

**Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích**  
**Přírodovědecká fakulta**



**Termální analýza elektrolytických gelů pro přípravu  
lithium-iontových baterií**

Bakalářská práce

**Lucie Doubková**

Školitelka: RNDr. Sabina Nováková, Ph.D.

České Budějovice 2012

**Doubková, L., 2012:** Termální analýza elektrolytických gelů pro přípravu lithium-iontových baterií. [Thermal analysis of electrolyte gel for preparation of lithium-ion batteries. Bc. Thesis, in Czech], - 30 p., Faculty of Science, University of South Bohemia, České Budějovice, Czech Republic.

### **Annotation**

The aim of this thesis is to define gel electrolyte material and describe its suitable composition and properties. This work further involves instrumentation and methods of thermal analysis and their use in characterization of gel electrolytes.

### **Prohlášení**

Prohlašuji, že svoji bakalářskou práci jsem vypracovala samostatně pouze s použitím pramenů a literatury uvedených v seznamu citované literatury.

Prohlašuji, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb. v platném znění souhlasím se zveřejněním své bakalářské práce, a to v nezkrácené podobě elektronickou cestou ve veřejně přístupné části databáze STAG provozované Jihočeskou univerzitou v Českých Budějovicích na jejích internetových stránkách, a to se zachováním mého autorského práva k odevzdanému textu této kvalifikační práce. Souhlasím dále s tím, aby toutéž elektronickou cestou byly v souladu s uvedeným ustanovením zákona č. 111/1998 Sb. zveřejněny posudky školitele a oponentů práce i záznam o průběhu a výsledku obhajoby kvalifikační práce. Rovněž souhlasím s porovnáním textu mé kvalifikační práce s databází kvalifikačních prací Theses.cz provozovanou Národním registrem vysokoškolských kvalifikačních prací a systémem na odhalování plagiátů.

V Českých Budějovicích 25. 4. 2012

.....

## **Cíl práce**

Cílem této práce je objasnění pojmu gelový elektrolyt, popis jeho vhodného složení a vlastností. Dále práce popisuje přístroje a metody termální analýzy, a použití dvou těchto metod pro objasnění vlastností gelových elektrolytů.

## **Poděkování**

Úvodem bych si dovolila poděkovat své školitelce RNDr. Sabině Novákové, Ph.D., za odborné vedení a výbornou spolupráci na tvorbě mé bakalářské práce.

Můj dík patří také pracovníkům Ústavu makromolekulární chemie AV ČR, v. v. i., kteří mi umožnili experimentální část provádět právě na tomto místě, a také bych jim chtěla poděkovat za jejich ochotu, výbornou spolupráci a přátelský přístup.

## OBSAH

<b>1. ÚVOD</b> .....	1
<b>1.1 Historie</b> .....	1
<b>1.2. Typy baterií</b> .....	1
<b>1.3 Složení lithiové baterie</b> .....	2
<b>1.4 Použití lithiových baterií</b> .....	3
<b>1.5 Výhody a nevýhody lithium-iontové baterie</b> .....	3
<b>1.6 Vlastnosti lithium (iontové) polymerové baterie</b> .....	4
<b>1.7 Výhody a nevýhody lithium (iontové) polymerové baterie</b> .....	4
<b>2. TERMÁLNÍ ANALÝZA</b> .....	5
<b>2.1 Nejpoužívanější metody v termální analýze</b> .....	6
<b>2.2 Termální vlastnosti</b> .....	7
<b>2.3 Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)</b> .....	7
2.3.1 <i>Zařízení pro DSC</i> .....	8
<b>2.4 Termogravimetrická analýza (TGA)</b> .....	8
2.4.1 <i>Termogravimetrická křivka</i> .....	8
2.4.2 <i>Termováhy</i> .....	9
2.4.3 <i>Teplota</i> .....	9
2.4.4 <i>Tvar termogravimetrických křivek</i> .....	9
2.4.5 <i>Využití termogravimetrické analýzy</i> .....	10
2.4.6 <i>Pyrolýza</i> .....	10
<b>2.5 Přehled použití TGA a DSC</b> .....	11
<b>3. ELEKTROLYTY</b> .....	11
<b>3.1 Možné polymery</b> .....	12
<b>3.2 Kopolymery EOEMA/TMSPMA</b> .....	12
<b>3.3 Soli</b> .....	13
3.3.1 <i>Kationty</i> .....	13
3.3.2 <i>Anionty</i> .....	14
<b>3.4 Změkčovadla</b> .....	14
<b>4. EXPERIMENTÁLNÍ TECHNIKY</b> .....	15
<b>4.1 Použité vzorky</b> .....	15
<b>4.2 Příprava gelového elektrolytu</b> .....	16
<b>4.3 Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)</b> .....	17

<b>4.4 Termogravimetrická analýza (TGA)</b> .....	18
<b>5. VÝSLEDKY</b> .....	18
<b>5.1 Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)</b> .....	18
5.1.1 Vzorek 77 .....	18
<b>5.2 Termogravimetrická analýza (TGA)</b> .....	19
5.2.1 Vzorky 72, 73, 76 .....	19
5.2.2 Vzorky 77, 81 .....	20
5.2.3 Vzorky 87, 91 .....	21
5.2.4 Vzorek 73 - starý + nově připravený .....	21
<b>6. DISKUZE</b> .....	23
<b>7. ZÁVĚR</b> .....	25
<b>8. LITERATURA</b> .....	26

# 1. ÚVOD

## 1.1 Historie

Před více než 200 lety Alessandro Volta sestavil první baterii na světě. Její rozměry měly velikost disku mince a skládala se ze zinku a stříbra, kdy dvojice plíšků byly odděleny kartonem namočeným ve slané vodě. I když tato baterie byla vynalezena před mnoha lety, je dnešním modelům velice podobná<sup>1</sup>. V roce 1859 se objevil olovněný článek, autobaterie a v roce 1866 byl objeven Leclancheův článek. Tato stovek let stará technologie je stále široce používána, i když naše dynamicky se rozvíjející společnost zvyšuje nároky na efektivitu, velikost, cenu a v poslední době také bezpečnost a životní prostředí. Bylo navrženo mnoho nových přístupů a inovačních kroků, ale stále čekáme na „dokonalé řešení“ problému akumulace energie<sup>2,3</sup>.

## 1.2. Typy baterií

V současné době máme mnoho druhů baterií, ale před dvaceti lety byla jediným obnovitelným zdrojem elektrické energie Niklo-kadmiová baterie (Ni-Cd). Byla velice efektivní, neboť se dala nabíjet až 1200 krát. Její nevýhodou je ale obsah kadmia, které je velice toxické a dnes se tato baterie téměř nepoužívá, s výjimkou fotoaparátů a starších kamer.

Dalším druhem je Niklo-metal-hydridová baterie (Ni-MH), která je hojně zastoupena u dnešních mobilních telefonů nižší a střední třídy. Oproti Ni-Cd nabízí větší kapacitu, nemusí se tak často formátovat, je u ní více potlačen paměťový efekt a tolik neškodí životnímu prostředí<sup>4</sup>.

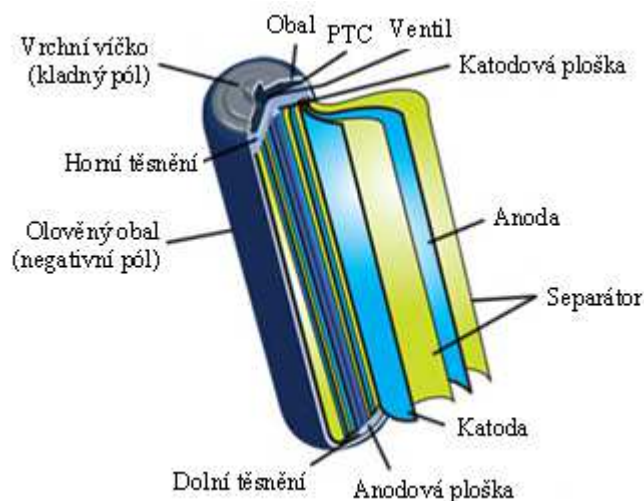
Velice výhodnou baterií je Lithium-iontová baterie (Li-Ion) a její největší předností je potlačení paměťového efektu, který se projevuje u tohoto druhu baterie téměř nulově, můžeme ji nabíjet při jakémkoliv stavu vybití a v dnešní době ji nalezneme u většiny mobilních telefonů. Při používání těchto baterií je nutné dodržovat jistá pravidla, protože při jejich porušení může dojít při extrémním přebití baterie k reálné explozi a při extrémním vybití dojde k okamžitému a nenávratnému poškození. Baterie jsou ale naštěstí vybaveny „senzory“, které kontrolují napětí, proud a teplotu, a při nabíjení a vybíjení se snaží zabránit extrémům. Oproti Ni-MH nabízejí Li-Ion o 20 a více procent více energie a díky vyššímu napětí jednotlivých článků i menší rozměry.

Nejnovějším typem baterií jsou Lithium (iontové) polymerové baterie (Li-Pol), které jsou velice podobné Li-Ion. Co se jich týče, neobsahují kapalný roztok, ale tuhý gel, tudíž jednotlivé články nemohou „vytéct“. Další výhodou gelového elektrolytu je, že baterie mohou být neuvěřitelně tenké, malé, lehké a mohou být libovolně formovány. Paměťový efekt je u těchto baterií zcela potlačen. Navíc má Li-Pol baterie stejné velikosti čtyřikrát větší kapacitu než Ni-Cd baterie. Jednou z jejích nevýhod je malý počet nabíjecích cyklů – jen 200, ale na tomto zlepšení se pracuje. Dalším mínusem pro tuto baterii je nabíjení, které trvá o něco déle než u baterie Li-Ion<sup>4</sup>. Li-Ion a Li-Pol baterie se řadí do skupiny lithiových baterií a v literatuře se jejich názvy často prolínají a zaměňují.

