivován iniciátor polymerace a začne vznikat polymerní síť, až dojde k požadované polymeraci. V případě polymerace iniciované teplem je roztok vylit přímo na fólii nebo napuštěn do formy a je zahříván konstantní teplotou, než dojde k požadované polymeraci [9], [12], [19], [59], [60], [66], [68], [69], [96]. Polymerace tohoto typu byla použita v experimentální části této práce.

Tabulka 3: Vybrané gelové elektrolyty polymerované prostřednictvím UV zářením [12], [19], [68], [96]

Polymer	Iniciátor	Síťovadlo	Vodivostní složka	Měrná vodivost [mS/cm]
PEM/SMA (7:3 hm.)	2,2-dimethoxy-2-fenylacetofenom	---	LiBF ₄	2,8x10 ⁻²
BDD	benzoin methyl ether	---	LiTFSI, γBL	2,3
PEMA	benzoin methyl ether	EDMA	LiTFSI, γBL	0,2
PEOEMA	benzoin methyl ether	HexadiMA	LiClO ₄ , PC	0,2
PMMA	benzoin ethyl ether	EDMA	LiClO ₄ , PC	0,1

Tabulka 4: Vybrané gelové elektrolyty polymerované teplem [19], [69]

Polymer	Iniciátor	Síťovadlo	Vodivostní složka	Měrná vodivost [mS/cm]
PEOEMA	AIBN	HexadiMA	LiBOB, PC	0,5
PEOEMA	AIBN	HexadiMA	LiBOB, PC, EC	0,5
PEOEMA	AIBN	HexadiMA	LiBOB, DEC, EC	0,5
PEOEMA	AIBN	HexadiMA	LiClO ₄ , PC	0,2
PMEOA	AIBN	---	LiClO ₄ , PC	0,9x10 ⁻¹
PAEOA	AIBN	---	LiClO ₄ , PC	0,9x10 ⁻¹
PEDA	AIBN	---	LiClO ₄ , PC, EC, γBL	2,7
PEDA	BPO	---	LiClO ₄ , PC	1,3x10 ⁻³
PEDA-PEG	BPO	---	LiClO ₄ , PC	5,5x10 ⁻⁴
PEDA-PEG-cp	BPO	---	LiClO ₄ , PC	2,8x10 ⁻³

3.3.3 Polymerace založená na chemických reakcích

Pro přípravu gelových polymerních elektrolytů metodou chemického formování se používá pryskyřice, nejznámějším zástupcem je Superacryl, který je známý především z oblasti zubního lékařství. Skládá se z tekutého monomeru a práškového oligomeru, který je po smíchání iniciován k polymeraci. Příprava takového elektrolytu spočívá ve smíchání monomeru, oligomeru a roztoku kapalného elektrolytu složeného ze soli a rozpouštědla. Po krátkém a důkladném promíchání se směs nanese na fólii nebo nalije do formy, tak aby vznikla požadovaná tloušťka tohoto elektrolytu. Tímto jednoduchým technologickým procesem lze připravovat elektrolyt bez potřeby ohřívání nebo světelného ozařování. Doba tuhnutí je závislá na množství práškového oligomeru ve směsi, čím více prášku, tím rychleji směs tuhne [9], [59], [60], [66].

3.3.4 Speciálně připravované (gelové) elektrolyty

Jedná se například o gely, resp. materiály na bázi PVdF nebo PVdF-HFP, což jsou velmi porézní membrány či separátory, které se napustí daným kapalným elektrolytem [21], [89].

Tabulka 5: Vybrané gelové elektrolyty na bázi PVdF a PVdF-HFP [19], [89]

Polymer	Vodivostní složka	Měrná vodivost [mS/cm]
PVdF	TEA BF ₄ , PC, EC	2,4
PVdF-HFP	LiPF ₆ , EC, DMC, EMC	2,9
PVdF-HFP	[EDI-MIM][BF ₄], PC, Mg(ClO ₄) ₂	8,4

Měrná vodivost všech gelových polymerních elektrolytů je dána měrnou vodivostí kapalného elektrolytu (vodivostní složka) a schopností transportu iontů uvnitř polymerní

struktury (sítě). Vně této struktury je potřeba optimalizovat délku řetězců a jejich zesíťování. Pro zvýšení měrné vodivosti mohou být tvořeny gelové elektrolyty různými typy polymerů nebo jejich kombinací = kopolymery. Další možností je modifikace různými chemickými látkami (iontové kapaliny, retardéry hoření, nanočástice) [19], [21], [73], [89], čemuž se věnuje experimentální část této práce. Jednotlivé mechanismy, které se odrážejí na velikosti měrné vodivosti a dalších parametrech charakterizující gelové elektrolyty, jsou popsány v další kapitole.

4 Charakteristické mechanismy gelových polymerních elektrolytů

S celým oborem gelových polymerních elektrolytů je spojena celá řada mechanismů, které se podílejí na vzniku tohoto elektrolytu a na jeho elektrických, elektrochemických a mechanických vlastnostech. Ty nejvýznamnější mechanismy jsou uvedeny v této části.

4.1 Rozpustnost solí

Sůl musí být velmi dobře rozpustná ve vybraném rozpouštědle a disociované ionty musí mít vysokou pohyblivost, resp. nesmí se tvořit shluky iontů a v elektrolytu nesmí být ani částečně disociované ionty. Rozpustnost soli nebo také disociace soli je dána následující rovnicí,



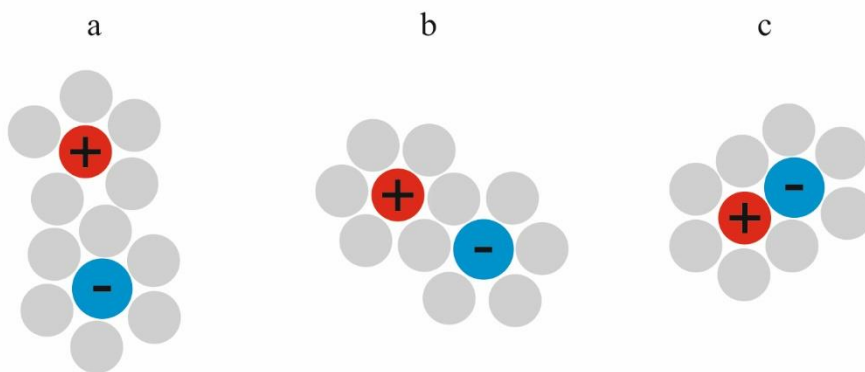
kde MA je sůl o koncentraci c , α je stupeň disociace molekul soli MA a K_c je disociační konstanta. Stupeň disociace soli se pohybuje v rozmezí hodnot 0 až 1. Pokud se α blíží hodnotě 1, tak se jedná o tzv. silné elektrolyty a sůl je dokonale rozpuštěna v daném rozpouštědle.

Stupeň disociace se dá rovněž vyjádřit pomocí podílu koncentrace disociovaných iontů a s koncentrací před disociací, nebo i poměrem molární vodivosti s limitní molární vodivostí, viz následující rovnice:

$$\alpha = \frac{c_d}{c} = \frac{\Lambda}{\Lambda^0} \quad (4)$$

kde α je stupeň disociace molekul soli, c_d koncentrace disociovaných molekul, c analytická koncentrace nedisociovaných molekul, Λ je molární vodivost a Λ^0 je konstanta charakterizující schopnost daného elektrolytu vést elektrický proud.

V aprotických elektrolytech je stupeň disociace rozhodně menší než hodnota 1, a to z důvodu shlukování iontů, ke kterému dochází mezi částečně solvatovanými ionty za vzniku iontových párů. Případy, které mohou nastat, znázorňuje následující obrázek 1.



Obr. 1: Typy iontových párů v elektrolytu: a) solvovaný iontový pár, b) iontový pár sdílející molekuly rozpouštědla, c) iontový pár obalený molekulami rozpouštědla [53]

Z tohoto důvodu je potřeba používat rozpouštědla s vysokou schopností silné solvatace a tendencí úplné disociace soli. Taková rozpouštědla mají většinou vysokou hodnotu permitivity a mají struktury s vysokým dipólovým momentem.

V případě polymerních gelových elektrolytů jsou polární skupiny navázané na řetězci polymeru, které se mohou koordinovat s kationty solí s tím, že anionty jsou obvykle pouze slabě solvovány. Solvatační energie kationtu je na rozdíl od mřížkové energie pro rozpustnost soli klíčová. Velikost interakce mezi kationtem a polymerem hlavně závisí na typu použité soli a monomeru. Dalšími parametry ovlivňující tento jev jsou teplota, tlak a molární koncentrace soli. [8], [22], [33], [48], [50], [59], [57], [60], [84].

4.1.2 Charakteristika vhodných solí

Sůl je jedna z nejdůležitějších součástí celého elektrolytu. Ideální vlastnosti solí pro použití v elektrochemických zdrojích proudu jsou:

- schopnost se plně rozpustit v používaných rozpouštědlech v dostatečné koncentraci;
- ionty schopné pohybu skrze celý objem roztoku;
- vzniklé anionty odolné vůči rozkladu (oxidaci a redukci) na elektrodách;
- inertní anionty vůči rozpouštědлу elektrolytu a materiálům elektrod;
- netoxický aniont s termodynamickou stabilitou v pracovních podmínkách akumulátoru;
- podporovat vznik iontově vodivé a stabilní vrstvy na rozhraní elektrod;
- levná a jednoduše vyrobitelná ve velkých objemech;
- pokud možno stabilní ve vodě.

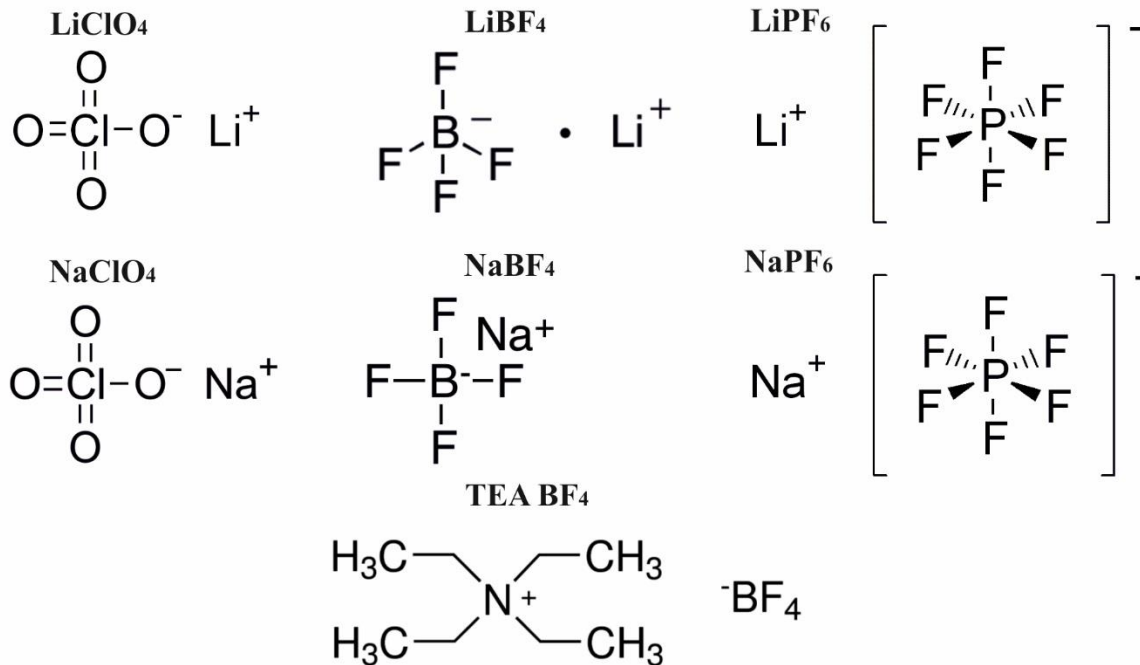
Výběr vhodné soli je důležitým faktorem při přípravě elektrolytu, je třeba použít sůl s vhodným kationtem jako elektroaktivní částici. Volba aniontu je omezena několika pravidly. Anionty musí být stabilní při nízkých i vysokých potenciálech, dále anionty musí být inertní vůči uhlovodíkovým rozpouštědlům, a proto ne všechny polární skupiny lze použít. Malé a jednoduché anionty jako O^{2-} , nebo F^- , nelze použít pro jejich malý iontový poloměr

způsobující nízkou rozpustnost. Méně stabilní anionty (větší poloměr a lehce deformovatelným elektronovým oblakem) S^{2-} , I^- , nelze použít pro jejich nízký oxidační potenciál. Stabilita ve vodě je zvláště zajímavá z průmyslového pohledu, pokud je sůl stabilní vůči vodě, pak se značně zjednodušuje její hromadná výroba a výrazně klesá cena. Pro praktickou část této práce byly vybrány lithné a sodné soli i jedna amonná sůl. Charakteristické vlastnosti vybraných solí jsou v následující tabulce [33], [48], [50], [57].

Tabulka 6: Charakteristické vlastnosti vybraných solí pro experimentální část této práce [53], [57]

Sůl [vzorec]	Molární hmotnost [g/mol]	Hustota [g/cm ³]	Bod tání [°C]	Bod varu [°C]
LiClO ₄	106,39	2,42	236	430
LiBF ₄	93,75	0,85	296,5	---
LiPF ₆	151,91	1,50	200	---
NaClO ₄	122,44	2,50	468	482
NaBF ₄	109,79	2,47	384	---
NaPF ₆	151,91	1,50	200	---
TEA BF ₄	217,06	0,40	365	---

Ke všem charakterizovaným solím jsou na následujícím obrázku 2 zobrazeny sktruktury jednotlivých molekul.



Obr. 2: Struktury molekul vybraných solí: LiClO₄, LiBF₄, LiPF₆, NaClO₄, NaBF₄, NaPF₆ a TEA BF₄

4.1.3 Charakteristika vhodných rozpouštědel

Rozpouštědla jsou charakterizována schopností rozpouštět jiné látky, aniž by došlo k chemické reakci mezi rozpouštědlem a rozpouštěnou látkou, a naopak mohou být z rozpouštěné látky opět odstraněny, aniž by došlo ke změně chemického složení rozpouštědla. Rozpouštěcí proces nemusí být jen rozpouštění cizí látky, která je do rozpouštědla vložena, ale mohou to být molekuly samotného rozpouštědla, což je takzvaný proces zahušťování výparů do kapaliny. Termodynamika tohoto procesu zahrnuje vzájemné působení mezi rozpouštěnou látkou a částicemi v jeho okolí, tedy všechny změny poloh molekul rozpouštěné látky a molekul rozpouštědla a současně vzájemné polohy molekul rozpouštěné látky. Rozpouštědla můžeme obecně dělit do několika skupin: nepolární (např. hexan, tetrachlormethan), nízkopolární (např. toluen, chloroform), aprotická a dipolární (např. ethylen karbonát, dimethylformamid), protická a protočení (např. ethanol, nitromethan), zásaditá (např. pyridin, diaminoethan), kyselá (např. 3-methylfenol, butanolová kyselina) [19], [71], [47], [48], [49], [57], [89], [103].

Při výběru vhodného rozpouštědla pro danou aplikaci nejvíce rozhodují fyzikální vlastnosti, mezi které patří těkavost, tepelná kapacita, velikost molekul, povrchové napětí, smáčivost, magnetické vlastnosti a rovněž musí být brány v potaz i dynamické vlastnosti (viskozita, koeficient difúze a tepelná vodivost). Každé rozpouštědlo by mělo být za teploty a tlaku, při které je aplikováno, v kapalné formě. Naopak chemické vlastnosti rozpouštědel mají výrazný vliv na použitelnost v různých aplikacích. Rozpouštědlo by mělo selektivně rozpustit požadovanou látku, mělo by být netečné k chemickým reakcím probíhajících v rozpouštěné látce, ale opět selektivně rozpouštět reagující složky během přechodného děje i jeho produkty. Toto chování může být dosaženo vhodným uspořádáním chemických vlastností jako polaritou, uspořádáním elektronových párů, vodíkových vazeb, kyselostí, zásaditostí nebo hydrofobními a hydrofilními vlastnostmi. Další důležitou vlastností je rozpustnost ve vodě, jelikož je mnoho případů mísení rozpouštědla s vodou. Velké množství rozpouštědel se kompletně rozpustí ve vodě při pokojové teplotě. Rozpouštědla se mohou při určité teplotě opět oddělit na dvě samostatné fáze. Rozpustnost vody v rozpouštědle, se kterým není úplně mísitelný, je větší než rozpustnost rozpouštědla ve vodě, protože velmi malé molekuly vody se snadněji rozmístí mezi molekuly rozpouštědla. Velké spektrum rozpouštědel je výrazně navlhavých a pohlcují vlhkost ze vzduchu.

Základní kritéria pro výběr vhodného rozpouštědla jsou [6], [43], [48], [49], [57], [59], [60], [71], [89], [103]:

- rozsah teplot pro kapalné skupenství např. (-50 až +50) °C hlavně pro aplikace ve spodní části rozsahu
- nízký tlak par až do maximální pracovní teploty pro danou aplikaci, aby nedocházelo ke ztrátám nebo nebezpečí exploze
- vysoká relativní permitivita, tak že hustota nosičů náboje je dána přímo nominální koncentrací elektrolytu (platí do oblasti nasycení roztoku)
- dobrá rozpustnost pro oba druhy iontů (kationy i aniony)
- nízká viskozita a malá molární hmotnost pro zajištění vysoké pohyblivosti (rozpuštěných) iontů

- chemická stálost vůči elektrodovému materiálu, dostupnost, nízká cena, lehká čistitelnost a nízká toxicita.

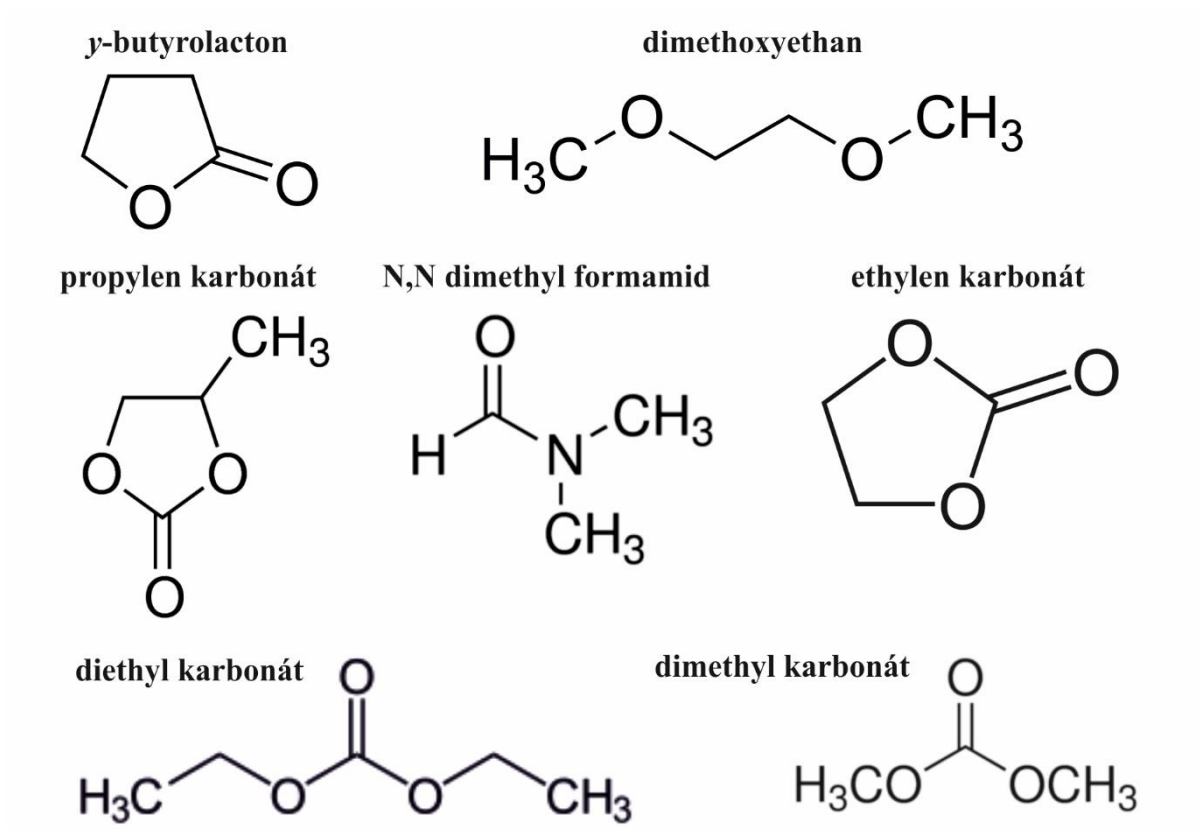
V následující tabulce jsou uvedena vhodná rozpouštědla a jejich charakteristické vlastnosti pro využití v elektrochemických zdrojích proudu. Pro porovnání je na prvním řádku tabulky uvedena voda, jejíž základní vlastnosti jsou všeobecně známé.

Tabulka 7: Charakteristické vlastnosti vybraných rozpouštědel [19], [49], [53], [57], [89], [103]

Rozpouštědlo	Vzorec	Bod tuhnutí [°C]	Bod varu [°C]	Bod vzplanutí [°C]	Permitivita [-]	Viskozita* [mP·s]	Hustota [kg·m ⁻³]
voda	H ₂ O	0,0	100,0	-	81	0,89	1000
γ - butyrolacton	C ₄ H ₆ O ₂	-43,0	202,0	98	39,0	1,72	1125
dimethyl formamid	C ₄ H ₇ NO	-60,5	153,0	58	36,7	0,80	944
dimethoxyethan	C ₄ H ₁₀ O ₂	-69,2	84,5	-2	7,2	0,46	859
propylen karbonát	C ₄ H ₆ O ₃	-55,0	241,7	132	64,9	2,53	1190
dimethyl sulfoxid	CH ₃ SO	18,5	189,0	89	46,6	1,96	1096
aniline	C ₆ H ₇ N	-6,0	184,4	70	6,9	3,77	1022
formamid	CH ₃ NO	2,5	210,5	175	109,5	3,30	1133
N,N dimethyl formamid	C ₃ H ₇ NO	-60,5	153,0	58	36,7	0,92	948
sulfolan	C ₄ H ₈ O ₂ S	27,5	287,3	177	44,0	10,07 (30 °C)	1261
ethylen karbonát	C ₃ H ₄ O ₃	36,3	248,2	152	89,8	1,930 (40 °C)	1321
diethyl karbonát	C ₅ H ₁₀ O ₃	-43,0	126,8	25	2,8	0,75	1071
acetonitril	CH ₃ CN	-43,9	81,6	6	35,9	0,34	771
dimethyl sulfon	C ₂ H ₆ O ₂ S	110,0	238,0	143	48,0	1,14 (123 °C)	1450
1,4 dioxan	C ₄ H ₈ O ₂	11,8	101,1	12	2,3	1,37	1033
dimethyl karbonát	C ₃ H ₆ O ₃	3	90	17	3,13	0,589	1063

* pokud není uvedeno jinak, je hodnota viskozity stanovena při teplotě 25 °C, použitá rozpouštědla v praktické části jsou zvýrazněna šedou barvou

K vybraným rozpouštědlům, která byla použita v praktické části, jsou na obrázku 3 zobrazeny sktruktury jednotlivých molekul.



Obr. 3: Struktury molekul vybraných rozpouštědel: γ -butyrolacton, dimethoxyethan, propylen karbonát, N,N dimethyl formamid, ethylen karbonát, diethyl karbonát, dimethyl karbonát

4.2 Iontová vodivost

V kapalných elektrolytech vzniká elektrický proud pohybem iontů nebo velkých nabitých koloidních částic, na základě toho se jedná buď o iontovou, nebo elektroforetickou vodivost. Protože elektrický proud nevzniká pohybem elektronů jako u kovů, které se označují jako vodiče I. řádu, ale pohybem iontů, které jsou větší, a jejich pohyblivost je menší, je vodivost elektrolytů menší než u kovů. Proto jsou elektrolyty označovány jako vodiče II. řádu. Vztah pro výpočet vodivosti, která je dána množstvím, nábojem a pohyblivostí nosičů náboje [6], [8], [11], [33], [41], [59], [84]:

$$\gamma = \sum_i n_i q_i \mu_i, \quad (5)$$

kde n_i je množství nosičů náboje, q_i je jejich náboj a μ_i je jejich pohyblivost. Měrná vodivost je tepelně závislá veličina a většinou vychází ze změny pohyblivosti iontů μ_i [6], [8], [11], [41], [59], [84].

Tak jako u ostatních vodičů platí i u kapalných elektrolytů Ohmův zákon. Pro jeho platnost jsou splněny všechny podmínky, především se jedná o úměrnost mezi střední rychlostí pohybu iontů a intenzitou elektrického pole. Vztah pro Ohmův zákon:

$$\Delta U = IR, \quad (6)$$

kde ΔU je úbytek napětí, R odpor, a I protékající proud. Celkový odpor lze určit ze vztahu:

$$R = \rho \frac{l}{S}, \quad (7)$$

kde ρ je měrný elektrický odpor (rezistivita), l je délka vodivé cesty a S je průřez, kterým protéká proud.

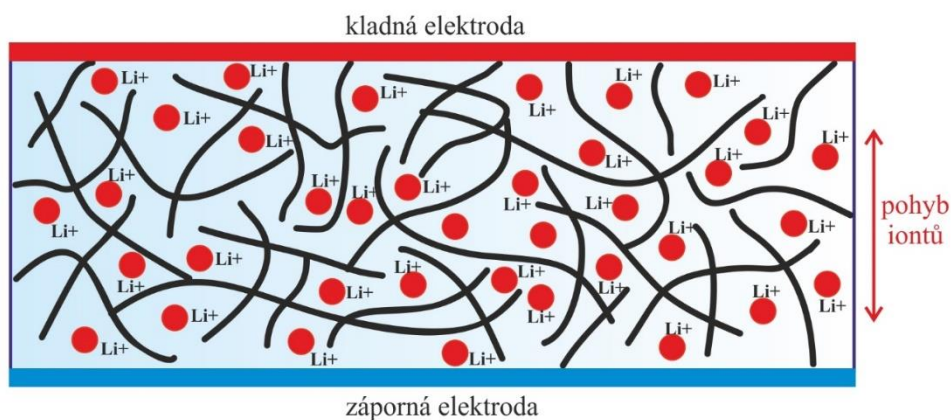
V oblasti elektrochemie je výhodnější počítat s konduktivitou:

$$G = \frac{1}{R} = \gamma \frac{S}{l}, \quad (8)$$

kde G je vodivost a γ konduktivita (měrná elektrická vodivost). Poměr S/l se nazývá konstanta článku a je značena K_c . Pro srovnání a charakterizaci gelových polymerních elektrolytů je vhodné používat měrnou elektrickou vodivost γ , kterou dostaneme úpravou předchozího vztahu:

$$\gamma = \frac{1}{R} \frac{l}{S}. \quad (9)$$

Měrnou vodivost gelového elektrolytu nejvíce ovlivňuje koncentrace volných nosičů náboje, schopnost transportu iontů v polymerní síti, náboj iontů, disociace vybrané soli, hustota a způsob zesíťování celé polymerní sítě. Na následujícím obrázku 4 je zjednodušený model pohybu lithných iontů v polymerní síti gelového polymerního elektrolytu [6], [11], [19], [53], [101].



Obr. 4: Zjednodušený model pohybu iontů ve struktuře polymerní sítě

Dalšími faktory, které ovlivňují měrnou vodivost, je permitivita rozpouštědla, viskozita rozpouštědla a její teplotní závislost, stupeň disociace soli na volné ionty a zamezení tvorby iontových shluků a elektrostatická interakce mezi volnými a disociovanými ionty [50], [51], [57].

4.3 Závislost konduktivity na koncentraci rozpuštěné soli v rozpouštědle

Iontová vodivost v gelových polymerních elektrolytech i v jiných elektrolytech je obecně závislá na množství nosičů náboje, v tomto případě na molární koncentraci použité soli ve vhodném rozpouštědle. Pro každý elektrolyt platí koncentrační optimum, po jehož dosažení při dalším navyšování množství soli dochází k poklesu iontové vodivosti. Tento jev je způsoben velmi malými vzdálenostmi mezi ionty roztoků, kde solvované kladné a záporné ionty opět vytváří páry. Tento jev snižuje množství nosičů náboje a také omezuje pohyb volných iontů. Další důvod k omezení vodivosti po překročení koncentračního optima souvisí s tím, že adicí soli může polymerní řetězec tuhnout a snížit tak iontovou mobilitu v systému. Vztah pro výpočet molární koncentrace c je následující [6], [49], [57], [60], [83]:

$$c = \frac{n}{V}. \quad (10)$$

Tento vztah udává, jaké látkové množství n je obsaženo v určitém objemu V . Látkové množství n je dáno poměrem m/M , kde m je hmotnost a M je molární hmotnost [6], [60], [83].

4.4 Teplotní závislost měrné vodivosti

Pohyblivost iontů je úzce spojena s dynamikou a mobilitou všech komponent v gelových polymerních elektrolytech. Tepelná závislost konduktivity je v gelových systémech úzce spojena s prostorovým uspořádáním a mobilitou řetězců a tím je ovlivněna i pohyblivost iontů. Teplotní závislost konduktivity je v polykrystalických elektrolytech popsána Arrheniovým vztahem [60], [78], [83]:

$$\gamma = \gamma_0 e^{\frac{-E_A}{RT}}, \quad (11)$$

kde vodivost je dána velikostí aktivační energie iontů E_A . Iontová vodivost v amorfních polymerních elektrolytech je obvykle popsána rovnicí VTF (Vogel-Tammann-Fulcher) [8], [78], [83]:

$$\gamma = AT^{-\frac{1}{2}} e^{\frac{E_A}{R(T-T_0)}}, \quad (12)$$

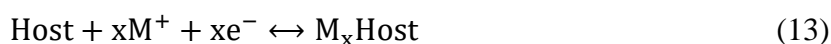
kde T_0 souvisí s teplotou skelného přechodu T_g použitého polymeru [60], [78].

Vodivostní mechanismy v polymerních gelových elektrolytech lze popsat i perkolační teorií vazeb. Podle této teorie kationty přeskakují po prázdných koordinačních místech podél osy polymerního řetězce. Tato volná koordinační místa vznikají a zanikají podle toho, jak se pohybuje polymerní řetězec. Z toho vyplývá, že pohyblivost kationtů je silně závislá na dynamice celého gelu a na interakci mezi kationtem a polymerní složkou. Dynamika je také ovlivněna dalšími látkami, které jsou do polymerního gelu přidány [60], [78], [83].

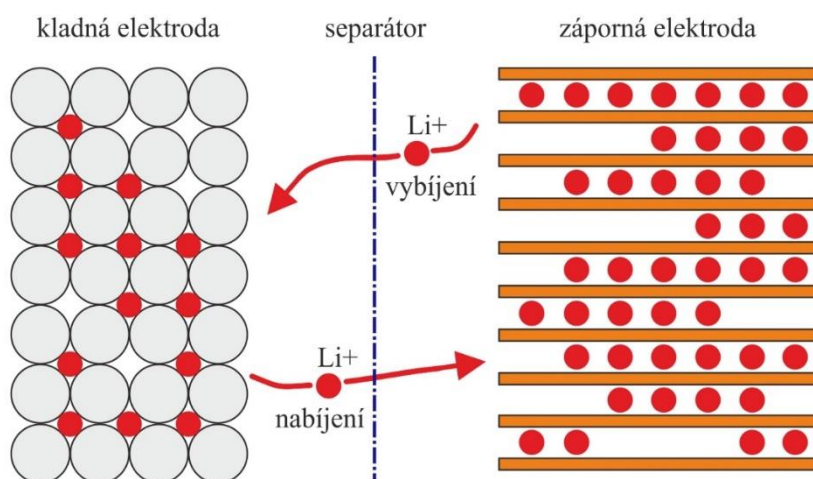
4.5 Interkalační mechanismy

Interkalační mechanismy v oboru elektrochemických zdrojů proudu hrají důležitou roli. Interkalací se rozumí reakce, při nichž se do krystalografické struktury, resp. krystalograficky definovaných míst v pevném elektrodovém materiálu ukládají nebo při opačném směru proudu opět extrahují atomy nebo ionty látek, které jsou obsaženy v elektrolytu. Ke vkládání kovových iontů dochází působením záporného napětí, nebo aniontů kyselin působením kladného napětí [36], [71].

Elektrodová reakce může být popsána následujícím vztahem:



kde M je označení kovu a Host je označení zkratky pro hostitelskou látku. Tento typ reakcí se vyskytuje především v lithno-iontových akumulátorech, kde je hostitelem krystalický grafit a reakce probíhá při nabíjení na záporné elektrodě. Elektrody jsou dodávány z vnějšího elektrického obvodu. Pro představu je na obrázku 5 znázorněn interkalační mechanismus Li-ion baterie, prázdné místo mezi elektrodami je uvažováno jako elektrolyt [36], [53], [71].



Obr. 5: Interkalační mechanismus Li-ion baterie [53]

Na tomto obrázku je vidět, jak se kladné ionty Li^+ přesouvají elektrolytem při nabíjení z kladné elektrody do záporné a při vybíjení je tomu naopak. Koncentrace a složení elektrolytu se vlivem interkalačních reakcí nemění. V porovnání s jinými elektrodovými procesy jsou interkalační reakce poměrně pomalé, protože jsou řízeny především difúzí iontů v pevné fázi.

Vlastní elektrochemická reakce je ve srovnání s tím rychlá a její pozorování je téměř nemožné [33], [36], [51], [71].

4.6 Elektrodové reakce

Elektrodové reakce probíhají na fázovém rozhraní elektrolyt-elektroda. Podstatou těchto reakcí je přenos elektronů z obvodu, respektive z elektronového vodiče do okolního elektrolytu, který se vyznačuje iontovou vodivostí. Vlivem přenosu náboje z částic v roztoku se mění jejich mocenství a případně vyvolávají následné chemické reakce. Proto se složení elektrolytu těsně u povrchu elektrody mění. V oblasti elektrodoových reakcí se uplatňují i následující pojmy [71].

4.6.1 Rovnováha a elektrodový potenciál

Pojem rovnováha je v chemické a elektrotechnické dynamice důležitým pojmem. Tímto pojmem je označován stav systému, který není vystaven vnějším a nežádoucím vlivům prostředí a složení celého systému se v daném čase nemění a neprobíhají v něm žádné nežádoucí reakce. S tímto je spojena podmínka, aby jakékoliv změny složení vlivem vnějších podmínek probíhaly snadno a rychle. V oblasti elektrochemie lze tento pojem přirovnat k akumulátoru, kdy si v bezproudém stavu udržuje konstantní napětí, které odpovídá stupni nabití, a tedy i poměru mezi množstvím látek ve stavu nabitým a vybitým. Napětí akumulátoru v bezproudém stavu je proto velmi blízké teoretické hodnotě rovnovážného napětí neboli elektrochemickému potenciálu systému. Tento potenciál se v případě reálného akumulátoru skládá ze dvou v sérii zařazených složek, patřících každé z obou elektrod. Rovnovážený potenciál je v úzkém vztahu s koncentrací elektroaktivních látek a s chemickou energií systému. Jeho velikost vyjadřuje Nernstova rovnice:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \times \ln \left(\frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}} \right) \quad (14)$$

kde c_{ox} a c_{red} je koncentrace látky ve vyšším a nižším mocenství, konstanty R , T a F mají obvyklý význam, n je počet elektronů předaných při jednom reakčním kroku a konstanta E_0 tzv. standardní potenciál je materiálová konstanta daného systému a je to potenciál při shodné koncentraci obou složek [71].

4.6.2 Oxidačně redukční reakce

Je-li uvažován jednoduchý systém, jehož složky jsou rozpustné v elektrolytu v obou stupních mocenství, tak se systém přivedením proudu jedné nebo druhé polaroty začne vychylovat z předchozí rovnováhy. Aby reakce probíhala jakoukoli nenulovou rychlostí, musíme vynaložit napětí, resp. potenciál E lišící se od rovnovážné hodnoty o veličinu, zvanou

přepětí $\eta = |E - E_0|$, které je v podobných jednoduchých systémech funkcí proudové hustoty i , též nazývanou Butlerova rovnice:

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[\frac{\alpha n F \eta}{RT} \right] - \exp \left[\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT} \right] \right\} \quad (15)$$

kde i_0 je výměnná proudová hustota a má význam rychlosti, s níž jsou částice systému ochotny přijímat či odevzdávat elektrony a měnit tím svoje mocenství. Platí, že výměnná proudová hustota je tím větší, čím je reakce rychlejší a čím probíhá snáze. Parametr α je koeficient přenosu náboje, který popisuje, jestli je reakce v jednom a druhém směru urychlována stejně rychle nebo zda je reakce nesymetrická. Konstanty R , T a F mají obvyklý význam, n je počet elektronů předaných při jednom reakčním kroku a η je přepětí [71].

Vlivem elektrodových reakcí se elektrolyt v těsné blízkosti elektrody ochuzuje o výchozí látku a obohacuje o reakční produkt. Další reakce probíhají za podmínky, že existuje přívod dalších částic výchozí látky a odvod reakčních zplodin. Obvykle jsou v tomto případě rozlišovány tři způsoby přenosu hmoty [71]:

- a) časově závislou difúzí, kterou můžeme popsat druhým Fickovým zákonem (za předpokladu, že je elektrolyt vůči elektrodě v klidu);
- b) za podmínek ustáleného proudění nebo časově stálého vzájemného pohybu elektrody a elektrolytu je přenos řízen hydrodynamickými poměry a nazývá se nucená konvektivní difúze;
- c) v důsledku změny koncentrace elektrolytu u elektrody se mění i jeho hustota. Pokud je málo viskózní, vyvolá po nějaké době gravitační pole samovolný pohyb a tím i míchání elektrolytu. Tento jev se nazývá přirozená konvekce a ve vodných roztocích k němu dochází za dobu 5-20 sekund.

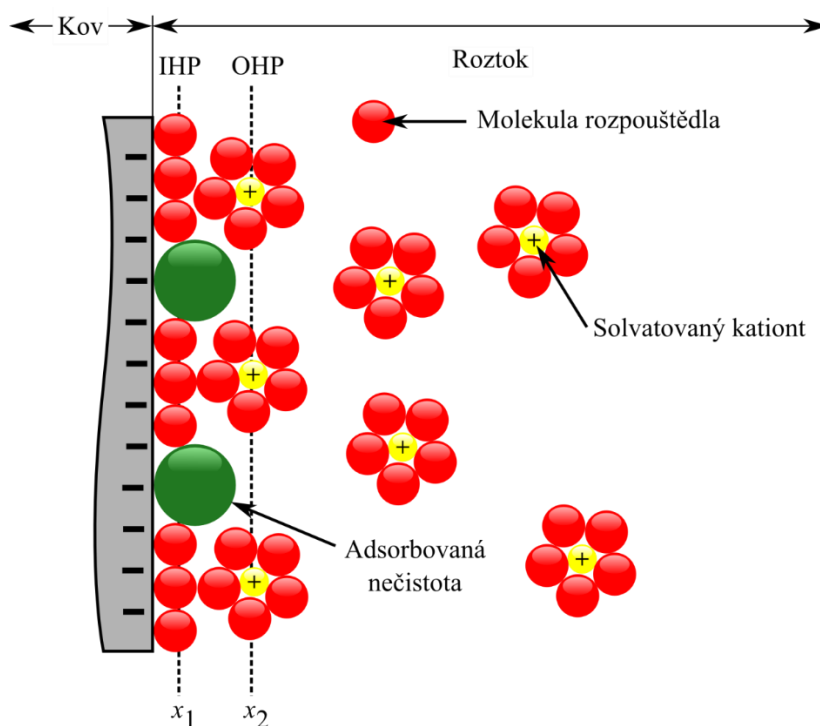
4.6.3 Elektrochemické vylučování kovů

Mezi další elektrodové reakce se řadí tvorba nerozpustných látek v elektrolytu, jedná se především o elektrolytickou nebo galvanickou tvorbu kovů. Tento jev vyžaduje, aby vznikající kov nebyl narušován chemickou korozí a aby podmínky pro tvorbu mikrokrystalické vrstvy byly příznivé. Může vznikat souvislá vrstva, která je silně ovlivněna adsorpcí organických látek na povrchu elektrody nebo vznikají volné, nesouvisle uspořádané jehličkovité či šupinkovité krystaly [71].

4.6.4 Elektrická dvojvrstva

Principem tohoto jevu je posun nábojů v elektrolytu vyvolaný změnou potenciálu elektrody v bezprostřední blízkosti jejího povrchu, tato oblast elektrolytu se nazývá elektrická dvojvrstva. Tento jev je kladně využíván např. v elektrochemických superkondenzátorech.

Na rozhraní elektroda-elektrolyt vznikají tři vrstvy. První vrstvou je Helmholtzova rovina (IHP), která je nejbližší elektrodě ve vzdálenosti x_1 a tvoří ji převážně adsorbované molekuly rozpouštědla a ionty. Druhou vrstvou je vnější Helmholtzova rovina (OHP), která je od elektrody ve vzdálenosti x_2 a je tvořena ze solvatovaných iontů. Solvatované ionty se mohou k rozhraní elektroda-elektrolyt dostat pouze do vzdálenosti x_2 kam jsou elektrostaticky přitahovány. Třetí a poslední vrstvou je difúzní vrstva, která slouží k transportu částic. Difúzní vrstva se rozprostírá ve směru od vnější Helmholtzovy roviny do elektrolytu. Tloušťka difúzní vrstvy závisí na celkové koncentraci iontů. [41], [53], [19], [46], [71]. Model dvojvrstvy je zobrazen na následujícím obrázku.



Obr. 6: Vzniklá situace na rozhraní elektroda-elektrolyt [53]

Kapacita dvojvrstvy je dána následujícím vztahem:

$$C_{dl} = \frac{\epsilon_0 \epsilon S}{l} \quad (16)$$

kde ϵ je permitivita elektrické dvojvrstvy, l je tloušťka dvojvrstvy, ϵ_0 je permitivita vakua a S je plocha elektrody [41], [53], [19], [46], [71].

4.7 Kompatibilita komponent

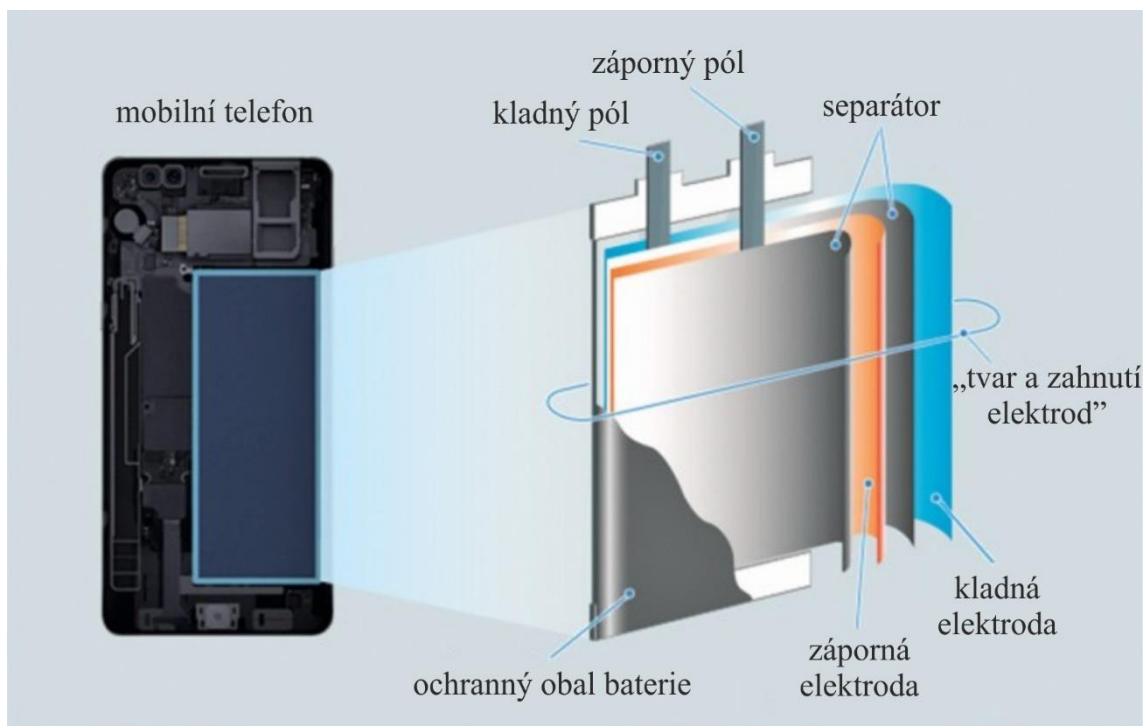
Základním požadavkem, který je kladen na gelové polymerní elektrolyty a jeho komponenty je vysoká teplotní stabilita a odolnost, ale také stabilita elektrochemická. Dalším

důležitým hlediskem je i vzájemná kompatibilita jednotlivých chemických látek, ze kterých se gelový polymerní elektrolyt skládá. Jakožto sůl musí být v použitém rozpouštědle dokonale rozpuštěna, jinými slovy sůl musí být v elektrolytu plně disociována bez vzniku dalších nežádoucích chemických reakcí. Pro správnou činnost a dlouhou životnost bateriového článku je také nezbytná kompatibilita mezi elektrolytem a použitými aktivními elektrodami (anodou a katodou), dále separátory, elektrodovými kolektory a také vnějším obalem [71].

4.8 Princip lithno-iontové baterie

V současné době jsou to jedny z nejrozšířenějších elektrochemických zdrojů proudu, tyto akumulátory jsou především vhodné a předurčeny pro přenosná zařízení (mobilní telefony, kapesní přehrávače, fotoaparáty atd.), nově jsou i velice perspektivní pro automobilový průmysl (elektroautomobily), především pro jejich vysokou hustotu energie vůči objemu. V kombinaci s vhodnou kladnou elektrodou tak lze získat baterie s největší fyzikálně možnou měrnou energií, až řádově teoreticky desítky kWh/kg. Jejich dalšími výhodami jsou váha, výkonnost a rozměry, bez nutnosti formátování a velký počet dobíjení. Mají malé samovybíjení a jednoduše se nabíjejí. Je však třeba s nimi zacházet šetrněji než s ostatními akumulátory [42], [47], [71].

V dřívější době se jako záporná elektroda používalo kovové lithium, protože je velmi reaktivní a žádný jiný prvek nedosahuje tak vysokého záporného napětí na Becketově stupnici, které má hodnotu -3,05 V. Hlavním problémem však bylo, že čisté lithium velmi silně reaguje se vzduchem, začíná hořet a hoření nepřestává ani při hašení vodou. Dnes se už pouze používá v primárních článcích. Pro výrobu se v současnosti využívají pouze ionty tohoto prvku (Li^+), které interkalují do aktivních materiálů. Interkalační sloučeniny jsou takové, které do své mřížky mohou přijmout cizí atom nebo molekulu. Tento princip byl vysvětlen v příslušné kapitole. Záporná elektroda Li-ion akumulátoru je vyrobena z uhlíku, katoda je tvořena směsí oxidů lithia s dalším kovem a elektrolytem je lithiová sůl. Výhodou tohoto chemického složení je, že výše zmíněná chemická reakce poskytuje jmenovité napětí 3,6 V, ale má relativně velký vnitřní odpor, a nemůže dodávat tak vysoké proudy jako třeba akumulátor NiCd. Jak bylo zmíněno hned na úvod, Li-ion akumulátory mají oproti klasickým akumulátorům mnohem lepší vlastnosti. Především jsou lehčí, nemají paměťový efekt a mají větší měrnou energii. Jejich životnost se pohybuje mezi 500-1500 nabíjecími cykly. Samovybíjení za den je zanedbatelně malé, po měsíci skladování jejich hodnota klesne o 5–8 % energie. Ovšem výrobní náklady jsou ve srovnání s mizejícími typy NiCd a NiMH o 30–50 % vyšší. Rozložení elektrod a struktura plochého Li-ion článku určeného pro mobilní telefony je zobrazena na následujícím obrázku [42], [47], [52], [71], [101].



Obr. 7: Struktura ploché lithno-iontové baterie pro mobilní telefony [53]

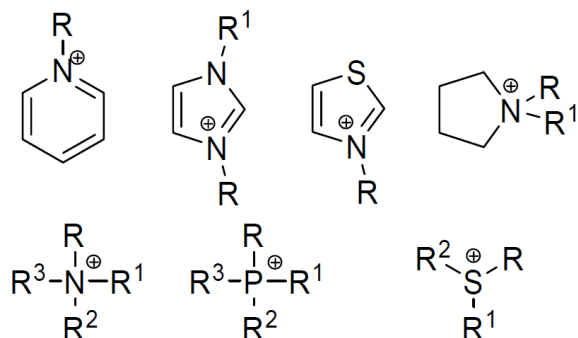
Na obrázku není znázorněna elektronická část akumulátoru, která je nutnou součástí zajišťující bezpečný provoz. Li-ion akumulátory jsou totiž velice citlivé na přebíjení a hluboké vybíjení, oba tyto stavy výrazně poškozují akumulátor a trvale snižují jeho kapacitu. Rovněž je nutno hlídat teplotu akumulátoru, maximální pracovní teploty se pohybují pouze okolo 30 °C až 60°C. Li-ion akumulátory mají totiž tendenci se při vyšší zátěži výrazně zahřívat a pokud by nebyly vybaveny dostatečnou elektronickou ochranou, mohlo by dojít i k explozi akumulátoru. [42], [52], [71].

5 Iontové kapaliny

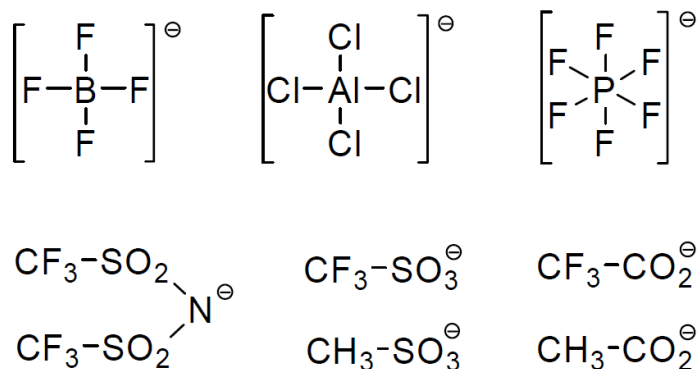
Některé iontové kapaliny se řadí mezi aprotické elektrolyty. Jsou to látky, které jsou složeny z organického kationtu a anorganického nebo organického aniontu. Bod tání iontových kapalin je nižší jak 100 °C, ale v dnešní době existují i takové, které jsou kapalné za pokojové teploty. Mezi hlavní přednosti iontových kapalin patří např.: nulová tenze par, vysoká teplotní stabilita, nízká toxicita, nehořlavost a jedinečné solvatační vlastnosti. Iontové kapaliny mohou sloužit jako vhodná náhrada těkavých organických rozpouštědel [18], [25], [27], [30], [62], [67], [100].

Sloučeniny, které mají iontový charakter a rovněž nízký bod tání jsou soli, ve kterých nedochází ke koordinaci mezi kationtem a aniontem. Tuto podmínku splňují sloučeniny s objemnými ionty (kationt a aniont) jejíž náboj je nelokalizován. Mezi zmíněné představitele kationtů patří sloučeniny, které obsahují kvartérní atom dusíku (pyridinové, imidazoliové,

thiazolové, amoniové a pyrrolidinové soli), fosforu (fosfoniové soli) a síry (sulfoniové) [18], [34]. Příklad kationtů, které vytvářejí iontové kapaliny je na obrázku 8a. Mezi anionty se řadí tetrachloroaluminát, tetrafluoroborát, hexafluorofosfát, ale i nitrát, trifluoracetát, tosylát a mnoho dalších. Příklad aniontů vytvářející iontové kapaliny je na obrázku 8b.



Obr. 8a: Příklad kationtů vytvářející iontové kapaliny



Obr. 8b: Příklad aniontů vytvářející iontové kapaliny

Atom nesoucí náboj musí být plně substituován, aby nedošlo k odstupu a rozkladu soli.

5.1 Vlastnosti a výhody iontových kapalin

Iontové kapaliny, jak již bylo uvedeno, mají řadu výhod, kterými vynikají. Hlavní vlastnosti a výhody iontových kapalin jsou uvedeny v následujících několika bodech [14], [25], [30], [44], [62], [67], [82], [93], [97], [98], [100]:

- vynikají nízkou tenzí par a jsou snadno uchovatelné;
- výskyt iontových kapalin je v širokém rozmezí teplot cca 300 °C (od -96 °C do 200 °C), v tomto teplotním rozsahu jsou nerozkladné;
- mají dobrou teplotní stabilitu, až nad 200 °C, chemické reakce vyžadují velmi vysoké teploty;
- můžou rozpustit velké množství různých organických, anorganických i organokovových sloučenin;

- využití najdou i jako médium k rozpouštění plynů jako např. H₂, CO, O₂, CO₂, atd.;
- rozpustnost iontových kapalin je závislá na povaze kationtu a opozičním aniontu;
- nereagují s kovovými komplexy, enzymy a různými organickými substráty;
- iontové kapaliny lze uchovávat bez rozkladu po mnoho let;
- vykazují vysoký potenciál pro enantioselektivní reakce, mají výrazný vliv na reaktivitu a selektivitu díky jejich polárním a nekoordináčním reakcím;
- vlastnosti iontových kapalin lze ovlivnit délkou alkylových řetězců a povahou doprovodného aniontu;
- jsou běžně dostupné a snadno připravitelné;
- běžně se používají jako rozpouštědla nebo katalyzátory chemických reakcí;
- mohou být použity jako Brønstedtovské, Lewisovské, Franklinovské a „superkyselé“ katalyzátory;
- jejich kyselost je vysoká, okolo $pK_a - 20$.

5.2 Příprava iontových kapalin

Iontové kapaliny, které jsou stálé za pokojové teploty, se připravují přímou kvarterizací vybraných aminů nebo fosfinů. Alifatický kvartérní amoniový kationt se připravuje z alkylamonium halogenidů, které jsou dobře dostupné nebo mohou být připraveny jednoduchou chemickou reakcí vhodných halogenalkanů a amitů. Jako anionty se používají např. ClO₄⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, atd. Jestliže je aniont použitý v iontové kapalině dobře odstupující skupinou při nukleofilních substitucích (triflát, tosylát, atd), vzniká iontová kapalina v jednom kroku. Např. monoalkylamonium nitrát se připravuje neutralizací vodného roztoku aminu kyselinou dusičnou [63], [44], [65], [100], [102].

5.3 Využití iontových kapalin

Iontové kapaliny mají řadu jedinečných vlastností a možnost syntézy téměř „na míru“, díky tomu mohou být uplatněny v řadě aplikací a oborech. Mohou být využity např. v syntetické chemii pro celou řadu chemických reakcí, taktéž mohou sloužit k dělení plynných a kapalných sloučenin, ale dají se využít i jako elektrolyty v bateriích, lubrikanty a pro nespočet dalších aplikací [20], [22], [30], [63], [64], [67], [73], [79], [88], [93], [95], [100], [102].

5.3.1 Iontové kapaliny jako katalyzátory

Iontové kapaliny urychlují chemické reakce a vykazují velmi vysokou konverzi, která dosahuje až 90 %. Mezi největší výhodou patří zpracování výsledného produktu, kde odpadají nežádoucí vedlejší produkty, a není nutné promývání vodou. Organické produkty nejsou

mísitelné s iontovými kapalinami, díky čemuž mohou být jednoduše rozpoznány a iontové kapaliny mohou být opět použity. Např. EMIM AlCl₄ vykazuje vysokou kyselost a díky této vlastnosti se častou používá v mnoha oligomerizačních reakcích, jako je třeba oligomerizace butenu, kde vznikají molekuly o vysoké hmotnosti a některé z těchto materiálů mohou být používány jako lubrikační oleje [20], [44], [64].

5.3.2 Iontové kapaliny jako rozpouštědla

Iontové kapaliny se většinou používají jako rozpouštědla pro organické syntézy, kde nejsou potřeba katalyzátory. Svůj význam mají také při použití v separačních procesech. Organická rozpouštědla našla největší uplatnění ve vícefázových extrakčních procesech, kde je největší problém s jejich recyklací a zátěží životního prostředí, vylučování tzv. VOCů do ovzduší. V současnosti jsou extrakční procesy za použití iontových kapalin velmi zkoumány a studovány [20], [22], [44], [64], [67], [74], [88], [95].

5.3.3 Iontové kapaliny pro využití mimo organickou syntézu

Použití iontových kapalin se rozšířilo do široké oblasti vědy a průmyslu. Iontové kapaliny si své uplatnění našly především v potravinářském průmyslu, např. při zpracování celulózy, v jaderném průmyslu, kde se iontové kapaliny aplikují jako extraktant nebo rozpouštědlo v extrakčních systémech. Dále mále mohou být použity jako alternativní elektrolytické médium pro vysokoteplotní pyrochemické procesy. Iontové kapaliny nachází uplatnění i ve farmaceutickém průmyslu a v mnoha dalších [20], [44].

5.3.4 Iontové kapaliny pro elektrolyty

Iontové kapaliny se řadí mezi vodiče druhé kategorie, a proto by mohly být plně využitelné jako elektrolyty pro akumulátory. Výzkum v tomto odvětví je zaměřen na klasické lithno-iontové systémy jako je LiCoO₂-uhlík, nebo LiMn₂O₄-uhlík, akumulátory s gelovým polymerním elektrolytem, ale je zaměřen i na nově vznikající koncepty mezi které patří lithno-sírové systémy, sodíkové akumulátory a lithium-vzduchové systémy.

Vzhledem ke všem uvedeným vlastnostem iontových kapalin jsou z hlediska vysoké teplotní stability, nízké tenzi par a nehořlavostí, vhodným kandidátem pro použití v lithno-iontových akumulátorech s vyšší požární bezpečností. Pro komerční využití v lithno-iontových akumulátorech mají ještě řadu nedostatků, jako je nízká cyklovatelnost proti uhlíkové elektrodě a nízké proudové zatížení. Možné řešení je přidání aprotického rozpouštědla, které ovšem zvyšuje tenzi par a snižuje nehořlavost, další možností je přidání aditiv do iontových kapalin jako jsou například vinylen, karbonát, hexamathyldisilazan atd.

Elektrochemické reakce v iontových kapalinách jsou mnohem složitější než v konvenčně používaných elektrolytech obsahující organická rozpouštědla a lithné soli. V iontových

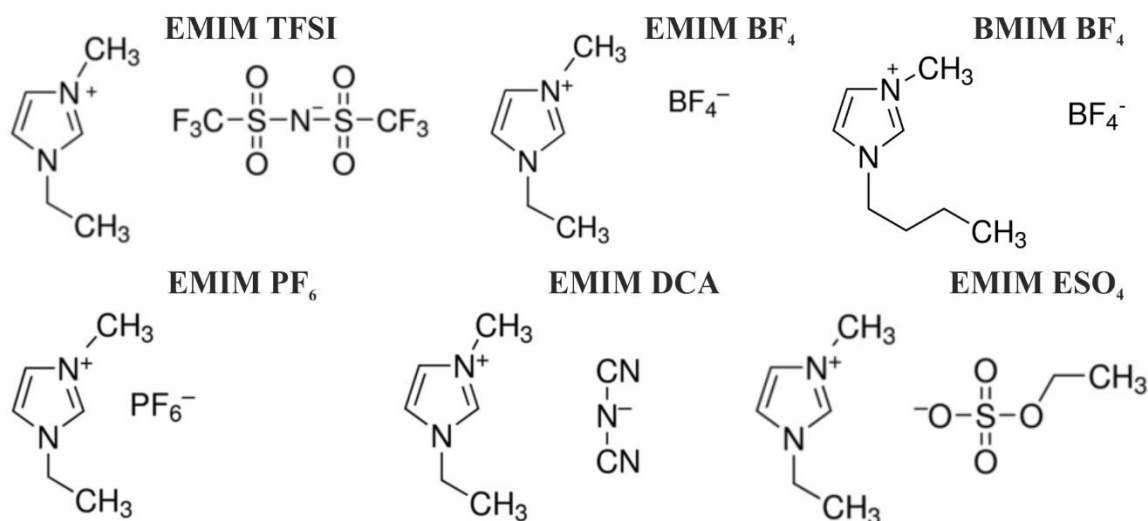
kapalinách se vyskytují tři i více složkové systémy, zatímco u organických rozpouštědel se vyskytují pouze dvojsložkové systémy [20], [22], [25], [27], [34], [44], [63], [64], [65], [67], [73], [79], [82], [88], [93], [95], [97], [98], [102].

5.3.5 Charakteristika vybraných iontových kapalin

Při výběru iontových kapalin pro výzkum této práce hrály největší roli parametry jako je měrná vodivost (v rozmezí od 1 do 30 mS/cm) a elektrochemické okno (od 3 do 6 V). Charakteristické vlastnosti vybraných iontových kapalin jsou uvedeny v tabulce 8 a molekulové struktury jsou uvedeny na obrázku 9 [25], [27], [30], [34], [62], [63], [67], [88], [97], [98].

Tabulka 8: Charakteristické vlastnosti vybraných iontových kapalin [25], [27], [30], [34], [97], [98]

Iontová kapalina	Označení	Hustota [g·cm ⁻³]	Teplota tání [°C]	Molární hmotnost [g/mol]	Měrná vodivost [mS/cm]	Elektrochem. okno [V]
1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid	EMIM TFSI	1,53	-3	391,31	6,63	5,8
1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborát	EMIM BF ₄	1,29	15	197,97	14,10	4,7
1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborát	BMIM BF ₄	1,21	-15	226,02	3,15	4,68
1-ethyl-3-methylimidazolium hexafluorofosfát	EMIM PF ₆	1,35	58-62	256,13	---	---
1-ethyl-3-methylimidazolium dicyanamid	EMIM DCA	1,11	-21	177,21	17,7	3,0
1-ethyl-3-methylimidazolium ethyl sulfát	EMIM ESO ₄	1,24	-30	236,29	5,56	4,0



Obr. 9: Struktury molekul vybraných iontových kapalin: EMIM TFSI, EMIM BF₄, BMIM BF₄, EMIM PF₆, EMIM DCA, EMIM ESO₄ [30]

6 Retardéry hoření

Retardéry hoření jsou obecně látky, které ovlivňují děje vznikající při hoření materiálů, a to je buď zpomalují anebo zastavují úplně. Retardéry hoření se skládají z organických i anorganických sloučenin a mohou být ve všech skupenstvích. Ovlivňují hoření ve všech fázích hoření, které se skládá z pěti základních kroků: ohřev, rozklad, vzplanutí, hoření a propagace ohně. Zmíněná retardace hoření může být dosažena přerušením procesu hoření v jakémkoli z těchto uvedených kroků.

V elektrotechnice jsou retardéry hoření využívány již řadu let, a to hlavně v materiálech pevného skupenství jako jsou například desky plošných spojů, epoxidové pryskyřice nebo materiály pro kryty elektrotechnických přístrojů, kde mají jediný úkol zamezit vzniku plamene a hoření. Retardéry hoření lze dále dělit na základě chemického složení, fáze hoření, ve které jsou aktivovány nebo podle způsobu kterým zasahují proti hoření [5], [23], [28], [29], [54], [87], [94], [99].

6.1 Rozdělení retardérů hoření

V praxi existují základní dva typy rozdělení retardérů hoření podle způsobu interakce retardéru a základního materiálu. Jsou to buď aditivní, nebo reaktivní retardéry [5], [28], [29].

6.1.1 Aditivní retardéry

Aditivní, resp. přídatné retardéry jsou přidávány většinou v konečné fázi výroby do základního materiálu ve formě aditiva, ale nejsou s ním spojeny na molekulární úrovni. Tento typ retardéru není závislý na základním materiálu a jeho účinek je zpravidla fyzikální povahy. K aktivaci u těchto retardérů dochází buď za zvýšené teploty anebo až v přítomnosti plamene. Hlavní výhoda oproti druhému typu (reaktivní retardéry) spočívá v tom, že nedochází k zásadnímu ovlivnění výsledných vlastností základního materiálu a jsou levnější. Mezi hlavní nevýhody patří nižší účinnost a riziko nehomogenního rozložení ve směsi základního materiálu, proto je třeba přidávat větší podíl retardéru.

6.1.2 Reaktivní retardéry

Reaktivní retardéry, na rozdíl od aditivních, jsou se základním materiálem spojeny na úrovni atomových vazeb, a proto je reaktivní retardér přidáván už ve výrobě základního, resp. požadovaného materiálu. Mezi hlavní výhody oproti aditivním retardérům je vyšší účinnost a stabilita. Naopak mezi nevýhody patří náročnější proces výroby základního materiálu a ovlivnění jeho fyzikálních vlastností, ale i vyšší cena těchto retardérů.

6.2 Základní mechanismy retardace hoření

Dle použitého typu retardéru jsou rozlišovány dva mechanismy retardace hoření. Na základě tohoto rozdělení každý retardér reaguje rozdílným způsobem a obecné rozdělení je na fyzikální mechanismy a chemické mechanismy [5], [87], [94], [99].

6.2.1 Fyzikální mechanismus retardace hoření

Hlavním představitelem v této skupině je ředění netečným plynem a hašení. Ředění netečným plynem probíhá vytvářením netečného plynu a vytlačování kyslíku z oblasti vzniku plamene. Hašení pracuje s látkou s vysokou tepelnou kapacitou, která pohlcuje tepelnou energii a ochlazuje základní materiál.

6.2.2 Chemický mechanismus retardace hoření

V tomto případě dochází k reakci v plynné fázi, kdy dochází k rozkladu retardéru hoření vlivem vysoké teploty nebo chemické reakce. Retardér se nejčastěji rozkládá např. na vodní páru, dusík, netečný plyn a tyto látky posléze substituují radikály jinými netečnými plyny.

6.3 Rozdělení retardérů hoření podle chemického složení

Další dělení retardérů hoření je podle prvku, na kterém je retardér postaven. Přibližně polovina všech používaných retardérů hoření jsou anorganické neboli minerální sloučeniny. Jedná se hlavně o hydroxidy kovů (hliník, hořčík), uhličitany a boritany a jsou to retardéry s fyzikálním mechanismem retardace, kde dochází k uvolňování netečných plynů (H_2O , SO_2 , HCl či CO_2).

Dnes už historicky používanou skupinu tvoří halogenidové retardéry hoření, které vynikají vysokou účinností a nízkou cenou, ale naopak jsou vysoce toxické a biologicky neodbouratelné. Jejich princip je založen na vytěsnění aktivních radikálů.

Retardéry na bázi boru či křemíku tvoří další skupinu, jedná se např. o borax, kyselinu boritou, silikony, SiO_2 , silany nebo silikáty. Princip těchto retardérů je založen na vytvoření tenké skelné vrstvy mezi základním materiálem a plamenem, a rovněž pomáhají ke snižování množství kouře.

Poslední skupinu tvoří retardéry hoření na bázi fosforu, které nahradily halogenidové retardéry. Jsou to anorganické fosfáty nebo organofosfátové sloučeniny. Vynikají vysokou účinností a nízkou cenou.

Velká většina retardérů hoření nemá dostačující vlastnosti, aby mohly být použity samostatně. Proto se používá kombinace několika retardérů, aby výsledná směs byla dostatečně účinná a vhodná pro danou aplikaci [5], [55], [58], [85], [87], [99].

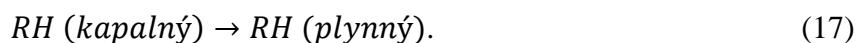
6.4 Retardéry hoření v elektrolytech

V lithno-iontových akumulátorech se obvykle používají jako aditivum retardéry hoření i ve světě. [3], [13], [29], [38], [45], [54], [87], [91]. Mimo samotných vlastností charakterizující vybraný retardér hoření jsou požadované i jiné vlastnosti, mezi které se řadí např:

- v procesu výroby a zpracování retardéru hoření by se neměly uvolňovat jedovaté nebo zdraví škodlivé zplodiny spalování a další odpadní látky;
- interakce retardéru s látkou by měla být minimální (nejlépe aby nedošlo ke změnám vlastností základního materiálu);
- aktivační teplota retardéru se musí blížit k rozkladné teplotě látky;
- nenáročný technologický proces a nízká cena.

Pro využití v kapalných elektrolytech se nejvíce osvědčily retardéry hoření na bázi fosforu, mezi které se řadí např. triethyl fosfát, trifenil fosfát. Největší předností je jejich elektrochemická stabilita na elektrodách lithno-iontového akumulátoru, díky níž se nesnižuje cyklovatelnost ani kapacita akumulátoru. Retardéry hoření se většinou přidávají v kapalném skupenství, v případě nižší viskozity retardéru se snižuje celková viskozita elektrolytu a tím napomáhá k vyšší hodnotě měrné vodivosti výsledného elektrolytu. V praxi se přidává množství aditivního retardéru v rozmezí 5 až 10 %, a to z důvodu kompatibility se zápornou uhlíkovou elektrodou, na které pomáhá k vytvoření tzv. SEI vrstvy. Pro dosažení zcela nehořlavého elektrolytu je třeba mnohem vyšší koncentrace retardéru hoření, až cca 50 %. Z tohoto důvodu je vždy nutno hledat rovnováhu mezi přínosem retardéru hoření a jeho negativními vlastnostmi, které ovlivňují elektrolyt přidaným množstvím retardéru [3], [13], [29], [38], [45], [85], [87], [90], [91], [94].

Základní princip retardérů hoření na bázi fosforu spočívá v nahrazení radikálů, které se uvolňují z tepelně namáhaného materiálu substitučními netečnými radikály. Následkem dojde k narušení řetězce probíhající při samotném hoření. S rostoucí teplotou při hoření se zvyšuje množství odpařeného elektrolytu a retardér současně s ním přechází do plynného skupenství, viz následující rovnice [53], [75]:



Vlivem narůstající teploty se retardér hoření v plynném skupenství rozloží a uvolní atomy fosforu, které následně vnikají do plamene, což je dáno následující rovnicí [75]:



Volné radikály fosforu nahradí radikály vodíku, které jsou hlavním činitelem při prvních reakcích při hoření, viz rovnice [75]:



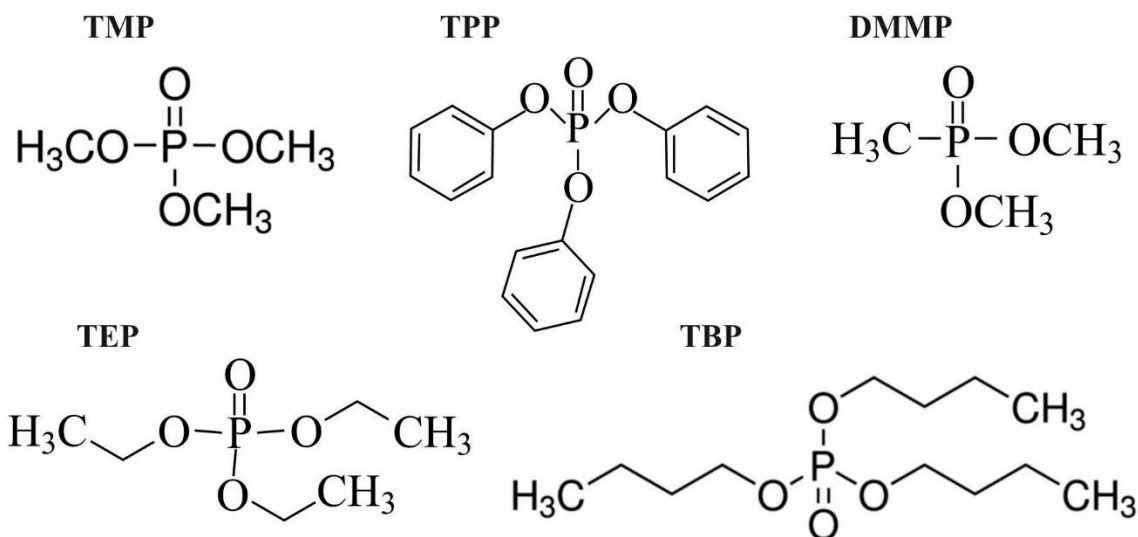
Vytěsněním radikálů vodíku jsou utlumeny následné reakce probíhající při hoření a šíření plamene [3], [13], [29], [38], [45], [54], [75], [87], [90], [91].

6.4.1 Charakteristika vybraných retardérů hoření

Pro použití v gelových polymerních elektrolytech byly vybrány retardéry hoření na bázi fosforu (organofosfátové sloučeniny) a byl jim věnován výzkum v rámci této dizertační práce. V tabulce 9 jsou uvedeny všechny zkoumané retardéry hoření včetně jejich charakterizujících vlastností. Chemická struktura těchto retardérů hoření je zobrazena na obrázku 10.

Tabulka 9: Charakteristické vlastnosti vybraných retardérů hoření [53], [75], [90], [91]

Retardér hoření	Označení	Chemický vzorec	Hustota [g·cm ⁻³]	Teplota varu [°C]	Teplota tání [°C]	Molární hmotnost [g/mol]
Triethyl fosfát	TEP	(C ₂ H ₅ O) ₃ PO	1,069	107	-56,5	182,15
Trimethyl fosfát	TMP	(CH ₃ O) ₃ PO	1,197	197	-46	140,07
Tributyl fosfát	TBP	(CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ O) ₃ PO	0,979	180	-79	266,31
Trifenil fosfát	TPP	(C ₆ H ₅ O) ₃ PO	1,184	220	48	326,28
Dimethyl methyl fosfát	DMMP	CH ₃ PO(OH) ₂	1,145	69	-50	124,08



Obr. 10: Struktury molekul vybraných retardérů hoření: TEP, TMP, TBP, TPP, DMMP

7 Nanočástice

Pojem nanočástice úzce souvisí s oborem nanotechnologie, tento obor je jeden z nejrychleji rozvíjejících vědeckých směrů tohoto tisíciletí. S tímto vědním oborem jsou spojeny objevy nepředvídatelných chemických a fyzikálních vlastností v řádech nanometrů, které otevírají mnoho možností k perspektivnímu využití těchto částic, nazývaných právě jako nanočástice [83].

7.1 Charakteristika nanočástic

Nanočástice představují shluky atomů či molekul a jsou charakterizovány velikostí od cca 1 nm do cca 100 nm alespoň v jednom ze tří rozměrů, a určitým prostorovým uspořádáním mohou vytvářet i tvary jako nanovlákna, nanotrubice, nanokompozity, keramické nebo jiné tenké filmy či vrstvy apod. Vzhledem ke specifickým vlastnostem je jejich využití prakticky ve všech odvětvích průmyslu, od vědy a výzkumu až po lékařství. Nanočástice na rozdíl od větších částic (mikročástic) vykazují odlišné magnetické, elektrické a optické vlastnosti, a řídí se zákony kvantové fyziky, které vedou naprosto k novým možnostem. Další zajímavá vlastnost nanočástic je obrovský nárůst poměru plochy povrchu k objemu částic nanomateriálu. Čím více se zmenšuje velikost nanočástic, tím rychleji narůstá poměr atomů nebo molekul na jednotku plochy. V důsledku tohoto poměru se nanočástice silně interagují s okolním prostředím. Atomy na povrchu nejsou silně vázány. Příkladem mohou být katalytické vlastnosti, protože katalytický systém v podobě nanočástic bude reaktivnější, než systém v podobě mikročástic a větších částic. Dalším specifickým parametrem je velikost distribuce částic v určité látce nebo médiu, čímž může být například voda, elektrolyt, ale i látky pevného skupenství. Nanočástice charakterizuje i elektrokinetický potenciál označovaný jako zeta potenciál, který se nachází na rovině skluzu mezi Sternovou a difúzní vrstvou. Je to celkový náboj, který nanočástice získá v daném prostředí. Pokud je hodnota zeta potenciálu velká, dochází k odpuzování nanočástic, v opačném případě, pokud je hodnota nízká, tak dochází ke vzniku nežádoucích aglomerátů nanočástic.

Hlavními požadavky, které jsou kladeny na nové typy a druhy nanočástic jsou nové vlastnosti, které budou mít široké uplatnění nebo zlepšení jejich dosavadních vlastností např. lepší mechanické, fyzikální a chemické vlastnosti, dlouhodobá stabilita bez jakékoliv agregace apod [76], [77], [83], [86], [92], [104].

7.2 Rozdělení nanočástic

Hlavní rozdělení nanočástic je podle materiálu, ze kterého jsou vyrobeny nebo chemického složení, ze kterého se skládají. V dnešní době existuje nespočet nanočástic různého chemického složení a tvaru. V následujících podkapitolách jsou stručně charakterizovány nejvíce používané nanočástice [83].

7.2.1 Fullereny

Do této kategorie se řadí především nanočástice tvořené uhlíkem a lze je považovat za další formu přírodního uhlíku. Jejich struktura má tvar uzavřené klece, resp. klastru, kde stěny jsou tvořené pětiúhelníky nebo šestiúhelníky složených z uhlíků v sudém počtu. Fullerenů existuje celá řada, podle počtů atomů uhlíků a mohou jich obsahovat více než 100. Nejefektivnější výroba je spalování organického materiálu, kde zároveň vznikají i polykondenzované aromatické sloučeniny. Z hlediska chemické reaktivity lze fullereny považovat za elektronově deficitní polyeny s delokalizovanými vazbami. Fullereny mají silné akceptorové vlastnosti a lze je snadno podrobit redukci a adičním reakcím. Vzniklé deriváty lze rozdělit podle vzniklé struktury do 4 kategorií (čisté mnohostěnné uhlíkové klastry, heterofullereny, exohedrální a endohedrální sloučeniny). Z obecného hlediska, lze deriváty fullerenů specifikovat jako nanočástice se zajímavými chemickými vlastnostmi, mezi které patří supravodivost, ferromagnetismus, elektroluminiscence, katalytické vlastnosti atd. Vzhledem k těmto faktům je uplatnění fullerenů v širokém spektru, jako např. v elektrotechnice (baterie, elektronická zařízení), v lékařství a v mnoha jiných odvětvích [83].

7.2.2 Uhlíkové nanotrubičky

Vedle fullerenů je to další alotropická modifikace uhlíku, která je též známá pod názvem trubkové fullereny. Jejich tvar odpovídá srolovaným listům grafenu ve tvaru válce. Rozlišovány jsou dva typy, a to jednovrstvé nanotrubičky a více vrstvé nanotrubičky, které obsahují více samostatných grafenových vrstev. Zajímavostí je kombinace struktury dutiny, malého průměru, nízké hustoty a velkého specifického povrchu, z čehož vyplývají jejich jedinečné vlastnosti a uplatnění pro řadu aplikací a oblastí (např. elektronika, optika, zdravotnictví atd.). Nanotrubičky jsou obecně tvrdší jak diamant a mají velkou pevnost v tahu. Z chemického hlediska se vyznačují chemickou inertností a nízkou rozpustností ve vodě nebo biologických tekutinách [83].

