



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 S NANOČÁSTICEMI

GEL POLYMER ELECTROLYTES WITH NANOPARTICLES

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Radek Szotkowski

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Michal Jahn

BRNO 2017

Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor **Elektrotechnická výroba a materiálové inženýrství**

Ústav elektrotechnologie

Student: Bc. Radek Szołkowski

ID: 146105

Ročník: 2

Akademický rok: 2016/17

NÁZEV TÉMATU:

Gelové polymerní elektrolyty s nanočásticemi

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Prostudujte literaturu zabývající se gelovými elektrolyty na bázi MMA pro lithno-iontové baterie.

Připravte gelové polymerní elektrolyty na bázi MMA s lithnými solemi v kombinaci s různými rozpouštědly s přídavkem vybraných typů nanočástic.

Porovnejte dva typy polymerace, tepelnou a pomocí UV světla.

U všech připravených vzorků změřte jejich elektrochemické vlastnosti a výsledky porovnejte.

U vybraných vzorků proveďte termickou analýzu a stanovte vliv množství nanočástic v gelovém elektrolytu na teplotní vlastnosti a stabilitu.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání: 6.2.2017

Termín odevzdání: 25.5.2017

Vedoucí práce: Ing. Michal Jahn

Konzultant:

doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.
předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

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

Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Vysoké učení technické v Brně / Technická 3058/10 / 616 00 / Brno

ABSTRAKT

Tato diplomová práce pojednává o gelových polymerních elektrolytech vytvořených na bázi methylnmethakrylátu s vybranými typy nanočástic. V práci jsou rozebrány i metody pro měření elektrochemických vlastností gelových polymerních elektrolytů. Praktická část se zabývá přípravou vzorků gelových polymerních elektrolytů s různým obsahem alkalické soli v rozpouštědle, vytvořením gelů s různým obsahem nanočástic a porovnáním gelových polymerních elektrolytů polymerovaných teplem a UV zářením. V práci dochází k vyhodnocení těchto vzorků z hlediska elektrické vodivosti a potenciálových oken, u vybraných vzorků byla provedena termická analýza.

KLÍČOVÁ SLOVA

Methylmethakrylát, Gelové polymerní elektrolyty, Elektrolyt, Li-ion akumulátory, Lithné ionty, Iontová vodivost, Polymerace, Impedanční spektroskopie, Cyklická voltametrie, Nanočástice, UV světlo

ABSTRACT

This master's thesis concerns gel polymer electrolytes formed on a methyl methacrylate base with selected types of nanoparticles. In the thesis are also analyzed the methods for measuring electrochemical properties. The practical portion deals with sample preparations of gel polymer electrolytes with different contents of alkaline salt in a solvent, creating gels with different nanoparticle content and comparing gel polymer electrolytes polymerized with heat and UV radiation. The thesis deals with the evaluation of these samples from the viewpoint of electrical conductivity and potential windows as well as thermal analysis of selected samples.

KEY WORDS

Methyl methacrylate, , Gel polymer electrolytes, Electrolyte, Li-on battery, Lithium ions, Ionic conductivity, Polymerization, Impedance spectroscopy, Cyclic voltammetry, Nanoparticles, UV light

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

SZOTKOWSKI, R. *Gelové polymerní elektrolyty s nanočásticemi*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2017. 73 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Michal Jahn.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svoji diplomovou práci na téma Gelové polymerní elektrolyty s nanočásticemi jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této diplomové práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a/nebo majetkových a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brně dne

.....

(podpis autora)

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji vedoucímu diplomové práce Ing. Michalovi Jahnovi, za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mé diplomové práce.

V Brně dne

.....

(podpis autora)

Obsah

| | |
|---|----|
| ÚVOD | 8 |
| 1 ELEKTROLYTY | 9 |
| 1.1 Pevné elektrolyty | 9 |
| 1.2 Kapalné elektrolyty..... | 9 |
| 2 Gelové polymerní elektrolyty..... | 9 |
| 2.1 Historie polymerních elektrolytů..... | 10 |
| 2.2 Vlastnosti a využití gelových polymerních elektrolytů..... | 10 |
| 2.3 Základní mechanismy probíhající v gelových polymerních elektrolytech..... | 11 |
| 2.3.1 Polymerace gelových elektrolytů | 11 |
| 2.3.2 Iontová vodivost..... | 12 |
| 2.3.3 Rozpustnost solí | 13 |
| 2.3.4 Koncentrační závislost | 13 |
| 2.3.5 Teplotní závislost | 13 |
| 2.3.6 Kompatibilita komponent..... | 14 |
| 2.4 Měření vodivosti elektrolytu a používané analýzy..... | 14 |
| 2.4.1 Impedanční spektroskopie..... | 14 |
| 2.4.2 Cyklická voltametrie | 16 |
| 2.4.3 Termogravimetrie TGA, DTA | 17 |
| 2.5 Využití gelových polymerních elektrolytů | 17 |
| 2.5.1 Lithno-iontové baterie | 17 |
| 2.5.2 Elektrochromní prvky | 18 |
| 2.5.3 Superkondenzátory..... | 18 |
| 3 Nanočástice | 19 |
| 3.1 Využití nanotechnologií a nanomateriálů..... | 19 |
| 3.2 Nanočástice v GPE..... | 20 |
| 3.3 Použité nanočástice..... | 20 |
| 3.3.1 Oxid hlinitý – Al_2O_3 | 20 |
| 3.3.2 Oxid wolframový – WO_3 | 20 |
| 3.3.3 Oxid zirkoničitý – ZrO_2 | 21 |
| 3.3.4 Oxid Lanthanitý – La_2O_3 | 21 |
| 4 Experimentální část..... | 22 |
| 4.1 Použité chemikálie..... | 22 |
| 4.1.1 Sůl – LiClO_4 (Chloristan lithný) | 22 |
| 4.1.2 Sůl – Lithium hexafluorofosfát (LiPF_6) | 22 |
| 4.1.3 Rozpouštědlo – Propylen karbonát (PC)..... | 23 |

| | | |
|-------|--|----|
| 4.1.4 | Rozpouštědlo – Ethylen karbonát : diethyl karbonát (EC:DEC) | 23 |
| 4.1.5 | Monomer – Methylmethakrylát (MMA)..... | 24 |
| 4.1.6 | Sít'ovací činidlo – Ethylenglykol dimethakrylát (EDMA)..... | 24 |
| 4.1.7 | Iniciátor UV záření – Benzoin ethyl ether (BEE) | 24 |
| 4.1.8 | iniciátor polymerace - Azobis isobutyronitril (AIBN)..... | 25 |
| 4.1.9 | Nanočástice | 25 |
| 4.2 | Použité přístroje, zařízení a pracovní pomůcky..... | 25 |
| 4.3 | Příprava gelových polymerních elektrolytů na bázi MMA | 26 |
| 4.4 | Gelové polymerní elektrolyty s různou hodnotou molární koncentrace soli v rozpouštědle - úvodní studie | 29 |
| 4.4.1 | Příklad výpočtu pro molární koncentraci soli v rozpouštědle | 29 |
| 4.4.2 | Vyhodnocení vodivosti, potenciálových oken a termické analýzy | 32 |
| 4.5 | Chemické složení základního gelu | 34 |
| 4.6 | Srovnání tepelné polymerace a polymerace pomocí záření UV světla | 35 |
| 4.7 | Gelové polymerní elektrolyty s obsahem nanočástic | 39 |
| 4.7.1 | Příklad výpočtu pro složení gelu s obsahem nanočástice Al ₂ O ₃ | 39 |
| 4.7.2 | Gelové polymerní elektrolyty s obsahem nanočástic Al ₂ O ₃ – jehličky | 41 |
| 4.7.3 | Gelové polymerní elektrolyty s obsahem nanočástic Al ₂ O ₃ | 44 |
| 4.7.4 | Gelové polymerní elektrolyty s obsahem nanočástic WO ₃ | 48 |
| 4.7.5 | Gelové polymerní elektrolyty s obsahem nanočástic ZrO ₂ | 52 |
| 4.7.6 | Gelové polymerní elektrolyty s obsahem nanočástic La ₂ O ₃ | 56 |
| 4.8 | Porovnání všech gelových polymerních elektrolytů s přidanými nanočásticemi..... | 60 |
| 5 | Zhodnocení výsledků | 64 |
| 6 | Závěr..... | 66 |
| | SEZNAM OBRÁZKŮ | 67 |
| | SEZNAM TABULEK..... | 69 |
| | SEZNAM ZKRATEK..... | 70 |
| | SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY | 71 |

ÚVOD

V současné době je zaměřena pozornost především na vývoj nových materiálů a technologií použitelných pro moderní zdroje elektrické energie. Vývoj představuje zlepšení jejich efektivity, spolehlivosti a ekologičnosti a s tím spojené i menší finanční náklady vynaložené na získání materiálů potřebných k výrobě těchto zdrojů elektrické energie. Jako perspektivní se v této oblasti gelové polymerní elektrolyty, které nahrazují kapalné elektrolyty.