### 1.3 Složení lithiové baterie

Lithiová baterie se skládá z několika elektrochemických částí, které jsou zapojeny sériově nebo paralelně, aby poskytly požadované napětí a kapacitu. Každá buňka se skládá z kladné a záporné elektrody oddělené roztokem elektrolytu obsahující disociované soli. Díky vysoké energetické hustotě a flexibilitě designu předčí lithiové baterie všechny ostatní systémy baterií. To také vysvětluje proč je jim přikládána tak velká pozornost na základní a aplikované úrovni<sup>5</sup>.

Stejně jako u většiny baterií je vnější kryt kovový, což je velmi důležité, protože zde je baterie pod tlakem. Tato kovová skříň obsahuje otvor, který je citlivý na tlak a je-li baterie horká tak, že existuje riziko exploze z přetlaku, otvor uvolní zvýšený tlak. Přepínač pozitivního teplotního koeficientu (PTC) je zařízení, které má udržet baterii před přehřátím. Kovová skříňka má dlouhou spirálu obsahující tři tenké plechy lisované dohromady - kladná elektroda, záporná elektroda a separátor. Tyto části jsou uvnitř baterie ponořené v organickém rozpouštědle - elektrolytu. Separátor je velmi tenký list mikroperforovaného plastu a jak název napovídá, mechanicky odděluje kladnou a zápornou elektrodu, zároveň ale umožňuje průchod iontů. Kladná elektroda je vyrobena z oxidů přechodných kovů, např. kobaltu a niklu, schopných do své struktury interkalovat lithium ( $\text{LiCoO}_2$ ) a záporná elektroda je vyrobena z různých alotropů uhlíku. Při nabíjení baterie se ionty lithia pohybují v elektrolytu od kladné elektrody k záporné a tak zvaně interkalují do krystalické mřížky uhlíku. Při vybíjení, či používání, baterie se lithiové ionty vrací od uhlíku zpět k  $\text{LiCoO}_2$ <sup>6</sup>. Struktura lithiové baterie je na obr. 1.



Obr.1: Struktura lithiové baterie.

#### 1.4 Použití lithiových baterií

Lithiové baterie jsou používány v zařízeních, které potřebují častá a četná dobíjení, jako jsou např. mobilní telefony, iPody, počítače, notebooky, hodinky, digitální fotoaparáty atd. Mají ale využití i ve zdravotnictví, kde implantabilní elektronické přístroje nelze bez velkých nákladů dobít nebo vyměnit, takže baterie musejí být malé a musejí vydržet roky. Druhem tohoto přístroje je kardiostimulátor, dále pak srdeční defibrilátory, neurostimulátory a léky podávané infuzí. K využití lithiových baterií dochází i ve vojenství, kde se uplatňuje jejich dlouhá životnost a nízká hmotnost, například v počítačových střelách<sup>7</sup>.

#### 1.5 Výhody a nevýhody lithium-iontové baterie

Výhodou lithium-iontové baterie je její vysoká hmotnostní energetická hustota, vysoký elektrochemický potenciál, nízká toxicita a elektrochemická stabilita. Plusem je také, že nová baterie nevyžaduje dlouhotrvající prvotní nabíjení, má relativně nízké samovybíjení a nízké náklady na údržbu<sup>8</sup>. Nicméně se tyto baterie potýkají s problémy, jako krátký životní cyklus a nárůst vnitřního odporu s věkem baterie, s následným bezpečnostním rizikem při přehřátí nebo přebíjení<sup>9</sup>.

Li-Ion baterie je křehká a vyžaduje ochranu obvodu pro udržení bezpečného provozu. Z tohoto důvodu je do každé baterie zabudován ochranný obvod omezující maximální napětí jednotlivých článků během nabíjení a bránící, aby napětí článku kleslo pod určitou úroveň. Zároveň musí být sledována teplota článku, aby se zabránilo teplotním extrémům a maximální proud nabíjení a vybíjení je u většiny balení omezen mezi 1 C a 2 C. U většiny



Li-Ion baterií je problémem stárnutí, zhoršení kapacity, které můžeme pozorovat už po roce, záleží zde na použitelnosti baterií. Výrobci ale neustále životnost lithium-iontových baterií zlepšují. Také skladování na chladném místě zpomaluje proces stárnutí (a další chemické procesy). Výrobci doporučují skladovací teplotu 15 °C a kromě toho by baterie měla být částečně nabitá<sup>9</sup>.

Jednou z velkých nevýhod u lithium-iontových baterií je tekutý elektrolyt, který je původem zvýšeného tlaku při přehřátí. Dále může kapalný elektrolyt interagovat s elektrodami, které jsou znehodnocovány ireverzibilními procesy. V případě porušení obalu baterie může tekutina vytéct, a jelikož je často hořlavá, může dojít až k výbuchu. Dobrým řešením tohoto problému je nahrazení kapalného elektrolytu pevným gelem s polymerovou maticí nasycenou roztokem lithiové soli v organickém rozpouštědle<sup>10,11</sup>.

## **1.6 Vlastnosti lithium (iontové) polymerové baterie**

Lithiové ionty jsou důležité z důvodu jejich malého průměru a také kvůli nízkému potenciálu elektrody. Tyto vlastnosti jsou základem pro vysokou energetickou hustotu baterie s vysokým pracovním potenciálem. Aktivní materiál katody je sloučenina, která umožňuje reverzibilní vložení lithia na rozhraní mezi katodou a elektrolytem a polymer elektrolytu poskytuje flexibilní mechanické vlastnosti plastu a vodivé vlastnosti požadovaného elektrolytu. Tekutý elektrolyt v inertní polymerové maticí je jedním extrémem a může být částečně nebo plně nahrazen vodivým polymerním elektrolytem<sup>12</sup>.

## **1.7 Výhody a nevýhody lithium (iontové) polymerové baterie**

Hlavní problém u lithium (iontové) polymerové baterie se týká anody tvořené kovovým lithiem; protože je lithium vysoce reaktivní s kyslíkem a s vodním prostředím, např. se vzduchem, všechny operace musí být provedeny v inertní atmosféře. Navíc všechny komponenty (soli, polymery, rozpouštědla atd.) musí být naprosto bez vody. Lithiové dendrity, které narůstají na anodě při procesu nabíjení, mohou způsobit až zkratování celého systému. Tento problém inspiroval výzkum u lithium (iontových) polymerových baterií, kde kovové lithium na anodě je nahrazeno odlišnými alotropy uhlíků, např. grafitem nebo koksem<sup>12</sup>.

Jedním z nejdůležitějších faktorů, které řídí konstrukci baterie, je napětí a proud, protože spotřebitelský trh žádá baterie malé, lehké a takové, se kterými se bude snadno

manipulovat. Dalšími důležitými aspekty jsou stabilita vybíjecího a nabíjecího cyklu, doba použitelnosti, ekonomika, bezpečnost a šetrnost k životnímu prostředí<sup>12</sup>.

Největší výhodou lithium (iontových) polymerových baterií je takzvaný „all-solid-state“ – celá baterie je v pevné fázi. To způsobuje nepropustnost systému, který je navíc odolný vůči vibracím a mechanickým deformacím. Její koncepce je také neškodná pro životní prostředí, protože nezahrnuje žádnou kyselinu ani těžké kovy. Většina látek, které jsou v baterii obsažené, nejsou toxické, syntéza jejich zpracování je poměrně snadná a jednoduchá vrstevnatá konstrukce umožňuje její různé tvary<sup>13</sup>.

Budoucí náklady těchto baterií jsou potenciálně nižší než u ostatních typů baterií. Nejdražší složkou je elektrolyt, a to kvůli vysoké ceně použité soli. Naopak syntéza surovin pro katodu je poměrně levnou záležitostí. Pokud si ale koupíme Li-Ion nebo Li-Pol baterii, bude v dnešní době její cena vyšší než u tradičních dobíjecích baterií (např. Ni-Cd nebo Ni-MH)<sup>13</sup>.

Gelový elektrolyt, který řeší mnoho nevýhod lithium iontové baterie je stále zájmem vědy<sup>14,15</sup>. Jeho výhodou je právě jeho pevná fáze, znemožňující únik elektrolytu, a také jeho rozměry, které mohou být oproti mechanické mřížce mnohem menší. Na druhou stranu je pevná fáze příčinou nižší pohyblivosti iontů, a je nutno řešit problémy na rozhraní mezi elektrodami a gelovým elektrolytem, jako jsou vedlejší reakce nebo špatná kompatibilita materiálů.

## **2. TERMÁLNÍ ANALÝZA**

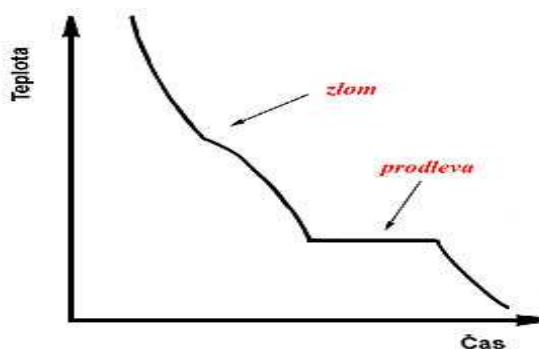
Termální (neboli termická) analýza byla definována International Confederation of Thermal Analysis (ICTA) jako termín, který zahrnuje metody zaznamenávající fyzikální a chemické změny probíhající v látce, v závislosti na teplotě. Je to název pro skupinu metod, které pracují na společných principech. Tyto metody lze rozdělit na klasické a moderní. Mezi metody klasické patří termogravimetrie (TGA), emisní termoanalýza (EGA), diferenční termická analýza (DTA) a diferenční skenovací kalorimetrie (DSC). Mezi metody moderní patří termochemická analýza (TMA), termooptická charakteristika (TOA), dynamická termochemická analýza (DMA) atd. Nejvíce rozšířené metody termální analýzy jsou diferenční termická analýza (DTA) a termogravimetrie (TGA)<sup>16</sup>.