7.2.3 Magnetické nanočástice

Dalším typem nanočástic jsou magnetické nanočástice, které vzbuzují velkou pozornost pro své jedinečné vlastnosti a širokou oblast uplatnění. Ve většině případů je struktura ve formě kompozitu a magnetické nanočástice jsou začleněny do nemagnetické matrice. Hostiteli magnetických nanočástic mohou být pevné látky (např. polymery) i kapaliny, které jsou následně označovány jako magnetické kapaliny. Magnetické nanočástice vynikají unikátním magnetickým chováním, vyskytuje se u nich supermagnetismus, jednodoménoový režim, povrchová anizotropie, nízká Curierova teplota a vysoká magnetická vnímavost. Tyto vlastnosti jsou ovlivněny velikostí, tvarem, koncentrací, ale i pokrytím povrchu, maticí a jejím prostředím či tvorbou agregátů. Tyto nanočástice nachází široké uplatnění v lékařství, ale

i v řadě jiných oborů, jako je biotechnologie (biočipy), environmentální oblast, elektronika (ukládání dat), strojírenství, atd [83].

7.2.4 Kvantové tečky

Kvantové tečky jsou charakterizovány jako anorganické polovodičové nanokrystaly, mají téměř kulovitý tvar o průměru v rozmezí 1–10 nm a obsahují 200–10000 atomů. Vyskytují se samostatně nebo jsou uspořádány do klastrů. Kvantové tečky jsou složeny z anorganického jádra, které je většinou tvořeno polovodičem (např CdSe, CdS, atd.) a obalu, který obklopuje jádro (několik vrstev atomů ZnS). Fluorescenční vlastnosti kvantových teček zajišťuje jádro a obal slouží jako ochrana před chemickou a fotochemickou degradací a zvyšuje rozpustnost. Díky výjimečným optickým, elektrickým a chemickým vlastnostem jsou vhodné převážně pro použití biomedicínského a bioanalytického výzkumu, kde mohou být použity jako biosenzory nebo pro zobrazování buněk. Další uplatnění nachází v elektronice a optoelektronice jako stavební součást pro diody, fotovoltaická zařízení a lasery. Mezi typické optické vlastnosti kvantových teček se řadí široká absorpční spektra, úzká emisní spektra, velké Stokesovy posuny a vysoké kvantové výtěžky (jasnost). Vzhledem k uvedeným vlastnostem se ukázaly i jako vhodná alternativa fluorescenčních barviv a jsou použitelné pro celou oblast spektra od UV až po IR [83].

7.2.5 Nanočástice kovů a jejich oxidů

Nanočástice kovů a jejich oxidů se pro jejich velikost, fyzikální a chemické vlastnosti staly velice perspektivní. Velký zájem se ubírá k nanočásticím ušlechtilých kovů, jako je stříbro a zlato včetně jejich aglomerátů. Předností nanočástic stříbra je jejich biokompatibilita, kam se řadí antibakteriální účinky. Tyto nanočástice, na rozdíl od jiných (např. TiO₂, ZnO, CdSe, ZnS, atd.) nepotřebují přítomnost fotokatalyzátoru. Kovové nanočástice mohou tvořit obal i jiným nanočásticím za vzniku kompozitů, jako jsou například silikátové nanočástice [76], [77], [80], [83], [86], [104].

7.2.6 Dendrimery

Představiteli těchto nanočástic jsou rozvětvené makromolekulární nanomateriály, které mají trojrozměrnou předem specifikovanou strukturu a chemické složení. Jsou tvořeny jádrem, vnitřním prostorem, skládající se z mnoha větví (dendrony) a vnějších oblastí (povrch s funkčními skupinami). Unikátní vlastností těchto nanočástic je vysoká absorpční kapacita nanočástic kovů nebo jejich oxidů do své struktury za vzniku kovových dendrimerních nanokompozitů. Největší uplatnění nachází v medicíně i biomedicíně, životního prostředí, katalýze či jako molekulární senzory. Z pohledu toho, kde je kov umístěn, se nanokompozity rozdělují do dalších čtyř skupin [83].

7.3 Nanočástice v elektrolytech

Pro zvýšení vodivosti polymeru je snaha o snížení krystalinity polymeru, amorfni části polymeru jsou totiž více průchodné pro ionty. Krystalinita se dá snížit vytvořením kopolymeru, samotným přidáváním kapalného elektrolytu, ale i právě přidáním nanočástic (např. Al_2O_3 , CuO , TiO_2 , BaTiO_3 , SiO_2). Nanočástice mají velký aktivní povrch a díky své orientaci a polarizace jsou schopny ovlivňovat průchod elektrického náboje [77], [86], [92], [104].

7.3.1 Charakteristika vybraných nanočástic

V současnosti je sledován trend nových typů nanočásticových gelových elektrolytů pro lithno-iontové baterie, které mají mít vysokou mechanickou pevnost, tepelnou a elektrochemickou stabilitu a samozřejmě vysokou vodivost. Pro tento výzkum bylo vybráno několik typů nanočástic a jejich základní charakteristika je uvedena v tabulce 10. Na obrázku 11 je zobrazena chemická struktura téměř všech vybraných nanočástic [76], [77], [80], [86], [92], [104].

Tabulka 10: Charakteristické vlastnosti vybraných nanočástic [76], [77], [80], [86], [92], [104]

Nanočástice	Chemický vzorec	Hustota [g·cm ⁻³]	Molární hmotnost [g/mol]	Velikost [nm]
Oxid hlinitý	Al_2O_3	3,95	101,96	< 50
Oxid wolframový	WO_3	7,16	231,84	< 100
Oxid zirkoničitý	ZrO_2	5,68	123,22	< 100
Oxid lanthanitý	La_2O_3	6,51	325,81	< 100
Titanát sodný	NaTiO_3	---	118,86	---
Oxid titaničitý	TiO_2	4,23	79,87	< 25
Oxid křemičitý	SiO_2	2,2 – 2,4	60,08	5 – 20
Oxid nikelnatý	NiO_2	6,67	74,69	< 50



Obr. 11: Struktury molekul vybraných nanočástic: Al_2O_3 , WO_3 , La_2O_3 , NiO_2 , ZrO_2 , SiO_2 , TiO_2

8 Cíle dizertační práce

Cílem dizertační práce bylo studium vlastností materiálů pro přípravu gelových polymerních elektrolytů pro použití v komerčně používaných Li-ion akumulátorech. Jedná se o akrylátové systémy, které byly polymerovány UV světlem, popřípadě teplem. Klíčovými sledovanými parametry byly především měrná elektrická vodivost a potenciálové okno. Příprava těchto gelových elektrolytů byla zaměřena především na zvýšení iontové vodivosti, rozšíření dostupného potenciálového okna, zlepšení dlouhodobé chemické i elektrochemické stability polymeru a na požární bezpečnost.

8.1 Hlavní cíle dizertační práce v bodech:

- Výběr vhodných základních látek, resp. chemikálií pro použití v gelových polymerních elektrolytech, vzájemný poměr vodivostní složky a monomeru, rovněž poměr iniciátoru polymerace a síťovacího činidla k monomeru, tak aby bylo dosaženo gelového elektrolytu s vhodnými mechanickými, elektrickými a elektrochemickými vlastnostmi, kde se především jedná o:
 - výběr vhodného rozpouštědla nebo kombinace několika rozdílných rozpouštědel;
 - výběr vhodných solí a jejich molarita v rozpouštědle;
 - výběr vhodného monomeru na bázi akrylátů;
 - výběr vhodného síťovacího činidla;
 - výběr vhodného iniciátoru polymerace.
- Příprava gelových polymerních elektrolytů s dobrou teplotní stabilitou a zvýšenou požární bezpečností při zachování parametrů nutných pro správnou funkci elektrolytu v bateriovém článku. Především se bude jednat o kombinace s retardéry hoření.
- Studium a testování dalších chemických látek k modifikaci všech zmíněných elektrických, elektrochemických a mechanických vlastností, ale také i teplotní stability, kde se bude jednat převážně o iontové kapaliny a nanočástice.
- Sledování vlivu magnetického a elektrického pole na průběh polymerace teplem a vliv těchto polí na obsah nanočástic i kopolymerů v gelových elektrolytech při polymeraci.
- Připravit článek s konvenčně používanými elektrodami a vybraným gelovým elektrolytem.

9 Experimentální část

V této oblasti byly zkoumány gelové polymerní elektrolyty především na bázi methyl methakrylátu, dále byly provedeny první experimenty s dalšími polymery, např. ethyl methakrylátem, butyl methakrylátem, lauryl methakrylátem, 2-ethoxyethyl methakrylátem atd. Hlavním cílem bylo zkoumat vliv modifikační příměsi i jednotlivých komponentů polymerní a vodivostní složky gelového elektrolytu. Jako modifikační složky byly použity různé iontové kapaliny, retardéry hoření a nanočástice oxidů.

Experimenty byly provedeny převážně v laboratořích Ústavu elektrotechnologie FEKT VUT v Brně. Technologický postup přípravy gelových polymerních elektrolytů byl volen vzhledem k celkové technické vybavenosti a možnostem laboratoří na základě výsledků úspěšně obhájených bakalářských, diplomových a doktorských prací, či výzkumných projektů a odborných publikací, např.: [7], [9], [11], [19], [39], [39], [40], [41], [42], [43], [52], [59], [60], [66], [71], [105].

Tento výzkum byl především stavěn na nejnovějších publikacích publikovaných na Web of Science. Výzkum byl rovněž podporován několika granty. V rámci interního grantu č. FCH/FEKT-J-16-3390 "Gelové polymerní elektrolyty pro Li-ion akumulátory" pro rok 2016 byla navázána spolupráce s Chemickou fakultou VUT, kde byly prováděny některé potřebné měření a analýzy vytvořených vzorků, popřípadě i konzultace v oblasti chemie polymerů. Dále byl výzkum podporován interním grantem č. FEKT-S-14-2293 "Materiály a technologie pro elektrotechniku II", dále navazujícím grantem č. FEKT-S-17-4595 "Materiály a technologie pro elektrotechniku III" a Centrem výzkumu a využití obnovitelných zdrojů energie (CVVOZE) za finanční podpory MŠMT v rámci programu NPU I projekt č. LO1210 a projektu AKTION mezi naším ústavem a Ústavem TU Wien v letech 2018 a 2019.

9.1 Použité chemické látky

V následujících tabulkách jsou uvedeny všechny použité chemické látky, které byly použity pro přípravu gelových polymerních elektrolytů včetně jejich modifikací.

9.1.1 Soli

Jako první jsou uvedeny použité soli, jakožto hlavní složka vodivostní složky gelového polymerního elektrolytu. Bylo vybráno 7 typů solí, které jsou uvedeny v tabulce 11. Použité soli lze rozdělit do tří skupin: lithné soli, sodné soli a jedna amonná sůl. Soli, u kterých došlo k otevření balení, před vložením do rukavicového boxu v atmosférických podmínkách, bylo nutné při zvýšené teplotě 24 hodin sušit ve sterilizátoru.

Tabulka 11: Použité soli

Sůl	Dodavatel	Katalogové číslo	Upřesňující parametry
Chloristan lithný	Sigma-Aldrich	431567-X	čistota 99,99%
Lithium tetrafluoroborát	Sigma-Aldrich	244767-X	čistota 98 %
Lithium hexafluorofosfát	Sigma-Aldrich	201146-X	čistota 98 %
Lithium hexafluorofosfát	Sigma-Aldrich	450227-X	čistota >99,99 %, určeno pro baterie
Chloristan sodný	Sigma-Aldrich	410241-X	čistota >98 %
Sodium tetrafluoroborát	Sigma-Aldrich	202215-X	čistota >97 %, určeno pro syntézu
Sodium hexafluorofosfát	Sigma-Aldrich	208051-X	čistota 98 %
Tetraethylammonium tetrafluoroborát	Sigma-Aldrich	242144-X	čistota 99 %

9.1.2 Rozpouštědla

Rozpouštědlo v kombinaci se solí tvoří vodivostní část gelového polymerního elektrolytu a udává polymerovanému gelu velikost měrné vodivosti. Následující tabulka 12 uvádí všechna použitá rozpouštědla. Zvolená rozpouštědla byla aprotická (bezvodná) a vzhledem k vysoké schopnosti vázat vodu při atmosférických podmínkách z okolního prostředí, bylo nutné u lahví, které byly otevřeny na vzduchu mimo rukavicový box, provést destilaci rozpouštědla. Destilace byla prováděna na Chemické fakultě VUT.

Tabulka 12: Použitá rozpouštědla

Rozpouštědlo	Dodavatel	Katalogové číslo	Upřesňující parametry
Propylen karbonát	Sigma-Aldrich	310328-X	bezvodné, čistota 99,7 %
Ethylen karbonát	Sigma-Aldrich	676802-X	bezvodné, čistota 99 %
Diethyl karbonát	Sigma-Aldrich	D91551-X	čistota 99 %
Dimethyl karbonát	Sigma-Aldrich	517127-X	bezvodné, čistota >99 %
γ -butyrolakton	Sigma-Aldrich	B103608-X	čistota >99 %, použití pro elektrolyty
N,N dimethylformamid	Sigma-Aldrich	227056-X	bezvodné, čistota 99,8 %
Dimethoxyethan	Sigma-Aldrich	E27408-X	čistota >99 %, bez inhibitorů,

9.1.3 Monomery

Tabulka 13 uvádí všechny použité monomery jakožto základ polymerní složky gelového elektrolytu. Všechny vybrané monomery byly na bázi methakrylátu. Vzhledem k tomu, že všechny zvolené monomery obsahovaly inhibitor i další nežádoucí látky, bylo je nutné predestilovat, aby výsledný monomer pro použití v gelových elektrolytech měl co největší možnou čistotu. Destilace byla opět prováděna na Chemické fakultě VUT.

Tabulka 13: Použité monomery

Monomer	Dodavatel	Katalogové číslo	Upřesňující parametry
Methyl methakrylát	Sigma-Aldrich	M55909-X	obsah inhibitoru MEHQ <30 ppm, čistota 99 %
Ethyl methakrylát	Sigma-Aldrich	234893-X	obsah inhibitoru monomethyl ether hydrochinon 15-20 ppm, čistota 99 %
Lauryl methakrylát	Sigma-Aldrich	291811-X	obsah inhibitoru MEHQ 500 ppm, čistota 96 %
Butyl methakrylát	Sigma-Aldrich	235865-X	obsah inhibitoru monomethyl ether hydrochinon 10 ppm, čistota 99 %
Isobutyl methakrylát	Sigma-Aldrich	169919-X	čistota 97 %
Stearyl methakrylát	Sigma-Aldrich	411442-X	směs stearyl a cetyl methakrylátu, obsahuje inhibitor MEHQ
2-Ethoxyetyl methakrylát	Sigma-Aldrich	280666-X	obsah inhibitoru monomethyl ether hydrochinon 100 ppm, čistota 99 %
3-(trimethoxysilyl)propyl methakrylát	Sigma-Aldrich	440159-X	čistota 98 %

9.1.4 Síťovací činidla

Další nezbytnou součástí polymerní složky gelového elektrolytu je síťovací činidlo. Všechny použité typy síťovacích činidel jsou uvedeny v tabulce 14. Síťovací činidla byla přidávána ve vhodném poměru vůči monomeru.

Tabulka 14: Použitá síťovací činidla

Síťovací činidlo	Dodavatel	Katalogové číslo	Upřesňující parametry
Ethylen glykol dimethakrylát	Sigma-Aldrich	335681-X	obsah inhibitoru monomethyl ether hydrochinon 90-110 ppm, čistota 98 %
Diethylen glykol dimethakrylát	Sigma-Aldrich	409006-X	čistota 95 %
Triethylen glykol dimethakrylát	Sigma-Aldrich	261548-X	obsah inhibitoru MEHQ 80-120 ppm, čistota 95 %
Tetraethylen glykol dimethakrylát	Sigma-Aldrich	86680-X	technická jakost, čistota >90 %
1,4-butandiol dimethakrylát	Sigma-Aldrich	234958-X	obsah inhibitoru MEHQ 200-300 ppm, čistota 95 %

9.1.5 Iniciátory polymerace

Podle typu použitého iniciátoru polymerace byly používány dva typy polymerace gelových elektrolytů, a to tepelná nebo prostřednictvím UV záření. V tabulce 15 jsou uvedeny oba typy iniciátorů. Benzoin ethyl ether pro polymeraci UV zářením a azobisisobutyronitril pro tepelnou polymeraci. Iniciátor polymerace byl přidáván ve vhodně zvoleném poměru vůči monomeru. Před použitím a vložením do rukavicového boxu byly oba iniciátory sušeny 24 hodin ve sterilizátoru.

Tabulka 15: Použité iniciátory polymerace

Iniciátor polymerace	Dodavatel	Katalogové číslo	Upřesňující parametry
Benzoin ethyl ether	Sigma - Aldrich	172006-X	čistota 97 %
Azobisisobutyronitril	Sigma - Aldrich	11630-X	čistý, čistota >98 %

9.1.6 Iontové kapaliny

Pro modifikaci gelových polymerních elektrolytů byly dále použity iontové kapaliny. Všechny zkoumané typy iontových kapalin jsou uvedeny v následující tabulce 16. Iontové

kapaliny byly přidávány jako součást vodivostní složky ve zvoleném poměru vůči směsi rozpouštědlo a sůl, anebo jako kompletní náhrada za rozpouštědlo.

Tabulka 16: Použité iontové kapaliny

Iontová kapalina	Dodavatel	Katalogové číslo	Upřesňující parametry
1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid	Sigma-Aldrich	711691-X	čistota >98 %
1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborát	Sigma-Aldrich	711721-X	čistota >98 %
1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborát	Sigma-Aldrich	711748-X	čistota >98 %
1-ethyl-3-methylimidazolium hexafluorofosfát	Sigma-Aldrich	46093-X	čistota >97 %
1-ethyl-3-methylimidazolium dicyanamid	Sigma-Aldrich	713384-X	čistota >98 %, na bázi kovů
1-ethyl-3-methylimidazolium ethyl sulfát	Sigma-Aldrich	51682-X	čistota >95 %

9.1.7 Retardéry hoření

Retardéry hoření byly do gelů přidávány především pro zlepšení teplotní stability a elektrochemických vlastností. V tabulce 17 jsou uvedeny všechny zkoumané retardéry hoření. Retardéry hoření byly přidávány do gelů jako součást vodivostní složky ve zvoleném poměru vůči směsi rozpouštědlo a sůl, anebo jako kompletní náhrada za rozpouštědlo.

Tabulka 17: Použité retardéry hoření

Retardér hoření	Dodavatel	Katalogové číslo	Upřesňující parametry
triethyl fosfát	Sigma-Aldrich	538728-X	čistota >99,8 %, pro obecné laboratorní použití
trimethyl fosfát	Sigma-Aldrich	132195-X	čistota >97 %
tributyl fosfát	Sigma-Aldrich	240494-X	čistota >99 %
trifenil fosfát	Sigma-Aldrich	241288-X	čistota >99 %
dimethyl methyl fosfát	Sigma-Aldrich	D169102-X	čistota >97 %

9.1.8 Nanočástice

V další části byl výzkum zaměřen na modifikaci gelových elektrolytů vybranými nanočásticemi. V tabulce 18 jsou uvedeny všechny zkoumané nanočástice. Zkoumané

nanočástice byly přidávány jako součást vodivostní složky gelů ve zvoleném poměru vůči soli a rozpouštědlu. Některé nanočástice byly použity pouze u tepelné polymerace vně elektrického nebo magnetického pole. Před použitím a vložením do rukavicového boxu byly všechny nanočástice 24 hodin při zvýšené teplotě sušeny ve sterilizátoru.

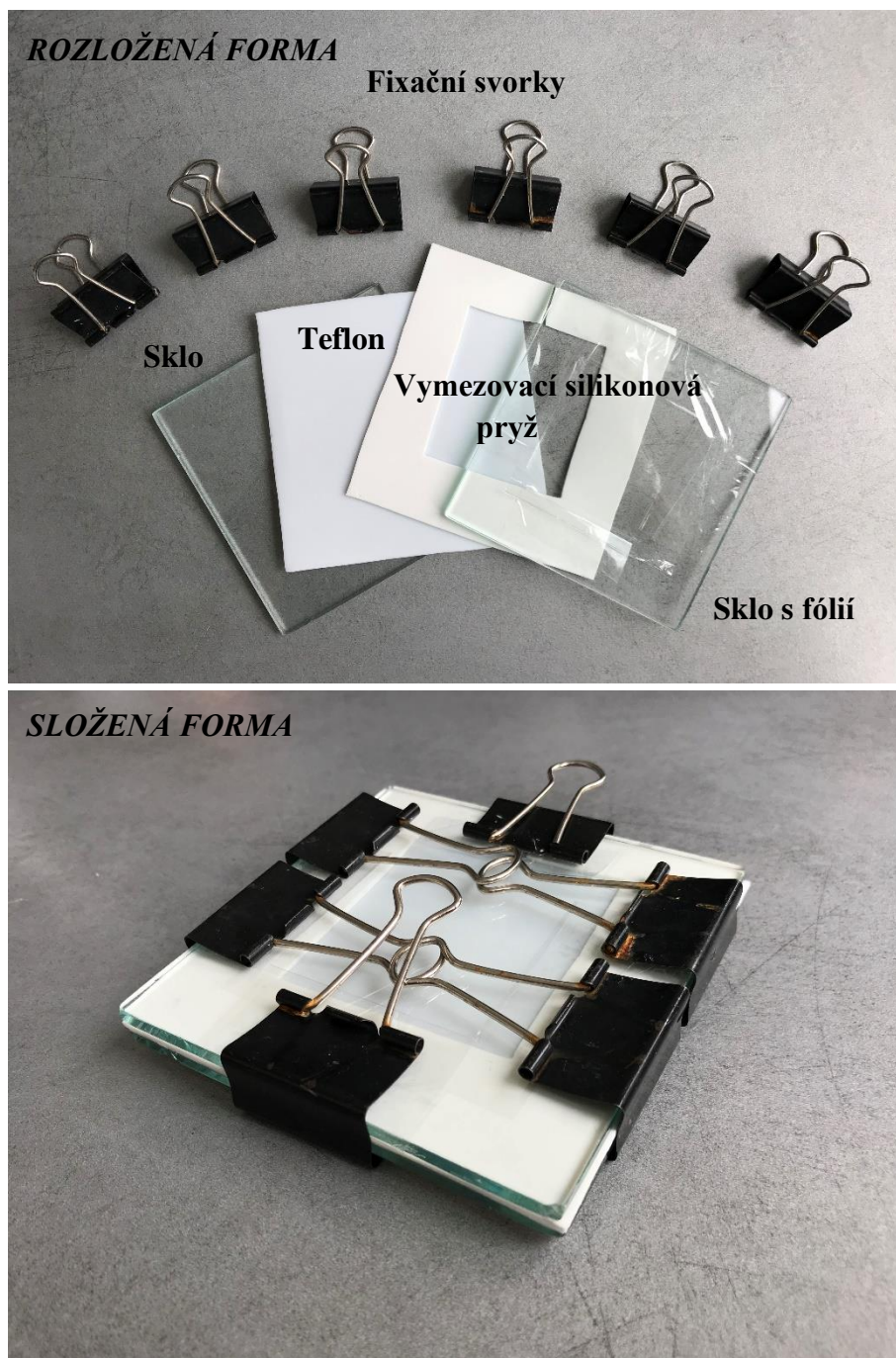
Tabulka 18: Použité nanočástice

Nanočástice	Dodavatel	Katalogové číslo	Upřesňující parametry
Oxid hlinitý – jehličky	Sigma-Aldrich	551643-X	nanoprášek
Oxid hlinitý	Sigma-Aldrich	544833-X	nanoprášek, velikost <50 nm
Oxid wolframový	Sigma-Aldrich	550086-X	nanoprášek, velikost <100 nm
Oxid zirkoničitý	Sigma-Aldrich	544760-X	nanoprášek, velikost <100 nm
Oxid lanthanitý	Sigma-Aldrich	199923-X	nanoprášek, velikost <100 nm, čistota 99 %
Titanát sodný	----	----	povrchově plazmováno
Oxid titaničitý	Sigma-Aldrich	637254-X	nanoprášek, velikost <25 nm, čistota 99,7 %
Oxid křemičitý	Sigma-Aldrich	637246-X	nanoprášek, velikost 5-20 nm, čistota 99,5 %
Oxid nikelnatý	Sigma-Aldrich	637130-X	nanoprášek, velikost <50 nm, čistota 99,8 %

9.2 Příprava vzorků

Vzorky gelových elektrolytů připravených pro měření měly kruhový tvar o průměru 16 mm a tloušťku od 0,3 mm do 0,8 mm. V následujících několika bodech je popsána detailní příprava vzorků:

1. Navážení všech chemických látek pevného skupenství na analytické váze v rukavicovém boxu (sůl, iniciátor polymerace a popř. aditiva – nanočástice). Všechny tyto látky jsou váženy s přesností na 4 desetinná místa.
2. Následovalo přidání všech chemických látek kapalného skupenství (rozpouštědla, monomery, síťovací činidla a popř. aditiva – iontové kapaliny, retardéry hoření apod.) Látky byly odměřeny pomocí přesné laboratorní pipety s přesností desetiný mikro litru.
3. Všechny navážené a odměřené chemické látky byly rozmíchány na magnetické míchačce. Pevné látky musí být dokonale rozpuštěné, což bylo nutné vizuálně kontrolovat. Doba míchání se pohybovala od 20 minut až do 24 hodin (záleží na konkrétním chemickém složení).
4. Po dokonalém rozmíchání byl roztok pomocí injekční stříkačky vstříknut do připravené polymerační formy.
 - Forma pro polymeraci prostřednictvím UV světla – forma je čtvercového tvaru o rozměrech plochy 10 x 10 cm a skládá se z několika vrstev, které jsou skládány na sebe v následujícím pořadí: sklo (10 x 10 x 0,5 cm), teflonová podložka, vymežovací silikonová pryž, která určuje rozměr a tloušťku celkové plochy gelu, průhledná fólie a opět sklo (10 x 10 x 0,5 cm). Sklo musí být schopno propustit UV záření, k tomu dostačovalo a bylo použito konvenční sklo určené pro okenní tabule. Tvar a uspořádání formy je znázorněn na obrázku 12. Takto složená forma, resp. jednotlivé vrstvy musí být k sobě dobře fixovány několika fixními svorkami nebo kleštěmi, aby roztok samovolně nevytékal během samotné polymerace.



Obr. 12: Forma pro polymeraci UV světlem – rozložená forma (nahore) a složená forma (dole)

- Forma pro tepelnou polymeraci – forma byla obdobného čtvercového tvaru o rozměrech plochy 7,5 x 7,5 cm a skládá se rovněž z několika vrstev, které jsou skládány na sebe v následujícím pořadí: sklo (7,5 x 7,5 x 0,3 cm), teflonová podložka, vymezovací silikonová pryž, která určuje rozměr a tloušťku vzorku, teflonová podložka a opět sklo (7,5 x 7,5 x 0,3 cm). Vzhledem tomu, že se jednalo o tepelnou polymeraci, nebyl kladen důraz na propustnost světelného spektra skrze sklo, tak opět byly použity konvenční skla určené pro okenní tabule. Hlavním rozdílem od předešlé polymerační

formy (pro UV) je použití teflonové podložky namísto průhledné fólie. Složená forma musí být také dobře fixována.

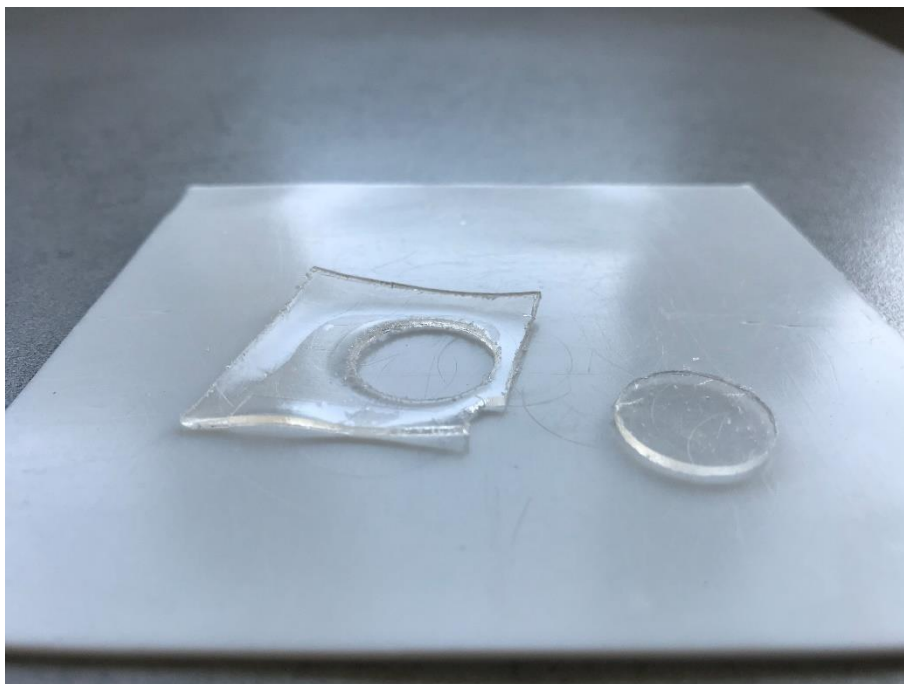
5. Forma s nepolymerovaným roztokem byla umístěna do UV komory nebo sterilizátoru s regulací teploty, kde probíhala samotná polymerace. Čas potřebný pro polymerování gelu prostřednictvím UV světla je závislý na konkrétním chemickém složení, minimální doba polymerace byla 1 hodina a maximální doba polymerace 2 hodiny. Použitá UV komora byla vyrobena na Ústavu elektrotechnologie FEKT VUT a jako zdroj UV záření byla použita dvou paticová metalhalogenidová výbojka s UV-A a UV-C zářením pro opalovací zařízení (solária) typ CLEO HPA 400/30SD od výrobce Phillips. Parametry výbojky: příkon 400 W, napětí 230 V, proud 3,4 A, vlnová délka 325-500 nm a výstup UVA 94 W. Změřená intenzita záření UV výbojky byla $1250 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ a intenzita záření na gel přes skleněnou formu se separační fólií je cca $920 \mu\text{W}/\text{cm}^2$. Měření intenzity bylo provedeno radiometrem Spectroline DSE-100X od firmy Spectronics. UV komora s použitou výbojkou je zobrazena na obrázku 13 vlevo. U tepelné polymerace je čas závislý na konkrétním chemickém složení. V tomto případě byla minimální doba polymerace stanovena na 2 hodiny při teplotě 70 až 80 °C. Tepelná polymerace probíhala ve sterilizátoru pod komerčním názvem Stericell od výrobce BMT (Brněnská Medicínská Technika a.s.) a je zobrazen na obrázku 13 vpravo.



Obr. 13: UV komora s výbojkou CLEO HPA 400/300SD (vlevo) a sterilizátor Stericell (vpravo)

6. V dalším kroku byl gelový elektrolyt vyjmut z formy a byl vyseknut kruhový vzorek pro další elektrochemická měření. Pro potřebné výpočty je třeba znát tloušťku gelu.

Tloušťka byla změřena až po vyjmutí vzorku z měřící cely. Na následujícím obrázku je zobrazen gel vyjmutý z formy i vyseknutý vzorek.



Obr. 14: Celková plocha gelového polymerního elektrolytu a vyseknutý vzorek pro účely měření.

7. Výsledný vzorek byl vložen do kovové cely (zobrazena na obrázku 15) a poté připojen k potenciostatu. Následovalo měření elektrických a elektrochemických vlastností gelu. Konkrétní analýzy, podmínky měření a způsoby vyhodnocení výsledků jsou uvedeny v následujících kapitolách. U vybraných vzorků byla provedena termická analýza.



Obr. 15: Složená cela se vzorkem

Tato technologie přípravy vzorků byla a je v současné době dostatečně efektivní pro výrobu gelových polymerních elektrolytů vzhledem k vybavení a schopnostem laboratoří Ústavu elektrotechnologie. Případné změny nebo určité modifikace přípravy vzorků jsou detailně uvedeny a popsány u konkrétních experimentů. Veškeré vzorky elektrolytů byly připraveny z chemikálií od firmy Sigma-Aldrich a skladovány dle doporučení výrobce. Některé chemikálie jako především monomery byly po otevření predestilovány a uskladněny v ledničce vně rukavicového boxu s argonovou atmosférou.

9.3 Měřicí pracoviště

Základem měřicího pracoviště v laboratořích Ústavu elektrotechnologie jsou potenciostaty od firmy Bio-Logic Science Instruments® typy VSP® a VMP®. Pro testování gelových polymerních elektrolytů byly použity komerční cely od firmy EL-CELL, typ ECC-STD.

Vzhledem tomu, že ve všech experimentech se pracovalo s aprotickým elektrolytem, byla veškerá manipulace s gelem, celý technologický proces výroby i kompletace měřících cel prováděna v rukavicovém boxu s argonovou atmosférou.



Obr. 16: Rukavicový box Jacomex

9.4 Měřicí metody a způsoby vyhodnocení dat

Pro zhodnocení a porovnání vzorků z hlediska elektrochemických a chemických vlastností byly zvoleny analýzy, a to impedanční spektroskopie (PEIS) a lineární voltametrie (LSV). Na základě těchto analýz byly vybrány vzorky, které byly dále testovány pomocí termické analýzy. Vzorky s nejlepšími elektrochemickými vlastnostmi byly připraveny ve formě tenkovrstvé fólie. V kombinaci s komerční kladnou a zápornou elektrodou byl měřen tento systém pomocí cyklické voltametrie (CV) a galvanostatického cyklování (GCPL).

9.4.1 Elektrochemická impedanční spektroskopie – PEIS

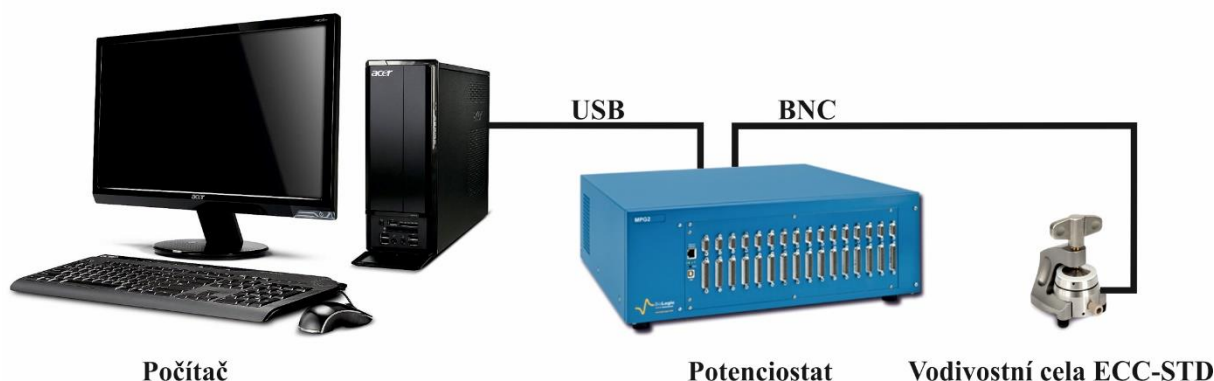
Impedanční spektroskopie je testovací metoda, která využívá frekvenční závislost impedančních charakteristik k analýze zkoumaného materiálu. Tato metoda je založena na vložení sinusového signálu a je sledována odezva a fázový posun mezi proudem a napětím v závislosti na použité frekvenci. Rozlišujeme dva typy budícího signálu, a to buď napěťový, kde se sleduje proudová odezva anebo proudový, kde se sleduje napěťová odezva. Potenciostaty obvykle užívají malé sinusové napětí superponované na stejnosměrné a impedance či admittance se potírá zjednodušenou Fourierovou analýzou. Touto metodou lze studovat i chemické a fyzikální procesy probíhající na rozhraní elektrolyt – elektroda [4], [7], [11], [19], [53], [105].

Měření měrné vodivosti probíhalo pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie v kovové vodivostní cele firmy EL-CELL, typ ECC-STD. Parametry použité analýzy PEIS jsou uvedeny v tabulce 19. Veškerá měření byla provedena za pokojové teploty.

Tabulka 19: Parametry analýzy PEIS

Mode	Single sine
Rozsah frekvencí	1 MHz – 10 mHz
Počet kroků na dekádu	6
Napětí U_{p-p}	10 mV
Počet měření pro jednu frekvenci	3

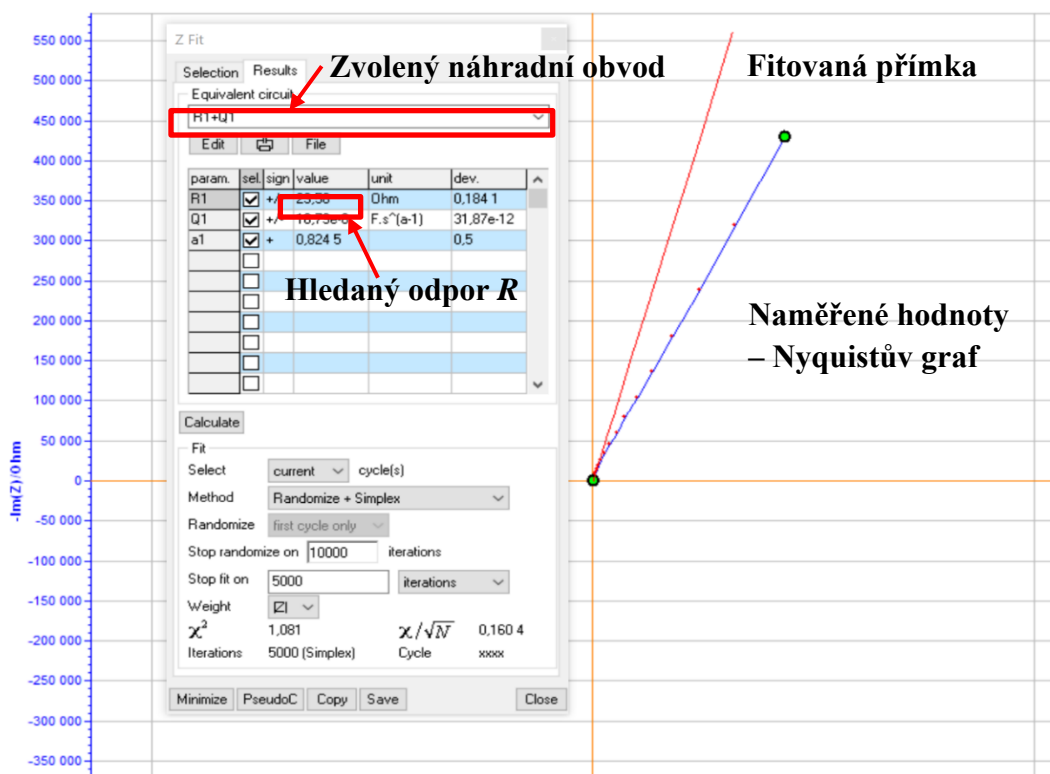
Pracoviště pro stanovení měrné elektrické vodivosti je na následujícím obrázku 17. Toto uspořádání bylo shodné i pro další použité elektrochemické analýzy, které budou následně uvedeny a vysvětleny.



Obr. 17: Princip zapojení pracoviště pro měření impedanční spektroskopie

Samotné vyhodnocení probíhalo za pomoci programu EC-Lab, a to fitováním průběhu náhradním obvodem viz obrázek 18. Jako náhradní obvod byl zvolen R1 + Q1, kde R1 charakterizuje odpor gelového polymerního elektrolytu a prvek Q1 charakterizuje neideálnost systému a jedná se o prvek konstantní fáze a je frekvenčně závislý. Impedanci použitého náhradního obvodu lze vypočítat pomocí vztahu:

$$Z(f) = R_1 + \frac{1}{Q_1(j2\pi f)^{\alpha_1}} \quad (21)$$

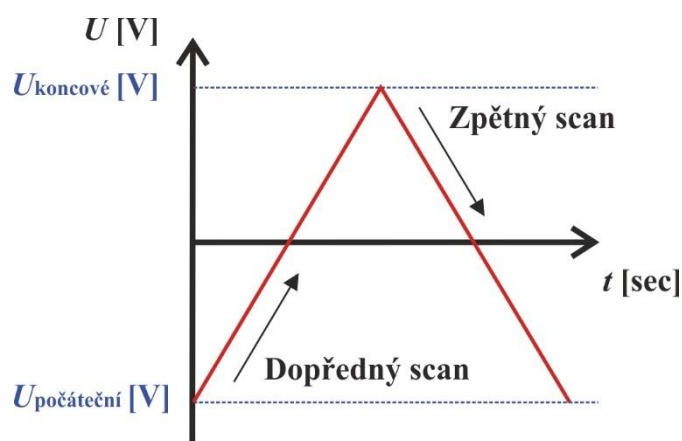


Obr. 18: Znázornění procesu fitování v programu EC-Lab

9.4.2 Cyklická voltametrie – CV

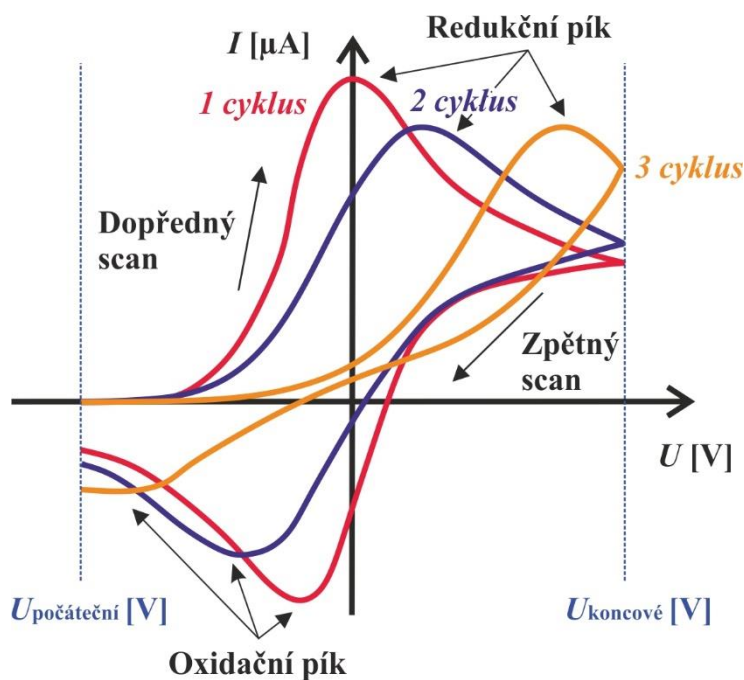
Cyklická voltametrie (CV – Cyclic Voltammetry) je jedna z nejrozšířenějších elektrochemických metod k získání kvantitativních informací o elektrochemických reakcích a procesech na rozhraní elektroda – elektrolyt. Při měření je potenciál na elektrodě lineárně zvyšován od počátečního napětí ke koncovému napětí, poté je lineárně snižován od koncového napětí k počátečnímu napětí. Počáteční potenciál je zpravidla shodný s konečným potenciálem. Podle potřeby se provádí jeden nebo více cyklů pro zjištění cyklovatelnosti elektrody nebo elektrolytu. Pokud je technika omezena jen na polovinu cyklu, hovoříme o lineární voltametrii, která je popsána v další kapitole. Rychlost změny napětí za jednotku času se označuje jako scan rate, neboli rychlost přeběhu [$V \cdot s^{-1}$].

Nastavitelnými parametry jsou počáteční a koncový potenciál [V] a rychlost, jakou je tento potenciál měněn (scan rate) [$V \cdot s^{-1}$]. Sledovanou veličinou je proud protékající mezi elektrodami. Potenciál pracovní elektrody se měří proti referenční elektrodě, která udržuje konstantní potenciál a výsledný potenciál vytváří tzv. excitační signál, který je zobrazen na obrázku 19.



Obr. 19: Excitační signál

Výstupem cyklické voltametrie je grafická závislost proudu protékajícího soustavou na vloženém napětí, tj. voltamogram, který je zobrazen a popsán na obrázku 20.



Obr. 20: Cyklický voltamogram

Z jedné analýzy lze prakticky získat neomezený počet voltamogramů. Potenciál vložený na elektrodu může způsobit oxidaci nebo redukci látek přítomných v měřeném vzorku. Průběh redoxního procesu je na voltamogramu indikován proudovým píkem typického tvaru. Pozice píku charakterizuje látku kvalitativně a je více či méně komplexní funkcí jejího formálního redoxního potenciálu. Výška (proud) píku je přímo úměrná koncentraci látky v roztoku a lze ji využít ke kvantitativnímu stanovení. Klíčovým rysem cyklické voltametrie je možnost při zpětném scanu reoxidovat či znovu zredukovat produkt vzniklý během dopředného scanu. Ze separace píků ve voltamogramu, z jejich tvarů, poměrů jejich výšek a ze změn těchto parametrů s rychlostí scanu lze získat rozmanité informace o kinetice přenosu náboje, usoudit na existenci reakcí, které přenosu náboje předcházejí nebo jej následují apod.

Pro měření voltamogramů se využívají moderní přístroje s tříelektrodovým zapojením, což jsou potenciostaty. Z obecného hlediska bývá první elektroda pracovní (např. skelný uhlík, Au, Pt, Hg). Druhá elektroda bývá referenční (buď argentochloridová nebo kalomelová elektroda). Třetí elektroda bývá jako pomocná, zpravidla jde o platinový drátek či plíšek. Mezi první a třetí elektrodou prochází takový proud, aby mezi první a druhou elektrodou byl dodržován požadovaný potenciálový program. Potenciál přiložený na elektrodu může způsobit oxidaci nebo redukci látek v přítomnosti měřeného vzorku [7], [11], [19], [39], [53], [60], [105].

Cyklická voltametrie byla měřena pouze pro vybrané vzorky, které byly připraveny jako tenkovrstvé fólie, resp. separátory mezi kladnou a zápornou elektrodou pro ověření cyklovatelnosti a možnosti použití v Li-Ion člancích. Tloušťka těchto vzorků se pohybovala v řádech desítek a stovek mikrometrů. Vybrané vzorky byly voleny na základě kvantitativních výsledků z elektrochemické impedanční spektroskopie a lineární voltametrie. Pro toto testování byly použity komerčně používané kladné a záporné elektrody. Jako katoda byla použita elektroda typu LiFePO_4 a jako anoda byla použita elektroda na bázi grafitu. Celý článek byl

sestaven a měřen v již zmíněných kovových celách stejně tak jako u již uvedené analýzy PEIS. Tato vybraná měření měla pro porovnání a vyhodnocení výsledků shodná nastavení, která jsou uvedena v následující tabulce.

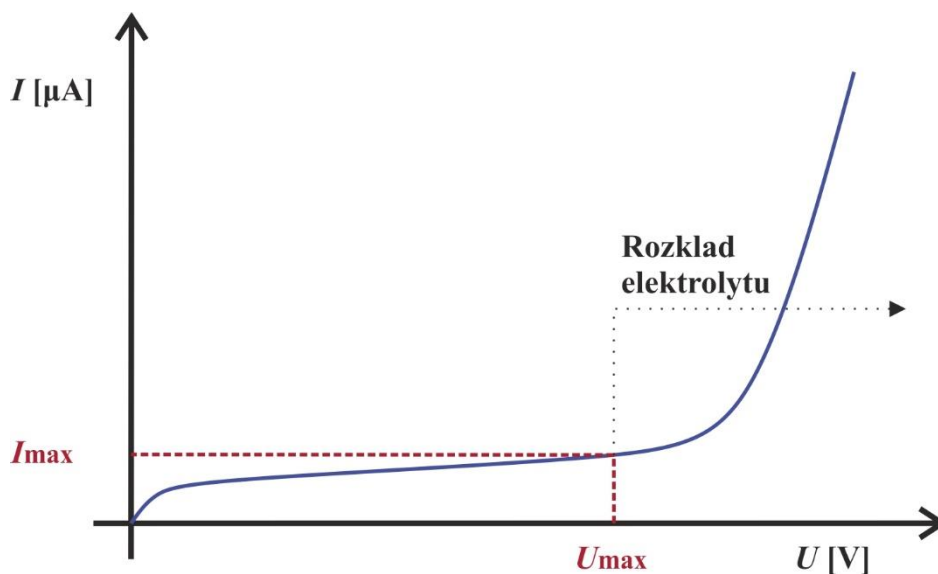
Tabulka 20: Parametry analýzy CV

	Uvedeno u experimentů
Počet cyklů	
Počáteční napětí	2,5 V
Koncové napětí	4,2 V
Rychlost přeběhu	0,5 mV/s; 0,1 mV/s; 0,05 mV/s

Na základě všech změřených voltamogramů, byla tato naměřená data dále vyhodnocena z hlediska elektrochemických a elektrických vlastností jako je především kapacita (nabíjecí a vybíjecí) [mAh/g], průběh cyklování v čase a samozřejmě cyklovatelnost a změna kapacity v závislosti na konkrétním cyklu.

9.4.3 Lineární voltametrie – LSV

Lineární voltametrie (LSV – Linear Sweep Voltammetry) je řazena stejně jako cyklická voltametrie mezi voltametrické analýzy sledující závislost procházejícího proudu analyzovaným systémem na s časem lineárně rostoucím/klesajícím potenciálem. Při měření je potenciál na elektrodě lineárně zvyšován nebo snižován od počátečního napětí ke koncovému napětí, v čemž spočívá rozdíl oproti cyklické voltametrii, kde dochází k několika násobnému cyklování. Sledovaným parametrem stejně tak jako u cyklické voltametrie jsou elektrochemické reakce na rozhraní elektroda – elektrolyt. Výstupem této analýzy je grafická přímka, která se nazývá polarizační přímka neboli potenciálové okno, které je zobrazeno na obrázku 21.



Obr. 21: Polarizační přímka pro vyhodnocení potenciálového okna

Vyhodnocování potenciálového okna pro gelové polymerní elektrolyty se vyhodnocovalo z polarizační přímky způsobem, kde se předem stanoví mezní proudová hustota, respektive proud I_{\max} a napětí U_{\max} při překročení této proudové hustoty je bráno jako potenciálové okno. Tato metoda stejně jako elektrochemická impedanční spektroskopie má velkou vypovídající schopnost o měřených vzorcích z hlediska elektrochemické stability celého systému elektroda – elektrolyt a může být rovněž určeno, při jakém potenciálu dochází k rozkladu elektrolytu [19], [53].

Tato analýza je měřena současně s elektrochemickou impedanční spektroskopií (analýza PEIS) ve stejné metalické cele, analýza je vždy spuštěna hned po elektrochemické impedanční spektroskopii. Všechna provedená měření měla opět pro následnou konfrontaci výsledků shodné nastavení parametrů, viz tabulka 21.

Tabulka 21: Parametry analýzy LSV

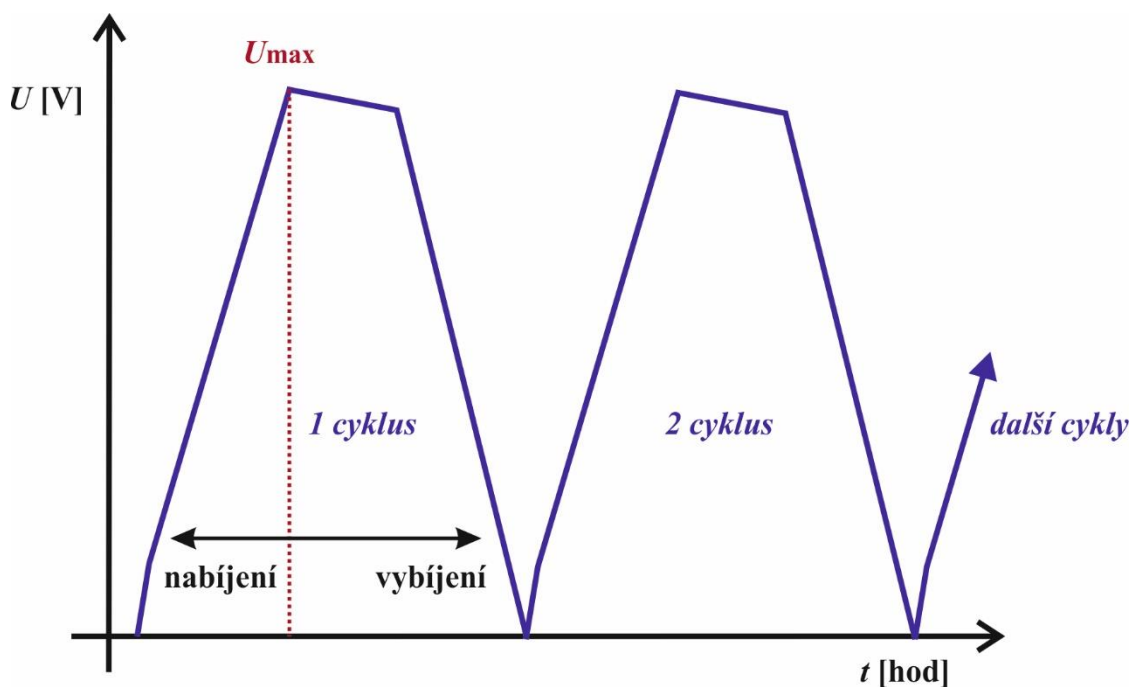
Počáteční napětí	0,1 V
Koncové napětí	5,1 V
Rychlost přeběhu	0,5 mV/s

Potenciálové okno bylo odečítáno u všech připravených a následně měřených vzorků pro maximální proud $I_{\max} = 5 \mu\text{A}$ a $10 \mu\text{A}$, kde právě odečtená hodnota potenciálu, respektive napětí je brána jako rozkladné napětí elektrolytu. Pokud by tato hodnota rozkladného napětí byla vynásobena dvěma, byla by to maximální hodnota napětí článku.

9.4.4 Galvanostatické cyklování – GCPL

Metoda GCPL (Galvanostatic Cycling with Potential Limitation) představuje simulaci cyklického nabíjení a vybíjení akumulátoru. Galvanickým cyklováním se převážně měří stabilita kapacity elektrodového materiálu při různé proudové zátěži. Elektrolytem mezi pracovní a protilehlou elektrodou prochází proud (nabíjecí a vybíjecí) o konstantní velikosti a sledovaným parametrem je napětí jako funkce času mezi minimální a maximální hodnotou. Velikost proudu I je volena jako podíl (např. $C/2$, $C/5$, ...) nebo jako násobek (C , $2C$, $5C$, ...) stanovené vybíjecí kapacity elektrody C , kde C je náboj dodaný za 1 hodinu. Pomocí této metody lze zjistit řadu důležitých parametrů a charakteristických znaků testovaného systému, jako je hlavně kapacita elektrody, změna potenciálu, jako funkce nabití, střední napětí článků, termodynamická reverzibilita, odhad ohmického poklesu, data vyjadřující difúzní koeficient pohyblivých iontů a cyklovatelnost.

Z pohledu akumulátoru jako celku nám tato metoda několikanásobným opakováním vybíjení a nabíjení článku dává představu o stabilitě (cyklovatelnosti) a kapacitě akumulátoru. Na základě této analýzy lze stanovit cyklovatelnost použitých elektrodových materiálů a elektrolytu. Na obrázku 22 je zobrazen výstup této měřicí metody, závislost napětí na čase při nabíjení a vybíjení celého článku (akumulátoru) konstantním proudem.



Obr. 22: Příklad výstupní křivky z GCPL analýzy

Tato analýza je měřena současně s elektrochemickou impedanční spektroskopií (analýza PEIS) a cyklickou voltametrií (analýza CV) ve stejné kovové cele (EL-CELL, typ ECC-STD), analýza je vždy spuštěna následně po cyklické voltametrii. Pro toto testování, stejně jak u cyklické voltametrie, byly použity komerčně používané kladné a záporné elektrody, které jsou již uvedeny v předchozí kapitole [19], [42], [53]. Všechna provedená měření měla opět pro následnou konfrontaci výsledků shodné nastavení parametrů, viz tabulka 22.

Tabulka 22: Parametry analýzy GCPL

Počet cyklů	Uvedeno u experimentů
Počáteční napětí	2,5 V
Koncové napětí	3,8 V
Nabíjecí a vybíjecí proud	0,1 C; 0,2 C; 0,5 C; (1 C)

Výstup této analýzy a měření jsou kvalitativní informace o schopnosti cyklovatelnosti celého článku jako akumulátoru, především se jedná o průběh cyklování v závislosti na čase a průběhu kapacity [mAh/g] v závislosti na počtu cyklů během cyklování zvoleným proudem [19], [42], [53]. Naměřená data byla zpracována jak graficky, tak i tabulkově a příslušně okomentována a diskutována.

9.4.5 Termická analýza – TA

Termogravimetrie – TG je metoda, při níž se měří úbytek či přírůstek hmotnosti zkoumaného vzorku v závislosti na teplotě. Lze ji rozdělit na statickou, kdy je vzorek vystaven konstantní teplotě po určitou dobu, a dynamickou, kdy je vzorek vystaven stoupající nebo klesající teplotě. Přístroj pro TG se skládá z velmi přesných vah, které jsou založeny na kompenzačním principu – změna hmotnosti vzorku je vyrovnávána s inertním materiálem elektromagneticky, a tak je i snadno zaznamenávána [7], [60], [71], [105].

Ve spolupráci s Fakultou chemickou bylo testováno několik vzorků pomocí termické analýzy. Přístroj TGA-DTA neboli simultánní termogravimetrická a diferenční termická analýza je od firmy TA INSTRUMENTS, typ SDT Q600. Přístroj včetně příslušenství je zobrazen na obrázku 23.



Obr. 23: Zařízení pro analýzy TG (DTG, DTA) – SDT Q600

Tento přístroj je schopen měřit až do teploty 1500 °C, a to s rychlostí ohřevu 0,1 až 100 °C/min, a to i za použití různých atmosfér. Pro stanovení teplotní stability a následnou konfrontaci připravených vzorků jsou pro všechna měření nastaveny stejné parametry, které jsou uvedeny v následující tabulce 23.

Tabulka 23: Parametry analýzy TGA (DTG)

Počáteční teplota	30 °C
Koncová teplota	600 °C
Rychlost ohřevu	5 °C/min
Atmosféra pro ohřev vzorku	kyslík nebo argon

Teplotní analýzy jsou vyhodnoceny z hlediska teploty nejvyššího úbytku hmotnosti [°C], teploty nejvyššího úbytku hmotnosti po odpaření rozpouštědla [%] a celkového úbytku hmotnosti [%].

10 Naměřené výsledky

10.1 Ověření metody přípravy vzorků – základní chemické složení

Nejprve byla hledána vhodná technologie přípravy vzorků a co nejvhodnějšího poměr monomeru a vodivostní složky a také nejvhodnějšího poměru iniciátoru polymerace a síťovacího činidla. V první části bylo vybráno několik různých chemických složení vzorku na základě odborných publikací a technologický proces byl zvolen na základě obhájených doktorských a diplomových prací na našem Ústavu elektrotechnologie v minulých letech a experimenty byly zopakovány právě pro zvládnutí celého technologického procesu. Pro tyto účely byly jako chemické látky zvoleny: rozpouštědlo – propylen karbonát (PC), sůl – chloristan lithný (LiClO_4), monomer – methyl methakrylát (MMA), iniciátor UV polymerace – benzoin ethyl ether (BEE) a síťovací činidlo – ethylen glykol dimethakrylát (EDMA). Monomer byl před použitím predestilován a společně s dalšími chemickými látkami uložen v chladničce rukavicového boxu s argonovou atmosférou.

Z výše uvedených chemikálií bylo připraveno několik vzorků s různými poměry vodivostní a polymerní složky, kde byly měněny rovněž i poměry konkrétních chemických látek v těchto složkách. U všech vzorků byly změřeny měrné vodivosti a jejich elektrochemická stabilita – potenciálová okna. Vyhodnocené výsledky jsou uvedeny v tabulkách 24 a 25.

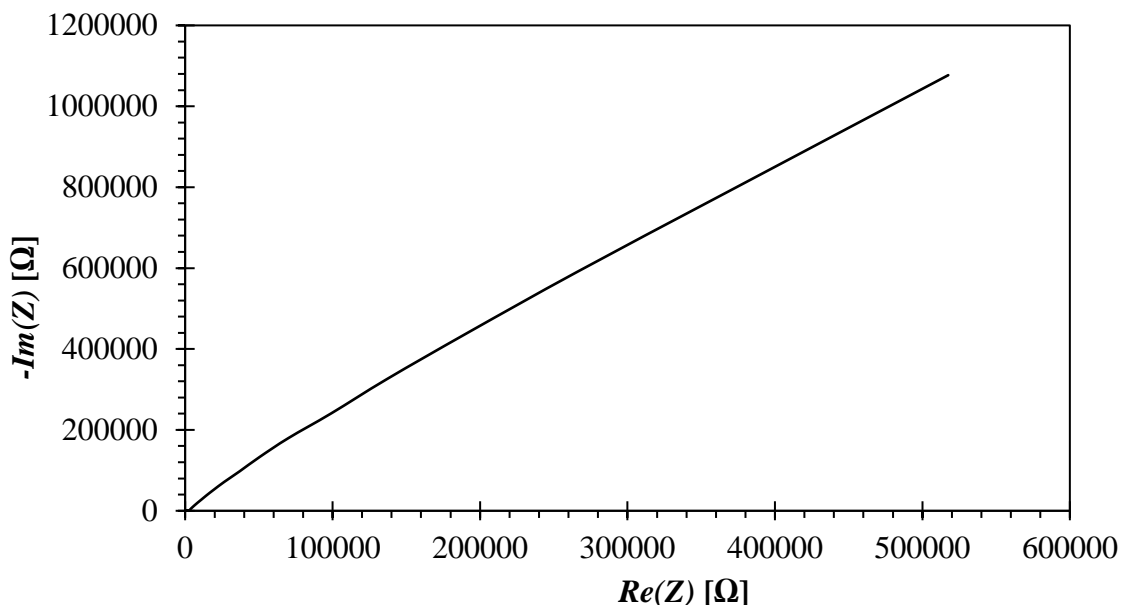
Tabulka 24: Měrné vodivosti a chemické složení připravených vzorků

Chemické složení a měrná vodivost připravených vzorků							
Vzorek [č.]	PC [ml]	LiClO_4 [g]	MMA [ml]	BEE [g]	EDMA [μl]	t [hod]	γ [mS/cm]
1	1,50	0,160	0,75	0,009	27,5	1,0	3,41
2	1,50	0,047	0,38	0,042	13,7	1,0	2,57
3	1,50	0,160	1,29	0,015	47,1	1,0	1,31
4	1,50	0,080	1,75	0,039	9,75	1,5	0,19
5	1,50	0,080	1,75	0,039	9,75	4,0	0,18
6	1,50	0,080	1,75	0,039	9,75	3,5	0,11
7	1,00	0,053	1,75	0,039	9,75	2,0	$4,9 \cdot 10^{-2}$
8	1,50	0,080	1,75	0,039	9,75	2,5	$3,3 \cdot 10^{-2}$
9	1,00	0,053	1,75	0,039	9,75	1,0	$2,3 \cdot 10^{-2}$
10	1,00	0,080	1,75	0,039	9,75	1,0	$1,9 \cdot 10^{-2}$
11	1,00	0,053	1,75	0,039	9,75	0,75	$1,8 \cdot 10^{-2}$
12	1,00	0,080	1,75	0,039	9,75	1,5	$1,8 \cdot 10^{-2}$
13	1,00	0,094	1,75	0,039	9,75	0,5	$1,8 \cdot 10^{-2}$
14	1,00	0,080	1,75	0,039	9,75	3,0	$1,7 \cdot 10^{-2}$
15	1,00	0,070	1,75	0,039	9,75	0,75	$1,6 \cdot 10^{-2}$
16	1,00	0,094	1,75	0,039	9,75	0,5	$1,5 \cdot 10^{-2}$
17	1,00	0,094	1,75	0,039	9,75	1,0	$6,8 \cdot 10^{-3}$

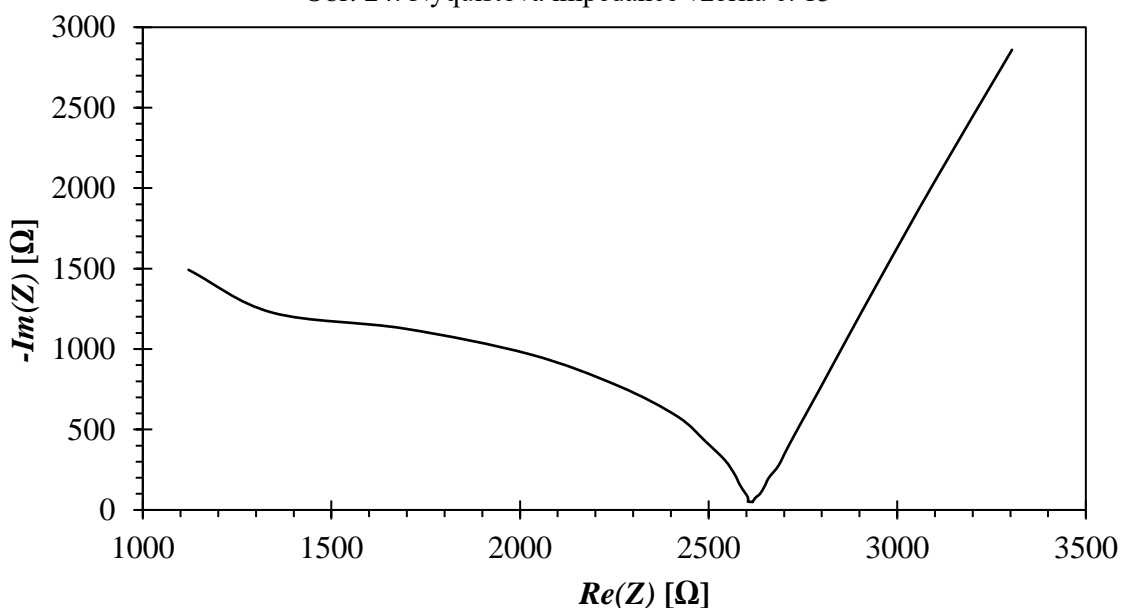
Z tabulky je patrné, že měrná vodivost je závislá na poměru monomeru vůči rozpouštědлу, což rovněž ovlivňuje i elektrochemickou stabilitu, mechanické i elastické

vlastnosti gelových polymerních elektrolytů. Také se ukázalo, že optimální doba polymerace při daných podmínkách a používaném zařízení a vybavení byla jedna hodina.

Pro názornost je zobrazen i obrázek Nyquistovy impedance, ze kterého je měrná vodivost počítána.



Obr. 24: Nyquistova impedance vzorku č. 15



Obr. 25: Nyquistova impedance vzorku č. 15 – detail vysokofrekvenční oblasti

Na obrázku 26 je vidět detail vysokofrekvenční oblasti Nyquistovy impedance pro vybraný vzorek, z tohoto průběhu se následně určuje velikost odporu R vzorku jako hodnota reálné složky impedance na ose x v místě, ve kterém ji protíná regresní přímka. Levá, nelineární část polarizační křivky je chybou měření ve vysokofrekvenčních oblastech, která je způsobena vlivem parazitních impedancí.

V následující tabulce jsou uvedena potenciálová okna všech připravených vzorků. Číslování vzorků v tabulce odpovídá složení vzorků v předchozí tabulce 24.

Tabulka 25: Potenciálová okna připravených vzorků

Vzorek [č.]	Potenciálová okna připravených vzorků <i>U</i> [V]	
	<i>I</i> = 5 μ A	<i>I</i> = 10 μ A
1	1,95	3,15
2	3,08	3,42
3	4,85	>5,10
4	>5,10	>5,10
5	3,04	3,38
6	3,11	3,38
7	3,39	3,67
8	3,42	3,74
9	>5,10	>5,10
10	3,73	4,43
11	>5,10	>5,10
12	3,32	3,55
13	>5,10	>5,10
14	>5,10	>5,10
15	3,45	>5,10
16	3,26	3,53
17	3,43	4,15

Některé hodnoty potenciálových oken nešly pro zvolené mezní proudy odečíst, poněvadž překročily maximální rozsah potenciálu (5,1 V) přístroje.

Nejlepší výsledky byly dosaženy dle předpokladu na základě úspěšně obhájených prací [7],[11],[19],[39], atd, čímž byla ověřena technologie přípravy a reprodukovatelnost výroby gelových elektrolytů s požadovanými vlastnostmi, které jsou srovnatelné s výzkumem v této oblasti na světové úrovni [56].

Další experimenty byly zaměřeny na zvýšení měrné vodivosti vzorku a rovněž optimalizaci gelu tak, aby měl co nejlepší elektrické, elektrochemické, mechanické a elastické vlastnosti. V dalších kapitolách této práce byla provedena optimalizace množství vodivostní složky (výběr vhodné soli a rozpouštědla) a jejich kombinace a výběr vhodného monomeru, iniciátoru polymerace a síťovacího činidla. Rovněž byla provedena optimalizace poměrů a množství těchto látek v polymerní složce. Nejvyšší hodnota měrné vodivosti byla 3,41 mS/cm pro gel s obsahem 1,5 ml PC, 160 mg LiClO₄, 0,75 ml MMA, 9 mg BEE a 27,5 μ g EDMA. Elektrochemická stabilita celého systému a konduktivita je závislá i na míře zesíťování celé polymerní sítě, v níž je ukotven kapalný elektrolyt. Zjednodušeně řečeno, čím víc byly mechanické a elastické vlastnosti podobné látce pevného skupenství než gelu, tak docházelo k poklesu měrné vodivosti, ale naopak díky tomu rostla elektrochemická stabilita celého systému a potenciálová okna dosahovala při zvoleném proudu větších hodnot.

10.2 Optimalizace koncentrace soli v rozpouštědle

Tato část práce byla zaměřena na porovnání různých molárních koncentrací soli v rozpouštědle. Jako sůl byl použit chloristan lithný (LiClO_4) a jako rozpouštědlo propylen karbonát (PC). Tyto látky byly použity proto, že jsou chemicky stabilní. Byly připraveny a proměřeny gely o molární koncentraci soli od 0,1 až do 1,0 mol/l.

Pro tyto vzorky byla použita jako polymerní složka methyl methakrylát (MMA), jako síťovací činidlo byl použit ethylen glykol dimethakrylát (EDMA) a jako iniciátor UV polymerace byl použit benzoin ethyl ether (BEE). Poměr jednotlivých chemických složek byl vybrán na základě optimalizace poměrů monomeru, síťovacího činidla a iniciátoru polymerace. Na základě těchto experimentů byl zvolen molární podíl monomeru k vodivostní složce (sůl + rozpouštědlo) 20 mol%, molární podíl síťovacího činidla k monomeru byl zvolen 3,5 mol% a současně molární podíl iniciátoru UV polymerace k monomeru byl zvolen 1,0 mol%.

V následující tabulce 26 jsou číselně uvedeny všechny naměřené a odečtené hodnoty měrných vodivostí a potenciálových oken.

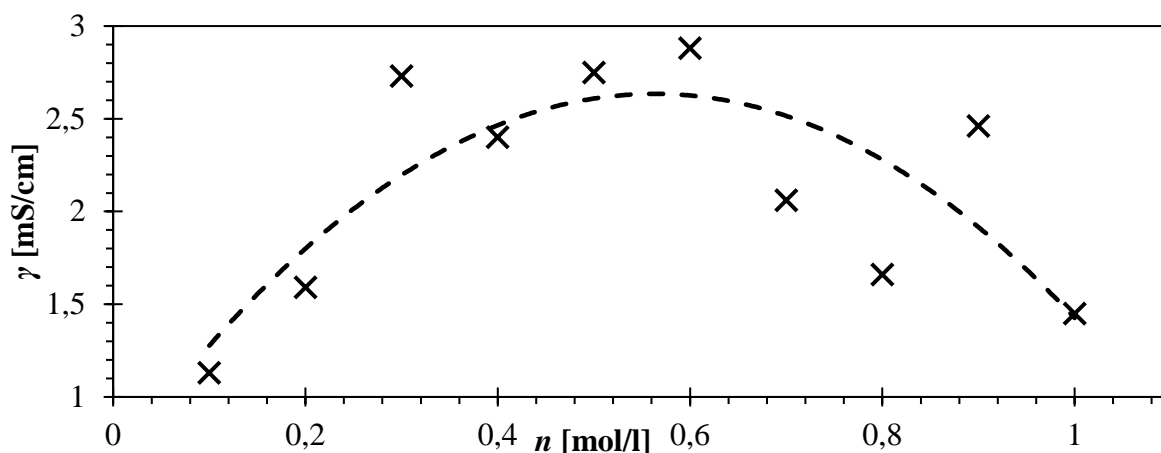
Tabulka 26: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro různé molární koncentrace LiClO_4 v PC

Měrná vodivost a potenciálová okna			
Molarita [mol/l]	γ [mS/cm]	U [V]	
		I = 5 μA	I = 10 μA
0,1	1,13	2,00	3,10
0,2	1,59	1,84	2,32
0,3	2,73	>5,10	>5,10
0,4	2,40	>5,10	>5,10
0,5	2,75	>5,10	>5,10
0,6	2,88	>5,10	>5,10
0,7	2,06	>5,10	>5,10
0,8	1,66	3,23	3,49
0,9	2,46	2,68	3,39
1,0	1,45	3,35	3,52

Z uvedených dat v tabulce je patrné, že koncentrační optimum odpovídá molární koncentraci 0,5 mol/l až 0,6 mol/l, u větší molární koncentrace dochází k poklesu měrné vodivosti, což je pravděpodobně způsobeno velmi malými vzdálenostmi mezi lithnými ionty, kde solvované kladné a záporné ionty opět vytváří páry nebo agregáty. Tento jev nebo mechanismus snižuje množství nosičů náboje a také omezuje pohyb volných iontů v polymerní síti. Závislost měrné vodivosti na molární koncentraci chloristanu lithného v propylen karbonátu je zobrazena i graficky na obrázku 26. Z hlediska elektrochemické stability dosahovaly gelové elektrolyty s molární koncentrací od 0,3 mol/l do 0,7 mol/l vysokých hodnot potenciálových oken, které překračovaly nastavený měřicí rozsah lineární voltametrie 5,1 V.

Všechny měřené vzorky byly průhledné. Mechanické vlastnosti byly velmi dobré. Adheze k podložce všech vzorků byla velmi malá, elasticita a pevnost vzorků byla optimální

pro dobrou manipulaci a práci se všemi vzorky. Nejlepší mechanické vlastnosti měly vzorky s molární koncentrací 0,3 mol/l až 0,7 mol/l.



Obr. 26: Grafická závislost měrné vodivosti na molární koncentraci LiClO_4 v PC

Grafická závislost je proložena polynomelem druhého stupně, který nejlépe vystihuje ideální závislosti molární koncentrace soli v rozpouštědle. Z průběhu závislosti měrných vodivostí na molární koncentraci chloristanu lithného v propylen karbonátu je vidět, že měrná vodivost s rostoucí koncentrací od 0,7 mol/l klesá.

Uvedenou optimální koncentrací solí v rozpouštědle zvoleného chemického složení je především dosaženo, jako v předchozí kapitole, požadovaných elektrických a elektrochemických vlastností, resp. srovnatelných výsledků podle vybraných publikací a obhájených prací [7], [11], [40], [56], [59].

10.3 Optimalizace poměrů komponent polymerní složky

Jak již bylo uvedeno v předchozí kapitole, bylo potřeba optimalizovat jednotlivé komponenty gelových elektrolytů. V tomto případě se jednalo o optimalizaci molárních podílů monomeru k vodivostní složce, síťovacího činidla a současně iniciátoru tepelné polymerace nebo prostřednictvím UV záření k monomeru. Opět zde byl použit jako monomer methyl methakrylát (MMA), jako síťovací činidlo ethylen glykol dimethakrylát (EDMA), jako iniciátor UV polymerace benzoin ethyl ether (BEE) a jako iniciátor tepelné polymerace azobisisobutyronitril (AIBN). Výchozí složení gelu, kde vždy byl měněn pouze jeden parametr v polymerní složce, je založen i na optimalizaci z hlediska molární koncentrace soli v rozpouštědle. Základní chemické složení tohoto elektrolytu vychází z půl molárního roztoku soli chloristanu lithného (LiClO_4) s rozpouštědlem propylen karbonát (PC). Množství monomeru je dáno jako molární podíl k vodivostní složce (sůl + rozpouštědlo) 20 mol%, množství síťovacího činidla je dáno molárním podílem k monomeru 3,5 mol% a současně množství iniciátoru je dáno molárním podílem také k monomeru 1,0 mol%. Tato kapitola je rozdělena do jednotlivých podkapitol, podle toho, který parametr neboli komponenta polymerní složky byla měněna, resp. optimalizována.

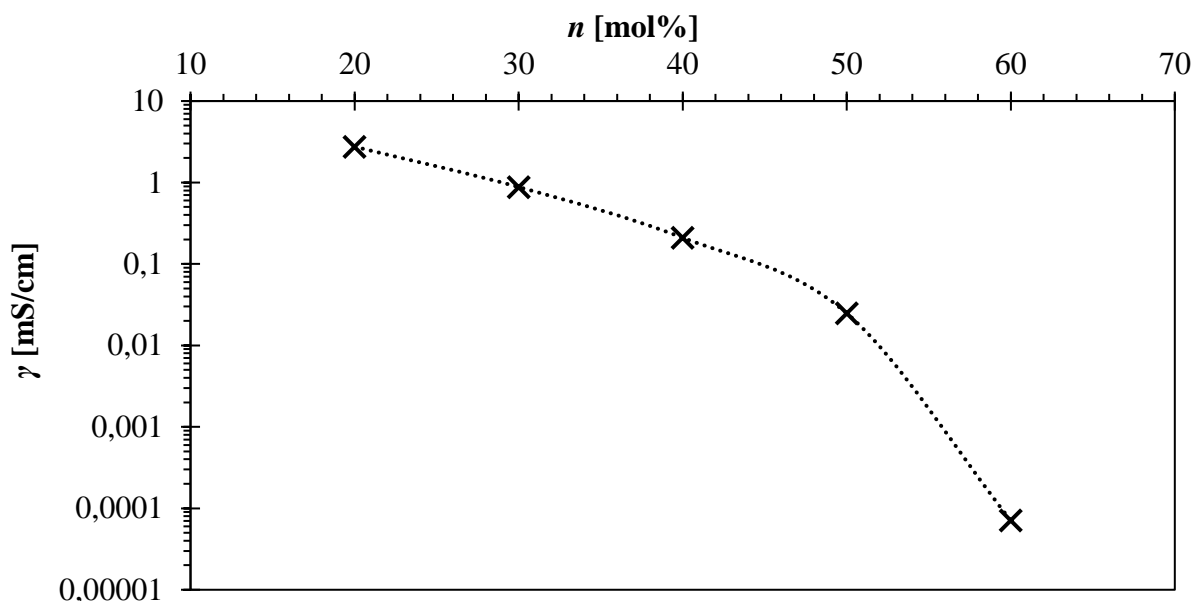
10.3.1 Optimalizace množství monomeru

Z důvodu zajištění co nejlepší mechanické stability i měrné elektrické vodivosti gelových elektrolytů byly provedeny první experimenty, kde se měnil pouze molární podíl monomeru k vodivostní složce elektrolytu. Molární podíl se měnil v rozmezí od 10 mol% do 80 mol% po kroku 10 mol%, výjimku tvořil zvolený molární podíl 15 mol%. V níže uvedené tabulce 27 jsou číselně vyhodnoceny a odečteny všechny hodnoty měrných vodivostí a potenciálových oken.