Úkolem gelových polymerních elektrolytů je vzájemně oddělit anodu a katodu, kde hraje významnou roli při přenosu elektronů a iontů lithia během nabíjecích a vybíjecích procesů. Je také jedním z klíčových prvků, který ovlivňuje efektivitu a účinnost baterie. Současný vývoj gelových polymerních elektrolytů se zaměřuje především na zvýšení iontové vodivosti, rozšíření potenciálového okna a zlepšení chemické i elektrochemické stability polymeru i rozpouštědla z hlediska dlouhodobých vlastností. [9], [15]

Oproti kapalným elektrolytům se vyznačují řadou výhod. Gelové polymerní elektrolyty jsou odolnější vůči vibracím, mechanickému namáhání a poškození, vysokým tlakům nebo teplotám, vyznačují se větší odolností vůči objemovým změnám elektrod a také dobrou přilnavostí gelu k povrchu elektrody, tím omezí vytvoření agregátů na povrchu elektrody a poskytne tak ochranu proti vnitřnímu zkratování a snižování kapacity. Gelové polymerní elektrolyty taktéž odstraňují riziko vylití elektrolytu. [2], [12], [15]

Diplomová práce se ve své úvodní části zabývá teoretickými poznatky souvisejících s gelovými polymerními elektrolyty, jejich historií, vlastnostmi, základních probíhajících mechanismů, měření vlastností a využití elektrolytů. V práci je také pojednáno o nanočásticích, jež jsou hlavním prvkem pro experimentální část, kde došlo k modifikaci gelových elektrolytů právě pomocí nanočástic. Dále je zde porovnání mezi dvěma typy polymerace: tepelnou a UV zářením. V závěrečné části jsou veškerá naměřená data vyhodnocena.

Tato práce se zabývá přípravou a vyhodnocením vzorků gelových polymerních elektrolytů na bázi methylnmethakrylátu se zaměřením na zlepšení požadovaných vlastností, kladených na gelové polymerní elektrolyty s následným využitím v Li-ion akumulátorech. Vyhodnocování zde probíhá na základě posouzení jejich měrné elektrické vodivosti, která je počítána na základě impedance, pomocí metody elektrochemické impedanční spektroskopie. Vývoj gelových polymerních elektrolytů je také zaměřen na rozšíření potenciálového okna, jež je v práci zpracováno a vyhodnoceno. Vybrané vzorky jsou podrobeny termické analýze metodou TGA (termogravimetrie) a DTA (diferenční termická analýza). [2], [12], [15]

1 ELEKTROLYTY

Pojmem „elektrolyt“, lze zkráceně označit soustavu, jež obsahuje pohyblivé ionty. Elektrolyty jsou roztoky nebo taveniny, které umožňují vést elektrický proud. Většinou vzniknou rozpuštěním iontových sloučenin ve vhodném rozpouštědle. V elektrolytech je elektrický proud přenášený pomocí iontů, nikoliv pomocí elektronů. Na rozdíl od elektronů mají ionty menší pohyblivost, větší velikost čili vyznačují se menší vodivostí. Elektrolyty proto řadíme mezi vodiče II. třídy. [1], [2]

Elektrolyty lze rozdělit do třech základních skupin. Jsou to elektrolyty pevné, kapalné a gelové polymerní elektrolyty. [4]

1.1 Pevné elektrolyty

Pevné elektrolyty byly poprvé vyzkoušeny na konci 70. let. Jedná se o iontové krystaly, kde musí nastat porucha v krystalové mřížce, aby mohlo docházet k transportu iontů. Jedná se o Schottkyho nebo Frenkelovu poruchu, ty mají za následek zvýšení vodivosti pevných elektrolytů. Schottkyho porucha je způsobena přesunem aniontu a kationtu na povrch krystalu. Neobsazením mřížkové polohy vzniká vakance. Frenkelova porucha vzniká přesunem kationtu nebo aniontu do intersticiální polohy, čímž dojde k uvolnění polohy, k vytvoření vakantní mřížkové pozice. Zpravidla se jedná o částici, která se uvolnila ze své normální polohy v mřížce. [4], [5]

Pevné elektrolyty obsahují pevný polymer, lithiovou nebo jinou sůl a keramický oxid Al_2O_3 . Tyto elektrolyty bývají ve vlhkých podmínkách velmi nestabilní, tudíž se z nich obtížně tvarují tenké vrstvy. [3]

1.2 Kapalné elektrolyty

Kapalné elektrolyty se člení na silné, středně silné a slabé. Silné elektrolyty obsahují pouze ionty a proběhla v nich zcela disociace čili zcela dochází k rozpadu elektrolytu na anionty a kationty. Na disociaci se podílí molekuly rozpouštědla, které pomáhají překonat elektrostatické síly mezi ionty, a tím pomáhají i k jejich oddělení mezi sebou čili disociací. Středně silné a slabé elektrolyty obsahují vedle iontů také nedisociované elektrolyty (u středně silných se disociace pohybuje v rozmezí 2–30 %, u slabých v je disociace menší než 2 %). [4], [6]

Pro kvantitativní vyjádření disociace se uvádí pojem stupeň disociace α , ten je definován jako podíl látkového množství elektrolytu disociovaného na ionty a celkového látkového množství tohoto elektrolytu. Kromě koncentrace závisí stupeň disociace také na typu rozpouštědla. [6]

2 Gelové polymerní elektrolyty

Gelový elektrolyt se obecně skládá z tekutého elektrolytu tvořeného ionty různých solí (např. Li^+ a ClO_4^- , Li^+ a BF_4^-). Ionty bývají rozpuštěny organickými kapalinami (např. propylenkarbonát – PC, sulfolan), uchycených ve vhodné polymerní síti nebo matici. Oligomerní složka se přidává ve zvoleném poměru tak, aby při procesu polymerace byla dosažena gelová struktura žadanych parametrů. [9]

2.1 Historie polymerních elektrolytů

Uvádějí se tři vývojové generace o vývoji polymerních elektrolytů.

První generace byla založena na bázi polyethylenoxidu (PEO) obsahujícího chloristan lithný. Příprava tenkovrstvých elektrolytů spočívala v rozpuštění LiClO_4 a PEO v acetonitrilu a následném odpaření rozpouštědla. Nevýhodou těchto elektrolytů byla jejich nízká měrná vodivost – γ , která se pohybovala v řádech 10^{-6} S/cm při pokojové teplotě a také nutnost rozpuštění polymeru. [12]

Druhá generace se vyznačovala zvýšením měrné vodivosti asi o dva řády za nízkých teplot (i pod 0°C) přidáním plastifikátorů, resp. změkčovadel. [12]

Třetí generace polymerních elektrolytů představuje systém složený z aprotického (bezvodného) rozpouštědla obsahujícího rozpuštěnou sůl a monomer. Po procesu polymerace je sůl stále ukotvena ve struktuře polymeru, který má formu gelu. Výhodou oproti předešlým generacím je jejich vyšší vodivost a odpadá nutnost dlouhého rozpouštění polymeru. Tato generace elektrolytů je nazývána gelovými elektrolyty nebo polymerními gelovými elektrolyty. Použití aprotických rozpouštědel, především karbonátů (propylen karbonát – PC, ethylen karbonát – EC, diethyl karbonát – DEC, nebo dimethyl karbonát – DMC) a jejich směsí, zvyšuje vodivost látek při pokojové teplotě na jednotky až desítky mS/cm. Elektrochemická stabilita gelových polymerních elektrolytů je obvykle vysoká, potenciálové okno je využitelné v rozmezí 3,5 až 4,5 V. [12], [13]

2.2 Vlastnosti a využití gelových polymerních elektrolytů

Gelové elektrolyty mají řadu výhod oproti tekutým elektrolytům. Mezi nejvýznamnější výhody patří vyšší bezpečnost, vysoká tvarová flexibilita (což umožňuje výrobu velmi tenkých baterií a superkondenzátorů kompaktních rozměrů), nebo odolnost vůči vysokým teplotám a tlakům (např. pro zařízení, která neobsahují kapalinu, lépe odolávají vibracím, mechanickým deformacím a nárazu). [2], [9], [10]

Nízká hustota elektrolytu snižuje hmotnost baterie, což je jeden ze základních požadavků u mobilních zařízení při výběru vhodného zdroje elektrické energie. Polymerní elektrolyty jsou lépe odolné vůči objemovým změnám elektrod, ke kterým dochází během interkalačních a deinterkalačních reakcí (čili nabíjení a vybíjení baterie), dobrou přilnavostí elektrolytu k povrchu elektrody je zabráněno vytváření jehličkových, vláknitých i jinak nepravidelných agregátů na elektrodovém povrchu během používání, a tím snižování kapacity baterie. Významná aplikace gelů je i při využití v elektrochromních prvcích (např. samozatmavovací zpětná zrcátka, smart windows). [2], [9], [10]

Současný trend vede k zaměření se na zlepšení parametrů polymerních elektrolytů. Jedná se o zvýšení iontové vodivosti, rozšíření dostupného potenciálového okna, minimální tenze par při provozu, zlepšení dlouhodobé chemické i elektrochemické stability polymeru a ukotveného rozpouštědla, kompatibilita s elektrodami, vysoká životnost. [2], [9], [10]

2.3 Základní mechanismy probíhající v gelových polymerních elektrolytech

2.3.1 Polymerace gelových elektrolytů

Makromolekulární látky se obvykle nazývají polymery (poly = mnoho), jelikož vznikají z mnoha dílů jednodušší sloučeniny monomeru (monos = jediný). Dělí se na termoplasty a reaktoplasty. Termoplasty představují lineární a větvené polymery, které je možno opakovaně tavit, tvářet a rozpouštět. Reaktoplasty, nebo termosety jsou polymery, které při vyšší teplotě zesílují a vytvářejí síťové struktury. Jsou nerozpustné a nedají se formovat za vyšší teploty. Do této skupiny patří i gelové polymerní elektrolyty. [7]