Fázové přeměny tuhých látek jsou doprovázeny pohlcováním nebo uvolňováním tepla, změnou rozměrů, změnou magnetických, elektrických, mechanických a případně ještě dalších vlastností. Proto lze na základě změn průběhu zmíněných vlastností usuzovat na fázové přeměny probíhající v materiálu. Byla vyvinuta celá řada metod, které lze rozdělit do základních třech skupin: metody studia krystalizace, metody studia fázových přeměn v tuhém stavu a další metody (např. metody studia rozkladných reakcí tuhých látek za vývinu plynné fáze, metody studia fázových přeměn pomocí studia difúze atd.)<sup>17</sup>.

Základním úkolem těchto metod je získat informace pro vypracování technologických postupů pro lití, ochlazování, tepelné zpracování, tváření a další výrobní procesy. Tyto postupy se mohou optimalizovat na základě rovnovážných diagramů či nerovnovážných diagramů (ARA, IRA, popouštěcí diagramy, kinetické diagramy eutektické krystalizace atd.). Vedle toho slouží uvedené metody studia fázových přeměn také pro stanovení některých fyzikálních vlastností, např. teplot tání čistých látek, stanovení Curieova bodu, teplot likvidu a solidu, koeficientu délkové teplotní roztažnosti, tepelné a elektrické vodivosti, pomáhají při studiu kinetiky a termodynamiky různých procesů a reakcí. Svě místo našly metody termální analýzy také při kontrole výroby a při ověřování jakosti výrobků. Podle povahy studovaného problému se metody termální analýzy často kombinují nebo doplňují měřeními jinými metodikami, např. mikrostrukturní a chemickou analýzou. Interpretace výsledků může být usnadněna a množství získaných poznatků podstatně rozšířeno využitím kombinace několika metod termální analýzy v jediném experimentu<sup>17</sup>.

## **2.1 Nejpoužívanější metody v termální analýze**

Klasická termální analýza (TA) představuje nejstarší a nejjednodušší metodu používanou pro stanovení teploty tání a tuhnutí u čistých látek, resp. teplot likvidu a dalších charakteristických teplot u slitin či složitějších nekovových soustav. Je založena na registraci uvolňovaného nebo pohlcovaného tepla při fázové přeměně. Měří se teplota systému v závislosti na čase. Probíhající fázové přeměny se na křivkách závislosti  $T = f(t)$  projevují typickými anomáliemi. V případě čisté látky, binárního eutektika, resp. peritektika se na křivce projeví izotermická prodleva, počátek a konec krystalizace tuhého roztoku se projeví zlomem, odpovídajícím změně rychlosti ochlazování, resp. ohřevu<sup>17</sup>. Tento jev je zobrazen na obr. 2.



Obr. 2: Typické anomálie na ochlazovací křivce<sup>17</sup>.

## 2.2 Termální vlastnosti

Techniky termální analýzy, zejména termogravimetrická analýza (TGA) a diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) jsou cennými nástroji pro studium tepelného chování polymerových elektrolytů (PEs). TGA poskytuje bohaté informace o termální degradaci vzorků a o jejich termální stabilitě. DCS nám umožňuje vypočítat podíly krystalinity, zjistit informace o nových krystalických fázích, příměsích jiných solí nebo nekomplexních polymerních řetězcích, rozlišuje mezi endotermními a exotermními procesy a mezi ty endotermní patří např. stanovení hodnoty  $T_g$ <sup>18</sup>, což je hodnota skelného přechodu a je nejdůležitější hodnotou amorfních materiálů. Tento přechod je začátkem molekulárních koordinovaných pohybů polymerních řetězců vyskytujících se ve všech amorfních materiálech a má za následek velké zvýšení dynamiky. Nízká hodnota skelného přechodu je tedy zásadní pro kvalitu polymerních elektrolytů, protože podporuje vyšší iontovou vodivost materiálů při pokojové teplotě<sup>19</sup>.

## 2.3 Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)

Při diferenční skenovací kalorimetrii se sledují teplotní efekty zkoumaného vzorku spojeného s jeho fyzikálními nebo chemickými změnami při jeho plynulém lineárním ohřevu nebo ochlazování. Při této metodě se současně ohřívá zkoumaný vzorek a vzorek srovnávací (indiferentní) a měří se teplotní rozdíl mezi oběma vzorky. Závislost teplotního rozdílu (tzv. diferenční teploty) na teplotě vystihuje křivka DSC. Zatímco teplota srovnávacího (standardního) vzorku (což je prázdný kelímek o průměru cca 0,6 cm) odpovídá teplotě pece, u zkoumaného vzorku dochází v důsledku jeho změn k uvolňování nebo zabavování tepla, takže se jeho teplota mění. Tyto tepelné efekty spojené s rozkladem látky, změnou její krystalové struktury apod., se projevují jako tzv. vrcholy neboli píky (max. nebo min.) na

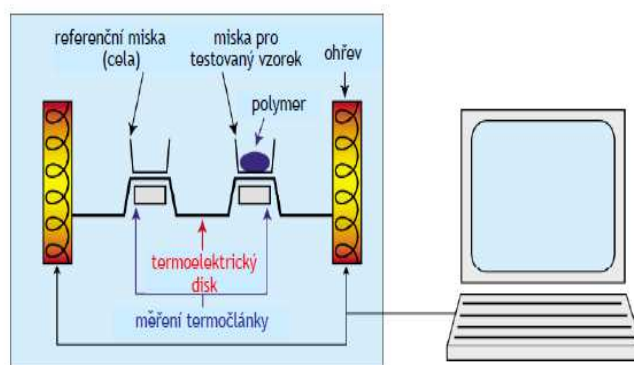
křivkách DSC. Plocha píku na křivkách DSC odpovídá reakčnímu teplu a je úměrná množství aktivní látky. Tvar efektu poskytuje informaci o kinetice studované reakce<sup>20</sup>.

### 2.3.1 Zařízení pro DSC

Podobně jako u TGA závisí úspěšnost aplikace a interpretace výsledků získaných metodou DSC na použité instrumentální technice a pracovní metodice. Zařízení pro DSC se skládá z nosiče vzorku, pece s programovaným teplotním zařízením, z registračního zařízení, z detektorů napětí diferenčního termoelektrického článku a z elektronické části. Nosiče vzorku pro DSC mohou být v podstatě dvojího druhu – buď bez bloku, anebo s blokem. V obou uvedených uspořádáních jsou možná různá konstrukční řešení, např. použití kelímku s vydutým dnem, které lze nasadit na svar termoelektrického článku, nebo nádobky tvořené kovovými, popř. keramickými trubicemi, u kterých dochází k přímému styku vzorku s termoelektrickým článkem. Osvědčilo se i uspořádání v tenké vrstvě, které má tu výhodu, že tepelný rozklad není brzděn difúzí, k níž dochází při průchodu plynných zplodin vrstvou látky. To je důležité i při sledování kinetiky, neboť dostáváme dobře definované křivky. Množství vzorku se obvykle pohybuje v desítkách a jednotkách miligramů<sup>20</sup>. Na obr. 3 je přístroj pro metodu DSC a na obr. 4 je zobrazeno schéma principu metody DSC.



Obr. 3: Přístroj pro DSC<sup>21</sup>.



Obr. 4: Schéma principu metody DSC<sup>22</sup>.

## 2.4 Termogravimetrická analýza (TGA)

Jednou z metod termální analýzy je termogravimetrická analýza (neboli termogravimetrie) (TGA). Je to experimentální metoda založená na plynulém sledování hmotnosti zkoumaného vzorku při jeho ohřevu, kdy teplota buď plynule stoupá s časem, nebo se teplota udržuje konstantní - pak jde o měření isothermální.

#### 2.4.1 Termogravimetrická křivka

Výsledkem měření TGA je termogravimetrická křivka, která vyjadřuje závislost hmotnosti na teplotě nebo čase<sup>20</sup>. Z této TGA křivky můžeme získat informace o složení zkoumaného vzorku, jeho tepelné stálosti, teplotním rozkladu a také o produktech vznikajících při rozkladu<sup>23</sup>.

#### 2.4.2 Termováhy

Termogravimetrické křivky získáme na termováze, jejíž základní částí je registrační váha. Jedním z typů termovah jsou speciálně upravené analytické váhy, u nichž je na jednom ramenu zavěšen nebo podepírán kelímek se vzorkem. Vzorek je zatím umístěn v další části termováhy, kterou je pec s programovaným teplotním zařízením. Registrační váhy můžeme podle konstrukčního principu rozdělit na váhy výhybkové a nulové. U nulových vah, jimiž jsou vybaveny komerční přístroje, se odchylka od nulové polohy určuje např. optickou metodou pomocí fotonky (se změnou hmotnosti se změní osvětlení fotonky) nebo jinou elektrickou metodou (se změnou hmotnosti se změní kapacita kondenzátoru, indukčnost cívky apod.). Vážicí systém se vrací do nulové polohy pomocí vyrovnávací síly, působící nejčastěji elektricky (např. pomocí solenoidu s jádrem)<sup>20</sup>.

#### 2.4.3 Teplota

Teplota se automaticky reguluje ovládáním posunu jezdce otočného transformátoru synchronním motorkem nebo pomocí zpětnovazebního obvodu. Tento obvod, kontrolovaný termoelektrickým článkem umístěným v peci, ovládá regulační člen topného proudu. Nejběžnější obor teplot je 20 až 1500 °C. Pro náročná měření byla sestrojena zařízení umožňující práci až do 2800 °C i práci při nízkých teplotách (až -190 °C). Rychlost ohřevu bývá 1 až 20 °C/min, pro některé účely 0,1 až 30 °C/min.

#### 2.4.4 Tvar termogravimetrických křivek

Tvar termogravimetrických křivek závisí ovšem i na mnoha dalších faktorech, jako jsou vlivy metodiky a konstrukční vlivy (rychlost ohřevu a přenos tepla, rychlost registrace křivky, vliv pecní atmosféry, způsob měření teploty, citlivost vah apod.) a fyzikální i chemické vlastnosti vzorků (množství vzorku, jeho zrnitost, velikost uvolněného reakčního tepla atd.). Tyto i další faktory se musí pečlivě sledovat a uvádět u naměřených křivek, aby se mohly navzájem srovnávat křivky získané na různých přístrojích<sup>20</sup>. Na obr. 5 a na obr. 6 je zobrazen termogravimetrický analyzátor.