Tabulka 27: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro závislost molárního podílu monomeru MMA k vodivostní složce (0,5M LiClO_4 v PC)

Molární podíl [mol%]	Měrná vodivost a potenciálová okna		
	γ [mS/cm]	U [V]	
		I = 5 μA	I = 10 μA
10		nezpolymeroval	
15		nezpolymeroval	
20	2,75	>5,10	>5,10
30	0,88	3,26	3,44
40	0,21	>5,10	>5,10
50	$2,48 \cdot 10^{-2}$	4,94	>5,10
60	$7,09 \cdot 10^{-5}$	2,13	3,07
70		nezměřen	
80		nezměřen	

Z naměřených a vypočtených dat v tabulce 27 je patrné, že množství monomeru má razantní vliv na měrnou vodivost, která se mění v rozsahu několika řádů. Nejvyšší měrná vodivost byla dosažena u vzorku s molárním podílem 20 mol% MMA, který měl rovněž i dobrou elektrochemickou stabilitu, potenciálové okno nešlo odečíst, protože překračovalo nastavený rozsah měřicí metody 5,1 V. Mechanické a elastické vlastnosti byly velmi dobré a s gelem šlo velmi dobře manipulovat, adheze k podložce byla velmi nízká. Gely s molárním podílem nižším jak 20 mol% byly nedokonale zpolymerované, v případě molárního podílu 15 mol% byl gel velmi měkký a v polymerační formě zanechal vlhké stopy a jeho mechanická pevnost byla velmi nízká, proto se nepovedlo gel vyseknout a vložit do měřicí cely. Gel s molárním podílem 10 mol% vůbec nezpolymeroval a zůstal v kapalném skupenství. U gelů s molárními podíly vyšších jak 20 mol% jejich mechanická pevnost rostla, ale naopak výrazně klesala měrná vodivost, což je způsobeno zhušťováním polymerní sítě a má to nežádoucí vliv na transport iontů v této síti a důsledkem toho právě klesá měrná vodivost celého gelového systému. Gel s molárním podílem 70 mol% a 80 mol% nebylo naopak možné změřit, že jeho mechanická pevnost odpovídala látkám pevného skupenství a byla tak vysoká, že nebylo gel možné vyseknout a vložit do měřicí cely. Všechny zpolymerované gely byly dokonale průhledné. Závislost měrné vodivosti gelových elektrolytů na množství monomeru je zobrazena na obrázku 27.



Obr. 27: Závislost měrné vodivosti na molárním podílu monomeru MMA k vodivostní složce (0,5M LiClO₄ v PC)

10.3.2 Optimalizace množství iniciátoru polymerace

V této části byl porovnán typ polymerace (tepelná a prostřednictvím UV záření) a množství iniciátoru polymerace na měrnou vodivost, elektrochemickou stabilitu a v neposlední řadě na mechanické vlastnosti. Molární podíl iniciátoru polymerace k monomeru byl zvolen pro oba typy iniciátorů v rozmezí od 0,5 mol% do 1,5 mol% po kroku 0,25 mol%.

Všechna ostatní množství a molární podíly všech chemických látek zůstaly neměnné. Naměřené a odečtené hodnoty jsou uvedeny v následujících tabulkách 28 a 29.

Tabulka 28: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro závislost molárního podílu iniciátoru polymerace BEE (UV polymerace) k monomeru MMA

Měrná vodivost a potenciálová okna			
<i>Molární podíl</i> [mol%]	γ [mS/cm]	<i>U</i> [V]	
		<i>I</i> = 5 μ A	<i>I</i> = 10 μ A
0,5	1,71	1,69	2,22
0,75	2,89	>5,10	>5,10
1,0	2,75	>5,10	>5,10
1,25	2,74	4,28	4,95
1,5	2,17	>5,10	>5,10

Tabulka 29: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro závislost molárního podílu iniciátoru polymerace AIBN (tepelná polymerace) k monomeru MMA

Měrná vodivost a potenciálová okna			
<i>Molární podíl</i> [mol%]	γ [mS/cm]	<i>U</i> [V]	
		<i>I</i> = 5 μ A	<i>I</i> = 10 μ A
0,5	1,94	2,10	2,68
0,75	1,62	2,59	3,27
1,0	2,73	1,29	1,90
1,25	3,71	1,26	1,59
1,5	3,23	1,24	1,59

Z obou tabulek je patrné, že množství iniciátoru polymerace nemá velký vliv na měrnou vodivost gelového elektrolytu, rozdíly jsou minimální – v jednotkách až desítkách procent. Z hlediska elektrochemické stability jsou vzorky polymerované prostřednictvím UV záření elektrochemicky stabilnější a dosahují vyšších hodnot potenciálových oken. U vzorků polymerovaných teplem dochází k rozkladu elektrolytu už při polovičním potenciálu, než je tomu u polymerace prostřednictvím UV záření. Naopak gely polymerované teplem vykazovaly lepší mechanické vlastnosti a byla s nimi lepší manipulace. Optické vlastnosti všech připravených vzorků, bez rozdílu použitého typu polymerace, byly stejné, a to zcela průhledné.

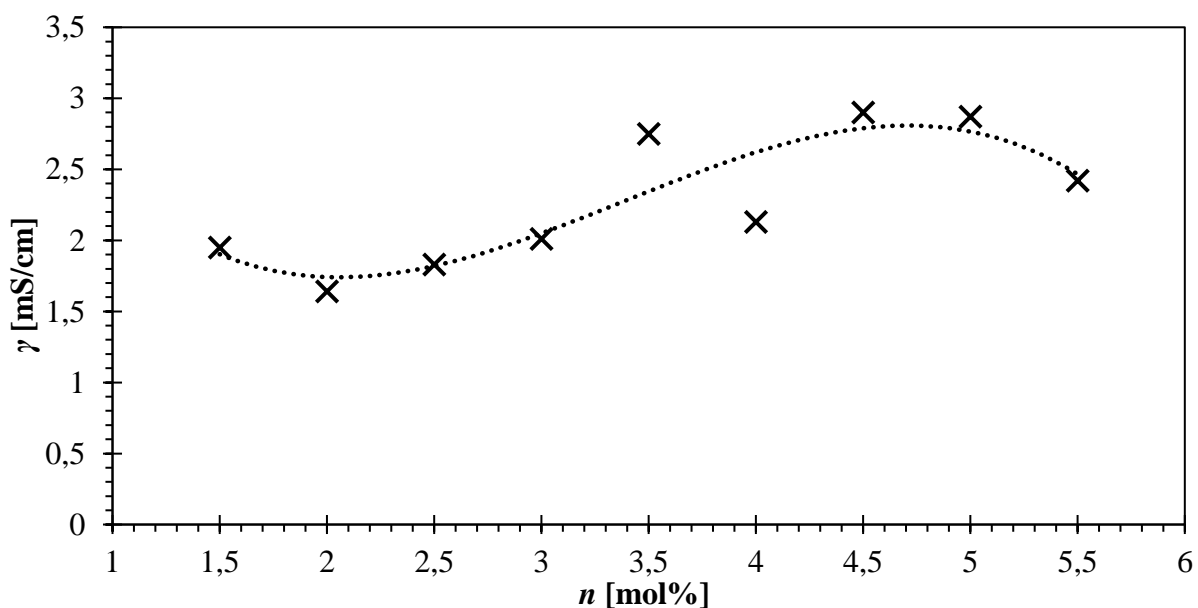
10.3.3 Optimalizace množství síťovacího činidla

Součástí polymerní složky je také síťovací činidlo. V práci bylo hledáno optimální množství této látky z hlediska měrné vodivosti a elektrochemické stability. Molární podíl síťovacího činidla k monomeru byl zvolen v rozmezí od 1,5 mol% do 5,5 mol% po kroku 0,5 mol%. Množství všech dalších potřebných látek zůstalo neměnné. Výsledky jsou uvedeny v následující tabulce 30.

Tabulka 30: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro závislost molárního podílu síťovacího činidla EDMA k monomeru MMA

Měrná vodivost a potenciálová okna			
Molární podíl [mol%]	γ [mS/cm]	U [V]	
		$I = 5 \mu\text{A}$	$I = 10 \mu\text{A}$
1,5	1,95	3,25	3,46
2,0	1,64	3,32	3,51
2,5	1,83	>5,10	>5,10
3,0	2,01	>5,10	>5,10
3,5	2,75	>5,10	>5,10
4,0	2,13	1,76	2,21
4,5	2,90	>5,10	>5,10
5,0	2,87	1,72	2,34
5,5	2,42	>5,10	>5,10

Z uvedené tabulky 30 je patrné, že množství síťovacího činidla, podobně tak jak iniciátoru polymerace, nemělo výrazný vliv na měrnou vodivost gelového elektrolytu. Rovněž se neprojevují výrazné změny u potenciálových oken. U většiny vzorků jsou potenciálová okna neodečtená, protože překračují měřicí rozsah potenciostatu 5,1 V. Opticky byly všechny vzorky průhledné, naopak mechanické vlastnosti se měnily v závislosti na množství síťovacího činidla. Při nedostatečném množství byl vzorek příliš měkký s vysokou adhezí k podložce (velmi lepkavý), naopak nadbytečnost síťovadla způsobovala křehkost a drolivost vzorků (vzorky se rozpadaly). Optimální množství síťovacího činidla vzhledem k uvedeným skutečnostem bylo v rozmezí molárních podílů k monomeru 3 mol% až 4 mol%. Závislost měrné vodivosti na množství síťovacího činidla je zobrazena na obrázku 28. Při pokračování výzkumu závislosti množství iniciátoru, by bylo vhodné se zaměřit na důkaz rozkladných produktů iniciátorů polymerace vhodnou analytickou metodou.



Obr. 28: Závislost měrné vodivosti na molárním podílu síťovacího činidla EDMA k monomeru MMA

10.3.4 Dílčí souhrn

Vzhledem k dosaženým výsledkům z hlediska měrných vodivostí, elektrochemické stability (potenciálová okna), ale i mechanických vlastností byly další vzorky gelových polymerních elektrolytů v polymerní části připravovány ve složení 20 mol% monomeru vůči vodivostní složce (sůl + rozpouštědlo), 3,5 mol% síťovacího činidla vůči monomeru a 1 mol% iniciátoru polymerace (UV záření) vůči monomeru. Toto složení bylo vybráno na základě optimálních měrných vodivostí a vysokých hodnot potenciálových oken, ale bylo přihlíženo i na mechanické vlastnosti, aby bylo možno s gelem dobře manipulovat a měl co nejlepší vlastnosti charakterizující gelové materiály neboli gely. Pro další experimenty disertační práce bylo toto složení bráno jako výchozí, hodnota měrné vodivosti byla 2,75 mS/cm.

Vyhodnocené vlastnosti, především měrná vodivost, gelových polymerních elektrolytů na bázi MMA v tomto chemickém složení byly opět v souladu s publikovanými výsledky ve světě dle obecného přehledu [56]. Dalším cílem především bylo se zaměřit na zvětšení měrné vodivosti, a to změnou soli a rozpouštědla a vyzkoušet různé vzájemné kombinace dle vybraných publikací, např [2], [8], [10], [26], [32] a dalších uvedených v seznamu literatury.

10.4 Kombinace solí a rozpouštědel

V další části práce bylo potřeba vybrat vhodnou sůl a rozpouštědlo jako vodivostní složku gelových polymerních elektrolytů. Hlavní důraz byl kladen na vysokou měrnou vodivost a dobrou elektrochemickou stabilitu a dále na dobré mechanické vlastnosti gelových vzorků. Bylo vybráno několik vhodných lithných a sodných solí a jedna sůl amonná v kombinaci s vybranými rozpouštědly nebo směsí dvou rozpouštědel. Byly použity následující lithné soli: chloristan lithný (LiClO_4), lithium tetrafluoroborát (LiBF_4) a lithium hexafluoroborát (LiPF_6) a sodné soli: chloristan sodný (NaClO_4), sodium tetrafluoroborát (NaBF_4) a sodium hexafluoroborát (NaPF_6). Jako jediná amonná sůl byl zvolen tetraethylammonium tetrafluoroborát (TEA BF_4). Byla použita následující rozpouštědla: propylen karbonát (PC), a kombinace ethylen karbonátu (EC) a diethyl karbonátu (DEC), dále kombinace ethylen karbonátu (EC) a dimethyl karbonátu (DMC), γ -butyrolakton (GBA), N,N dimethylformamid (DMF) a dimethoxyethan (DMXE). Uvedená rozpouštědla byla kombinována se všemi uvedenými solemi. Výchozí chemické složení bylo opět zvoleno na základě výsledků uvedených v předchozích kapitolách, molární koncentrace všech solí v rozpouštědle byla 0,5 mol/l. Molární podíl monomeru (MMA) k vodivostní složce (sůl + rozpouštědlo) byl 20 mol% a molární podíl síťovacího činidla (EDMA) k MMA byl 3,5 mol% a současně molární podíl iniciátoru polymerace (BEE) k MMA byl 1 mol%.

10.4.1 Gelové elektrolyty s propylen karbonátem

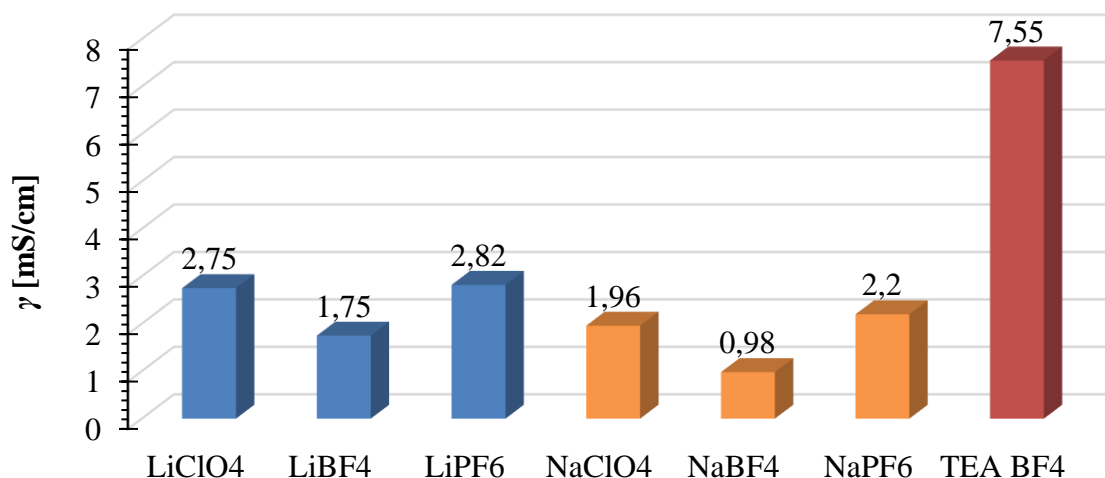
Rozpouštědlo propylenkarbonát vyniká dobrou elektrochemickou kompatibilitou s lithnými i sodnými solemi. V tabulce 31 jsou uvedeny hodnoty měrných vodivostí a potenciálových oken.

Tabulka 31: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro různé typy vhodných solí s rozpouštědlem propylen karbonát

Použitá sůl	Měrná vodivost a potenciálová okna		
	γ [mS/cm]	U [V]	
		I = 5 μA	I = 10 μA
<i>LiClO₄</i>	2,75	>5,10	>5,10
<i>LiBF₄</i>	1,75	1,58	3,05
<i>LiPF₆</i>	2,82	>5,10	>5,10
<i>NaClO₄</i>	1,96	3,40	3,88
<i>NaBF₄</i>	0,98	2,12	3,5
<i>NaPF₆</i>	2,20	>5,10	>5,10
<i>TEA BF₄</i>	7,55	>5,10	>5,10

Z uvedené tabulky je patrné, že nejvyšší měrnou vodivost má gelový elektrolyt s amonnou solí TEA BF_4 , v kategorii lithných solí má nejlepší měrnou vodivost gelový elektrolyt s lithium hexafluorofosfátem a v kategorii sodných solí se sodium

hexafluorofosfátem, což odpovídá i teoretickým předpokladům. Měrné vodivosti gelových elektrolytů jsou srovnány i graficky pomocí sloupcového grafu na obrázku 29.



Obr. 29: Grafické porovnání měrných vodivostí vybraných solí s rozpouštědlem propylen karbonát

Elektrochemicky nejstabilnější byly gelové elektrolyty se solemi: LiClO₄, LiPF₆, NaPF₆ a TEA BF₄, kde hodnota potenciálového okna pro 5 a 10 μ A přesahovala nastavený měřený rozsah 5,1 V. Opticky byly všechny vzorky průhledné. Z hlediska mechanických vlastností byla se všemi vzorky dobrá manipulace vzhledem k nízké povrchové adhezi k podložce, dostačující pevnosti a dobrým elastickým vlastnostem.

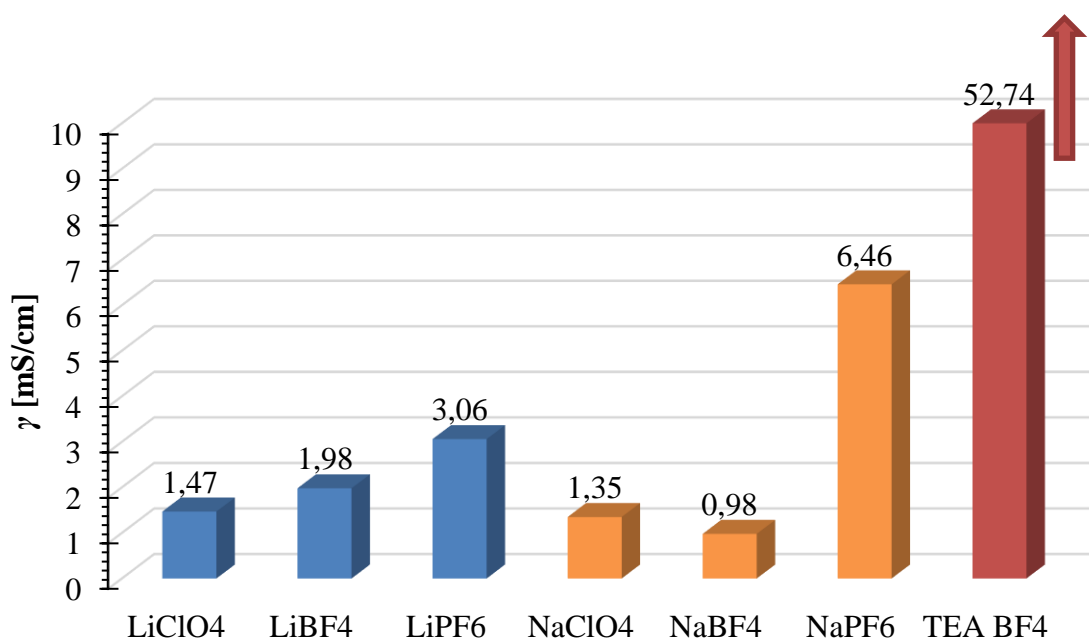
10.4.2 Gelové elektrolyty s kombinací ethylen karbonát s diethyl karbonátem

Dalším zvoleným rozpouštědlem byla kombinace ethylen karbonátu a diethyl karbonátu, které byly smíchány v hmotnostním poměru 1:1. V následující tabulce 32 jsou uvedeny všechny naměřené a odečtené hodnoty měrných vodivostí a potenciálových oken.

Tabulka 32: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro různé typy vhodných solí s kombinací rozpouštědel ethylen karbonát/diethyl karbonát (poměr 1:1 hmotnostně)

Použitá sůl	Měrná vodivost a potenciálová okna		
	γ [mS/cm]	U [V]	
		$I = 5 \mu\text{A}$	$I = 10 \mu\text{A}$
LiClO ₄	1,47	3,39	3,66
LiBF ₄	1,98	>5,10	>5,10
LiPF ₆	3,06	4,57	5,07
NaClO ₄	1,35	3,27	3,76
NaBF ₄	0,98	3,79	4,13
NaPF ₆	6,46	>5,10	>5,10
TEA BF ₄	52,74	>5,10	>5,10

Z uvedených hodnot v tabulce vyplývá, že nejlepší měrnou vodivost má opět vzorek s amonnou solí TEA BF₄, v kategorii lithných solí má nejlepší měrnou vodivost gelový elektrolyt s lithium hexafluorofosfátem a v kategorii sodných solí se sodium hexafluorofosfátem. Měrné vodivosti gelových elektrolytů jsou graficky porovnány na obrázku 30. Elektrochemicky nejstabilnější gelové elektrolyty obsahovaly soli: LiBF₄, LiPF₆, NaPF₆ a TEA BF₄, kde hodnota potenciálového okna pro většinu vzorků přesahovala měřitelný rozsah 5,1 V. Opticky byly všechny vzorky průhledné. Mechanické vlastnosti vzorků s tímto rozpouštědlem se mírně lišily. Gelové elektrolyty se solemi NaBF₄ a TEA BF₄ se vyznačovaly vysokou adhezí k podložce, špatnými elastickými vlastnostmi (vysoká lámavost) a nízkou pevností. Ostatní vzorky se naopak vyznačovaly dobrými elastickými vlastnostmi, nízkou adhezí a dostatečnou pevností pro dobrou manipulaci.



Obr. 30: Grafické porovnání měrných vodivostí vybraných solí s kombinací rozpouštědel ethylen karbonát/diethyl karbonát (poměr 1:1 hmotnostně)

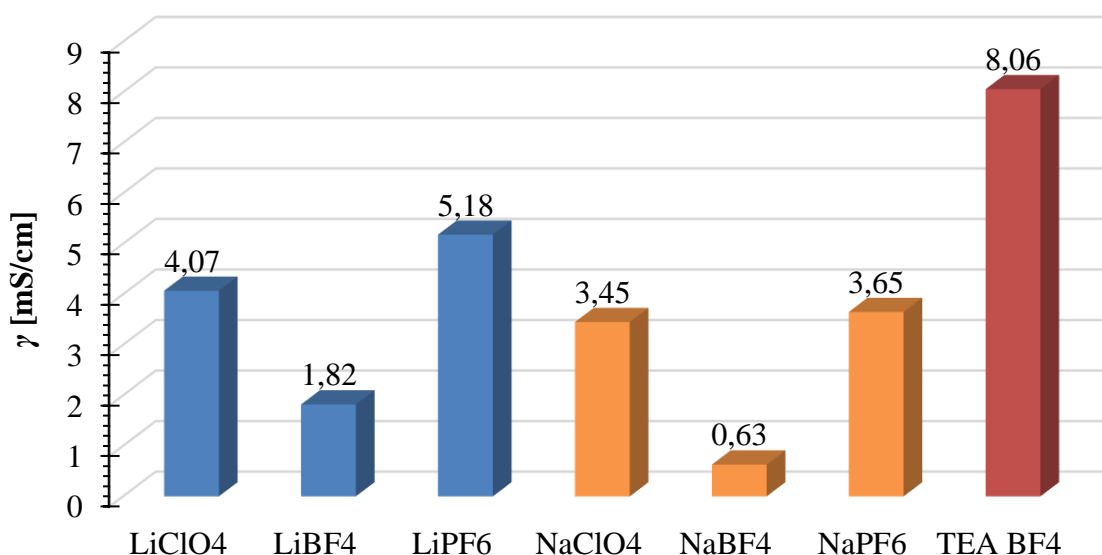
10.4.3 Gelové elektrolyty s kombinací ethylen karbonát s dimethyl karbonátem

Třetím použitým rozpouštědlem byla kombinace ethylen karbonátu a dimethylen karbonátu, které byly smíchány v hmotnostním poměru 1:1. Toto rozpouštědlo se řadí mezi konvenční rozpouštědla pro kapalně elektrolyty používané v Li-ion článcích pro dobré elektrochemické vlastnosti. V tabulce 33 jsou uvedeny všechny naměřené a odečtené hodnoty měrných vodivostí a potenciálových oken.

Tabulka 33: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro různé typy vhodných solí s kombinací rozpouštědel ethylen karbonát/dimetyl karbonát (poměr 1:1 hmotnostně)

Použitá sůl	Měrná vodivost a potenciálová okna		
	γ [mS/cm]	U [V]	
		I = 5 μ A	I = 10 μ A
<i>LiClO₄</i>	4,07	>5,10	>5,10
<i>LiBF₄</i>	1,82	3,17	3,56
<i>LiPF₆</i>	5,18	3,06	3,37
<i>NaClO₄</i>	3,45	3,42	3,73
<i>NaBF₄</i>	0,63	2,63	3,71
<i>NaPF₆</i>	3,65	>5,10	>5,10
<i>TEA BF₄</i>	8,06	2,57	3,31

Na základě uvedené tabulky opět nejvyšší měrné vodivosti dosahuje gelový elektrolyt s amonnou solí TEA BF₄, v kategorii lithných solí má opět nejlepší měrnou vodivost gelový elektrolyt s lithium hexafluorofosfátem a v kategorii sodných solí se sodium hexafluorofosfátem. Měrné vodivosti gelových elektrolytů jsou srovnány graficky na obrázku 31.



Obr. 31: Grafické porovnání měrných vodivostí vybraných solí s kombinací rozpouštědel ethylen karbonát/dimethyl karbonát (poměr 1:1 hmotnostně)

Z tabulky 33 je vidět, že elektrochemicky nejstabilnější jsou gelové elektrolyty se solemi LiClO₄ a NaPF₆, kde hodnota potenciálových oken přesahuje nastavený měřicí rozsah 5,1 V. Opticky byly všechny gelové elektrolyty průhledné. Mechanické vlastnosti se výrazně lišily. Z hlediska celkového zhodnocení všechny vzorky, respektive gelové elektrolyty negativně během procesu polymerace měnili svůj objem. Pravděpodobně docházelo k reaktivní chemické reakci mezi monomerem a rozpouštědlem a docházelo ke zmenšování objemu výsledného zpolymerovaného vzorku. V důsledku tohoto jevu byly gely objemově a povrchově nehomogenní, proto kombinace těchto solí a rozpouštědla byla pro další výzkum nevhodná,

i přes velmi dobrou měrnou vodivost. Vzorky se solemi LiClO_4 , NaBF_4 a NaPF_6 měly velmi nízkou adhezi, dostačující pevnost pro dobrou manipulaci a elasticitu odpovídající gelovým materiálům. Zbylé vzorky měly velmi vysokou adhezi vůči podložce, nízkou pružnost, elasticitu a pevnost, což bylo dalším důvodem, proč je tato kombinace převážně s lithnými solemi nevhodná.

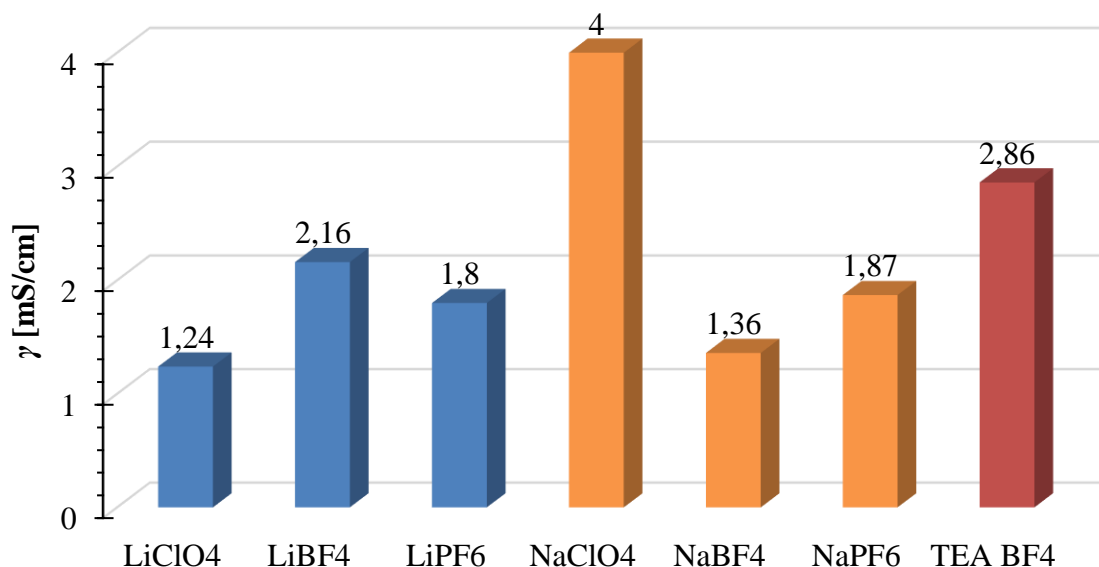
10.4.4 Gelové elektrolyty s γ -butyrolaktonem

Dalším použitým rozpouštědlem byl γ -butyrolakton. V následující tabulce 34 jsou uvedeny naměřené a vypočítané hodnoty měrných vodivostí a potenciálových oken.

Tabulka 34: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro různé typy vhodných solí s rozpouštědlem γ -butyrolakton

Použitá sůl	Měrná vodivost a potenciálová okna		
	γ [mS/cm]	U [V]	
		$I = 5 \mu\text{A}$	$I = 10 \mu\text{A}$
LiClO_4	1,24	2,37	3,04
LiBF_4	2,16	2,48	3,27
LiPF_6	1,80	2,69	3,35
NaClO_4	4,00	2,02	3,65
NaBF_4	1,36	4,79	>5,10
NaPF_6	1,87	>5,10	>5,10
TEA BF_4	2,86	3,05	3,52

Z uvedené tabulky je patrné, že nejvyšší měrné vodivosti dosahuje gelový elektrolyt s chloristanem sodným, v kategorii lithných solí má nejlepší měrnou vodivost gelový elektrolyt s lithium tetrafluoroborátem. Měrné vodivosti gelových elektrolytů jsou srovnány graficky na obrázku 32. Potenciálová okna všech vzorků se pohybují kolem rozmezí od 2,5 V do 3,5 V až na výjimky se sodnými solemi NaBF_4 a NaPF_6 , kde hodnoty přesahují nastavený měřený rozsah 5,1 V. Opticky byly všechny gelové elektrolyty průhledné. Mechanické vlastnosti všech gelových elektrolytů byly téměř stejné. Všechny vzorky měly velmi nízkou adhezi, respektive nebyly lepkavé, dále byly dostatečně pevné a elastické pro dobrou manipulaci. Povrchově byly všechny vzorky vlhké a zanechávaly mokré stopy jak v polymerační formě, tak i v měřících celách. Vzhledem k nižším vodivostem ve srovnání s předchozími rozpouštědly, toto rozpouštědlo nebylo vhodné pro další výzkum a experimenty.



Obr. 32: Grafické porovnání měrných vodivostí vybraných solí s rozpouštědlem γ -butyrolakton

10.4.5 Gelové elektrolyty s *N,N* dimethylformamidem

Předposledním zkoumaným rozpouštědlem pro použití v gelových elektrolytech byl *N,N* dimethylformamid. U všech zkoumaných vzorků s tímto rozpouštědlem a všemi použitými solemi (viz předchozí rozpouštědla) došlo k částečnému až úplnému zpolymerování. Nicméně všechny vzorky byly vysoce křehké nebo svými vlastnostmi odpovídaly kapalině o velmi vysoké viskozitě, proto nebylo možné u těchto vzorků vyseknutí vzorku kruhového průřezu.

10.4.6 Gelové elektrolyty s dimethoxyethanem

Posledním zkoumaným rozpouštědlem byl dimethoxyethan. V kombinaci se všemi vybranými solemi nedošlo ke zpolymerování ani jednoho vzorku. Příprava a polymerace vzorků byla několikrát opakována, avšak s negativním výsledkem. Toto rozpouštědlo vlivem chemických reakcí negativně ovlivňovalo proces polymerace a nedošlo k zesíťování polymerní sítě gelových elektrolytů.

10.4.7 Dílčí souhrn

V následující tabulce 35 je uvedeno srovnání gelových elektrolytů z hlediska měrných vodivostí pro všechny uvedené kombinace solí a rozpouštědel.

Tabulka 35: Srovnání měrných vodivostí gelových elektrolytů s vybranými solemi a rozpouštědly

<i>Použitá sůl</i>	Měrná vodivost – γ [mS/cm]			
	PC	EC/DEC (1:1 hm.)	EC/DMC (1:1 hm.)	GBA
<i>LiClO₄</i>	2,75	1,47	4,07	1,24
<i>LiBF₄</i>	1,75	1,98	1,82	2,16
<i>LiPF₆</i>	2,82	3,06	5,18	1,80
<i>NaClO₄</i>	1,96	1,35	3,45	4,00
<i>NaBF₄</i>	0,98	0,98	0,63	1,36
<i>NaPF₆</i>	2,20	6,46	3,65	1,87
<i>TEA BF₄</i>	7,55	52,74	8,06	2,86

Z naměřených výsledků je zřejmé, že nejlepších měrných vodivostí dosahují gelové elektrolyty s použitím rozpouštědla etylen karbonát a dimethyl karbonát (hmotnostní poměr 1:1) a se solí LiClO₄, LiPF₆, nebo NaPF₆. Jednu z nejvyšších hodnot konduktivity dosáhl gel s výše uvedenou směsí rozpouštědel a solí LiPF₆, kde měrná vodivost dosáhla hodnoty 5,18 mS/cm. U gelových elektrolytů s tímto rozpouštědlem však docházelo ke změně objemu během procesu polymerace, proto tato kombinace byla nevhodná pro další experimenty. Na základě všech zmíněných faktů a hodnot měrných vodivostí i potenciálových oken byla pro další experimenty vybrána vodivostní složka skládající se z rozpouštědla etylen karbonát a diethyl karbonát (hmotností poměr 1:1) s lithnou solí LiPF₆. Gelové elektrolyty s touto kombinací vodivé složky měly velké potenciálové okno a dobré mechanické vlastnosti. Celkově nejlepších měrných vodivostí i velkých potenciálových oken dosahovaly gelové elektrolyty s amonnou solí TEA BF₄, které by měly nejlepší uplatnění v superkondenzátorech.

Ve srovnání s výzkumem dle vybraných publikací [1], [19], [26], [31], [35], [56], [68] byly zkoušeny unikátní kombinace solí a rozpouštědel s předem stanoveným poměr jednotlivých chemických látek vodivostní a polymerní složky gelového elektrolytu na základě předchozích experimentů. Bylo dosaženo srovnatelných, a v některých případech i lepších výsledků, především měrných vodivostí ($\gamma > 6$ mS/cm) a elektrochemické stability.

10.5 Modifikace gelových elektrolytů síťovacími činidly

Další část této práce byla zaměřena na modifikaci gelových elektrolytů různými síťovacími činidly, která určovala míru zesíťování celého polymerního systému. Síťovací činidlo je látka reagující s makromolekulárními řetězci lineárního nebo rozvětveného polymeru za vzniku příčných vazeb, kterými řetězce spojuje do prostorové polymerní sítě. Bylo vybráno několik síťovacích činidel, a to: ethylen glykol dimethakrylát (EDMA), diethylen glykol dimethakrylát (DEDMA), triethylen glykol dimethakrylát (TEDMA), tetraethylen glykol dimethakrylát (TTEDMA), 1,4-butandiol dimethakrylát (BEDMA). Pro tyto experimenty byla zvolena vodivostní složka LiPF_6 o molární koncentraci 0,5 mol/l v rozpouštědle EC/DEC (hmotností poměr 1:1). Množství monomeru MMA bylo dáno molárním podílem 20 mol% k vodivostní složce (sůl + rozpouštědlo). Množství konkrétního síťovacího činidla a iniciátoru polymerace BEE bylo dáno šesti kombinacemi molárních podílů k monomeru MMA, a to 0,35; 1,75 a 3,50 mol% a zvolené molární podíly iniciátoru polymerace k monomeru byly 0,1 a 1,0 mol%.

V následujících podkapitolách jsou podrobně uvedeny a popsány všechny naměřené výsledky.

10.5.1 Gelové elektrolyty s ethylen glykol dimethakrylátem

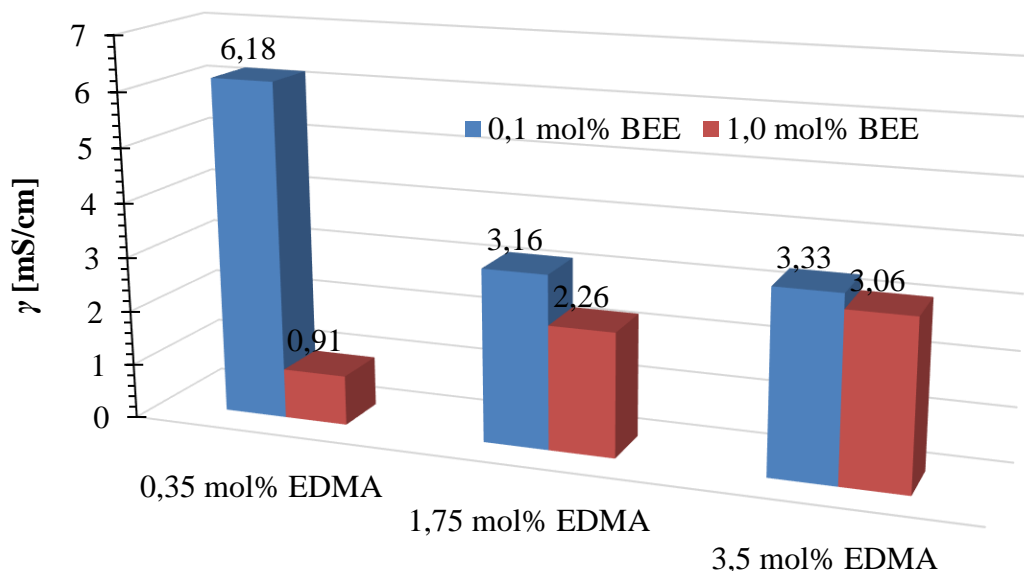
Výchozím síťovacím činidlem byl ethylen glykol dimethakrylát. Toto síťovací činidlo vyniká dobrou schopností vytvářet vazby v kombinaci s methyl methakrylátem. Měrná elektrická vodivost a potenciálové okno připravených vzorků je uvedena v tabulce 36.

Tabulka 36: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro vybrané kombinace množství iniciátoru polymerace BEE a síťovacího činidla EDMA

Měrná vodivost a potenciálová okna				
Molární podíl [mol%]		γ [mS/cm]	U [V]	
EDMA	BEE		I = 5 μA	I = 10 μA
0,35	0,1	6,18	2,56	3,56
0,35	1,0	0,91	2,71	3,16
1,75	0,1	3,16	4,46	>5,10
1,75	1,0	2,26	2,91	3,42
3,50	0,1	3,33	3,90	4,35
3,50	1,0	3,06	4,57	5,07

Jak je zřejmé z tabulky, nejvyšší měrnou vodivost má vzorek s nejnižším molárním podílem síťovacího činidla EDMA a iniciátoru polymerace BEE ve vztahu k monomeru. Naměřená měrná elektrická vodivost byla 6,18 mS/cm, což bylo pravděpodobně dáno nízkou mírou zesíťování gelového elektrolytu. Vzorek vykazoval velmi vysokou adhezi k podložce (elektrodě) a naopak velmi nízkou pevnost. Vlastnostmi připomínal spíše kapalinu o velmi vysoké viskozitě, která byla vysoce lepkavá, což umožňovalo dobrý transport lithných iontů.

Manipulace s tímto vzorkem byla velmi problematická. Vzorek se stejným množstvím EDMA, ale s molárním podílem BEE 1,0 mol%, vykazoval podobné mechanické vlastnosti, ale měl nejnižší měrnou vodivost 0,91 mS/cm. První vzorky byly připravovány také bez použití síťovacího činidla, ale ani jeden vzorek nezpolymeroval. Grafické srovnání měrných vodivostí těchto připravených vzorků je vidět na obrázku 33.



Obr. 33: Grafické porovnání měrných vodivostí vybraných kombinací množství iniciátoru polymerace BEE a síťovacího činidla EDMA

Další vzorky s molárním podílem síťovacího činidla 1,75 a 3,50 mol% měly podobné hodnoty měrných vodivostí i podobné mechanické vlastnosti. Tyto gelové elektrolyty neměly téměř žádnou adhezi k podložce, byly dostatečně pevné a pružné, i když po určité míře mechanického namáhání došlo k jejich lámání. Gelové elektrolyty s vyšším molárním podílem síťovacího činidla 3,50 mol% měly nepatrně lepší mechanické vlastnosti.

Všechny měřené vzorky byly opticky průhledné. Z hlediska potenciálových oken je elektrochemicky nejstabilnější gelový elektrolyt s molárním podílem EDMA 1,75 mol% + BEE 0,1 mol% a EDMA 3,5 mol% + BEE 1,0 mol%.

10.5.2 Gelové elektrolyty s diethylen glykol dimethakrylátem

Dalším použitým síťovacím činidlem byl diethylen glykol dimethakrylát. Rozdíl mezi ethylen glykol dimethakrylátem je dán délkou molekulového řetězce, kde je v tomto případě navíc jedna molekula kyslíku. Kombinace všech naměřených dat a vyhodnocených výsledků je uvedena v tabulce 37.

Tabulka 37: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro vybrané kombinace množství iniciátoru polymerace BEE a síťovacího činidla DEDMA

Měrná vodivost a potenciálová okna				
Molární podíl [mol%]		γ [mS/cm]	U [V]	
DEDMA	BEE		I = 5 μ A	I = 10 μ A
0,35	0,1		nezpolymeroval	
0,35	1,0		nezpolymeroval	
1,75	0,1		nezpolymeroval	
1,75	1,0		nezpolymeroval	
3,50	0,1	8,27	3,31	4,33
3,50	1,0	3,97	4,00	5,09

Z tabulky je patrné, že pro molární podíly síťovacího činidla DEDMA 0,35 a 1,75 mol% nedošlo ke zpolymerování vzorků, respektive nedošlo k vytvoření příčných vazeb propojující řetězec monomeru a vytvoření dostatečné polymerní sítě. Gelové elektrolyty s molárním podílem 3,5 mol% DEDMA měly vysokou měrnou vodivost, která dosahovala v případě molárního podílu iniciátoru polymerace BEE k monomeru MMA 0,1 mol% až k hranici 9 mS/cm, ale z hlediska mechanických vlastností tyto gelové materiály byly nevhodné a manipulace s nimi byla velmi obtížná. Zmíněné zpolymerované vzorky byly průhledné. Potenciálová okna byla dostatečně široká.

10.5.3 Gelové elektrolyty s triethylen glykol dimethakrylátem

Třetím zkoumaným síťovacím činidlem byl triethylen glykol dimethakrylát, který se proti předchozímu (DEDMA) lišil délkou molekulového řetězce. Rozdíl je dán jednou molekulou kyslíku navíc. Kombinace všech naměřených dat a vyhodnocených výsledků je uvedena v tabulce 38.

Tabulka 38: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro vybrané kombinace množství iniciátoru polymerace BEE a síťovacího činidla TEDMA

Měrná vodivost a potenciálová okna				
Molární podíl [mol%]		γ [mS/cm]	U [V]	
TEDMA	BEE		I = 5 μ A	I = 10 μ A
0,35	0,1		nezpolymeroval	
0,35	1,0		nezpolymeroval	
1,75	0,1	0,28	2,63	3,28
1,75	1,0		nezpolymeroval	
3,50	0,1	4,95	4,34	>5,10
3,50	1,0		nemožná manipulace	

V případě použití tohoto síťovacího činidla nedošlo rovněž ke zpolymerování většiny vzorků, jak je vidět v uvedené tabulce. Změřit se podařily pouze dva gelové elektrolyty s molárním podílem TEDMA 1,75 a 3,5 mol% v kombinaci s nižším molárním podílem

iniciátoru polymerace 0,1 mol%. Měrná vodivost jednoho zpolymerovaného vzorku dosahovala hranice hodnoty 5 mS/cm. Mechanické vlastnosti toto síťovací činidlo opět nepředurčují pro další výzkum a použití v gelových elektrolytech, především pro jejich vysokou adhezi k podložce, nízkou mechanickou pevnost (hodně se trhal). Manipulace byla velmi problematická, proto se nepovedlo poslední zpolymerovaný vzorek (3,5 mol% TEDMA + 1,0 mol% BEE) vložit do měřicí cely. Opticky opět byly všechny gelové elektrolyty průhledné. Potenciálová okna u měřených vzorků byla optimální.

10.5.4 Gelové elektrolyty s tetraethylen glykol dimethakrylátem

Posledním síťovacím činidlem v této kategorii byl tetraethylen glykol dimethakrylát, který se opět vůči předchozímu (TEDMA) lišil délkou molekulového řetězce a přítomností jedné molekuly kyslíku navíc. V tabulce 39 jsou uvedeny všechny kombinace naměřených dat a vyhodnocených výsledků.

Tabulka 39: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro vybrané kombinace množství iniciátoru polymerace BEE a síťovacího činidla TTEDMA

Měrná vodivost a potenciálová okna				
Molární podíl [mol%]		γ [mS/cm]	U [V]	
TTEDMA	BEE		I = 5 μ A	I = 10 μ A
0,35	0,1		nezpolymeroval	
0,35	1,0		nezpolymeroval	
1,75	0,1		nezpolymeroval	
1,75	1,0		nezpolymeroval	
3,50	0,1	7,30	1,99	3,63
3,50	1,0		nemožná manipulace	

Z uvedených dat v tabulce je patrné že zpolymerovaly pouze dva vzorky s molárním podílem síťovacího činidla TTEDMA 3,5 mol%. Vzorek v kombinaci s molárním podílem iniciátoru polymerace 1,0 mol% se nepodařilo vyseknout a vložit do měřicí cely, protože jeho mechanické vlastnosti neumožňovaly jakoukoliv manipulaci vzhledem k vysoké adhezi k polymerační cele. Naopak gelový elektrolyt s molárním podílem iniciátoru polymerace 0,1 mol% byl elastický, adheze k podložce byla téměř nulová, povrchově byl vlhký a zanechával mokré stopy, celková mechanická pevnost a manipulace s tímto vzorkem byla dobrá. Z hlediska elektrických a elektrochemických vlastností měl gelový elektrolyt vyšší měrnou vodivost, ale naopak nižší rozsah potenciálových oken, proto nebyl vhodný pro další experimenty. Opticky byly oba zpolymerované gelové elektrolyty průhledné.

10.5.5 Gelové elektrolyty s 1,4-butandiol dimethakrylátem

Posledním zkoumaným síťovacím činidlem byl 1,4-butandiol dimethakrylát, který se nejbližší podobá molekulové struktuře a řetězci ethylen glykol dimethakrylátu. Naměřená a vypočtená data vybraných kombinací molárních podílů síťovacího činidla a iniciátoru polymerace jsou uvedeny v tabulce 40.

Tabulka 40: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro vybrané kombinace množství iniciátoru polymerace BEE a síťovacího činidla BEDMA

Měrná vodivost a potenciálová okna				
Molární podíl [mol%]		γ [mS/cm]	U [V]	
BEDMA	BEE		I = 5 μ A	I = 10 μ A
0,35	0,1		nezpolymeroval	
0,35	1,0		nezpolymeroval	
1,75	0,1	1,39	3,98	>5,10
1,75	1,0	1,99	5,09	>5,10
3,50	0,1	0,33	4,22	>5,10
3,50	1,0	2,27	3,54	4,52

Z tabulky je patrné že vzorky s nejnižším zvoleným molárním podílem síťovacího činidla BEDMA 0,35 mol% vůbec nezpolymerovaly. Další vzorky s molárním podílem síťovacího činidla 1,75 a 3,5 mol% měly srovnatelnou měrnou vodivost kolem hranice 2 mS/cm, která je průměrově nižší u těchto gelových elektrolytů než u předchozích s jinými typy síťovacích činidel. Potenciálová okna jsou široká a překračují pro proud 10 μ A nastavený měřicí rozsah 5,1 V. Všechny měřené vzorky byly opticky průhledné. Mechanické vlastnosti těchto gelových elektrolytů byly srovnatelné, gely byly pevné, vysoce elastické a pružné, adheze k podložce byla nízká. Vzhledem k nižším hodnotám měrných vodivostí nebyly vhodné pro další experimenty tohoto výzkumu.

10.5.6 Dílčí souhrn

Na základě jednotlivých podkapitol jsou v této části porovnány vlastnosti gelových elektrolytů s vybranými síťovacími činidly. Jednotlivá síťovací činidla se převážně lišila délkou molekulového řetězce, což mělo výrazný vliv na vytváření příčných vazeb, které spojují monomer do polymerní sítě v průběhu polymerace prostřednictvím UV záření. V tabulce 41 jsou porovnány gelové elektrolyty z hlediska měrných vodivostí podle použitého typu síťovacího činidla. Buňky v tabulce obsahující pomlčky znamenají, že vzorky nezpolymerovaly nebo s nimi nebyla možná manipulace vzhledem k jejich negativním mechanickým vlastnostem – viz dílčí podkapitoly.

Tabulka 41: Porovnání měrných vodivostí gelů s různými síťovacími činidly

Molární podíl [mol%]		Měrná vodivost – γ [mS/cm]				
Síťovací čin.	BEE	EDMA	DEDMA	TEDMA	TTEDMA	BEDMA
0,35	0,1	6,18	---	---	---	---
0,35	1,0	0,91	---	---	---	---
1,75	0,1	3,16	---	0,28	---	1,39
1,75	1,0	2,26	---	---	---	1,99
3,50	0,1	3,33	8,27	4,95	7,30	0,33
3,50	1,0	3,06	3,97	---	---	2,27

Pozn.: „---“ vzorky nezpolymerovaly / nebyly použitelné

Podle provedených experimentů je nejvhodnějším síťovacím činidlem ethylen glykol dimethakrylát (zeleně označený sloupec v tabulce). Dalším kritériem byly mechanické vlastnosti a šíře potenciálových oken. Proto bylo nadále používáno jako součást polymerní složky pro další experimenty a modifikaci gelových elektrolytů v molárním podílu 3,5 mol% v kombinaci s molárním podílem iniciátoru polymerace BEE 1,0 mol% vůči monomeru. Dalším vhodným kandidátem bylo i síťovací činidlo 1,4-butandiol dimethakrylát, které mělo rovněž široká potenciálová okna a vhodné mechanické vlastnosti, ale v porovnání s ethylenem glykol dimethakrylátem dosahovaly gelové elektrolyty nižších měrných vodivostí, proto nebylo nadále používáno. Gelové elektrolyty se zbylými síťovacími činidly, i když dosahovaly vyšších hodnot měrných vodivostí u některých vzorků, tak nebyly vhodné z hlediska mechanických vlastností, a v některých případech měly i menší hodnoty potenciálových oken.

Kombinace síťovacích činidel a iniciátoru polymerace byla unikátní z hlediska vybraných typů a poměrů množství těchto dvou chemických látek nezbytných pro zpolymerování gelového elektrolytu. V případě použití ethylen glykol dimethakrylátu bylo dosaženo z celkového hlediska několikanásobně lepších výsledků, především měrných vodivostí, oproti publikovaným výsledkům [12], [19], [68], [96], které se zabývali problematikou síťovacích činidel a iniciátorů polymerace prostřednictvím UV záření. Z obecného hlediska gelových polymerních elektrolytů na bázi MMA jsou dosažené hodnoty srovnatelné s [56].

10.6 Náhrada methyl methakrylátu jinými akryláty

Zde byl výzkum zaměřen na modifikaci gelových polymerních elektrolytů různými monomery na bázi akrylátů. Monomer je hlavní složkou polymerní části, jehož množství a typ ovlivňoval mechanické vlastnosti, hustotu zesíťování a spolu se síťovacím činidlem míru a počet vazeb vzniklé polymerní sítě, které vznikly v průběhu polymerace prostřednictvím UV záření působením iniciátoru polymerace. Pro tento účel, kromě výchozího methyl methakrylátu (MMA), bylo vybráno několik dalších typů monomerů. Vybranými monomery byly ethyl methakrylát (EMA), lauryl methakrylát (LMA), butyl methakrylát (BMA), isobutyl methakrylát (IBMA), stearyl methakrylát (SAMA), 2-Ethoxyethyl methakrylát (EOEMA), 3-(trimethoxysiLil)propyl methakrylát (TSPMA). Chemické složení gelového elektrolytu opět vychází z doposud provedených experimentů a vyhodnocených výsledků, kde se pouze měnil použitý monomer a jeho molární podíl vůči vodivostní složce (sůl + rozpouštědlo). V první části byly porovnány dvě vodivostní složky v kombinaci se všemi zmíněnými monomery. Naopak v dalších částech byla zvolena pouze jedna vodivostní složka o molární koncentraci 0,5 mol/l soli LiPF_6 v rozpouštědle EC/DEC (hmotností poměr 1:1). Molární podíl monomeru vůči vodivostní složce se měnil v rozmezí od 5 mol% do 30 mol% po kroku 5 mol%. Množství síťovacího činidla a iniciátoru polymerace se přizpůsoboval na základě zvoleného molárního podílu monomeru vůči vodivostní složce. Molární podíl síťovacího činidla EDMA vůči monomeru byl 3,5 mol% a současně molární podíl iniciátoru polymerace BEE vůči monomeru byl 1,0 mol%. Všechny provedené experimenty a vyhodnocené výsledky jsou uvedeny a shrnuty v následujících podkapitolách.

10.6.1 Gelové elektrolyty s různými monomery

V této části byly porovnány připravené vzorky s různými monomery z hlediska měrných elektrických vodivostí a potenciálových oken. První sada vzorků se solí LiClO_4 o molární koncentraci 0,5 mol/l v rozpouštědle PC a druhá se solí LiPF_6 o stejné molární koncentraci v rozpouštědle EC/DEC (hmotnostní poměr 1:1). Molární podíl monomeru vůči vodivostní složce byl 20 mol%. Molární podíl síťovacího činidla EDMA vůči monomeru byl 3,5 mol% a současně molární podíl iniciátoru polymerace BEE vůči monomeru byl 1,0 mol%. V tabulce 42 jsou porovnány gelové elektrolyty z hlediska měrných vodivostí a odečtených hodnot potenciálových oken s vodivostní složkou LiClO_4 v PC na základě použitého typu monomeru.

Tabulka 42: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro různé typy vybraných monomerů s vodivostní složkou LiClO₄ v PC

Měrná vodivost a potenciálová okna			
Použitý monomer	γ [mS/cm]	U [V]	
		I = 5 μ A	I = 10 μ A
MMA	1,95	2,89	3,14
EMA	1,81	2,88	3,14
LMA	zpolymeroval částečně a nehomogenně		
BMA	2,81	2,64	3,11
IBMA	3,04	2,48	3,35
SAMA	zpolymeroval částečně a nehomogenně		
EOEMA	1,68	3,18	3,58
TSPMA	1,44	2,81	2,98

Z uvedené tabulky je patrné, že měrná vodivost všech měřených gelových elektrolytů se pohybuje v rozmezí od 1 mS/cm do 3 mS/cm a potenciálová okna pro hodnoty proudů 5 a 10 μ A se pohybují kolem hodnoty 3 V. Vzorky s lauryl methakrylátem a stearyl methakrylátem zpolymerovaly nehomogenně. Celková plocha zpolymerovaného gelu v místě vysokého množství monomeru připomínala svými mechanickými vlastnostmi kapalinu o velmi vysoké viskozitě a hustotě (kašovitá bílá směs) a v místě malého množství monomeru to byl gel o dobré mechanické pevnosti a výborných elastických vlastnostech (matně čirý). Pravděpodobně to bylo způsobeno vysokou molární hmotností i viskozitou monomeru, kde i přes dobré rozmíchání všech látek, během polymerace docházelo k usazování monomeru v polymerační formě díky vyšší viskozitě, než mělo rozpouštědlo. Tyto vzorky se vzhledem k mechanickým vlastnostem nepodařilo vložit do měřících cel. Gelové elektrolyty s monomerem methyl methakrylát a ethyl methakrylát měly prakticky totožné mechanické vlastnosti, hodnoty měrných vodivostí a průběhy potenciálových oken. Oba vzorky byly průhledné, adheze k podložce byla nulová, mechanická pevnost a elasticita byla velmi nízká, gely byly křehké a lámavé, po určité míře mechanického namáhání se začaly drodit. Gelový elektrolyt s obsahem butyl methakrylátu byl neprůhledný – bílý, adheze k podložce byla velmi nízká, mechanická pevnost a elasticita (pružnost) byla dostatečná. Se vzorkem byla dobrá manipulace. V případě použití monomeru isobutyl methakrylátu se vzorky svými mechanickými vlastnostmi přibližovaly pevným látkám, přirovnat by se daly svými vlastnostmi k vosku. Vzorky byly bílé, vysoce křehké – lámavé a měly vysokou adhezi k teflonové podložce polymerační cely. Gelové elektrolyty s použitím posledních dvou typů monomerů (EOEMA a TSPMA) byly svými elektrickými, elektrochemickými a mechanickými vlastnostmi téměř totožné. Oba vzorky byly průhledné, měly nízkou pevnost a elasticitu, byly křehké a lámavé. Adheze k podložce byla nulová.

V další tabulce 43 jsou dle stejných kritérií porovnány gelové elektrolyty s vodivostní složkou LiPF_6 v EC/DEC (hmotnostní poměr 1:1).

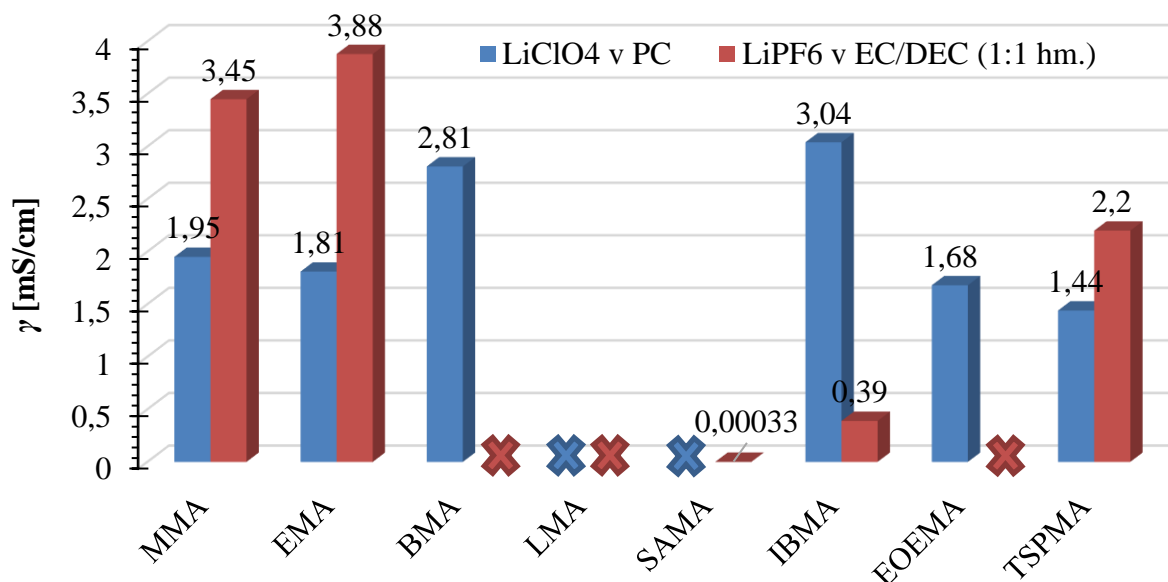
Tabulka 43: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro různé typy vybraných monomerů s vodivostní složkou LiPF_6 v EC/DEC (1:1 hm.)

Použitý monomer	γ [mS/cm]	Měrná vodivost a potenciálová okna	
		U [V]	
		$I = 5 \mu\text{A}$	$I = 10 \mu\text{A}$
MMA	3,45	1,74	1,99
EMA	3,88	2,74	3,18
LMA	zpolymeroval částečně a nehomogenně		
BMA	nemožná manipulace		
IBMA	0,39	2,57	3,00
SAMA	$3,30 \times 10^{-4}$	>5,10	>5,10
EOEMA	nemožná manipulace		
TSPMA	2,20	2,64	2,87

Z tabulky je vidět, že měrná vodivost a hodnoty potenciálových oken měřených gelových elektrolytů se oproti předchozí tabulce výrazně lišily. Hodnoty měrných vodivostí se pohybovaly v celých řádech od desetin $\mu\text{S/cm}$ po jednotky mS/cm . Nejvyšší měrné vodivosti dosahovaly gelové elektrolyty s monomerem methyl methakrylát a ethyl methakrylát. Oba vzorky měly rovněž totožné mechanické vlastnosti i hodnoty měrných vodivostí. Oba vzorky byly průhledné, adheze k podložce byla téměř nulová, mechanická pevnost a elasticita byla velmi nízká, gely byly křehké a lámavé. Po určité míře mechanického namáhání se začaly drodit. Naopak nejnižší hodnotu měrné vodivosti měl gelový elektrolyt s monomerem stearyl methakrylát. Vzorky s tímto monomerem a lauryl methakrylátem, jak v předchozím případě s LiClO_4 v PC, zpolymerovaly nehomogenně. Celková plocha zpolymerovaného gelu v místě vysokého množství monomeru připomínala svými mechanickými vlastnostmi kapalinu o velmi vysoké viskozitě a hustotě (kašovitá bílá směs) a v místě malého množství monomeru to byl gel o dobré mechanické pevnosti a výborných elastických vlastnostech (matně čirý). Pravděpodobně to bylo způsobeno vysokou molární hmotností i viskozitou monomeru, kde i přes dobré rozmíchání všech látek během polymerace, docházelo k usazování monomeru v polymerační formě díky vyšší viskozitě, než mělo rozpouštědlo. Vzorek s lauryl methakrylátem se vzhledem k mechanickým vlastnostem nepodařilo vyseknout a vložit do měřicí cely. Naopak vzorek se stearyl methakrylátem i přes tyto uvedené vlastnosti se podařil vyseknout v místě malého množství monomeru (polymeru) a následně vložit do měřicí cely. Gelový elektrolyt s obsahem butyl methakrylátu během procesu polymerace změnil objem, došlo ke zmenšení objemu. Výsledný vzorek byl tenký film s odstínem do bílé barvy. Povrchově mokrá, mechanicky mírně elastický, ale vysoce drolivý při pokusu o manipulaci, proto nešel vložit do měřicí cely. Vzorky s isobutyl methakrylátem se podobaly svými mechanickými vlastnostmi vzorkům s butyl methakrylátem, ale vzhledem k mírně lepším mechanickým vlastnostem se vzorek podařilo vložit do měřicí cely a změřit. Gelový elektrolyt s použitím monomeru 2-Ethoxyethyl methakrylát měl velmi špatné mechanické vlastnosti,

proto se nepodařilo vyseknout vzorek a vložit do měřicí cely. Gelový elektrolyt byl průhledný, v průběhu polymerace došlo ke zmenšení objemu výsledného gelu. Při manipulaci byl až extrémně lámavý a drolivý. Gelový elektrolyt s posledním typem monomeru (TSPMA) byl průhledný, na povrchu byly mokré stopy, mechanicky byl dostatečně pevný a elastický pro dostatečnou manipulaci a vložení do měřicí cely. Po překročení určité meze mechanického namáhání došlo k popraskání gelu.

Závěrem této části práce je na obrázku 34 grafické porovnání měrných vodivostí gelových elektrolytů s vybranými monomery pro obě vodivostní složky: LiClO_4 v PC a LiPF_6 v EC/DEC (hm. poměr 1:1). Křížky v grafu značí, pro jaké vzorky nebylo provedeno měření z důvodu, že gelový elektrolyt nezpolymeroval, nebo vzhledem k jeho mechanickým vlastnostem nešel vložit do měřicí cely. Další kapitoly této části se už zabývají jednotlivými monomery z hlediska molárních podílů vůči vodivostní složce (vybrána LiPF_6 v EC/DEC - 1:1 hm.) a jejich vlivu na elektrické, elektrochemické a mechanické vlastnosti.



Obr. 34: Grafické porovnání měrných vodivostí vybraných monomerů se solemi LiClO_4 v PC a LiPF_6 v EC/DEC (1:1 hm.)

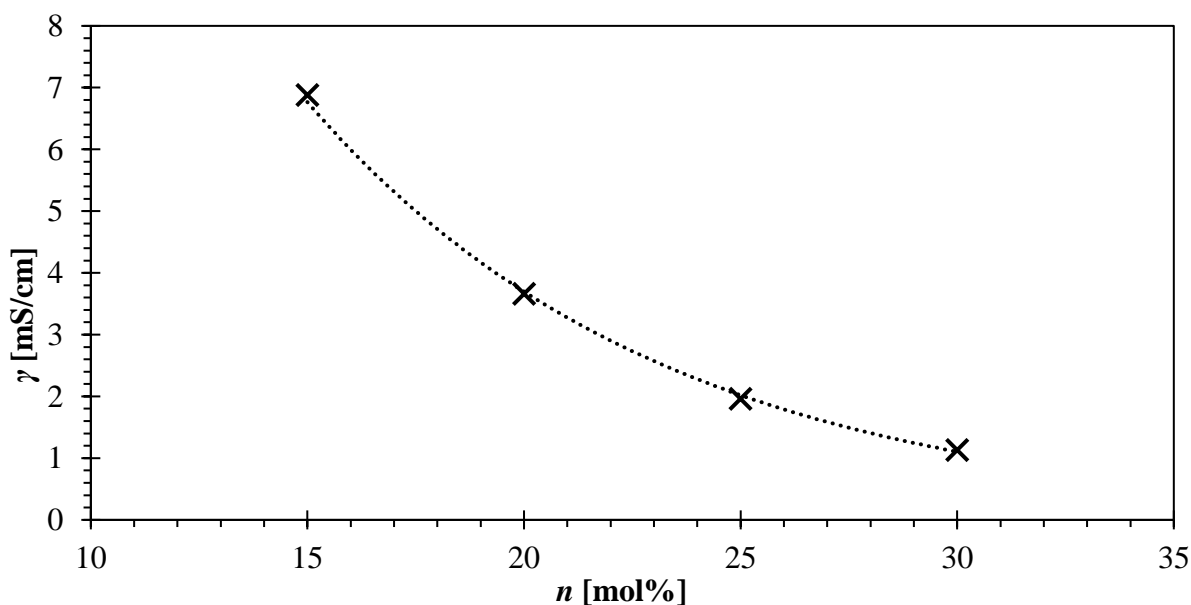
10.6.2 Gelové elektrolyty s ethyl methakrylátem

Prvním použitým monomerem byl ethyl methakrylát, který má srovnatelné elektrické, elektrochemické a mechanické vlastnosti s methyl methakrylátem. V tabulce 44 jsou uvedeny měrné vodivosti a potenciálová okna v závislosti na molárním podílu ethyl methakrylátu vůči vodivostní složce.

Tabulka 44: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro závislost molárního podílu monomeru EMA k vodivostní složce (LiPF₆ + EC/DEC 1:1 hm.)

Měrná vodivost a potenciálová okna			
Molární podíl [mol%]	γ [mS/cm]	U [V]	
		I = 5 μ A	I = 10 μ A
5		nezpolymeroval	
10		nezpolymeroval	
15	6,88	3,17	4,20
20	3,66	3,64	4,56
25	1,96	4,30	4,93
30	1,13	4,07	4,89

Z tabulky je patrné, že množství monomeru má výrazný vliv na měrnou vodivost. Nejvyšší měrná vodivost byla dosažena u vzorku s molárním podílem 15 mol% EMA. Tento vzorek měl nejnižší elektrochemickou stabilitu, respektive hodnoty odečtených potenciálových oken, což je dáno mírou zesíťování a je úzce spojeno i s mechanickou pevností gelového elektrolytu. Mechanické a elastické vlastnosti byly velmi dobré a se vzorky šlo velmi dobře manipulovat, adheze byla velmi nízká. Gel s molárním podílem 15 mol% byl velmi měkký a v polymerační formě zanechal vlhké stopy, jeho mechanická pevnost byla nízká i přes velkou elasticitu. Gely s 5 a 10 mol% nezpolymerovaly. S nárůstem molárního podílu monomeru klesala měrná vodivost, ale zvětšovala se mechanická pevnost a širší potenciálového okna. Změna měrné vodivosti je dána zhušťováním polymerní sítě, což má nežádoucí vliv na transport iontů v této síti a klesá měrná vodivost celého gelového systému. Všechny zpolymerované vzorky byly průhledné. Závislost měrné vodivosti gelových elektrolytů na molárním podílu monomeru vůči vodivostní složce je zobrazena na obrázku 35. Trend průběhu této závislosti se přibližuje exponenciální klesající funkci. Vzhledem ke všem uvedeným pozitivním vlastnostem je tento monomer vhodný pro využití v gelových polymerních elektrolytech.

Obr. 35: Závislost měrné vodivosti na molárním podílu monomeru EMA k vodivostní složce (LiPF₆ + rozpouštědlo EC/DEC 1:1 hm.)

10.6.3 Gelové elektrolyty s lauryl methakrylátem

Dalším použitým monomerem byl lauryl methakrylát. V tabulce 45 jsou uvedeny hodnoty měrných vodivostí a potenciálových oken.

Tabulka 45: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro závislost molárního podílu monomeru LMA k vodivostní složce (LiPF₆ + EC/DEC 1:1 hm.)

Měrná vodivost a potenciálová okna			
Molární podíl [mol%]	γ [mS/cm]	U [V]	
		I = 5 μ A	I = 10 μ A
5		nezpolymeroval	
10		nezpolymeroval	
15	nešlo odečíst	>5,10	>5,10
20	nešlo odečíst	>5,10	>5,10
25	$3,39 \times 10^{-4}$	>5,10	>5,10
30	$5,53 \times 10^{-4}$	>5,10	>5,10

Z tabulky je patrné, že hodnoty měrných vodivostí se pohybují v desetinách μ S/cm a pro vzorky s molárním podílem 15 a 20 mol% nešlo odečíst z Nyquistovy impedance. Naopak elektrochemická stabilita všech měřených vzorků je vysoká a hodnoty potenciálových oken překračují nastavený měřicí rozsah 5,1 V.

Vzorek s molárním podílem 5 mol% nezpolymeroval. Vzorek s molárním podílem 10 mol% zpolymeroval částečně, ale nemohl být změřen a vložen do měřicí cely vzhledem ke špatným mechanickým vlastnostem. Mechanické vlastnosti zbylých vzorků byly velmi podobné. Na povrchu po polymeraci byly mokré stopy. Vzorky byly mírně elastické s nízkou mírou pružnosti a velikost adheze k podložce byla nízká. S narůstajícím molárním podílem se zvětšovala mechanická pevnost. Opticky byly všechny gely matné. Na základě uvedených faktů nebyl tento monomer vhodný pro použití v gelových elektrolytech, především kvůli nízké měrné vodivosti a nevhodným mechanickým vlastnostem.

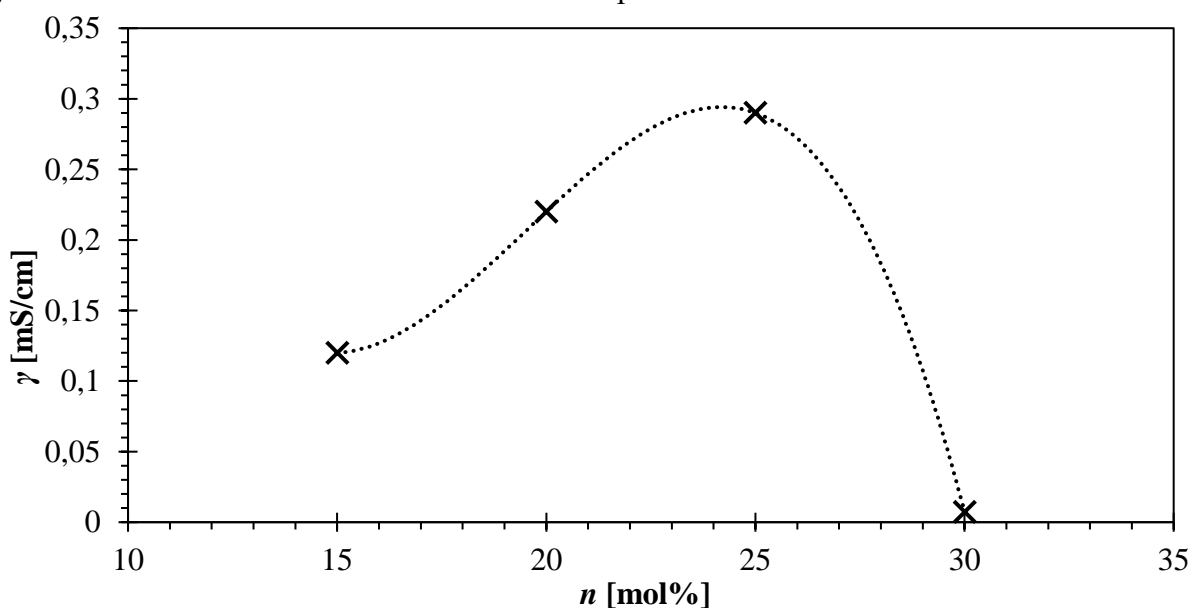
10.6.4 Gelové elektrolyty s butyl methakrylátem

Třetím zkoumaným monomerem byl butyl methakrylát. V následující tabulce 46 jsou uvedeny hodnoty měrných vodivostí a potenciálových oken.

Tabulka 46: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro závislost molárního podílu monomeru BMA k vodivostní složce (LiPF₆ + EC/DEC 1:1 hm.)

Měrná vodivost a potenciálová okna				
Molární podíl [mol%]	γ [mS/cm]	U [V]		
		I = 5 μ A	I = 10 μ A	
5		nezpolymeroval		
10		nezpolymeroval		
15	0,12	4,14	4,89	
20	0,22	3,92	4,66	
25	0,29	3,22	4,09	
30	7,16x10 ⁻³	3,38	4,41	

Vzorky s molárním podílem 5 a 10 mol% nezpolymerovaly, vzhledem k nízkému molárnímu podílu monomeru vůči vodivostní složce nezpolymerované směsi gelového elektrolytu. Z tabulky je vidět, že hodnoty měrných vodivostí pro molární podíl monomeru 15 až 25 mol% se pohybují v desetinách mS/cm. Pro molární podíl 30 mol% měrná vodivost klesla výrazně na hodnotu 7,16 μ S/cm. Hodnoty potenciálových oken se u všech zpolymerovaných vzorků pohybovaly v rozmezí od 3 do 5 V. Opticky byly vzorky matně bílé. Během procesu polymerace došlo u všech vzorků ke změně objemu, tloušťka kapalné směsi v polymerační formě se zmenšila přibližně o polovinu na cca 0,3 – 0,4 mm. Všechny gely byly po vyjmutí z polymeračních cel povrchově mokré a zanechávaly mokré stopy, jak v polymerační cele, tak i v měřicí cele. Mechanicky byly měkké, elastické a při namáhání se nelámaly. Při narůstajícím molárním podílu monomeru ovšem mechanická pevnost klesala i elasticita klesala. Všechny vzorky měly velmi nízkou adhezi k podložce, proto s nimi byla i dostatečná manipulace. Vzhledem k dosaženým nízkým měrným vodivostem a negativní změně objemu během polymerace nebyl tento monomer vhodný pro použití v gelových elektrolytech. Na obrázku 36 je závislost měrné vodivosti na molárním podílu monomeru vůči vodivostní složce.

Obr. 36: Závislost měrné vodivosti na molárním podílu monomeru BMA k vodivostní složce (LiPF₆ + rozpouštědlo EC/DEC 1:1 hm.)

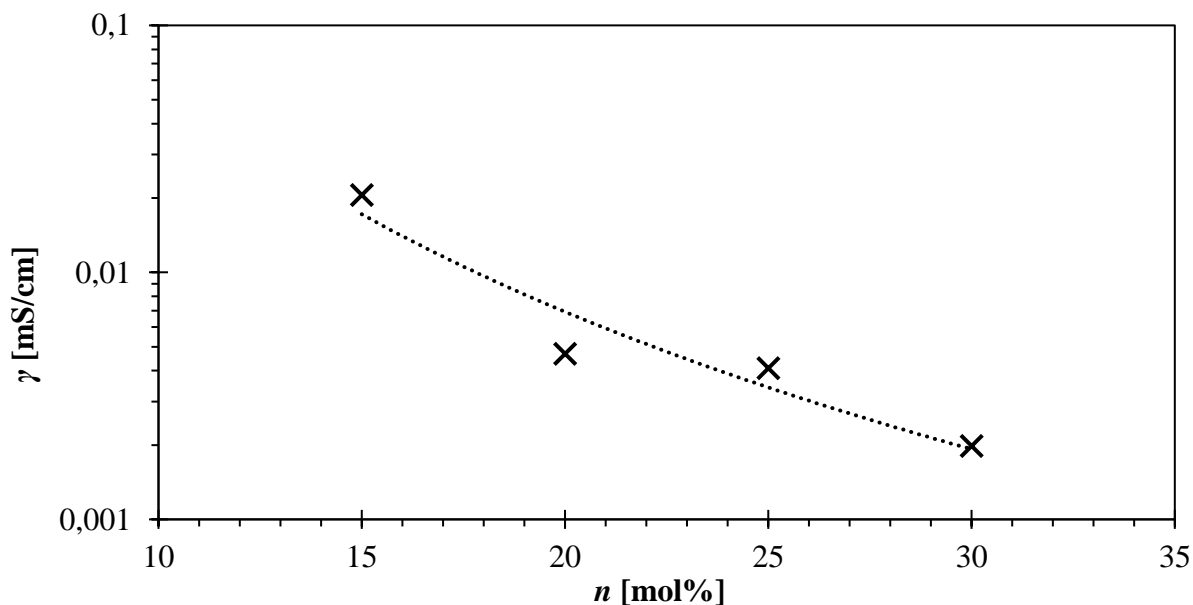
10.6.5 Gelové elektrolyty s isobutyl methakrylátem

Čtvrtým zkoumaným monomerem pro použití v gelových elektrolytech byl isobutyl methakrylát. Hodnoty vypočtených měrných vodivostí a hodnoty odečtených potenciálových oken jsou uvedeny v tabulce 47.

Tabulka 47: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro závislost molárního podílu monomeru IBMA k vodivostní složce (LiPF₆ + EC/DEC 1:1 hm.)

Měrná vodivost a potenciálová okna			
Molární podíl [mol%]	γ [mS/cm]	U [V]	
		I = 5 μ A	I = 10 μ A
5		nezpolymeroval	
10		nezpolymeroval	
15	2,06x10 ⁻²	2,50	3,30
20	4,69x10 ⁻³	3,97	4,91
25	4,10x10 ⁻³	4,12	4,95
30	1,98x10 ⁻³	4,38	>5,10

Na základě uvedených dat v tabulce je vidět, že hodnoty měrných vodivostí jsou velmi nízké a s narůstajícím molárním podílem monomeru vůči vodivostní složce klesají. Naopak elektrochemická stabilita s nárůstem molárního podílu monomeru se zvyšovala. Trend závislosti měrné vodivosti na molární koncentraci odpovídá klesající logaritmické funkci, jak je vidět i na obrázku 37.