Polymerace je chemický proces, při němž se z jednoduchých molekul monomeru vzniká polymer. Existuje několik základních typů polymerace: polykondenzace, řetězová polymerace, polyadice a koordinační polymerace. [7]

Polymerním gelem je chápána trojrozměrná síť makroskopických velikostí a elastických vlastností. Proces vzniku gelu se nazývá gelace. Síť může vzniknout z lineárního polymeru nebo jeho roztoku, vytvoří-li se mezi makromolekulami dostatečný počet spojů. Gelové polymerní elektrolyty se připravují tzv. gelací třemi základními způsoby: tepelnou, světelnou a chemickou polymerací. [7]

- **Tepelná polymerace**

Tento postup přípravy spočívá v roztavení hostujícího polymeru a následného smíchání s tekutým elektrolytem, složeným z organické kapaliny a lithné nebo jiné soli. Tímto vznikne horký viskózní roztok, ze kterého je po nalití do teflonové formy vytvořen tenký polymerní elektrolytický film. [8]

První gel připravený touto technologií byl na bázi Polyakrylonitrilu (PAN), obsahující propylen karbonát a NH_4ClO_4 v cele, skládající se z Cu-S katody a Li anody. Později byly zkoumány i systémy obsahující LiClO_4 a hostující polymerní materiály na bázi Polyvinylidenfluoridu (PVDF). Vodivost těchto elektrolytů se pohybuje v rozmezí 10^{-8} až 10^{-4} S/cm při pokojové teplotě a závisí také na konečném složení elektrolytu. Další možností při přípravě se jeví použití iniciátoru polymerace azobisisobutyronitrilu (AIBN). Tyto materiály jsou rozměrově stabilní, především pod teplotou jejich přípravy, a projevují se vyšší vodivostí při pokojové teplotě. [8]

- **Světelná polymerace**

Tato metoda spočívá v uchycení tekutého elektrolytu ve fotocitlivém polymeru. Roztok, obsahující monomer, a malé množství foto iniciátoru jsou smíchány s elektrolytem, složeným z organické kapaliny a lithné soli. Takto vytvořená směs může obsahovat i malé množství flexibilního polymeru pro předání pružnosti a ohebnosti gelovému filmu. V takovém případě jsou složky lithné nebo jiné soli rozpuštěny v organické kapalině, kde se pak přidá monomer a foto iniciátor. Po smíchání je roztok nalit přímo na lithnou nebo jinou fólii, či na propustný papír a osvětlován UV zářením. Používají se rozpouštědla s nižším bodem varu než při tepelné polymeraci. Vodivost těchto elektrolytů se pohybuje mezi 10^{-5} – 10^{-3} S/cm. [8]

- **Chemická polymerace**

Pro přípravu gelových elektrolytů touto metodou se používá pryskyřice SUPERACRYL, známá ze zubního lékařství. Skládá se ze dvou složek: tekutého monomeru a práškového oligomeru, který je po smíchání iniciován k polymeraci. Do roztoku alkalické soli (LiClO_4 , LiBF_4 , nebo jiné) a organické kapaliny PC vakuově destilované se přidá požadované množství monomeru a oligomeru. Množstvím práškového oligomeru ve směsi je dána doba tuhnutí. Čím více prášku, tím rychleji směs tuhne. Vodivost se pohybuje v rozmezí 10^{-4} až 10^{-3} S/cm při pokojové teplotě. [8]

2.3.2 Iontová vodivost

Jedná se o pohyb iontů. Jejich přenos probíhá spolu s nabitými částicemi jako náhodný Brownův pohyb, který je příčinou opakovaného srážení rozpuštěných částic. Bez připojení vnějšího pole je iontový pohyb neuspořádaný, po připojení elektrického pole dojde k jeho usměrnění a začne protékat proud. V elektrolytech rozlišujeme dva typy iontové vodivosti: [2]

- Vlastní vodivost způsobená pohybem iontů, které vznikly při disociaci molekul
- Nevlastní vodivost způsobená pohybem iontů příměsí a nečistot

Vodivost elektrolytů závisí na teplotě, jelikož s rostoucí teplotou roste driftová pohyblivost iontů. Viskozita elektrolytu klesá s rostoucí teplotou. Nižší viskozita umožňuje lehčí pohyb iontů, což má za následek vyšší vodivost. Vodivost lze vypočítat ze vztahu:

$$\gamma = A \cdot e^{-\frac{b}{T}}, \quad (1)$$

kde γ – konduktivita [$\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$], A a b – materiálové konstanty, T – termodynamická teplota [K].

Kapalné i gelové elektrolyty obsahují alespoň dva typy pohyblivých iontů opačného znaménka. Pro menší koncentrace iontů existuje předpoklad, že se ionty pohybují nezávisle na sebe a vodivosti elektrolytů jsou rovné součtu příspěvků jednotlivých vodivostí, které přísluší jednotlivým iontům. Porovnání vodivostí gelů, které obsahují ekvivalentní množství různých solí, poskytuje představu o poměrné velikosti sil bránících pohybu iontů. [2]

V elektrolytech platí Ohmův zákon $\Delta U = RI$, kde ΔU je úbytek napětí [V], R je odpor [Ω] a I je protékající proud [A]. Celkový odpor lze určit ze vztahu:

$$R = \rho \frac{l}{S}, \quad (2)$$

kde ρ je měrný elektrický odpor (rezistivita) [Ωm], l je délka cesty [m], S je průřez, kterým protéká proud [m^2]. V elektrochemii je však výhodnější počítat s převrácenou hodnotou odporu R čili s konduktancí a měrnou konduktancí či konduktivitou. Toho lze docílit ze vztahu:

$$G = \frac{1}{R} = \gamma \frac{S}{l}, \quad (3)$$

kde G je celková konduktance [S], γ je konduktivita neboli měrná elektrická vodivost [S/m], poměr S/l je konstanta článku a značí se K_c . U roztoků, na rozdíl od kovů je měrná vodivost závislá na koncentraci c [mol·m⁻³], a proto se zde zavádí veličina zvaná molární měrná vodivost [S·m²·mol⁻¹] daná vztahem:

$$\Lambda = \frac{\gamma}{c}, \quad (4)$$

kde c je koncentrace látkového množství [mol/m³]. [7]

2.3.3 Rozpustnost solí

K dokonalému rozpuštění vybraných solí v rozpouštědle dochází v případě, kdy je mřížková energie solí kompenzována dostatečným množstvím interakcí mezi iontem a rozpouštědlem k záporné změně ΔG Gibbsovy volné energie. U polymerních elektrolytů jsou polární skupiny navázané na řetězci polymeru s tím, že anionty bývají obvykle slabě solvatovány (obaleny molekulami rozpouštědla vlivem sil nevazebné interakce). Solvatační energie je pro rozpustnost solí rozhodující. Velikost interakce mezi kationtem a polymerem významně závisí na typu použité soli a monomeru. Tento jev dále ovlivňuje teplotu, tlak a molární koncentraci soli. [14], [15]

2.3.4 Koncentrační závislost

Zlepšení iontové vodivosti lze dosáhnout zvýšením počtu nosičů náboje (nejčastěji zvýšením molární koncentrace soli). Každý polymerní systém má koncentrační optimum, po jehož dosažení dochází při dalším navyšování množství soli k poklesu vodivosti. Vlivem minimálních vzdáleností mezi ionty koncentrovaných roztoků vytváří solvatované kladné a záporné ionty páry, nebo agregáty. Tímto jevem dochází ke snížení počtu nosičů náboje a také dochází k omezení mobility volných iontů kvůli jejich velikosti. Omezení vodivosti po překročení koncentračního optima souvisí také s tím, že přidáním soli může polymerní řetězec tuhnout a sníží tak iontovou mobilitu v systému. [14]

2.3.5 Teplotní závislost

Transport iontů je tepelně iniciovaný jev. Tento jev je úzce spojen s dynamikou a mobilitou všech komponent v gelovém polymerním elektrolytu. Konduktivitu především ovlivňuje dynamika polymerního řetězce a rozpouštědla. Bylo dokázáno, že teplotní závislost konduktivity je v těchto gelových systémech úzce spojena s prostorovým uspořádáním, tzv. morfologií. Tepelnou závislost konduktivity v polykrystalických elektrolytech lze popsat Arrheimovým vztahem [14] :

$$\gamma = \gamma_0 e^{\frac{-E_A}{RT}}, \quad (5)$$

kde vodivostní mechanismus vyžaduje kvantum tepelné energie dané velikostí aktivační energie E_A .