Obr. 5: Termogravimetrický analyzátor.



Obr. 6: Termogravimetrický analyzátor<sup>24</sup>.

#### 2.4.5 Využití termogravimetrické analýzy

Termogravimetrická metoda je použitelná pro studium fyzikálních, anorganických i organických materiálů, používá se v oboru metalurgie, mineralogie apod. Tato metoda sleduje veškerou chemickou reakci spojenou se změnou hmotnosti. Ať už jde o reakce tuhé látky s plynem, oxidačně redukční reakce, dehydratační či rozkladné reakce. Možnosti použití TGA jsou rozsáhlé v případech, kdy vzorek uvolňuje nebo váže plynné látky. Teplotní změny hmotnosti získané TGA měřením lze využít k identifikaci polymerů, kopolymerů a jejich směsí. V současné době je tato metoda nejvíce využívána pro výzkum polymerních materiálů<sup>25,26,27</sup>.

#### 2.4.6 Pyrolýza

Pyrolýza tvoří spolu se zplyňováním a spalováním skupinu tzv. termických procesů. Na rozdíl od zplyňování a spalování je však založena na termickém rozkladu organických materiálů bez přístupu oxidačních medií ( $O_2$ ,  $CO_2$ , vodní pára). V technické praxi bývá tento pojem dělen na tři dílčí kategorie podle používaných teplot, a to na nízkoteplotní ( $< 500\text{ }^\circ\text{C}$ ), středněteplotní ( $500\text{ }^\circ\text{C} - 800\text{ }^\circ\text{C}$ ) a vysokoteplotní pyrolýzu ( $> 800\text{ }^\circ\text{C}$ ). Při tepelném rozkladu dochází v podstatě k uvolňování prchavé hořlaviny z tuhého např. odpadního materiálu. Při rozkladných teplotách klesá stabilita vysokomolekulárních látek, což vede k jejich štěpení spojenému s uvolňováním látek nízkomolekulárních<sup>28</sup>.

V případě tuhých odpadních materiálů lze pyrolýzní postupy považovat za alternativu spalování. Při pyrolýzním procesu vznikají zpravidla čtyři hlavní produkty. Jedná se o tuhý zbytek, pyrolýzní plyn, organický kapalný produkt, který v literatuře bývá označován jako

pyrolýzní olej, a pyrolýzní vodu, jejíž větší část obvykle pochází z vlhkosti obsažené v rozkladném materiálu. Na rozdíl od spalování, které se vyznačuje produkcí velkého množství spalin, je objem pyrolýzního plynu výrazně menší. Při spalování odpadů je produkována tepelná energie umožňující např. výrobu páry nebo tepelné užitkové vody, jejichž další využití může být problematické. Naproti tomu pyrolýzní proces produkuje organický kondenzát a pyrolýzní plyn, oboje využitelné jako palivo. Kapalné a plynné produkty lze navíc dále rafinovat a tím zušlechťovat<sup>28</sup>.

## 2.5 Přehled použití TGA a DSC

Termogravimetrickou metodou můžeme sledovat ty chemické reakce, při kterých dochází ke změně hmotnosti, jako jsou např. reakce rozkladné, reakce tuhé látky s plynem, reakce dehydratační aj. DSC se uplatnila při zkoumání většiny uvedených chemických reakcí i ke sledování různých fyzikálních změn, jako je přeměna modifikací, odpařování, adsorpce apod. DSC má proti TGA tu výhodu, že umožňuje sledovat změny, které nejsou spojeny se změnou hmotnosti. TGA je naopak citlivější v případech, kdy dochází k relativně velké hmotnostní změně, spojené s malým tepelným zabarvením. Obě metody se uplatnily při zkoumání čistých látek, při kvalitativní i kvantitativní analýze jednoduchých i složitějších přírodních materiálů, při určování reakčního a specifického tepla látek, při studiu jejich konstituce, fázových přechodů apod. TGA a DSC jsou prakticky použitelné ve všech chemických oborech a dále v mineralogii. V řadě výrobních odvětví se zkoumají jak suroviny, tak i výrobní produkty (např. při výrobě cementu, keramických materiálů, kovů, explozivních látek atd.). Jen málo metod se v posledních letech tak rozšířilo jako termogravimetrie a diferenční skenovací kalorimetrie. Zásluhy na tom má i značné zdokonalení přístrojové a experimentální techniky a možnost výběru z mnoha různých dokonalých přístrojů<sup>20</sup>.

## 3. ELEKTROLYTY

Polymerní elektrolyty se skládají z polymerového rámce, do kterého je rozpuštěna sůl. V tomto případě je transport iontů obecně popsán tak, že ionty se přesouvají přes elektrolyt pohybem polymerových řetězců. Často nízké molekulové rozpouštědlo (také zvané jako změkčovadlo) je přidáno do polymerových rámců. V malých koncentracích působí jako mazadlo pro pohyby polymerových řetězců a zlepšuje iontovou pohyblivost. Ve velkých koncentracích se rozpouštědla samy stávají mediem pro transport iontů. Takto změkčené



nebo ionty napuštěné elektrolyty se nazývají gelovými<sup>29,30,31</sup> a mají stále mechanické vlastnosti pevné látky. Na molekulární úrovni je ale tak dobrá mobilita rozpuštěných iontů, že umožňuje dobrou konduktivitu. Např. v bateriích mohou takové polymerní materiály úspěšně oddělit elektrody, brání zkratování systému a také eliminují problém s únikem elektrolytu. Nicméně však polymerní elektrolyt musí být kompatibilní s anodou a katodou, a tedy tento kritický požadavek by mohl eliminovat jinak slibného kandidáta elektrolytů.

### 3.1 Možné polymery

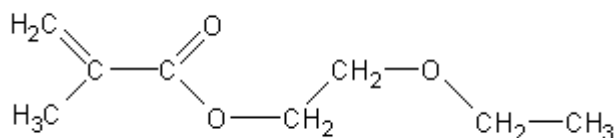
Většina prvních kovaných polymerních materiálů vedoucích ionty je bez pochybnosti založena na poly(ethylenoxidu) neboli PEO,  $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}_n\text{-CH}_3$ , kde  $n$  je rozmezím mezi jednou až několika miliony. Etery kyslíku představují ideální polární skupiny, a to díky jejich elektronegativní síle a vzdálenosti od dvou uhlíkatých řetězců poskytujících solvataci pro velké množství solí<sup>32,33,34</sup>. Tyto ionty sice patří mezi první zkoumané materiály, ale i v dnešní době se s nimi pracuje po celém světě, což je patrné z několika studií<sup>35,36</sup>.

Poly(ethylenoxid) buď s vysokou molekulovou hmotností, nebo s dlouhými řetězci, je tuhá a velmi pevná krystalická látka s vysokou elektrochemickou stabilitou<sup>37</sup>. Bylo zjištěno, že je velmi dobrým polymerním hostitelem pro mnoho různých elektrolytických systémů. Druhy PEO s nízkou molekulovou hmotností, také zvané jako poly(ethylenglykoly), byly často používány jako modelové systémy polymerních elektrolytů. Jsou vhodné pro zkoumání vlastností transportů, koordinační a konformační studie a pro výpočetní kalkulace<sup>38,39</sup>.

### 3.2 Kopolymery EOEMA/TMSPMA

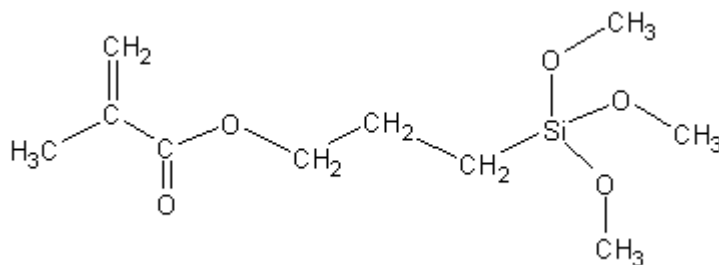
V dnešní době nejsou zkoumány pouze gely na bázi PEO, ale i další materiály např. PAN, PMMA, PVC a mnoho dalších. V této studii byla použita kombinace EOEMA (2-ethoxyethylmethakrylátu) a TMSPMA (3-(trimethoxysilyl)propylmethakrylátu), která je předmětem výzkumu jako jednoho z kandidátů polymerových materiálů s možností snížení hořlavosti systému v rámci grantu na Ústavu makromolekulární chemie AV ČR v Praze ve spolupráci s Jihočeskou univerzitou a Vysokým učením technickým v Brně.

EOEMA (2-ethoxyethylmethakrylát) je organická bezbarvá kapalina. Chemický vzorec je  $C_8H_{14}O_3$ <sup>40</sup> a je zobrazen na obr. 7.



Obr. 7: Chemický vzorec EOEMA (2-ethoxyethylmethakrylát).

TMSPMA (3-(trimethoxysilyl)propylmethakrylát) je organická bezbarvá až lehce nažloutlá kapalina. Chemický vzorec je  $C_{10}H_{20}O_5Si$ <sup>41</sup> a je zobrazen na obr. 8.



Obr. 8: Chemický vzorec TMSPMA (3-(trimethoxysilyl)propylmethakrylát).

### 3.3 Soli

#### 3.3.1 Kationty

Nejpoužívanější kationt ve výzkumu polymerních elektrolytů je monovalentní lithium. Vzhledem ke svému malému poloměru se iont může jednoduše přepravovat přes polymerní matici. Nevýhodou je suché prostředí, které tyto vysoce hygroskopické kationty vyžadují. V systému nesmí být přítomna voda, protože při vysokém provozním napětí lithium-iontové a lithium (iontové) polymerové baterie může dojít k překročení limitů elektrochemické stability, což má za následek nevratné poškození baterie. Z tohoto důvodu se používají rukavicové boxy, které jsou vyplněné dusíkem nebo argonem a také suché místnosti, které slouží i jako základ pro sušení.