Obr. 37: Závislost měrné vodivosti na molárním podílu monomeru IBMA k vodivostní složce (LiPF₆ + rozpouštědlo EC/DEC 1:1 hm.)

Mechanické vlastnosti se podobaly gelovým elektrolytům s předchozím monomerem butyl methakrylátem. Vzorky s molárním podílem 5 a 10 mol% nezpolymerovaly. Opticky byly

rovněž vzorky matně bílé a během procesu polymerace také došlo ke změně (zmenšení) objemu o polovinu na tloušťku cca 0,3 – 0,5 mm. Gelový elektrolyt s molárním podílem 15 mol% byl po vyjmutí z polymerační cely hodně povrchově vlhký, patrně vlivem uvolněné kapalné složky. U ostatních vzorků se tento jev nevyskytoval. Mechanicky byly pružné, elastické a nelámavé. Při narůstajícím molárním podílu monomeru mechanická pevnost stoupala a elasticita i pružnost klesala. Všechny vzorky měly nízkou adhezi k podložce, proto s nimi byla i dobrá manipulace. Vzhledem k velmi nízkým měrným vodivostem a negativní změně objemu během polymerace nebyl také tento monomer vhodný pro použití v gelových elektrolytech.

10.6.6 Gelové polymerní elektrolyty s 2-ethoxyethyl methakrylátem

Předposledním zkoumaným monomerem byl 2-ethoxyethyl methakrylát. V tabulce 48 jsou uvedeny hodnoty měrných vodivostí a potenciálových oken měřených gelových elektrolytů.

Tabulka 48: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro závislost molárního podílu monomeru EOEMA k vodivostní složce (LiPF₆ + EC/DEC 1:1 hm.)

Molární podíl [mol%]	Měrná vodivost a potenciálová okna		
	γ [mS/cm]	U [V]	
		I = 5 μ A	I = 10 μ A
5		nezpolymeroval	
10		nezpolymeroval	
15		částečně zpolymeroval - nezměřen	
20	1,86	4,99	>5,10
25	0,68	4,81	>5,10
30	0,51	4,90	>5,10

Z tabulky je patrné, že vzorky s molárním podílem 5 a 10 mol% monomeru k vodivostní složce nezpolymerovaly. Vzorek s molárním podílem 15 mol% zpolymeroval částečně, mechanicky to byla spíše kapalina o velmi vysoké viskozitě s vysokou adhezní schopností k podložce. Manipulace nebyla možná, proto nebyl vyseknut a vložen do měřicí cely. Ostatní vzorky zpolymerovaly, ale jejich mechanické vlastnosti byly špatné, i manipulace s nimi. Mechanická pevnost byla velmi nízká, gelové elektrolyty se drobily a lámaly. S nárůstem molárního podílu monomeru vůči vodivostní složce se sice mechanická pevnost zvyšovala, ale i tak s nimi byla problematická manipulace od vyseknutí až po vložení do měřicí cely. Nejvyšší měrné vodivosti dosáhl vzorek s molárním podílem 20 mol%, ale v porovnání s jinými monomery byl nízký. Elektrochemická stabilita všech měřených vzorků byla vysoká a hodnoty potenciálových oken, pro hodnotu proudu 10 μ A, přesahují nastavený měřený rozsah 5,1 V. Opticky byly gelové elektrolyty průhledné. Vzhledem k uvedeným skutečnostem, jako je nízká měrná vodivost a nedostatečné mechanické vlastnosti, tak tento monomer byl nevhodný pro použití v gelových polymerních elektrolytech.

10.6.7 Gelové elektrolyty s 3-(trimethoxysilyl)propyl methakrylátem

Posledním použitým monomerem byl 3-(trimethoxysilyl)propyl methakrylát. Hodnoty vypočtených měrných vodivostí a hodnoty odečtených potenciálových oken jsou uvedeny v tabulce 49.

Tabulka 49: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro závislost molárního podílu monomeru TSPMA k vodivostní složce (LiPF₆ + EC/DEC 1:1 hm.)

Měrná vodivost a potenciálová okna			
Molární podíl [mol%]	γ [mS/cm]	U [V]	
		I = 5 μ A	I = 10 μ A
5		nezpolymeroval	
10		nezpolymeroval	
15	6,37	3,07	3,60
20	1,38	3,63	4,09
25	0,98	2,48	2,59
30	0,57	3,31	4,27

Z tabulky je vidět, že vzorky s molárním podílem monomeru 5 a 10 mol% nezpolymerovaly. Nejvyšší měrnou vodivost měl gelový elektrolyt s molárním podílem monomeru 15 mol%, která přesahovala hranici 6 mS/cm. Nejnižší měrnou vodivost měl gelový elektrolyt s molárním podílem 30 mol%.

Gelové elektrolyty byly opticky průhledné až matné. Z hlediska mechanických vlastností byl gel s molárním podílem monomeru 15 mol% mírně adhezivní k podložce, dostatečně pevný, elastický a pružný. Na povrchu gelového elektrolytu byly mokré stopy a povrch byl nehomogenně vlhký. U ostatních vzorků s narůstajícím molárním podílem monomeru rostla i mechanická pevnost a elasticita. Adheze k podložce byla nulová a se vzorky byla vynikající manipulace. Po určitém mechanickém tlaku se gelové elektrolyty začaly drolit. Z celkového hlediska vzhledem k hodnotám měrných vodivostí, pozitivních mechanických vlastností a dostatečných šířích potenciálových oken je tento monomer vhodný pro použití v gelových elektrolytech.

10.6.8 Dílčí souhrn

V tabulce 50 jsou porovnány vzorky vybraných monomerů z hlediska měrné vodivosti v závislosti na molárním podílu monomeru vůči vodivostní složce (LiPF₆ v EC/DEC 1:1 hm). Buňky v tabulce obsahující pomlčky znamenají, že vzorky nezpolymerovaly nebo s nimi nebyla možná manipulace vzhledem k jejich negativním mechanickým vlastnostem – viz dílčí podkapitoly.

Tabulka 50: Porovnání všech použitých monomerů z hlediska měrné vodivosti pro závislost molárního podílu monomeru k vodivostní složce (LiPF₆ + EC/DEC 1:1 hm.)

Molární podíl [mol%]	Měrná vodivost – γ [mS/cm]					
	EMA	LMA	BMA	IBMA	EOEMA	TSPMA
5	---	---	---	---	---	---
10	---	---	---	---	---	---
15	6,88	---	0,12	$2,06 \times 10^{-2}$	---	6,37
20	3,66	---	0,22	$4,69 \times 10^{-3}$	1,86	1,38
25	1,96	$3,39 \times 10^{-4}$	0,29	$4,10 \times 10^{-3}$	0,68	0,98
30	1,13	$5,53 \times 10^{-4}$	$7,16 \times 10^{-3}$	$1,98 \times 10^{-3}$	0,51	0,57

Pozn.: „---“ vzorky nezpolymerovaly / nebyly použitelné

Nejlepší vlastnosti mají gelové elektrolyty s monomerem ethyl methakrylátem (zelený sloupec tabulky). Dalším použitelným monomerem pro gelové elektrolyty vzhledem k měrným vodivostem, elektrochemické stabilitě a mechanickým vlastnostem byl 3-(trimethoxysilyl)propyl methakrylát (TSPMA). Další uvedené monomery nejsou vhodné pro gelové elektrolyty vzhledem k nízké měrné vodivosti nebo nevyhovujícím mechanickým vlastnostem. Gelové elektrolyty, kde byl použit monomer lauryl methakrylát, vykazovaly nejnižší měrné elektrické vodivosti (červený sloupec).

V této části byly zkoumány nové kombinace a poměry jednotlivých chemických látek pro gelové polymerní elektrolyty se zaměřením na nejznámější a komerčně nejpoužívanější akryláty. Tato část výzkumu vycházela především z odborných publikací [19], [26], [56], [68], [71], čímž bylo dosaženo v případě použití akrylátu EMA, popřípadě TSPMA srovnatelných i lepších výsledků.

10.7 Modifikace gelových elektrolytů iontovými kapalinami

Velice perspektivním aditivem pro gelové polymerní elektrolyty se ukázaly být iontové kapaliny. Iontové kapaliny samy o sobě vynikaly především vyšší hodnotou měrné elektrické vodivosti v porovnání s klasickými aprotickými rozpouštědly, nízkou tenzí par, elektrochemickou a teplotní stabilitou. Vzhledem k faktu, že chemické reakce probíhají v iontových kapalinách jinak než v aprotických rozpouštědlech, mají kromě výše uvedených předností i větší odolnost proti vznícení a odolnost proti oxidaci a redukci. Gelový elektrolyt s vybranými iontovými kapalinami se skládal z vodivostní a z polymerní složky. Vodivostní složku tvořil roztok soli LiPF_6 rozpuštěné v rozpouštědle. V prvním případě bylo zvoleno jako rozpouštědlo směs aprotického rozpouštědla (EC/DEC v hmotnostním poměru 1:1) a k tomu byly přidány vybrané iontové kapaliny. Množství, resp. zvolený objem iontové kapaliny byl přidáván v objemových procentech vztažených k objemu aprotického rozpouštědla (EC/DEC 1:1 hm.), tento objem byl uvažován jako 100 %. Iontové kapaliny byly přidávány v různých procentuálních množstvích jejich objemu vůči objemu rozpouštědla v rozmezí 1 % - 200 %. Zvolená molarita soli LiPF_6 ve výsledné směsi rozpouštědla byla 0,5 mol/l. V dalším případě bylo aprotické rozpouštědlo zcela nahrazeno pouze vybranou iontovou kapalinou, kde se naopak měnila molarita soli LiPF_6 ve vybrané iontové kapalině, a to v rozmezí od 0 do 1,5 mol/l po kroku 0,25 mol/l. Polymerní část se skládala z monomeru methyl methakrylátu (MMA), síťovacího činidla ethylen glykol dimethakrylátu a iniciátoru UV polymerace benzoin ethyl etheru (BEE). Molární podíl monomeru MMA vůči vodivostní složce (sůl, rozpouštědlo a iontová kapalina nebo jen sůl a iontová kapalina) byl 20 mol%. Molární podíl síťovacího činidla EDMA vůči monomeru byl 3,5 mol% a současně molární podíl iniciátoru polymerace BEE vůči monomeru byl 1,0 mol%. Případné modifikace složení polymerní části jsou vedeny u jednotlivých experimentů v příslušných podkapitolách.

Vybranými iontovými kapalinami byly: 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid (EMIM TFSI), 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborát (EMIM BF_4), 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborát (BMIM BF_4), 1-ethyl-3-methylimidazolium hexafluorofosfát (EMIM PF_6), 1-ethyl-3-methylimidazolium dicyanamid (EMIM DCA) a 1-ethyl-3-methylimidazolium ethyl sulfát (EMIM ESO_4). Všechny provedené experimenty a vyhodnocené výsledky jsou uvedeny a shrnuty v následujících podkapitolách, které jsou rozděleny podle použité iontové kapaliny.

10.7.1 Gelové elektrolyty s 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imidem

Sledované gelové elektrolyty byly modifikovány iontovou kapalinou 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid (EMIM TFSI).

a) S přidavkem aprotického rozpouštědla

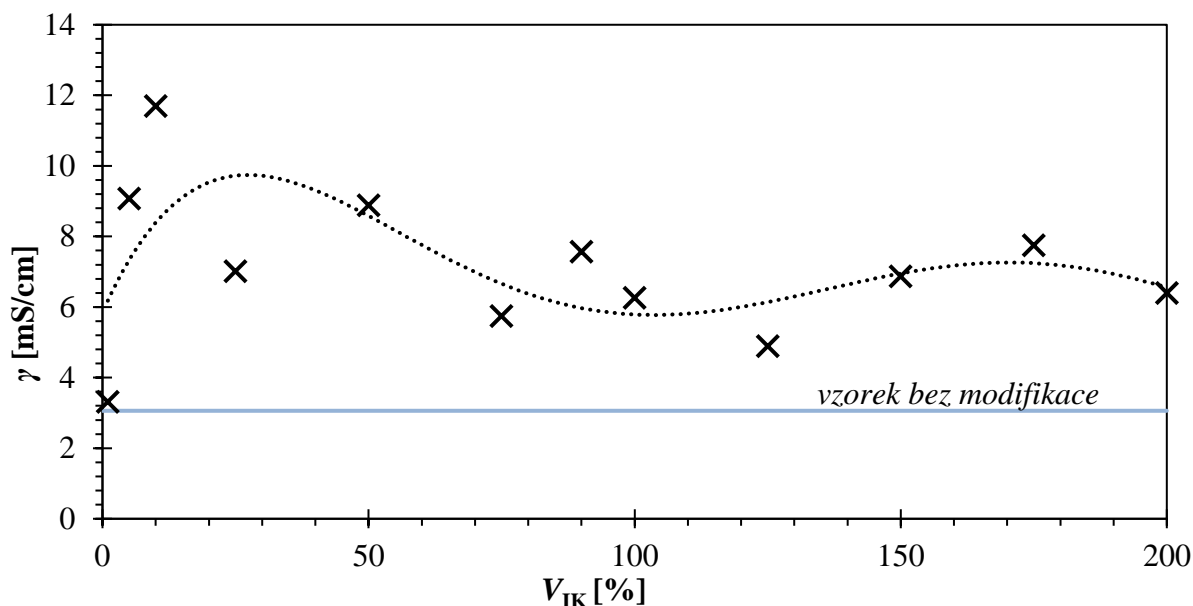
V následující tabulce 51 jsou uvedeny hodnoty měrných vodivostí a velikostí potenciálových oken pro gelové elektrolyty s přidavkem vybrané iontové kapaliny. Množství přidané iontové kapaliny bylo v procentuálním rozmezí objemu od 1 do 200 %.

Tabulka 51: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro iontovou kapalinu EMIM TFSI s použitím rozpouštědla EC/DEC (1:1 hm.)

Měrná vodivost a potenciálová okna				
<i>Přidaný objem</i> <i>IK [%]</i>	γ [mS/cm]	<i>U [V]</i>		
		<i>I = 5 μA</i>	<i>I = 10 μA</i>	
1	3,32	2,84	4,69	
5	9,08	4,39	4,60	
10	11,70	4,22	4,48	
25	7,02	3,13	3,49	
50	8,89	4,72	>5,10	
75	5,75	2,56	2,95	
90	7,57	4,48	4,97	
100	6,27	2,97	3,28	
125	4,90	2,82	3,25	
150	6,87	5,03	>5,10	
175	7,75	>5,10	>5,10	
200	6,40	4,73	>5,10	

Z uvedené tabulky je zřejmé, že nejvyšší měrné vodivosti dosahoval gelový elektrolyt s přidavkem 10 % objemu iontové kapaliny, velikost byla 11,70 mS/cm. Nejnižší měrnou vodivost měl vzorek s přidavkem 1 % objemu iontové kapaliny, a to 3,32 mS/cm, tato hodnota odpovídala v rámci rozptylu měřených hodnot vzorku bez modifikace iontovou kapalinou (3,06 mS/cm). Závislost měrné vodivosti modifikovaných gelových elektrolytů na přidaném objemu iontové kapaliny v procentech je na obrázku 38, kde je vidět, že trend závislosti je mírně klesající a je proložen polynomem 5. stupně. Modifikace touto iontovou kapalinou zlepšovala výrazně měrnou vodivost, a to v řádech desítek až stovek procent vzhledem ke gelovému elektrolytu bez modifikace. Hodnota měrné vodivosti gelu bez modifikace je vyznačena na obrázku modrou přímkou.

Nejnižší hodnota potenciálového okna byla 2,84 V a nejvyšší hodnoty překračovaly nastavený měřicí rozsah přístroje 5,1 V. Vzhledem k uvedeným skutečnostem a porovnání s gelovými elektrolyty bez modifikace, tato iontová kapalina zlepšovala elektrochemickou stabilitu, resp. rozšiřovala použitelné potenciálové okno.



Obr. 38: Závislost měrné vodivosti na přidaném objemu iontové kapaliny EMIM TFSI s použitím rozpouštědla EC/DEC (1:1 hm.)

Mechanické vlastnosti všech měřených vzorků s přidanou iontovou kapalinou EMIM TFSI byly téměř identické a na první pohled při manipulaci se vzorky bylo zřejmé, že tato iontová kapalina zlepšovala mechanické vlastnosti. Gelové elektrolyty byly dostatečně pevné a elastické, při manipulaci se s nimi dobře pracovalo. Adheze k podložce gelových elektrolytů byla velmi nízká až nulová. Opticky byly všechny gelové elektrolyty průhledné. S množstvím přidané iontové kapaliny se mírně zvyšovala pevnost a elasticita vzorků. Z celkového hlediska vzhledem k vysokým hodnotám měrných vodivostí, pozitivních mechanických vlastností a dostatečných šířích potenciálových oken je tato iontová kapalina vhodná jako aditivum pro použití v gelových elektrolytech.

b) Bez přídavku aprotického rozpouštědla

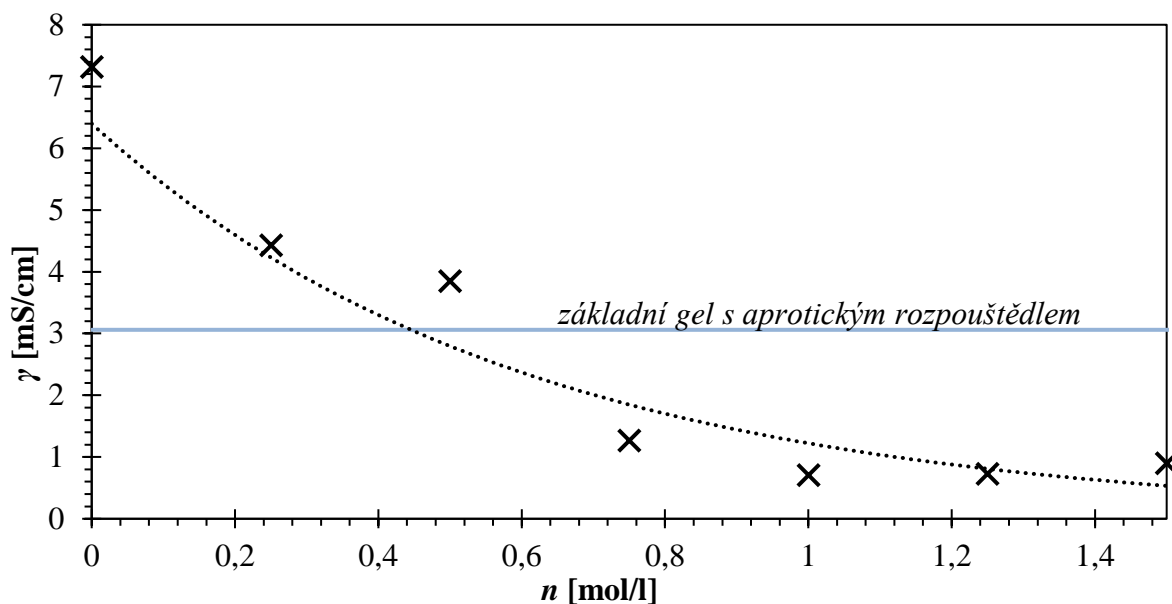
V tomto případě vybraná iontová kapalina nahradila aprotické rozpouštědlo. V následující tabulce 52 jsou uvedeny hodnoty měrných vodivostí a velikostí potenciálových oken pro gelové elektrolyty s vybranou iontovou kapalinou. Měněna byla pouze molární koncentrace soli LiPF_6 v iontové kapalině, která byla v rozmezí 0 až 1,5 mol/l po kroku 0,25 mol/l. Vzhledem k pomalé rozpustnosti pevných látek (soli a iniciátoru polymerace) iontovou kapalinou, bylo nutné tyto látky rozpouštět mícháním v iontové kapalině 24 hodin.

Tabulka 52: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro různou molární koncentrací LiPF₆ v iontové kapalině EMIM TFSI (jako rozpouštědlo)

Měrná vodivost a potenciálová okna				
Koncent. soli [mol/l]	γ [mS/cm]	U [V]		
		I = 5 μ A	I = 10 μ A	
0	7,32	2,62	3,01	
0,25	4,43	2,77	3,10	
0,50	3,85	3,32	3,85	
0,75	1,27	3,01	3,28	
1,00	0,71	3,69	4,96	
1,25	0,73	2,52	3,83	
1,50	0,90	5,09	>5,10	

Jak je vidět v tabulce, tak nejvyšší měrné vodivosti 7,32 mS/cm dosahoval gelový elektrolyt bez obsahu lithné soli (koncentrace 0 mol/l) v iontové kapalině. V tomto případě byla velikost měrné vodivosti dána samotnou iontovou kapalinou, která byla ukotvena v polymerní síti. Nejnižší měrnou vodivost měl vzorek s molární koncentrací 1,0 mol/l soli LiPF₆ v iontové kapalině, a to 0,71 mS/cm. Vzorky s vyšší molární koncentrací měly rovněž nízkou měrnou vodivost pod 1 mS/cm, která odpovídala v rámci rozptylu měřených hodnot nejnižší uvedené měrné vodivosti. Průběh závislosti měrné vodivosti gelových elektrolytů na molární koncentraci soli v iontové kapalině je na obrázku 39. Průběh této závislosti se podobal exponenciálně klesající funkci, kde s nárůstem obsahu soli v iontové kapalině klesala měrná vodivost gelových elektrolytů. Z grafu a tabulky je patrné, že vzorky s nízkou molární koncentrací soli, do 0,5 mol/l, zvyšovaly hodnotu měrné vodivosti oproti gelovým elektrolytům s použitím aprotického rozpouštědla. Pro porovnání je v grafu modrou přímkou vyznačena mez měrné vodivosti základního gelu s použitím klasického rozpouštědla (EC/DEC 1:1 hmot.) o molární koncentraci 0,5 mol/l soli LiPF₆.

Elektrochemická stabilita měřených vzorků nebyla příliš vysoká. V uvedené tabulce je vidět, jak velikost potenciálových oken s nárůstem molární koncentrace soli v iontové kapalině mírně narůstá. Průměrná velikost potenciálových oken pro proud 5 a 10 μ A byla v rozmezí 3 až 4 V.



Obr. 39: Závislost měrné vodivosti na molární koncentraci LiPF_6 v iontové kapalině EMIM TFSI (jako rozpouštědlo)

Všechny vzorky měly výborné mechanické vlastnosti a byla s nimi výborná manipulace. Gelové elektrolyty byly vysoce elastické, respektive pružné (nelámaly se a nedrolily). S rostoucí koncentrací soli v iontové kapalině se zvyšovala mechanická pevnost i elasticita vzorků. Povrchově byly všechny vzorky po vyjmutí z polymerační formy vlhké. Do koncentrace soli 1,0 mol/l v iontové kapalině byly vzorky opticky průhledné a s rostoucí koncentrací soli, od 1,25 mol/l, byly vzorky zbarveny hnědým odstínem. Na základě provedených měření a zmíněných faktů, i přes výborné mechanické vlastnosti, tato iontová kapalina nebyla vhodná jako náhrada aprotického rozpouštědla v gelových elektrolytech, z důvodu malé elektrochemické stability, nízkých měrných vodivostí při větších molárních koncentracích solí.

10.7.2 Gelové elektrolyty s 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborátem

Další iontová kapalina, která byla přidána do gelových elektrolytů, je 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborát (EMIM BF_4).

a) S přidavkem aprotického rozpouštědla

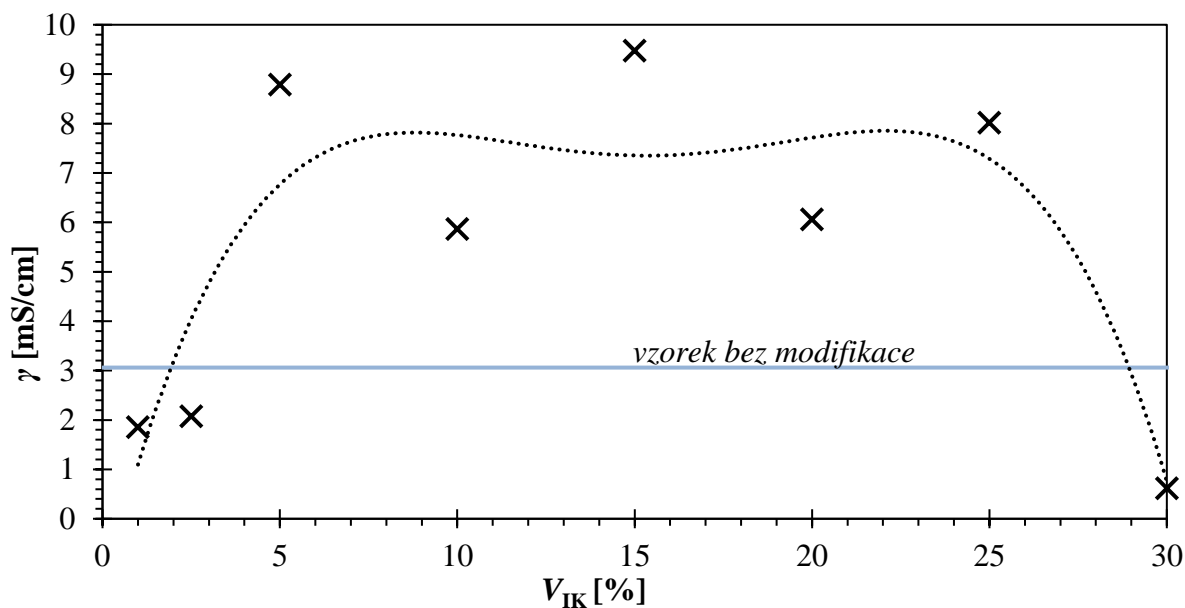
Hodnoty měrných vodivostí a velikostí potenciálových oken pro gelové elektrolyty s přidavkem objemu iontové kapaliny jsou uvedeny v tabulce 53. Přidaný objem iontové kapaliny byl v rozmezí od 1 do 150 objemových procent.

Tabulka 53: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro iontovou kapalinu EMIM BF₄ s použitím rozpouštědla EC/DEC (1:1 hm.)

<i>Přidaný objem</i>	Měrná vodivost a potenciálová okna			
	<i>IK [%]</i>	γ [mS/cm]	<i>U [V]</i>	
			<i>I = 5 μA</i>	<i>I = 10 μA</i>
1	1,86	3,20	4,28	
2,5	2,08	3,89	>5,10	
5	8,79	3,99	4,39	
10	5,87	2,93	3,69	
15	9,48	1,54	3,91	
20	6,06	3,87	4,62	
25	8,02	2,83	3,62	
30	0,62	2,71	3,09	

Na základě uvedené tabulky je zřejmé, že byly změřeny pouze vzorky s objemovým přídavkem iontové kapaliny do 30 %. Se vzorky s vyšším přídavkem objemu (50–150 %) nebyla možná manipulace, že nedošlo k úplné polymeraci a vzorky svými mechanickými vlastnostmi odpovídaly kapalině o velmi vysoké viskozitě, která byla zbarvena do bíla. Nejvyšší měrné vodivosti dosahoval gelový elektrolyt s přídavkem 15 % objemu iontové kapaliny, velikost byla 9,48 mS/cm. Nejnižší měrnou vodivost měl vzorek s přídavkem 30 % objemu iontové kapaliny, a to 0,62 mS/cm. Závislost měrné vodivosti modifikovaných gelových elektrolytů na přidaném objemu iontové kapaliny v procentech je na obrázku 40. Trend závislosti je parabolický, kde dochází k výraznému nárůstu měrné vodivosti a od hodnoty 25 % přídavku objemu iontové kapaliny naopak zase k výraznému poklesu. Tato závislost je proložena polynomem 4 stupně. Modifikace touto iontovou kapalinou v procentuálním rozmezí přídavku objemu 5–25 % zvyšovala výrazně měrnou vodivost, a to v řádech desítek až stovek procent vzhledem ke gelovému elektrolytu bez modifikace. Hodnota měrné vodivosti gelu bez modifikace je vyznačena na obrázku modrou přímkou.

Šíře potenciálových oken se nejčastěji pohybovala kolem hodnot 3 až 4 V. Rozptyl potenciálových oken nebyl nijak výrazný. Nejnižší hodnota potenciálového okna byla 1,54 V a nejvyšší hodnota překračovala nastavený měřicí rozsah přístroje 5,1 V. V porovnání s gelovými elektrolyty bez modifikace, tato iontová kapalina mírně zlepšovala elektrochemickou stabilitu, resp. rozšiřovala použitelné potenciálové okno.



Obr. 40: Závislost měrné vodivosti na přidaném objemu iontové kapaliny EMIM BF₄ s použitím rozpouštědla EC/DEC (1:1 hm.)

Mechanické a optické vlastnosti všech měřených vzorků se lišily na základě přidaného objemu iontové kapaliny. Vzorky s malým přídavkem iontové kapaliny měly malou mechanickou pevnost a elasticitu, při mechanickém namáhání se vzorky trhaly a lámaly. Adheze vůči podložce byla nízká, a opticky byly gelové elektrolyty průhledné. S nárůstem iontové kapaliny cca od 15 % přidaného objemu mírně rostla jeho mechanická pevnost a elasticita, naopak na jeho povrchu se začaly objevovat mokré stopy a povrchově byly vzorky mokré. Opticky s narůstajícím objemem iontové kapaliny se gelový elektrolyt stával neprůhledný a zabarvoval se do bílé barvy, vzorek s přídavkem objemu 30 % byl už čistě bílý a neprůhledný. Na základě všech provedených měření z hlediska měrných vodivostí a potenciálových oken s přihlédnutím k mechanickým a optickým vlastnostem byla tato iontová kapalina vhodná jako aditivum pro gelové elektrolyty, ale pouze v omezeném množství (od 5 do max. 30 % objemu).

b) Bez přídavku aprotického rozpouštědla

Aprotické rozpouštědlo bylo nahrazeno vybranou iontovou kapalinou pro použití v gelových elektrolytech, jenž je součástí vodivostní složky. V níže uvedené tabulce 54 jsou uvedeny hodnoty měrných vodivostí a potenciálových oken pouze pro vzorky, které zpolymerovaly a podařilo se je změřit. Vzhledem ke špatné chemické kompatibilitě iontové kapaliny a polymerní části gelových elektrolytů, bylo experimentálně provedeno několik modifikací. Modifikace měřených vzorků jsou uvedeny ve zmíněné tabulce (sloupec poznámky). Molární koncentrace soli LiPF₆ v iontové kapalině byla měněna v rozmezí 0 až 1,5 mol/l po kroku 0,25 mol/l. Vzhledem k pomalé rozpustnosti pevných látek (soli a iniciátoru polymerace) iontovou kapalinou, bylo nutné tyto látky rozpouštět mícháním v iontové kapalině

nejméně 24 hodin, a i tak nedošlo k dokonalému rozpuštění při větší molární koncentraci použité lithné soli (od 0,5 mol/l), tvořily se hrudky a shluky.

Tabulka 54: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro různou molární koncentrací LiPF₆ v iontové kapalině EMIM BF₄ (jako rozpouštědlo)

Měrná vodivost a potenciálová okna				
Koncent. soli [mol/l]	Poznámka	γ [mS/cm]	U [V]	
			I = 5 μ A	I = 10 μ A
0	množství EDMA – 7 mol%	11,37	3,07	3,24
0,5	---	5,60	2,66	2,81
0,5	síťovadlo BEDMA, rozpuštění soli při 60 °C	15,03	2,83	3,74

Z uvedené tabulky vyplývá, že se nepodařilo změřit celou zadanou koncentrační závislost soli v iontové kapalině a bylo nutné experimentálně provést několik modifikací, jak již bylo zmíněno v úvodu této kapitoly. Nejnižší měrnou vodivost 5,6 mS/cm měl vzorek o molární koncentraci soli 0,5 mol/l v iontové kapalině, jako jediný se podařilo vyseknout a vložit do měřicí cely i přes velmi špatné mechanické vlastnosti. Ostatní vzorky se nepodařilo vyseknout a vložit do měřicí cely, protože s nimi byla velmi špatná manipulace. Mechanicky byly všechny vzorky v této škále velmi měkké a podobné kapalině o velmi vysoké viskozitě, respektive nedošlo k vytvoření vazeb polymerního řetězce a gelový elektrolyt nedržel strukturu a tvar. První modifikace byla zaměřena na zvětšení množství molárního podílu monomeru MMA k vodivostní složce (iontová kapalina) s nulovou molární koncentrací soli a byly polymerovány dva vzorky, kde došlo ke změně výchozího molárního podílu z 20 mol% na 30 a 40 mol%. Tyto vzorky se rovněž nepodařilo vyseknout a vložit do měřicí cely, protože měly identické mechanické vlastnosti jako zmíněné předchozí vzorky, které se nepodařilo změřit. Další modifikace byla zaměřena na změnu molárního podílu síťovacího činidla EDMA k monomeru MMA z původních 3,5 mol% na 7 a 15 mol%. Vzorek s molárním podílem 7 mol% měl nulovou molární koncentraci soli a vzorek s molárním podílem 15 mol% měl molární koncentraci soli 0,5 mol/l v iontové kapalině a při míchání byl zahříván na 40 °C vzhledem k problematické rozpustnosti soli v této iontové kapalině, tvořily se shluky a hrudky. Mechanické vlastnosti byly rovněž identické jak u předchozích vzorků, ale jeden vzorek se podařilo změřit, viz tabulka. Poslední modifikací s touto iontovou kapalinou, jako rozpouštědlo, byla změna typu iniciátoru polymerace z EDMA na BEDMA v původním množství, molární podíl síťovacího činidla k monomeru byl 3,5 mol%. Vzhledem ke špatnému rozpouštění soli v této iontové kapalině byl vzorek po dobu míchání zahříván na 60 °C, i přesto nedošlo k dokonalému rozpuštění soli. Přes totožné mechanické vlastnosti, jak předchozí vzorky, se podařilo tento vzorek vyseknout a vložit do měřicí cely a z hlediska měrné vodivosti došlo k několikanásobnému nárůstu vůči gelovému elektrolytu s aprotickým rozpouštědlem, respektive s vodivostní složkou 0,5 mol/l LiPF₆ v EC/DEC (1:1 hmot.). Opticky byly všechny vzorky neprůhledné a bílé barvy.

Z uvedené tabulky je vidět, že průměrná velikost potenciálových oken pro proud 5 a 10 μ A byla kolem hodnoty 3 V, tudíž elektrochemická stabilita nebyla příliš vysoká.

Vzhledem k velmi špatným mechanickým vlastnostem, které neodpovídají gelovým materiálům, i přes vysoké hodnoty měrných vodivostí, je tato iontová kapalina nevhodná jako náhrada za aprotické rozpouštědlo pro gelové elektrolyty. Dalším aspektem byla malá šíře potenciálových oken, což souviselo s nízkou elektrochemickou stabilitou těchto vzorků. Výzkum s touto iontovou kapalinou byl nadále bezpředmětný.

10.7.3 Gelové elektrolyty s 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborátem

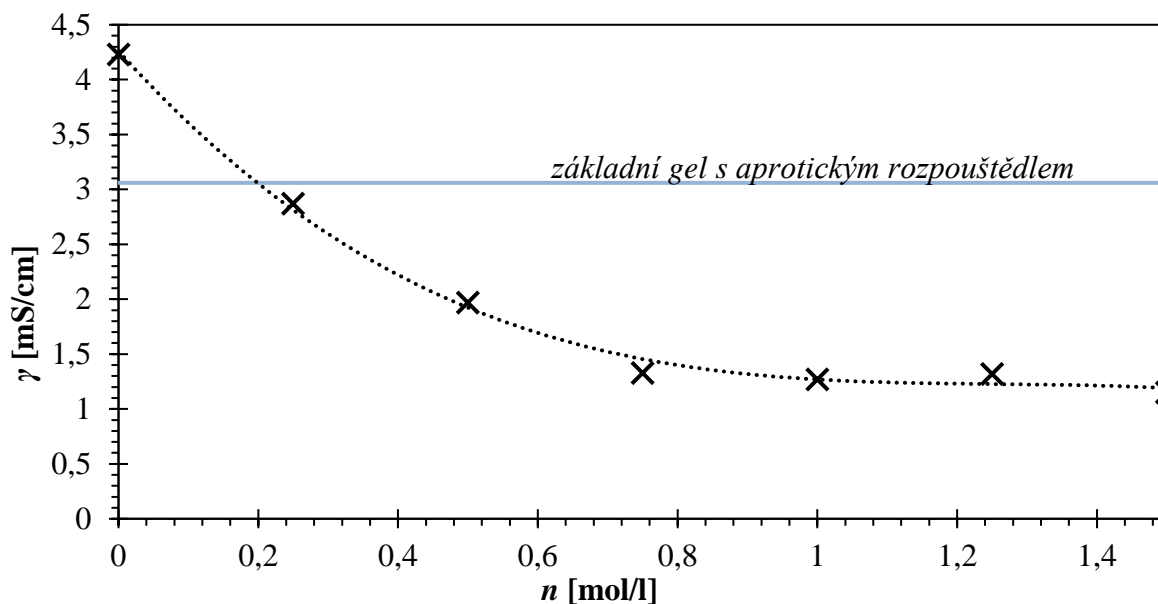
Iontová kapalina 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborát (BMIM BF₄) byla zkoumána pouze jako náhrada za aprotické rozpouštědlo. V tabulce 55 jsou uvedeny měřené hodnoty měrných vodivostí a velikosti potenciálových oken. Měněna byla pouze molární koncentrace soli LiPF₆ v iontové kapalině, která byla v rozmezí 0 až 1,5 mol/l po kroku 0,25 mol/l. Vzhledem k pomalé rozpustnosti pevných látek (soli a iniciátoru polymerace) iontovou kapalinou, bylo nutné tyto látky rozpouštět mícháním v iontové kapalině 24 hodin.

Tabulka 55: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro různou molární koncentrací LiPF₆ v iontové kapalině BMIM BF₄ (jako rozpouštědlo)

Měrná vodivost a potenciálová okna			
Koncent. soli [mol/l]	γ [mS/cm]	U [V]	
		I = 5 μ A	I = 10 μ A
0	4,23	2,04	2,64
0,25	2,87	0,47	0,83
0,50	1,97	0,62	0,82
0,75	1,33	1,01	1,25
1,00	1,27	0,97	1,14
1,25	1,32	0,88	0,99
1,50	1,15	2,35	2,93

Z tabulky je patrné, že nejvyšší měrné vodivosti 4,23 mS/cm dosahoval gelový elektrolyt bez obsahu lithné soli (koncentrace 0 mol/l) v iontové kapalině. Měrná vodivost v tomto případě byla dána samotnou iontovou kapalinou. Nejnížší měrnou vodivost 1,15 mS/cm měl vzorek s molární koncentrací 1,5 mol/l soli LiPF₆ v iontové kapalině. Průběh závislosti měrné vodivosti gelových elektrolytů na molární koncentraci soli v iontové kapalině je na obrázku 41. Trend průběhu této závislosti je exponenciálně klesající, kde s nárůstem obsahu soli v iontové kapalině klesala měrná vodivost gelových elektrolytů. Pro porovnání je v grafu modrou přímkou vyznačena mez měrné vodivosti základního gelu s použitím klasického rozpouštědla (EC/DEC 1:1 hmot.) o molární koncentraci 0,5 mol/l soli LiPF₆.

Hodnoty potenciálových oken všech měřených vzorků byly velmi nízké. Pohybovaly se nejčastěji kolem hodnoty 1 V, výjimku tvořily gelové elektrolyty bez lithné soli a s molární koncentrací 1,5 mol/l LiPF₆ v iontové kapalině, kde hodnoty potenciálových oken dosahovaly k hranici 3 V. Z příslušné tabulky je jasně patrné, že elektrochemická stabilita je velmi nízká.



Obr. 41: Závislost měrné vodivosti na molární koncentraci LiPF_6 v iontové kapalině BMIM BF_4 (jako rozpouštědlo)

Měřené vzorky z hlediska mechanických vlastností lze rozdělit do dvou kategorií podle molární koncentrace použité lithné soli LiPF_6 v iontové kapalině. Gelové elektrolyty s molární koncentrací 0 až 0,75 mol/l LiPF_6 v iontové kapalině byly velmi měkké, svými vlastnostmi připomínaly spíše kapalinu o velmi vysoké viskozitě, při mechanickém namáhání se vzorky rozpadaly a daly se rozmáčkout, tudíž jejich mechanická pevnost byla velmi nízká. Tyto vzorky byly rovněž povrchově hodně vlhké a byla s nimi problematická manipulace. Do další kategorie byly zařazeny gelové elektrolyty s molární koncentrací 0,75 až 1,5 mol/l LiPF_6 v iontové kapalině, které měly téměř totožné vlastnosti jak předchozí zmíněné vzorky, ale byly navíc elastické a pružné, mechanická pevnost byla vyšší a manipulace s nimi byla dobrá. Opticky byly všechny měřené vzorky čistě bílé. Na základě všech uvedených elektrických, elektrochemických a mechanických vlastností nebyla tato iontová kapalina vhodná jako náhrada za aprotické rozpouštědlo pro gelové elektrolyty. Jednalo se o nízkou měrnou vodivost, velmi malou elektrochemickou stabilitu a špatné mechanické vlastnosti.

10.7.4 Gelové elektrolyty s 1-ethyl-3-methylimidazolium hexafluorofosfátem

Další zvolenou iontovou kapalinou v této části byla 1-ethyl-3-methylimidazolium hexafluorofosfát (EMIM PF_6). Negativní vlastností této iontové kapaliny byla její teplota tání, při pokojové teplotě byla v pevném skupenství, proto při každé manipulaci musela být zahřívána, aby došlo ke změně skupenství na kapalné.

a) S přidavkem aprotického rozpouštědla

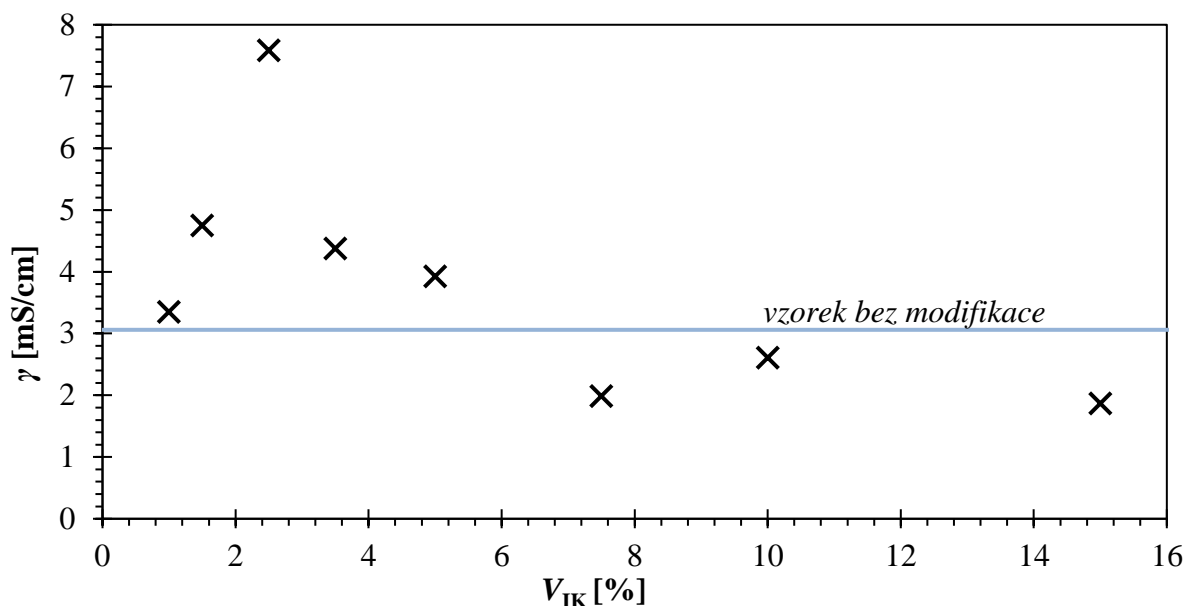
V níže uvedené tabulce 56 jsou uvedeny všechny naměřené hodnoty měrných vodivostí a potenciálových oken pro gelové elektrolyty s přidavkem objemu iontové kapaliny. Přidaný procentuální objem iontové kapaliny byl v rozmezí od 1 do 15 %.

Tabulka 56: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro iontovou kapalinu EMIM PF₆ s použitím rozpouštědla EC/DEC (1:1 hm.)

Přidaný objem IK [%]	Měrná vodivost a potenciálová okna		
	γ [mS/cm]	U [V]	
		$I = 5 \mu\text{A}$	$I = 10 \mu\text{A}$
1	3,35	4,89	>5,10
1,5	4,75	4,58	>5,10
2,5	7,59	>5,10	>5,10
3,5	4,38	>5,10	>5,10
5	3,93	>5,10	>5,10
7,5	1,99	5,07	>5,10
10	2,61	>5,10	>5,10
15	1,87	>5,10	>5,10

Nejvyšší měrné vodivosti dosahoval gelový elektrolyt s přidavkem 2,5 % objemu iontové kapaliny, velikost byla 7,59 mS/cm. Nejnižší měrnou vodivost měl vzorek s přidavkem 15 % objemu iontové kapaliny, a to 1,87 mS/cm. Na obrázku 42 je závislost měrné vodivosti modifikovaných gelových elektrolytů na přidaném objemu iontové kapaliny v procentech. Průběh této závislosti neodpovídá žádné funkci. Modifikace touto iontovou kapalinou v rozmezí 1 až 5 % přidaného objemu zlepšovala měrnou vodivost v řádech desítek procent oproti gelovému elektrolytu bez modifikace. Při větším přidaném objemu iontové kapaliny (od 7,5 %) měrná vodivost vzorků klesala, a to v řádech desítek procent oproti gelu bez modifikace. Hodnota měrné vodivosti gelu bez modifikace je vyznačena na obrázku modrou přímkou.

Jak je vidět v uvedené tabulce, tak hodnoty potenciálových oken, respektive elektrochemická stabilita připravených vzorků, byla velmi vysoká. Pro všechny vzorky, při proudu 10 μA , potenciálová okna překračovala nastavený měřicí rozsah 5,1 V. Tato iontová kapalina výrazně zvyšovala elektrochemickou stabilitu a šířku použitelného potenciálového okna.



Obr. 42: Závislost měrné vodivosti na přidaném objemu iontové kapaliny EMIM PF₆ s použitím rozpouštědla EC/DEC (1:1 hm.)

Mechanické vlastnosti všech měřených vzorků byly výborné a následná manipulace s nimi byla rovněž výborná. Tyto gelové elektrolyty vynikaly především vysokou pevností na úkor nízké pružnosti a elasticity, kde při větším tlaku nebo namáhání docházelo k lámání nebo prasknutí vzorku, dále vynikaly velmi nízkou adhezí k podložce. Optické vlastnosti všech připravených vzorků byly stejné, vzorky byly průhledné. Na základě všech sledovaných elektrických, elektrochemických a mechanických vlastností se modifikace touto iontovou kapalinou ukázala jako velmi vhodná pro použití v gelových elektrolytech. Výrazně zvyšovala elektrochemickou stabilitu a mechanické vlastnosti všech připravených vzorků.

b) Bez přídavku aprotického rozpouštědla

V tomto případě bylo opět aprotické rozpouštědlo, jako součást vodivostní složky, nahrazeno iontovou kapalinou pro použití v gelových elektrolytech. V následující tabulce 57 jsou uvedeny hodnoty měrných vodivostí a potenciálových oken pro všechny zkoumané vzorky. Molární koncentrace soli LiPF₆ v iontové kapalině byla měněna v rozmezí 0 až 1,5 mol/l pouze po kroku 0,5 mol/l. Vzhledem k pomalé rozpustnosti pevných látek (soli a iniciátoru polymerace) iontovou kapalinou a vysoké teplotě tání této iontové kapaliny bylo nutné tyto zmíněné látky včetně iontové kapaliny rozpouštět mícháním nejméně 24 hodin při teplotě 80 až 90 °C.

Tabulka 57: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro různou molární koncentrací LiPF₆ v iontové kapalině EMIM PF₆ (jako rozpouštědlo)

Měrná vodivost a potenciálová okna			
Koncent. soli [mol/l]	γ [mS/cm]	U [V]	
		I = 5 μ A	I = 10 μ A
0	nešla naplnit forma na polymeraci		
0,5	neodečteno	>5,10	>5,10
1,0	1,14x10 ⁻³	>5,10	>5,10
1,5	5,03x10 ⁻³	>5,10	>5,10

Na základě uvedené tabulky, je patrné, že vzorky, které se podařilo změřit, měly velmi nízkou měrnou vodivost, což souvisí s vysokou teplotou tání této iontové kapaliny. Mechanické vlastnosti všech vzorků neodpovídaly vlastnostem gelových materiálů, ale pevným látkám, což je dáno pevným skupenstvím této iontové kapaliny při pokojové teplotě. Na základě tohoto faktu, zde nedocházelo i k požadované polymeraci prostřednictvím UV záření a vytvoření požadované polymerní sítě, ale uplatňovala se zde právě složka vysoké teploty tání iontové kapaliny. Než mohlo dojít k samotné polymeraci tak rozmíchaná směs vzorku gelového elektrolytu přešla z kapalného skupenství rovnou do pevného skupenství. Mechanicky byly všechny vzorky velmi pevné (tvrdé). Vyseknutí kruhového vzorku, vzhledem k jeho tvrdosti, bylo velmi problematické, bylo potřeba vysokého tlaku na výsečnick. Při vysokém mechanickém namáhání docházelo i k praskání (lámání) vzorků. Pro první vzorek, bez lithné soli (koncentrace 0 mol/l LiPF₆) vzhledem k rychlé změně skupenství rozmíchané směsi gelového elektrolytu z kapalného na pevné se nepodařila napustit forma pro polymeraci. Rozmíchaná směs příliš rychle tuhnula již v injekční stříkačce. U druhého vzorku s molární koncentrací 0,5 mol/l soli LiPF₆ v iontové kapalině se nepodařila vypočítat měrná vodivost, protože měřená závislost Nyquistovy impedance byla neideální. Opticky byly všechny vzorky neprůhledné a mírně zbarveny do hněda.

Vzhledem k uvedeným mechanickým vlastnostem byla elektrochemická stabilita měřených vzorků velmi vysoká. Ve všech případech hodnoty potenciálových oken překračovaly nastavený měřicí rozsah 5,1 V.

Náhrada aprotického rozpouštědla touto iontovou kapalinou na základě všech uvedených faktů byla velmi nevhodná, především k vysoké teplotě tání iontové kapaliny. Mechanické vlastnosti neodpovídaly gelovým materiálům a měrná vodivost byla velmi nízká (v jednotkách μ S/cm). Další výzkum a experimenty byly pro tuto práci bezpředmětné.

10.7.5 Gelové elektrolyty s 1-ethyl-3-methylimidazolium dicyanamidem

Předposlední iontovou kapalinou, kterou byly modifikovány gelové elektrolyty, byla 1-ethyl-3-methylimidazolium dicyanamidem (EMIM DCA).

a) S přidavkem aprotického rozpouštědla

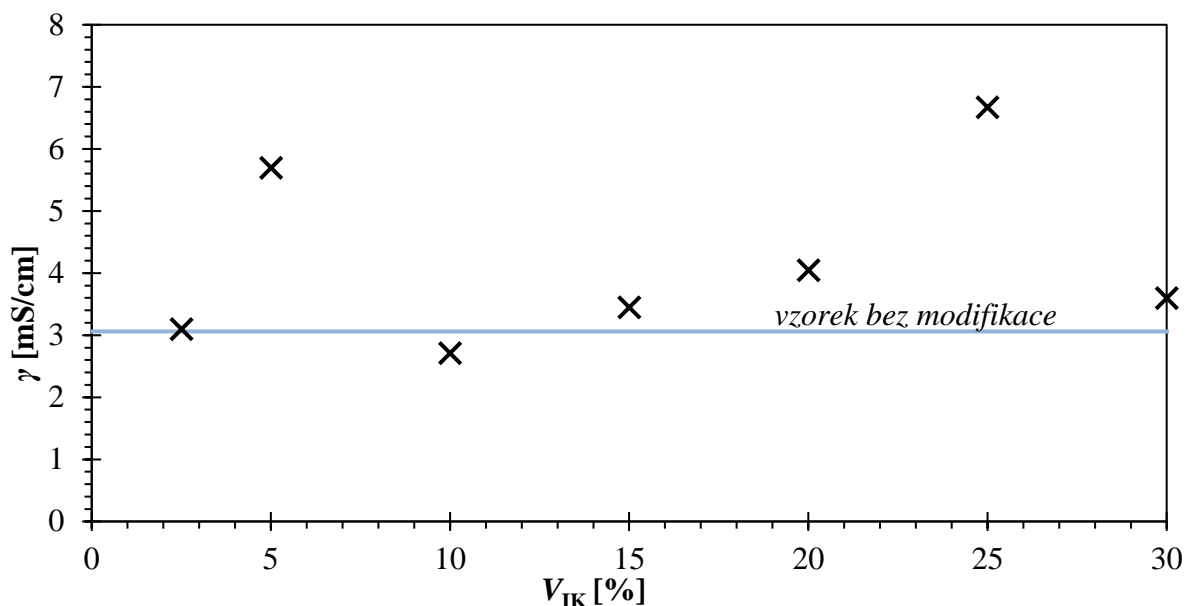
V následující tabulce 58 jsou uvedeny naměřené hodnoty měrných vodivostí a potenciálových oken gelových elektrolytů s přidavkem objemu iontové kapaliny v procentuálním rozmezí od 1 % do 35 %.

Tabulka 58: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro iontovou kapalinu EMIM DCA s použitím rozpouštědla EC/DEC (1:1 hm.)

Měrná vodivost a potenciálová okna			
Přidaný objem IK [%]	γ [mS/cm]	U [V]	
		I = 5 μA	I = 10 μA
2,5	3,10	3,93	4,41
5	5,70	>5,10	>5,10
10	2,71	4,00	>5,10
15	3,45	>5,10	>5,10
20	4,05	3,76	>5,10
25	6,67	4,18	>5,10
30	3,60	3,13	>5,10

Na základě uvedené tabulky nejvyšší měrné vodivosti dosahoval gelový elektrolyt s přidavkem 25 % objemu iontové kapaliny, velikost byla 6,67 mS/cm. Nejnižší měrnou vodivost měl vzorek s přidavkem 10 % objemu iontové kapaliny, a to 2,71 mS/cm. Na obrázku 43 je závislost měrné vodivosti modifikovaných gelových elektrolytů na přidaném objemu iontové kapaliny v procentech. Modifikace touto iontovou kapalinou zlepšovala měrnou vodivost v řádech jednotek až desítek procent oproti gelovému elektrolytu bez modifikace. Hodnota měrné vodivosti gelu bez modifikace je vyznačena na obrázku modrou přímkou. Z celkového hlediska bylo vidět, pokud je brán v úvahu i rozptyl jednotlivých měřených hodnot, že tato iontová kapalina zvyšovala měrnou vodivost.

Šíře potenciálových oken je vysoká. Pro téměř všechny vzorky při proudu 10 μ A, potenciálová okna překračovala nastavený měřicí rozsah 5,1 V. Tato iontová kapalina rovněž zvyšovala elektrochemickou stabilitu a šířku použitelného potenciálového okna.



Obr. 43: Závislost měrné vodivosti na přidaném objemu iontové kapaliny EMIM DCA s použitím rozpouštědla EC/DEC (1:1 hm.)

Mechanické vlastnosti měřených vzorků se měnily s obsahem iontové kapaliny. Opticky byly všechny vzorky průhledné. Vzorky s nižším obsahem objemu iontové kapaliny, od 2,5 % do 10 %, měly malou pevnost a elasticitu (při mechanickém namáhání se trhaly), byly mírně adhezivní k podložce. I přes tyto vlastnosti byla s gely dostatečná manipulace. S nárůstem přidaného objemu iontové kapaliny, od 15 %, se na povrchu gelu začaly objevovat mokré stopy a vzorky byly povrchově mokré. Množství kapalné složky na povrchu se s nárůstem přidaného množství objemu iontové kapaliny zvětšoval. Mechanická pevnost postupně rostla, ale zvětšovala se i lámavost či křehkost vzorků. Adheze k podložce a pružnost byla velmi nízká až nulová. Vzorky s přídavkem objemu od 35 % nezpolymerovaly, tzv. nedošlo k vytvoření dostatečné polymerní sítě, aby měl materiál charakteristické vlastnosti gelu. Naopak vzorky s nižším přídavkem objemu iontové kapaliny než 2,5 % měly velmi špatné mechanické vlastnosti a nebyla s nimi možná manipulace pro vložení do měřící cely. Z celkového hlediska na základě všech uvedených výsledků, i vzhledem k dobré elektrochemické stabilitě a měrné vodivosti, nebyla tato iontová kapalina vhodná jako aditivum pro gelové elektrolyty, především pro negativní mechanické vlastnosti a problematickou manipulaci.

b) Bez přídavku aprotického rozpouštědla

Vybraná iontová kapalina zcela nahradila aprotické rozpouštědlo vodivostní složky pro gelové elektrolyty. V tabulce 59 jsou uvedeny pouze hodnoty měrných vodivostí a potenciálových oken změřených vzorků. Vzhledem ke špatné chemické kompatibilitě iontové kapaliny a polymerní části gelových elektrolytů, bylo experimentálně provedeno několik modifikací. Modifikace měřených vzorků jsou uvedeny ve zmíněné tabulce (sloupec poznámky). Molární koncentrace soli LiPF_6 v iontové kapalině byla měněna v rozmezí 0 až 1,5 mol/l po kroku 0,25 mol/l. Vzhledem k pomalé rozpustnosti pevných látek (soli a iniciátoru

polymerace) iontovou kapalinou, bylo nutné tyto látky rozpouštět mícháním v iontové kapalině nejméně 24 hodin, a i tak nedošlo k dokonalému rozpuštění použité lithné soli, tvořily se hrudky a shluky.

Tabulka 59: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro různou molární koncentrací LiPF_6 v iontové kapalině EMIM DCA (jako rozpouštědlo)

Měrná vodivost a potenciálová okna				
Koncent. soli [mol/l]	Poznámka	γ [mS/cm]	U [V]	
			I = 5 μA	I = 10 μA
0	---	neodečteno	2,71	3,14
0	množství EDMA – 7 mol%	24,25	2,78	3,08
0,5	---	17,19	2,83	3,16
0,5	množství EDMA – 15 mol%, rozpuštění soli při 40 °C	13,96	3,23	3,68
0,5	síťovadlo BEDMA, rozpuštění soli při 60 °C	11,23	2,15	2,78

Z tabulky je patrné, že se nepodařilo změřit celou zadanou koncentrační závislost soli v iontové kapalině a bylo nutné experimentálně provést několik modifikací, jak již bylo zmíněno v předchozím odstavci. Vzhledem k velmi nízké rozpustnosti soli byly měřeny vzorky pouze do molární koncentrace lithné soli 0,5 mol/l, které byly i nadále modifikovány. Jednotlivé modifikace jsou uvedeny v tabulce, viz poznámky. Dále budou vysvětleny podrobněji. Nejnižší měrnou vodivost měl vzorek o molární koncentraci soli 0,5 mol/l v iontové kapalině, kde bylo modifikováno chemické složení polymerní složky. Velikost měrné vodivosti byla 11,23 mS/cm. Naopak nejvyšší měrnou vodivost měl vzorek s nulovým obsahem lithné soli a molární koncentrací 0 mol/l, kde bylo rovněž modifikováno chemické složení polymerní složky. Měrná vodivost byla 24,25 mS/cm a byla dána pouze vodivostí samotné iontové kapaliny. Mechanické vlastnosti vzorků bez jakékoliv modifikace polymerní složky byly velmi špatné. Mechanicky byly všechny vzorky v této škále velmi měkké a podobné kapalině o velmi vysoké viskozitě, respektive nedošlo k vytvoření vazeb polymerního řetězce a gelový elektrolyt nedržel strukturu a tvar. Při mechanickém namáhání se tvar výsledného vzorku rozměnil na kapalinu o vysoké viskozitě. Povrch těchto vzorků byl mokrá. V této škále i přes velmi problematickou manipulaci se podařilo změřit pouze dva vzorky o molární koncentraci lithné soli 0 a 0,5 mol/l v iontové kapalině. U vzorku bez lithné soli (0 mol/l) se nepodařilo vypočítat měrná vodivost vzhledem k neideálnímu průběhu měření Nyquistovy impedance. První modifikace byla zaměřena na změnu molárního podílu síťovacího činidla EDMA k monomeru MMA z původních 3,5 mol% na 7 a 15 mol%. Vzorek s molárním podílem 7 mol% měl nulovou molární koncentraci soli a vzorek s molárním podílem 15 mol% měl molární koncentraci soli 0,5 mol/l v iontové kapalině a při míchání byl zahříván na 40 °C vzhledem k problematické rozpustnosti soli v této iontové kapalině, tvořily se i tak shluky a hrudky. Mechanické vlastnosti byly shodné s předchozími vzorky. Další a zároveň poslední modifikací s touto iontovou kapalinou, jako rozpouštělo, byla změna typu iniciátoru polymerace z EDMA na BEDMA v původním

množství, molární podíl síťovacího činidla k monomeru byl 3,5 mol%. Vzhledem ke špatnému rozpouštění soli v této iontové kapalině byl vzorek po dobu míchání zahříván na 60 °C, i přesto nedošlo k dokonalému rozpouštění lithné soli. Mechanické vlastnosti byly téměř shodné s předchozími vzorky, rozdíl byl dán zvětšením mechanické pevnosti a povrch gelového elektrolytu byl suchý. U všech měřených vzorků z hlediska měrné vodivosti došlo k několikanásobnému nárůstu vůči gelovému elektrolytu s aprotickým rozpouštědlem, respektive s vodivostní složkou 0,5 mol/l LiPF₆ v EC/DEC (1:1 hmot.). Opticky byly všechny vzorky neprůhledné s odstínem do hnědé barvy.

Z uvedené tabulky je vidět, že průměrná velikost potenciálových oken pro proud 5 a 10 μA byla v rozmezí 2 až 3 V.

Z celkového hlediska, vzhledem k nevyhovujícím mechanickým vlastnostem charakterizující gelové materiály, nízké elektrochemické stabilitě a téměř nulové schopnosti rozpouštět lithné soli i při ohřevu nebyla tato iontová kapalina vhodná jako náhrada za aprotické rozpouštědlo pro gelové elektrolyty.

10.7.6 Gelové elektrolyty s 1-ethyl-3-methylimidazolium ethyl sulfátem

Poslední zkoumanou iontovou kapalinou byla 1-ethyl-3-methylimidazolium ethyl sulfát (EMIM ESO₄). Experimenty byly provedeny pouze, kde tato iontová kapalina nahrazovala aprotické rozpouštědlo vhodné pro gelové elektrolyty. Hodnoty měrných vodivostí a potenciálových oken jsou uvedeny v následující tabulce 60, tyto hodnoty jsou uvedeny pouze pro vzorky, které zpolymerovaly a podařilo se je změřit. Stejně tak, jak i u předchozích experimentů, vzhledem ke špatné chemické kompatibilitě této iontové kapaliny a polymerní části gelových elektrolytů, bylo experimentálně provedeno několik modifikací. Modifikace měřených vzorků jsou uvedeny ve zmíněné tabulce (sloupec poznámky). Molární koncentrace soli LiPF₆ v iontové kapalině byla měněna v rozmezí 0 až 1,5 mol/l po kroku 0,25 mol/l. Vzhledem k pomalé rozpustnosti pevných látek (soli a iniciátoru polymerace) iontovou kapalinou, bylo nutné tyto látky rozpouštět mícháním v iontové kapalině nejméně 24 hodin, a i tak nedošlo k dokonalému rozpouštění použité lithné soli, tvořily se hrudky a shluky.

Tabulka 60: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro různou molární koncentrací LiPF₆ v iontové kapalině EMIM ESO₄ (jako rozpouštědlo)

Měrná vodivost a potenciálová okna				
Koncent. soli [mol/l]	Poznámka	γ [mS/cm]	U [V]	
			I = 5 μA	I = 10 μA
0,5	množství EDMA – 15 mol%, rozpouštění soli při 40 °C	2,73	2,96	3,19
0,5	síťovadlo BEDMA, rozpouštění soli při 60 °C	3,41	3,03	3,25

Na základě uvedené tabulky, je patrné, že se podařilo změřit pouze dva vzorky, u kterých byla provedena modifikace polymerní složky, respektive jejího chemického složení. Vzorky

základní série bez modifikace, kde se měnila pouze molární koncentrace soli v iontové kapalině, se nepodařily změřit, proto bylo potřeba provést několik modifikací. Vzhledem i k velmi nízké rozpustnosti soli byly polymerovány a měřeny vzorky pouze do molární koncentrace lithné soli 0,5 mol/l v iontové kapalině. Základní série vzorků, kde nebyla provedena modifikace polymerní složky, měla velmi špatné mechanické a elastické vlastnosti, proto s nimi byla téměř nemožná manipulace a možnost je vložit do měřicí cely. Mechanicky byly všechny vzorky v této škále velmi měkké a svými vlastnostmi podobné kapalině o velmi vysoké viskozitě a gelový elektrolyt při manipulaci nadržel strukturu a tvar. Při mechanickém namáhání se tvar výsledného vzorku rozměnil na kapalinu o vysoké viskozitě. Povrch těchto vzorků byl velice mokrá. Opticky byly tyto vzorky čiré s odstínem do bílé barvy. První modifikace byla zaměřena na změnu molárního podílu síťovacího činidla EDMA k monomeru MMA z původních 3,5 mol% na 15 mol%. Tento vzorek měl molární koncentraci soli 0,5 mol/l v iontové kapalině a při míchání byl zahříván na 40 °C vzhledem k problematické rozpustnosti soli v této iontové kapalině, tvořily se i nadále shluky a hrudky. Mechanické vlastnosti byly téměř shodné s předchozími vzorky. Další modifikací s touto iontovou kapalinou, jako rozpouštělo, byla změna typu iniciátoru polymerace z EDMA na BEDMA v původním množství, molární podíl síťovacího činidla k monomeru byl 3,5 mol% a molární koncentrace soli v této iontové kapalině byla stejná, a to 0,5 mol/l. Vzhledem ke špatnému rozpouštění soli v této iontové kapalině byl vzorek po dobu míchání zahříván na 60 °C, i přesto nedošlo k dokonalému rozpuštění lithné soli. Mechanické a optické vlastnosti těchto elektrolytů byly téměř shodné s předchozími vzorky. Rozdíl u těchto vzorků byl dán mírným zvětšením mechanické pevnosti, a proto se povedlo vložit vzorek do měřicí cely a provést samotné měření. Hodnoty měrné vodivosti měřených vzorků se pohybovaly kolem hodnoty 3 mS/cm, která odpovídala hodnotě gelových elektrolytů bez jakékoliv modifikace iontovou kapalinou, pouze s aprotickým rozpouštědlem, jenž je součástí vodivostní složky s lithnou solí LiPF₆ v aprotickém rozpouštědle EC/DEC (hmot. poměr 1:1). Velikost potenciálových oken se pohybovala kolem 3 V.

Gelové elektrolyty s touto použitou iontovou kapalinou nevykazovaly žádné zlepšení elektrických a elektrochemických vlastností, naopak mechanicky vykazovaly nejhorší vlastnosti ze všech zkoumaných iontových kapalin pro použití v gelových elektrolytech této části práce. Pro všechny zmíněné vlastnosti nebyla tato iontová kapalina vhodná jako náhrada za aprotické rozpouštědlo gelových polymerních elektrolytů a další výzkum s touto iontovou kapalinou byl nadále bezúčelný.

10.7.7 Dílčí souhrn

Závěrem této části jsou porovnány gelové elektrolyty, které byly modifikovány vybranými iontovými kapalinami. V první části jsou porovnány čtyři vybrané iontové kapaliny (EMIM TFSI, EMIM BF₄, EMIM PF₆ a EMIM DCA), které byly přidávány jako aditivum k aprotickému rozpouštědлу (EC/DEC v hmotnostním poměru 1:1) a výsledná směs tvořila funkci rozpouštědla pro lithnou sůl LiPF₆. Tato kombinace tvořila vodivostní složku gelových

elektrolytů. V níže uvedené tabulce 61 je srovnání měrných vodivostí zmíněných iontových kapalin na přidaném objemu jednotlivých iontových kapalin s použitím aprotického rozpouštědla. Tabulkové srovnání je provedeno v procentuálním rozmezí 0 až 100 % objemu iontové kapaliny vůči objemu aprotického rozpouštědla, jehož objem byl uvažován jako 100 %.

Tabulka 61: Srovnání měrných vodivostí gelových elektrolytů s objemovým přídatkem vybraných iontových kapalin s použitím rozpouštědla EC/DEC (1:1 hm.)

Měrná vodivost – γ [mS/cm]				
Přidaný objem IK [%]	EMIM TFSI	EMIM BF ₄	EMIM PF ₆	EMIM DCA
1	3,32	1,86	3,35	x
1,5	x	x	4,75	x
2,5	x	2,08	7,59	3,10
3,5	x	x	4,38	x
5	9,08	8,79	3,93	5,70
7,5	x	x	1,99	x
10	11,70	5,87	2,61	2,71
15	x	9,48	1,87	3,45
20	x	6,06	x	4,05
25	7,02	8,02	x	6,67
30	x	0,62	x	3,60
50	8,89	x	x	x
75	5,78	x	x	x
90	7,57	x	x	x
100	6,27	x	x	x

Pozn.: „x“ toto složení vzorků nebylo realizováno

Z tabulky je patrné, že všechny iontové kapaliny v uvedeném množství zlepšovaly elektrické vlastnosti, především měrnou vodivost, rovněž tak i elektrochemickou stabilitu a mechanické vlastnosti. Obecně lze konstatovat, vzhledem ke všem sledovaným vlastnostem, že jako nejlepší se pro naše podmínky ukázaly být gelové elektrolyty s přídatkem iontové kapaliny EMIM PF₆.

V druhé části byly porovnány vybrané iontové kapaliny (EMIM TFSI, EMIM BF₄, BMIM BF₄, EMIM PF₆, EMIM DCA a EMIM ESO₄), jimiž bylo nahrazeno aprotické rozpouštědlo (EC/DEC v hmotnostním poměru 1:1) a spolu s lithnou solí LiPF₆ tvořily vodivostní část gelového elektrolytu. Na tomto výzkumu je patrné, že vybrané iontové kapaliny nebyly vhodnou náhradou za aprotické rozpouštědlo i v případě modifikací chemického složení polymerní části elektrolytů. Z hlediska elektrických, elektrochemických a mechanických vlastností by byla vhodná jako náhrada za aprotické rozpouštědlo v gelových elektrolytech pouze iontová kapalina EMIM TFSI, ale v porovnání s gelovým elektrolytem s aprotickým rozpouštědlem (EC/DEC v hmotnostním poměru 1:1) a lithnou solí LiPF₆ o molární koncentraci 0,5 mol/l měly tyto vzorky nižší měrnou vodivost a elektrochemickou stabilitu, ale naopak měly výborné mechanické a elastické vlastnosti. Vzorky s ostatními zmíněnými

iontovými kapalinami měly velmi špatné mechanické vlastnosti, které neodpovídaly vlastnostem gelových materiálů, dále měly nízkou měrnou vodivost a elektrochemickou stabilitu. Také ve většině iontových kapalin nedošlo k rozpuštění lithné soli LiPF_6 i při zahřívání. Z tohoto shrnutí vyplývá, že všechny zkoumané iontové kapaliny nebyly vhodné jako náhrada za aprotické rozpouštědlo pro gelové polymerní elektrolyty.

Obečně lze konstatovat, že s použitím iontových kapalin, jako přísávek k vybranému aprotickému rozpouštědlu (první část této kapitoly), bylo dosaženo oproti [19], [56], [68], [71] až dvojnásobných hodnot měrných vodivostí, lepší elektrochemické stability a mechanických vlastností. Zvolené chemické složení a poměry jednotlivých chemických látek zkoumaných gelových elektrolytů byly unikátní a nebyly ve světě dosud publikovány. Tato část byla stavěna převážně na výzkumu kapalných elektrolytu v kombinaci s iontovými kapalinami [1], [24], [53], kde bylo dosaženo v této problematice obecně srovnatelných výsledků.

10.8 Modifikace gelových elektrolytů retardéry hoření

Další významná část dizertační práce byla zaměřena na modifikaci gelových elektrolytů retardéry hoření s ohledem na požární bezpečnost, respektive nehořlavost elektrochemických zdrojů proudu, jejíž součástí jsou gelové elektrolyty. Stručně řečeno, retardéry hoření jsou takové látky, které zpomalují nebo zastavují děje vznikající při hoření materiálů. Retardéry mohou být ve všech skupenstvích a zasahují v různých fázích hoření, a to od zvyšování teploty, během hoření, tepelném rozkladu látek až po samotné šíření ohně. Hlavním úkolem retardérů hoření je zamezit vzniku plamene a hoření. Vodivostní složku tvořil roztok o zvolené molární koncentraci soli LiPF_6 v rozpouštědle. V prvním případě bylo zvoleno jako rozpouštědlo směs aprotického rozpouštědla (EC/DEC v hmotnostním poměru 1:1) a vybraného retardéru hoření. Množství, resp. zvolený objem retardéru hoření byl přidáván v objemových procentech vztažených k objemu aprotického rozpouštědla (EC/DEC 1:1 hm.), které odpovídalo hodnotě 100 %. Retardéry hoření byly přidávány v různých procentuálních zastoupeních objemu vůči rozpouštědлу v rozmezí 1–100 %. Zvolená molarita soli LiPF_6 ve výsledné směsi rozpouštědla byla 0,5 mol/l. V dalším případě bylo aprotické rozpouštědlo zcela nahrazeno pouze vybraným retardérem hoření, kde se naopak měnila molarita soli LiPF_6 ve vybraném retardéru hoření, a to v rozmezí od 0 do 1,5 mol/l po kroku 0,25 mol/l. Polymerní část se skládala z monomeru methyl methakrylátu (MMA), síťovacího činidla ethylen glykol dimethakrylátu a iniciátoru UV polymerace benzoin ethyl etheru (BEE). Molární podíl monomeru MMA vůči vodivostní složce (sůl, rozpouštědlo a retardér hoření nebo jen sůl a retardér hoření) byl 20 mol%. Molární podíl síťovacího činidla EDMA vůči monomeru byl 3,5 mol% a současně molární podíl iniciátoru polymerace BEE vůči monomeru byl 1,0 mol%.

Vybranými retardéry hoření byly: triethyl fosfát (TEP), trimethyl fosfát (TMP), tributyl fosfát (TBP), trifenil fosfát (TPP) a dimethyl methyl fosfát (DMMP). Dílčí experimenty včetně vyhodnocených výsledků jsou podrobně popsány a uvedeny v následujících podkapitolách, které jsou rozděleny na základě konkrétně použitého retardéru hoření.

10.8.1 Gelové elektrolyty s triethyl fosfátem

Jako první byly sledované gelové elektrolyty modifikovány retardérem hoření triethyl fosfátem (TEP).

a) S přidavkem aprotického rozpouštědla

V níže uvedené tabulce 62 jsou hodnoty měrných vodivostí a velikostí potenciálových oken pro gelové elektrolyty s přidavkem vybraného retardéru hoření. Množství přidaného retardéru hoření bylo v procentuálním rozmezí objemu od 1 do 100 %.

Tabulka 62: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro retardér hoření TEP s použitím rozpouštědla EC/DEC (1:1 hm.)

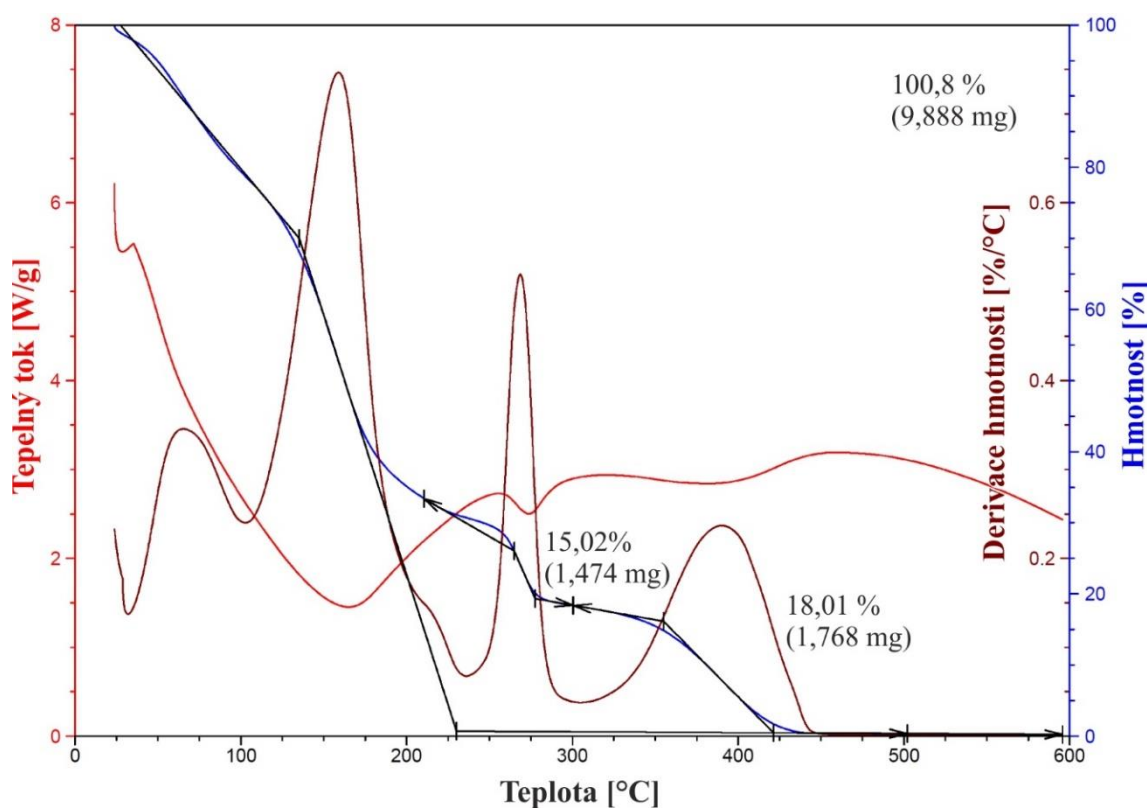
Přidaný objem <i>RH</i> [%]	Měrná vodivost a potenciálová okna		
	γ [mS/cm]	<i>U</i> [V]	
		<i>I</i> = 5 μ A	<i>I</i> = 10 μ A
1	3,28	3,93	4,33
2,5	1,64	2,30	3,11
3,5	1,48	2,61	3,38
5	1,95	2,87	3,92
7,5	1,57	2,05	3,05
10	2,68	0,72	0,94
15	4,15	1,59	3,84
20	2,69	2,36	3,65
25	3,02	2,41	3,02
30	1,68	4,28	>5,10
35	0,65	2,59	4,41
40	2,05	4,84	>5,10
50	4,39	0,99	2,72
75	3,25	3,30	4,31
90	4,48	2,14	3,78
100	1,90	1,13	2,26

Z uvedené tabulky je zřejmé, že nejvyšší měrné vodivosti dosahoval gelový elektrolyt s přídavkem 90 % objemu retardéru hoření, velikost byla 4,48 mS/cm. Nejnižší měrnou vodivost měl vzorek s přídavkem 35 % objemu retardéru hoření, a to 0,65 mS/cm. Rozptyl naměřených a vypočtených hodnot je značný a není přímo závislý na přidaném objemu retardéru hoření, ale pravděpodobně je závislý na nehomogenním uspořádání retardéru hoření v celém systému gelového elektrolytu na molekulové úrovni a špatné elektrochemické kompatibilitě všech použitých chemických látek. Proto modifikace tímto retardérem hoření u některého přidaného množství zvyšovala měrnou vodivost, a naopak u některého přidaného množství snižovala měrnou vodivost, a to v řádech desítek procent vzhledem ke gelovému elektrolytu bez modifikace.