Vodivostní mechanismy byly dále pro polymerní elektrolyty popsány perkolační teorií vazeb. Z této teorie vyplývá, že kationty přeskakují po prázdných koordinačních místech podél osy polymerního řetězce. Tato volná koordinační místa vznikají a zanikají v závislosti

na pohybu polymerního řetězce. Pohyblivost kationtů tedy silně závisí na dynamice gelového systému a na interakci mezi kationtem a polymerem. Jestliže se do gelů přidá plastifikátor, dojde ke změně dynamiky a systému koordinačních míst na polymerním řetězci. [14], [15]

2.3.6 Kompatibilita komponent

Na komponenty gelového polymerního elektrolytu jsou kladeny požadavky, především na vysokou teplotní a elektrochemickou stabilitu a také vzájemnou kompatibilitu jednotlivých komponent. Sůl musí být v použitém rozpouštědle dokonale rozpuštěna, respektive musí být disociována bez vzniku dalších reakcí. K dlouhodobému fungování bateriového článku musí být také zachována kompatibilita mezi elektrolytem a aktivními elektrodami, separátory, elektrodovými kolektory a také vnějším obalem. [14], [15]

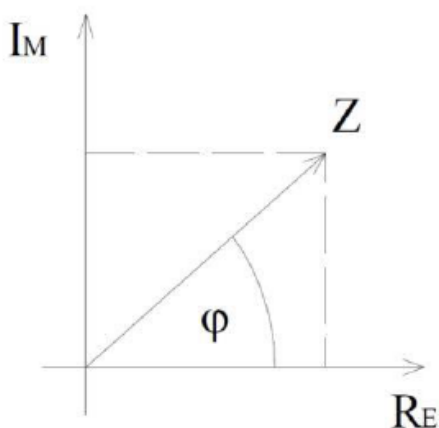
2.4 Měření vodivosti elektrolytu a používané analýzy

Pohybem iontů nebo velkých nabitých koloidních částic dochází ke vzniku elektrického proudu v elektrolytech. Vodivost v elektrolytech může být iontová nebo elektroforetická. Protože elektrický proud vzniká pohybem iontů, které jsou větší a mají menší pohyblivost než elektrony, jedná se o vodiče 2. řádu, zatímco u kovů, kde je elektrický proud podmíněn pohybem elektronů, se jedná o vodiče 1. řádu. [12]

2.4.1 Impedanční spektroskopie

U gelových polymerních elektrolytů se k určení elektrických vlastností používá elektrochemická impedanční spektroskopie, jež zahrnuje měření a analýzy materiálů, ve kterých převládá iontová vodivost. Mezi zástupce těchto materiálů patří tuhé a kapalné elektrolyty, taveniny soli nebo některé druhy vodivých skel a polymerů. [10]

Impedance je komplexní veličina složená z reálné části R_E (rezistance) a imaginární části (reaktance). Je dána jejich vektorovým součtem, což je vidět na následujícím obrázku. [2]



Obr. 1: Reálná a imaginární složka impedance [2]

Je možné ji také zapsat ve tvaru:

$$\bar{Z} = Z \cdot e^{j\varphi}, \quad (6)$$

kde Z je modul impedance a φ je úhel impedance s reálnou osou.

Impedanční spektroskopie je testovací metoda, která využívá závislost impedančních charakteristik na frekvenci k analýze zkoumaného materiálu. Jedná se o velmi účinnou metodu, která umožňuje vyhodnocení charakteristických elektrických vlastností materiálů. Používá se u pevných, kapalných a gelových materiálů a u izolantů. Metoda impedanční spektroskopie spočívá v přivedení střídavého napětí nebo proudu a různých frekvencích na určený systém a měří se proudová nebo napěťová odezva. [10], [12]

Rozlišují se dvě základní oblasti impedanční spektroskopie:

- Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS), která zahrnuje měření a analýzy materiálů, ve kterých převládá iontová vodivost. Patří zde například tuhé a kapalné elektrolyty, taveniny solí či některé druhy vodivých skel a polymerů. Elektrochemická impedanční spektroskopie se používá např. při studiu akumulátorů, palivových článků nebo korozních dějů. [12]
- Ostatní metody impedanční spektroskopie se většinou používají pro studium dielektrických materiálů. [12]

Studium závislosti reálné a imaginární složky impedance při různých frekvencích střídavého proudového nebo napěťového signálu o malé amplitudě, která se používá v elektrochemické impedanční spektroskopii, umožňuje odhalit a charakterizovat jednotlivé komponenty náhradního obvodu elektrochemické testovací cely, viz obr. 2. [10]

Obr. 2a zobrazuje sériovou kombinaci rezistoru a kapacitoru. Elektrický odpor leží na reálné ose a je na frekvenci nezávislý. Grafem kapacitní reaktance je polopřímka, rovnoběžná s imaginární osou Z'' . Na obr. 2b je vidět paralelní kombinace R a C. Grafem je polovina kružnice, jejíž průměr na reálné ose zobrazuje hodnotu elektrického odporu rezistoru. [16]

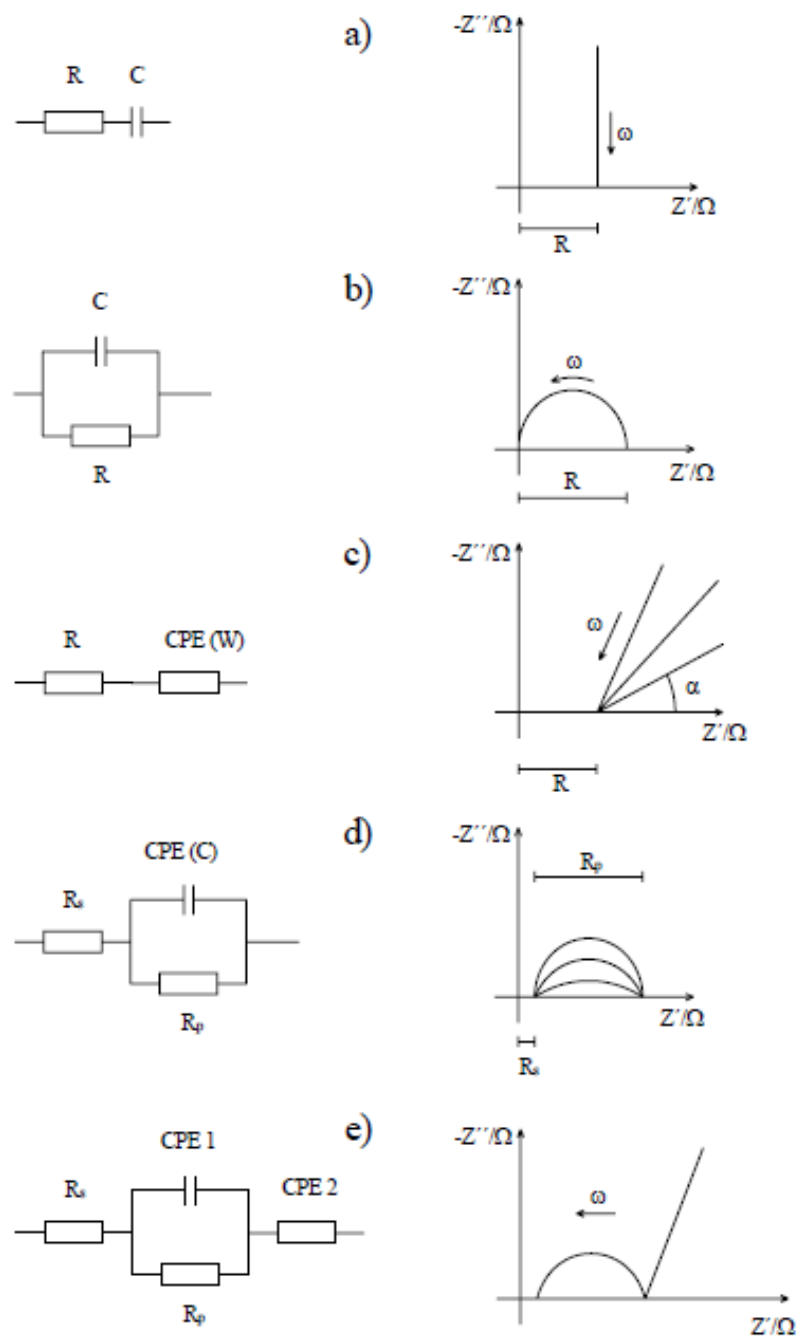
Na obr. 2c je zobrazen obvod složený z rezistoru a prvku CPE (element s konstantní fází). Jedná se o prvek s konstantním fázovým posuvem a jeho hodnotu je možno vyjádřit rovnicí:

$$\text{CPE} = Q(j\omega)^n, \quad (7)$$

kde Q je absolutní hodnota a n vyjadřuje sklon polopřímky. Pro $n = 1$ se prvek chová jako kapacitor, pro $n = 0$ jako rezistor. Graf zobrazuje 3 situace pro různé hodnoty n. Tento obvod lze považovat za ekvivalentní pro gelové polymerní elektrolyty při kladných teplotách. Odpor R zde vyjadřuje vlastnosti elektrolytu a CPE jevy na rozhraní elektroda – elektrolyt, které mohou být různé. Může se například vytvořit kapacita dvojvrstvy, jako důsledek změny hustoty nábojů na rozhraní elektroda – elektrolyt při změně potenciálu elektrody. Tato kapacita není závislá na frekvenci. [15], [16]

Na obr. 2d je obvod složený z paralelní kombinace CPE a R_p a k nim sériově připojeného rezistoru R_s . CPE určuje tvar oblouku, pokud oblouk tvoří polovinu kružnice ($n = 1$), chová se CPE jako kapacitor. Šířku oblouku určuje velikost odpor R_p , zatímco odpor R_s způsobuje posun grafu po reálné ose o konstantu. [16]

Obvod na obr. 2e vznikne z obvodu 2d sériovým připojením dalšího prvku CPE a lze jej považovat za náhradní obvod gelového elektrolytu při záporných teplotách. CPE 2 zobrazuje jevy na rozhraní elektroda – gel, zbytek obvodu vyjadřuje vlastnosti gelu. Cílem při určování vodivosti gelu je zjistit součet $R_s + R_p$. [16]



Obr. 2: impedanční spektra různých obvodů [16]