Byla zkoumána široká škála kationtů, např. jednomocné, dvoumocné, trojmocné. Zkoumala se také jejich cena, velikost, vlastnosti polymerního elektrolytického materiálu a

další vlastnosti<sup>32</sup>. Mezi monovalentní kationty se v základním výzkumu polymerních elektrolytů používají alkalické kovy, jako je  $\text{Na}^+$  a  $\text{K}^+$ , ale zkoumány byly také  $\text{Cu}^+$  a  $\text{Ag}^+$ <sup>42,43</sup>. Trojmocné kationty, např. kovy vzácných zemin, jako je  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  a  $\text{La}^{3+}$ , nejsou vhodné pro baterie kvůli jejich velikosti a vysokému poplatku, což vede k nízké iontové mobilitě. Nicméně díky jejich barvě jsou vhodné pro plastové materiály a laserové elektrochromové zařízení<sup>44,45,46</sup>.

### 3.3.2 Anionty

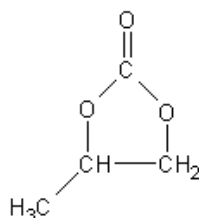
Velké anionty s delokalizovaným nábojem mají nízkoenergetické krystalické mřížky; to podporuje soli dobrou solvataci a slabou interakci s kationtem v roztoku. Některé skupiny velkých kationtů používaných v této oblasti jsou halogenidy ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) a halogeny obsahující komplexní anionty jako tetrafluorboritan ( $\text{BF}_4^-$ ), hexafluorarsen ( $\text{AsF}_6^-$ ), hexafluorofosfát ( $\text{PF}_6^-$ ) nebo trifluormethansulfonát ( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ). Ačkoli jsou známá rizika  $\text{ClO}_4^-$ , stále se ještě používá ve výzkumu a byl použit právě v této studii. Ion hexafluorarseničnanu se používá méně, a to z důvodu životního prostředí. Velké organické anionty, jako jsou bis(trifluormethansulfon)imid (TFSI), chemickým vzorcem  $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ , byly speciálně navrženy pro elektrolytické polymery. Aniont TFSI se velice dobře hodí pro účely elektrolytů, protože má nízkou stabilizační energii ve formaci iont-iont, a tím má nízkou schopnost tvořit iontové páry<sup>47,48</sup>.

## 3.4 Změkčovadla

Organická rozpouštědla neboli změkčovadla jsou někdy přidávána do matric polymerů. Původně se v polymerech objevovala z důvodu snížení nežádoucí krystalinity u PEO<sup>49</sup>, která snižuje vodivost systému.

Změkčovadla, jako jsou ethylenkarbonát (EC), dimethylkarbonát (DMC), diethylkarbonát (DEC), methylethylkarbonát (EMC), krátké řetězce PEO a propylenkarbonát (PC)<sup>50,51</sup> jsou běžně používaná i v dnešní době<sup>52,53</sup>. V této práci bylo použito změkčovadlo PC, jehož chemický vzorec je uveden na obr. 9. U všech těchto rozpouštědel bylo zjištěno, že jsou kompatibilní jak s katodou a anodou, se solí a polymerem a jsou šetrná k životnímu prostředí. V základním výzkumu polymerních elektrolytů se používá mnoho dalších rozpouštědel, např. dimethylsulfoxid, sulfolan, tetrahydrofuran nebo dimethylformamid. V závislosti na donor elektronových vlastnostech, koordinačních schopnostech a také na relativní koncentraci se každé rozpouštědlo chová velmi odlišně a vytváří jedinečný

polymerový materiál. Voda není z výše uvedených důvodů vhodným rozpouštědlem, může ale být využita v modelových systémech v základním výzkumu polymerních elektrolytů, protože je to velmi jednoduchá molekula se známými vlastnostmi, která má podobnou koordinaci a plastifikační schopnosti a vytváří podobné prostředí u polymerních elektrolytů<sup>50,51</sup>.



Obr. 9: Chemický vzorec propylen karbonátu (PC).

## 4. EXPERIMENTÁLNÍ TECHNIKY

### 4.1 Použité vzorky

Experimentální část této práce byla prováděna na Ústavě makromolekulární chemie AV ČR, v. v. i., Praha. K dispozici bylo 7 vzorků gelových elektrolytů složených z monomerů EOEMA a TMSPMA. Tyto dvě látky byly zastoupeny v různých molárních procentech a vzorky obsahovaly také síťovadla, která se lišila délkou řetězce. Tato síťovadla v gelových elektrolytech ovlivňují hustotu sítě a určují jejich mechanické vlastnosti. Jednotlivé vzorky s obsaženým množstvím EOEMA a TMSPMA a příslušnými síťovadly jsou zaznamenány v tabulkách. V tab. I jsou vzorky se síťovadlem ethylenglykoldimethakrylát (1-2) (v tabulce 1-2), v tab. II jsou vzorky se síťovadlem diethylenglykoldimethakrylát (2-2) (v tabulce 2-2) a v tab. III jsou vzorky se síťovadlem tetraethylenglykoldimethakrylát (4-2) (v tabulce 4-2).

Tab. I: Vzorky s příslušným množstvím EOEMA a TMSPMA a se síťovadlem ethylenglykoldimethakrylát (1-2).

Vzorek	Obsah		1-2	
	EOEMA (mol %)	TMSPMA (mol %)	n (mol)	m (g)
72	100	0	0,0002	0,0441
73	90	10	0,0002	0,0420
76	60	40	0,0002	0,0367

Tab. II: Vzorky s příslušným množstvím EOEMA a TMSPMA a se síťovadlem diethylenglykoldimethakrylát (2-2).

Vzorek	Obsah		2-2	
	EOEMA (mol %)	TMSPMA (mol %)	n (mol)	m (g)
77	100	0	0,0002	0,0539
81	60	40	0,0002	0,0449

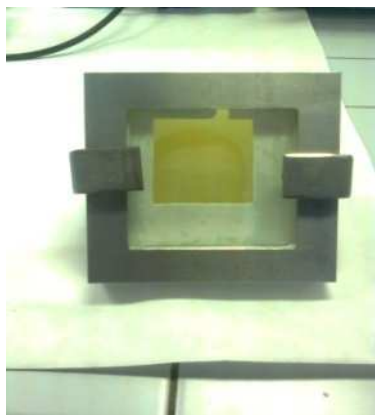
Tab. III: Vzorky s příslušným množstvím EOEMA a TMSPMA a se síťovadlem tetraethylenglykoldimethakrylát (4-2).

Vzorek	Obsah		4-2	
	EOEMA (mol %)	TMSPMA (mol %)	n (mol)	m (g)
87	100	0	0,0002	0,0735
91	60	40	0,0002	0,0612

#### 4.2 Příprava gelového elektrolytu

Příprava gelového elektrolytu spočívá v navážení směsi, která obsahuje monomery a iniciátor a tato směs se nasytí inertním dusíkovým plynem. Poté se nabere do injekční stříkačky a vstříkne do sestavené formy. Ta se skládá z několika částí, které se postupně skládají na sebe. Na kovový rámeček se položí sklo, fólie, silikonové těsnění s mezerou, opět

fólie a sklo, na závěr silikonová deska kvůli úchytům a úchyty. Takto sestavená forma se opatrně utáhne úchyty tak, aby sklo neprasklo, a připravená směs v injekční stříkačce se aplikuje do otvoru silikonového těsnění. Forma pro gelový elektrolyt je zobrazena na obr. 10. Gel ve formě se polymeruje UV světlem o vlnové délce 290-390 nm po dobu 3 hodin a poté se odebere z UV světla, forma se rozebere a gelový elektrolyt zůstane mezi fóliemi. UV lampa je na obr. 11, gelový elektrolyt je zobrazen na obr. 12.



Obr. 10: Forma pro gelový elektrolyt.



Obr. 11: UV lampa.



Obr. 12: Gelový elektrolyt.

#### 4.3 Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)

Diferenční skenovací kalorimetrie byla provedena na přístroji značky Parkin Elmer. Přístroj je propojen se dvěma přívody vedoucími dusík a obsahuje dvě mističky - vlevo měřený vzorek, vpravo reference. Pro tuto práci byl použit vzorek 77, kdy malý kousek (průměr cca 0,3 cm) tohoto vzorku se vloží do mističky, uzavře hliníkovým víčkem a umístí se do přístroje vlevo. Celý prostor je uzavřen víkem a přístroj je spojen s počítačem, kterým

se nastaví požadovaná teplota a spustí proces. Na obr. 13 je vidět část aparatury DSC, kde je umístěn vzorek.



Obr. 13: Část aparatury s umístěným vzorkem.

#### **4.4 Termogravimetrická analýza (TGA)**

Termogravimetrická analýza byla rovněž provedena na přístroji vyrobeném firmou Parkin Elmer. Nejdříve se pomocí kahanu vypálí mistička se závěsným ouškem, poté se vloží do přístroje a samostatně se zváží kvůli zjištění hmotnosti. Dále se vždy nůžkami ustříhne kousek zkoumaného vzorku a pomocí speciálních kleštíček vloží do mističky. Přístroj je propojen se dvěma přívody vedoucími dusík, který chrání váhy, umožňuje větší proud plynu (kolem 50 ml/min) a odnáší těkavé produkty. Pomocí počítače se nastaví požadovaná začáteční teplota a její gradient. Termogravimetrická analýza byla provedena na sedmi vzorcích; 72, 73, 76, dále 77, 81 a jako poslední 87, 91. Tyto kombinace byly utvořeny z důvodu, že vzorky 72, 73 a 76 obsahují síťovadlo ethylenglykoldimethakrylát, vzorky 77, 81 síťovadlo diethylenglykoldimethakrylát a vzorky 87, 91 síťovadlo tetraethylenglykoldimethakrylát, a lišily se pouze poměrem složek EOEMA a TMSPMA. Dále je v této práci pro srovnání měřen dvakrát stejný vzorek, číslo 73, lišící se dobou výroby, se záměrem zjistit vliv stárnutí a stabilitu vzorku v čase.