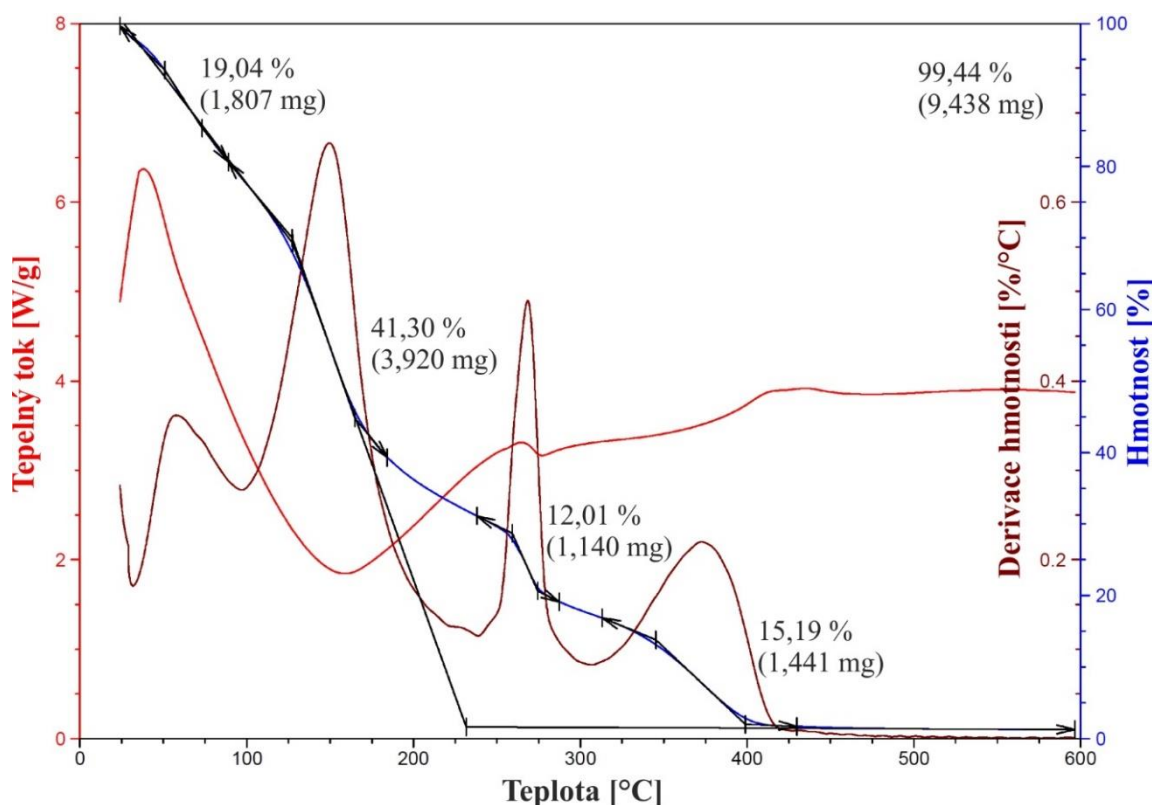
Rozptyl velikostí potenciálových oken, až na výjimky, nebyl příliš značný, až dalo by se říct, že v některých případech byl totožný. Nejnižší hodnota potenciálového okna byla 0,72 V a nejvyšší hodnoty překračovaly nastavený měřicí rozsah přístroje 5,1 V. Obecně lze říct, že elektrochemická stabilita gelových elektrolytů s tímto retardérem hoření nebyla příliš vysoká, hodnoty potenciálových oken se pohybovaly v průměru 2 až 3 V. Vzhledem k uvedeným skutečnostem a porovnání s gelovými elektrolyty bez modifikace, tento retardér hoření zhoršoval elektrochemickou stabilitu, resp. snižoval hodnoty použitelného potenciálového okna.

Mechanické vlastnosti všech měřených vzorků s přidaným retardérem hoření TEP se mírně lišily a byly závislé na přidaném objemu retardéru hoření. Všechny zpolymerované gelové elektrolyty byly dostatečně pevné a elastické, při manipulaci se s nimi dobře až dostatečně pracovalo. Adheze gelových elektrolytů k podložce byla nízká a s nárůstem

přidaného objemu retardéru hoření klesala až k nulové hodnotě, ale jen po množství přidaného objemu retardéru hoření 35–40 %. Po překročení této hranice se adheze k podložce úměrně s přidaným množstvím retardéru hoření začala opět zvyšovat. S množstvím přidané iontové kapaliny se mírně zvyšovala i pevnost a elasticita vzorků, ale jen do již uvedených hraničních hodnot, jak u zmíněné schopnosti adheze (35–40 % přidaného objemu), poté se pevnost i elasticita taktéž snižovala. Nejlepší mechanické vlastnosti měly vzorky v rozmezí přidaného objemu retardéru hoření 15 až 35 %. Opticky byly všechny gelové elektrolyty průhledné. Pro vybraný vzorek s přidavkem 50 % objemu retardéru hoření, který měl téměř nejvyšší měrnou vodivost (4,39 mS/cm), byla provedena termická analýza v argonové a kyslíkové atmosféře. Na následujícím obrázku 44 a 45 jsou grafy celého průběhu termické analýzy. Modrá křivka udává procentuální změnu hmotnosti, červená křivka udává tepelný tok a tmavě červená křivka udává diferenciální tvar úbytku hmotnosti v procentech.



Obr. 44: Termická analýza v argonu pro gelový elektrolyt s objemovým přidavkem 50 % retardéru hoření TEP



Obr. 45: Termická analýza v kyslíku pro gelový elektrolyt s objemovým přídatkem 50 % retardéru hoření TEP

Počáteční hmotnost měřeného vzorku v argonové atmosféře při pokojové teplotě byla 9,812 mg a koncová hmotnost při teplotě 600 °C byla 0 mg (celkový úbytek hmotnosti 100,8 %), došlo ke kompletnímu odpaření gelového elektrolytu. Nejvyšší úbytek hmotnosti byl při teplotě 160 °C, kde došlo pravděpodobně k úplnému odpaření rozpouštědla. U gelového elektrolytu, který byl měřen v kyslíkové atmosféře, byla počáteční hmotnost při pokojové teplotě 9,491 mg a koncová hmotnost při teplotě 600 °C byla 0,053 mg (celkový úbytek hmotnosti 99,44 %). Nejvyšší úbytek hmotnosti byl při teplotě 160 °C, kde došlo také pravděpodobně k úplnému odpaření rozpouštědla. Mezi těmito analýzami v argonové a kyslíkové atmosféře nebyl výrazný rozdíl. Z celkového hlediska v porovnání s gelovým elektrolytem bez modifikace retardéru hoření mají tyto elektrolyty horší všechny sledované vlastnosti. Především se jedná o značný rozptyl hodnot měrných vodivostí a potenciálových oken, z čehož vyplývá, že reprodukovatelnost se stejnými elektrickými a elektrochemickými vlastnostmi byla nemožná. Mechanické vlastnosti taktéž vykazovali horší vlastnosti. Tento retardér hoření nebyl vhodný jako aditivum gelových polymerních elektrolytů.

b) Bez přídatku aprotického rozpouštědla

V další části byl tento retardér hoření použit jako náhrada za aprotické rozpouštědlo, respektive za směs rozpouštědel EC/DEC (hmotnostní poměr 1:1). Molární koncentrace použité lithné soli LiPF_6 ve vybraném retardéru hoření byla měněna v rozmezí 0 až 1,5 mol/l po kroku 0,25 mol/l. Vzhledem k pomalé rozpustnosti pevných látek (soli a iniciátoru polymerace)

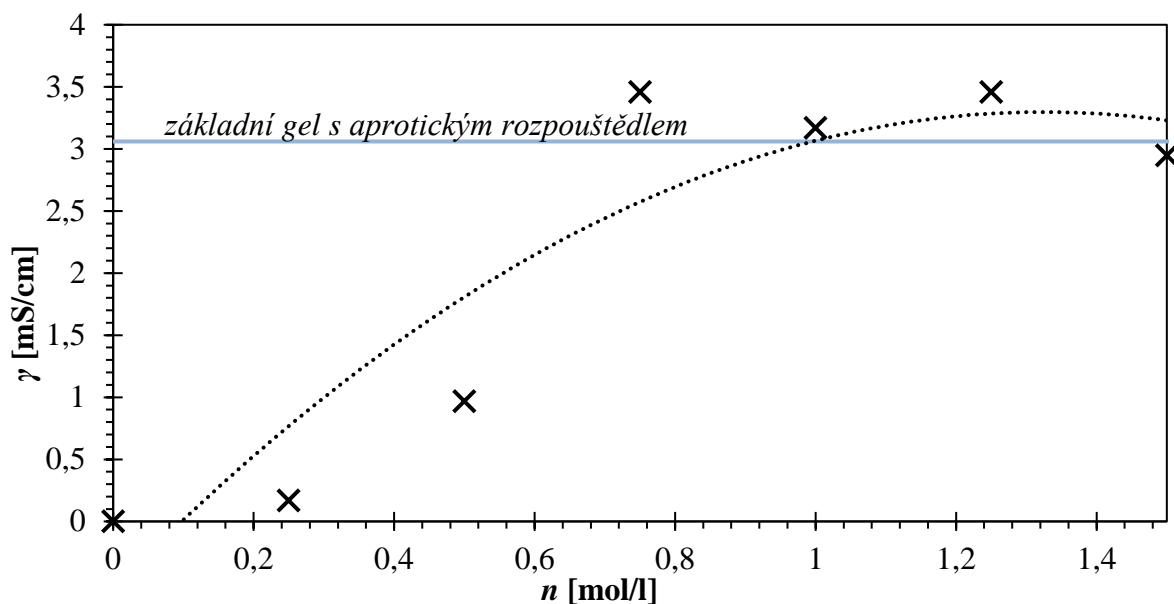
retardérem hoření bylo nutné tyto chemické látky rozpouštět mícháním alespoň 24 hodin. Hodnoty měrných vodivostí a potenciálových oken všech měřených vzorků jsou uvedeny v následující tabulce 63.

Tabulka 63: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro různou molární koncentrací LiPF_6 v retardéru hoření TEP (jako rozpouštědlo)

Měrná vodivost a potenciálová okna			
Koncent. soli [mol/l]	γ [mS/cm]	U [V]	
		$I = 5 \mu\text{A}$	$I = 10 \mu\text{A}$
0	$3,41 \times 10^{-3}$	3,94	4,50
0,25	0,17	3,34	4,23
0,50	0,97	2,87	3,35
0,75	3,46	3,02	3,72
1,00	3,17	3,48	3,88
1,25	3,46	3,56	4,91
1,50	2,95	3,85	>5,10

Z uvedené tabulky je patrné, že měrnou vodivost gelových elektrolytů v této kombinaci soli a retardéru hoření výrazně ovlivňuje lithná sůl, respektive její ionty, že se jedná o iontovou vodivost. Měrná vodivost vzorku bez lithné soli v porovnání se vzorky, které lithnou sůl obsahovaly, je dána rozdílem až několika řádů. Vzorek s nulovým obsahem lithné soli měl nejnižší naměřenou měrnou vodivost, a to $3,41 \times 10^{-3}$ mS/cm. Nejvyšší měrná vodivost 3,46 mS/cm byla naměřena u dvou vzorků s molární koncentrací lithné soli 0,75 a 1,25 mol/l. Rozmezí těchto dvou koncentrací je uvažováno jako koncentrační maximum pro zkoumané gelové elektrolyty. Na obrázku 46 je závislost měrné vodivosti gelových elektrolytů na molární koncentraci lithné soli v retardéru hoření. Tato závislost nejvíce odpovídá parabolické funkci, kterou jsou i měřené body proloženy. Pro porovnání je v grafu modrou přímkou vyznačena mez měrné vodivosti základního gelu s použitím klasického rozpouštědla (EC/DEC 1:1 hmot.) o molární koncentraci 0,5 mol/l soli LiPF_6 . Měrná vodivost s tímto retardérem hoření je v rámci rozptylu měřených hodnot srovnatelná s gelovými elektrolyty s použitím aprotického rozpouštědla, pokud je použito větší množství soli, viz modrá přímka.

Elektrochemická stabilita všech měřených vzorků nebyla přímo závislá na obsahu lithné soli a v oblasti použitelného potenciálového okna se pohybovala v průměrném rozmezí 3 až 4,5 V. Všechny měřené gelové elektrolyty s tímto retardérem hoření, jako náhrada za aprotické rozpouštědlo, byly dobře elektrochemicky stabilní, a to v celé závislosti molární koncentrace lithné soli.



Obr. 46: Závislost měrné vodivosti na molární koncentraci LiPF_6 v retardéru hoření TEP (jako rozpouštědlo)

Po mechanické stránce lze tyto vzorky rozdělit podle obsahu lithné soli do dvou skupin, na vzorky s nižším obsahem a s vyšším obsahem lithné soli. Vzorky s nižším a nulovým obsahem lithné soli, tj. molární koncentrace od 0 do 0,5 mol/l, byly charakterizovány nízkou mechanickou pevností s velmi špatnou manipulací. Při mechanické manipulaci docházelo k lámání a trhání vzorků, pružnost a elasticita byla nízká. Vzorky s vyšším obsahem lithné soli, tj. od 0,75 do 1,5 mol/l, byly naopak charakteristické vyšší mechanickou pevností, která rostla s obsahem soli, dále vynikaly svou pružností a elasticitou. Při manipulaci nedocházelo k lámání a praskání vzorků, z čehož vyplývá, že s nimi byla dobrá manipulace. Všechny měřené vzorky po mechanické stránce měly společnou nulovou adhezi, naopak byly povrchově mokré. Zanechávaly mokré stopy po kontaktu s podložkou. Opticky byly všechny gelové elektrolyty průhledné. Na základě všech uvedených elektrických, elektrochemických a mechanických vlastností by tento retardér hoření byl vhodnou náhradou za aprotické rozpouštědlo pro gelové elektrolyty, ovšem pouze s větším molárním podílem lithné soli (od 0,75 mol/l). V tomto případě jsou všechny sledované vlastnosti srovnatelné s gelovým elektrolytem s aprotickým rozpouštědlem.

10.8.2 Gelové elektrolyty s trimethyl fosfátem

Dalším zkoumaným retardérem hoření jako aditivum do gelových polymerních elektrolytů byl trimethyl fosfát (TMP). Byl přidáván do gelových elektrolytů jako směs s komerčně používaným aprotickým rozpouštědlem i jako náhrada za aprotické rozpouštědlo.

a) S přidavkem aprotického rozpouštědla

V tabulce 64 jsou uvedeny všechny hodnoty měrných vodivostí a potenciálových oken pro gelové elektrolyty s přidavkem vybraného retardéru hoření. Množství přidaného retardéru hoření bylo v procentuálním rozmezí objemu vůči objemu rozpouštědla od 1 do 100 %.

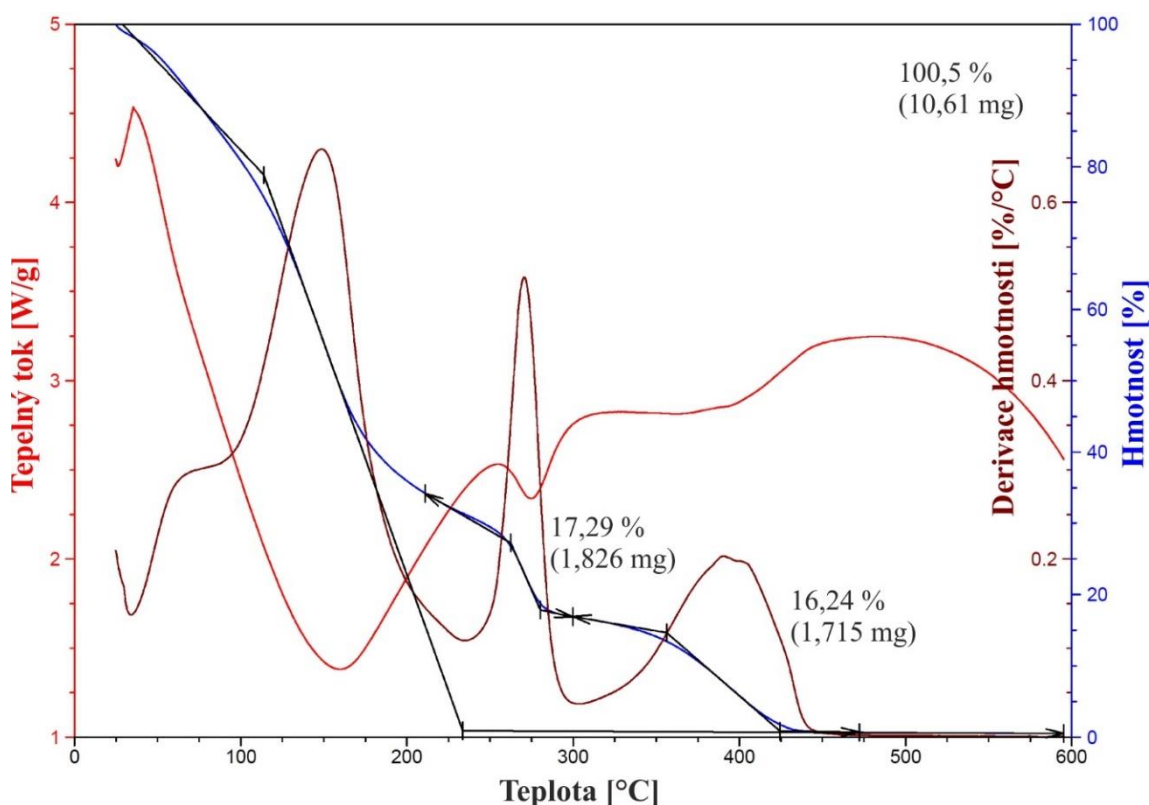
Tabulka 64: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro retardér hoření TMP s použitím rozpouštědla EC/DEC (1:1 hm.)

Přidaný objem RH [%]	Měrná vodivost a potenciálová okna		
	γ [mS/cm]	U [V]	
		$I = 5 \mu\text{A}$	$I = 10 \mu\text{A}$
1	1,61	2,88	3,83
2	2,08	2,26	2,91
3,5	1,29	2,76	3,52
5	1,11	1,07	2,79
7,5	1,60	3,24	3,69
10	1,98	2,89	>5,10
15	1,46	2,89	3,30
20	1,12	3,83	>5,10
25	2,51	2,71	4,15
30	1,90	1,83	4,31
35	3,48	2,54	4,19
40	1,99	3,48	4,72
50	1,20	3,19	4,03
60	4,15	4,24	4,84
75	2,56	3,37	3,76
100	3,92	4,97	>5,10

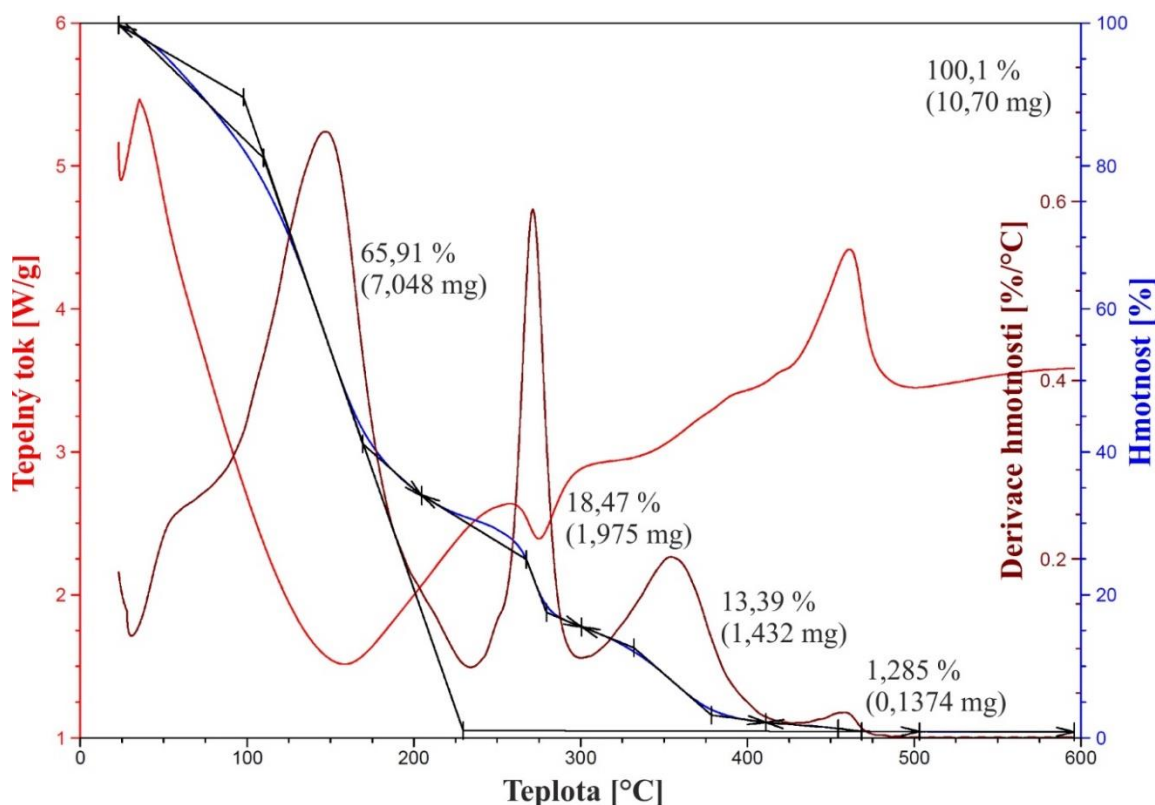
Z tabulky je patrné, že rozptyl naměřených a vypočtených hodnot se pohybuje v rozmezí 1 až 4 mS/cm a není přímo závislý na přidaném objemu retardéru hoření, ale pravděpodobně je to způsobeno nehomogenním uspořádáním molekul retardéru hoření v celém systému gelového elektrolytu. Nejvyšší měrné vodivosti dosahoval gelový elektrolyt s přidavkem 60 % objemu retardéru hoření, velikost byla 4,15 mS/cm. Nejnižší měrnou vodivost měl vzorek s přidavkem 5 % objemu retardéru hoření, a to 1,11 mS/cm. Modifikace tímto retardérem hoření u vyššího přidaného množství objemu v některém případě zvyšovala měrnou vodivost, ale z celkového průměru měrnou vodivost snižovala, a to v řádech desítek procent vzhledem ke gelovému elektrolytu bez modifikace.

Rozptyl velikostí potenciálových oken, až na výjimky, převážně v oblasti nižších potenciálů nebyl příliš značný. Nejnižší hodnota potenciálového okna byla 1,07 V a nejvyšší hodnoty překračovaly nastavený měřicí rozsah přístroje 5,1 V. Z celkového hlediska lze říct, že elektrochemická stabilita gelových elektrolytů s tímto retardérem hoření odpovídala gelovému elektrolytu bez modifikace. Hodnoty potenciálových oken se pohybovaly v průměru 2,5 až 4 V. V porovnání s gelovými elektrolyty bez modifikace tento retardér hoření v průměru nezvyšoval ani nesnižoval elektrochemickou stabilitu.

Po mechanické stránce měly všechny vzorky velmi podobné až identické mechanické vlastnosti. Adheze všech vzorků k podložce byla velmi nízká, avšak u většiny vzorků nulová. Se všemi vzorky byla velmi dobrá manipulace, protože byly dostatečně elastické a při menší mechanické zátěži nedocházelo k lámání a trhání vzorků. Opticky byly všechny gelové elektrolyty průhledné. Pro vybraný vzorek s přidavkem 60 % objemu retardéru hoření, který měl téměř nejvyšší měrnou vodivost (4,15 mS/cm), byla provedena termická analýza v argonové a kyslíkové atmosféře. Na následujícím obrázku 47 a 48 jsou grafy celého průběhu termické analýzy. Modrá křivka udává procentuální změnu hmotnosti, červená křivka udává tepelný tok a tmavě červená křivka udává diferenciální tvar úbytku hmotnosti v procentech.



Obr. 47: Termická analýza v argonu pro gelový elektrolyt s objemovým přidavkem 60 % retardéru hoření TMP



Obr. 48: Termická analýza v kyslíku pro gelový elektrolyt s objemovým přídatkem 60 % retardéru hoření TMP

Počáteční hmotnost měřeného vzorku v argonové atmosféře při pokojové teplotě byla 10,563 mg a koncová hmotnost při teplotě 600 °C byla 0 mg (celkový úbytek hmotnosti 100,5 %), došlo ke kompletnímu odpaření gelového elektrolytu. Nejvyšší úbytek hmotnosti byl při teplotě 152 °C, kde došlo pravděpodobně k úplnému odpaření rozpouštědla. U gelového elektrolytu, který byl měřen v kyslíkové atmosféře, byla počáteční hmotnost při pokojové teplotě 10,693 mg a koncová hmotnost při teplotě 600 °C byla 0 mg (celkový úbytek hmotnosti 100,1 %). Nejvyšší úbytek hmotnosti byl při teplotě 153 °C, kde došlo také pravděpodobně k úplnému odpaření rozpouštědla. Mezi těmito analýzami v argonové a kyslíkové atmosféře nebyl výrazný rozdíl. Gelové elektrolyty modifikované tímto retardérem hoření v porovnání s gelovým elektrolytem bez modifikace retardéry hoření mají stejné, v některých případech i mírně lepší, mechanické a elektrochemické vlastnosti. Velkou negativní vlastností je značný rozptyl hodnot měrných vodivostí, z čehož vyplývá, že reprodukovatelnost se stejnými elektrickými vlastnostmi byla velmi nízká. Rozptyl hodnot měrných vodivostí se pochyboval v desítkách procent. U většiny vzorků byla měrná vodivost nižší v porovnání s gelovým elektrolytem bez přidání retardéru hoření. Na základě všech zmíněných a uvedených faktů by tento retardér hoření mohl být uvažován jako aditivum pro gelové elektrolyty, pokud by došlo k vyřešení nehomogenity retardéru hoření v polymerní síti a tím snížení rozptylu hodnot měrných vodivostí.

b) Bez přídavku aprotického rozpouštědla

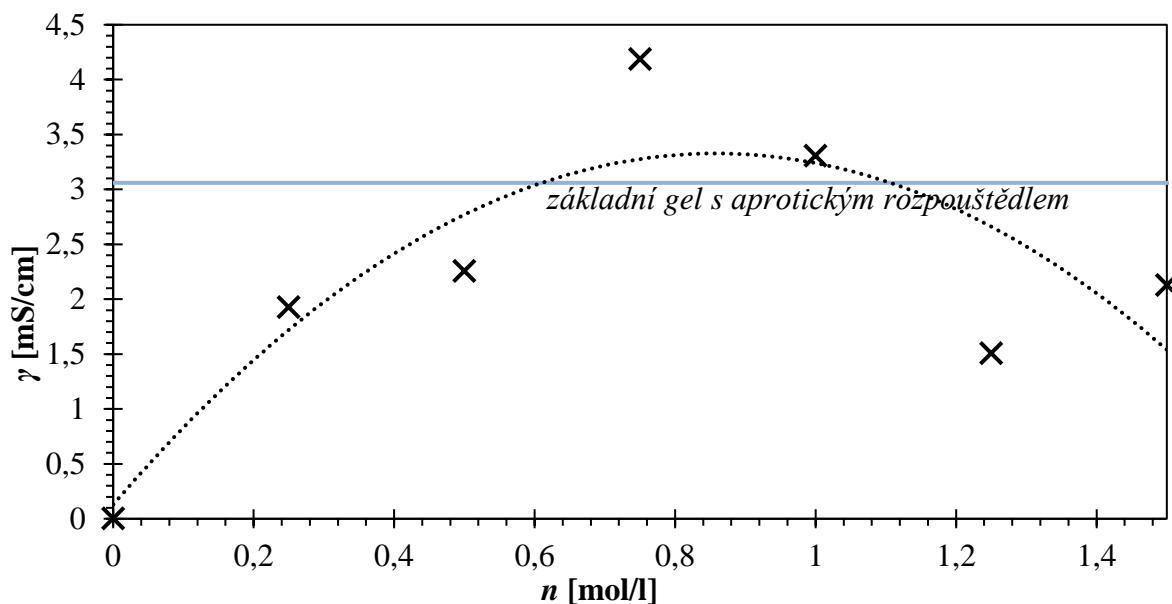
Vybraný retardér hoření byl použit rovněž i jako náhrada za aprotické rozpouštědlo, respektive za směs rozpouštědel EC/DEC (hmotnostní poměr 1:1). Molární koncentrace použité lithné soli LiPF_6 ve vybraném retardéru hoření byla měněna v rozmezí 0 až 1,5 mol/l po kroku 0,25 mol/l. Vzhledem k pomalé rozpustnosti pevných látek (soli a iniciátoru polymerace) retardérem hoření bylo nutné tyto chemické látky rozpouštět mícháním alespoň 24 hodin. V tabulce 65 jsou uvedeny všechny naměřené hodnoty měrných vodivostí a potenciálových oken.

Tabulka 65: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro různou molární koncentrací LiPF_6 v retardéru hoření TMP (jako rozpouštědlo)

Měrná vodivost a potenciálová okna			
Koncent. soli [mol/l]	γ [mS/cm]	U [V]	
		I = 5 μA	I = 10 μA
0	$5,00 \times 10^{-3}$	3,72	4,10
0,25	1,93	3,37	3,70
0,50	2,26	3,36	4,21
0,75	4,19	3,35	3,59
1,00	3,31	3,69	3,86
1,25	1,51	3,60	>5,10
1,50	2,13	3,78	>5,10

Dle uvedené tabulky nejnižší měrná vodivost 5×10^{-3} mS/cm byla naměřena u gelového elektrolytu s nulovým obsahem lithné soli, rozdíl velikosti měrné vodivosti byl dán několika řády oproti vzorku s obsahem lithné soli. Nejvyšší hodnota měrné vodivosti 4,19 mS/cm byla naměřena u gelového elektrolytu s molární koncentrací 0,75 mol/l soli v retardéru hoření. Tato koncentrace byla uvažována jako koncentrační maximum pro zkoumané gelové elektrolyty s tímto retardérem hoření. Závislost měrné vodivosti gelových elektrolytů na molární koncentraci lithné soli v retardéru hoření je zobrazena na následujícím obrázku 49. Měřené body jsou proloženy parabolou, která nejvíce odpovídá koncentrační závislosti soli v rozpouštědlech. Pro porovnání je v grafu modrou přímkou vyznačena mez měrné vodivosti základního gelu s použitím klasického rozpouštědla (EC/DEC 1:1 hmot.) o molární koncentraci 0,5 mol/l soli LiPF_6 . Hodnoty měrných vodivostí s tímto retardérem hoření jsou v rámci rozptylu měřených hodnot srovnatelné s gelovými elektrolyty s použitím aprotického rozpouštědla.

Hodnoty potenciálových oken pro oblast proudu 5 μA byly téměř identické a pohybovaly se v průměru kolem 3,5 V. Při větším potenciálu elektrochemická stabilita klesala a rozmezí naměřených hodnot pro proud 10 μA se pohybovalo od 3,59 V až po hranici maximálního nastaveného rozsahu měřicí metody 5,1 V. Měřené vzorky s tímto retardérem hoření, jako náhrada za aprotické rozpouštědlo, byly dobře elektrochemicky stabilní v celé závislosti molární koncentrace lithné soli. Elektrochemická stabilita nebyla závislá na množství použité soli, což se projevovalo především do hranice potenciálového okna 5 μA .



Obr. 49: Závislost měrné vodivosti na molární koncentraci LiPF_6 v retardéru hoření TMP (jako rozpouštědlo)

Podle mechanických vlastností lze tyto vzorky rozdělit do dvou kategorií podle molární koncentrace soli v retardéru hoření. Do první skupiny patřily vzorky s nulovým obsahem soli a molární koncentrací do 0,5 mol/l, které byly povrchově mokré s nulovou adhezí k podložce, mechanicky pružné a elastické při manipulaci nedocházelo k lámání a praskání. S těmito vzorky byla dobrá manipulace, až na vzorek bez obsahu soli. Opticky byly průhledné. Další skupinu tvořily vzorky s molární koncentrací soli od 0,75 mol/l do 1,5 mol/l, jež byly charakterizovány nižší mechanickou pevností a elasticitou, při manipulaci už docházelo k lámání a praskání vzorků. Povrchově byly rovněž mokré s nulovou adhezí k podložce a manipulace s nimi byla dobrá. Vzorky v této skupině byly opticky bílé. Z hlediska uvedených vlastností by tento retardér byl vhodný jako náhrada za aprotické rozpouštědlo pro gelové elektrolyty. Elektrické, elektrochemické a mechanické vlastnosti jsou srovnatelné s gelovým elektrolytem s aprotickým rozpouštědlem.

10.8.3 Gelové elektrolyty s tributyl fosfátem

Předmětem dalšího zkoumání byl retardér hoření tributyl fosfát (TBP), který byl použit jako aditivum do gelových polymerních elektrolytů s aprotickým rozpouštědlem i jako náhrada za aprotické rozpouštědlo.

a) S přidavkem aprotického rozpouštědla

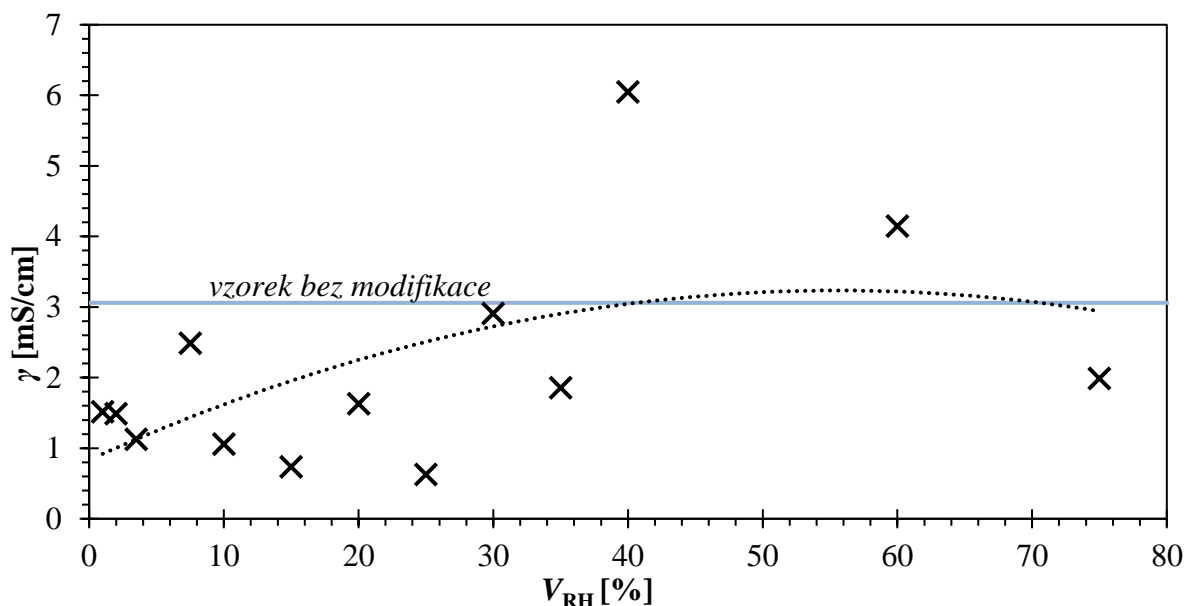
V následující tabulce 66 jsou uvedeny hodnoty měrných vodivostí a velikostí potenciálových oken pro gelové elektrolyty s přidavkem vybraného retardéru hoření. Množství přidaného retardéru hoření bylo v procentuálním rozmezí objemu od 1 do 75 %.

Tabulka 66: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro retardér hoření TBP s použitím rozpouštědla EC/DEC (1:1 hm.)

Měrná vodivost a potenciálová okna			
Přidaný objem RH [%]	γ [mS/cm]	U [V]	
		I = 5 μ A	I = 10 μ A
1	1,52	4,16	>5,10
2	1,49	4,03	4,38
3,5	1,13	3,39	2,82
7,5	2,49	1,57	2,20
10	1,06	2,69	3,50
15	0,74	0,56	2,50
20	1,63	2,80	3,43
25	0,63	2,74	3,15
30	2,91	1,48	3,42
35	1,86	2,75	3,32
40	6,05	1,44	2,02
60	4,15	2,61	3,47
75	1,99	3,24	4,89

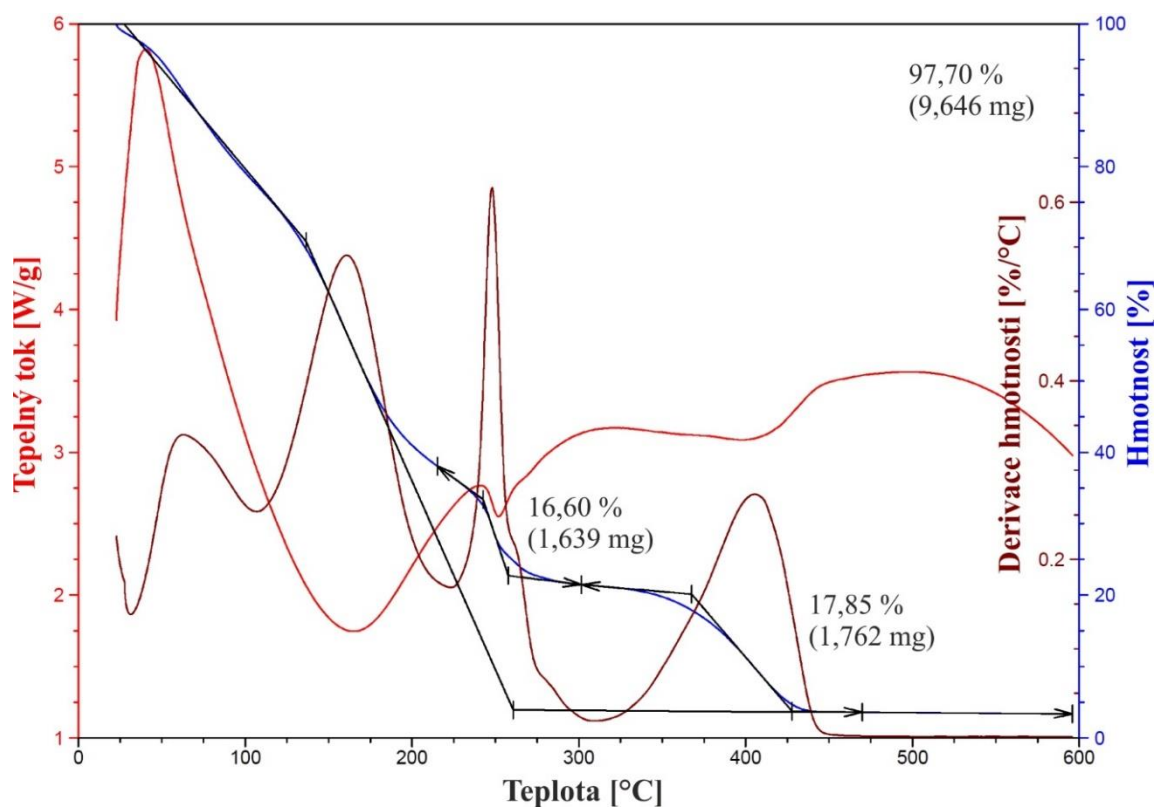
Z naměřených a vypočtených hodnot v uvedené tabulce je zřejmé, že i s tímto retardérem hoření, rozptyl naměřených hodnot měrné vodivosti není zanedbatelný a také není přímo závislý na přidaném objemu retardéru hoření. Měrná vodivost je pravděpodobně ovlivňována nehomogenním uspořádáním retardéru hoření a špatné elektrochemické kompatibilitě všech použitých chemických látek. Nejvyšší měrné vodivosti dosahoval gelový elektrolyt s přídavkem 40 % objemu retardéru hoření, velikost byla 6,05 mS/cm. Nejnižší měrnou vodivost měl vzorek s přídavkem 25 % objemu retardéru hoření, naměřená velikost byla 0,63 mS/cm. Na následujícím obrázku 50 je závislost měrné vodivosti modifikovaných gelových elektrolytů na přidaném objemu vybraného retardéru hoření v procentech. I z tohoto obrázku je zřetelně vidět rozptyl měřených hodnot a průběh této závislosti, který neodpovídá žádné funkci. Tyto hodnoty jsou proloženy polynomem druhého stupně, který vyznačuje nárůst měrné vodivosti u vyššího přidaného množství objemu retardéru hoření. Z celkového hlediska zkoumaný retardér hoření v průměru měrnou vodivost snižoval, a to v řádech desítek až stovek procent vzhledem ke gelovému elektrolytu bez modifikace. Hodnota měrné vodivosti gelu bez modifikace je vyznačena na obrázku modrou přímkou.

Rozptyl velikostí potenciálových oken byl výrazný a lišil se jak průběhem, tak i sklonem polarizačních přímek. Nejnižší hodnota potenciálového okna byla 0,56 V a nejvyšší hodnoty překračovaly nastavený měřicí rozsah přístroje 5,1 V, a to pouze u přidaného objemu retardéru hoření 1 %. Elektrochemická stabilita gelových elektrolytů s tímto retardérem hoření nebyla příliš vysoká, hodnoty potenciálových oken se pohybovaly v průměru 2 až 3 V. Na základě měřených výsledků a porovnání s gelovými elektrolyty bez modifikace, tento retardér hoření mírně zhoršoval elektrochemickou stabilitu, resp. snižoval hodnoty použitelného potenciálového okna.

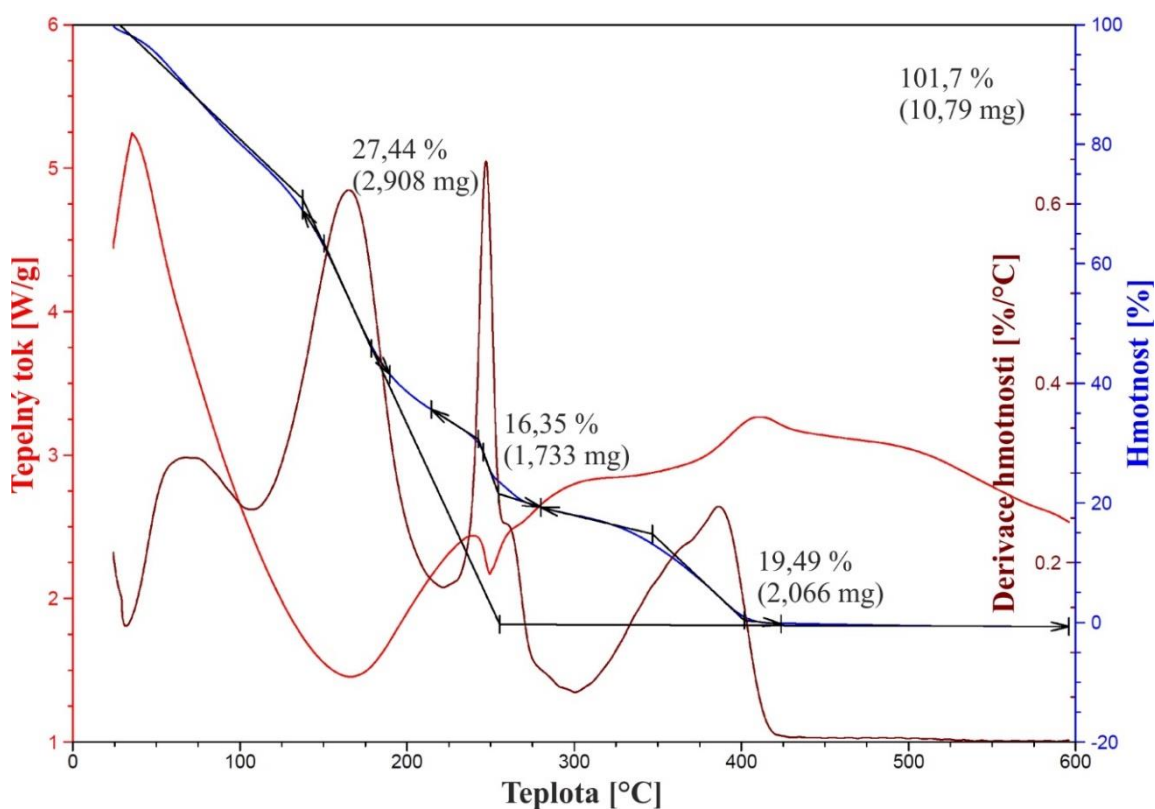


Obr. 50: Závislost měrné vodivosti na přidaném objemu retardéru hoření TBP s použitím rozpouštědla EC/DEC (1:1 hm.)

Po mechanické stránce se vlastnosti všech měřených vzorků s vybraným retardérem hoření mírně lišily a byly ovlivňovány přidaným množstvím objemu retardéru hoření. Všechny gelové elektrolyty byly dostatečně pevné, elastické a při mechanickém namáhání během manipulace nedocházelo k jejich lámání a ani k trhání. Se všemi vzorky byla dobrá manipulace. Adheze měřených vzorků k podložce byla silně závislá na přidaném objemu retardéru hoření. Vzorky s nízkým množstvím retardéru hoření měly nulovou až velmi nízkou adhezi k podložce, která narůstala úměrně s přidaným množstvím retardéru hoření až k vyšším hodnotám, kdy byly vzorky, až dalo by se říct lepkavé, ale přesto s nimi zůstala dobrá manipulace. U vzorku s přidaným objemem retardéru hoření 75 % se v polymerační cele vyskytovaly mokré skvrny, rovněž tak i na povrchu gelového elektrolytu, vzhledem k tomu byla i horší manipulace s tímto vzorkem. Všechny gelové elektrolyty byly opticky průhledné. Pro vybraný vzorek s přídavkem 40 % objemu retardéru hoření, který měl nejvyšší měrnou vodivost (6,05 mS/cm), byla provedena termická analýza v argonové a kyslíkové atmosféře. Na následujícím obrázku 51 a 52 jsou grafy celého průběhu termické analýzy. Modrá křivka udává procentuální změnu hmotnosti, červená křivka udává tepelný tok a tmavě červená křivka udává diferenciální tvar úbytku hmotnosti v procentech.



Obr. 51: Termická analýza v argonu pro gelový elektrolyt s objemovým přídatkem 40 % retardéru hoření TBP



Obr. 52: Termická analýza v kyslíku pro gelový elektrolyt s objemovým přídatkem 40 % retardéru hoření TBP

Počáteční hmotnost měřeného vzorku v argonové atmosféře při pokojové teplotě byla 9,873 mg a koncová hmotnost při teplotě 600 °C byla 0,227 mg (celkový úbytek hmotnosti 97,7 %), došlo téměř ke kompletnímu odpaření gelového elektrolytu. Nejvyšší úbytek hmotnosti byl při teplotě 254 °C, kde došlo pravděpodobně k úplnému odpaření rozpouštědla. U gelového elektrolytu, který byl měřen v kyslíkové atmosféře, byla počáteční hmotnost při pokojové teplotě 10,600 mg a koncová hmotnost při teplotě 600 °C byla 0 mg (celkový úbytek hmotnosti 101,7 %), v tomto případě došlo k úplnému odpaření gelového elektrolytu. Nejvyšší úbytek hmotnosti byl při teplotě 255 °C, kde došlo také pravděpodobně k úplnému odpaření rozpouštědla. Mezi těmito analýzami v argonové a kyslíkové atmosféře nebyl zásadní rozdíl. Gelové elektrolyty modifikované tímto typem retardéru hoření v porovnání s gelovým elektrolytem bez modifikace mají stejné, v některých případech i mírně lepší, mechanické vlastnosti. Z hlediska elektrických a elektrochemických vlastností tyto gelové elektrolyty vykazovaly horší vlastnosti. Rozptyl hodnot měrných vodivostí se pochyboval v desítkách až stovkách procent. U většiny vzorků byla měrná vodivost nižší v porovnání s gelovým elektrolytem bez přidání retardéru hoření. Hodnoty potenciálových oken z celkového hlediska byly také nižší. Na základě všech zmíněných a uvedených faktů by také tento retardér hoření mohl být uvažován jako aditivum pro gelové elektrolyty, pokud by došlo k vyřešení nehomogenity retardéru hoření v polymerní síti a tím snížení rozptylu hodnot měrných vodivostí.

b) Bez přídavku aprotického rozpouštědla

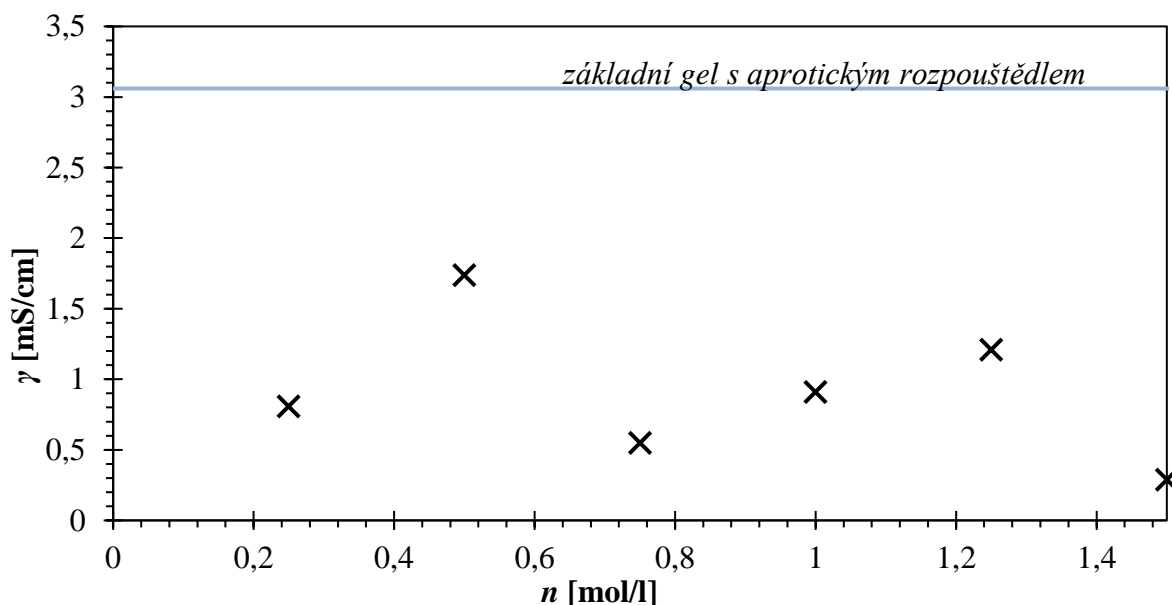
Směs aprotických rozpouštědel EC/DEC (hmotností poměr 1:1) byla zcela nahrazena tímto retardérem hoření, jakožto součást vodivostní složky, v gelových elektrolytech. V následující tabulce 67 jsou uvedeny hodnoty měrných vodivostí a potenciálových oken pro všechny zkoumané vzorky. Molární koncentrace soli LiPF_6 ve vybraném retardéru hoření byla měněna v rozmezí 0 až 1,5 mol/l po kroku 0,25 mol/l. Vzhledem k pomalé rozpustnosti pevných látek (soli a iniciátoru polymerace) retardérem hoření bylo nutné tyto chemické látky rozpouštět mícháním alespoň 24 hodin.

Tabulka 67: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro různou molární koncentrací LiPF_6 v retardéru hoření TBP (jako rozpouštědlo)

Měrná vodivost a potenciálová okna			
<i>Koncent. soli</i> [mol/l]	γ [mS/cm]	<i>U</i> [V]	
		<i>I</i> = 5 μA	<i>I</i> = 10 μA
0		nezpolymeroval	
0,25	0,81	2,89	3,88
0,50	1,74	2,60	3,70
0,75	0,55	3,17	3,88
1,00	0,91	>5,10	>5,10
1,25	1,21	4,18	>5,10
1,50	0,29	>5,10	>5,10

Na základě uvedených dat v tabulce je patrné, že vzorek s molární koncentrací 0,5 mol/l soli v retardéru hoření dosahoval největší měrné vodivosti, a to 1,74 mS/cm. Při zvětšování molární koncentrace soli došlo ke snížení měrné vodivosti, avšak tento pokles, jak je vidět v tabulce, nebyl přímo úměrný, a převládala i rozptyl naměřených hodnot. Nejnižší měrná vodivost byla naměřena u vzorku s molární koncentrací 1,5 mol/l soli v retardéru hoření, která odpovídala hodnotě 0,29 mS/cm. Závislost měrné vodivosti gelových elektrolytů na molární koncentraci lithné soli v retardéru hoření je na následujícím obrázku 53. Pro porovnání je v grafu modrou přímkou vyznačena mez měrné vodivosti základního gelu s použitím klasického rozpouštědla (EC/DEC 1:1 hmot.) o molární koncentraci 0,5 mol/l soli LiPF_6 .

Elektrochemická stabilita všech měřených vzorků, jak je vidět i v tabulce, je závislá na molárním množství použité soli v retardéru hoření. S narůstajícím obsahem soli v gelových elektrolytech rostla i jeho elektrochemická stabilita, respektive hodnoty potenciálových oken. Rozsah potenciálových oken se pohyboval od nejnižší hodnoty 2,6 V až po hranici 5,1 V, který byl dán nastaveným měřicím rozsahem této metody měření. Gelové elektrolyty s tímto retardérem hoření, jako náhrada za aprotické rozpouštědlo, byly dobře elektrochemicky stabilní, zvláště s vyšším obsahem lithné soli.



Obr. 53: Závislost měrné vodivosti na molární koncentraci LiPF_6 v retardéru hoření TBP (jako rozpouštědlo)

Mechanické vlastnosti gelových elektrolytů s tímto retardérem hoření byly velice odlišné. Vzorek s nulovým obsahem lithné soli nezpolymeroval. Vzorek s molární koncentrací soli 0,25 mol/l byl velice povrchově mokřý, mechanická pevnost byla nízká, docházelo k lámání vzorku, manipulace s tímto vzorkem byla velice problematická. Vzorek byl bílé barvy. Vzorky s molární koncentrací soli 0,5 a 0,75 mol/l vynikaly větší mechanickou pevností, byly dostatečně pružné a elastické. Manipulace s těmito vzorky byla dostatečná, opticky byly bílé barvy. Ostatní vzorky s vyšší molární koncentrací solí vynikaly dobrou mechanickou pevností, s čímž souvisela i dobrá manipulace. Dále vynikaly dobrou pružností a elasticitou, při

mechanickém namáhání nedocházelo k lámání a praskání gelových elektrolytů. Tyto vzorky byly opticky průhledné. Pro úplně všechny měřené vzorky byla charakteristická nulová adheze k podložce a vyšší povrchová vlhkost. Po kontaktu s podložkou zanechávaly vzorky mokré stopy. Vzhledem ke všem uvedeným elektrickým, elektrochemickým a mechanickým vlastnostem tento retardér hoření nebyl vhodný jako náhrada za aprotické rozpouštědlo pro gelové elektrolyty. Vzorky s tímto retardérem hoření vynikaly pouze elektrochemickou stabilitou, která byla srovnatelná či větší podle množství lithné soli v porovnání gelových elektrolytů s aprotickým rozpouštědlem. Naopak měrná vodivost byla nižší v řádech desítek procent a mechanické vlastnosti u vzorků s nižším obsahem lithné soli byly negativní pro manipulaci a použití.

10.8.4 Gelové elektrolyty s trifenil fosfátem

Jako poslední retardér hoření, který byl zkoumán jako aditivum do gelových elektrolytů s aprotickým rozpouštědlem i jako náhrada za toto rozpouštědlo, byl trifenil fosfát (TPP). Trifenil fosfát byl za normální pokojové teploty ve formě pevného skupenství ve tvaru šupinek. Při jeho manipulaci jako aditivum do gelových elektrolytů musel být zahříváním nad teplotu tání (48-50 °C) rozpuštěn na kapalinu, aby mohl být smíchán se všemi nezbytnými látkami pro vytvoření gelového elektrolytu.

a) S přidavkem aprotického rozpouštědla

Následující tabulka 68 zobrazuje naměřené hodnoty měrných vodivostí a potenciálových oken pro gelové elektrolyty s přidavkem vybraného retardéru hoření. Množství přidaného retardéru hoření bylo v procentuálním rozmezí objemu od 1 do 100 %.

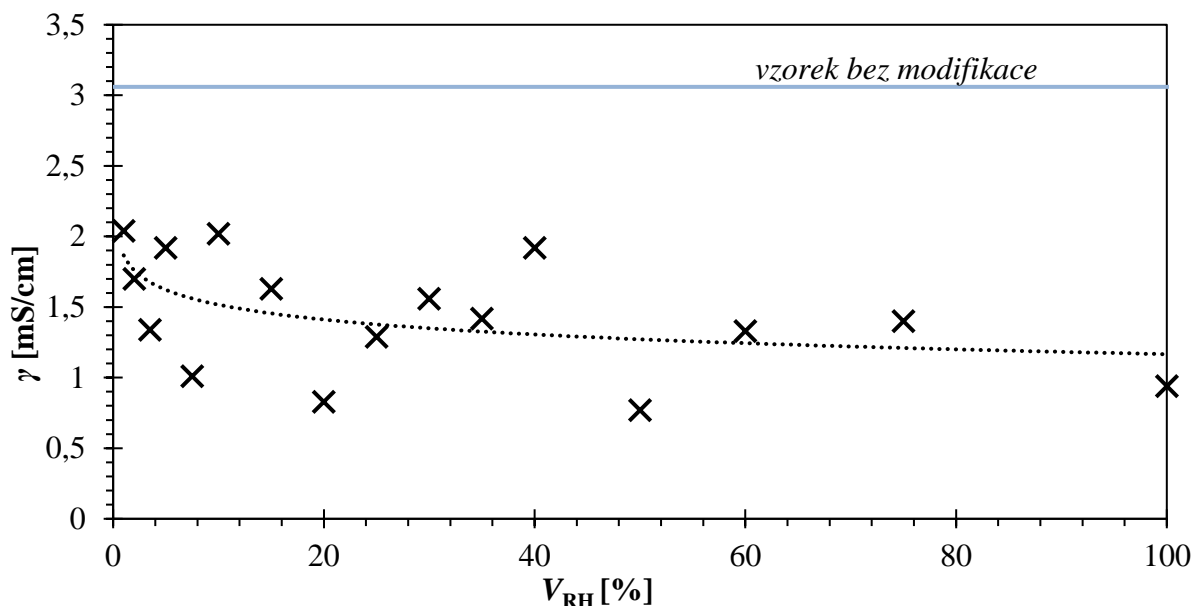
Tabulka 68: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro retardér hoření TPP s použitím rozpouštědla EC/DEC (1:1 hm.)

Přidaný objem RH [%]	Měrná vodivost a potenciálová okna		
	γ [mS/cm]	U [V]	
		I = 5 μ A	I = 10 μ A
1	2,04	3,53	4,22
2	1,70	3,15	3,89
3,5	1,34	3,71	4,49
5	1,92	1,91	2,94
7,5	1,01	4,08	4,88
10	2,02	1,93	3,33
15	1,63	3,92	4,71
20	0,83	2,13	3,00
25	1,29	4,18	4,95
30	1,56	2,23	3,02
35	1,42	3,75	4,55
40	1,92	1,17	3,05
50	0,77	3,41	4,55

60	1,33	2,10	3,01
75	1,40	3,61	4,45
100	0,94	1,10	1,92

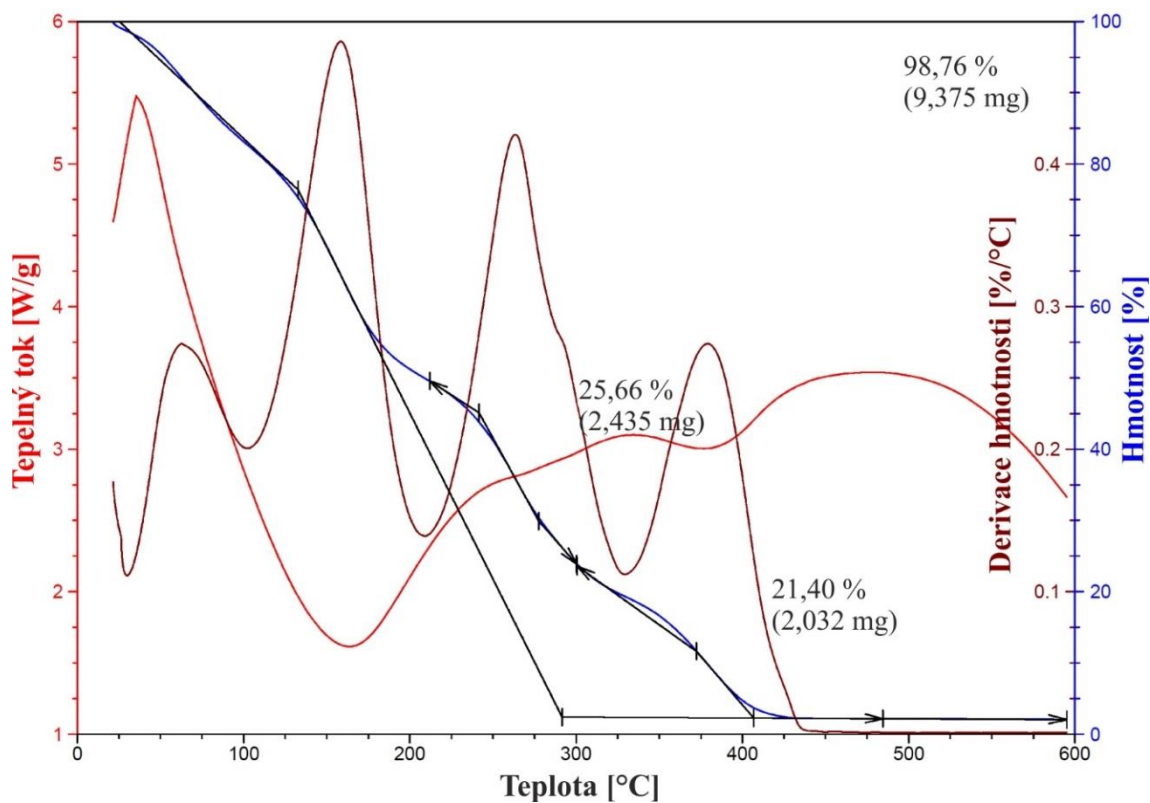
Z uvedené tabulky je na první pohled patrné, že tento retardér hoření snižuje měrnou vodivost všech měřených vzorků v celé škále závislosti objemu přidaného retardéru hoření. Nejvyšší naměřená vodivost byla u gelového elektrolytu s přídavkem 1 % objemu retardéru hoření, velikost byla 2,04 mS/cm. Toto množství by se dalo prakticky zanedbat, z čehož vyplývá, jak již bylo řečeno, že tento retardér negativně ovlivňuje měrnou vodivost. Měrnou vodivost v řádech desítek až stovek procent snižuje ve srovnání s gelovým elektrolytem bez modifikace retardérem hoření. Nejnižší měrnou vodivost měl vzorek s přídavkem 50 % objemu retardéru hoření, naměřená velikost byla 0,77 mS/cm. Z uvedené tabulky je rovněž patrné, že měrná vodivost není přímo závislá na přidaném objemu retardéru hoření. Měrná vodivost je pravděpodobně ovlivňována nehomogenním uspořádáním retardéru hoření v polymerní síti a je i z větší části ovlivněna teplotou tání tohoto retardéru hoření, která je řádově větší než pokojová teplota při přípravě vzorků. Na obrázku 54 je grafická závislost měrné vodivosti modifikovaných gelových elektrolytů na přidaném objemu vybraného retardéru hoření v procentech, z které je i patřičně vidět rozptyl měřených hodnot. Průběh této závislosti lze přirovnat k mírně klesající logaritmické funkci, kterou jsou tyto hodnoty proloženy. Z celkového hlediska zkoumaný retardér hoření v průměru měrnou vodivost výrazně snižoval. Hodnota měrné vodivosti gelu bez modifikace je vyznačena na obrázku modrou přímkou.

Z tabulky je patrné, že rozptyl velikostí potenciálových oken nebyl značný a průběhy a sklon polarizačních přímk se ve většině případů podobaly. Nejnižší hodnota potenciálového okna byla 1,10 V, a to pro maximální přidaný objem zkoumaného retardéru (100 %). Nejvyšší hodnoty se přibližovaly hranici 5 V, maximální hodnota byla naměřena 4,95 V, a to pro přidaný objem retardéru hoření 25 %. Na základě naměřených výsledků, by se dalo říct, že tento retardér, až na výjimky, má dobrou elektrochemickou stabilitu srovnatelnou s gelovými elektrolyty bez modifikace retardéry hoření, a to v celém zkoumaném rozsahu. Pravděpodobně se i zde projevovaly negativní vlastnosti nehomogenity retardéru hoření v polymerní síti a teplota tání, která překračuje pokojovou teplotu.

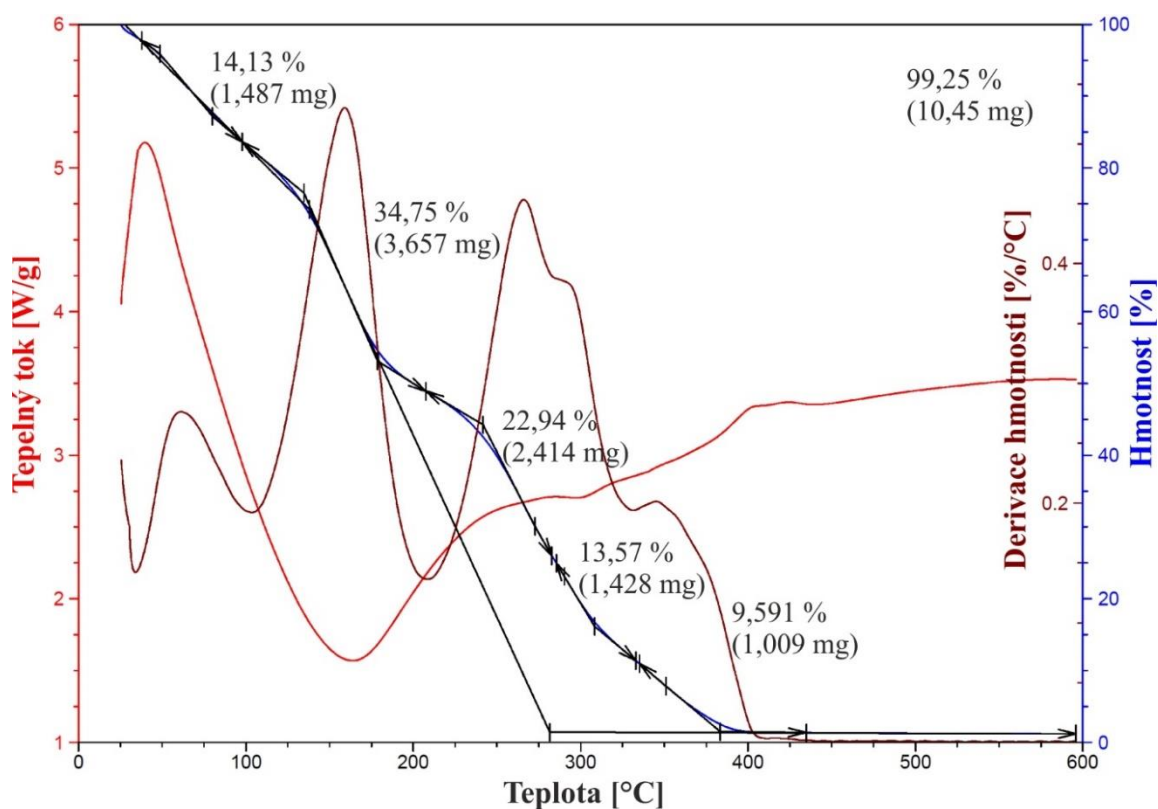


Obr. 54: Závislost měrné vodivosti na přidaném objemu retardéru hoření TPP s použitím rozpouštědla EC/DEC (1:1 hm.)

Na základě mechanických vlastností lze vzorky rozdělit do dvou kategorií podle přidaného množství retardéru hoření. Vzorky s nižším množstvím retardéru hoření, od 1 % do 20 % přidaného objemu retardéru hoření, byly dostatečně pevné, elastické, nedocházelo k lámání a trhání vzorků při manipulaci, adheze k podložce byla nulová. Ze zmíněných vlastností vyplývá, že s nimi byla výborná manipulace. Vzorky s vyšším množstvím přidaného objemu retardéru hoření (od 25 % objemu) měly téměř identické mechanické vlastnosti, hlavní rozdíl byl v adhezi k podložce, která nebyla nulová a rostla s přidaným množstvím retardéru hoření. Rovněž s těmito vzorky byla dobrá manipulace, i když byla větší adheze k podložce, respektive gelové elektrolyty byly povrchově lepkavé. Po optické stránce byly všechny připravené vzorky průhledné. Pro vybraný vzorek s přídavkem 40 % objemu retardéru hoření, který měl téměř nejvyšší měrnou vodivost (1,92 mS/cm), byla provedena termická analýza v argonové a kyslíkové atmosféře. Na následujícím obrázku 55 a 56 jsou grafy celého průběhu termické analýzy. Modrá křivka udává procentuální změnu hmotnosti, červená křivka udává tepelný tok a tmavě červená křivka udává diferenciální tvar úbytku hmotnosti v procentech.



Obr. 55: Termická analýza v argonu pro gelový elektrolyt s objemovým přídatkem 40 % retardéru hoření TPP



Obr. 56: Termická analýza v kyslíku pro gelový elektrolyt s objemovým přídatkem 40 % retardéru hoření TPP

Počáteční hmotnost měřeného vzorku v argonové atmosféře při pokojové teplotě byla 9,492 mg a koncová hmotnost při teplotě 600 °C byla 0,117 mg (celkový úbytek hmotnosti 98,76 %), došlo téměř ke kompletnímu odpaření gelového elektrolytu. Nejvyšší úbytek hmotnosti byl při teplotě 162 °C, kde došlo pravděpodobně k úplnému odpaření rozpouštědla. U gelového elektrolytu, který byl měřen v kyslíkové atmosféře, byla počáteční hmotnost při pokojové teplotě 10,524 mg a koncová hmotnost při teplotě 600 °C byla 0,074 mg (celkový úbytek hmotnosti 99,25 %), v tomto případě došlo k úplnému odpaření gelového elektrolytu. Nejvyšší úbytek hmotnosti byl při teplotě 163 °C, kde došlo také pravděpodobně k úplnému odpaření rozpouštědla. Mezi těmito analýzami v argonové a kyslíkové atmosféře nebyl velký rozdíl. Na základě všech uvedených vlastností gelových elektrolytů, které byly modifikovány tímto retardérem hoření, se tato modifikace jevila jako nevhodná, protože tento retardér výrazně zhoršoval elektrické vlastnosti. Měrná vodivost byla řádově v desítkách až stovkách procent nižší v porovnání s gelovým elektrolytem bez modifikace. Ve většině případů byla elektrochemická stabilita srovnatelná s gelovými elektrolyty bez modifikace, a dalo by se říct, že průběh polarizačních přímek byl i lepší a gelové elektrolyty po elektrochemické stránce stabilnější. Tyto modifikované vzorky vynikaly především mechanickými vlastnostmi, které byly na dobré úrovni (viz příslušný odstavec) a byla s nimi velmi dobrá manipulace. Vzhledem ke všem uvedeným faktům, tento retardér hoření nebyl vhodný jako aditivum pro gelové polymerní elektrolyty.

b) Bez přídavku aprotického rozpouštědla

V této části bylo předpokladem nahradit aprotické rozpouštědlo zvoleným retardérem hoření a vytvořit vzorky o molární koncentraci lithné soli LiPF_6 v retardéru hoření v rozmezí 0 až 1,5 mol/l po kroku 0,25 mol/l. Vzhledem k pomalé rozpustnosti pevných látek (soli a iniciátoru polymerace) retardérem hoření a vysoké teplotě tání tohoto retardéru hoření bylo nutné všechny zmíněné látky rozpouštět mícháním nejméně 24 hodin při teplotě 80 až 90 °C. Přes všechny uvedené podmínky přípravy s tímto retardérem hoření se nepodařilo napustit polymerační formu nezpolymerovanou kapalnou směsí gelového elektrolytu, protože se zde uplatňoval vliv vysoké teploty tání retardéru hoření. Během napouštění polymerační formy při teplotě okolí směs příliš rychle měnila skupenství z kapalného na pevné a polymerační forma nemohla být homogenně napuštěna a další pokusy v tomto případě byly bezpředmětné, že by nemohlo dojít ani k následné polymeraci prostřednictvím UV světla. Tento retardér hoření jako náhrada za aprotické rozpouštědlo byl vzhledem k jeho fyzikálním vlastnostem nevhodný.

10.8.5 Gelové elektrolyty s dimethyl methyl fosfátem

Úplně posledním retardérem hoření, který byl zkoumán pouze jako náhrada za aprotické rozpouštědlo byl dimethyl methyl fosfát (DMMP). Aprotické rozpouštědlo (EC/DEC v poměru 1:1 hmot.), jako součást vodivostní složky bylo nahrazeno tímto retardérem hoření pro použití v gelových elektrolytech. Molární koncentrace soli LiPF_6 v retardéru hoření byla měněna v rozmezí 0 až 1,5 mol/l po kroku 0,25 mol/l. Vzhledem k pomalé rozpustnosti pevných látek

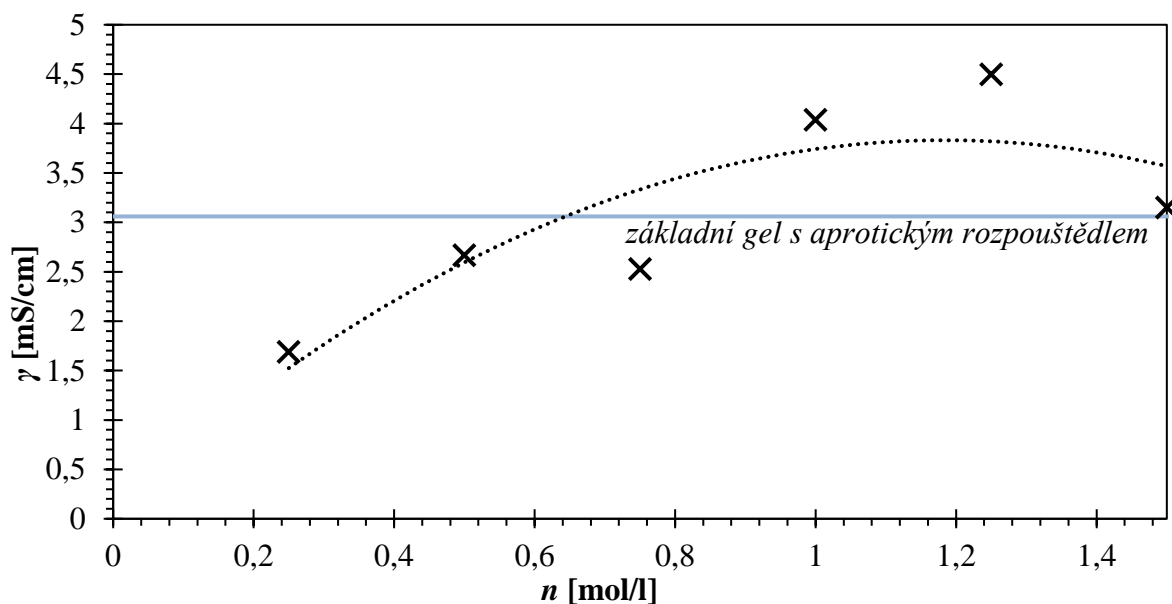
(soli a iniciátoru polymerace) retardérem hoření bylo nutné tyto zmíněné látky v retardéru hoření rozpouštět mícháním nejméně 24 hodin. V následující tabulce 69 jsou uvedeny hodnoty měrných vodivostí a potenciálových oken pro všechny zkoumané vzorky.

Tabulka 69: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro různou molární koncentrací LiPF_6 v retardéru hoření DMMP (jako rozpouštědlo)

Měrná vodivost a potenciálová okna			
Koncent. soli [mol/l]	γ [mS/cm]	U [V]	
		$I = 5 \mu\text{A}$	$I = 10 \mu\text{A}$
0		nezměřen	
0,25	1,69	2,98	3,23
0,50	2,67	2,97	3,20
0,75	2,53	3,11	3,35
1,00	4,04	2,76	3,12
1,25	4,50	2,96	3,23
1,50	3,15	3,11	3,43

Z tabulky je patrné, že nejvyšší měrné vodivosti 4,50 mS/cm dosahoval gelový elektrolyt s molární koncentrací lithné soli 1,25 mol/l v retardéru hoření. Tato molární koncentrace byla uvažována jako koncentrační maximum. Při větší molární koncentraci docházelo ke snižování měrné vodivosti. Nejnižší měrnou vodivost 1,69 mS/cm měl vzorek s molární koncentrací 0,25 mol/l soli LiPF_6 v retardéru hoření. Tato koncentrace byla naopak uvažována jako koncentrační minimum. Průběh závislosti měrné vodivosti gelových elektrolytů na molární koncentraci lithné soli v retardéru hoření je na obrázku 57. Trend průběhu této závislosti se podobal parabole a je proložen polynomem druhého stupně, který se přibližoval ideální závislosti molární koncentrace soli v rozpouštědle. Pro porovnání je v grafu modrou přímkou vyznačena mez měrné vodivosti základního gelu s použitím klasického rozpouštědla (EC/DEC 1:1 hmot.) o molární koncentraci 0,5 mol/l soli LiPF_6 .

Potenciálová okna měřených vzorků se pro obě proudové hranice 5 a 10 μA pohybovala v průměru kolem 3 V. Gelové elektrolyty v oblasti nízkých potenciálů byly elektrochemicky stabilní.