2.4.2 Cyklická voltametrie

Cyklická voltametrie patří mezi elektroanalytické metody, při kterých prochází zkoumanou soustavou elektrický proud. Při cyklické voltametii je zkoumaný roztok podroben potenciálu vloženému na elektrody tak, že potenciál je lineárně zvyšován od počátečního až ke zlomovému potenciálu (tzv. dopředný scan) a poté je potenciál snižován až ke konečnému potenciálu. Počáteční a konečný potenciál jsou zpravidla shodné. Dopředný a zpětný scan pak tvoří jeden cyklus. Provádí se jeden nebo více cyklů, záleží na potřebě, jestliže je technika omezena pouze na polovinu cyklu, hovoříme o LSV technice (linear sweep voltammetry). Rychlost měření potenciálu určuje časové okno experimentu. [2], [7]

Výsledkem cyklické voltametrie je závislost proudu protékajícího soustavou na vloženém napětí, tzv. voltamogram. Pro měření voltamogramů (potenciostatů) využívají moderní přístroje nejčastěji tříelektrodové zapojení. První elektroda je pracovní (např. skelný uhlík, Pt, Au, Hg), druhá elektroda je elektrodou referenční (kalomelová nebo argentochloridová elektroda) a třetí elektroda je pomocná, nejčastěji Pt drátek nebo plíšek. Potenciostat nutí procházet mezi pracovní a pomocnou elektrodou takový proud, aby byl dodržen požadovaný potenciálový program mezi pracovní a referenční elektrodou. [2], [7]

Elektrolýza probíhá v malé vrstvě v okolí elektrody, proto je možné získat z jednoho roztoku prakticky neomezený počet voltamogramů. V měřeném vzorku může vlivem potenciálu vloženého na elektrodu dojít k oxidaci nebo redukci přítomných látek. Průběh redoxního procesu je na voltamogramu indikován proudovým píkem typického tvaru. Pozice, na které se pík nachází, charakterizuje látku z kvalitativního hlediska a je více či méně komplexní funkcí jejího formálního redoxního potenciálu. Výška (proud) píku je přímo úměrná koncentraci látky v roztoku a využívá se 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 je možno získat rozmanité informace o kinetice přenosu náboje, usoudit na existenci reakcí, které přenosu náboje předcházejí nebo jej následují apod. [2], [7]

2.4.3 Termogravimetrie TGA, DTA

Termogravimetrie (TGA – Thermogravimetric analysis) je termická analýza, která měří přírůstek nebo úbytek hmotnosti v závislosti na teplotě po určitou dobu. Lze ji rozdělit na statickou, kdy je vzorek vystaven konstantní teplotě a na dynamickou, kdy je vzorek vystaven stoupající nebo klesající teplotě.[2], [9]

Výsledkem měření je termogravimetrická křivka, která uvádí okamžitou hmotnost vzorku v závislosti na teplotě a čase. Rychlost ohřívání ovlivňuje tvar křivky. Čím je rychlost ohřevu vyšší, tím je užší teplotní interval, ve kterém probíhá změna hmotnosti. Vysoká rychlost ohřevu může vést k opomenutí malých změn na křivce, jež mohou mít značný význam pro charakterizaci daného materiálu. Proto je nutné při analýze termogravimetrických křivek uvažovat rychlost ohřevu (v °C/min.). [2], [9]

Mimo termogravimetrické křivky je výstupem i její první derivace označovaná jako diferenční termografická analýza (DTA – Differential Thermogravimetric analysis). Ta umožňuje lepší rozlišení jednotlivých procesů. [9]

2.5 Využití gelových polymerních elektrolytů

Gelové polymerní elektrolyty jsou výborně vodivé a dobrých vlastností těchto elektrolytů lze nejlépe využít ve spojení s elektrodami interkalačního typu. Gelové elektrolyty lze využívat v několika různých aplikacích. [3]

2.5.1 Lithno-iontové baterie

Výzkumy bylo zjištěno, že kompatibilita gelových elektrolytů s lithiem je výborná. Díky tomu nedochází k vylučování lithia v zrnité, vláknité nebo dendritické formě, ale jako kompaktní vrstva, díky čemuž je zaručena životnost lithné anody. Při procesu vybíjení sice

ubývá lithia na rozhraní s elektrolytem, avšak nevznikají žádné nevodivé štěrby, které jsou typické v klasickém uspořádání kovové anody umístěné na tuhém iontovém vodiči. Při procesu nabíjení a vybíjení se lithná anoda pouze posouvá sem a tam ve směru kolmém na povrch tuhého elektrolytu. [3]

Lithno-iontové baterie patří v současné době mezi jedny z nejpoužívanějších elektrochemických zdrojů proudu, tyto baterie jsou vhodné hlavně pro přenosná zařízení (fotoaparáty, mobilní telefony atd.), rovněž je jejich využití v automobilovém průmyslu (elektromobily), především díky vysoké hustotě energie vůči objemu. Měrná energie akumulátorů může v kombinaci s vhodnou elektrodou dosáhnout až řádově kWh/kg, mezi další výhody patří nízká hmotnost, rozměry, výkonnost, velký počet dobíjení. Také se jednoduše nabíjejí a mají malé samovybíjení. [7], [18]

V minulosti se jako záporná elektroda používalo kovové lithium, které je velmi reaktivní a periodické soustavě prvků není jiný prvek, který by dosahoval tak vysokého záporného napětí na Becketově stupnici, s hodnotou -3,05 V. Největším problémem však je, že čisté lithium silně reaguje se vzdušnou vlhkostí, hoří a nelze ho uhasit ani vodou. Z tohoto důvodu se používá pouze v primárních článcích. V oblasti výroby se nyní používají pouze ionty Li^+ , které interkalují do aktivních materiálů. Záporná elektroda lithno-iontové baterie je vyrobena z uhlíku, kladná elektroda je tvořena směsí oxidů lithia s dalším kovem a elektrolytem je lithná sůl. [3], [15], [18]

2.5.2 Elektrochromní prvky

Původně byl zájem gelových elektrolytů ve využití v podobě elektrochromních displejů a oken, u kterých gelová konzistence nabízí řadu možných aplikací.

V elektrochromním zobrazovači jsou ionty z elektrolytu vkládány do struktury elektrochemického interkalačního materiálu, jenž obsahuje barevná centra pro absorpci záření ve viditelné části spektra, které má směšnou – iontovou a elektronovou vodivost pro udržení elektroneutality. V současné době jsou však elektrochromní zobrazovače do pozadí díky tzv. OLED displejům.

Gelové elektrolyty lze tedy spíše uplatnit v elektrochromních oknech, jedná se o okna velkých rozměrů pro zasklívání budov a výroba velkoplošných informačních panelů. Využití pro zasklívání budov zvýší uživatelský komfort moderních budov při současném snížení nákladů na klimatizaci. Při využití u informačních panelů je kladen důraz zejména na poměrně nízké investiční náklady pro informační panely, při kterých nevádí barevné ladění informací a poměrně dlouhá přestavná doba (v řádech desítek sekund). [2], [3]

2.5.3 Superkondenzátory

V současnosti se nabízí řada konstrukčních principů výroby kondenzátorů s velkou kapacitou řádově až 10 F/cm^3 . Vzhledem k jejich podstatě se nazývají elektrochemické superkondenzátory. [2]

Všechny doposud obvyklé kondenzátory používají elektrickou polarizaci dielektrika, umístěného mezi dvěma dobře vodivými elektrodami. To se týká i elektrolytických kondenzátorů (kde dielektrikum vzniká např. elektrochemickou oxidací hliníku a má proto formu tenké vrstvy oxidu hlinitého; elektrodami jsou hliníkový substrát a elektrolyt, do něhož je vložena kovová elektroda. Podobně jsou sestrojeny i tantalové kondenzátory). [2]

Od dosud známých kondenzátorů se elektrochemické superkondenzátory liší svým principem. Elektrický náboj v nich není vázán polarizací atomů či molekul dielektrika, ale přesunem nabitých částic – iontů v elektrolytu nebo elektrochemickou reakcí povrchu elektrody. Podle toho se dělí tyto kondenzátory do dvou hlavních skupin:

- kondenzátory založené na vlastnostech elektrické dvojvrstvy
- kondenzátory založené na tvorbě a změně složení povrchové vrstvy na elektrodě [3]

3 Nanočástice

Nanočástice jsou charakterizovány velikosti od cca 1 nm do cca 100 nm alespoň v jednom směru (10^{-7} až 10^{-9}) a určitým prostorovým uspořádáním, mohou vytvářet nanodrátky, nanotrubičky, nanokompozity, keramické nebo jiné tenké filmy nebo vrstvy. Zajímavá charakteristika nanočástic je obrovský nárůst poměru 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 novým možnostem. [19]

Během posledních dvaceti let došlo ke zjištění, že nanočástice mají celou řadu užitečných vlastností než jen ty, které jsou dány jejich chemickými složením. Tyto vlastnosti se mohou zásadně lišit od předpokládaného chemického nebo fyzikálního chování. Dochází k neustálému objevování nových vlastností. V současné době stojí v popředí zájmu zejména jejich jedinečné hydrofobní vlastnosti, zlepšení mechanické odolnosti materiálů, na které jsou nanoseny, a také úpravy polovodičů. [20]

Největší uplatnění mají nanočástice, v nichž se nacházejí oxidy. Jedná se o oxid titaničitý (TiO_2), oxid zinečnatý (ZnO), oxid hlinitý (Al_2O_3), oxid zirkoničitý (ZrO_2), oxid křemičitý (SiO_2), oxid železitý (FeO), oxid železnatý (Fe_2O_3). [20]