## **5. VÝSLEDKY**

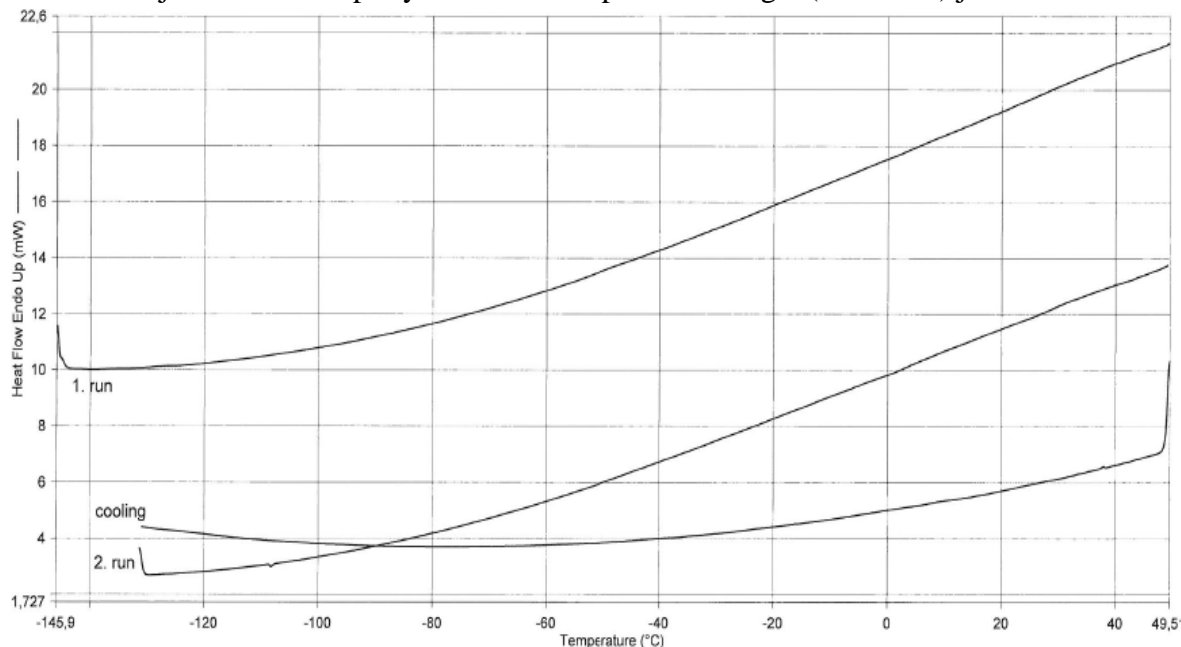
### **5.1 Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)**

#### *5.1.1 Vzorek 77*

Diferenční skenovací kalorimetrie byla provedena na vzorku 77. Teplota pro tuto metodu byla zvolena od -150 °C až do 50 °C. Z grafu na obr. 14 vyplývá, že vzorek je v tomto teplotním rozmezí stabilní a neprochází žádnými termodynamickými přechody.

Není zaznamenán ani skelný bod. Vzorek tedy splňuje podmínky termochemické stability, pro lithiové baterie vlastnost velice důležitá, umožňující je používat ve velkém teplotním rozmezí.

Graf zobrazující závislost teploty vzorku 77 na přísunu energie (endoterm) je na obr. 14.



Obr. 14: Závislost teploty vzorku 77 na přísunu energie (endoterm).

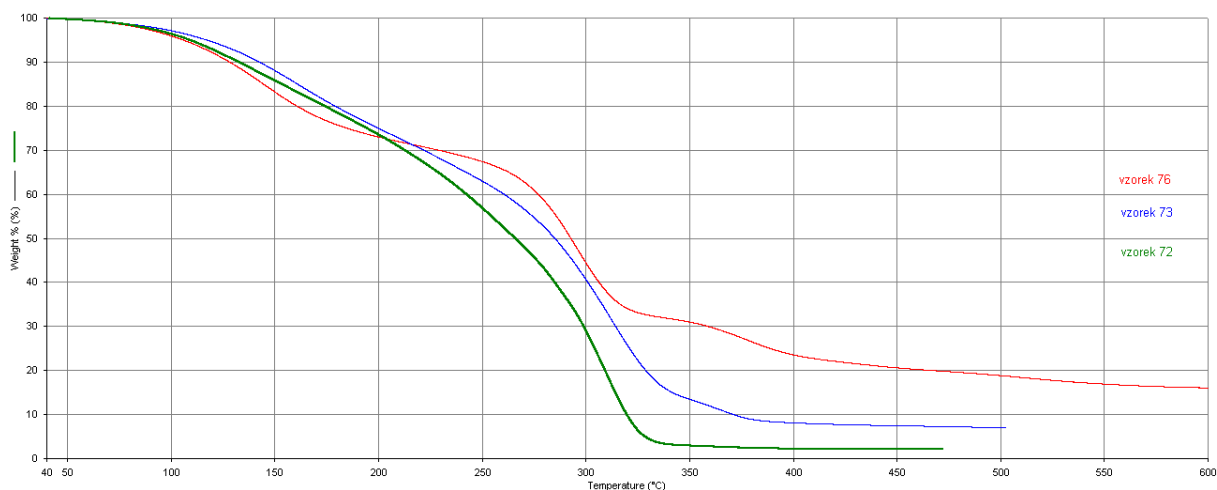
## 5.2 Termogravimetrická analýza (TGA)

### 5.2.1 Vzorky 72, 73, 76

Pro termogravimetrickou analýzu byla zvolena teplota od 40 °C až do 600 °C, z důvodu, že k pyrolýze látek dochází při větších teplotách než u DSC. Jednotlivé vzorky byly srovnány podle molárních procent EOEMA a TMSPMA. Na obr. 15 je graf závislosti úbytku hmotnosti vzorku ( $v$  %) na plynule stoupající teplotě pro vzorky 72, 73, 76. Je zde vidět, že vzorek 72 obsahující pouze EOEMA se začne rozpadat jako první. Křivka má monotónní průběh, dochází zde k úbytku hmotnosti od nízkých teplot, hlavní úbytek se pohybuje kolem teploty 300 °C a dostává se až do konstantní váhy. U vzorku 73, obsahující podíl TMSPMA, 10 %, zůstává kolem 10 mol % pyrolýzního zbytku. Na rozdíl vzorek 76, s obsahem 60 mol % EOEMA a 40 mol % TMSPMA, se pyrolyzuje jako poslední a dlouhou dobu zde zbývá kolem 20 mol % pyrolýzního zbytku. Křivka nemá monotónní průběh a je zde několik znatelných úbytků váhy. První úbytek váhy se objevuje již u teploty kolem 170 °C, druhý kolem 300 °C a poslední úbytek váhy můžeme pozorovat u teploty 400 °C. Vzorky 72 a 73 mají podobný úbytek váhy, a to kolem 300 °C.



Graf zobrazující závislost úbytku hmotnosti vzorku (v %) na plynule stoupající teplotě pro vzorky 72, 73, 76 je na obr. 15.

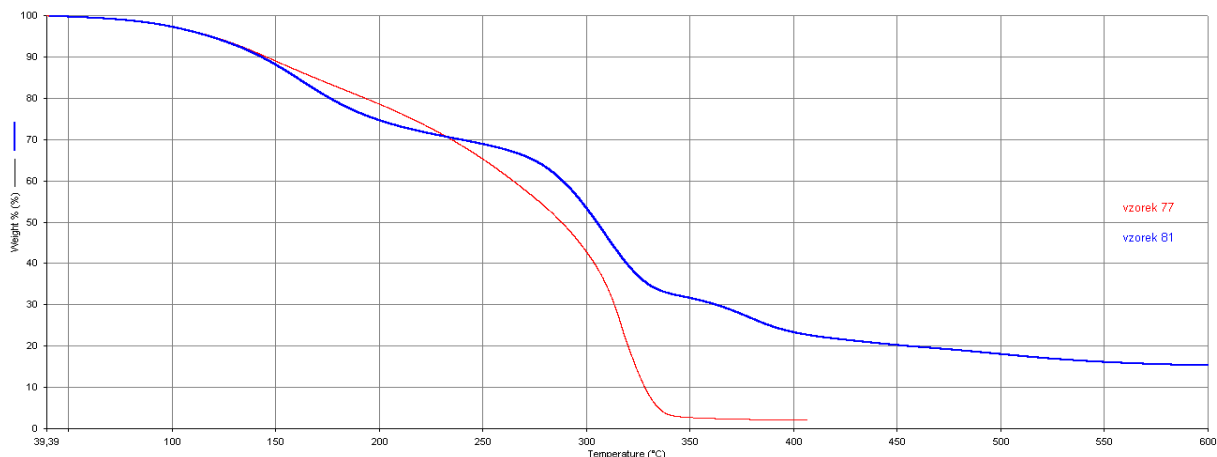


Obr. 15: Závislost úbytku hmotnosti vzorků 72, 73, 76 (v %) na plynule stoupající teplotě.

### 5.2.2 Vzorky 77, 81

Na obr. 16 je graf závislosti úbytku hmotnosti vzorku (v %) na plynule stoupající teplotě pro vzorky 77 a 81. Je zde vidět, že vzorek 77 se začne rozpadat jako první. Křivka má monotónní průběh, dochází zde k úbytku hmotnosti od nízkých teplot, hlavní úbytek se pohybuje kolem teploty 300 °C a dostává se až do konstantní váhy. Vzorek 81 se pyrolyzuje déle a zbývá zde kolem 20 mol % pyrolýzního zbytku. Křivka nemá monotónní průběh a je zde několik znatelných úbytků váhy. K hlavnímu úbytku váhy vzorku 81 dochází už kolem 200 °C, další úbytek váhy můžeme pozorovat kolem teploty 300 °C a k nepatrnému úbytku dochází i u teploty 380 °C.

Graf zobrazující závislost úbytku hmotnosti vzorku (v %) na plynule stoupající teplotě pro vzorky 77, 81 je na obr. 16.