Obr. 57: Závislost měrné vodivosti na molární koncentraci LiPF_6 v retardéru hoření DMMP (jako rozpouštědlo)

Mechanické vlastnosti gelových elektrolytů s obsahem lithné soli byly identické. Vzorky byly pevné, elastické a pružné, při mechanickém namáhání během manipulace nedocházelo k lámání a praskání vzorků. Adheze k podložce byly nulová, ale všechny vzorky byly povrchově mokré. Vzorek s nulovým obsahem lithné soli svými mechanickými vlastnostmi odpovídal kapalině o velmi vysoké hustotě a viskozitě s velmi vysokou adhezí k podložce při kontaktu s povrhem, vzhledem k nemožné manipulaci s tímto vzorkem nemohl být vložen do měřicí cely a změřen. Opticky byly všechny připravené vzorky průhledné. Na základě všech uvedených elektrických, elektrochemických a mechanických vlastností byl tento retardér hoření vhodný jako náhrada za aprotické rozpouštědlo pro gelové elektrolyty. Vzorky s tímto retardérem hoření vynikaly výbornými mechanickými vlastnostmi, srovnatelnou a u větší molární koncentrace lithné soli vyšší měrnou vodivostí a dobrou až srovnatelnou elektrochemickou stabilitou při nižších potenciálech u všech připravených vzorků.

10.8.6 Dílčí souhrn

V této části je porovnání všech použitých retardérů hoření jako aditivum do gelových polymerních elektrolytů s použitím aprotických rozpouštědel i jako náhrada za aprotické rozpouštědlo. Jako první je tabulkové srovnání vybraných retardérů hoření (TEP, TMP, TPP a TBP), které byly přidávány jako aditivum do gelových elektrolytů s aprotickým rozpouštědlem v procentuálním rozmezí 0 až 100 % objemu. Základem vodivostní složky byla lithná sůl LiPF_6 o molární koncentraci 0,5 mol/l v rozpouštědle EC/DEC (hmotnostní poměr 1:1). Následující tabulka 70 porovnává všechny zpolymerované vzorky se zmíněnými typy retardérů hoření. Buňky v tabulce obsahující křížky znamenají, že gelové elektrolyty s daným procentuálním přídatkem objemu retardérů hoření nebyly vytvořeny a měřeny.

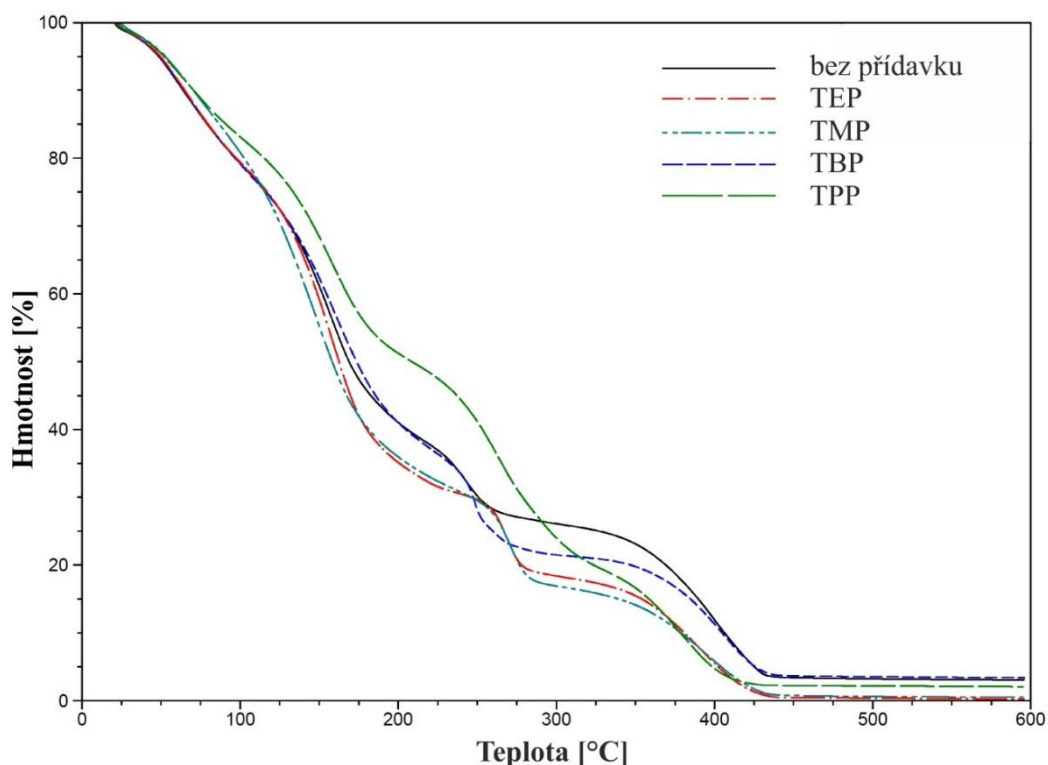
Tabulka 70: Srovnání měrných vodivostí gelových elektrolytů s objemovým přídatkem všech vybraných retardérů hoření s použitím rozpouštědla EC/DEC (1:1 hm.)

Měrná vodivost – γ [mS/cm]				
Přidání objem RH [%]	TEP	TMP	TBP	TPP
1	3,28	1,61	1,52	2,04
2	x	2,08	1,49	1,70
2,5	1,64	x	x	x
3,5	1,48	1,29	1,13	1,34
5	1,95	1,11	x	1,92
7,5	1,57	1,60	2,49	1,01
10	2,68	1,98	1,06	2,02
15	4,15	1,46	0,74	1,63
20	2,69	1,12	1,63	0,83
25	3,02	2,51	0,63	1,29
30	1,68	1,90	2,91	1,56
35	0,65	3,48	1,86	1,42
40	2,05	1,99	6,05	1,92
50	4,39	1,20	x	0,77
60	x	4,15	4,15	1,33
75	3,25	2,56	1,99	1,40
90	4,48	x	x	x
100	1,90	3,92	x	0,94

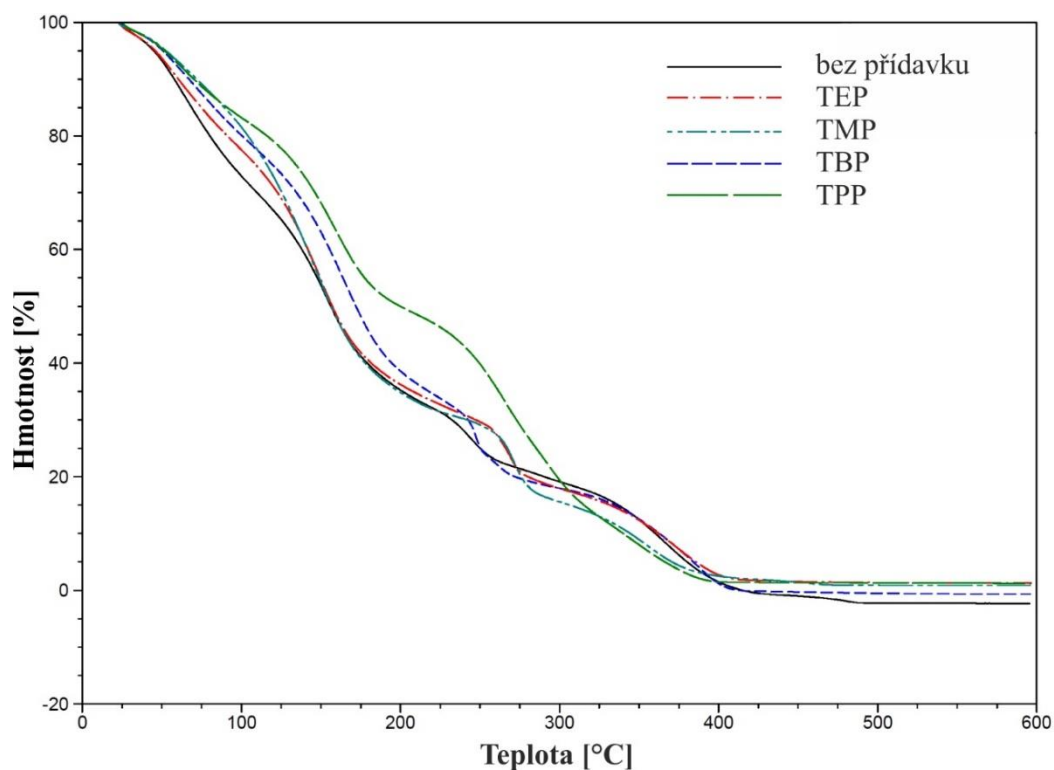
Pozn.: „x“ toto složení vzorků nebylo realizováno

Nejlepší elektrické a elektrochemické vlastnosti měly i přes značný rozptyl měřených hodnot gelové elektrolyty s přídatkem retardéru hoření typu TEP (zelený sloupec tabulky). Především se vyznačují v nejvíce případech vyššími hodnotami měrné vodivosti oproti gelovému elektrolytu bez modifikace, kde je dosaženo nejvyšší hodnoty 4,48 mS/cm. Vzhledem k velkému rozptylu měřených hodnot měrných vodivostí a špatným mechanickým vlastnostem všech měřených vzorků nebyl tento retardér hoření vhodný jako aditivum pro gelové elektrolyty. Elektrochemicky nejstabilnější s výbornými mechanickými vlastnostmi byly gelové elektrolyty modifikované retardérem hoření typu TPP. Hodnoty potenciálových oken dosahovaly hranice 5 V. Naopak po stránce elektrických vlastností vzorky modifikované tímto retardérem hoření vykazovaly v průměru nejnižší hodnoty měrných vodivostí (červený sloupec tabulky). Retardér typu TPP nebyl rovněž vhodný jako aditivum do gelových elektrolytů. Pokud by byla vyřešena reprodukovatelnost vzorků se stejnými elektrickými vlastnostmi (značný rozptyl měrných vodivostí), tak nejvhodnějšími kandidáty jako aditivum do gelových elektrolytů by byly retardéry hoření typu TMP a TBP. Vzorky s těmito retardéry hoření vynikaly především vynikajícími mechanickými vlastnostmi, dalo by se říct, že lepšími než vzorky bez modifikace. Hodnoty použitelného potenciálového okna, respektive elektrochemická stabilita těchto vzorků byla dobrá a v některých případech i lepší než u vzorků bez modifikace. Celkově nejvyšší měrná vodivost byla naměřena u vzorku modifikovaným retardérem hoření typu TBP s přídatkem objemu 40 %, její hodnota byla 6,05 mS/cm.

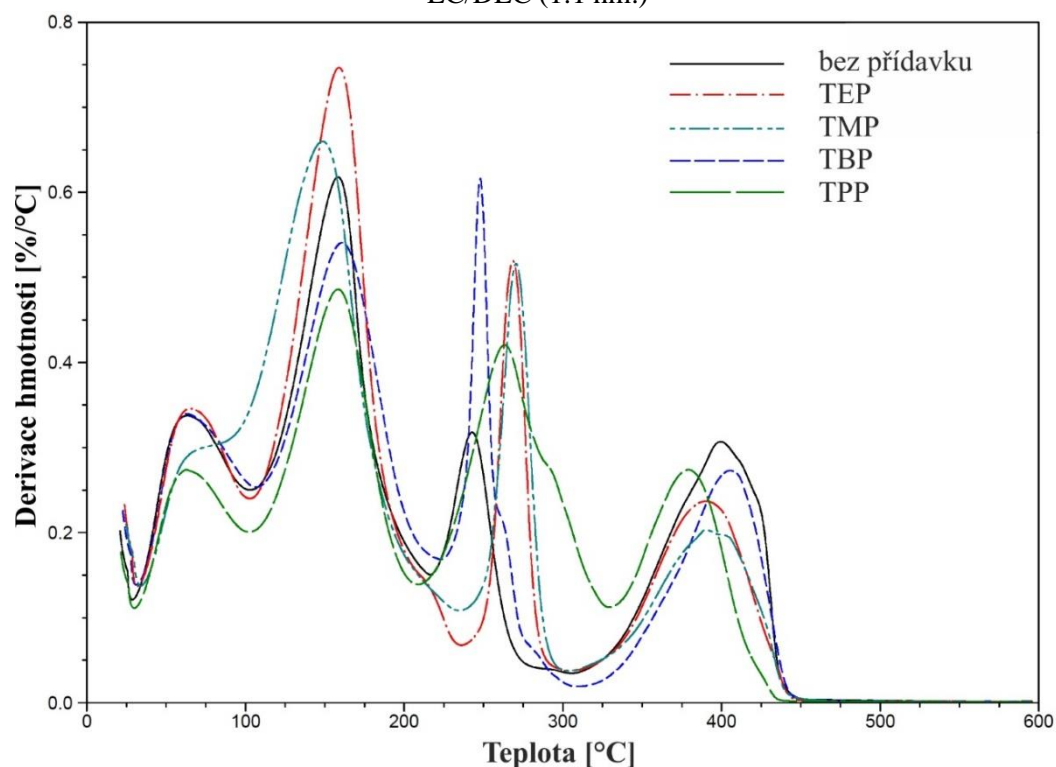
V druhé polovině u vybraných gelových elektrolytů modifikovaným každým typem retardéru hoření byla provedena termická analýza v argonové a kyslíkové atmosféře. V této části je porovnání z hlediska termické analýzy a cílem bylo zjištění a srovnání vlivu retardérů hoření na teplotní stabilitu a vlastnosti gelových elektrolytů. Pro termickou analýzu byly vybrány vzorky od každého použitého typu retardéru hoření, u nichž bylo dosaženo největší měrné vodivosti. Jednalo se o vzorky modifikované typem retardéru hoření s množstvím 50 % objemu TEP, 60 % objemu TMP, 40 % objemu TBP a 40 % objemu TPP. Na následujících šesti obrázcích 58 až 63 je grafické srovnání termické analýzy vybraných vzorků podle použité atmosféry, kde je provedeno srovnání z hlediska úbytku hmotnosti, srovnání diferenciálního tvaru tohoto úbytku a srovnání tepelného toku, všechny srovnání jsou v závislosti na teplotě.



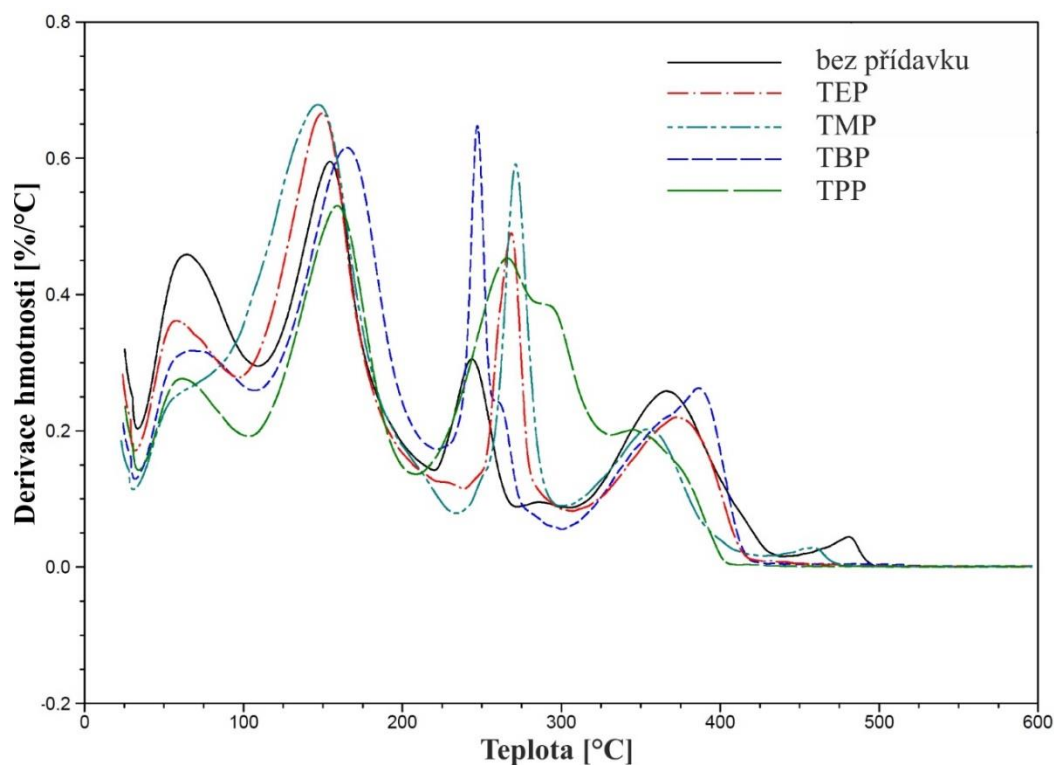
Obr. 58: Závislost procentuálního úbytku hmotnosti na teplotě z termické analýzy vybraných vzorků v argonu s objemovým přídavkem retardéru hoření od každého použitého typu s použitím rozpouštědla EC/DEC (1:1 hm.)



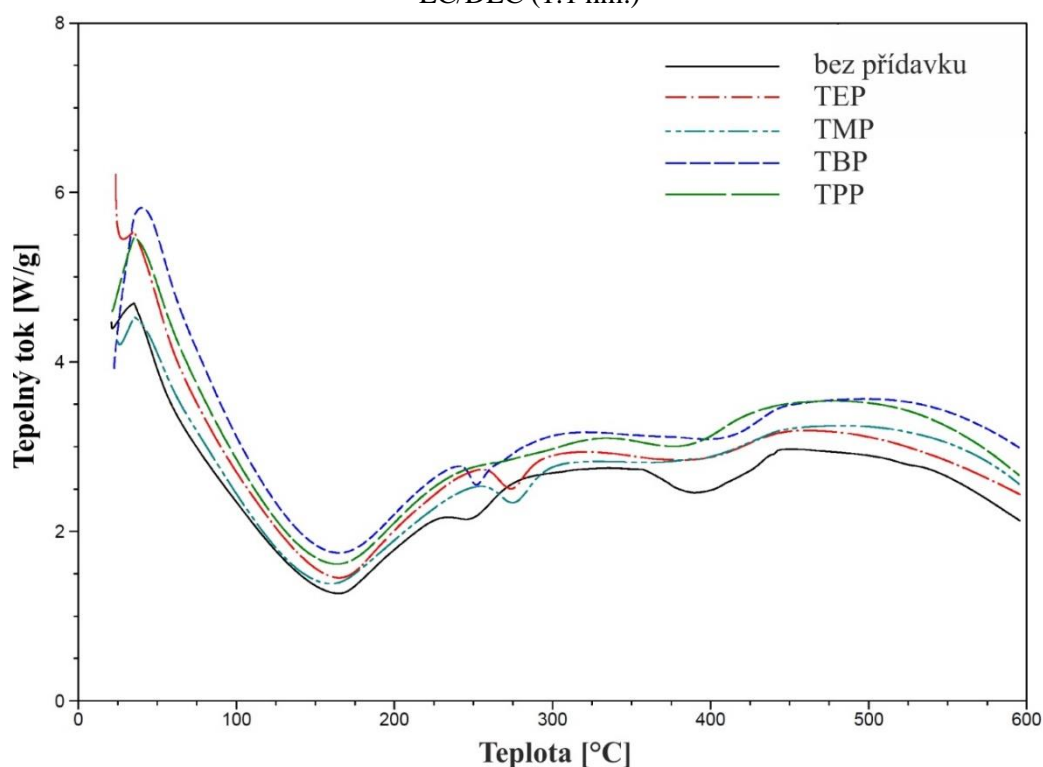
Obr. 59: Závislost procentuálního úbytku hmotnosti na teplotě z termické analýzy vybraných vzorků v kyslíku s objemovým přídavkem retardéru hoření od každého použitého typu s použitím rozpouštědla EC/DEC (1:1 hm.)



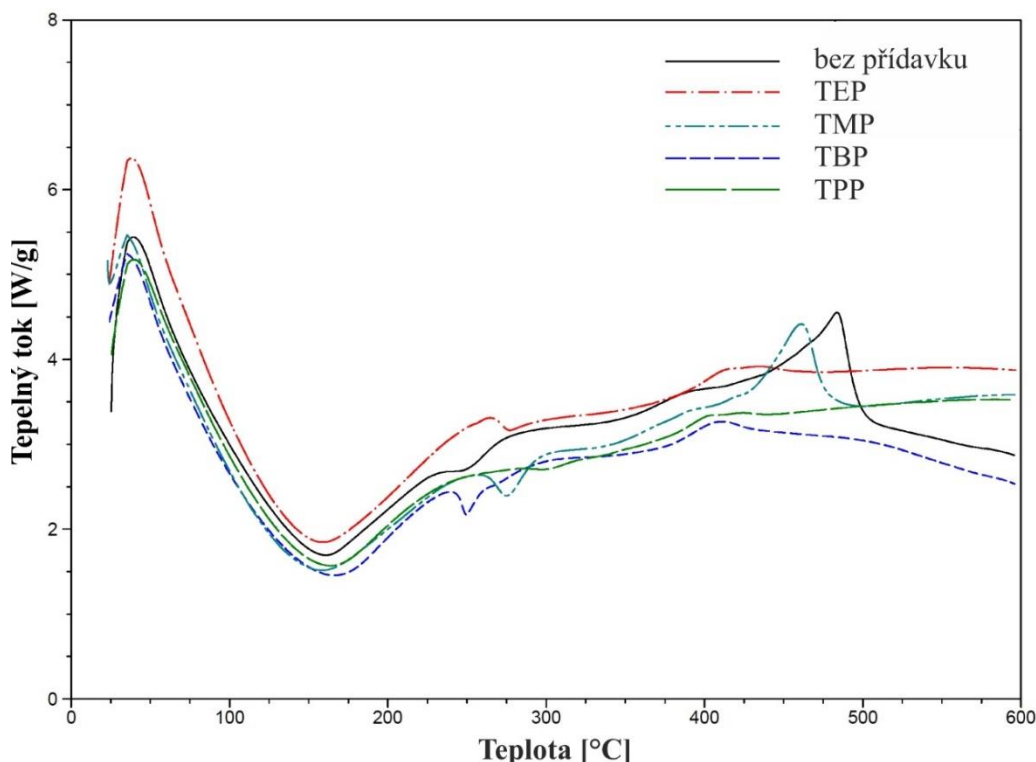
Obr. 60: Závislost derivace hmotnosti na teplotě z termické analýzy vybraných vzorků v argonu s objemovým přídavkem retardéru hoření od každého použitého typu s použitím rozpouštědla EC/DEC (1:1 hm.)



Obr. 61: Závislost derivace hmotnosti na teplotě z termické analýzy vybraných vzorků v kyslíku s objemovým přídavkem retardéru hoření od každého použitého typu s použitím rozpouštědla EC/DEC (1:1 hm.)



Obr. 62: Závislost tepelného toku na teplotě z termické analýzy vybraných vzorků v argonu s objemovým přídavkem retardéru hoření od každého použitého typu s použitím rozpouštědla EC/DEC (1:1 hm.)



Obr. 63: Závislost tepelného toku na teplotě z termické analýzy vybraných vzorků v kyslíku s objemovým přídavkem retardéru hoření od každého použitého typu s použitím rozpouštědla EC/DEC (1:1 hm.)

Na základě uvedených grafických průběhů a naměřených dat termické analýzy bylo provedeno i tabulkové srovnání, viz následující tabulka 71. Porovnány byly čtyři parametry, které v tabulce představují jednotlivé sloupce, a to atmosféra, ve které byla termická analýza prováděna, teplota nejvyššího úbytku hmotnosti, nejvyšší úbytek hmotnosti při odpaření rozpouštědla a celkový úbytek hmotnosti. Veškeré srovnání bylo provedeno i vůči gelovému elektrolytu bez modifikace retardéry hoření.

Tabulka 71: Srovnání vybraných vzorků s objemovým přídavkem retardéru hoření od každého použitého typu s použitím rozpouštědla EC/DEC (1:1 hm.)

Odečtené vlastnosti z termické analýzy							
Přidaný objem RH [%] ↓	Retardér hoření [typ]	Teplota nejvyššího úbytku hm. [°C]		Nejvyšší úbytek hm. při odpaření rozp. [%]		Celkový úbytek hmotnosti [%]	
		argon	kyslík	argon	kyslík	argon	kyslík
Použitý plyn	→	argon	kyslík	argon	kyslík	argon	kyslík
0	---	158	158	12,99	13,14	98,09	100,00
50	TEP	160	160	15,02	12,01	100,00	99,44
60	TMP	152	153	17,29	18,47	100,00	100,00
40	TBP	254	255	16,60	16,35	97,70	100,00
40	TPP	162	163	25,66	22,94	98,76	99,25

Z uvedených obrázků a tabulky lze říct, že teploty nejvyššího úbytku hmotnosti se u vzorků s retardéry hoření lišily pouze v řádech jednotek (od 153 °C do 163 °C), výjimku tvořil vzorek se TBP, kde teplota nejvyššího úbytku hmotnosti byla 254 °C v argonu a 255 °C v kyslíku. Teplota, při níž dochází k prvnímu poklesu hmotnosti (oxidační teplota) v argonu se pohybuje většinou kolem 155–160 °C. Nejnižší celkový úbytek hmotnosti byl zaznamenán u vzorku s retardérem hoření TBP (97,70 %). U základního gelu bez modifikace a u ostatních vzorků s retardéry hoření byl zaznamenán celkový úbytek hmotnosti mezi 98 % a >100 %. Většinou došlo k celkovému vyhoření a odpaření celého gelového elektrolytu. Z termické analýzy vůči vzorku bez modifikace vyplývá, že přidání objemu retardéru hoření i použitá atmosféra výrazně neovlivňuje celkovou teplotní stabilitu, nicméně použitý retardér hoření TBP tvořil výjimku, která posouvala teplotu nejvyššího úbytku hmotnosti číselně o 91–102 °C vůči ostatním měřeným vzorkům.

Na základě všech měřených a zkoumaných elektrických, elektrochemických, mechanických a teplotních vlastností, lze konstatovat, že modifikace vybranými retardéry hoření měla nejvíce pozitivní vliv na mechanické vlastnosti, jež ovlivňovaly mechanickou pevnost a elasticitu gelových elektrolytů v případě použitého retardéru hoření TMP, TBP a TPP. Retardéry hoření měly nejvíce negativní vliv na měrnou vodivost, kterou ve většině případů v celkovém průměru snižovaly. Elektrochemická stabilita pouze v případě použití retardéru hoření TBP a TMP byla srovnatelná s gelovými elektrolyty bez modifikace, až dalo by se říct, že v některých případech lepší. U ostatních vzorků byla nízká a byl zde i značný rozptyl odečtených hodnot potenciálových oken. U termických analýz u většiny vzorků se neprokázala výrazná změna nebo vliv retardérů hoření na teplotní stabilitu celého gelového elektrolytu. Výjimku tvořil pouze gelový elektrolyt s retardérem TMB, kde byla značně posunuta hranice teploty nejvyššího úbytku hmotnosti. Z celkového hlediska na základě všech analýz a měření lze říct, že retardéry hoření jako aditivum v kombinaci s aprotickým rozpouštědlem pro gelové elektrolyty jsou nevhodné.

Dále byly porovnány zkoumané retardéry hoření (TEP, TMP, TBP a DMMP) jimiž bylo přímo nahrazeno aprotické rozpouštědlo (EC/DEC v hmotnostním poměru 1:1) a spolu s vybranou solí LiPF₆ byly základem vodivostní složky gelového elektrolytu. Jak je uvedeno v disertační práci, tak většina retardérů hoření by byla jako vhodná náhrada za aprotické rozpouštědlo, především z hlediska všech zkoumaných vlastností (elektrické, elektrochemické a mechanické). Ve srovnání s výchozím gelovým elektrolytem, kde je použito aprotické rozpouštědlo (EC/DEC v hmotnostním poměru 1:1) a lithnou solí LiPF₆ o molární koncentraci 0,5 mol/l, měly vzorky s retardéry hoření TEP, TMP a DMMP srovnatelnou měrnou vodivost a elektrochemickou stabilitu. Mechanické a elastické vlastnosti u vzorků se zmíněnými retardéry hoření byly lepší. Nejvyšší měrné vodivosti, respektive koncentračního optima dosahovaly kolem molární koncentrace 1,0 mol/l lithné soli ve třech uvedených retardérech hoření. Vzorky s posledním retardérem hoření TBP měly velmi špatné mechanické vlastnosti a zřetelně nižší měrnou vodivost. Pouze elektrochemická stabilita byla srovnatelná s ostatními vzorky. Z tohoto srovnání je patrné, že retardéry hoření TEP, TMP a DMMP jsou vhodné jako náhrada za aprotické rozpouštědlo pro gelové polymerní elektrolyty.

Zhodnocení výsledků z hlediska měrné vodivosti, elektrochemické stability a mechanických vlastností bylo srovnatelné obecně s vlastnostmi gelových polymerních elektrolytů dle [56]. Z hlediska požární bezpečnosti gelových polymerních elektrolytů byl tento výzkum stavěn pouze na výzkumu kapalných elektrolytů s použitím retardérů hoření dle [29], [53], [87], [91]. Z celkového hlediska bylo dosaženo horších vlastností než u kapalných elektrolytů, dle teoretických předpokladů. Porovnání s gelovými elektrolyty ani v podobném chemickém složení nelze, protože v době výzkumu bylo ve světě publikováno velice málo odborných publikací, např. [38].

10.9 Modifikace gelových elektrolytů nanočásticemi

Posledním použitým aditivem pro gelové elektrolyty byly nanočástice vybraných oxidů, které jsou charakterizovány velikostí částic od cca 1 nm do cca 100 nm, mohou vytvářet nanovlákná, nanotrubice, nanokompozity, keramické nebo jiné tenké filmy či vrstvy apod.. Charakteristikou nanočástic je obrovský poměr plochy povrchu k objemu částic nanomateriálu. Tento poměr velmi silně ovlivňuje většinu chemických a fyzikálních vazeb na hranicích zrn v materiálu. Chování nanočástic se řídí kvantovou fyzikou a kvantové jevy vedou k naprosto neočekávaným možnostem, proto jím byla věnována pozornost i v tomto výzkumu. Chemické složení gelového elektrolytu s vybranými nanočásticemi se skládalo z vodivostní a polymerní složky. Vodivostní složku tvořil roztok o molární koncentraci 0,5 mol/l soli LiPF_6 v rozpouštědle EC/DEC (hmotnostní poměr 1:1) a zvoleného množství nanočástic. Množství, resp. hmotnost nanočástic, bylo přidáváno v procentuálním poměru vůči hmotnosti vodivostní složky bez nanočástic (pouze sůl a rozpouštědlo), a to ve zvoleném rozmezí procent 0,5 % až 20 %. Celková hmotnost soli a rozpouštědla byla uvažována jako 100 %, k tomu byla přičítána hmotnost jednotlivých nanočástic v procentech. Polymerní část se skládala z monomeru methyl methakrylátu (MMA), síťovacího činidla ethylen glykol dimethakrylátu a iniciátoru UV polymerace benzoin ethyl etheru (BEE). Molární podíl monomeru MMA vůči vodivostní (sůl, rozpouštědlo a nanočástice) složce byl 20 mol%. Molární podíl síťovacího činidla EDMA vůči monomeru byl 3,5 mol% a současně molární podíl iniciátoru polymerace BEE vůči monomeru byl 1,0 mol%.

Vybranými nanočásticemi byly: oxid hlinitý (Al_2O_3) ve formě jehliček a kuliček, další nanočástice byly pouze kulové, a to oxid wolframový (WO_3), oxid zirkoničitý (ZrO_2) a oxid lanthanitý (La_2O_3). Všechny provedené experimenty a vyhodnocené výsledky jsou uvedeny a shrnuty v následujících podkapitolách, které jsou rozděleny podle použitého typu nanočástic.

10.9.1 Gelové elektrolyty s oxidem hlinitým

Do sledovaných gelových elektrolytů byly přidány nanočástice oxidu hlinitého (Al_2O_3) ve tvaru jehliček a ve tvaru kuliček.

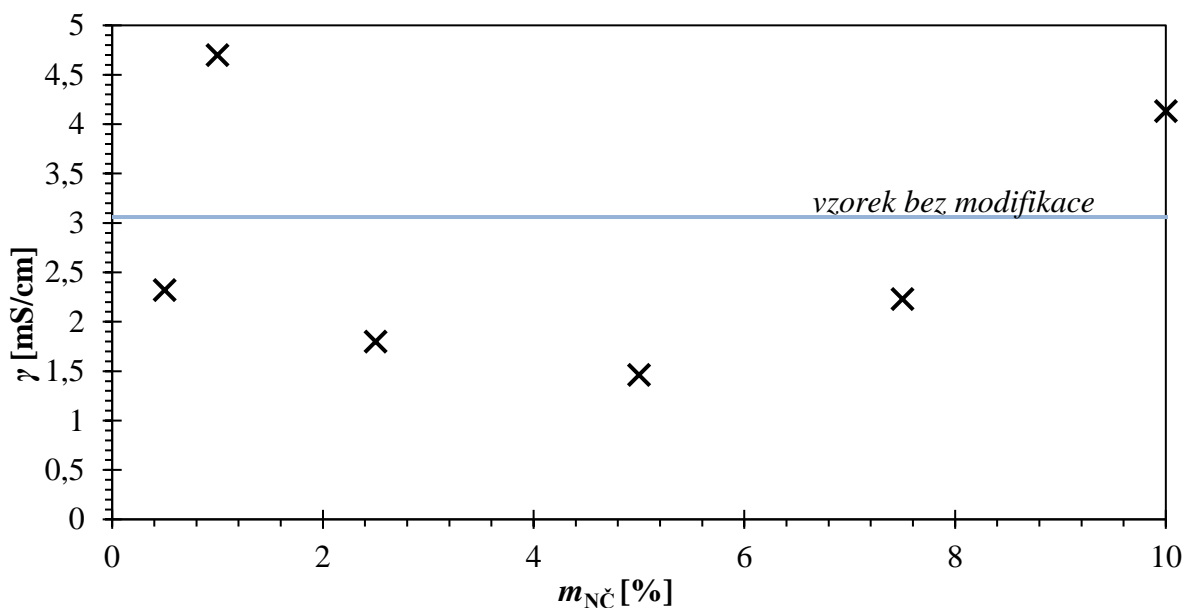
a) Gelové elektrolyty s jehličkovými nanočásticemi Al_2O_3

V následující tabulce 72 jsou uvedeny hodnoty měrných vodivostí a velikostí potenciálových oken pro gelové elektrolyty s přidavkem nanočástic ve tvaru jehliček. Množství přidávaných nanočástic bylo v procentuálním rozmezí hmotnosti od 0,5 do 10 %.

Tabulka 72: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro gelové elektrolyty s přidavkem nanočástic Al_2O_3 – jehličky

Měrná vodivost a potenciálová okna			
Přidaná hmotnost NČ [%]	γ [mS/cm]	U [V]	
		I = 5 μA	I = 10 μA
0,5	2,32	2,55	3,67
1	4,70	3,00	3,43
2,5	1,80	3,07	4,10
5	1,46	4,77	>5,10
7,5	2,23	2,57	3,46
10	4,13	0,70	1,53

Z tabulky je patrné, že nejvyšší měrné vodivosti dosahoval gelový elektrolyt s přidavkem 10 % hmotnosti nanočástic, velikost byla 4,13 mS/cm. Nejnižší měrnou vodivost měl vzorek s přidavkem 5 % hmotnosti nanočástic, a to 1,46 mS/cm. Závislost měrné vodivosti modifikovaných gelových elektrolytů na přidané hmotnosti nanočástic v procentech je na obrázku 64, kde je vidět, že trend závislosti není klesající ani stoupající, ale jde spíše o náhodné hodnoty, které jsou rozptýleny kolem meze měrné vodivosti vzorku bez modifikace (modrá přímková čára). Pravděpodobně je to způsobeno nehomogenním uspořádáním nanočástic v polymerní síti. To může být způsobeno sedimentací nanočástic během polymerace.

Obr. 64: Závislost měrné vodivosti na přidaném množství nanočástic Al_2O_3 – jehličky

Rozptyl velikosti potenciálových oken byl značný. Měření ukázala, že gelové elektrolyty s nízkou měrnou vodivostí měly vysoká potenciálová okna, a naopak gelové elektrolyty s vysokou měrnou vodivostí měly nízká potenciálová okna.

Mechanicky byly všechny gelové elektrolyty dostatečně pevné a elastické, i při mechanickém tlaku nedošlo k lámání gelu. Adheze k podložce byla velmi nízká až nulová. Opticky byly gelové elektrolyty průhledné a byla s nimi výborná manipulace. Výjimku tvořil gelový elektrolyt s přídavkem 10 % hmotnosti nanočástic, který byl poměrně lámavý a křehký. Opticky byl matně bezbarvý, respektive toto množství nanočástic mělo už vliv na propustnost světla vzorkem, který se stával neprůhledným. V porovnání s gelovým elektrolytem bez modifikace nanočásticemi z hlediska mechanických vlastností, obsah nanočástic v rozmezí 0,5 až 7,5 % hmotnosti, zlepšoval mechanické vlastnosti, jako pevnost, pružnost a celkovou elasticitu. Vzhledem k uvedeným elektrickým a elektrochemickým vlastnostem, i přes vynikající mechanické vlastnosti, nebyly tyto nanočástice vhodné pro modifikaci gelových elektrolytů.

b) Gelové elektrolyty s kulovými nanočásticemi Al_2O_3

V následující tabulce 73 jsou uvedeny hodnoty měrných vodivostí a velikostí potenciálových oken pro gelové elektrolyty s přídavkem nanočástic ve tvaru kuliček. Množství přidaných nanočástic bylo v procentuálním rozmezí hmotnosti od 0,5 do 17,5 %.

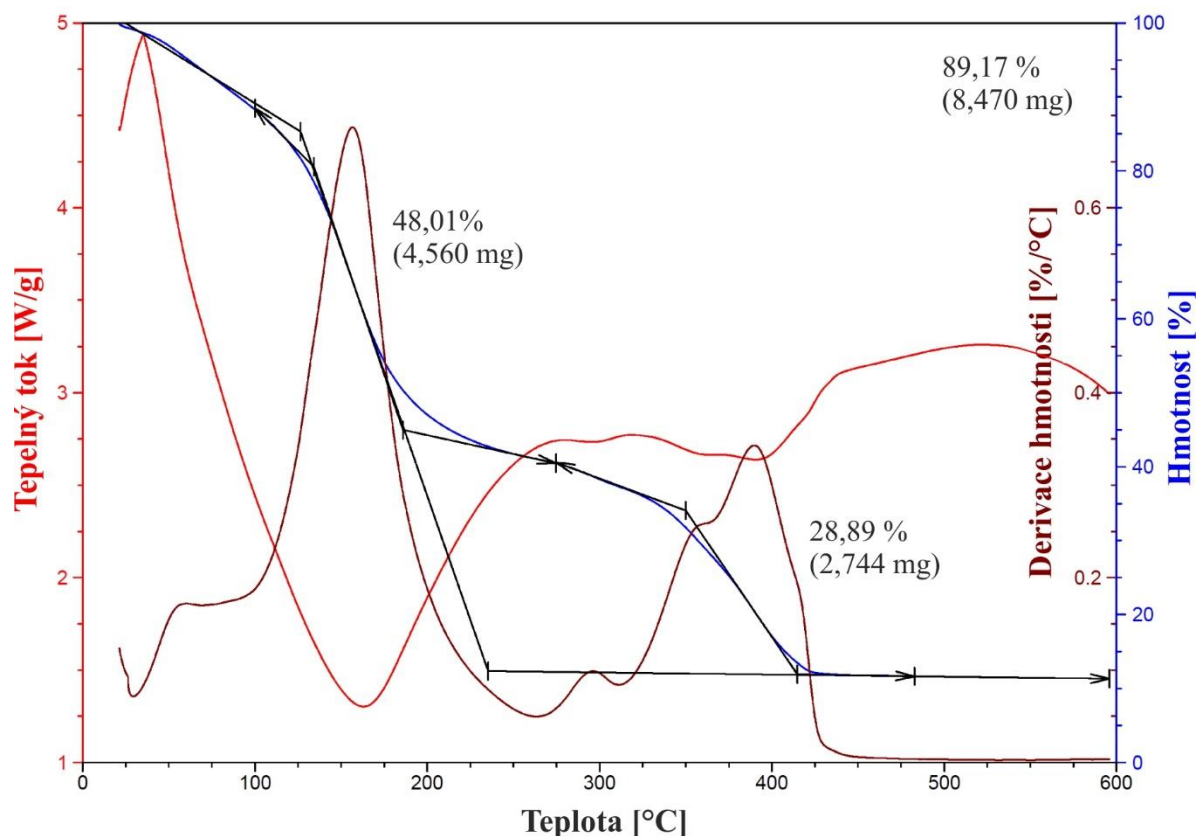
Tabulka 73: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro gelové elektrolyty s přídavkem nanočástic Al_2O_3

Přidaná hmotnost NČ [%]	Měrná vodivost a potenciálová okna		
	γ [mS/cm]	U [V]	
		$I = 5 \mu\text{A}$	$I = 10 \mu\text{A}$
0,5	2,38	0,78	2,01
1	2,05	3,21	3,98
2,5	4,31	2,92	4,04
5	2,01	2,72	3,66
7,5	6,17	2,50	2,82
10	3,69	3,28	4,22
12,5	1,43	0,49	0,62
15	1,26	2,29	3,12
17,5	2,49	0,39	0,55

Nejvyšší měrné vodivosti dosahoval gelový elektrolyt s přídavkem 7,5 % hmotnosti nanočástic, velikost byla 6,17 mS/cm. Nejnižší měrnou vodivost měl vzorek s přídavkem 15 % hmotnosti nanočástic, a to 1,26 mS/cm. Z naměřených dat je patrné, že jde spíše o náhodné hodnoty, které jsou rozptýleny kolem meze měrné vodivosti vzorku bez modifikace (modrá přímka). Pravděpodobně je to způsobeno nehomogenní uspořádání nanočástic v polymerní síti, tvořily se shluky vzhledem k tomu, že jde o kulové nanočástice. Dalším faktorem je míchání nezpolymerované směsi, napuštěním polymerační formy a jejího uložení v polymerační komoře. Z celkového hlediska tento typ nanočástic měrnou vodivost v některých případech zvyšoval, a naopak i snižoval.

Velikosti potenciálových oken nevykazovaly závislost nebo shodu. Rozptyl velikostí byl značný, v rozmezí od 0,39 V do 4,22 V. Elektrochemická stabilita nebyla celkově vysoká vzhledem k velkým rozptylům potenciálových oken a jejich malé šíři.

Z hlediska mechanických vlastností bylo vhodné rozdělit modifikované gelové elektrolyty do dvou skupin. Do první skupiny patřily vzorky s přidavkem nanočástic 0,5 % - 7,5 % hmotnosti. Tyto gelové elektrolyty byly dostatečně pevné a elastické, i při mechanickém tlaku nedošlo k lámání gelu. Adheze k podložce byla velmi nízká až nulová. Opticky byly gelové elektrolyty průhledné a byla s nimi výborná manipulace. Druhou skupinu tvořily vzorky s přidavkem nanočástic 10 % - 17,5 % hmotnosti. Mechanické vlastnosti s narůstajícím obsahem nanočástic od 10 % hmotnosti se značně zhoršovaly. Postupně se zvyšovala adheze k podložce, lámavost a pevnost se schopností manipulace se snižovala. Po optické stránce se snižovala i propustnost světla. Gelový elektrolyt s přidavkem 10 % hmotnosti nanočástic byl matně neprůhledný s odstínem do bíla. S nárůstem obsahu se snižovala propustnost světla a zvyšovala sytost bílého odstínu. Gelový elektrolyt s přidavkem 17,5 % hmotnosti nanočástic byl jasně bílý s nulovou průhledností. Pro vybraný vzorek, s přidavkem 7,5 % hmotnosti nanočástic, který měl nejvyšší měrnou vodivost, byla provedena termická analýza. Na následujícím obrázku 65 je graf termické analýzy. Modrá křivka udává procentuální změnu hmotnosti, červená křivka udává tepelný tok a tmavě červená křivka udává diferenciální tvar úbytku hmotnosti v procentech.



Obr. 65: Termická analýza v argonu pro gelový elektrolyt s hmotnostním přidavkem 7,5 % nanočástic Al_2O_3

Počáteční hmotnost měřeného vzorku při pokojové teplotě byla 9,498 mg a koncová hmotnost při teplotě 600 °C byla 1,028 mg (celkový úbytek hmotnosti 89,17 %). Nejvyšší úbytek hmotnosti byl při teplotě 159 °C, kde došlo pravděpodobně k úplnému odpaření rozpouštědla. V porovnání s gelovým elektrolytem bez modifikace nanočásticemi z hlediska mechanických vlastností pro první skupinu vzorků, obsah nanočástic v rozmezí 0,5 až 7,5 % hmotnosti zlepšoval mechanické vlastnosti, jako pevnost, pružnost a celkovou elasticitu. Pro druhou skupinu vzorků s obsahem nanočástic v rozmezí 10 % až 17,5 % hmotnosti se mechanické vlastnosti zhoršovaly. Vzhledem k uvedeným elektrickým a elektrochemickým vlastnostem, i přes vynikající mechanické vlastnosti první skupiny vzorků, nebyly tyto nanočástice vhodné pro modifikaci gelových elektrolytů. Rozptyl hodnot měrných vodivostí a potenciálových oken byl vysoký. Reprodukovatelnost se stejnými elektrickými a elektrochemickými vlastnostmi byla nemožná.

10.9.2 Gelové elektrolyty s oxidem wolframovým

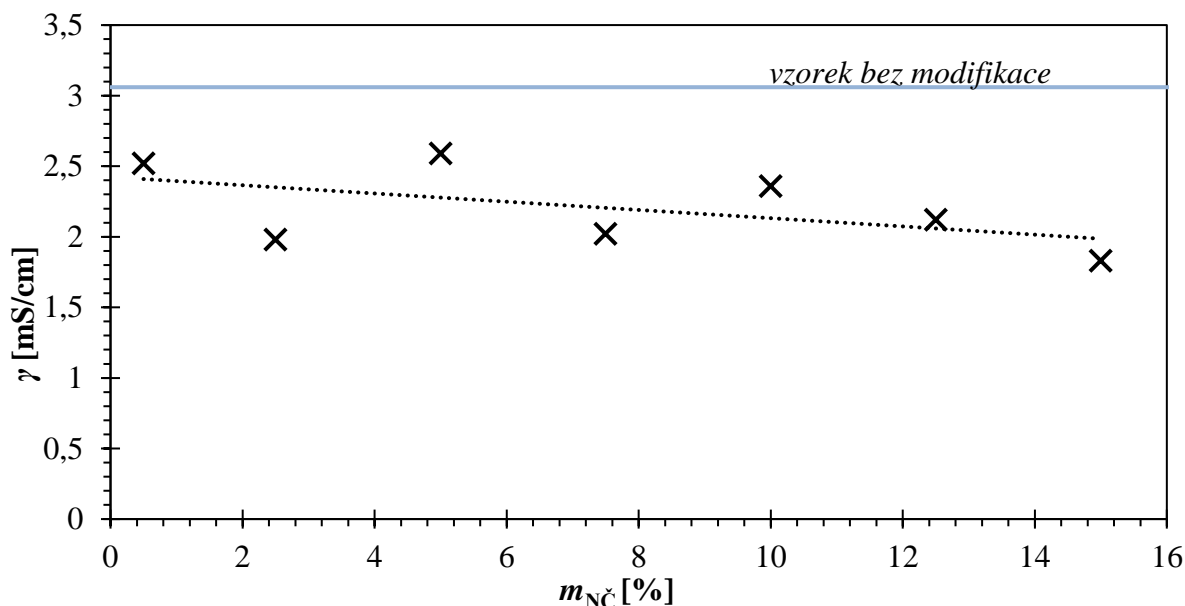
Dalšími nanočásticemi přidávanými do gelových vzorků, byly nanočástice oxidu wolframového (WO_3) a to ve tvaru kuliček. V tabulce 74 jsou uvedeny hodnoty měrných vodivostí a velikostí potenciálových oken pro gelové elektrolyty s přidavkem nanočástic. Množství přidávaných nanočástic bylo v procentuálním rozmezí hmotnosti od 0,5 do 15 %.

Tabulka 74: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro gelové elektrolyty s přidavkem nanočástic WO_3

Přidaná hmotnost NČ [%]	Měrná vodivost a potenciálová okna		
	γ [mS/cm]	U [V]	
		$I = 5 \mu\text{A}$	$I = 10 \mu\text{A}$
0,5	2,52	>5,10	>5,10
2,5	1,98	1,03	1,99
5	2,59	3,61	4,23
7,5	2,02	2,95	3,67
10	2,36	2,73	4,12
12,5	2,12	3,40	4,64
15	1,83	0,80	2,12

Nejvyšší měrnou vodivost měl gelový elektrolyt s přidavkem 5 % hmotnosti nanočástic oxidu wolframového a to 2,59 mS/cm. Nejnižší měrnou vodivost měl vzorek s přidavkem 15 % hmotnosti nanočástic a to 1,83 mS/cm. Závislost měrné vodivosti modifikovaných gelových elektrolytů na přidané hmotnosti nanočástic v procentech je na obrázku 66. Z grafu je vidět, že trend průběhu závislosti se podobá lineárně klesající funkci (tečkovaná přímka). Z grafu je též patrné, že obsah nanočástic snižoval měrnou vodivost gelových elektrolytů v porovnání s gelovým elektrolytem bez modifikace (modrá přímka). Pravděpodobně je to způsobeno nehomogenní uspořádání nanočástic v polymerní síti a jejich shluky, které bránily

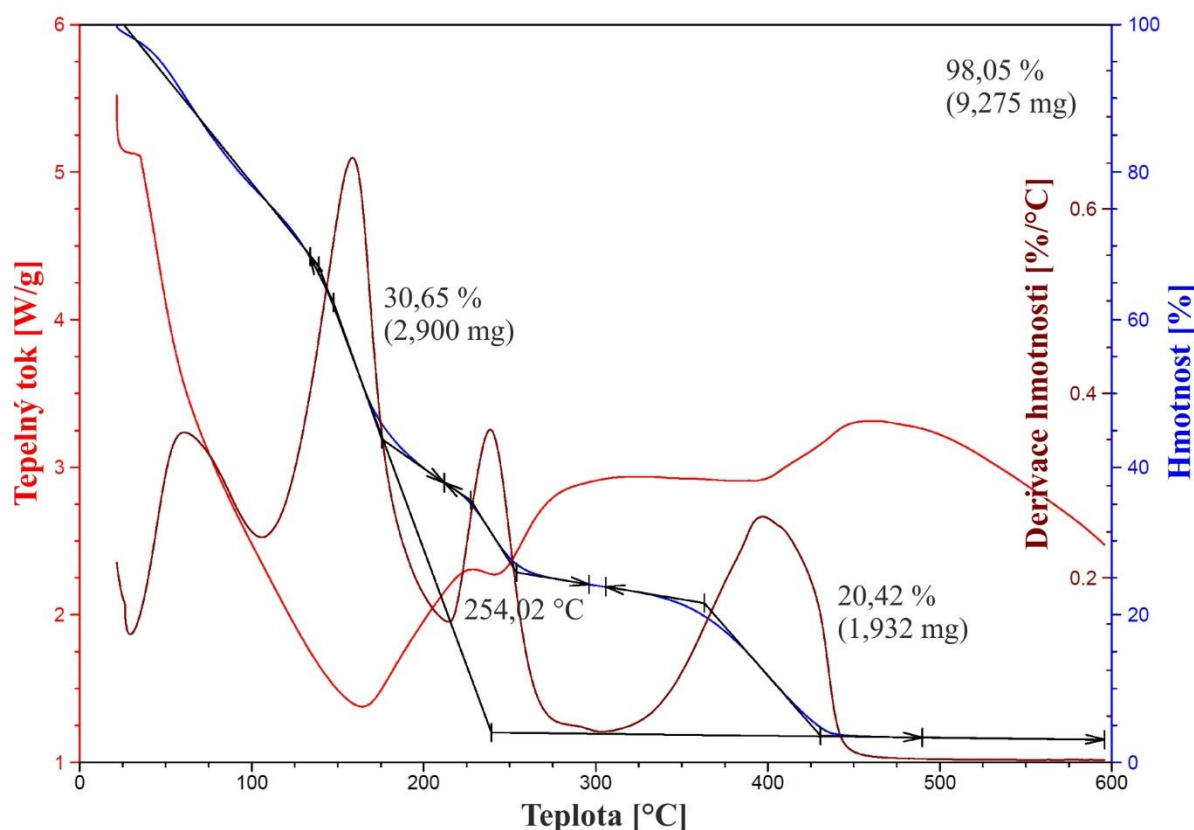
transportu lithných iontů vně struktury polymerní sítě. Z celkového hlediska tento typ nanočástic měrnou vodivost snižoval.



Obr. 66: Závislost měrné vodivosti na přidaném množství nanočástic WO_3

Velikosti potenciálových oken nevykazovaly závislost nebo pravidelnost vzhledem k narůstajícímu obsahu nanočástic. Rozptyl velikostí byl značný, v rozmezí od 0,80 V do hodnoty přesahující nastavený měřicí rozsah 5,1 V. Elektrochemická stabilita nebyla celkově vysoká vzhledem k velkým rozptylům potenciálových oken a jejich malé šíři. Dalo by se říci, že obsah nanočástic snižoval elektrochemickou stabilitu gelových elektrolytů.

Mechanické vlastnosti všech měřených vzorků byly téměř shodné. Gelové elektrolyty byly dostatečně pevné a elastické, při větším mechanickém tlaku se ale lámaly. Adheze k podložce s narůstajícím obsahem nanočástic klesala, od 5 % hmotnostního přídatku nanočástic byla nulová a se vzorky byla dostatečná manipulace. Se vzorky s nižším obsahem vzhledem k lámavosti a větší adhezi k podložce byla problematická manipulace. Opticky byly všechny gelové elektrolyty světle zelené s minimální propustností světla. S nárůstem obsahu nanočástic se mírně snižovala propustnost světla a mírně zvyšovala sytost zelené barvy. Pro vybraný vzorek s hmotnostním přídatkem 5 % nanočástic, který měl nejvyšší měrnou vodivost, byla provedena termická analýza. Na následujícím obrázku 67 je graf termické analýzy. Modrá křivka udává procentuální změnu hmotnosti, červená křivka udává tepelný tok a tmavě červená křivka udává diferenciální tvar úbytku hmotnosti v procentech.



Obr. 67: Termická analýza v argonu pro gelový elektrolyt s hmotnostním přídatkem 5 % nanočástic WO_3

Počáteční hmotnost měřeného vzorku při pokojové teplotě byla 9,460 mg a koncová hmotnost při teplotě 600 °C byla 0,185 mg (celkový úbytek hmotnosti 98,05 %). Nejvyšší úbytek hmotnosti byl při teplotě 160 °C, kde došlo pravděpodobně k úplnému odpaření rozpouštědla. V porovnání s gelovým elektrolytem bez modifikace nanočásticemi z hlediska mechanických vlastností obsah nanočástic snižoval pevnost, pružnost a celkovou elasticitu (především pro vzorky s obsahem hmotnosti nanočástic 0,5 – 5 %). Vzhledem k uvedeným elektrickým, elektrochemickým a mechanickým vlastnostem, nebyly tyto nanočástice vhodné pro modifikaci gelových elektrolytů, protože všechny uvedené vlastnosti zhoršovaly.

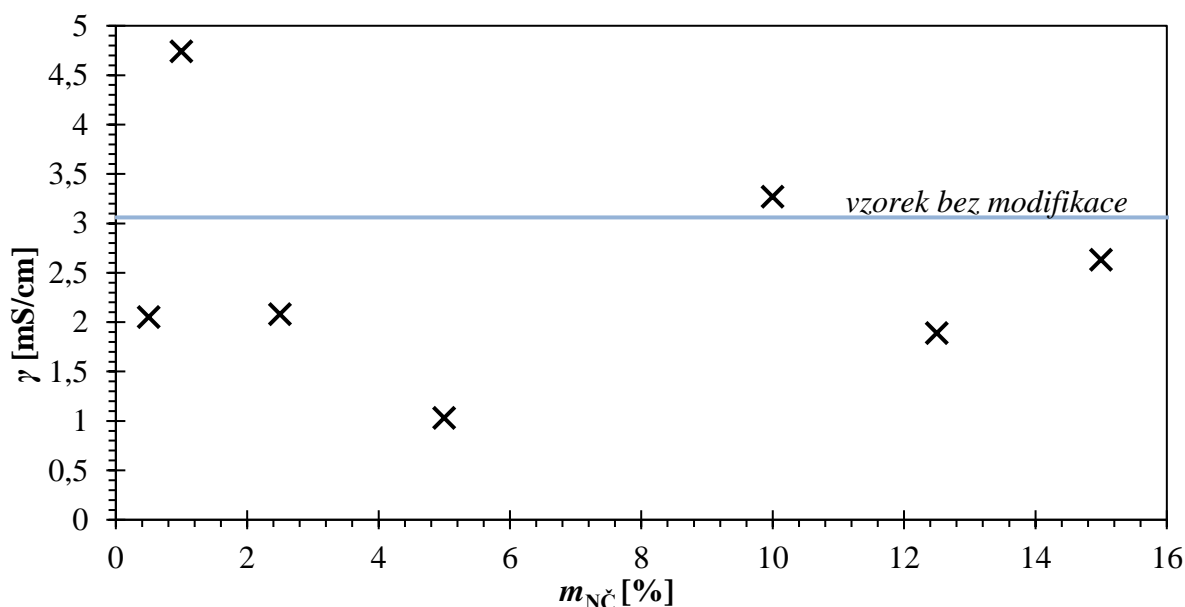
10.9.3 Gelové elektrolyty s oxidem zirkoničitým

Další nanočástice, které byly přidávány do gelových elektrolytů, jsou nanočástice oxidu zirkoničitého (ZrO_2) ve tvaru kuliček. Hodnoty měrných vodivostí a velikostí potenciálových oken pro gelové elektrolyty s přídatkem nanočástic jsou uvedeny v tabulce 75. Množství přidávaných nanočástic bylo v rozmezí od 0,5 do 15 hmotnostních procent.

Tabulka 75: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro gelové elektrolyty s přidavkem nanočástic ZrO₂

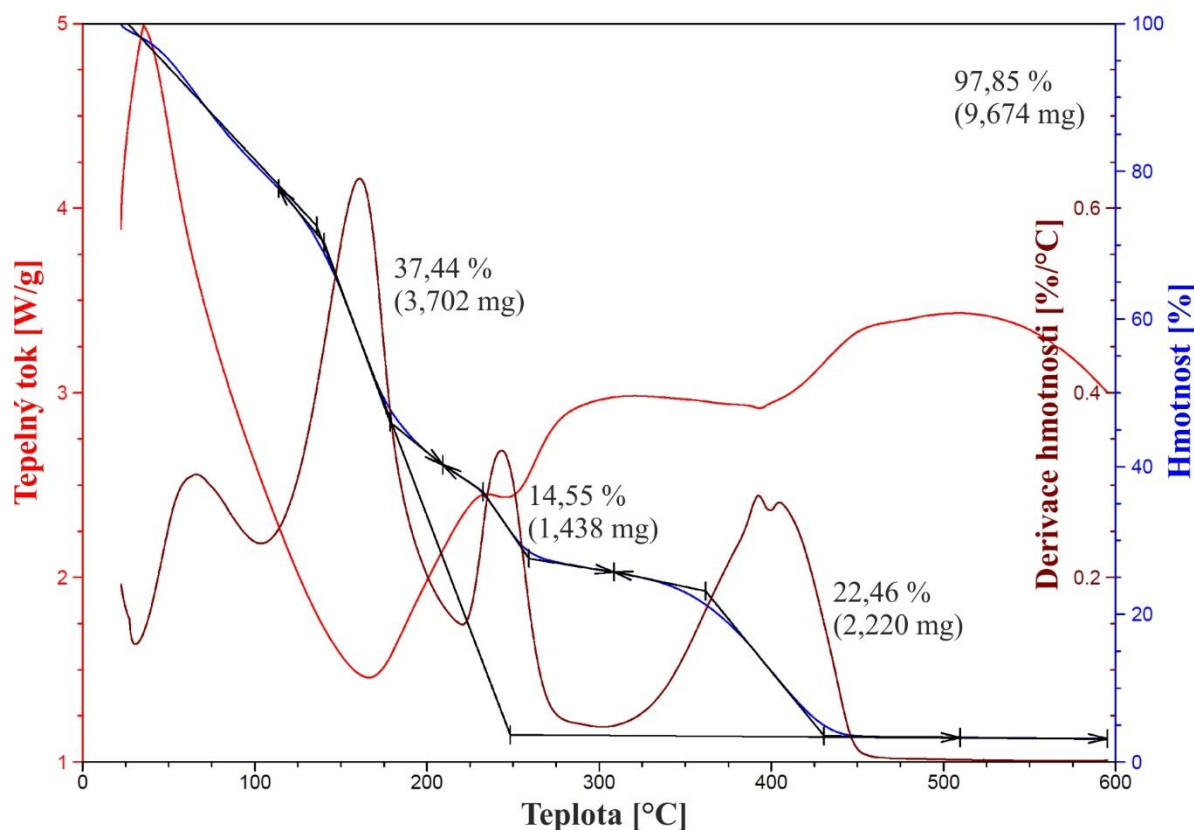
Měrná vodivost a potenciálová okna			
Přidaná hmotnost NČ [%]	γ [mS/cm]	U [V]	
		I = 5 μ A	I = 10 μ A
0,5	2,05	3,10	4,14
1	4,74	1,07	1,92
2,5	2,08	2,81	3,95
5	1,03	2,72	3,28
10	3,27	0,34	0,46
12,5	1,89	0,37	0,52
15	2,63	0,27	0,38

Nejvyšší měrnou vodivost měl gelový elektrolyt s přidavkem 1 hmot.% nanočástic, velikost byla 4,74 mS/cm. Nejnižší měrnou vodivost měl vzorek s přidavkem 5 % hmotnosti nanočástic, a to 1,03 mS/cm. Závislost měrné vodivosti modifikovaných gelových elektrolytů na přidané hmotnosti nanočástic v procentech je na obrázku 68. Trend závislosti neodpovídá a nepřibližuje se žádné známé funkci, jde spíše o náhodné hodnoty se značným rozptylem kolem meze měrné vodivosti vzorku bez modifikace (modrá přímka). Pravděpodobně je to způsobeno, stejně jako v předchozích případech, nehomogenním uspořádání nanočástic v polymerní síti a jejich shluky. Z celkového hlediska tento typ nanočástic měrnou vodivost snižoval.

Obr. 68: Závislost měrné vodivosti na přidaném množství nanočástic ZrO₂

Velikost potenciálových oken byla závislá na obsahu nanočástic. Celkově elektrochemická stabilita měřených vzorků byla nízká. Rozptyl velikostí byl značný, v rozmezí od 0,27 V do 4,14 V. Jak je vidět v tabulce, tak elektrochemická stabilita, respektive šíře potenciálových oken klesala s narůstajícím obsahem nanočástic v gelových elektrolytech.

Mechanické vlastnosti všech měřených vzorků byly téměř shodné. Gelové elektrolyty nebyly příliš pevné a elastické, při manipulaci se lámaly. Adheze gelových elektrolytů k podložce byla větší, což přispívalo k horší manipulaci se vzorky. Opticky byly všechny gelové elektrolyty zakalené do bílého odstínu s minimální propustností světla. Pro vybraný vzorek s hmotnostním přídatkem 1 % nanočástic, který měl nejvyšší měrnou vodivost, byla provedena termická analýza. Na následujícím obrázku 69 je graf termické analýzy. Modrá křivka udává procentuální změnu hmotnosti, červená křivka udává tepelný tok a tmavě červená křivka udává diferenciální tvar úbytku hmotnosti v procentech.



Obr. 69: Termická analýza v argonu pro gelový elektrolyt s hmotnostním přídatkem 1 % nanočástic ZrO_2

Počáteční hmotnost měřeného vzorku při pokojové teplotě byla 9,887 mg a koncová hmotnost při teplotě 600 °C byla 0,213 mg (celkový úbytek hmotnosti 98,85 %). Nejvyšší úbytek hmotnosti byl při teplotě 162 °C, kde došlo pravděpodobně k úplnému odpaření rozpouštědla. V porovnání s gelovým elektrolytem bez modifikace nanočásticemi z hlediska mechanických vlastností obsah nanočástic celkově snižoval pevnost, pružnost a elasticitu. Vzhledem k uvedeným elektrickým, elektrochemickým a mechanickým vlastnostem nebyly tyto nanočástice vhodné pro modifikaci gelových elektrolytů, protože všechny uvedené vlastnosti zhoršovaly.

10.9.4 Gelové elektrolyty s oxidem lanthanitým

Posledními zvolenými nanočásticemi, které byly přidávány do gelových elektrolytů, byly nanočástice oxidu lanthanitého (La_2O_3) ve tvaru kuliček. Měrné vodivosti a velikosti potenciálových oken pro gelové elektrolyty s přidavkem nanočástic jsou uvedeny v tabulce 76. Množství přidávaných nanočástic bylo v procentuálním rozmezí hmotnosti od 0,5 do 15 %.

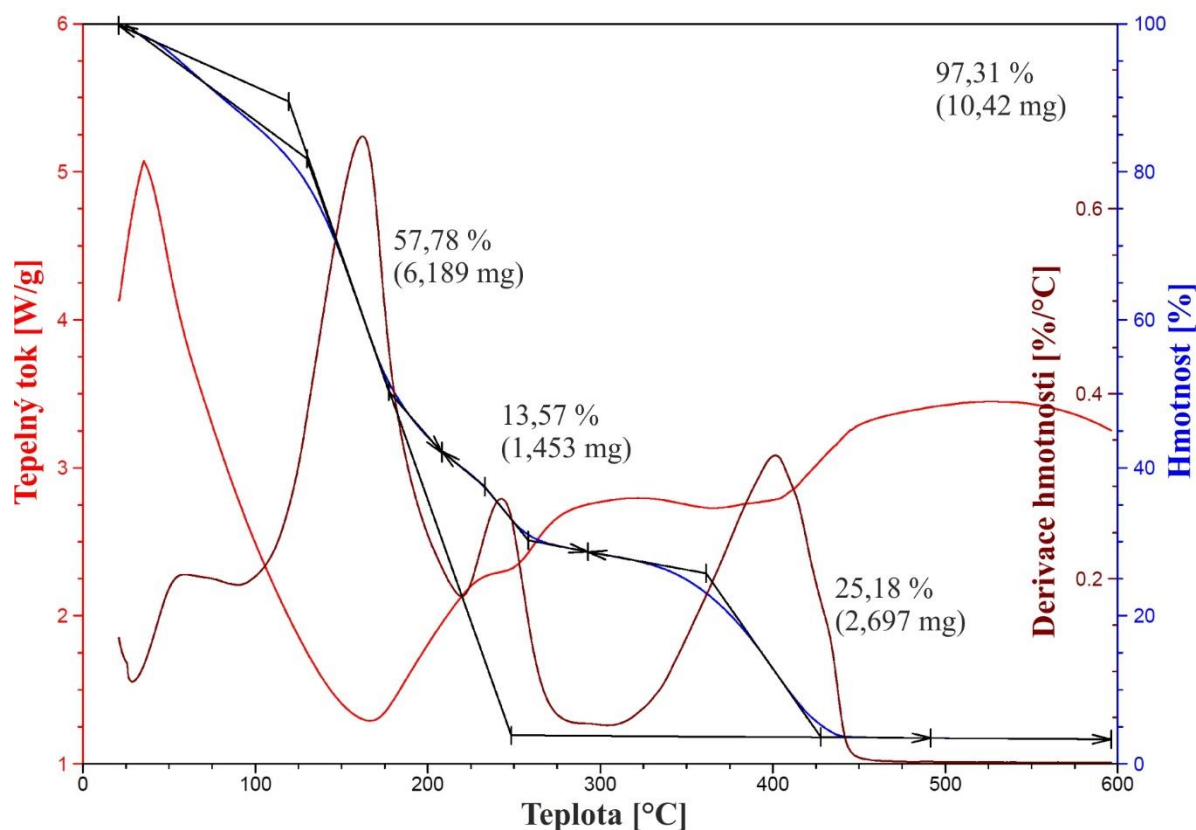
Tabulka 76: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro gelové elektrolyty s přidavkem nanočástic La_2O_3

Přidaná hmotnost NČ [%]	γ [mS/cm]	Měrná vodivost a potenciálová okna	
		U [V]	
		I = 5 μA	I = 10 μA
0,5	0,56	2,86	3,77
1	3,07	2,64	3,79
2,5	1,45	3,33	4,06
5	2,75	3,07	3,87
7,5	0,69	3,84	4,71
12,5	1,44	4,57	>5,10
15	1,82	4,76	>5,10

Nejvyšší měrné vodivosti dosahoval gelový elektrolyt s přidavkem 1 % hmotnosti nanočástic, velikost byla 3,07 mS/cm. Nejnižší měrnou vodivost 1,03 mS/cm měl vzorek s přidavkem 0,5 % hmotnosti nanočástic. Výrazný rozptyl měřených hodnot je také pravděpodobně způsoben nehomogenním uspořádáním nanočástic v polymerní síti a jejich shluky, které ovlivňovaly pohyb lithných iontů. Z celkového hlediska tento typ nanočástic měrnou vodivost výrazně snižoval.

Velikost potenciálových oken rostla s nárůstem obsahu nanočástic v měřených vzorcích. Potenciálová okna měřených vzorků pro vyšší hmotnostní přídávky nanočástic (od 7,5 %) byla vysoká a pro hodnoty proudu 10 μA překračovala nastavený měřicí rozsah 5,1 V.

Mechanické vlastnosti všech měřených vzorků lze rozdělit do dvou skupin. První skupina s hmotnostním přidavkem nanočástic od 0,5 do 2,5 % vynikala dostatečnou pevností, nulovou adhezí k podložce a dostatečnou elasticitou, při větším tlaku se však vzorky lámaly. Manipulace byla dobrá. Opticky byly vzorky mírně zakaleny do bílého odstínu s minimální průhledností. Do druhé skupiny se řadily vzorky s hmotnostním přidavkem nanočástic od 5 %. Mechanicky byly velmi pevné, elastické i pružné, adheze k podložce byla nulová. Při větším tlaku v ohybu se nepodařilo vzorek zlomit. S touto skupinou vzorků byla vynikající manipulace, kterou gelové elektrolyty s těmito nanočásticemi vynikaly. Opticky byly bílé, s nulovou průhledností a propustností světla. Pro vybraný vzorek s hmotnostním přidavkem 1 % nanočástic, který měl nejvyšší měrnou vodivost, byla provedena termická analýza. Na následujícím obrázku 70 je graf termické analýzy. Modrá křivka udává procentuální změnu hmotnosti, červená křivka udává tepelný tok a tmavě červená křivka udává diferenciální tvar úbytku hmotnosti v procentech.



Obr. 70: Termická analýza v argonu pro gelový elektrolyt s hmotnostním přídatkem 1 % nanočástic La_2O_3

Počáteční hmotnost měřeného vzorku při pokojové teplotě byla 10,711 mg a koncová hmotnost při teplotě 600 °C byla 0,291 mg (celkový úbytek hmotnosti 97,31 %). Nejvyšší úbytek hmotnosti byl při teplotě 161 °C, kde došlo pravděpodobně k úplnému odpaření rozpouštědla. V porovnání s gelovým elektrolytem bez modifikace nanočásticemi z hlediska mechanických vlastností, obsah nanočástic výrazně zvyšoval pevnost, pružnost a elasticitu. Vzhledem k uvedeným měrným vodivostem nebyly tyto nanočástice vhodné pro modifikaci gelových elektrolytů, protože je snižovaly. Elektrochemická stabilita se zvyšovala s nárůstem obsahu nanočástic.

10.9.5 Dílčí souhrn

Shrnutím této části dizertační práce je v první řadě tabulkové porovnání měrných vodivostí všech gelových elektrolytů modifikovaných nanočásticemi, viz tabulka 77. Tato tabulka porovnává všechny zpolymerované vzorky s vybranými typy nanočástic (Al_2O_3 , WO_3 , ZrO_2 a La_2O_3). Buňky v tabulce obsahující křížky znamenají, že gelové elektrolyty s daným procentuálním přídatkem hmotnosti nanočástic nebyly vytvořeny a měřeny.

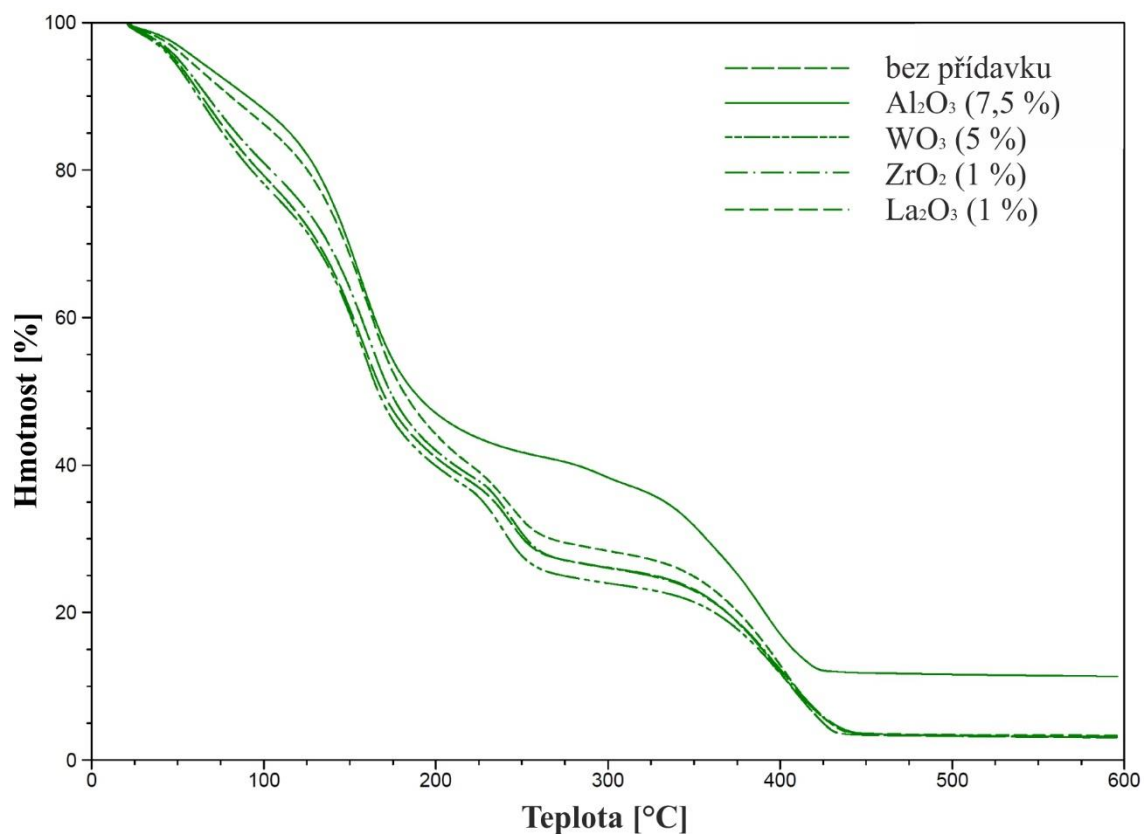
Tabulka 77: Srovnání měrných vodivostí všech gelových elektrolytů s hmotnostním přidavkem všech vybraných druhů nanočástic

Přidaná hmotnost NČ [%]	Měrná vodivost – γ [mS/cm]				
	Al ₂ O ₃ jehličky	Al ₂ O ₃ kulové	WO ₃	ZrO ₂	La ₂ O ₃
0,5	2,32	2,38	2,52	2,05	0,56
1	4,70	2,05	x	4,74	3,07
2,5	1,80	4,31	1,98	2,08	1,45
5	1,46	2,01	2,59	1,03	2,75
7,5	2,23	6,17	2,02	x	0,69
10	4,13	3,69	2,36	3,27	x
12,5	x	1,43	2,12	1,89	1,44
15	x	1,26	1,83	2,63	1,82
17,5	x	2,49	x	x	x

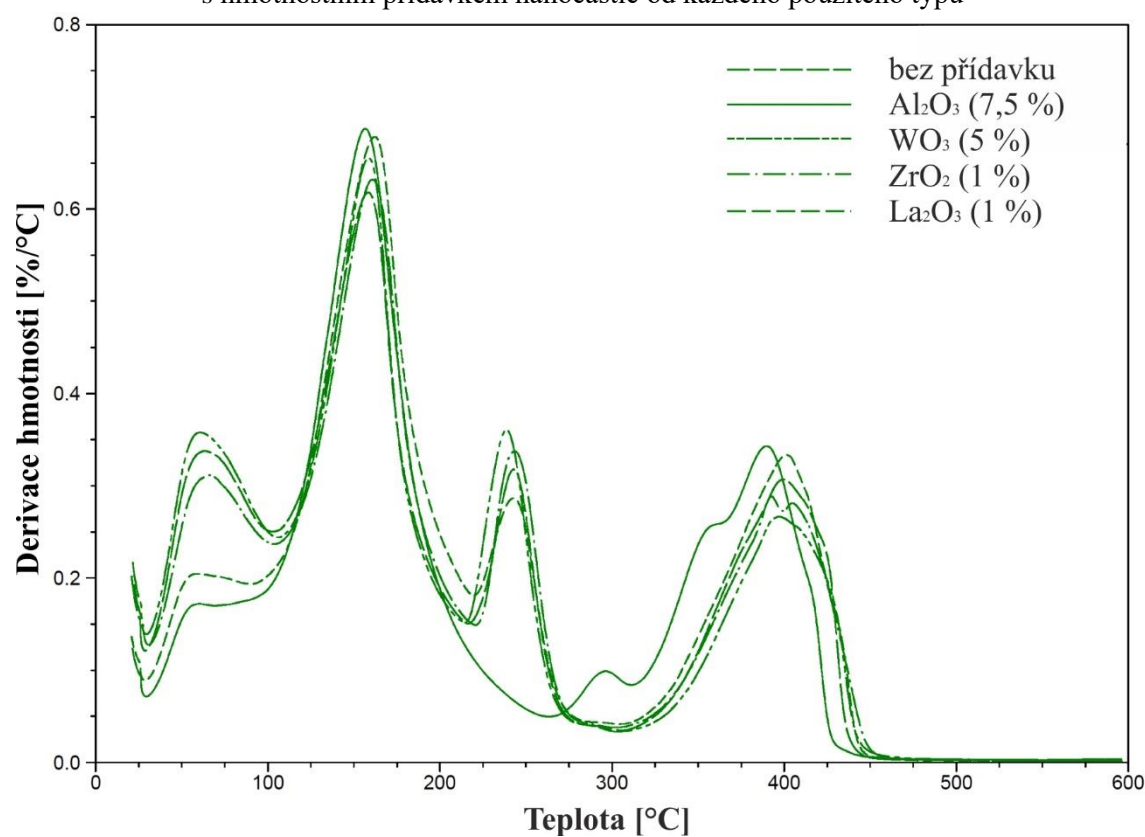
Pozn.: „x“ toto složení vzorků nebylo realizováno

Nejlepší elektrické a mechanické vlastnosti měly gelové elektrolyty s přidavkem nanočástic typu Al₂O₃ (zelený sloupec tabulky). Především se vyznačují nejvyššími hodnotami měrné vodivosti, kde je dosaženo nejvyšší hodnoty 6,17 mS/cm a výbornými mechanickými vlastnostmi a dobrou manipulací se vzorky. Naopak elektrochemická stabilita, respektive hodnoty potenciálových oken nebyly příliš vysoké a pohybovaly se v průměru v rozmezí 2 až 4 V. Měrná vodivost ostatních gelových elektrolytů se zbylými nanočásticemi se pohybovala v rozmezí 1,6 až 3 mS/cm. Hodnoty měrných vodivostí všech měřených vzorků nevykazují žádnou pravidelnost nebo závislost, vyznačují se značným rozptylem. Jak již bylo zmíněno v dílčích kapitolách disertační práce, tak je to pravděpodobně způsobeno nehomogenním uspořádáním nanočástic v polymerní síti a jejich shluky, které ovlivňovaly pohyb lithných iontů. Elektrochemicky nejstabilnější byly gelové elektrolyty modifikované nanočásticemi typu La₂O₃, kde hodnoty potenciálových oken překračovaly i nastavený měřicí rozsah zvolené analýzy 5,1 V. Nicméně vzorky modifikované těmito nanočásticemi vykazovaly nejnižší hodnoty měrných vodivostí (červený sloupec tabulky). Z hlediska mechanických vlastností byly všechny vzorky dostatečně pevné i elastické a manipulace s nimi byla dobrá až vynikající. Některé nanočástice v určitém přidaném množství výrazně zlepšovaly mechanické vlastnosti oproti gelovým elektrolytům bez modifikace nanočásticemi, viz dílčí kapitoly.