Tím, že nanočástice na povrchu, kam jsou nanoseny, vytvoří mikrofilm orientovaných (a trvale nebo přechodně polarizovaných) částic, fungují jako dělicí vrstva. Ta má jednak mechanické a chemické vlastnosti použitého materiálu, ale současně přidává kluzné, odpudivé a antiadhezní vlastnosti. Nanočástice mají velký aktivní povrch. Díky své schopnosti orientace a polarizace jsou schopny ovlivňovat průchod elektrického náboje, nebo se nechat jím ovlivnit. [20]

3.1 Využití nanotechnologií a nanomateriálů

Využití nanotechnologií a nanomateriálů je velmi rozsáhlé. Již v současnosti nalézají uplatnění v mnoha oblastech:

- elektronika (vysokokapacitní záznamová média, logické obvody na molekulární úrovni, zobrazovací zařízení s vysokým rozlišením, fotomateriály, fotočlánky s dlouhou životností, palivové články, vysokokapacitní baterie, čidla a detektory, kvantová elektronika atd.),
- zdravotnictví (cílená doprava léčiv, cílená likvidace tumorů, implantáty, desinfekční roztoky nové generace),

- strojírenství (super tvrdé povrchy s nízkým třením, samočisticí nepoškrabatelné laky, obráběcí nástroje),
- chemický průmysl (nanotrubice, nanokompozity, selektivní katalýza, aerogely),
- optický průmysl (optické filtry, fotonické krystaly a fotonická vlákna, integrovaná optika),
- automobilový průmysl,
- kosmický průmysl (katalyzátory, odolné povrchy satelitů),
- vojenský průmysl (nanosenzory, konstrukční prvky raketoplánů),
- životní prostředí (biodegradace).
- stavebnictví (izolační materiály nové generace, samočisticí fasádní nátěry, antiadhezní obklady) [19], [20]

3.2 Nanočástice v GPE

Gelové polymerní elektrolyty určené pro lithno-iontové baterie s přidáním nanočástic jsou alternativou už více než tři desetiletí. Zavedení anorganických částic (Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 atd.) bylo určeno hlavně ke zvýšení iontové vodivosti. V současné době pozorujeme trend nových typů nanočásticových gelových elektrolytů pro lithno-iontové baterie, které mají mít vysokou mechanickou pevnost, tepelnou a elektrochemickou stabilitu a samozřejmě vysokou vodivost. [21]

3.3 Použité nanočástice

3.3.1 Oxid hlinitý – Al_2O_3

Je to krystalická látka, většinou bílé barvy. Příklady aplikací Al_2O_3 : robustní tvářecí nástroje, substráty a jádra rezistorů v elektronickém průmyslu, dlaždice na ochranu proti opotřebení a balistiku, vodiče nití v textilním inženýrství, těsnicí a regulační disky pro vodovodní kohouty a ventily, tepelné jímky pro osvětlovací systémy, ochranné trubky v tepelných procesech nebo nosiče katalyzátorů pro chemický průmysl. Velikost částic 200–400 nm.

Vlastnosti:

- Molární hmotnost: 101,96 g/mol
- Velmi dobrá elektrická izolace (10^{14} – 10^{15} Ωcm),
- Velmi vysoká pevnost v tlaku (2000–4000 MPa),
- Vysoká tvrdost (15–19 GPa),
- Mírná tepelná vodivost (20–30 W/mK),
- Vysoká odolnost proti korozi a opotřebení,
- Dobré kluzné vlastnosti,
- Nízká hustota ($3,95 \text{ g/cm}^3$),
- Provozní teplota bez mechanického zatížení 1000–1500 °C [22], [23]

3.3.2 Oxid wolframový – WO_3

Velikost částic: <100 nm

Vlastnosti:

Jedná se o krystalický prášek. Nejvíce studovaný elektrochemický materiál a je považován za nejlepší materiál pro elektrochromní zařízení, např. inteligentní okna, střešní okna, zadní a boční zrcátka. Často se používá v průmyslu k výrobě wolframů pro rentgenové sítofosfory, pro ohnivzdorné tkaniny a pro plynové senzory.

- Molární hmotnost: 231,84 g/mol
- Hustota: 7,16 g/cm³ [24]

3.3.3 Oxid zirkoničitý – ZrO₂

Je to bílá krystalická látka. Používá se pro nástroje k tváření drátů, jako pomocný materiál ve svářecích procesech, jako materiál na korunky a můstky v dentálním průmyslu, pro izolační kroužky v tepelných procesech a pro kyslíkové měřicí články, v lambda sondách. Díky svým elektrochemickým vlastnostem je stabilizovaný ZrO₂ vhodný také jako elektrolyt pro palivové články. Velikost částic: <100 nm.

Vlastnosti:

- Molární hmotnost: 123,22 g/mol,
- Vysoká tepelná roztažnost ($\alpha=11 \times 10^{-6}/K$, podobná některým typům oceli),
- Vynikající tepelná izolace / nízká tepelná vodivost (2,5 až 3 W/mK),
- Velmi vysoká odolnost proti šíření prasklin, vysoká houževnatost při lomu (6,5 až 8 MPam^{1/2}),
- Schopnost vést kyslíkové ionty
- Hustota: 5,68 g/cm³ [25], [26]

3.3.4 Oxid Lanthanitý – La₂O₃

Anorganická sloučenina obsahující element vzácných prvků lanthanu a kyslíku. Oxid lanthanitý je bílá pevná látka bez zápachu, která je nerozpustná ve vodě, ale rozpustná ve zředěné kyselině. Používá se k vývoji feroelektrických materiálů jako součásti optických materiálů a je surovinou pro určité katalyzátory. La₂O₃ se také používá k výrobě optických skel. Je také složkou pro výrobu piezoelektrických a termoelektrických materiálů. Automobilové měniče výfukových plynů obsahují La₂O₃. Použití má i v obrazovkách pro zintenzivnění rentgenových paprsků. Velikost částic: <100 nm.

Vlastnosti:

- Molární hmotnost: 325,809 g/mol
- Hustota: 6,51 g/cm³ [27]

4 Experimentální část

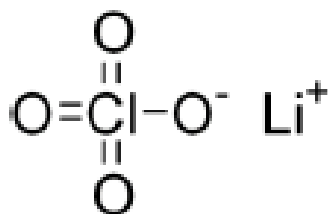
V experimentální části jsme se věnovali přípravě gelových polymerních elektrolytů, přičemž nejprve jsme se seznámili s používanými chemikáliemi, přístroji a zařízeními potřebnými k přípravě gelů a technologickým postupem pro tvorbu gelových polymerních elektrolytů. Součástí experimentální části bylo vybrat složení gelu s nejvyšší elektrickou vodivostí i dobrými mechanickými vlastnostmi, vyhodnotit základní elektrické a elektrochemické vlastnosti a také posoudit gely z hlediska mechanických vlastností.

4.1 Použité chemikálie

Pro přípravu gelů jsme použili následující chemické látky. Gelové polymerní elektrolyty se skládají ze dvou hlavních složek: polymerní a vodivostní. Základ vodivostní složky tvoří především komerčně používané kapalné elektrolyty pro Li-ion akumulátory, které se skládají z aprotického rozpouštědla a lithné soli. Polymerní část zde tvoří methylnmethakrylát, iniciátor UV polymerace, popř. iniciátor tepelné polymerace a síťovací činidlo.

4.1.1 Sůl – LiClO₄ (Chloristan lithný)

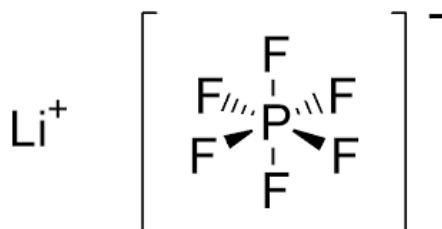
Chloristan lithný LiClO₄, angl. Lithium perchlorate, je anorganická sloučenina, bílá krystalická sůl vysoce rozpustná v organických rozpouštědlech. Existuje ve formě anhydridu či trihydridu. Pro výrobu lithiových baterií se používá anhydrid s minimálním obsahem vlhkosti. Strukturu molekuly chloristanu je možno vidět na následujícím obrázku. Molární hmotnost chloristanu lithného je 106,39 g/mol a hustota: 2,42 g/cm³. [2], [12]



Obr. 3: Struktura molekuly chloristanu lithného (LiClO₄) [2]

4.1.2 Sůl – Lithium hexafluorofosfát (LiPF₆)

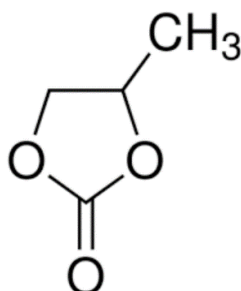
Lithium hexafluorofosfát je anorganická sloučenina. Jedná se o bílý krystalický prášek. Jeho výhodou je vysoká rozpustnost v nepolárních rozpouštědlech. Molární hmotnost soli je 151,905 g/mol a hustota: 1,50 g/cm³. [28]



Obr. 4: Struktura molekuly lithium hexafluorofosfátu [28]

4.1.3 Rozpouštědlo – Propylen karbonát (PC)

Propylen karbonát (PC), z angl. Propylene carbonate, je často používán jako rozpouštědlo solí polymerních elektrolytů. Charakterizuje ho vysoká teplotní stálost (teplota rozkladu je 241 °C), poměrně vysoká permitivita (relativní permitivita je 64,4), nízký bod tuhnutí (-50 °C) a chemická odolnost v porovnání s ostatními rozpouštědly. Je přiměřeně chemicky stálý, nejedovatý a téměř bez zápachu. Struktura molekuly propylen karbonátu je zobrazena na obr. 5. Molární hmotnost propylen karbonátu je 102,09 g/mol a hustota: 1,205 g/cm³. [2], [12]

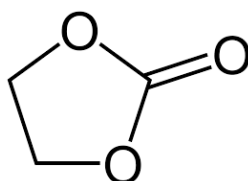


Obr. 5: Struktura propylen karbonátu (PC) [2]

4.1.4 Rozpouštědlo – Ethylen karbonát : diethyl karbonát (EC:DEC)

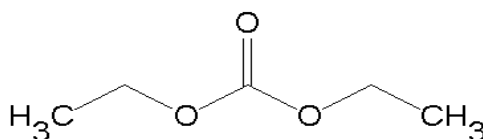
Směs rozpouštědel se skládala ze dvou rozpouštědel: ethylen karbonátu a diethyl karbonátu namíchaných v hmotnostním poměru 1:1.