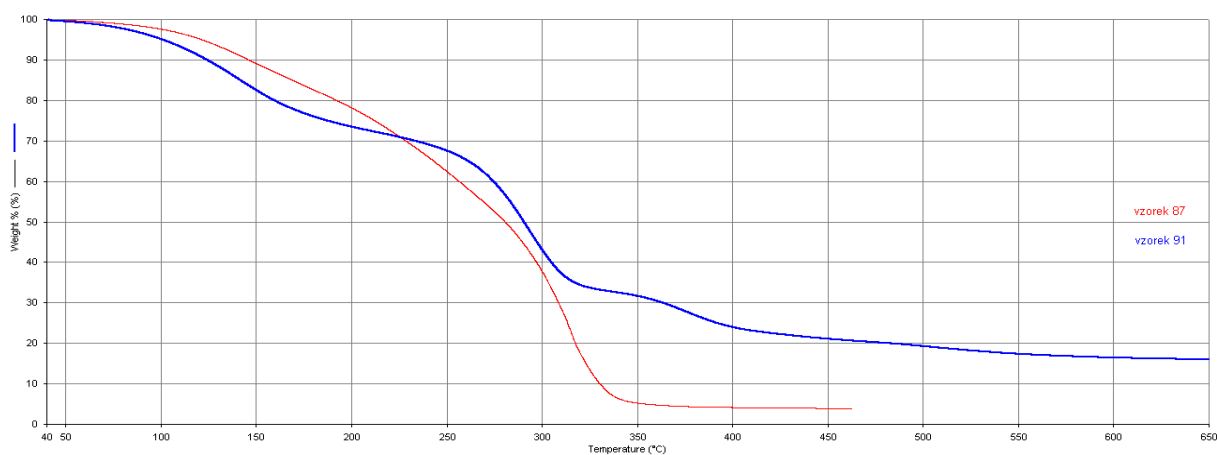


Obr. 16: Závislost úbytku hmotnosti vzorků 77, 81 (v %) na plynule stoupající teplotě.

### 5.2.3 Vzorky 87, 91

Na obr. 17 je graf závislosti úbytku hmotnosti vzorku (v %) na plynule stoupající teplotě pro vzorky 87 a 91. Je zde vidět, že vzorek 87 obsahující pouze EOEMA se opět začne rozpadat jako první. Křivka má monotónní průběh, dochází zde k úbytku hmotnosti od nízkých teplot, hlavní úbytek nastává kolem teploty 300 °C a vzorek se dostává až do konstantní váhy. Ani křivka pro vzorek 91 nemá monotónní průběh a je zde několik zratelných úbytků váhy, kdy k hlavnímu úbytku dochází již kolem 150°C, další můžeme pozorovat kolem teploty 300 °C a k nepatrnému úbytku dochází i u teploty 380 °C.

Graf zobrazující závislost úbytku hmotnosti vzorku (v %) na plynule stoupající teplotě pro vzorky 87, 91 je na obr. 17.

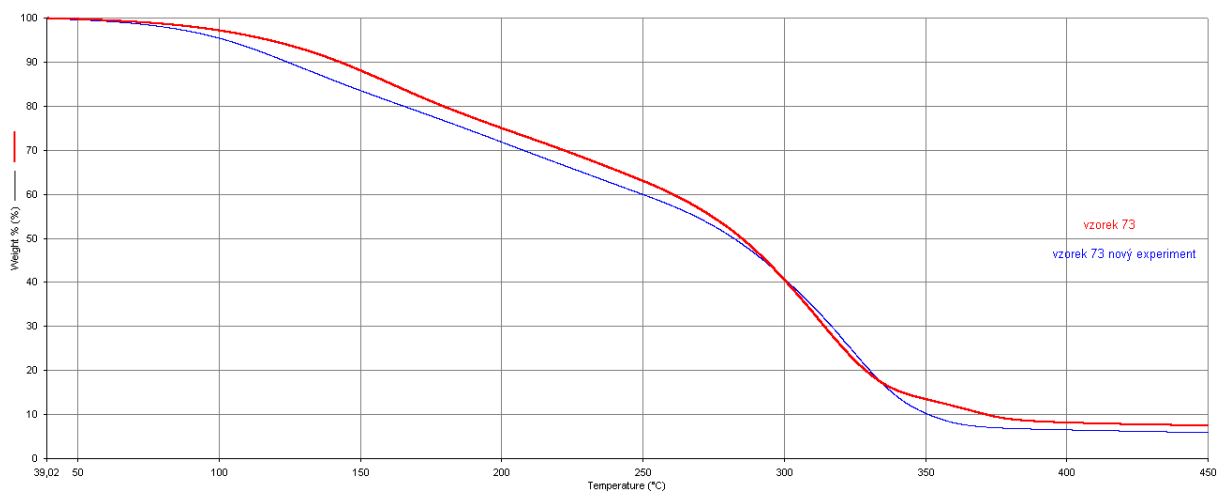


Obr. 17: Závislost úbytku hmotnosti vzorků 87, 91 (v %) na plynule stoupající teplotě.

### 5.2.4 Vzorek 73 - starý + nově připravený

Na obr. 18 je graf závislosti úbytku hmotnosti vzorku (v %) na plynule stoupající teplotě pro vzorek 73. Záměrně byl použit dvakrát stejný vzorek, který se lišil časovým odstupem přípravy; jeden vzorek byl připraven již dříve (dva měsíce) a druhý byl čerstvý. Toto měření může objasnit, jestli dochází ke stárnutí polymeru a vzniklý graf je důležitý k určení stability gelu. Z křivek je patrné, že gel úplně stabilní není a při jeho stárnutí dochází k úniku rozpouštědla. U komerčních článků lithiových baterií, které používají design uzavřené nádoby, ale únik rozpouštědla nehrozí.

Graf zobrazující závislost úbytku hmotnosti vzorku (v %) na plynule stoupající teplotě pro vzorek 73 starý a nově připravený je na obr. 18.



Obr. 18: Závislost úbytku hmotnosti vzorku 73 starého a nově připraveného (v %) na plynule stoupající teplotě.

## 6. DISKUZE

Z termální analýzy vyplývá, že obsah silylu (TMSPMA) má podstatný vliv na termální stabilitu polymeru. Vzorky, bez podílu silylové složky, vzorky 72, 77 a 81, vykazují podobné průběhy křivek. Mají monotónní průběh, a ve srovnání se vzorky obsahujícími TMSPMA, jsou z počátku termálně stabilnější, úbytek hmotnosti nastává při vyšších teplotách. Na druhou stranu je jejich celkový úbytek rychlejší a úplnější.

U vzorků, které obsahují určitý podíl silylové složky (TMSPMA), vzorky 73, 76, 81 a 91, je v grafech patrný rychlejší úbytek váhy. Na rozdíl od výše zmíněných vzorků jsou zde patrná tři stádia úbytku váhy a pyrolýzní zbytek je podstatně vyšší.

Z chemických vlastností složek gelů je nejpravděpodobnější, že první se začne vypařovat rozpouštědlo, které má relativně nízký bod varu a které tedy zapříčiňuje počáteční hmotnostní úbytek materiálu. Z grafů je patrné, že se tak děje ihned po zahájení procesu zahřívání. Fakt, že tento úbytek je rychlejší pro gely obsahující silyl, poukazuje na určitou interakci v daném materiálu. Zároveň je patrné, že svůj vliv mají i použítá síťovadla, kdy největší rozdíl v průběhu křivek je zaznamenán pro síťovadlo s nejdelším řetězcem, tzv. 4-2. Pro rozpuštění soli v mediu je nutná solvatizace iontů. V případě těchto gelových materiálů má kation několik vazebných možností. Může interagovat s kyslíky rozpouštědla, ale i všech třech složek polymeru, jelikož všechny elektronegativní kyslíky obsahují. Pokud porovnáme vzorky se silylem a bez, a ve vzorcích s obsahem silylu je rozpouštědlo volnější, můžeme dojít k názoru, že lithiové kationty interagují se silylem na úkor rozpouštědla, které pak pokud není vázáno na kationt, uniká z materiálu při nižší teplotě. Na druhou stranu, je samotný polymerní matrix stabilnější a rozkládá se při vyšší teplotě, což dokazuje pozvolnější úbytek pozorovatelný v grafech (tak zvaný druhý úbytek zmíněný výše). Větší pyrolýzní zbytek pak lze vysvětlit obsahem těžkého křemíku, který při konečné teplotě zůstává. V případě síťovadla, je možno usoudit, že délka řetězce má určitý, ač daleko menší vliv na termochemickou stabilitu materiálu, je však složité dojít k jednoznačnému závěru pouze na základě těchto měření.

Pomocí termální analýzy byl také zjišťován vliv stárnutí polymeru. Z grafu je možné usoudit, že stárnutím ztrácí polymer určité množství rozpouštědla, jelikož je zde patrný větší počáteční úbytek z čerstvého materiálu. Otázkou zůstává, zda je tento úbytek stejný pro všechny materiály nebo zda je závislý na obsahu a poměru jednotlivých složek. Důležitý je

ale fakt, že u komerčních článků lithiových baterií, které používají design uzavřené nádoby, podobný únik rozpouštědla nehrozí.

## 7. ZÁVĚR

Tato práce byla zaměřena na objasnění pojmu gelový elektrolyt, bylo popsáno jeho vhodného složení a vlastnosti a jeho využití v lithiových bateriích. Výhody a nevýhody těchto baterií byly stručně diskutovány na základě prostudované literatury. Cílem bylo také popsání přístrojů a metod termální analýzy. V praktické části bylo metodami DSC a TGA (diferenční skenovací kalorimetrie a termogravimetrická analýza) změřeno několik vzorků gelových elektrolytů a výsledné grafy byly popsány a výsledky diskutovány. Z měření termální stability pomocí DSC vyplývá, že zkoumané vzorky jsou v měřeném teplotním rozmezí stabilní. Z výsledných grafů TGA je možno dojít k závěru, že složení elektrolytu má určitý vliv na jeho termální vlastnosti, a v případě elektrolytů s přídavkem silylu dochází ke snížení teploty, při které z matrice uniká kapalná složka, zároveň je však sama polymerová matrice tepelně stabilnější. Dále bylo zjištěno, že sledovaný gelový materiál není úplně stabilní a časem se z něj vypařuje část kapalné složky.