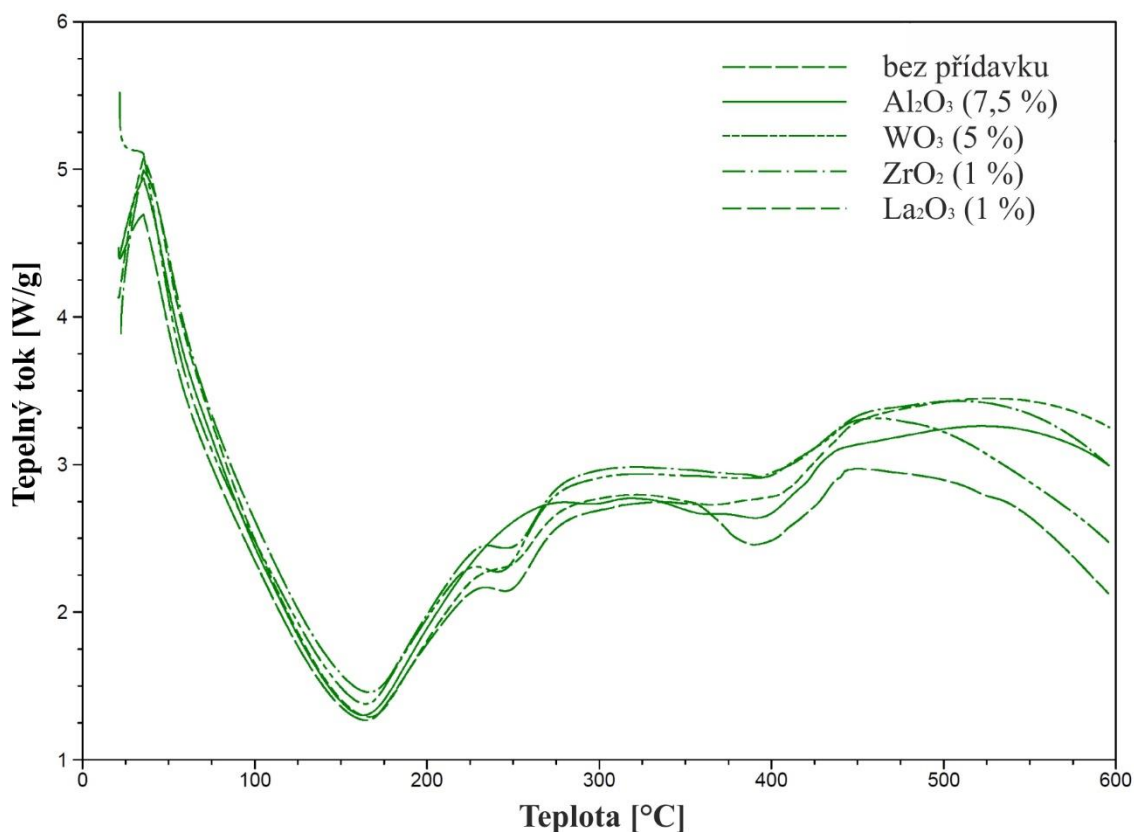
U vybraných gelových elektrolytů modifikovaných každým typem nanočástic byla provedena termická analýza v argonové atmosféře. V této části je porovnání z hlediska termické analýzy a cílem bylo zjištění a srovnání vlivu nanočástic na teplotní stabilitu a vlastnosti gelových elektrolytů. Pro termickou analýzu byly vybrány vzorky od každého použitého typu nanočástic, u nichž bylo dosaženo největší měrné vodivosti. Jednalo se o vzorky modifikované typem nanočástic a množstvím 7,5 % hm. Al₂O₃, 5 % hm. WO₃, 1 % hm. ZrO₂ a 1 % hm. La₂O₃. Na následujících obrázcích 71 až 73 je grafické srovnání termické analýzy vybraných vzorků, kde je provedeno srovnání z hlediska úbytku hmotnosti, srovnání diferenciálního tvaru tohoto úbytku a srovnání tepelného toku, všechna srovnání jsou v závislosti na teplotě.



Obr. 71: Závislost procentuálního úbytku hmotnosti na teplotě z termické analýzy vybraných vzorků s hmotnostním přídavkem nanočástic od každého použitého typu



Obr. 72: Závislost derivace hmotnosti na teplotě z termické analýzy vybraných vzorků s hmotnostním přídavkem nanočástic od každého použitého typu



Obr. 73: Závislost tepelného toku na teplotě z termické analýzy vybraných vzorků s hmotnostním přídavkem nanočástic od každého použitého typu

Na základě uvedených grafických průběhů a naměřených dat termické analýzy bylo provedeno i tabulkové srovnání, viz tabulka 78. Porovnány byly tři parametry, které v tabulce představují jednotlivé sloupce, a to teplota nejvyššího úbytku hmotnosti, nejvyšší úbytek hmotnosti při odpaření rozpouštědla a celkový úbytek hmotnosti. Veškeré srovnání bylo provedeno i vůči gelovému elektrolytu bez modifikace nanočásticemi.

Tabulka 78: Srovnání vybraných vzorků s hmotnostním přídavkem nanočástic z hlediska parametrů termické analýzy

Odečtené vlastnosti z termické analýzy				
<i>Přidaná hmotnost NČ [%]</i>	<i>Nanočástice [typ]</i>	<i>Teplota nejvyššího úbytku hm. [°C]</i>	<i>Nejvyšší úbytek hm. při odpaření rozp. [%]</i>	<i>Celkový úbytek hmotnosti [%]</i>
0	bez přídavku	152	12,99	98,09
7,5	Al ₂ O ₃	159	48,01	89,17
5	WO ₃	160	30,65	98,05
1	ZrO ₂	162	37,44	97,85
1	La ₂ O ₃	161	57,76	97,31

Z uvedených obrázků a tabulky lze říct, že teploty nejvyššího úbytku hmotnosti se u vzorků s nanočásticemi lišily pouze v řádech jednotek (od 159 °C do 162 °C). Teplota, při níž

dochází k prvnímu poklesu hmotnosti (oxidační teplota) v argonu se pohybuje většinou kolem 155–160 °C. Nejnižší celkový úbytek hmotnosti byl zaznamenán u vzorku s nanočásticemi Al_2O_3 (89,17 %). Pravděpodobně to bylo způsobeno nevyhořením nanočástic Al_2O_3 . U základního gelu bez modifikace a ostatních vzorků s nanočásticemi byl zaznamenán celkový úbytek hmotnosti mezi 97-98 %. Z termické analýzy, vzhledem k vzorku bez modifikace vyplývá, že přidané množství nanočástic výrazně neovlivňuje, dalo by se i říct, že vůbec neovlivňuje celkovou teplotní stabilitu všech připravených gelových elektrolytů.

Na základě všech měřených a zkoumaných elektrických, elektrochemických, mechanických a teplotních vlastností lze konstatovat, že modifikace vybranými nanočásticemi měla pouze pozitivní vliv na mechanické vlastnosti, jež ovlivňovaly mechanickou pevnost a elasticitu gelových elektrolytů. Nanočástice měly negativní vliv na elektrochemickou stabilitu, kterou snižovaly a ve většině případů snižovaly i elektrickou měrnou vodivost. U teplotních analýz se neprokázala výrazná změna nebo vliv nanočástic na teplotní stabilitu celého gelového elektrolytu. Z uvedených faktů, lze konstatovat, že nanočástice jako aditivum pro gelové elektrolyty jsou nevhodné.

Tato část výzkumu navazovala na úspěšně obhájenou práci [66]. Z celkového hlediska nebylo dosaženo očekávaných výsledků v těchto unikátních chemických složení s vybranými nanočásticemi, které byly zvoleny dle publikací [80], [86], [92], [104]. V obecné rovině gelových polymerních elektrolytu vyhodnocené výsledky neprokazovali zásadní zlepšení všech sledovaných parametrů oproti [56], vykazovali pouze výborné mechanické vlastnosti.

10.10 Modifikace procesu polymerace vlivem elektrických a magnetických polí

Zvláštní kapitolou této práce je tato část, kde je zkoumán vliv fyzikálních polí na průběh tepelné polymerace a vliv těchto polí na všechny sledované parametry zpolymerovaných gelových elektrolytů. Pole, respektive fyzikální pole, lze v oblasti fyziky specifikovat jako formu hmoty, která je odlišná od látky zprostředkující silové působení mezi látkovými částicemi nebo jinými tvořenými vázanými soustavami. Vlastnosti fyzikálních polí jsou v tomto smyslu popisovány makroskopicky pomocí fyzikálních veličin charakterizující toto silové působení, či kvantově jako výměnu zprostředkujících polních částic. V tomto případě je rozlišováno magnetické a elektrické pole. Magnetické pole je fyzikální pole, jehož zdrojem je pohybující se elektrický náboj (tedy elektrický proud). Magnetické pole je pozorovatelné kolem elektrických vodičů, kde je zdrojem volný elektrický proud, ale je rovněž pozorovatelné kolem tzv. permanentních magnetů, kde jsou zdrojem pole vázané elektrické proudy. Magnetické pole může být také vyvoláno změnami elektrického pole. Naopak elektrické pole je fyzikální pole, jehož zdrojem je těleso s nevykompenzovaným elektrickým nábojem (elektrický nabitě těleso) nebo časově proměnné magnetické pole, které se v dané části prostoru projevuje působením elektrické síly na nabitě částice [15], [17], [37], [61], [96].

V prvním případě bylo výchozí chemické složení modifikováno nanočásticemi, které byly součástí vodivostní složky, což koresponduje s předchozí kapitolou a ve druhém případě byl nahrazen polymer vybranými kombinacemi kopolymerů v daném poměru na bázi methakrylátu. Výchozí vodivostní část byla tvořena lithnou solí LiPF₆ a kombinací rozpouštědel EC/DEC (hmotnostním poměr 1:1). Molární koncentrace soli v rozpouštědle byla 0,5 mol/l. Výchozí polymerní část se skládala z monomeru methyl methakrylátu, síťovacího činidla ethylen glykol dimethakrylátu a iniciátoru tepelné polymerace. Molární podíl monomeru (kopolymeru) vůči vodivostní složce (sůl, rozpouštědlo a popřípadě nanočástice) byl 20 mol%. Molární podíl iniciátoru tepelné polymerace vůči monomeru byl 1,0 mol% a současně molární podíl síťovacího činidla vůči monomeru byl 3,5 mol%.

Pro polymeraci byly použity formy pro tepelnou polymeraci (viz příslušná kapitola), kde v případě polymerace v elektrickém poli byla ještě z každé strany formy přiložena měděná elektroda, plocha elektrody byla stejná jako plocha formy. Na tyto elektrody během procesu polymerace bylo přivedeno napětí z vysoko napěťového zdroje, které mezi elektrodami určovalo rozdíl potenciálů v jednotkách kilovoltů. V případě polymerace v magnetickém poli byla napuštěná forma vložena do vzduchové mezery uzavřeného magnetického obvodu mezi dva kruhové neodymové magnety o průměru 8 cm a tloušťce 3 cm. Změřená intenzita magnetického pole ve středu vzduchové mezery mezi magnety a ve středu magnetů měla 150 mT a na okrajích magnetů 105 mT. V následujících podkapitolách jsou shrnuty všechny experimentální výsledky.

10.10.1 Elektrolyty s přidavkem nanočástic

V této části bylo měřeno 5 sérií vzorků, jednotlivé série se lišily počtem použitých nanočástic, obsahem nanočástic ve vodivostní složce a velikostí elektrického pole. Všechny parametry a podmínky jsou podrobně popsány u jednotlivých sérií. Množství, respektive konkrétní hmotnost nanočástic byla přidávána v procentuálním poměru k vodivostní složce (sůl a rozpouštědlo) základního gelu v rozmezí 0,1 až 1 %. Vodivostní složka základního gelu byla uvažována jako 100 % hmotnosti, ke které byla přičítána procentuální hmotnost jednotlivých nanočástic. Tento celek tvořil vodivostní složku gelového elektrolytu. Na základě všech měřených veličin a sledovaných vlastností byl sledován vliv fyzikálních polí na orientaci a umístění nanočástic vně gelového elektrolytu a vliv na strukturu a síťování polymerní sítě během procesu polymerace. Vybrané nanočástice, které byly použity v této části: oxid hlinitý (Al_2O_3), titanát sodný (NaTiO_3), oxid wolframový (WO_3), oxid lanthanitý (La_2O_3), oxid nikličitý (NiO_2), oxid zirkoničitý (ZrO_2), oxid křemičitý (SiO_2), oxid titaničitý (TiO_2).

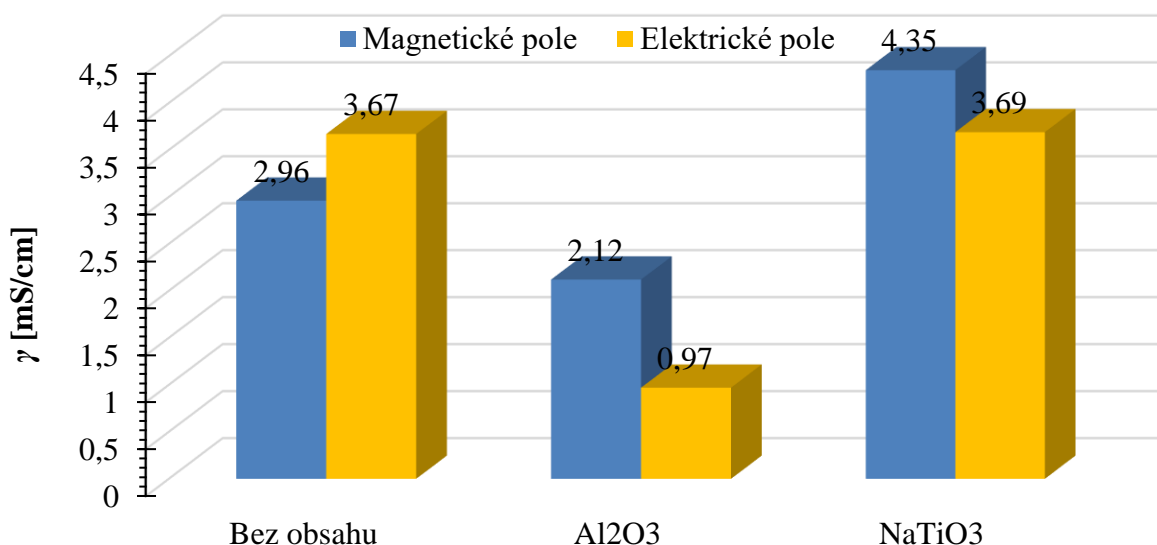
- 1. série

Zkušební vzorky s obsahem nanočástic 1 % (zanedbán vliv množství nanočástic na polymerní složku). Šlo pouze o testovací sérii pro základní ověření polymerace vně příslušných polí. Velikost intenzity elektrického pole byla 133,3 kV/m (přiložené napětí 1,2 kV, vzdálenost elektrod 9 mm). Tloušťka vzorků se pohybovala v rozmezí od 0,7 do 0,9 mm, která byla dána vymešovacím silikonem v polymerační formě o tloušťce 1 mm. V tabulce 79 jsou uvedeny hodnoty měrných vodivostí a potenciálových oken.

Tabulka 79: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro gelové elektrolyty – série 1 s přidavkem vybraných nanočástic polymerované v elektrickém a magnetickém poli

Měrná vodivost a potenciálová okna						
Fyzikální pole	Magnetické pole			Elektrické pole		
Nanočástice [typ]	γ [mS/cm]	U [V]		γ [mS/cm]	U [V]	
		I = 5 μA	I = 10 μA		I = 5 μA	I = 10 μA
Bez obsahu	2,96	2,95	3,33	3,67	3,68	>5,10
Al_2O_3	2,12	2,92	3,95	0,97	4,23	>5,10
NaTiO_3	4,35	4,35	>5,10	3,69	3,69	4,90

Z uvedené tabulky je patrné, že nejlepších měrných vodivostí dosahovaly vzorky s obsahem nanočástic NaTiO_3 , a to jak při polymeraci v elektrickém poli, tak i v magnetickém poli. Hodnota měrné vodivosti v magnetickém poli byla 4,35 mS/cm a v elektrickém poli 3,69 mS/cm. Nejnižších měrných vodivostí dosahovaly vzorky s obsahem nanočástic Al_2O_3 . Následující obrázek 74 graficky porovnává všechny hodnoty měrných vodivostí měřených vzorků první série. Největší změna v porovnání gelového elektrolytu bez obsahu nanočástic se projevila při polymeraci v magnetickém poli, u již zmíněného vzorku s obsahem nanočástic NaTiO_3 , rozdíl byl v desítkách procent.



Obr. 74: Grafické porovnání měrných vodivostí gelových elektrolytů – série 1 s přidavkem vybraných nanočástic polymerované v elektrickém a magnetickém poli

Z hlediska elektrochemické stability dle uvedené tabulky 78 je patrné, že obsah nanočástic snižoval elektrochemickou stabilitu, a to nezávisle na působení fyzikálních polí během procesu polymerace.

- 2. série

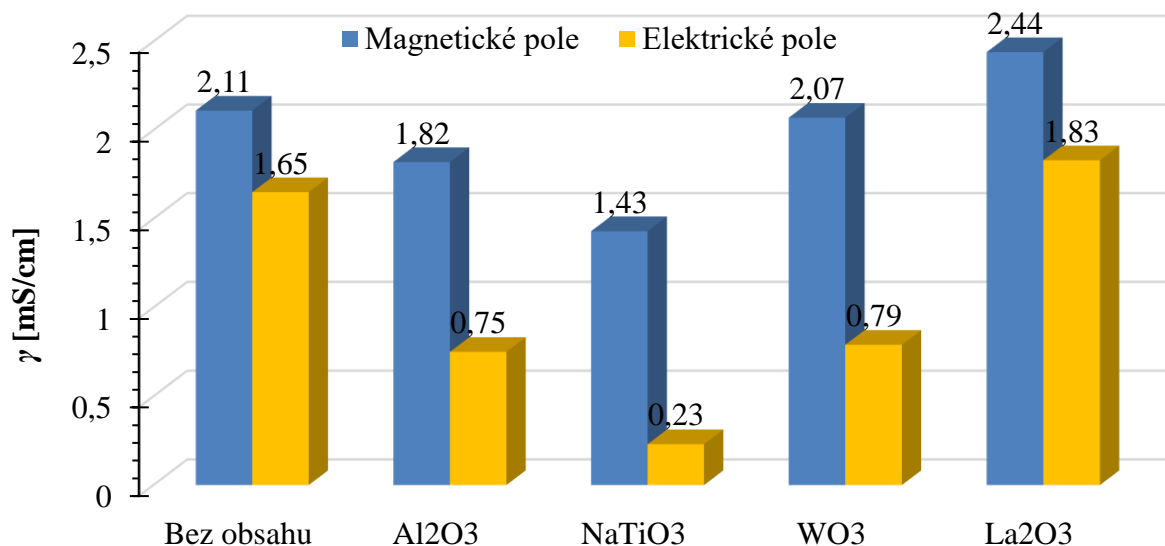
Vychází z první série vzorků, obsah nanočástic 1 %. Bylo použito více typů nanočástic. Velikost intenzity elektrického pole byla stejná, a to 133,3 kV/m (přiložené napětí 1,2 kV, vzdálenost elektrod 9 mm). Tloušťka vzorků byla opět dána vymešováním silikonem v polymerační formě o tloušťce 1 mm. Následující tabulka 80 uvádí hodnoty měrných vodivostí a potenciálových oken.

Tabulka 80: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro gelové elektrolyty – série 2 s přidavkem vybraných nanočástic polymerované v elektrickém a magnetickém poli

Měrná vodivost a potenciálová okna						
Fyzikální pole Nanočástice [typ]	Magnetické pole 5 μ A			Elektrické pole		
	γ [mS/cm]	U [V]		γ [mS/cm]	U [V]	
		I = 5 μ A	I = 10 μ A		I = 5 μ A	I = 10 μ A
Bez obsahu	2,11	3,83	4,63	1,65	3,88	4,53
Al ₂ O ₃	1,82	3,73	4,55	0,75	3,25	>5,10
NaTiO ₃	1,43	4,67	>5,10	0,23	5,10	>5,10
WO ₃	2,07	4,78	>5,10	0,79	>5,10	>5,10
La ₂ O ₃	2,44	4,59	4,96	1,83	4,22	4,91

Na základě uvedené tabulky by se dalo říct, že hodnoty měrných vodivostí jsou srovnatelné a jejich rozdíly jsou převážně dány rozptylem měřených hodnot, výpočty a nehomogenním rozložením nanočástic vně polymerní sítě gelového elektrolytu. Vzorky

s obsahem nanočástic La_2O_3 měli nejvyšší měrnou vodivost, naopak nejnižší měrnou vodivost měly vzorky s obsahem nanočástic NaTiO_3 . Určitou závislost lze předpokládat vlivem působení fyzikálních polí, která je patrná z uvedené tabulky 79 a grafického srovnání všech měřených vzorků této série na obrázku 75, kde je patrné, že působení elektrického pole během polymerace snižovalo měrnou vodivost gelového elektrolytu.



Obr. 75: Grafické porovnání měrných vodivostí gelových elektrolytů – série 2 s přidavkem vybraných nanočástic polymerované v elektrickém a magnetickém poli

Z uvedené tabulky 79 lze rovněž konstatovat, že obsah nanočástic snižoval elektrochemickou stabilitu měřených vzorků.

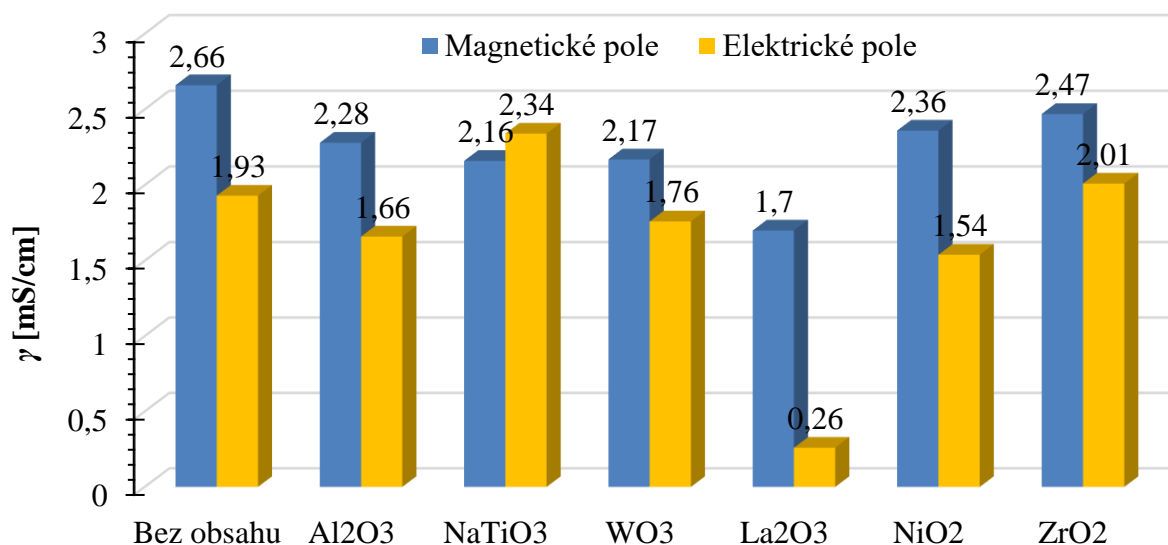
- 3. série

Zkušební vzorky měly obsah nanočástic 1 % hmotnosti. Pro experimenty bylo vybráno 6 typů nanočástic. Velikost intenzity elektrického pole byla změněna na 622,2 kV/m (přiložené napětí 5,6 kV, vzdálenost elektrod 9 mm). Tloušťka vzorků byla v rozmezí od 0,7 do 0,9 mm. Hodnoty měrných vodivostí a potenciálových oken jsou uvedeny v tabulce 81.

Tabulka 81: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro gelové elektrolyty – série 3 s přidavkem vybraných nanočástic polymerované v elektrickém a magnetickém poli

Měrná vodivost a potenciálová okna						
Fyzikální pole Nanočástice [typ]	Magnetické pole			Elektrické pole		
	γ [mS/cm]	U [V]		γ [mS/cm]	U [V]	
		$I = 5 \mu\text{A}$	$I = 10 \mu\text{A}$		$I = 5 \mu\text{A}$	$I = 10 \mu\text{A}$
Bez obsahu	2,66	>5,10	>5,10	1,93	4,44	>5,10
Al_2O_3	2,28	3,88	>5,10	1,66	4,89	>5,10
NaTiO_3	2,16	3,85	4,00	2,34	4,02	4,29
WO_3	2,17	5,03	>5,10	1,76	4,72	>5,10
La_2O_3	1,70	4,65	4,96	0,26	>5,10	>5,10
NiO_2	2,36	5,04	>5,10	1,54	>5,10	>5,10
ZrO_2	2,47	4,75	5,07	2,01	4,76	>5,10

Z uvedené tabulky je patrné, že hodnoty měrných vodivostí jsou dosti srovnatelné, stejně jak tomu bylo u předchozí série, což je pravděpodobně způsobeno stejnými vlivy. Nejvyšší měrné vodivosti bylo dosaženo u vzorků s obsahem nanočástic typu NaTiO_3 při polymeraci v elektrickém poli. Při polymeraci v magnetickém poli dosahoval nejvyšší měrné vodivosti vzorek bez obsahu nanočástic. Gelový elektrolyt s obsahem nanočástic typu La_2O_3 dosahoval nejnižších hodnot měrné vodivosti při polymeraci v obou fyzikálních polích. Jako u předchozí série lze předpokládat určitou závislost použitého fyzikálního pole během polymerace na měřenou velikost měrné vodivosti jednotlivých vzorků. Tato závislost je patrná z uvedené tabulky 81 a grafického srovnání všech měřených vzorků této série na obrázku 76. Vzorky polymerované v elektrickém poli vykazovaly nižší hodnoty měrné vodivosti oproti vzorkům polymerovaným vně elektrického pole.



Obr. 76: Grafické porovnání měrných vodivostí gelových elektrolytů – série 3 s přidavkem vybraných nanočástic polymerované v elektrickém a magnetickém poli

Odečtené hodnoty potenciálových oken pro většinu vzorků této série dosahovaly maximálního nastaveného rozsahu lineární voltametrie, a to 5,10 V pro proud 10 μA . Z toho vyplývá, že elektrochemická stabilita byla dobrá. Nejmenší elektrochemickou stabilitou vynikaly vzorky s obsahem nanočástic typu NaTiO_3 .

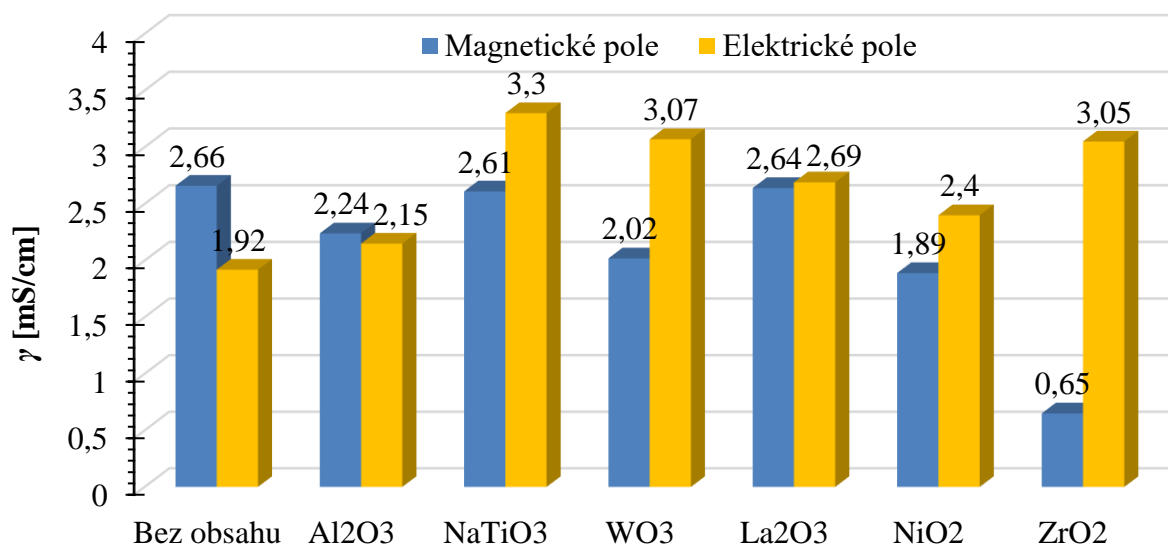
- 4. série

Obsah nanočástic byl změněn na 0,1 % a bylo použito opět 6 typů nanočástic. Velikost intenzity elektrického pole byla rovněž 622,2 kV/m (přiložené napětí 5,6 kV, vzdálenost elektrod 9 mm). Tloušťka měřených vzorků byla stejná jako u předchozí série. Tabulka 82 uvádí velikosti měrných vodivostí a potenciálových oken gelových elektrolytů.

Tabulka 82: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro gelové elektrolyty – série 4 s přidavkem vybraných nanočástic polymerované v elektrickém a magnetickém poli

Měrná vodivost a potenciálová okna						
Fyzikální pole	Magnetické Pole			Elektrické pole		
Nanočástice [typ]	γ [mS/cm]	U [V]		γ [mS/cm]	U [V]	
		I = 5 μ A	I = 10 μ A		I = 5 μ A	I = 10 μ A
Bez obsahu	2,66	>5,10	>5,10	1,92	4,44	>5,10
Al ₂ O ₃	2,24	4,95	>5,10	2,15	>5,10	>5,10
NaTiO ₃	2,61	5,04	>5,10	3,30	5,05	>5,10
WO ₃	2,02	5,07	>5,10	3,07	4,94	>5,10
La ₂ O ₃	2,64	5,01	>5,10	2,69	4,82	>5,10
NiO ₂	1,89	4,53	>5,10	2,40	4,91	>5,10
ZrO ₂	0,65	>5,10	>5,10	3,05	5,02	>5,10

Vzhledem k nízkému obsahu nanočástic v gelových polymerních elektrolytech nebyl rozdíl měrných vodivostí výrazný. Pravděpodobně se zde nejvíce projevoval rozptyl měřených hodnot a chyba výpočtů a odečítání. Z čehož vyplývá, že se ve většině případů neprojevovala výrazná závislost měrné vodivosti na obsahu nanočástic vzhledem k použitému typu fyzikálního pole během polymerace. V případě polymerace v magnetickém poli měl největší měrnou vodivost vzorek bez nanočástic a nejnižší s nanočásticemi typu ZrO₂. Při polymeraci v magnetickém poli měl největší měrnou vodivost vzorek s NaTiO₃.



Obr. 77: Grafické porovnání měrných vodivostí gelových elektrolytů – série 4 s přidavkem vybraných nanočástic polymerované v elektrickém a magnetickém poli

Polarizační přímky všech vzorků byly téměř identické. Elektrochemická stabilita gelových elektrolytů nebyla výrazně ovlivňována obsahem nanočástic. U všech vzorků nezávisle na použitém fyzikálním poli během polymerace hodnoty potenciálových oken pro proud 10 μ A překračovaly nastavený měřicí rozsah měřicí metody, který byl 5,1 V. Na základě

předchozích měření lze říct, že elektrochemickou stabilitu zhoršoval narůstající obsah nanočástic v gelových elektrolytech.

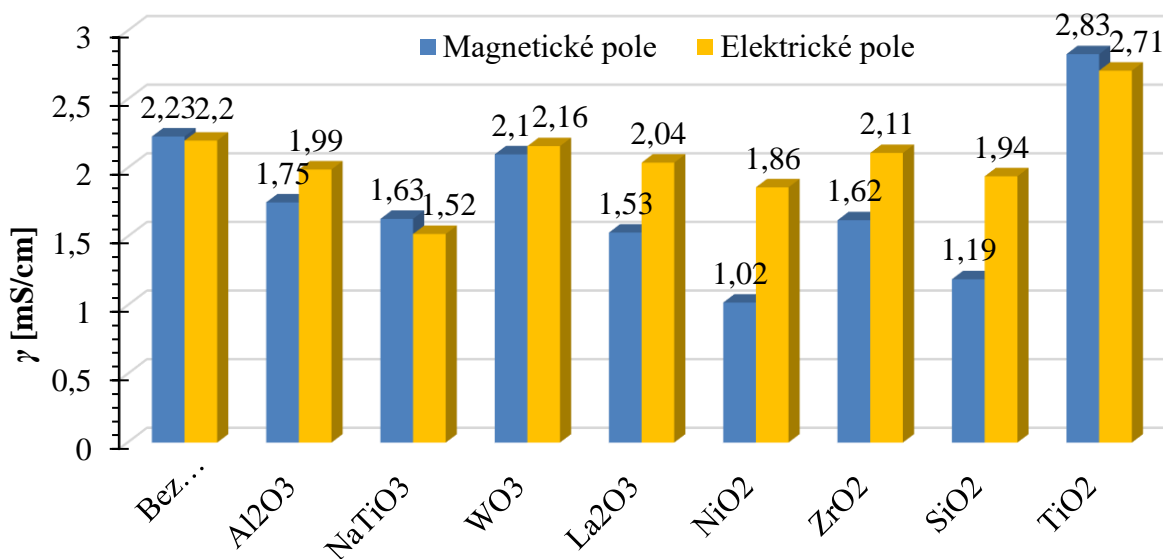
- 5. série

V této poslední sérii byl změněn obsah nanočástic na 0,5 % a bylo pro experimenty vybráno 8 typů nanočástic. Velikost intenzity elektrického pole byla 622,2 kV/m (přiložené napětí 5,6 kV, vzdálenost elektrod 9 mm). Změněna byla i tloušťka vymezení silikonu v polymerační formě na 0,5 mm, čemuž po polymeraci odpovídala i tloušťka vzorků, která se pohybovala v rozmezí 0,3 až 0,5 mm. V tabulce 83 jsou uvedeny všechny naměřené hodnoty měrných vodivostí a potenciálových oken gelových elektrolytů.

Tabulka 83: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro gelové elektrolyty – série 5 s přidavkem vybraných nanočástic polymerované v elektrickém a magnetickém poli

Měrná vodivost a potenciálová okna						
Fyzikální pole	Magnetické pole			Elektrické pole		
Nanočástice [typ]	γ [mS/cm]	U [V]		γ [mS/cm]	U [V]	
		I = 5 μ A	I = 10 μ A		I = 5 μ A	I = 10 μ A
Bez obsahu	2,23	>5,10	>5,10	2,20	>5,10	>5,10
Al ₂ O ₃	1,75	>5,10	>5,10	1,99	5,08	>5,10
NaTiO ₃	1,63	4,96	>5,10	1,52	>5,10	>5,10
WO ₃	2,10	5,02	>5,10	2,16	5,04	>5,10
La ₂ O ₃	1,53	4,75	5,05	2,04	4,68	5,02
NiO ₂	1,02	>5,10	>5,10	1,86	>5,10	>5,10
ZrO ₂	1,62	4,55	4,88	2,11	4,91	>5,10
SiO ₂	1,19	3,26	4,34	1,94	4,55	4,88
TiO ₂	2,83	4,05	>5,10	2,71	4,75	>5,10

V poslední sérii bylo porovnáno 8 typů nanočástic při polymeraci v magnetickém i elektrickém poli. Jak je vidět v uvedené tabulce, rozptyl měrných vodivostí se pohybuje v rozmezí od 1 mS/cm do 3 mS/cm. Jako v předchozích sériích se neprojevovala prokazatelná závislost měrné vodivosti na obsahu nanočástic a působení fyzikálních polí během polymerace. Rozptyl měřených hodnot je pravděpodobně dán výpočty, zaokrouhlováním, odečítáním hodnot a nehomogenitou polymerní sítě všech vzorků a nehomogenním rozložením nanočástic vně polymerní sítě. Z tohoto měření vyplývá, že naopak nanočástice měly negativní vliv na měrnou vodivost a snižovaly ji. Až na výjimku gelových elektrolytů s nanočásticemi typu TiO₂, měly druhou nejvyšší měrnou vodivost vzorky bez obsahu nanočástic. Nejnížší změřená měrná vodivost byla u gelového elektrolytu s nanočásticemi NiO₂ polymerovaného v magnetickém poli a s nanočásticemi NaTiO₃ v elektrickém poli. Grafické srovnání měrných vodivostí gelových elektrolytů je na obrázku 78.



Obr. 78: Grafické porovnání měrných vodivostí gelových elektrolytů – série 5 s přidavkem vybraných nanočástic polymerované v elektrickém a magnetickém poli

Porovnání z hlediska elektrochemické stability všech vzorků bylo provedeno v předchozí tabulce 82. Mezi elektrochemicky nejstabilnější vzorky se řadily gelové elektrolyty bez obsahu nanočástic. Z celkového hlediska lze obecně říct, že dobrou elektrochemickou stabilitou vynikaly téměř všechny vzorky. Hodnoty potenciálových oken pro proud 10 μ A překračovaly maximální nastavený měřicí rozsah lineární voltametrie, a to 5,1 V, nebo se alespoň blížily hranici 5 V. U této série vzorků byla elektrochemická stabilita slabě ovlivňovaná přidávanými nanočásticemi, ale vliv fyzikálních polí nebyl výrazně prokazatelný či měřitelný.

Mechanické vlastnosti všech gelových elektrolytů u všech pěti měřených sérií byly nejvíce závislé na množství přidávaných nanočástic a tloušťce zpolymerovaného gelového elektrolytu, ale i nepatrně na typu použitých nanočástic. Vliv působení fyzikálních polí během polymerace na mechanické vlastnosti nebyl prokazatelný. Vzorky bez přidavku nanočástic byly křehké až lámavé, málo elastické a při mechanickém tlaku se začaly drolit, tudíž jejich mechanická pevnost byla nízká. Malé množství přidávaných nanočástic prokazatelně zlepšovalo mechanické vlastnosti všech zpolymerovaných vzorků. Dalo by se říct, že všechny vzorky s přidávanými nanočásticemi měly srovnatelné mechanické vlastnosti, respektive vzrostla jejich mechanická pevnost. V porovnání se vzorky bez nanočástic vynikaly především nízkou až nulovou adhezí k podložce, lepšími mechanickými a elastickými vlastnostmi, celkově se snížila jejich lámavost a drolivost. Nejlepší zmíněné vlastnosti vykazoval gelový elektrolyt s přidavkem nanočástic typu Al₂O₃. Výjimku tvořila pátá série vzorků, kde jejich problematická manipulace a horší mechanické vlastnosti byly ovlivněny výslednou tloušťkou zpolymerovaného gelu, protože byl použit užší vymežovací silikon (0,5 mm). Tyto vzorky, i vzhledem k dobrým elastickým vlastnostem, se při manipulaci hlavně trhaly a drolily. Gelový elektrolyt s nanočásticemi typu SiO₂ byl povrchově velice nehomogenní, proto tyto nanočástice byly nejméně vhodné.

Optické vlastnosti, respektive barva elektrolytu byla dána pouze typem nanočástic a barevná sytost byla dána množstvím nanočástic. S narůstajícím množstvím rostla i barevná sytost gelového elektrolytu podle použitého typu nanočástic. Gelové elektrolyty bez přídavku nanočástic byly čiré, s přídavkem nanočástic typu Al_2O_3 byly matné s nižší propustností světla. Skupina gelových elektrolytů s přídavkem nanočástic typu NaTiO_3 , ZrO_2 , La_2O_3 , TiO_2 a SiO_2 byla zbarvena do bílé barvy. U této skupiny byla v některých případech pozorovatelná i nehomogenita uspořádání nanočástic vně polymerní sítě, tvořily se shluky i oblasti s nižší nebo vyšší koncentrací nanočástic, ale např. u NaTiO_3 se nanočástice usazovaly i na povrchu gelového elektrolytu, kde se daly setřít. Vzorky s nanočásticemi WO_3 byly zbarveny do zelena a vzorky s nanočásticemi NiO_2 do černé až šedé barvy, i zde se projevovovala nehomogenita uspořádání nanočástic vně polymerní sítě gelových elektrolytů.

Z naměřených a vyhodnocených výsledků všech měřených sérií není přesně prokazatelně definovatelná závislost působení fyzikálních polí během procesu polymerace a množství přidaných nanočástic na měrnou vodivost, elektrochemickou stabilitu a mechanické vlastnosti gelových elektrolytů. Jediná prokazatelná závislost byla pouze na obsahu přidaných nanočástic, které zlepšovaly mechanické vlastnosti.

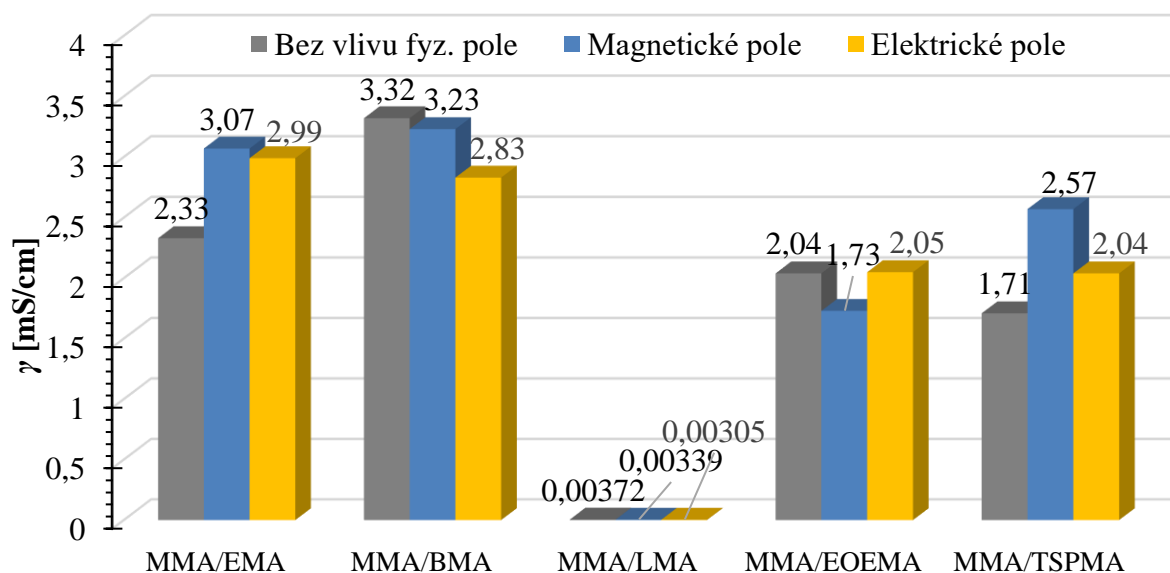
10.10.2 Gelové elektrolyty s obsahem kopolymerů

Závěrem byla změřena jedna série gelových elektrolytů s obsahem kopolymerů. Základem všech zkoumaných kopolymerů byl methyl methakrylát, který byl kombinován s pěti vybranými monomery v molárním poměru 1:1 (50 mol% : 50 mol%). Pro výpočty přesného množství iniciátoru tepelné polymerace a síťovacího činidla gelového elektrolytu byl kopolymer uvažován jako jeden celek (monomer). Jak již bylo uvedeno v úvodu této kapitoly, tak molární podíl iniciátoru polymerace vůči kombinaci monomerů byl 1,0 mol% a současně molární podíl síťovacího činidla vůči kombinaci monomerů byl 3,5 mol%. Jednotlivé kopolymery tvořil monomer methyl methakrylát v kombinaci s pěti vybranými monomery: ethyl methakrylát (EMA), butyl methakrylát (BMA), lauryl methakrylát (LMA), 2-Ethoxyetyl methakrylát (EOEMA), 3-(trimethoxysilyl)propyl methakrylát (TSPMA). Na základě všech měřených veličin a sledovaných vlastností byl sledován vliv fyzikálních polí na orientaci, strukturu a síťování polymerní sítě během procesu polymerace, ale i vliv rozdílné permitivity dvou monomerů během polymerace vně obou polí. Pro srovnání byly vytvořeny i vzorky, které během polymerace nebyly ovlivňovány působením fyzikálních polí. Naměřené hodnoty měrných vodivostí jsou uvedeny v tabulce 84.

Tabulka 84: Měrné vodivosti pro gelové elektrolyty s obsahem kopolymerů polymerované v elektrickém a magnetickém poli

Měrná vodivost			
Fyzikální pole	Bez vlivu fyz. pole	Magnetické pole	Elektrické pole
Kopolymer [složení]	γ [mS/cm]	γ [mS/cm]	γ [mS/cm]
MMA/EMA	2,33	3,07	2,99
MMA/BMA	3,32	3,23	2,83
MMA/LMA	$3,72 \times 10^{-3}$	$3,39 \times 10^{-3}$	$3,05 \times 10^{-3}$
MMA/EOEMA	2,04	1,73	2,05
MMA/TSPMA	1,71	2,57	2,04

V uvedené tabulce bylo porovnáno několik gelových elektrolytů dle měrné vodivosti s obsahem kopolymerů při polymeraci vně magnetického a elektrického pole i mimo působení těchto polí. Z uvedené tabulky je patrné, že měrné vodivosti vzorků se pohybovaly v rozmezí 1,71 – 3,32 mS/cm, ovšem až na výjimku gelového elektrolytu s obsahem kopolymeru MMA/LMA, kde měrná vodivost byla o tři řády nižší oproti všem ostatním vzorkům. Monomer lauryl methakrylát měl nejvíce negativní vliv na měrnou vodivost zpolymerovaného vzorku. Mezi zmíněnými vzorky rozdíl měrných vodivostí nebyl výrazný, z čehož nelze usuzovat, že působení fyzikálních polí během polymerace mělo nějaký vliv na měrnou vodivost. Rozptyl měřených hodnot je pravděpodobně dán hlavně výpočty, zaokrouhlováním, odečítáním hodnot a různorodostí polymerní sítě, kterou ovlivňuje spojení dvou monomerů v kopolymeru. Grafické srovnání měrných vodivostí těchto vzorků je na obrázku 79.



Obr. 79: Grafické porovnání měrných vodivostí gelových elektrolytů s obsahem kopolymerů polymerované v elektrickém a magnetickém poli

Tabulka 85 porovnává gelové elektrolyty na základě velikostí potenciálových oken.

Tabulka 85: Potenciálová okna pro gelové elektrolyty s obsahem kopolymerů polymerované v elektrickém a magnetickém poli

Potenciálová okna						
Fyzikální pole	Bez vlivu fyz. pole		Magnetické pole		Elektrické pole	
Kopolymer [složení]	U [V]		U [V]		U [V]	
	I = 5 μ A	I = 10 μ A	I = 5 μ A	I = 10 μ A	I = 5 μ A	I = 10 μ A
MMA/EMA	>5,10	>5,10	5,04	>5,10	4,93	>5,10
MMA/BMA	3,85	4,70	3,98	>5,10	4,43	5,01
MMA/LMA	>5,10	>5,10	3,04	5,05	2,47	4,19
MMA/EOEMA	5,06	>5,10	>5,10	>5,10	>5,10	>5,10
MMA/TSPMA	>5,10	>5,10	4,67	>5,10	4,22	4,43

Z tabulky je patrné že potenciálová okna dosahovala vysokých hodnot, které se pohybovaly od 3 V nad hranici 5,1 V, jenž byla dána maximálním nastaveným měřicím rozsahem přístroje pro lineární voltametrii. Téměř všechny vzorky pro proud 10 μ A, nezávisle na působení fyzikálního pole, tuto hranici překračovaly, nebo se blížily hranici 5 V. Z tabulky je zřejmé, že mezi méně elektrochemicky stabilní se řadily vzorky s obsahem kopolymerů MMA/LMA a MMA/BMA. Vliv fyzikálních polí během procesu polymerace na elektrochemickou stabilitu nebyl z naměřených výsledků prokazatelný nebo jasně vypovídající. Nepatrné rozdíly v potenciálových oknech byly pravděpodobně dány použitým kopolymerem.

Mechanické vlastnosti byly velmi rozdílné, protože byly dány kombinací dvou monomerů a výsledným zesíťováním jednotlivých monomerů v kopolymer. Negativně ovlivňovány byly z většiny polymery, které mají horší mechanické vlastnosti. Tloušťka gelu, která byla dána tenčím vymešovacím silikonem (0,5 mm), měla rovněž vliv na mechanické vlastnosti gelu, což se projevovalo samo o sobě sníženou mechanickou pevností. Nejlepší mechanické vlastnosti měly gelové elektrolyty s kopolymerem MMA/EMA a MMA/TSPMA. Tyto vzorky byly pevné, pružné s nízkou adhezí k podložce a byla s nimi výborná manipulace. Gelový elektrolyt s MMA/TSPMA vynikal především nulovou adhezí k podložce, ale při mechanickém tlaku byl drolivý a rozpadal se. Další vzorky s kopolymerem MMA/EOEMA měly nižší mechanickou pevnost a byly málo elastické, při manipulaci se lámaly a při mechanickém tlaku drotily, ale i tak s nimi byla dostačující manipulace. Adheze k podložce byla nízká. Problematická manipulace byla se vzorky obsahující kopolymery MMA/BMA a MMA/LMA, jejich mechanická pevnost byla nízká, byly velmi měkké, povrchově mokré a měly nízkou adhezí k podložce.

U všech gelových elektrolytů byly optické vlastnosti téměř stejné, vzorky byly čiré až matné, výjimkou byl gelový elektrolyt obsahující kopolymer MMA/BMA, který byl zbarven do odstínu bílé barvy.

Na základě tohoto dílčího výzkumu nelze prokázat vliv fyzikálních polí na všechny uvedené a sledované vlastnosti, a především na polymeraci gelových elektrolytů vně fyzikálních polí s vytváření kombinovaných polymerních řetězců ze dvou typů vybraných monomerů. Největší prokazatelný vliv na zmíněné vlastnosti měla pouze kombinace jednotlivých monomerů, resp. kopolymerů.

10.10.3 Dílčí souhrn

Hlavním cílem této části bylo prokázat vliv fyzikálních polí během procesu polymerace gelových elektrolytů s obsahem nanočástic a ve druhém případě s obsahem kopolymerů na jejich výsledné vlastnosti.

První část tohoto výzkumu byla zaměřena na vliv těchto polí na polymeraci gelů s nanočásticemi. Měřením elektrických a elektrochemických vlastností nebyl prokazatelný vliv působení zmíněných fyzikálních polí na tyto vlastnosti. Nanočástice samy o sobě měly nejvíce pozitivní vliv jen na mechanické vlastnosti gelových elektrolytů, které většinou zlepšovaly mechanickou pevnost v závislosti na přidaném množství nanočástic. V tomto případě nebyl rovněž prokazatelný vliv fyzikálních polí na mechanické vlastnosti.

V druhé části byl výzkum zaměřen na vliv fyzikálních polí na vlastnosti kopolymerů. Na základě porovnání se vzorky, které nebyly polymerovány v těchto polích, nebyl vliv na elektrické, elektrochemické a mechanické vlastnosti prokazatelný.

Z celkového hlediska v této problematice nebylo dosaženo očekávaných výsledků dle publikovaného výzkumu [17], [37]. V dalším výzkumu v této oblasti by bylo dobré použít větší elektrické nebo magnetické pole. Následně upravit i technologii způsobu polymerace a formy pro polymeraci, aby aktivní oblast těchto polí byla co nejbližší polymerovanému elektrolytu.

10.11 Sestavení Li-ion článku

Závěrem této práce byl analogicky sestaven Li-ion článek, kde jako elektrolyt/separátor byl použit výchozí gelový elektrolyt s komerčně používanými elektrodami. Jako pracovní elektroda byla použita katoda s aktivním materiálem LiFePO_4 . Elektrodová vrstva, která byla nanášena na hliníkovou fólii, byla připravena z homogenní pasty. Tato pasta byla složena z několika složek: 80 % aktivní materiál LiFePO_4 , 10 % pojivo PVdF (polyvinylidenfluorid) fluorid), 10 % uhlík Super P (sloužil ke zvýšení vodivosti elektrody). Jako rozpouštědlo pro přípravu této pasty byl použit NMP (N-methyl dipyrrolidon). Výchozí gelový elektrolyt byl složen z vodivostní složky, kterou tvořil půl molární roztok lithné soli LiPF_6 ve směsi rozpouštědel EC/DEC (hmotnostní poměr 1:1). Polymerní složka byla tvořena monomerem methyl methakrylátem (MMA), jako síťovací činidlo byl použit ethylen glykol dimethakrylát (EDMA) a jako iniciátor UV polymerace benzoin ethyl ether (BEE). Množství monomeru bylo dáno jako molární podíl k vodivostní složce (sůl + rozpouštědlo) 20 mol%, množství síťovacího činidla bylo dáno molárním podílem k monomeru 3,5 mol% a současně množství iniciátoru bylo dáno molárním podílem také k monomeru 1,0 mol%.

10.11.1 Způsoby přípravy tenkovrstvého gelového elektrolytu

Příprava tenkovrstvého gelového elektrolytu pro složení kompletního článku probíhala 4 rozdílnými způsoby, které byly na základě experimentálních měření vyhodnoceny a porovnány. Způsoby přípravy byly následující:

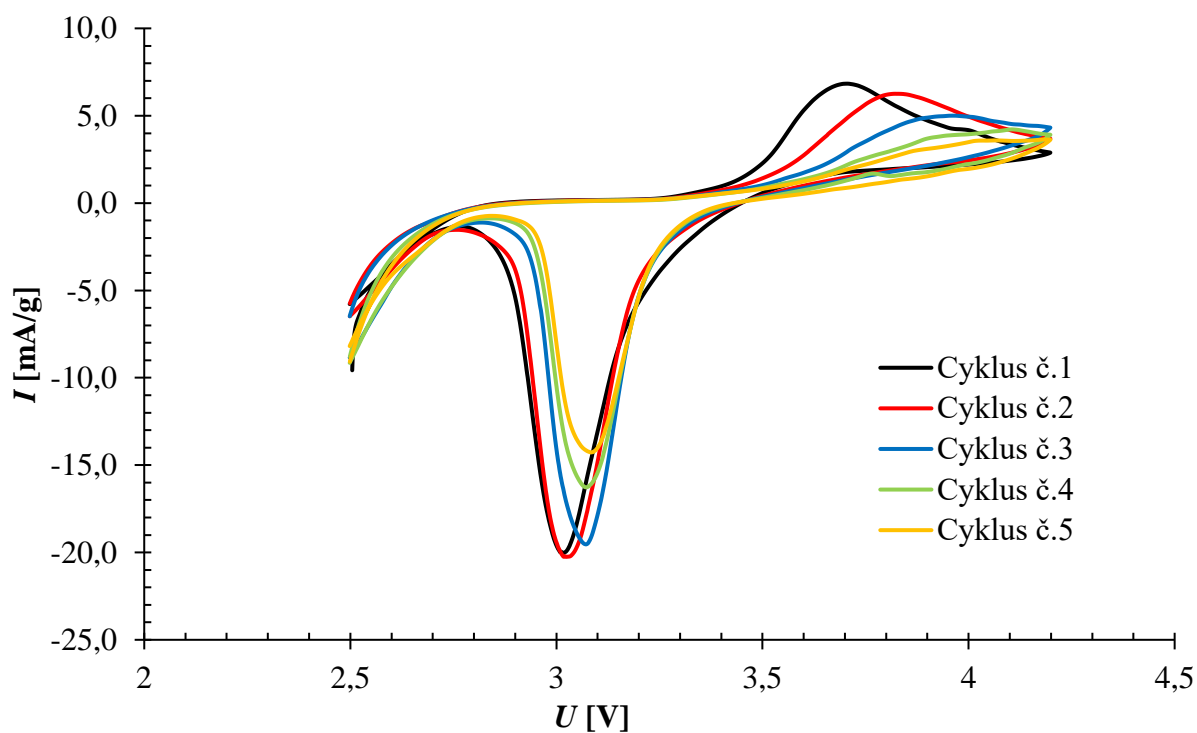
- Doposud používaný technologický postup, který je popsán v kapitole příprava vzorků. Podstatou je napuštění formy pro polymeraci UV zářením injekční stříkačkou příslušným roztokem gelového elektrolytu. Tloušťka gelového elektrolytu je dána tloušťkou vymezení silikonu v této formě.
- Napuštění teflonové formy nezpolymerovaným gelovým elektrolytem s definovaným průměrem a hloubkou vrtání v této formě, které určovaly rozměry gelového elektrolytu. Tato forma je zobrazena na obrázku 80. Naplněná forma nezpolymerovanou směsí gelového elektrolytu musela být zakryta a fixována sklem a následně byla vložena do UV komory, kde probíhala 1 hodinu samotná polymerace.
- Nanesení nezpolymerované směsi gelového elektrolytu přímo na aktivní plochu elektrody. Vybraná elektroda byla umístěna do Petriho misky, kde injekční stříkačkou byla homogenně nanášena vrstva nezpolymerovaného gelu. Následně byla překryta druhou Petriho miskou, která byla jako krycí a izolační ochrana před okolní vlhkostí. Samotná polymerace probíhala v UV komoře po dobu 1 hodiny.
- Napuštění nezpolymerované směsi gelového elektrolytu do papírového separátoru určeného pro kapalné elektrolyty. Separátor byl umístěn na předpřipravených elektrodách (kladná i záporná) v Petriho misce a příprava probíhala podle bodu c). Rozdílem bylo, že nezpolymerovaný gel byl injekční stříkačkou nanášen na povrch separátoru nikoli na povrch elektrody.



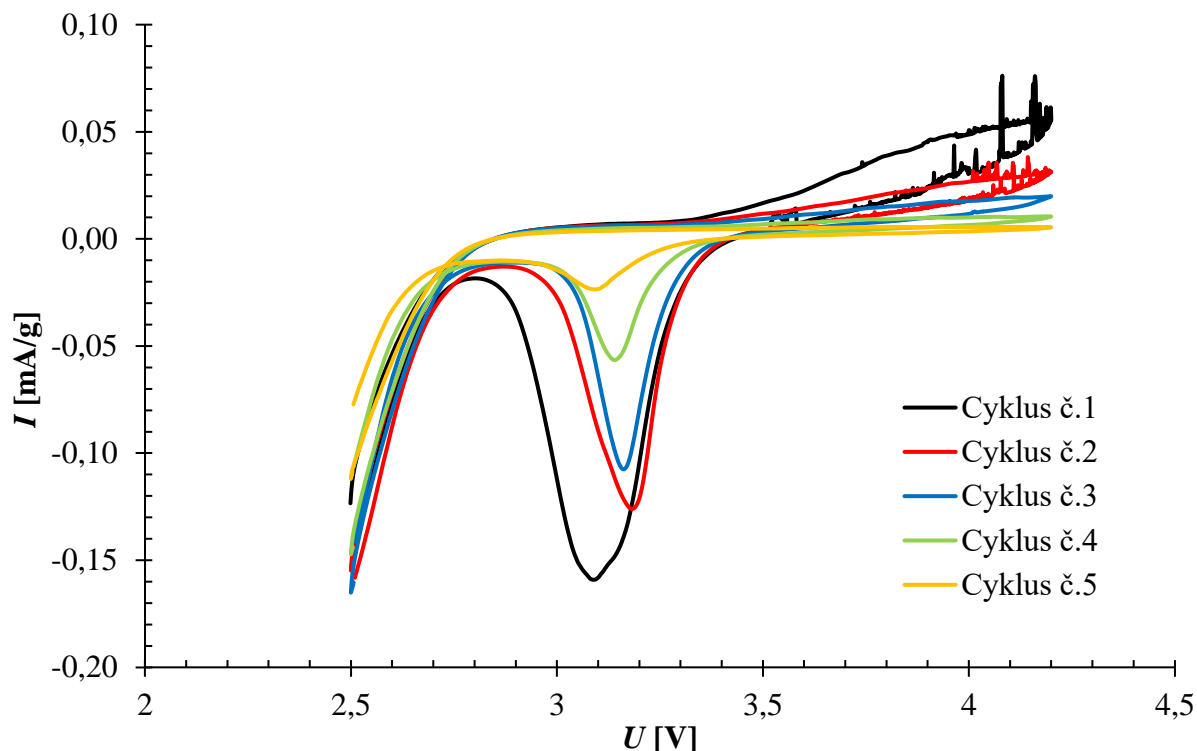
Obr. 80: Teflonová forma pro přípravu velmi tenkých gelových elektrolytů

10.11.2 Experimentální výsledky

První experimenty byly prováděny pouze s jednou elektrodou LiFePO_4 a gelový elektrolyt byl polymerován samostatně ve výchozí formě na polymeraci (metoda a). V měřící cele byl gelový elektrolyt přiložen na aktivní vrstvu elektrody a cela byla složena jako poloviční článek. Obrázek 81 ukazuje výsledné křivky získané z cyklické voltametrie. Zvolená rychlost změny potenciálu byla $0,05 \text{ mV/s}$.

Obr. 81: Voltamogram pro gelový elektrolyt polymerovaný ve formě pro polymeraci UV zářením s aktivní elektrodou LiFePO_4 , rychlost změny potenciálu $0,05 \text{ mV/s}$

Následné experimenty probíhaly opět s jednou elektrodou LiFePO_4 na základě uvedené metody b, kde gelový elektrolyt byl polymerován samostatně v uvedené teflonové formě (obrázek 80). V měřící cele byl opět gelový elektrolyt přiložen na aktivní vrstvu elektrody a cela byla složena jako poloviční článek. Na obrázku 82 jsou výsledné křivky z měření cyklické voltametrie, zvolená rychlost změny potenciálu byla $0,05 \text{ mV/s}$.



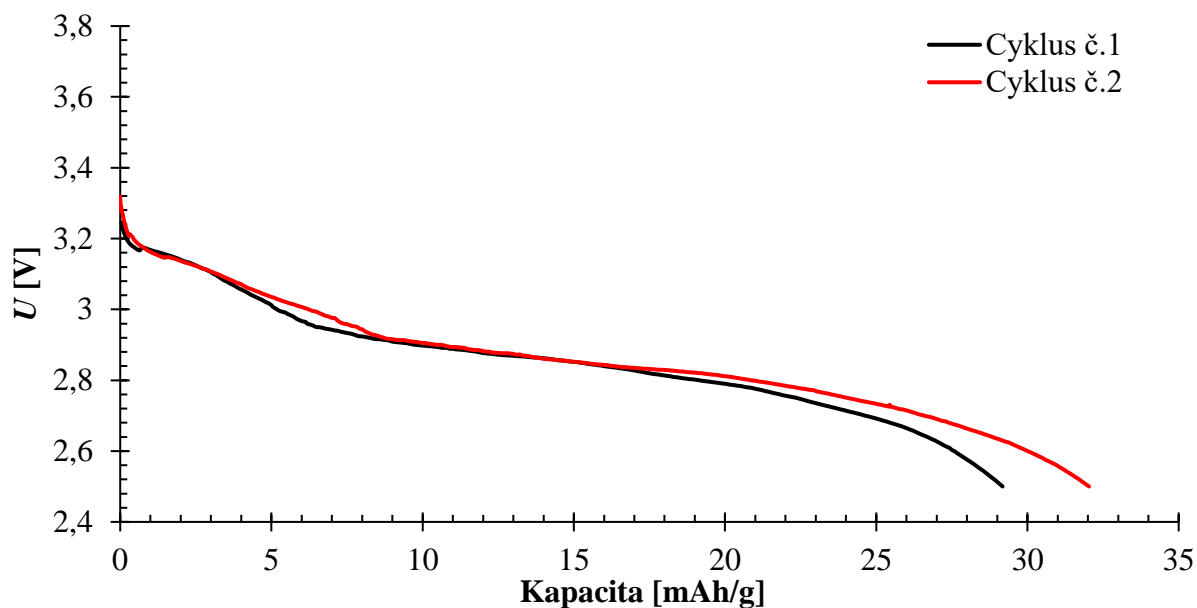
Obr. 82: Voltamogram pro gelový elektrolyt, který byl nanesen a polymerován přímo na aktivní elektrodě LiFePO_4 , rychlost změny potenciálu $0,05 \text{ mV/s}$

Z obrázku je patrné, že během prvního a druhého cyklu vznikala malý šum, který mohl být pravděpodobně způsoben reakcemi na rozhraní elektroda-elektrolyt.

Další experimenty probíhaly na základě metody c, kde byl gelový elektrolyt nanesen a polymerován přímo na aktivní vrstvě elektrody LiFePO_4 . Výsledky těchto měření ukázaly, že během měření docházelo ke zkratům, či případným jiným chemickým reakcím na rozhraní elektroda-elektrolyt. Proto nebyly tyto výsledky uvedeny, že neměly žádnou vypovídající schopnost.

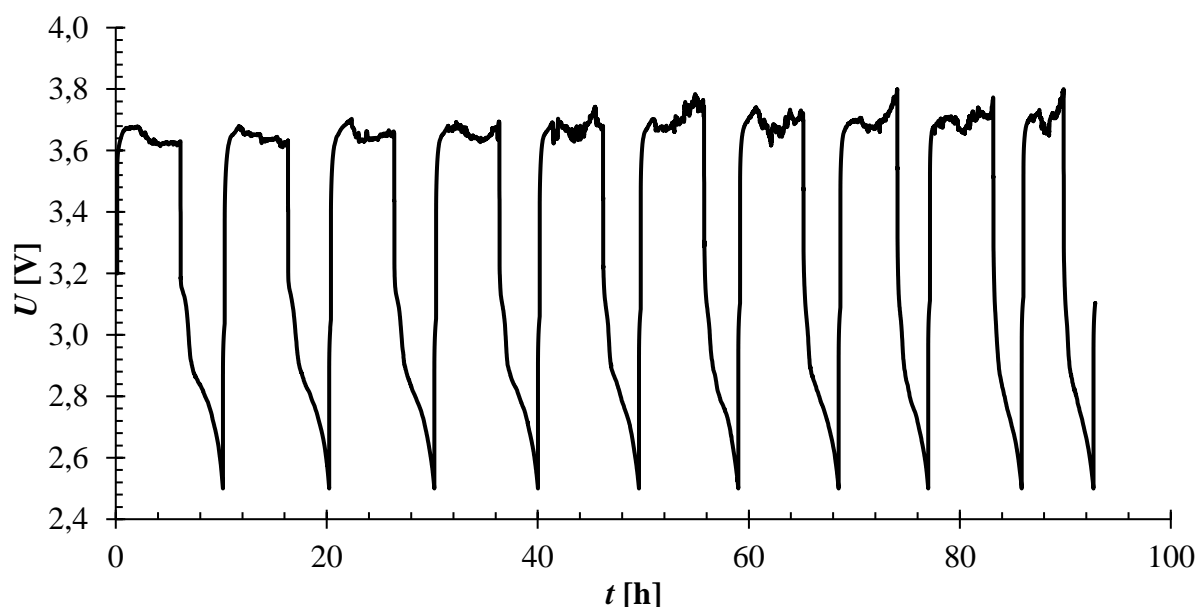
Poslední experimenty byly provedeny pro kompletní článek na základě uvedené metody d, kde byl gelový elektrolyt polymerován vně papírového separátoru na katodě a anodě zvlášť. Anoda byla na bázi grafitu a jako katoda byla opět zvolena elektroda s aktivní vrstvou LiFePO_4 . Na každou elektrodu se separátorem bylo nanášeno rozdílné množství nezpolymerované směsi gelového elektrolytu. Na separátor záporné elektrody bylo nanášeno $12 \mu\text{l}$ a na separátor kladné elektrody bylo nanášeno $30 \mu\text{l}$. Ve složení gelového elektrolytu došlo ke změně vodivostní složky, konkrétně u molární koncentrace soli v rozpouštědle, která byla změněna z $0,5 \text{ mol/l}$ na $1,0 \text{ mol/l}$. Obrázek 83 znázorňuje průběh vybíjecí kapacity prvních dvou cyklů teoretickým

proudem 0,2 C pro určení kapacity a průběh potenciálu při následném cyklování reálným proudem 0,2 C.



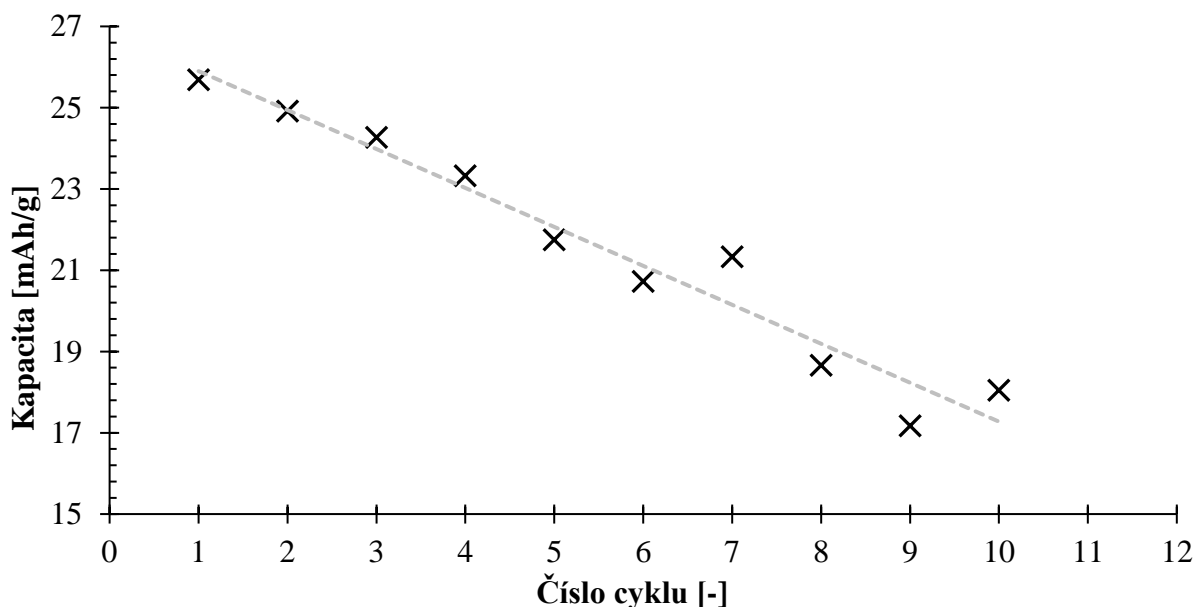
Obr. 83: Průběh vybíjecí kapacity (první 2 cykly) pro kompletní článek složený z elektrod Grafit/LiFePO₄ s gelovým elektrolytem polymerovaným na papírovém separátoru

Zjištěná kapacita v prvním cyklu byla 29,5 mAh/g a ve druhém cyklu 32,0 mAh/g, což je patrné i z uvedeného obrázku. Na obrázku 84 je průběh galvanostatického cyklování.



Obr. 84: Průběh galvanostatického cyklování proudem 0,2 C pro kompletní článek složený z elektrod Grafit/LiFePO₄ s gelovým elektrolytem při kapacitě aktivní elektrody 32 mAh/g

Doba nabíjení byla při cyklování omezena pouze na maximálně 6 hodin z důvodu nestability potenciálu při nabíjení. Jak lze vidět, tak s rostoucím časem napětí v oblasti nestability pomalu narůstá, což mohlo být způsobeno nežádoucími chemickými reakcemi, které probíhaly na rozhraní elektroda-elektrolyt. Na následujícím obrázku 85 je znázorněn průběh kapacity v závislosti na počtu cyklů během galvanostatického cyklování kompletního článku proudem 0,2 C.



Obr. 85: Průběh kapacity během cyklování kompletního článku složeného z elektrod Grafit/LiFePO₄ s gelovým elektrolytem polymerovaným na papírovém separátoru

Z grafu je patrné, že závislost má klesající charakter, který se téměř podobá lineárně klesající funkci. Během 10 cyklů se kapacita snížila z hodnoty 25,7 mAh/g na 18,04 mAh/g, což odpovídá poklesu o 29,8 %.

10.11.3 Dílčí souhrn

V této části byly porovnány 4 způsoby přípravy tenkovrstvých gelových elektrolytů pro použití s komerčně dostupnými elektrodami. Každou metodou bylo připraveno několik vzorků a měřeno, resp. testováno, jako poloviční článek s elektrodou LiFePO₄. První dvě metody, kde probíhala polymerace v příslušných formách, nebyly příliš vhodné. Nepodařilo se vytvořit velmi tenké gelové elektrolyty, což se projevilo špatnou schopností interkalace lithných iontů z elektrolytu do struktury elektrody. Interkalace byla rovněž ovlivněna i při skládání poločlánku, kde nebyl dokonalý styk na rozhraní elektroda-elektrolyt. Teoreticky nejvhodnější se zdál způsob polymerace přímo na aktivní vrstvě elektrody, avšak v průběhu měření docházelo ke zkratu. Toto bylo pravděpodobně způsobeno nedostatečným pokrytím celé plochy elektrody gelem a následným kontaktem s druhou elektrodou. Zkrat mohl být způsoben

i chemickými procesy mezi gelovým elektrolytem a elektrodou či jinými reakcemi na rozhraní elektroda-elektrolyt.

Z provedených experimentů lze říct, že prozatím nejvhodnější technologický postup je s použitím separátoru, který byl přímo na elektrodě napuštěn nezpolymerovaným gelovým elektrolytem a byl následně polymerován. Tento postup byl použit pro sestavení celého článku s grafitovou anodou a katodou LiFePO_4 . Charakteristika takto složeného kompletního článku se přibližovala ideálnímu průběhu, ale jeho coulombická účinnost byla během cyklování poměrně nízká a pohybovala se mezi 50 až 74 %. Pravděpodobně to bylo způsobeno nežádoucími reakcemi, ke kterým docházelo během cyklování na rozhraní elektroda-elektrolyt.

Následný výzkum by měl být zaměřen převážně na technologický proces přípravy korespondujícím s dosažením srovnatelných výsledků u komerčně používaných Li-ion nebo Li-pol článků ve světě. Rovněž by měl být zaměřen na zvýšení kapacity, elektrochemické stability, spolehlivosti i teplotní stability (požární bezpečnosti). Další experimenty s uvedeným zaměřením v této oblasti mohou být námětem dalšího výzkumu.

11 Zhodnocení naměřených výsledků

Tato dizertační práce se v úvodní části zabývala gelovými polymerními elektrolyty hlavně z hlediska optimalizace vhodného chemického složení. Na základě literárních rešerší a dříve provedených experimentů na UETE, bylo výchozí chemické složení stanoveno v následujících poměrech: 20 mol% monomeru MMA vůči vodivostní složce (sůl LiClO_4 + rozpouštědlo PC), 3,5 mol% síťovacího činidla EDMA vůči monomeru a 1 mol% iniciátoru polymerace BEE vůči monomeru (pro polymeraci pomocí UV záření). U těchto vzorků byla průměrná hodnota měrné vodivosti 2,75 mS/cm. Při optimalizaci poměru jednotlivých složek byl brán zřetel hlavně na měrnou vodivost, elektrochemickou stabilitu a mechanické vlastnosti gelových elektrolytů.

Další část práce byla věnována výběru jak vhodné vodivostní složky, tak i polymerní složky, které měly zlepšovat již zmíněné vlastnosti gelových elektrolytů. Bylo porovnáno několik solí v kombinaci s vybranými aprotickými rozpouštědly, či jejich směsí. Zde se jako nejvhodnější jevila kombinace rozpouštědla etylen karbonátu a diethyl karbonátu (hmotností poměr 1:1) s lithnou solí LiPF_6 . Gelové elektrolyty s touto kombinací vodivé složky měly velké potenciálové okno, dobré mechanické vlastnosti a měrnou vodivost 3,06 mS/cm. Tato kombinace byla následně zvolena i pro další experimenty v této práci. Nejlepších výsledků měrných elektrických vodivostí i velkých potenciálových oken dosahovaly gelové elektrolyty s amonnou solí TEA BF_4 v kombinaci etylen karbonátu a diethyl karbonátu (hmotností poměr 1:1), kde měrná vodivost dosahovala hodnot až 52,74 mS/cm. Dále byla prováděna optimalizace složení síťovacích činidel a vybraných monomerů. Na začátku bylo porovnáno několik síťovacích činidel a zároveň byl měněn i jejich molární podíl vůči monomeru i molární podíl iniciátorů polymerace BEE. Jako referenční vzorky sloužily gelové elektrolyty, kde bylo použito síťovací činidlo EDMA, a to v poměru 3,5 mol% vůči monomeru a 1 mol% iniciátoru polymerace BEE vůči monomeru. Gelové elektrolyty tohoto složení měly dobré elektrické, elektrochemické a mechanické vlastnosti. Vyšších hodnot měrné vodivosti dosahovaly vzorky se síťovacím činidlem DEDMA, až 8,27 mS/cm, nicméně nebyly vhodné z hlediska mechanických vlastností a elektrochemické stability. Naopak v této oblasti vynikaly vzorky se síťovacím činidlem BEDMA, ale nejvyšší naměřená měrná vodivost byla pouze 2,27 mS/cm. Z tohoto důvodu nebyly dále používány. Další zkoumanou složkou byl monomer. Byly připraveny gelové elektrolyty s různými monomery, porovnán byl i vliv podílu jejich množství a vodivostní složky na výsledné vlastnosti. Téměř totožné vlastnosti jako gelové elektrolyty s monomerem MMA měly i vzorky s monomerem EMA a TSPMA. Všechny tři zmíněné monomery jsou vhodné pro použití v gelových elektrolytech, v této práci je používán nadále monomer MMA v poměru 20 mol% vůči vodivostní složce. Tento monomer byl vybrán z důvodu vhodných elektrických, elektrochemických a mechanických vlastností.