Ethylen karbonát je organická sloučenina. Je klasifikován jako karbonátový ester ethylen glykolu a kyseliny uhličitě. Při pokojové teplotě se jedná o průhlednou krystalickou pevnou látku, bez zápachu. V kapalném stavu (teplota tání: 34–37 °C) je to bezbarvá kapalina bez zápachu. Molární hmotnost je 88,06 g/mol a hustota: 1,321 g/cm³. [29]



Obr. 6: Struktura molekuly ethylen karbonátu [29]

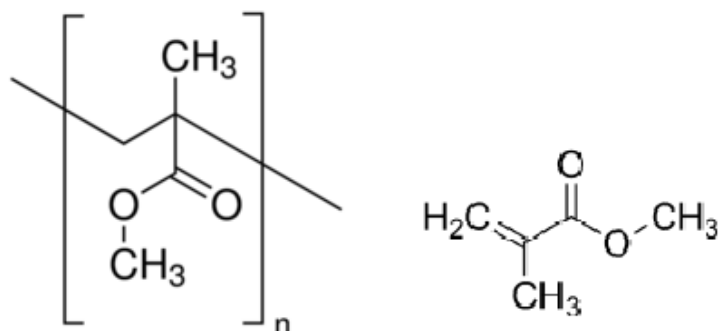
Diethyl karbonát je uhličitánový ester kyseliny uhličitě a etanolu. Při pokojové teplotě je diethyl karbonát čirá kapalina s nízkým bodem vzplanutí. Molární hmotnost je 118,13 g/mol a hustota: 0,975 g/cm³. [30]



Obr. 7: Struktura molekuly diethyl karbonátu [30]

4.1.5 Monomer – Methylmethakrylát (MMA)

Methylmethakrylát, známý pod zkratkou MMA, z angl. Methyl methacrylate, je organická sloučenina s chemickým vzorcem $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$. MMA je bezbarvá kapalina, methylester kyseliny methakrylové, jejíž polymerací vznikne polymethylmethakrylát (PMMA). Na Obr. 8 jsou zobrazeny struktury molekul MMA a PMMA. Molární hmotnost methylmethakrylátu je 100,121 g/mol a hustota: 0,94 g/cm³. [12]

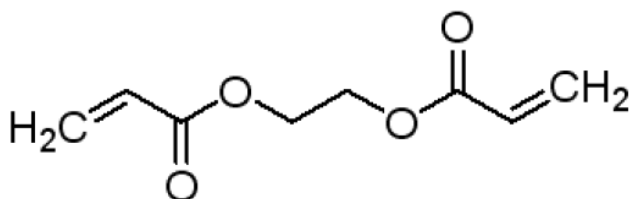


Obr. 8: Struktura molekul MMA (vlevo) a PMMA (vpravo) [15],

Mezi charakteristické vlastnosti PMMA patří jeho čírost a naprostá bezbarvost i v tlustých vrstvách. Propustnost světla je asi 92 % v celém rozsahu spektra (zasahuje až do UV oblasti). PMMA má dobré mechanické a elektroizolační vlastnosti, odolává vodě, zředěným alkáliím a kyselinám. Vyznačuje se také dobrou odolností vůči povětrnostním vlivům. [17]

4.1.6 Síťovací činidlo – Ethylenglykol dimethakrylát (EDMA)

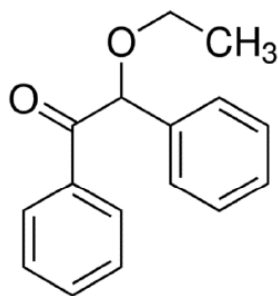
Ethylenglykol dimethakrylát, (EDMA), angl. Ethylen glykol dimethacrylate. Jedná se o bezbarvou kapalinu, která se používá jako síťovací činidlo pro vytvoření vazeb mezi makromolekulárními řetězci. Při použití s methylmethakrylátem tvoří gelový bod už při relativně malých koncentracích. Kromě zkratky EDMA se můžeme setkat také se zkratkou EGDMA nebo EGDM. Struktura molekuly je vidět na následujícím obrázku. Molární hmotnost je 198,22g/mol a hustota: 1,05 g/cm³ [12]



Obr. 9: Struktura molekuly ethylenglykol dimethakrylátu (EDMA) [12]

4.1.7 Iniciátor UV záření – Benzoin ethyl ether (BEE)

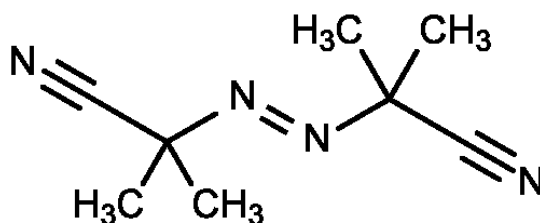
Benzoin ethyl ether (BEE), angl. Benzoin ethyl ether, je bílý prášek, který se používá jako UV polymerní katalyzátor. Struktura molekuly BEE je zobrazena na obr. 10. Molární hmotnost benzoin ethyl etheru je 240,30 g/mol a hustota: 1,102 g/cm³. [12]



Obr. 10: Struktura molekuly benzoin ethyl etheru (BEE) [15]

4.1.8 iniciátor polymerace - Azobis isobutyronitril (AIBN)

Azobis isobutyronitril je organická sloučenina. Je to bílý prášek rozpustný v alkoholech a běžných organických rozpouštědlech, ale nerozpustný ve vodě. Molární hmotnost: 164,21 g/mol, hustota: 1,1 g/cm³. [31]



Obr. 11: Struktura molekuly azobis isobutyronitrilu [31]

4.1.9 Nanočástice

Použité nanočástice:

- Oxid hlinitý – Al₂O₃
- Oxid wolframový – WO₃
- Oxid zirkoničitý – ZrO₂
- Oxid Lanthanitý – La₂O₃

Podrobnější popis a charakteristika všech zmíněných nanočástic viz kapitola 3.3.

4.2 Použité přístroje, zařízení a pracovní pomůcky

- Rukavicový box – Glove Box typ Labmaster SP od firmy M Braun, obr. 7;
- Analytické váhy KERN, typ ALS 120-4 s krytem proti proudění vzduchu, s rozlišením 0,1 mg a rozsahem vážení 120 g;
- Pipety a mikropipety od firmy Biohit, typu Proline s nastavitelným objemem;
- Laboratorní magnetická míchačka
- Magnetické míchátko;

- Laboratorní sterilizátor Memmert
- Jehly a stříkačky pro plnění forem na gel,
- Forma na gel, obr. 8
- UV komora
- Sterilizátor Stericell.

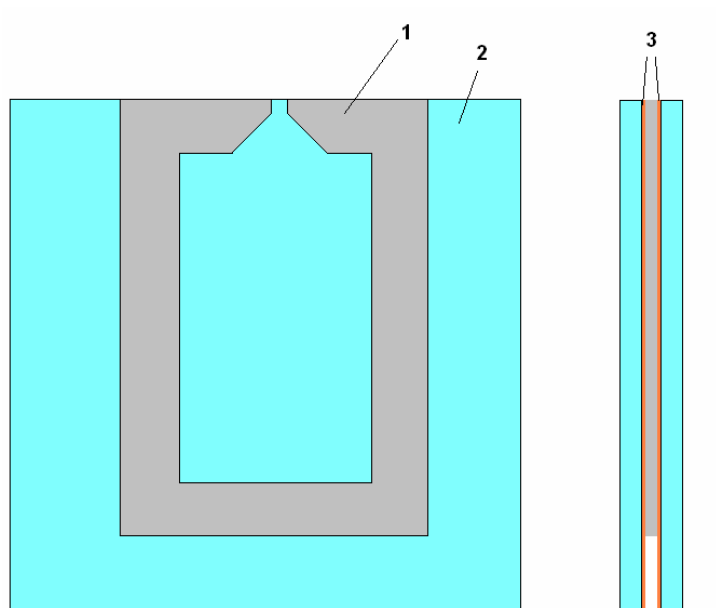
4.3 Příprava gelových polymerních elektrolytů na bázi MMA

Příprava gelu se skládá z několika částí, přičemž veškerá manipulace s gelem probíhá v rukavicovém boxu s argonovou atmosférou, aby nedocházelo ke znehodnocení gelu vlivem vlhkosti a okolního vzduchu, jelikož lithium i jeho soli jsou velice reaktivní s vlhkostí, která se vyskytuje v okolní atmosféře.