## 8. LITERATURA

1. Sadoway, D. R., Mayes, A. M., *MRS Bulletin*, **27**, 590, (2002).
2. Linden, D., *Handbook of Batteries*, McGraw-Hill, New York 1994.
3. Vincent, C., A., Bonino, F., Lazzar, M., Scrosati, B., *Modern Batteries: An Introduction to Electrochemical Power Sources*, Edward Arnold, London 1984.
4. Mystic, L., *Jaké existují druhy baterií a jak se k nim chovat?*. V: „Shadowwork.Net“ [online]. [cit. 2011-11-17]. Dostupné z: [http://shadowwork.net/index.php?sekce=clanek&clanek\\_id=1952](http://shadowwork.net/index.php?sekce=clanek&clanek_id=1952).
5. Tarascon, J.-M., Armand, M., *Nature*, **414**, 359, (2001).
6. Brain, M., *How Lithium-ion Batteries Work*. V: „How Stuff Works“ [online]. [cit. 2011-11-28]. Dostupné z: <http://electronics.howstuffworks.com/everydaytech/lithium-ion-battery1.htm>.
7. eHow Contributor, *Uses of Lithium Batteries*. V: „eHow Tech“ [online]. [cit. 2011-12-15]. Dostupné z: [http://www.ehow.com/facts\\_5149677\\_uses-lithium-batteries.html](http://www.ehow.com/facts_5149677_uses-lithium-batteries.html).
8. Buchmann, I., *Is Lithium-ion the Ideal Battery?* V: „Battery University“ [online]. 2003 [cit. 2011-12-09]. Dostupné z: [http://batteryuniversity.com/learn/article/is\\_lithium\\_ion\\_the\\_ideal\\_battery](http://batteryuniversity.com/learn/article/is_lithium_ion_the_ideal_battery).
9. *About Li-ion batteries*. V: „Nexeon“ [online]. 2012 [cit. 2011-12-17]. Dostupné z: <http://www.nexeon.co.uk/technology/about-li-ion-batteries/>.
10. Syzdek, J., Borkowska, R., Perzyna, K., Tarascon, J.-M., Wieczorek, W., *Journal of Power Sources*, **173**, 712, (2007).
11. Syzdek, J., Armand, M., Marcinek, M., Zelewska, A., Żukowska, G., Wieczorek, W., *Electrochimica Acta*, **55**, 1314, (2010).

12. Song, D., Ikuta, H., Uchida, T., Wakihara, M., *Solid State Ionics*, **117**, 151, (1999).
13. Hunter, J. C., *Journal of Solid State Chemistry*, **39**, 142, (1981).
14. Aydin, H., Bozkurt, A., *Journal of Applied Polymer Science*, **124**, 1193, (2012).
15. Ramesh, S., Bing, K., N., *Journal of Materials Engineering and Performance*, **21**,89, (2012).
16. Jindrová P., *Úvod*, V: „Bakalářská práce – Charakterizace polymerů metodami termální analýzy“, Zlín 2005, str. 1-21.
17. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, *Termická analýza - teorie*. V: „Návody k laboratorním cvičením - Fyzikální metalurgie“ [online]. Praha 2008 [cit. 2012-01-05]. Dostupné z: [www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/labor/fm\\_termicka\\_analyza/teorie.htm](http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/labor/fm_termicka_analyza/teorie.htm).
18. Bermudez, V.de Z., Silva, M. M., *Lithium-doped hybrid polymer electrolytes*. V: „Polymer electrolytes, Fundamentals and applications“, Woodhead Publishing 2010, str. 176-210.
19. Sperling, L. H., *Introduction to Polymer Science*. V: „Introduction to Physical Polymer Science“, 2. ed., John Wiley and Sons, Inc., New York 1992, str. 1-22.
20. Kalous, V., *Metody založené na měření teploty*. V: „Základy fyzikálně chemických metod“, SNTL, Praha 1975, str. 24-46.
21. Geohegan, D., *Facilities*. V: „Center for Nanophase Materials Sciences at Oak Ridge National Laboratory (ORNL)“ [online]. OakRidge [cit. 2012-01-05]. Dostupné z: <http://www.ornl.gov/~odg/calorimetry.html>.



22. Technická univerzita v Liberci, *Diferenciální skenovací kalorimetrie*. V: „Studijní materiály - Vlastnosti a inženýrské aplikace plastů“ [online]. Liberec 2008 [cit. 2012-01-05]. Dostupné z: [www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/stud\\_materialy/vip/p4/DSC.pdf](http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/stud_materialy/vip/p4/DSC.pdf).
23. Pinkas, J., Losos Z., *Termická analýza*, V: „Syntéza a analýza nových materiálů (laboratorní cvičení)“ [online]. Brno 2004 [cit. 2012-01-07]. Dostupné z: [http://sci.muni.cz/chemsekce/c8870/pdf/Uloha8\\_Termanal.pdf](http://sci.muni.cz/chemsekce/c8870/pdf/Uloha8_Termanal.pdf).
24. Veselá A., *Přístroj pro TG analýzu - termováha*, V: „Laboratoř chemické analýzy“ [online]. Praha [cit. 2012-01-10]. Dostupné z: [www.vscht.cz/clab/lta/](http://www.vscht.cz/clab/lta/).
25. Blažek, A., *Termická analýza*, SNTL, Praha 1972, ISBN 04-626-72.
26. Daniels, T., *Thermal analysis*, BIP Chemicals Ltd Warley, Worcestershire, England 1973, ISBN 85038 034 0.
27. Groenewoud, W. M., *Analysis of polymers by thermal analysis*, The Netherlands 2003, ISBN 0-411-50097.
28. Staf, M., Skoblja, S., Buryan, P., *Pyrolýza odpadní biomasy*. V: „Energie z biomasy – seminář“, 2003, str. 99-105.
29. Sequeira, C. A. C., Santos, D. M. F., *Introduction to polymer electrolytes materials*. V: “Polymer electrolytes, Fundamentals and applications“, Woodhead Publishing 2010, str. 3-52.
30. Bohnke, O., Frand, G., Rezrazi, M., Rouselot, C., Truche, C., *Solid State Ionics*, **66**, 97, (1993).
31. Scrosati, B., *Applications of Electroactive Polymers*, Ed., Champman&Hall, London 1993.

32. Gray, F. M., *Solid Polymer Electrolytes: Fundamentals and Technological Applications*, VCH Publishers, Inc, New York 1991.
33. Wright, P. V., *Journal of Polymer Science, Polymer Physics*, **14**, 995, (1976).
34. Bruce, P. G., Vincent, C. A., *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions*, **89**, 3187, (1993).
35. Ibrahim, S., Yasin, S. M. M., Nee, N. M., Ahmad, R., Johan, M. R., *Solid State Communication*, **152**, 426, (2012).
36. Al-Hawarin, J., Ayesh, A. S., Abdel-Rahem, R. A., *Chinese Journal of Polymer Science*, **30**, 143, (2012).
37. Bruce, P. G., *Electrochimica Acta*, **40**, 2077, (1995).
38. Frech, R., Huagn, W., *Solid State Ionics* **72**, 103, (1994).
39. Gejji, S. P., Johansson, P., Tegenfeldt, J., Lindgren, J., *Computational Polymer Science*, **5**, 99, (1995).
40. (2-Ethoxyethyl)methakrylát. V: „MerckChemicals“ [online]. © MerckKGaA Deutschland 2012 [cit. 2012-03-11]. Dostupné z: [http://www.merckmillipore.com/germany/2ethoxyethyl-methacrylat/MDA\\_CHEM840085/p\\_GSub.s1Lc8MAAAEWi.EfVhTl](http://www.merckmillipore.com/germany/2ethoxyethyl-methacrylat/MDA_CHEM840085/p_GSub.s1Lc8MAAAEWi.EfVhTl).
41. 3-(trimethoxysilyl)propyl methakrylát. V: „Sigma-Aldrich“ [online]. St. Louis [cit. 2012-03-14]. Dostupné z: [http://www.sigmaaldrich.com/etc/medialib/docs/Sigma/Product\\_Information\\_Sheet/1/m6514pis.Par.0001.File.tmp/m6514pis.pdf](http://www.sigmaaldrich.com/etc/medialib/docs/Sigma/Product_Information_Sheet/1/m6514pis.Par.0001.File.tmp/m6514pis.pdf).
42. Doeff, M. M., Ferry, A., Ma, Y., Ding, L., Jonghe, L. C. D., *Journal of The Electrochemical Society*, **144**, L20, (1997).
43. Jin, J. H., Hong, S. U., Won, J., Kang, Y. S., *Macromolecules*, **33**, 4932, (2000).

44. Bernson, A., Lindgren, J., *Solid State Ionics*, **86-88**, 369, (1996).
45. Lauenstein, Å., Tegenfeld, J., *Journal of Physical Chemistry B*, **101**, 3311, (1997).
46. Furlani, M., Ferry, A., Franke, A., Jakobsson, P., Mellander, B.-E., *Solid State Ionics*, **113-115**, 129, (1998).
47. Gautier, M. F., Armand, M., Muller, D., *Electroresponsive Molecules and Polymeric Systems*, **1**, Dekker, New York, (1988).
48. Capiglia, C., Saito, Y., Kataoka, H., Kodama, T., Quartarone, E., Mustarelli, P., *Solid State Ionics*, **131**, 291, (2000).
49. Hug, R., Farrington, G. C., Koksang, R., Tonder, P. E., *Solid State Ionic*, **57**, 277, (1992).
50. Blint, R. J., *Journal of The Electrochemical Society*, **144**, 787, (1997).
51. Johansson, A., Lauenstein, Å., Tegenfeldt, J., *Journal of Physical Chemistry*, **99**, 6163, (1995).
52. Zhou, L., Lucht, B. L., *Journal of Power Source*, **205**, 439, (2012).
53. Bhatt, M. D., Cho M., Cho, K., *Journal of Solid State Electrochemistry*, **16**, 435, (2012).