Ve světových publikacích se najde velmi málo údajů o možnostech modifikace gelových polymerních elektrolytů iontovými kapalinami, retardéry hoření a nanočásticemi.

Při modifikaci iontovými kapalinami byly použity dvě varianty. V první byly gelové elektrolyty modifikovány iontovými kapalinami, které byly přidávány jako aditivum k aprotickému rozpouštědlo (EC/DEC v hm. poměru 1:1). Vybrané iontové kapaliny (EMIM

TFSI, EMIM BF₄, EMIM PF₆, EMIM DCA) v určitém přidaném procentuálním množství zlepšovaly všechny sledované parametry. Hodnoty měrných vodivostí byly až 4x větší než u vzorků bez modifikace iontovou kapalinou. Nejvyšší naměřené měrné vodivosti dle použité iontové kapaliny byly pro EMIM TFSI 11,70 mS/cm, EMIM BF₄ 9,48 mS/cm, EMIM PF₆ 7,59 mS/cm a EMIM DCA 6,64 mS/cm. Nejlepší vlastnosti pro použití v gelových elektrolytech má iontová kapalina EMIM PF₆. Tyto naměřené hodnoty měrných vodivostí jsou srovnatelné s kapalnými elektrolyty.

V druhé variantě byla modifikace provedena způsobem náhrady aprotického rozpouštědla iontovou kapalinou, která měla zároveň zastat také funkci aprotického rozpouštědla. K již zmíněným iontovým kapalinám byly ještě použity BMIM BF₄ a EMIM ESO₄, které v kombinaci s lithnou solí LiPF₆ tvořily vodivostní složku gelového elektrolytu. Na základě provedených experimentů se tento způsob modifikace ukázal jako nevhodný, protože snižoval měrnou vodivost, elektrochemickou stabilitu a mechanickou pevnost gelových elektrolytů. U většiny vzorků nedošlo k rozpuštění použité soli LiPF₆ iontovou kapalinou, ani při zvýšené teplotě. Jako vhodná náhrada aprotického rozpouštědla byla pouze iontová kapalina EMIM TFSI, avšak tato kombinace snižovala měrnou elektrickou vodivost a elektrochemickou stabilitu, naopak mechanické vlastnosti byly výborné.

Na základě získaných výsledků se vybrané iontové kapaliny jeví jako vhodná součást vodivostní složky každého elektrolytu, ať už kapalného, nebo gelového pro moderní elektrochemické zdroje proudu, protože především zvětšovaly hodnoty měrných vodivostí. Tento způsob modifikace s vybranými iontovými kapalinami nebyl ve světě ještě publikován.

Stejně tak jako u modifikace iontovými kapalinami, byly gelové elektrolyty modifikovány retardéry hoření, kde byl kladen důraz především na teplotní stabilitu a požární bezpečnost. Vybrané retardéry hoření (TEP, TMP, TPP a TBP) byly přidávány jako aditivum k aprotickému rozpouštědlu (EC/DEC v hm. poměru 1:1). Nejlepší elektrické a elektrochemické vlastnosti měly gelové elektrolyty s přídavkem retardéru hoření TEP. Hodnoty měrných vodivostí s tímto retardérem byly srovnatelné s gelovými elektrolyty bez modifikace, v některých případech (přídavek 90 % TEP vůči objemu zvoleného rozpouštědla) byly dokonce o cca 30 % lepší. Nejvyšší naměřená měrná vodivost gelu s retardérem TEP byla 4,48 mS/cm, ale pro jeho špatné mechanické vlastnosti nebyl pro další použití vhodný. Jako nejvhodnější retardéry hoření pro modifikaci gelových elektrolytů byly TMP a TBP. Vzorky s těmito retardéry hoření vynikaly výbornými mechanickými vlastnostmi, dobrou elektrochemickou stabilitou a u některých vzorků byla naměřena i vysoká elektrická vodivost. Nejvyšší měrná vodivost byla naměřena u TMP 4,15 mS/cm a u TBM 6,05 mS/cm (2x více než u gelového elektrolytu bez modifikace). Rozptyl naměřených hodnot měrných vodivostí byl však desítky procent. U vzorků s největší měrnou vodivostí s každým uvedeným typem retardéru hoření byla provedena termická analýza. Provedené termické analýzy neprokazovaly jednoznačný vliv na teplotní stabilitu gelového elektrolytu. Závěrem této části bylo aprotické rozpouštědlo EC/DEC nahrazeno retardérem hoření. Místo retardéru hoření TPP byl použit DMMP. Retardéry hoření TEP, TMP a DMMP se ukázaly jako vhodná náhrada za aprotické rozpouštědlo, a to především z hlediska elektrických a elektrochemických vlastností, které byly srovnatelné s gelovými elektrolyty bez modifikace. Mechanické vlastnosti těchto gelů byly

výrazně lepší než u vzorků bez modifikace retardéry hoření. Nejvyšší měrné vodivosti měly vzorky s obsahem soli 1,0 mol/l LiPF_6 rozpuštěnou v retardéru hoření, a to s použitím TEP 3,46 mS/cm, TMP 4,19 mS/cm a DMMP 4,50 mS/cm. Vzorek s retardérem hoření TBP měl pouze srovnatelnou elektrochemickou stabilitu s ostatními vzorky, jinak je pro jeho nízkou měrnou vodivost a špatné mechanické vlastnosti nevhodný. Následný výzkum by měl být zaměřen i na jiné typy retardéru hoření a detailněji na termické analýzy a teplotní stabilitu. Především z důvodu požární bezpečnosti, která by měla hrát klíčovou roli u gelových elektrolytů a jedna z cest, jak ji zvyšovat, se ukázala použitím retardérů hoření.

V poslední části byla provedena modifikace gelových elektrolytů vybranými oxidy ve formě nanočástic (Al_2O_3 , WO_3 , ZrO_2 , La_2O_3). Tento výzkum neprokázal přínos z hlediska zlepšení sledovaných elektrických a elektrochemických vlastností ani z hlediska teplotní stability. Nejlepší elektrické a mechanické vlastnosti vykazovaly gelové elektrolyty s přidavkem nanočástic La_2O_3 , ale naopak elektrochemická stabilita byla nízká. U těchto vzorků bylo dosaženo největší měrné vodivosti 6,17 mS/cm. Celkově hodnoty měrných vodivostí u modifikace přidavkem nanočástic nevykazovaly pravidelnost, závislost a opakovatelnost, naopak se vyznačovaly značným rozptylem, což je s největší pravděpodobností způsobeno nehomogenním uspořádáním nanočástic a jejich shluky v polymerní síti. Elektrochemicky nejstabilnější byly gelové elektrolyty s přidavkem nanočástic La_2O_3 . Prokazatelně lze pouze říct, že od určitého množství přidávaných nanočástic se výrazně zlepšovaly jen mechanické vlastnosti gelových elektrolytů oproti gelovým elektrolytům bez modifikace nanočásticemi. U vybraných vzorků s největší měrnou vodivostí od každého typu použitých nanočástic byla provedena termická analýza. Tato analýza prokázala, že přidávané množství vybraných nanočástic neovlivňuje výrazně teplotní stabilitu vzorků. Přidané nanočástice pouze zlepšovaly mechanické vlastnosti, naopak elektrické a elektrochemické zhoršovaly.

Další etapa výzkumu byla věnována možnosti ovlivnit proces polymerace a uspořádání polymerní sítě působením magnetického a elektrického pole během procesu polymerace gelových elektrolytů, které byly modifikovány nanočásticemi nebo kombinací dvou monomerů. Na základě měrné elektrické vodivosti, potenciálových oken a mechanických vlastností nebyl ani v jednom případě prokazatelný vliv těchto polí.

Závěrem této práce byl sestaven poločlánek s elektrodou LiFePO_4 . Z několika zkoušených technologických postupů se jevil jako nejvhodnější s použitím separátoru, který byl přímo na elektrodě napuštěn nezpolymerovaným gelovým elektrolytem a následně byl zpolymerován. Stejným způsobem byl sestaven celý článek s grafitovou anodou a katodou LiFePO_4 . Takto složený kompletní článek prokázal funkčnost použití s vybraným polymerním gelovým elektrolytem. Další výzkum by měl být zaměřen na ověření všech dosažených výsledků v této práci, kde bude gelový elektrolyt použit v sestavě celého článku s komerčně používanými elektrodami.

Tato práce může sloužit jako stavební kámen pro další výzkum v oblasti gelových polymerních elektrolytů a jejich modifikace. Následný výzkum se může větvit různými směry, např. se zaměřením na použití dalších iontových kapaliny nebo retardérů hoření, kde je velký potenciál v modifikaci gelových elektrolytů.

12 Závěr

Gelové polymerní elektrolyty se stávají významnou součástí akumulátorů, a proto výzkum a vývoj v tomto odvětví elektrochemie je vyhledávaný především pro výhody, které gelové elektrolyty mají oproti kapalným elektrolytům. V práci jsem se zabýval gelovými elektrolyty pro lithno-iontové systémy. V současné době již akumulátory zasahují do všech odvětví průmyslu od elektroniky po automobilový průmysl, proto jsou akumulátory velice aktuálním tématem, kde je kladen největší důraz na bezpečnost provozu akumulátorů, jejich kapacitu, rychlost nabití a cyklovatelnost.

Prokázalo se, že je reálné z hlediska použitelnosti v elektrochemických zdrojích proudu, i v superkondenzátorech vytvořit gelový polymerní elektrolyt s vhodnými mechanickými, elektrickými a elektrochemickými vlastnostmi. Nejvhodnější kombinace chemických látek vodivostní složky je směs rozpouštědel etylen karbonátu a diethyl karbonátu (hmotnostní poměr 1:1) s lithnou solí LiPF_6 , alternativně se solí TEA BF_4 . Z hlediska polymerní složky byly jako nejvhodnější monomery MMA, EMA a TSPMP v kombinaci se síťovacími činidly EDMA, nebo DEDMA.

Pro zlepšení všech sledovaných vlastností gelových elektrolytů byly použity iontové kapaliny. V kombinaci s aprotickým rozpouštědlem je nejvhodnější iontová kapalina EMIM PF_6 . Vhodná náhrada za aprotické rozpouštědlo v gelových elektrolytech byla pouze iontová kapalina EMIM TFSI. Iontové kapaliny jsou vhodné jako aditivum do gelových elektrolytů, protože především zvyšují měrnou elektrickou vodivost.

Z hlediska zvýšení bezpečnosti je reálné využití navržených retardérů hoření. Jako aditivum k aprotickému rozpouštědlu je nejvhodnější retardér hoření TMP a TBP. Naopak jako náhrada za aprotické rozpouštědlo je nejvhodnější retardér hoření TEP, DMMP a rovněž i TMP.

Použití vybraných nanočástic zlepšilo pouze mechanické vlastnosti gelových elektrolytů, naopak elektrické a elektrochemické vlastnosti byly nevyhovující. Rovněž se neprokázal ani kladný účinek elektrického a magnetického pole během polymerace na výsledné gelové elektrolyty s obsahem nanočástic nebo kopolymerů.

Závěrem byla prokázána funkčnost použitého gelového polymerního elektrolytu sestavením funkčního vzorku Li-ion článku.

Všechny dosažené výsledky v rámci této práce byly průběžně publikovány v recenzovaných časopisech v databázi SCOPUS jako jsou např. ECS Transaction a rovněž na národních i mezinárodních konferencích jako NZEE nebo ABAF.

13 Použitá Literatura

Citace řazeny v abecedním pořadí

- [1] AN, Sang Yong, Il Chen JEONG, Mi-Sook WON, Euh Duck JEONG a Yoon-Bo SHIM. Effect of additives in PEO/PAA/PMAA composite solid polymer electrolytes on the ionic conductivity and Li ion battery performance. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2009, 39(9), 1573-1578. DOI: 10.1007/s10800-009-9843-0. ISSN 0021-891X.
- [2] ALI, Umar, Khairil Juhanni Bt. Abd KARIM a Nor Aziah BUANG. A Review of the Properties and Applications of Poly (Methyl Methacrylate) (PMMA). *Polymer Reviews*. 2015, 55(4), 678-705. DOI: 10.1080/15583724.2015.1031377. ISSN 1558-3724.
- [3] ARBIZZANI, Catia, Giulio GABRIELLI a Marina MASTRAGOSTINO. Thermal stability and flammability of electrolytes for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*. 2011, 196(10), 4801-4805. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.01.068. ISSN 03787753.
- [4] ARBIZZANI, C., M. MASTRAGOSTINO a L. MENEGHELLO. Characterization by impedance spectroscopy of a polymer-based supercapacitor. *Electrochimica Acta*. 1995, 40(13-14), 2223-2228. DOI: 10.1016/0013-4686(95)00167-D. ISSN 00134686.
- [5] BABUSHOK, V.I., G.T. LINTERIS, V.R. KATTA a F. TAKAHASHI. Influence of hydrocarbon moiety of DMMP on flame propagation in lean mixtures. *Combustion and Flame*. 2016, 171, 168-172. DOI: 10.1016/j.combustflame.2016.06.019. ISSN 00102180.
- [6] BAREK, Jiří, František OPEKAR a Karel ŠTULÍK. *Elektroanalytická chemie*. Praha: Karolinum, 2005. ISBN 80-246-1146-5.
- [7] BÁRTA, Vladimír. *Mechanické vlastnosti gelových aprotických elektrolytů*. Brno, 2011. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Vedoucí diplomové práce Doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.
- [8] BERTHIER, C., GORECKI, W., MINIER, M., ARMAND, M. B., CHABAGNO, J. M., RIGAUD, P. Microscopic investigation of ionic conductivity in alkali metal salts-poly(ethylene oxide) adducts. *Solid State Ionics*, 1983, 11(1), 91-95. ISSN 0167-2738.
- [9] BLÁHA, Vladimír. *Gelové polymerní elektrolyty pro superkondenzátory*. Brno, 2011. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Vedoucí diplomové práce Ing. Petr Dvořák.
- [10] BOHNKE, O, G FRAND, M REZRAZI, C ROUSSELOT a C TRUCHE. Fast ion transport in new lithium electrolytes gelled with PMMA. 1. Influence of polymer concentration. *Solid State Ionics*. 1993, 66(1-2), 97-104. DOI: 10.1016/0167-2738(93)90032-X. ISSN 01672738.
- [11] CAFOUREK, Martin. *Nové gelové polymerní elektrolyty*. Brno, 2010. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Vedoucí práce doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.
- [12] CAILLON-CARAVANIER, M. Conductive properties of polymer diacrylates incorporating solutions of lithium salts Part I. Solvent-polymer and salt-solvent interactions. *Solid State Ionics*. 149(3-4), 275-284. DOI: 10.1016/S0167-2738(02)00293-X. ISSN 01672738.
- [13] CIOSEK HÖGSTRÖM, Katarzyna, Henrik LUNDGREN, Susanne WILKEN, et al. Impact of the flame retardant additive triphenyl phosphate (TPP) on the performance of

- graphite/LiFePO₄ cells in high power applications. *Journal of Power Sources*. 2014, 256, 430-439. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.01.022. ISSN 03787753.
- [14] CLARK, Kevin D., Omprakash NACHAM, Jeffrey A. PURSLOW, Stephen A. PIERSON a Jared L. ANDERSON. Magnetic ionic liquids in analytical chemistry: A review. *Analytica Chimica Acta*. 2016, 934, 9-21. DOI: 10.1016/j.aca.2016.06.011. ISSN 00032670.
- [15] CROCE, F., G. B. APPETECCHI, L. PERSI a B. SCROSATI. Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries. DOI: 10.1038/28818. ISBN 0028-0836.
- [16] CROCE, Fausto, Sandra D. BROWN, Steven G. GREENBAUM, Steven M. SLANE a Mark SALOMON. Lithium-7 NMR and ionic conductivity studies of gel electrolytes based on polyacrylonitrile. *Chemistry of Materials*. 1993, 5(9), 1268-1272. DOI: 10.1021/cm00033a014. ISSN 0897-4756.
- [17] DAIGLE, Jean-Christophe, Ashok VIJH, Pierre HOVINGTON, et al. Lithium battery with solid polymer electrolyte based on comb-like copolymers. *Journal of Power Sources*. 2014, 2015(279), 372-383.
- [18] DALY, Christopher. Ionic Liquids and their Applications in Lithium Batteries. Literature Seminar. [online]. The Department of Chemistry at University of Illinois, 2013.
- [19] DVOŘÁK, Petr. Materiály pro superkondenzátory. Brno, 2014. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Vedoucí práce doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.
- [20] EFTEKHARI, Ali, Yang LIU a Pu CHEN. Different roles of ionic liquids in lithium batteries. *Journal of Power Sources*. 2016, 334, 221-239. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.10.025. ISSN 03787753.
- [21] FERGUS, Jeffrey W. Ceramic and polymeric solid electrolytes for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*. 2010, 195(15), 4554-4569. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.01.076. ISSN 03787753.
- [22] FERNANDES, M., R. LEONES, A.M.S. COSTA, et al. Electrochromic devices incorporating biohybrid electrolytes doped with a lithium salt, an ionic liquid or a mixture of both. *Electrochimica Acta*. 2015, 2015(161), 226-235.
- [23] FIGENBAUM, Erik, Terje ASSUM a Marika KOLBENSTVEDT. Electromobility in Norway: Experiences and Opportunities. *Research in Transportation Economics*. 2015, 50, 29-38. DOI: 10.1016/j.retrec.2015.06.004. ISSN 07398859.
- [24] GALIŃSKI, Maciej, Andrzej LEWANDOWSKI a Izabela STĘPNIAK. Ionic liquids as electrolytes. *Electrochimica Acta*. 2006, 51(26), 5567-5580. DOI: 10.1016/j.electacta.2006.03.016. ISSN 00134686.
- [25] HANUSEK, Jiří. Iontové Kapaliny – Nový Směr v "Zelené" Chemii. *Chemické listy*. 2005, 2005(99), 263-294.
- [26] HASHMI, S A, Ashok KUMAR a S K TRIPATHI. Experimental studies on poly methyl methacrylate based gel polymer electrolytes for application in electrical double layer capacitors. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2007, 40(21), 6527-6534. DOI: 10.1088/0022-3727/40/21/010. ISSN 0022-3727.
- [27] HAYYAN, Maan, Farouq S. MJALLI, Mohd Ali HASHIM, Inas M. ALNASHEF a Tan Xue MEI. Investigating the electrochemical windows of ionic liquids. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2013, 19(1), 106-112. DOI: 10.1016/j.jiec.2012.07.011. ISSN 1226086X.
- [28] HIRSCHLER, M. M. Safety, health and environmental aspects of flame retardants. *Handbook of fire resistant textiles*. Manchester: Textile Institute, 2013. Woodhead Publishing series in textiles. ISBN 978-085-7091-239.

- [29] HYUNG, Yoo E, Donald R VISSERS a Khalil AMINE. Flame-retardant additives for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*. 2003, 119-121, 383-387. DOI: 10.1016/S0378-7753(03)00225-8. ISSN 03787753.
- [30] Ionic Liquids for Electrochemical Applications. Sigma-Aldrich ChemFiles. 2005, 5(6), 10-12. Dostupné také z: https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigmaaldrich/docs/Aldrich/Brochure/al_chemfile_v5_n6.pdf
- [31] ISHIKAWA, Masashi, Mitsuo IHARA, Masayuki MORITA a Yoshiharu MATSUDA. Electric double layer capacitors with new gel electrolytes. *Electrochimica Acta*. 1995, 40(13-14), 2217-2222. DOI: 10.1016/0013-4686(95)00166-C. ISSN 00134686.
- [32] ISKEN, P., M. WINTER, S. PASSERINI a A. LEX-BALDUCCI. Methacrylate based gel polymer electrolyte for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*. 2013, 225, 157-162. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.09.098. ISSN 03787753.
- [33] JANKOWSKY, S., Martin M. HILLER, O. FROMM, M. WINTER a H.-D. WIEMHÖFER. Enhanced Lithium-Ion Transport in Polyphosphazene based Gel Polymer Electrolytes. *Electrochimica Acta*. 2014, 2015(155), 364-371.
- [34] JAROSIK, Anna, Sebastian R. KRAJEWSKI, Andrzej LEWANDOWSKI a Przemysław RADZIMSKI. Conductivity of ionic liquids in mixtures. *Journal of Molecular Liquids*. 2006, 123(1), 43-50. DOI: 10.1016/j.molliq.2005.06.001. ISSN 01677322.
- [35] JAYATHILAKA, P. Dielectric relaxation, ionic conductivity and thermal studies of the gel polymer electrolyte system PAN/EC/PC/LiTFSI. *Solid State Ionics*. 2003, 156(1-2), 179-195. DOI: 10.1016/S0167-2738(02)00616-1. ISSN 01672738.
- [36] JIRÁK, Tibor. Materiály a komponenty pro lithno-iontové zdroje proudu. Brno, 2010. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Vedoucí práce prof. Ing. Jiří Vondrák, CSc.
- [37] KAMBE, Yu, Christopher G. ARGES, Shrayesh PATEL, Mark P. STOYKOVISH a Paul F. NEALEY. Ion Conduction in Microphase-Separated Block Copolymer Electrolytes. *The Electrochemical Society Interface* [online]. 2017, 26(1), 61-67 [cit. 2018-10-22]. DOI: 10.1149/2.F07171if. ISSN 1064-8208.
- [38] KIM, Seokwoo, Taeyeong HAN, Jiseon JEONG, Hoogil LEE, Myung-Hyun RYOU a Yong Min LEE. A Flame-Retardant Composite Polymer Electrolyte for Lithium-Ion Polymer Batteries. *Electrochimica Acta*. 2017, 241, 553-559. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.04.129. ISSN 00134686.
- [39] KRATOCHVÍL, Martin. Technologie přípravy aprotických gelových polymerních elektrolytů na bázi PMMA. Brno, 2008. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Vedoucí práce Doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.
- [40] KREJZA, Ondřej. Gel polymer electrolytes for electrochromic device. Brno, 2009. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Vedoucí práce prof. Ing. Jiří Vondrák, DrSc.
- [41] KREJZA Ondřej., T. NOVÁČEK, J. VONDRÁK a M. SEDLAŘÍKOVÁ. Specific conductivity of PMMA based gel electrolytes containing Cd, Mg or Li salts. 2002 ABAF Proceeding. 2002, 3(1).
- [42] KRIŠTOF, Petr. Kladné elektrody pro lithno-iontové akumulátory na bázi LiCoO₂. Brno, 2013. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Vedoucí práce doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.
- [43] KUČERA, Vladimír. Fotopolymerace. Brno, 2012. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí práce Mgr. František Kučera, Ph.D.

- [44] KUO, Ping-Lin, Chih-Hao TSAO, Chun-Han HSU, Szu-Ting CHEN a Huang-Ming HSU. A new strategy for preparing oligomeric ionic liquid gel polymer electrolytes for high-performance and nonflammable lithium ion batteries. *Journal of Membrane Science*. 2015, 2016(499), 462-469.
- [45] LALIA, Boor Singh, Nobuko YOSHIMOTO, Minato EGASHIRA a Masayuki MORITA. A mixture of triethylphosphate and ethylene carbonate as a safe additive for ionic liquid-based electrolytes of lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*. 2010, 195(21), 7426-7431. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.05.040. ISSN 03787753.
- [46] LÁZNIČKOVÁ, Alice. *Základy fyzikální chemie: vybrané kapitoly pro posluchače farmaceutické fakulty*. Praha: Karolinum, 2001. Učební texty Univerzity Karlovy v Praze. ISBN 80-246-0220-2.
- [47] LEWANDOWSKI, Andrzej, Beata KURC, Izabela STEPNIAK a Agnieszka SWIDERSKA-MOCEK. Properties of Li-graphite and LiFePO₄ electrodes in LiPF₆-sulfolane electrolyte. *Electrochimica Acta*. 2011, 56(17), 5972-5978. DOI: 10.1016/j.electacta.2011.04.105. ISSN 00134686.
- [48] LI, Shiyu, Bucheng LI, Xiaoli XU, Xinming SHI, Yangyu ZHAO, Liping MAO a Xiaoling CUI. Electrochemical performances of two kinds of electrolytes based on lithium bis(oxalate)borate and sulfolane for advanced lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*. 2012, 209, 295-300. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.03.004. ISSN 03787753.
- [49] LI, Shiyu, Yangyu ZHAO, Xinming SHI, Bucheng LI, Xiaoli XU, Wei ZHAO a Xiaoling CUI. Effect of sulfolane on the performance of lithium bis(oxalato)borate-based electrolytes for advanced lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*. 2012, 65, 221-227. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.01.052. ISSN 00134686.
- [50] LIANG, Bo, Qingbai JIANG, Siqi TANG, Shengliang LI a Xu CHEN. Porous polymer electrolytes with high ionic conductivity and good mechanical property for rechargeable batteries. *Journal of Power Sources*. 2016, 2016(307), 320-328.
- [51] LU, Qingwen, Jun YANG, Wei LU, Jiulin WANG a Yanna NULI. Advanced semi-interpenetrating polymer network gel electrolyte for rechargeable lithium batteries. *Electrochimica Acta*. 2014, 2015(152), 489-495.
- [52] LUSK, Radek. *Měření kapacity akumulátorů*. Brno, 2010. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Vedoucí práce prof. Dr. Ing. Zdeněk Kolka.
- [53] MÁCA, Josef. *Kapalné elektrolyty pro lithno-iontové akumulátory s vyšší požární bezpečností*. Brno, 2018. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Vedoucí práce doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.
- [54] MACA, J., K. HLAVA, J. VONDRAK a M. SEDLARIKOVA. Application of Fire Retardants in Electrolytes for Lithium Ion Batteries. *ECS Transactions*. 2015, 70(1), 105-111. DOI: 10.1149/07001.0105ecst. ISSN 1938-6737.
- [55] MACA, J., M. SEDLARIKOVA, J. VONDRAK a M. FRK. The phosphate flame retardant influence on aprotic electrolytes properties. 2014 ABAF Proceeding. 2014, 15(1) 70-72.
- [56] MANUEL STEPHAN, A. Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries. *European Polymer Journal*. 2006, 42(1), 21-42. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2005.09.017. ISSN 00143057.

- [57] MARCUS, Y. The properties of solvents. New York: Wiley, c1998. ISBN 04-719-8369-1.
- [58] MIYAKE, Yuichi, Masahiro TOKUMURA, Hayato NAKAYAMA, et al. Simultaneous determination of brominated and phosphate flame retardants in flame-retarded polyester curtains by a novel extraction method. *Science of The Total Environment*. 2017, 601-602, 1333-1339. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.05.249. ISSN 00489697.
- [59] MUSIL, Michal. Gelové polymerní elektrolyty pro lithno-iontové akumulátory. Brno, 2012. Pojednání. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Vedoucí práce doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.
- [60] MUSIL, Michal. Gelové polymerní elektrolyty s vyšší požární bezpečností. Brno, 2010. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.
- [61] MUSIL, Michal, Jiří MICHÁLEK, Sabina ABBRENT, Jana KOVÁŘOVÁ, Martin PŘÁDNÝ, Lucie DOUBKOVÁ, Jiří VONDRÁK a Marie SEDLAŘÍKOVÁ. New type of gel polyelectrolytes based on selected methacrylates and their characteristics. Part I. Copolymers with (3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate). DOI: 10.1016/j.electacta.2014.12.154. ISBN 0013-4686.
- [62] NETO, M.J., R. LEONES, F. SENTANIN, J.M.S.S. ESPERANÇA, M.J. MEDEIROS, A. PAWLICKA a M.M. SILVA. Ionic liquids for solid-state electrolytes and electrosynthesis. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2014, 714-715, 63-69. DOI: 10.1016/j.jelechem.2013.12.013. ISSN 15726657.
- [63] OSADA, Irene, Henrik DE VRIES, Bruno SCROSATI a Stefano PASSERINI. Ionic-Liquid-Based Polymer Electrolytes for Battery Applications. *Angewandte Chemie International Edition*. 2016, 55(2), 500-513. DOI: 10.1002/anie.201504971. ISSN 14337851.
- [64] PANDIAN, Shanthi, S.G. RAJU, Krishnan S. HARIHARAN, Subramanya M. KOLAKE, Da-Hye PARK a Myung-Jin LEE. Functionalized ionic liquids as electrolytes for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*. 2015, 286, 204-209. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.03.130. ISSN 03787753.
- [65] PARAVANNOOR, Anjali a Chippy Alphons AUGUSTINE. Interfacial properties of alloy anodes in combination with room temperature ionic liquid electrolytes: A review based on Li secondary batteries. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2017, 805, 98-109. DOI: 10.1016/j.jelechem.2017.10.001. ISSN 15726657.
- [66] PROCHÁZKA, Jaroslav. Gelové polymerní elektrolyty s nanočásticemi oxidu hlinitého. Brno, 2008. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.
- [67] RAVI, M., Shenhua SONG, Jingwei WANG, Ting WANG a Reddeppa NADIMICHERLA. Ionic liquid incorporated biodegradable gel polymer electrolyte for lithium ion battery applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2016, 27(2), 1370-1377. DOI: 10.1007/s10854-015-3899-x. ISSN 0957-4522.
- [68] REITER, Jakub, Jiří MICHÁLEK, Jiří VONDRÁK, Dana CHMELÍKOVÁ, Martin PŘÁDNÝ a Zdeněk MIČKA. Poly(ethyl methacrylate) and poly(2-ethoxyethyl methacrylate) based polymer gel electrolytes. *Journal of Power Sources*. 2006, 158(1), 509-517. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.07.075. ISSN 03787753.
- [69] REITER, Jakub, Robert DOMINKO, Martina NÁDHERNÁ a Ivo JAKUBEC. Ion-conducting lithium bis(oxalato)borate-based polymer electrolytes. *Journal of Power Sources*. 2009, 189(1), 133-138. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2008.10.008. ISSN 03787753.

- [70] REN, Y.X., M. LIU, T.S. ZHAO, L. ZENG a M.C. WU. An aprotic lithium/polyiodide semi-liquid battery with an ionic shield. *Journal of Power Sources*. 2017, 342, 9-16. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.12.043. ISSN 03787753.
- [71] SEDLAŘIKOVÁ, Marie. Polymerní gelové elektrolyty a jejich využití v elektrotechnice. Brno, 2003. Habilitační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií.
- [72] SEQUEIRA, César a Diogo SANTOS. *Polymer electrolytes: fundamentals and applications*. Cambridge: Woodhead Publishing, [2010]. ISBN 978-184-5697-723.
- [73] SHALU, Sujeet Kumar CHAURASIA, Rajendra Kumar SINGH a Suresh CHANDRA. Electrical, mechanical, structural, and thermal behaviors of polymeric gel electrolyte membranes of poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) with the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate plus lithium tetrafluoroborate. *Journal of Applied Polymer Science*. 2015, 132(7), n/a-n/a. DOI: 10.1002/app.41456. ISSN 00218995.
- [74] SHAPLOV, Alexander S., Rebeca MARCILLA a David MECERREYES. Recent Advances in Innovative Polymer Electrolytes based on Poly (ionic liquid)s. *Electrochimica Acta*. 2015, 2015(175), 18-34.
- [75] SCHALKWIJK, Walter A. van a Bruno SCROSATI. *Advances in lithium-ion batteries*. New York, NY: Kluwer Academic/Plenum Publishers, c2002. ISBN 978-0-306-47356-2.
- [76] SIL, A., R. SHARMA a S. Mechanical and thermal characteristics of PMMA-based nanocomposite gel polymer electrolytes with CNFs dispersion. *Surface & Coatings Technology*. 2014, 2015(271), 201-206.
- [77] SONG, DaYu, Chen XU, YuanFu CHEN, JiaRui HE, Yan ZHAO, PingJian LI, Wei LIN a Fei FU. Enhanced thermal and electrochemical properties of PVDF-HFP/PMMA polymer electrolyte by TiO₂ nanoparticles. *Solid State Ionics*. 2015, 2015(282), 31-36.
- [78] SPERLINK, L. H. *Introduction to physical polymer science*. Wiley 2006. ISBN 13 978-0-471-70606-9.
- [79] SULEMAN, Mohd., Yogesh KUMAR a S. A. HASHMI. Flexible electric double-layer capacitors fabricated with micro-/mesoporous carbon electrodes and plastic crystal incorporated gel polymer electrolytes containing room temperature ionic liquids: revue littéraire mensuelle. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2015, [1923]-, 19(5), 1347-1357. DOI: 10.1007/s10008-014-2731-5. ISSN 1432-8488.
- [80] SUN, Ping, Youhao LIAO, Xueyi LUO, Zihao LI, Tingting CHEN, Lidan XING a Weishan LI. The improved effect of co-doping with nano-SiO₂ and nano-Al₂O₃ on the performance of poly(methyl methacrylate-acrylonitrile-ethyl acrylate) based gel polymer electrolyte for lithium ion batteries. *RSC Advances*. 2015, 5(79), 64368-64377. DOI: 10.1039/C5RA10409B. ISSN 2046-2069.
- [81] SWIDERSKA-MOCEK, Agnieszka a Ewelina RUDNICKA. Lithium-sulphur battery with activated carbon cloth-sulphur cathode and ionic liquid as electrolyte. *Journal of Power Sources*. 2015, 273, 162-167. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.09.020. ISSN 03787753.
- [82] TAFUR, Juan, Florencio SANTOS a Antonio ROMERO. Influence of the Ionic Liquid Type on the Gel Polymer Electrolytes Properties. *Membranes*. 2015, 5(4), 752-771. DOI: 10.3390/membranes5040752. ISSN 2077-0375.
- [83] VACÍK, Jiří. *Obecná chemie*. 2. vydání. Praha: Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy, 2017. ISBN 978-80-7444-050-2.

- [84] VINCENT, C. A. Polymer electrolytes. *Progress in Solid State Chemistry*. 1987, 17(3), 145-261. ISSN 0872-1904.
- [85] WAGNER, Jochen, Peter DEGLMANN, Sabine FUCHS, Michael CIESIELSKI, Christoph A. FLECKENSTEIN a Manfred DÖRING. A flame retardant synergism of organic disulfides and phosphorous compounds. *Polymer Degradation and Stability*. 2016, 129, 63-76. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2016.03.023. ISSN 01413910.
- [86] WOOTHIKANOKKHAN, Jatuphorn, Manisara PHIRIYAWIRUT a Orrawan PONGCHUMPON. Effects of Electrospinning Parameters and Nanofiller Content on Morphology and Gel Electrolyte Properties of Composite Nanofibers Based on La_2O_3 - Filled PVDF-HFP. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*. 2015, 64(8), 416-426. DOI: 10.1080/00914037.2014.958830. ISSN 0091-4037.
- [87] WU, Bingbin, Feng PEI, Yue WU, Rongjun MAO, Xiping AI, Hanxi YANG a Yuliang CAO. An electrochemically compatible and flame-retardant electrolyte additive for safe lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*. 2013, 227, 106-110. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.11.018. ISSN 03787753.
- [88] WU, Feng, Qizhen ZHU, Renjie CHEN, Nan CHEN, Yan CHEN, Yusheng YE, Ji QIAN a Li LI. Ionic liquid-based electrolyte with binary lithium salts for high performance lithium-sulfur batteries. *Journal of Power Sources*. 2015, 296, 10-17. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.07.033. ISSN 03787753.
- [89] XU, Kang. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries. *Chemical Reviews*. 2004, 104(10), 4303-4418. DOI: 10.1021/cr030203g. ISSN 0009-2665.
- [90] YANG, Shuang, Qiaoxin ZHANG a Yefa HU. Synthesis of a novel flame retardant containing phosphorus, nitrogen and boron and its application in flame-retardant epoxy resin. *Polymer Degradation and Stability*. 2016, 133, 358-366. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2016.09.023. ISSN 01413910.
- [91] YAO, X.L., S. XIE, C.H. CHEN, Q.S. WANG, J.H. SUN, Y.L. LI a S.X. LU. Comparative study of trimethyl phosphite and trimethyl phosphate as electrolyte additives in lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*. 2005, 144(1), 170-175. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2004.11.042. ISSN 03787753.
- [92] YARMOLENKO, O. V., A. V. YUDINA, A. A. MARININ, A. V. CHERNYAK, V. I. VOLKOV, N. I. SHUVALOVA a A. F. SHESTAKOV. Nanocomposite Network Polymer Gel-Electrolytes: TiO_2 - and Li_2TiO_3 -Nanoparticle Effects on Their Structure and Properties. *Russian Journal of Electrochemistry*. Pleiades Publishing, 2015, 5(51), 412-420. ISSN 1023-1935.
- [93] YARMOLENKO, O. V., A. V. YUDINA, E. Yu. EVSHCHIK, A. V. CHERNYAK, A. A. MARININ, V. I. VOLKOV a T. L. KULOVA. New Network-Gel-Electrolytes Consisting of Polyethylene Glycol Diacrylate, LiBF_4 , and 1-Buthyl-3-Methylimidazolium Tetrafluoroborate, Added with Alkylene Carbonates: the Ion Transfer Mechanism and Properties. *Russian Journal of Electrochemistry*. Pleiades Publishing, 2015, 5(51), 421-428. ISSN 1023-1935.
- [94] YEON, Daeyong, Yunju LEE, Myung-Hyun RYOU a Yong Min LEE. New flame-retardant composite separators based on metal hydroxides for lithium-ion batteries. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.01.078. ISBN 0013-4686.

- [95] YOO, Kiso, Anirudh DESHPANDE, Soumik BANERJEE a Prashanta DUTTA. Electrochemical Model for Ionic Liquid Electrolytes in Lithium Batteries. *Electrochimica Acta*. 2015, 176, 301-310. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.07.003. ISSN 00134686.
- [96] YOSHIMOTO, Nobuko, Osamu SHIMAMURA, Takuya NISHIMURA, Minato EGASHIRA, Maiko NISHIOKA a Masayuki MORITA. A novel polymeric electrolyte based on a copolymer containing self-assembled stearyl moiety for lithium-ion batteries. *Electrochemistry Communications*. 2009, 11(2), 481-483. DOI: 10.1016/j.elecom.2008.12.030. ISSN 13882481.
- [97] YUAN, Chaosheng, Lei SU, Kun YANG, Zijiong LI, Xuerui CHENG, Yongqiang WANG a Liangbin LI. Effect of pressure on the structure and properties of polymeric gel based on polymer PVdF-HFP and ionic liquid [BMIM][BF₄]. *Colloid and Polymer Science*. 2015, 293(3), 925-932. DOI: 10.1007/s00396-014-3466-7. ISSN 0303-402X.
- [98] YUAN, Chaosheng, Xiang ZHU, Lei SU, Dongyu YANG, Yongqiang WANG, Kun YANG a Xuerui CHENG. Preparation and characterization of a novel ionic conducting foam-type polymeric gel based on polymer PVdF-HFP and ionic liquid [EMIM][TFSI]. *Colloid and Polymer Science*. 2015, 293(7), 1945-1952. DOI: 10.1007/s00396-015-3590-z. ISSN 0303-402X.
- [99] YUAN, Xianxia, Hansan LIU a JiuJun ZHANG. *Lithium-ion batteries: advanced materials and technologies*. Boca Raton: CRC Press, c2012. ISBN 978-143-9841-280.
- [100] ZENG, Ziqi, Bingbin WU, Lifan XIAO, Xiaoyu JIANG, Yao CHEN, Xinping AI, Hanxi YANG a Yuliang CAO. Safer lithium ion batteries based on nonflammable electrolyte. *Journal of Power Sources*. 2015, 279, 6-12. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.12.150. ISSN 03787753.
- [101] ZHANG, Ruisi. *Advanced gel polymer electrolyte for lithium-ion polymer batteries*. Iowa, 2013. Graduate theses and Dissertations. Iowa State University. Vedoucí práce Professor Reza Montazami.
- [102] ZHANG, Ruisi, Yuanfen CHEN a Reza MONTAZAMI. Ionic Liquid-Doped Gel Polymer Electrolyte for Flexible Lithium-Ion Polymer Batteries. *Materials*. 2015, 8(5), 2735-2748. DOI: 10.3390/ma8052735. ISSN 1996-1944.
- [103] ZHANG, Zhi-an, Yan-qing LAI, Jie LI a Ye-xiang LIU. Electrochemical behavior of wound supercapacitors with propylene carbonate and acetonitrile based nonaqueous electrolytes. DOI: 10.1007/s11771-009-0042-2. ISBN 1005-9784.
- [104] ZHOU, Rui, Wanshuang LIU, Xiayin YAO, Yew Wei LEONG a Xuehong LU. Poly(vinylidene fluoride) nanofibrous mats with covalently attached SiO₂ nanoparticles as an ionic liquid host: enhanced ion transport for electrochromic devices and lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*. 2015, 3(31), 16040-16049. DOI: 10.1039/C5TA02154E. ISSN 2050-7488.
- [105] ZÍTKA, Jan. *Studium vlastností gelových polymerních elektrolytů pro lithno-iontové akumulátory*. Brno, 2013. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Vedoucí práce Ing. Michal Musil.

13.1 Vybraná publikační činnost autora

JAHN, M.; VESELKOVA, I.; SEDLAŘÍKOVÁ, M.; BARTUŠEK, K.; ZATLOUKAL, M. Gel polymer electrolytes modified nanoparticles or copolymers and polymerized in magnetic and electric fields. In *ECS Transaction. ECS Transactions*. 1. Pennington, New Jersey 08534-2839, USA: The electrochemical society, 2018. s. 83-91. ISBN: 978-1-60768-864-8. ISSN: 1938-5862.

JAHN, M.; PETEROVÁ, S.; SEDLAŘÍKOVÁ, M.; VONDRÁK, J.; VESELKOVA, I. Gel polymer electrolytes for lithium cells based on various methacrylates. In *ECS Transaction. ECS Transactions*. 1. Pennington, New Jersey 08534-2839, USA: The electrochemical society, 2018. s. 123-129. ISBN: 978-1-60768-864-8. ISSN: 1938-5862.

VESELKOVA, I.; JAHN, M.; SEDLAŘÍKOVÁ, M.; VONDRÁK, J. Electrochemical properties of gel polymer electrolytes with flame retardant using as solvent. In *ECS Transaction. ECS Transactions*. 1. Pennington, New Jersey 08534-2839, USA: The Electrochemical Society, 2018. s. 15-21. ISBN: 978-1-60768-864-8. ISSN: 1938-5862.

VONDRÁK, J.; SEDLAŘÍKOVÁ, M.; LIBICH, J.; JAHN, M. Insights on electrochemical properties of gel polymer electrolytes based on methylmethacrylate. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2017, roč. 21, č. 5, s. 1-3. ISSN: 1433-0768.

VESELKOVA, I.; JAHN, M.; SEDLAŘÍKOVÁ, M.; VONDRÁK, J. Effect of cross-linking agents and flame retardants on gel polymer electrolyte properties. *ECS Transaction*, 2017, roč. 81, č. 1, s. 41-46. ISSN: 1938-6737.

VONDRÁK, J.; SEDLAŘÍKOVÁ, M.; MÁCA, J.; SMILEK, J.; JAHN, M. Lithium Containing Ionic Liquids for Lithium Batteries. *ECS Transactions*, 2017, roč. 81, č. 1, s. 1-8. ISSN: 1938-5862.

JAHN, M.; SEDLAŘÍKOVÁ, M.; VONDRÁK, J. Monomers for gel polymer electrolytes on methacrylate-based and their electrochemical properties. In *ECS Transaction. ECS Transactions*. 81. Pennington, New Jersey 08534-2839, USA: The electrochemical society, 2017. s. 57-62. ISBN: 978-1-60768-829-7. ISSN: 1938-5862.

JAHN, M.; VONDRÁK, J.; SEDLAŘÍKOVÁ, M.; PAŘÍZEK, L. PMMA-based electrolytes for li-ion batteries. In *ECS Transaction. ECS Transactions*. Pennington, New Jersey 08534-2839, USA: The electrochemical society, 2016. s. 159-164. ISBN: 978-80-214-5384-5. ISSN: 1938-5862.

JAHN, M.; SEDLAŘÍKOVÁ, M.; VONDRÁK, J. Thin Layers of Lead for Use in Lithium Cells as the Negative Electrode. In *ECS Transaction. ECS Transactions*. Pennington, New Jersey 08534-2839, USA: The electrochemical society, 2015. s. 89-93. ISSN: 1938-5862.

13.2 Získané projekty k tématu dizertační práce

Gelové polymerní elektrolyty pro Li-ion akumulátory (interní grant), zahájení: 1. 1. 2016, ukončení: 31. 12. 2016.

14 Seznam obrázků

<i>Obr. 1: Typy iontových párů v elektrolytu: a) solvatovaný iontový pár, b) iontový pár sdílející molekuly rozpouštědla, c) iontový pár obalený molekulami rozpouštědla [53]</i>	24
<i>Obr. 2: Struktury molekul vybraných solí: LiClO₄, LiBF₄, LiPF₆, NaClO₄, NaBF₄, NaPF₆ a TEA BF₄</i>	25
<i>Obr. 3: Struktury molekul vybraných rozpouštědel: γ-butyrolacton, dimethoxyethan, propylen karbonát, N,N dimethyl formamid, ethylen karbonát, diethyl karbonát, dimethyl karbonát</i>	28
<i>Obr. 4: Zjednodušený model pohybu iontů ve struktuře polymerní sítě</i>	29
<i>Obr. 5: Interkalační mechanismus Li-ion baterie [53]</i>	31
<i>Obr. 6: Vzniklá situace na rozhraní elektroda-elektrolyt [53]</i>	34
<i>Obr. 7: Struktura ploché lithno-iontové baterie pro mobilní telefony [53]</i>	36
<i>Obr. 8b: Příklad aniontů vytvářející iontové kapaliny</i>	37
<i>Obr. 9: Struktury molekul vybraných iontových kapalin: EMIM TFSI, EMIM BF₄, BMIM BF₄, EMIM PF₆, EMIM DCA, EMIM ESO₄ [30]</i>	40
<i>Obr. 10: Struktury molekul vybraných retardérů hoření: TEP, TMP, TBP, TPP, DMMP</i>	44
<i>Obr. 11: Struktury molekul vybraných nanočástic: Al₂O₃, WO₃, La₂O₃, NiO₂, ZrO₂, SiO₂, TiO₂</i>	48
<i>Obr. 12: Forma pro polymeraci UV světlem – rozložená forma (nahore) a složená forma (dole)</i>	57
<i>Obr. 13: UV komora s výbojkou CLEO HPA 400/300SD (vlevo) a sterilizátor Stericell (vpravo)</i>	58
<i>Obr. 14: Celková plocha gelového polymerního elektrolytu a vyseknutý vzorek pro účely měření</i>	59
<i>Obr. 15: Složená cela se vzorkem</i>	60
<i>Obr. 16: Rukavicový box Jacomex</i>	61
<i>Obr. 17: Princip zapojení pracoviště pro měření impedanční spektroskopie</i>	63
<i>Obr. 18: Znázornění procesu fitování v programu EC-Lab</i>	63
<i>Obr. 19: Excitační signál</i>	64
<i>Obr. 20: Cyklický voltamogram</i>	65
<i>Obr. 21: Polarizační přímka pro vyhodnocení potenciálového okna</i>	66
<i>Obr. 22: Příklad výstupní křivky z GCPL analýzy</i>	68
<i>Obr. 23: Zařízení pro analýzy TG (DTG, DTA) – SDT Q600</i>	69
<i>Obr. 24: Nyquistova impedance vzorku č. 15</i>	72
<i>Obr. 25: Nyquistova impedance vzorku č. 15 – detail vysokofrekvenční oblasti</i>	72
<i>Obr. 26: Grafická závislost měrné vodivosti na molární koncentraci LiClO₄ v PC</i>	75
<i>Obr. 27: Závislost měrné vodivosti na molárním podílu monomeru MMA k vodivostní složce (0,5M LiClO₄ v PC)</i>	77
<i>Obr. 28: Závislost měrné vodivosti na molárním podílu síťovacího činidla EDMA k monomeru MMA</i>	79

Obr. 29: Grafické porovnání měrných vodivostí vybraných solí s rozpouštědlem propylen karbonát	82
Obr. 30: Grafické porovnání měrných vodivostí vybraných solí s kombinací rozpouštědel ethylen karbonát/diethyl karbonát (poměr 1:1 hmotnostně).....	83
Obr. 31: Grafické porovnání měrných vodivostí vybraných solí s kombinací rozpouštědel ethylen karbonát/dimethyl karbonát (poměr 1:1 hmotnostně).....	84
Obr. 32: Grafické porovnání měrných vodivostí vybraných solí s rozpouštědlem γ -butyrolakton	86
Obr. 33: Grafické porovnání měrných vodivostí vybraných kombinací množství iniciátoru polymerace BEE a síťovacího činidla EDMA.....	89
Obr. 34: Grafické porovnání měrných vodivostí vybraných monomerů se solemi LiClO_4 v PC a LiPF_6 v EC/DEC (1:1 hm.)	97
Obr. 35: Závislost měrné vodivosti na molárním podílu monomeru EMA k vodivostní složce (LiPF_6 + rozpouštědlo EC/DEC 1:1 hm.).....	98
Obr. 36: Závislost měrné vodivosti na molárním podílu monomeru BMA k vodivostní složce (LiPF_6 + rozpouštědlo EC/DEC 1:1 hm.).....	100
Obr. 37: Závislost měrné vodivosti na molárním podílu monomeru IBMA k vodivostní složce (LiPF_6 + rozpouštědlo EC/DEC 1:1 hm.).....	101
Obr. 38: Závislost měrné vodivosti na přidaném objemu iontové kapaliny EMIM TFSI s použitím rozpouštědla EC/DEC (1:1 hm.).....	107
Obr. 39: Závislost měrné vodivosti na molární koncentraci LiPF_6 v iontové kapalině EMIM TFSI (jako rozpouštědlo)	109
Obr. 40: Závislost měrné vodivosti na přidaném objemu iontové kapaliny EMIM BF_4 s použitím rozpouštědla EC/DEC (1:1 hm.).....	111
Obr. 41: Závislost měrné vodivosti na molární koncentraci LiPF_6 v iontové kapalině BMIM BF_4 (jako rozpouštědlo)	114
Obr. 42: Závislost měrné vodivosti na přidaném objemu iontové kapaliny EMIM PF_6 s použitím rozpouštědla EC/DEC (1:1 hm.).....	116
Obr. 43: Závislost měrné vodivosti na přidaném objemu iontové kapaliny EMIM DCA s použitím rozpouštědla EC/DEC (1:1 hm.).....	119
Obr. 44: Termická analýza v argonu pro gelový elektrolyt s objemovým přídavkem 50 % retardéru hoření TEP.....	127
Obr. 45: Termická analýza v kyslíku pro gelový elektrolyt s objemovým přídavkem 50 % retardéru hoření TEP.....	128
Obr. 46: Závislost měrné vodivosti na molární koncentraci LiPF_6 v retardéru hoření TEP (jako rozpouštědlo).....	130
Obr. 47: Termická analýza v argonu pro gelový elektrolyt s objemovým přídavkem 60 % retardéru hoření TMP	132
Obr. 48: Termická analýza v kyslíku pro gelový elektrolyt s objemovým přídavkem 60 % retardéru hoření TMP	133
Obr. 49: Závislost měrné vodivosti na molární koncentraci LiPF_6 v retardéru hoření TMP (jako rozpouštědlo).....	135

Obr. 50: Závislost měrné vodivosti na přidaném objemu retardéru hoření TBP s použitím rozpouštědla EC/DEC (1:1 hm.)	137
Obr. 51: Termická analýza v argonu pro gelový elektrolyt s objemovým přídatkem 40 % retardéru hoření TBP.....	138
Obr. 52: Termická analýza v kyslíku pro gelový elektrolyt s objemovým přídatkem 40 % retardéru hoření TBP.....	138
Obr. 53: Závislost měrné vodivosti na molární koncentraci LiPF_6 v retardéru hoření TBP (jako rozpouštědlo).....	140
Obr. 54: Závislost měrné vodivosti na přidaném objemu retardéru hoření TPP s použitím rozpouštědla EC/DEC (1:1 hm.).....	143
Obr. 55: Termická analýza v argonu pro gelový elektrolyt s objemovým přídatkem 40 % retardéru hoření TPP.....	144
Obr. 56: Termická analýza v kyslíku pro gelový elektrolyt s objemovým přídatkem 40 % retardéru hoření TPP.....	144
Obr. 57: Závislost měrné vodivosti na molární koncentraci LiPF_6 v retardéru hoření DMMP (jako rozpouštědlo)	147
Obr. 58: Závislost procentuálního úbytku hmotnosti na teplotě z termické analýzy vybraných vzorků v argonu s objemovým přídatkem retardéru hoření od každého použitého typu s použitím rozpouštědla EC/DEC (1:1 hm.).....	149
Obr. 59: Závislost procentuálního úbytku hmotnosti na teplotě z termické analýzy vybraných vzorků v kyslíku s objemovým přídatkem retardéru hoření od každého použitého typu s použitím rozpouštědla EC/DEC (1:1 hm.).....	150
Obr. 60: Závislost derivace hmotnosti na teplotě z termické analýzy vybraných vzorků v argonu s objemovým přídatkem retardéru hoření od každého použitého typu s použitím rozpouštědla EC/DEC (1:1 hm.).....	150
Obr. 61: Závislost derivace hmotnosti na teplotě z termické analýzy vybraných vzorků v kyslíku s objemovým přídatkem retardéru hoření od každého použitého typu s použitím rozpouštědla EC/DEC (1:1 hm.).....	151
Obr. 62: Závislost tepelného toku na teplotě z termické analýzy vybraných vzorků v argonu s objemovým přídatkem retardéru hoření od každého použitého typu s použitím rozpouštědla EC/DEC (1:1 hm.).....	151
Obr. 63: Závislost tepelného toku na teplotě z termické analýzy vybraných vzorků v kyslíku s objemovým přídatkem retardéru hoření od každého použitého typu s použitím rozpouštědla EC/DEC (1:1 hm.).....	152
Obr. 64: Závislost měrné vodivosti na přidaném množství nanočástic Al_2O_3 – jehličky.....	156
Obr. 65: Termická analýza v argonu pro gelový elektrolyt s hmotnostním přídatkem 7,5 % nanočástic Al_2O_3	158
Obr. 66: Závislost měrné vodivosti na přidaném množství nanočástic WO_3	160
Obr. 67: Termická analýza v argonu pro gelový elektrolyt s hmotnostním přídatkem 5 % nanočástic WO_3	161
Obr. 68: Závislost měrné vodivosti na přidaném množství nanočástic ZrO_2	162

Obr. 69: Termická analýza v argonu pro gelový elektrolyt s hmotnostním přídatkem 1 % nanočástic ZrO_2	163
Obr. 70: Termická analýza v argonu pro gelový elektrolyt s hmotnostním přídatkem 1 % nanočástic La_2O_3	165
Obr. 71: Závislost procentuálního úbytku hmotnosti na teplotě z termické analýzy vybraných vzorků s hmotnostním přídatkem nanočástic od každého použitého typu	167
Obr. 72: Závislost derivace hmotnosti na teplotě z termické analýzy vybraných vzorků s hmotnostním přídatkem nanočástic od každého použitého typu.....	167
Obr. 73: Závislost tepelného toku na teplotě z termické analýzy vybraných vzorků s hmotnostním přídatkem nanočástic od každého použitého typu.....	168
Obr. 74: Grafické porovnání měrných vodivostí gelových elektrolytů – série 1 s přídatkem vybraných nanočástic polymerované v elektrickém a magnetickém poli.....	172
Obr. 75: Grafické porovnání měrných vodivostí gelových elektrolytů – série 2 s přídatkem vybraných nanočástic polymerované v elektrickém a magnetickém poli.....	173
Obr. 76: Grafické porovnání měrných vodivostí gelových elektrolytů – série 3 s přídatkem vybraných nanočástic polymerované v elektrickém a magnetickém poli.....	174
Obr. 77: Grafické porovnání měrných vodivostí gelových elektrolytů – série 4 s přídatkem vybraných nanočástic polymerované v elektrickém a magnetickém poli.....	175
Obr. 78: Grafické porovnání měrných vodivostí gelových elektrolytů – série 5 s přídatkem vybraných nanočástic polymerované v elektrickém a magnetickém poli.....	177
Obr. 79: Grafické porovnání měrných vodivostí gelových elektrolytů s obsahem kopolymerů polymerované v elektrickém a magnetickém poli.....	179
Obr. 80: Teflonová forma pro přípravu velmi tenkých gelových elektrolytů.....	183
Obr. 81: Voltamogram pro gelový elektrolyt polymerovaný ve formě pro polymeraci UV zářením s aktivní elektrodou $LiFePO_4$, rychlost změny potenciálu 0,05 mV/s	183
Obr. 82: Voltamogram pro gelový elektrolyt, který byl nanesen a polymerován přímo na aktivní elektrodě $LiFePO_4$, rychlost změny potenciálu 0,05 mV/s.....	184
Obr. 83: Průběh vybíjecí kapacity (první 2 cykly) pro kompletní článek složený z elektrod Grafít/ $LiFePO_4$ s gelovým elektrolytem polymerovaným na papírovém separátoru.....	185
Obr. 84: Průběh galvanostatického cyklování proudem 0,2 C pro kompletní článek složený z elektrod Grafít/ $LiFePO_4$ s gelovým elektrolytem při kapacitě aktivní elektrody 32 mAh/g	185
Obr. 85: Průběh kapacity během cyklování kompletního článku složeného z elektrod Grafít/ $LiFePO_4$ s gelovým elektrolytem polymerovaným na papírovém separátoru.....	186

15 Seznam tabulek

<i>Tabulka 1: Nejpoužívanější polymery a jejich charakteristické vlastnosti [19], [21], [71], [72]</i>	20
<i>Tabulka 2: Vybrané gelové elektrolyty připravené rozpuštěním polymeru v organickém rozpouštědle za působení teploty [1], [19], [26], [31], [35]</i>	21
<i>Tabulka 3: Vybrané gelové elektrolyty polymerované prostřednictvím UV zářením [12], [19], [68], [96]</i>	21
<i>Tabulka 4: Vybrané gelové elektrolyty polymerované teplem [19], [69]</i>	22
<i>Tabulka 5: Vybrané gelové elektrolyty na bázi PVdF a PVdF-HFP [19], [89]</i>	22
<i>Tabulka 6: Charakteristické vlastnosti vybraných solí pro experimentální část této práce [53], [57]</i>	25
<i>Tabulka 7: Charakteristické vlastnosti vybraných rozpouštědel [19], [49], [53], [57], [89], [103]</i>	27
<i>Tabulka 8: Charakteristické vlastnosti vybraných iontových kapalin [25], [27], [30], [34], [97], [98]</i>	40
<i>Tabulka 9: Charakteristické vlastnosti vybraných retardérů hoření [53], [75], [90], [91]</i>	44
<i>Tabulka 10: Charakteristické vlastnosti vybraných nanočástic [76], [77], [80], [86], [92], [104]</i>	48
<i>Tabulka 11: Použité soli</i>	51
<i>Tabulka 12: Použitá rozpouštědla</i>	52
<i>Tabulka 13: Použité monomery</i>	52
<i>Tabulka 14: Použitá síťovací činidla</i>	53
<i>Tabulka 15: Použité iniciátory polymerace</i>	53
<i>Tabulka 16: Použité iontové kapaliny</i>	54
<i>Tabulka 17: Použité retardéry hoření</i>	54
<i>Tabulka 18: Použité nanočástice</i>	55
<i>Tabulka 19: Parametry analýzy PEIS</i>	62
<i>Tabulka 20: Parametry analýzy CV</i>	66
<i>Tabulka 21: Parametry analýzy LSV</i>	67
<i>Tabulka 22: Parametry analýzy GCPL</i>	68
<i>Tabulka 23: Parametry analýzy TGA (DTG)</i>	69
<i>Tabulka 24: Měrné vodivosti a chemické složení připravených vzorků</i>	71
<i>Tabulka 25: Potenciálová okna připravených vzorků</i>	73
<i>Tabulka 26: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro různé molární koncentrace LiClO₄ v PC</i>	74
<i>Tabulka 27: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro závislost molárního podílu monomeru MMA k vodivostní složce (0,5M LiClO₄ v PC)</i>	76
<i>Tabulka 28: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro závislost molárního podílu iniciátoru polymerace BEE (UV polymerace) k monomeru MMA</i>	78
<i>Tabulka 29: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro závislost molárního podílu iniciátoru polymerace AIBN (tepelná polymerace) k monomeru MMA</i>	78

<i>Tabulka 30: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro závislost molárního podílu síťovacího činidla EDMA k monomeru MMA</i>	<i>79</i>
<i>Tabulka 31: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro různé typy vhodných solí s rozpouštědlem propylen karbonát</i>	<i>81</i>
<i>Tabulka 32: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro různé typy vhodných solí s kombinací rozpouštědel ethylen karbonát/diethyl karbonát (poměr 1:1 hmotnostně)</i>	<i>82</i>
<i>Tabulka 33: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro různé typy vhodných solí s kombinací rozpouštědel ethylen karbonát/dimetyl karbonát (poměr 1:1 hmotnostně)</i>	<i>84</i>
<i>Tabulka 34: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro různé typy vhodných solí s rozpouštědlem γ-butyrolakton</i>	<i>85</i>
<i>Tabulka 35: Srovnání měrných vodivostí gelových elektrolytů s vybranými solemi a rozpouštědly</i>	<i>87</i>
<i>Tabulka 36: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro vybrané kombinace množství iniciátoru polymerace BEE a síťovacího činidla EDMA</i>	<i>88</i>
<i>Tabulka 37: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro vybrané kombinace množství iniciátoru polymerace BEE a síťovacího činidla DEDMA</i>	<i>90</i>
<i>Tabulka 38: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro vybrané kombinace množství iniciátoru polymerace BEE a síťovacího činidla TEDMA</i>	<i>90</i>
<i>Tabulka 39: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro vybrané kombinace množství iniciátoru polymerace BEE a síťovacího činidla TTEDMA</i>	<i>91</i>
<i>Tabulka 40: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro vybrané kombinace množství iniciátoru polymerace BEE a síťovacího činidla BEDMA</i>	<i>92</i>
<i>Tabulka 41: Porovnání měrných vodivostí gelů s různými síťovacími činidly</i>	<i>93</i>
<i>Tabulka 42: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro různé typy vybraných monomerů s vodivostní složkou LiClO_4 v PC</i>	<i>95</i>
<i>Tabulka 43: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro různé typy vybraných monomerů s vodivostní složkou LiPF_6 v EC/DEC (1:1 hm.)</i>	<i>96</i>
<i>Tabulka 44: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro závislost molárního podílu monomeru EMA k vodivostní složce ($\text{LiPF}_6 + \text{EC/DEC}$ 1:1 hm.)</i>	<i>98</i>
<i>Tabulka 45: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro závislost molárního podílu monomeru LMA k vodivostní složce ($\text{LiPF}_6 + \text{EC/DEC}$ 1:1 hm.)</i>	<i>99</i>
<i>Tabulka 46: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro závislost molárního podílu monomeru BMA k vodivostní složce ($\text{LiPF}_6 + \text{EC/DEC}$ 1:1 hm.)</i>	<i>100</i>
<i>Tabulka 47: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro závislost molárního podílu monomeru IBMA k vodivostní složce ($\text{LiPF}_6 + \text{EC/DEC}$ 1:1 hm.)</i>	<i>101</i>
<i>Tabulka 48: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro závislost molárního podílu monomeru EOEMA k vodivostní složce ($\text{LiPF}_6 + \text{EC/DEC}$ 1:1 hm.)</i>	<i>102</i>
<i>Tabulka 49: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro závislost molárního podílu monomeru TSPMA k vodivostní složce ($\text{LiPF}_6 + \text{EC/DEC}$ 1:1 hm.)</i>	<i>103</i>
<i>Tabulka 50: Porovnání všech použitých monomerů z hlediska měrné vodivosti pro závislost molárního podílu monomeru k vodivostní složce ($\text{LiPF}_6 + \text{EC/DEC}$ 1:1 hm.)</i>	<i>104</i>

<i>Tabulka 51: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro iontovou kapalinu EMIM TFSI s použitím rozpouštědla EC/DEC (1:1 hm.)</i>	106
<i>Tabulka 52: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro různou molární koncentrací LiPF₆ v iontové kapalině EMIM TFSI (jako rozpouštědlo)</i>	108
<i>Tabulka 53: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro iontovou kapalinu EMIM BF₄ s použitím rozpouštědla EC/DEC (1:1 hm.)</i>	110
<i>Tabulka 54: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro různou molární koncentrací LiPF₆ v iontové kapalině EMIM BF₄ (jako rozpouštědlo)</i>	112
<i>Tabulka 55: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro různou molární koncentrací LiPF₆ v iontové kapalině BMIM BF₄ (jako rozpouštědlo)</i>	113
<i>Tabulka 56: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro iontovou kapalinu EMIM PF₆ s použitím rozpouštědla EC/DEC (1:1 hm.)</i>	115
<i>Tabulka 57: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro různou molární koncentrací LiPF₆ v iontové kapalině EMIM PF₆ (jako rozpouštědlo)</i>	117
<i>Tabulka 58: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro iontovou kapalinu EMIM DCA s použitím rozpouštědla EC/DEC (1:1 hm.)</i>	118
<i>Tabulka 59: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro různou molární koncentrací LiPF₆ v iontové kapalině EMIM DCA (jako rozpouštědlo)</i>	120
<i>Tabulka 60: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro různou molární koncentrací LiPF₆ v iontové kapalině EMIM ESO₄ (jako rozpouštědlo)</i>	121
<i>Tabulka 61: Srovnání měrných vodivostí gelových elektrolytů s objemovým přídatkem vybraných iontových kapalin s použitím rozpouštědla EC/DEC (1:1 hm.)</i>	123
<i>Tabulka 62: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro retardér hoření TEP s použitím rozpouštědla EC/DEC (1:1 hm.)</i>	126
<i>Tabulka 63: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro různou molární koncentrací LiPF₆ v retardéru hoření TEP (jako rozpouštědlo)</i>	129
<i>Tabulka 64: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro retardér hoření TMP s použitím rozpouštědla EC/DEC (1:1 hm.)</i>	131
<i>Tabulka 65: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro různou molární koncentrací LiPF₆ v retardéru hoření TMP (jako rozpouštědlo)</i>	134
<i>Tabulka 66: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro retardér hoření TBP s použitím rozpouštědla EC/DEC (1:1 hm.)</i>	136
<i>Tabulka 67: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro různou molární koncentrací LiPF₆ v retardéru hoření TBP (jako rozpouštědlo)</i>	139
<i>Tabulka 68: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro retardér hoření TPP s použitím rozpouštědla EC/DEC (1:1 hm.)</i>	141
<i>Tabulka 69: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro různou molární koncentrací LiPF₆ v retardéru hoření DMMP (jako rozpouštědlo)</i>	146
<i>Tabulka 70: Srovnání měrných vodivostí gelových elektrolytů s objemovým přídatkem všech vybraných retardérů hoření s použitím rozpouštědla EC/DEC (1:1 hm.)</i>	148
<i>Tabulka 71: Srovnání vybraných vzorků s objemovým přídatkem retardéru hoření od každého použitého typu s použitím rozpouštědla EC/DEC (1:1 hm.)</i>	152

<i>Tabulka 72: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro gelové elektrolyty s přidavkem nanočástic Al_2O_3 – jehličky.....</i>	<i>156</i>
<i>Tabulka 73: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro gelové elektrolyty s přidavkem nanočástic Al_2O_3.....</i>	<i>157</i>
<i>Tabulka 74: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro gelové elektrolyty s přidavkem nanočástic WO_3.....</i>	<i>159</i>
<i>Tabulka 75: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro gelové elektrolyty s přidavkem nanočástic ZrO_2.....</i>	<i>162</i>
<i>Tabulka 76: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro gelové elektrolyty s přidavkem nanočástic La_2O_3.....</i>	<i>164</i>
<i>Tabulka 77: Srovnání měrných vodivostí všech gelových elektrolytů s hmotnostním přidavkem všech vybraných druhů nanočástic</i>	<i>166</i>
<i>Tabulka 78: Srovnání vybraných vzorků s hmotnostním přidavkem nanočástic z hlediska parametrů termické analýzy.....</i>	<i>168</i>
<i>Tabulka 79: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro gelové elektrolyty – série 1 s přidavkem vybraných nanočástic polymerované v elektrickém a magnetickém poli.....</i>	<i>171</i>
<i>Tabulka 80: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro gelové elektrolyty – série 2 s přidavkem vybraných nanočástic polymerované v elektrickém a magnetickém poli.....</i>	<i>172</i>
<i>Tabulka 81: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro gelové elektrolyty – série 3 s přidavkem vybraných nanočástic polymerované v elektrickém a magnetickém poli.....</i>	<i>173</i>
<i>Tabulka 82: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro gelové elektrolyty – série 4 s přidavkem vybraných nanočástic polymerované v elektrickém a magnetickém poli.....</i>	<i>175</i>
<i>Tabulka 83: Měrné vodivosti a potenciálová okna pro gelové elektrolyty – série 5 s přidavkem vybraných nanočástic polymerované v elektrickém a magnetickém poli.....</i>	<i>176</i>
<i>Tabulka 84: Měrné vodivosti pro gelové elektrolyty s obsahem kopolymerů polymerované v elektrickém a magnetickém poli</i>	<i>179</i>
<i>Tabulka 85: Potenciálová okna pro gelové elektrolyty s obsahem kopolymerů polymerované v elektrickém a magnetickém poli</i>	<i>180</i>

16 Seznam symbolů a zkratk

α	stupeň disociace molekul soli
α_i	koeficient přenosu náboje
AIBN	azobisisobutyronitril
AN	acetonitril
Al₂O₃	oxid hlinitý
Au	zlato
BaTiO₃	titaničitan barnatý
BDD	1,3-butanediol diacrylát
BEDMA	1,4-butandiol dimethakrylát
BEE	benzoin ethyl ether
BF₄	tetrafluoroborát
BMA	butyl methakrylát
BMIM BF₄	1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborát
BPO	benzoyl peroxide
c	koncentrace
c_a	koncentrace disociovaných molekul soli
C_{dl}	kapacita dvojvrstvy
CdS	sulfid kademnatý
CdSe	selenid kademnatý
ClO₄	chloristan
Cu	oxid měďnatý
CV	cyklická voltametrie
A	měrná molární vodivost
A^0	konstanta charakterizující schopnost vést el. proud v elektrolytech
DEC	dietyl karbonát
DEDMA	diethylen glykol dimethakrylát
DMC	dietyl karbonát
DMF	N,N dimethylformamid
DMMP	dimethyl methyl fosfát
DMXE	dimethoxyethan
DTA	termogravimetrická křivka
DTG	první derivace termogravimetrické křivky
e	Eulerovo číslo
E	elektrodový potenciál
E_A	aktivační energie
EC	etylen karbonát
EDI-MIM BF₄	1-ethyl-2,3-dimethylimidazolium tetrafluoroborát
EDMA	ethylen glykol dimethakrylát
EMA	ethyl methakrylát
EMC	ethylmethyl karbonát

EMIM BF₄	1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborát
EMIM CF₃SO₃	1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethane sulfát
EMIM DCA	1-ethyl-3-methylimidazolium dicyanamid
EMIM ESO₄	1-ethyl-3-methylimidazolium ethyl sulfát
EMIM PF₆	1-ethyl-3-methylimidazolium hexafluorofosfát
EMIM TFSI	1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid
EOEMA	2-Ethoxyetyl methakrylát
ε	Permitivita
ε₀	Permitivita vakua
F	Faradayova konstanta / fluor
f	frekvence
γ	měrná vodivost
γBL	γ-butyrolakton
G	konduktance
GBA	γ-butyrolakton
GCPL	galvanostatické cyklování
H	vodík
HexadiMA	1,6-hexandiol dimethakrylát
Hg	rtuť
i	proudová hustota
i₀	výměnná proudová hustota
I	jód
I	proud
IBMA	isobutyl methakrylát
IHM	vnitřní Helmholtzova vrstva
IK	iontová kapalina/iontové kapaliny
Im	imaginární část
IR	infračervené záření (oblast spektra)
j	imaginární jednotka
k	Boltzmannova konstanta
K_c	disociační konstanta
l	délka (vzdálenost elektrod)
La₂O₃	oxid lanthanitý
Li	lithium
LiAsF₆	lithium hexafluoroarsen
LiBF₄	lithium tetrafluoroborát
LiBOB	lithium bis(oxalato)borat
LiCF₃SO₃	lithium trifluoromethansulfanate
LiClO₄	chloristan lithný
LiF	fluorid lithný
LiFePO₄	lithno-železnatý fosfát
LiN(SO₂CF₃)₂	bis(trifluoromethane)sulfonimide lithium salt
LiPF₆	lithium hexafluorofosfát

LiT FSI	bis(trifluoromethan)sulfonimide lithium
LMA	lauryl methakrylát
LSV	lineární voltametrie
μ_i	pohyblivost iontů
<i>m</i>	hmotnost
M	koncentrace mol/l / molární hmotnost
Mg	hořčík
Mg(CF₃SO₃)₂	magnesium trifluoromethane sulfát
Mg(ClO₄)₂	magnesium perchlorate
MMA	methyl methakrylát
η	přepětí
η	dynamická viskozita
<i>n</i>	látkové množství
<i>n_i</i>	množství nosičů náboje
Na₂O . 5H₂O	oxid sodný - pentahydrát
NaBF₄	sodium tetrafloroborát
NaClO₄	chloristan sodný
NaPF₆	sodium hexafluorofosfát
NaTiO₃	titanát sodný
NČ	nanočástice
Ni-Cd	nikl-kadmiový akumulátor
Ni-MH	nikl-metal hydridový akumulátor
NiO₂	oxid nikelnatý
O	kyslík
OHP	vnější Helmholtzova vrstva
P	fosfor
PAEOA	poly(acetyl-oligo(ethylene oxid)akrylát)
PAN	polyakrylonitril
PC	propylen karbonát
PEDA	polyester diakrylát
PEG	polyethylenglykol
PEIS	elektrochemická imedanční spektroskopie
PEM	polymer electrolyte membrane
PEMA	polyethyl methakrylát
PEO	polyethylenoxid
PMEOA	polymethyl ethyl oxidakrylát
PMMA	polymethyl methakrylát
PEOEMA	poly(2-ethoxyethyl methakrylát)
PF₆	hexafluorofosfát
PPy	polypyrol
Pt	platina
PVC	polyvinylchlorid
PVdF	polyvinylidenfluorid

PVdF-HFP	poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylen)
π	Ludolfovo číslo
q	náboj elektronu
q_i	velikost náboje
Q	prvek konstantní fáze
Q	celkový náboj
R	odpor
<i>Re</i>	reálná část
RH	retardér hoření/retardéry hoření
ρ	měrný elektrický odpor
ρ	hustota
S	síra
S	plocha, průřez (plocha elektrod)
SAMA	stearyl methakrylát
SEI	solid electrolyte interface
SiO₂	oxid křemičitý
SMA	styrene maleic anhydride
<i>t</i>	čas
T	termodynamická teplota
T₀	počáteční teplota
<i>t_i</i>	převodové číslo (<i>t_a</i> – pro aniont, <i>t_k</i> – pro kationt)
T_g	teplota skelného přechodu
TBP	tributyl fosfát
TEA BF₄	tetraethylammonium tetrafluoroborát
TEDMA	triethylen glykol dimethakrylát
TEP	triethyl fosfát
TGA	termogravimetrie
TiO₂	oxid titaničitý
TMP	trimethyl fosfát
TPP	trifenil fosfát
TSPMA	3-(trimethoxysilyl)propyl methakrylát
TTEDMA	tetraethylen glykol dimethakrylát
U	napětí
U_{p-p}	napětí špička-špička
UV	ultrafialové světlo (oblast spektra)
V	objem
VUT	Vysoké Učení Technická v Brně
WO₃	oxid wolframový
<i>x</i>	poloha
Z	impedance
ZnO	oxid zinečnatý
ZnS	sulfid zinečnatý
ZrO₂	oxid zirkoničitý

Curriculum vitae

Osobní informace

Jméno: Michal Jahn
Adresa: Merhautova 68, 613 00 Brno
E-mail: michal.jahn@email.cz
Telefon: +420 737 365 715
Narození: 11. července 1988 v Brně

Praxe

10/2021 – doposud **AVL Moravia s.r.o.**
Vedoucí kvality a laboratoře materiálů

01/2019 – 09/2021 **Moog Brno s.r.o.**
Vedoucí laboratoře materiálů
Inženýr kvality

04/2015 – 12/2017 **Vysoké učení technické v Brně**
Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií
Ústav elektrotechnologie
Technicko-hospodářský pracovník
Získán interní grant (rok 2016): Gelové polymerní elektrolyty pro Li-ion akumulátory

03/2007 – 01/2011 **OSVČ u firmy se zaměřením na finanční poradenství**
Zprostředkování obchodu a služeb z oblasti finančního trhu, finanční poradenství, práce v kolektivu, marketing

Vzdělání

09/2014 – doposud **Vysoké učení technické v Brně – doktorské studium**
Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií
Studijní obor: Mikroelektronika a technologie
Téma dizertační práce: Gelové polymerní elektrolyty pro elektrochemické zdroje proudu

06/2012 – 06/2014 **Vysoké učení technické v Brně – magisterské studium**
Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií
Studijní obor: Mikroelektronika
Téma diplomové práce: Dielektrické vlastnosti kapalných izolantů

06/2008 – 06/2012 **Vysoké učení technické v Brně – bakalářské studium**
Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií
Studijní obor: Mikroelektronika a technologie

Téma bakalářské práce: Analogový spínač pro aplikace v technice spínaných proudů
05/2004 – 05/2008 **Střední integrovaná škola – Centrum odborné přípravy**
Brno, Olomoucká 61
Studijní obor a zaměření: Mechanik elektronik – informační tech.

Jazykové znalosti

Anglický jazyk: středně pokročilý

Práce na PC

Získané certifikáty: ECDL Certifikát (balík programů MS Office)

Znalost operačních systémů: MS Windows, základní znalost Linux a OS Apple

Znalost programů: Cadence, Orcad, Pspice, Eagle, Pads Logic, Adobe Photoshop, Corel Draw, MS Visio, Autodesk Autocad, Solid Works PDM

Znalosti a dovednosti

Absolvované kurzy a odborná školení: Manažer kvality ISO 9001 (certifikát)
Metrolog v organizaci (certifikát)

Řidičské oprávnění: Skupiny A, B, C, T, E

Zájmy: Odborná literatura, alternativní zdroje proudu, sporty, potápění, rybaření, automobily a motorky (lehké opravy), opravy a servis výpočetní techniky, elektronika, návrh a konstrukce DPS, fotografování, společenské a kulturní akce, cestování.