Obr. 12: Rukavicový box [2]

- Nejprve do malé skleněné nádoby vložíme magnetické míchátko a umístíme na přesnou analytickou váhu. Poté musíme navážit chemické látky pevného skupenství (sůl a iniciátor UV záření) v přesně definovaném množství. Pomocí pipety a mikropipety s nastavitelnými objemy přidáme chemické látky v kapalném skupenství (jedná se o rozpouštědlo, monomer a síťovací činidlo). Chemické látky umístíme na magnetickou míchačku, kde se látky rozmíchají. Je potřeba, aby pevné látky byly dokonale rozpuštěné. Doba potřebná k rozmíchání pevných látek závisí na množství přidávaných látek, vzorek je proto potřeba vizuálně kontrolovat (přibližná doba míchání cca 20 až 40 minut).
- V další fázi připravíme formu na gel. Forma se skládá ze dvou skel o rozměrech přibližně 10 x 10 cm, teflonové podložky, vymezovacího silikonu a průhledné fólie. Je nutné, aby všechny použité materiály, potřebné k sestavení formy byly vyčištěny ethanolem. Jestliže jsou látky dokonale rozpuštěny, můžeme roztok pomocí injekční stříkačky vstříknout do připravené formy (obr. 13). Po vstříknutí je nutné zafixovat formu svorkami, aby roztok připraveného elektrolytu nevytékal.



Obr. 13: Forma na gel [16]

- Takto připravený vzorek umístíme do UV komory (obr.14) na 60 minut pro polymeraci UV zářením (čas polymerace závisí na složení gelu), pro tepelnou polymeraci vložíme vzorek do laboratorního sterilizátoru (obr.15) na dvě hodiny (teplota 75 °C).



Obr. 14: Polymerační UV komora

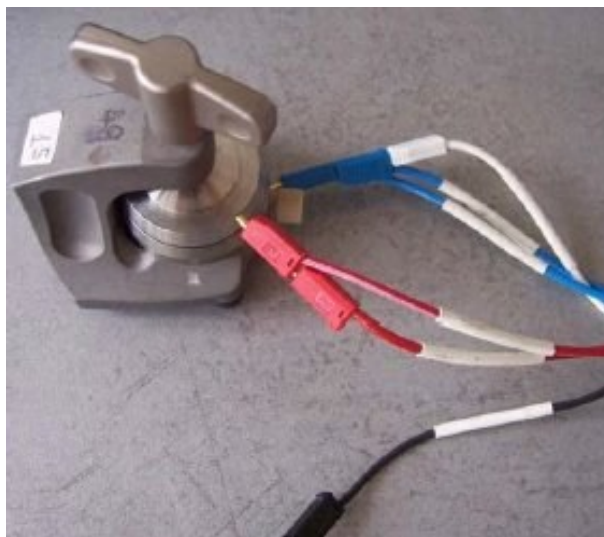


Obr. 15: Sterilizátor pro polymeraci teplem

- Další fáze je soustředěna na demontáž formy s gelem, následné vyseknutí gelu a vložení do metalické cely, známe do komerčním názvem E1-cell. Pomocí výsečníku vysekneme kruhový vzorek o průměru 16 mm a vložíme do zmíněné metalické cely (obr.17). Cely připojíme k potenciostatu Bio-Logic a změříme požadované analýzy (PEIS – elektrochemická impedanční spektroskopie, LSV – lineární voltametrie), abychom mohli vzorek vyhodnotit z hlediska elektrické vodivosti a potenciálových oken. Měření probíhá v příslušném programu EC-Lab.



Obr. 16: Vzorek gelu s přidáním Al_2O_3 (10 % hmotnostních Al_2O_3)



Obr. 17: Metalická cela (El-cell) [16]

4.4 Gelové polymerní elektrolyty s různou hodnotou molární koncentrace soli v rozpouštědle - úvodní studie

V první části se podařilo připravit vzorky gelových elektrolytů s hodnotou molární koncentrace soli v rozpouštědle od 0,1 M do 0,3 M. (LiClO_4 v PC) z hlediska molarity, respektive molární koncentrace lithné soli v aprotickém rozpouštědle. Chemické složení včetně hodnoty měrné vodivosti a hodnot příslušných potenciálových oken je zobrazeno v následujících tabulkách. Byly proměřeny pouze 3 vzorky s různou molární koncentrací, že šlo pouze o úvodní studii především z hlediska zvládnutí technologie přípravy těchto gelů.

4.4.1 Příklad výpočtu pro molární koncentraci soli v rozpouštědle

Jedná o výpočet pro molární koncentraci 0,3 mol/l chloristanu lithného (sůl) v propylen karbonátu (rozpouštědlo).

Tabulka 1: Hodnoty molárních hmotností a hustoty používaných chemických látek

| Chem. látka | LiClO_4 | PC | MMA | EDMA | BEE |
|--|------------------|--------|--------|--------|--------|
| M [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$] | 106,39 | 102,09 | 100,12 | 198,22 | 240,30 |
| ρ [$\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$] | 2,420 | 1,205 | 0,940 | 1,051 | 1,083 |

Hmotnost soli:

$$m = M \cdot c \cdot V, \quad (8)$$

kde m je hmotnost látky [g], M je molární hmotnost [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$], c je koncentrace [mol], V je objem rozpouštědla [l]

Hmotnost chloristanu lithného:

$$m = 106,39 \cdot 0,3 \cdot 0,002 = 0,0638 \text{ g}$$

Výpočet objemu 0,0638 g LiClO_4 :

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{0,0638}{2,42} = 0,0264 \text{ ml}$$

Objem rozpouštědla:

$$V_{\text{PC}} = V_{\text{roztok}} - V_{\text{LiClO}_4} \quad (9)$$

$$V_{\text{PC}} = 2 - 0,026 = 1,974 \text{ ml}$$

Hmotnost rozpouštědla:

$$m_{\text{PC}} = \rho_{\text{PC}} \cdot V_{\text{PC}} \quad (10)$$

$$m_{\text{PC}} = 1,205 \cdot 1,974 = 2,379 \text{ g}$$

Molární podíl monomeru ku vodivostní složce je 20 mol%.

Výpočet látkového množství:

$$n = \frac{m}{M}, \quad (11)$$

kde n je látkové množství [mol]

Látkové množství LiClO₄ a PC:

$$n_{\text{LiClO}_4} = \frac{0,0638}{106,39} = 0,0006 \text{ mol}$$

$$n_{\text{PC}} = \frac{2,379}{102,09} = 0,0233 \text{ mol}$$

Látkové množství MMA:

$$n_{\text{MMA}} = \frac{(n_{\text{LiClO}_4} + n_{\text{PC}}) \cdot 20}{80}$$

$$n_{\text{MMA}} = 0,005975 \text{ mol}$$

Hmotnost MMA:

$$m = 0,005975 \cdot 100,121 = 0,5982 \text{ g}$$

Objem MMA:

$$V_{\text{MMA}} = \frac{0,5982}{0,94} = 0,636 \text{ ml}$$

Molární podíl BEE ku MMA je 1 mol% a molární podíl EDMA ku MMA je 3,5 mol%.

Látkové množství EDMA a BEE:

$$n_{\text{EDMA}} = \frac{n_{\text{MMA}} \cdot 3,5}{95,5} = 0,000219 \text{ mol}$$

$$n_{\text{BEE}} = \frac{n_{\text{MMA}} \cdot 1}{95,5} = 0,0000626 \text{ mol}$$

Hmotnost EDMA:

$$m_{\text{EDMA}} = M_{\text{EDMA}} \cdot n_{\text{EDMA}}$$

$$m_{\text{EDMA}} = 198,22 \cdot 0,000219 = 0,0434 \text{ g}$$

Objem EDMA:

$$V_{\text{EDMA}} = \frac{0,0434}{1,051} = 41,3 \text{ } \mu\text{l}$$

Hmotnost BEE:

$$m_{\text{BEE}} = M_{\text{BEE}} \cdot n_{\text{BEE}}$$

$$m_{\text{BEE}} = 240,3 \cdot 0,0000626 = 0,0150 \text{ g}$$

V následující tabulce 2 jsou uvedeny hodnoty měrné elektrické vodivosti pro vzorky s různou koncentrací LiClO₄ v PC, která se měnila pouze v rozmezí 0,1 až 0,3 M.

Tabulka 2: Vzorky gelů a jejich vyhodnocení

| Parametr LiClO ₄ v PC | Chem. látky | Množství | Vlastnosti | γ [mS/cm] |
|----------------------------------|--------------------|--------------|--|------------------|
| 0,1 M | LiClO ₄ | 0,0213 g | Průhledný, trhavý, neadhezivní, špatná manipulace | 1,13 |
| | BEE | 0,0149 g | | |
| | PC | 1,991 ml | | |
| | MMA | 0,631 ml | | |
| | EDMA | 41,0 μ l | | |
| 0,2 M | LiClO ₄ | 0,0426 g | Průhledný, trhavý, neadhezivní, špatná manipulace | 1,59 |
| | BEE | 0,0150 g | | |
| | PC | 1,982 ml | | |
| | MMA | 0,634 ml | | |
| | EDMA | 41,1 μ l | | |
| 0,3 M | LiClO ₄ | 0,0638 g | Průhledný, elastický, neadhezivní, špatná manipulace | 2,73 |
| | BEE | 0,0150 g | | |
| | PC | 1,974 ml | | |
| | MMA | 0,636 ml | | |
| | EDMA | 41,3 μ l | | |

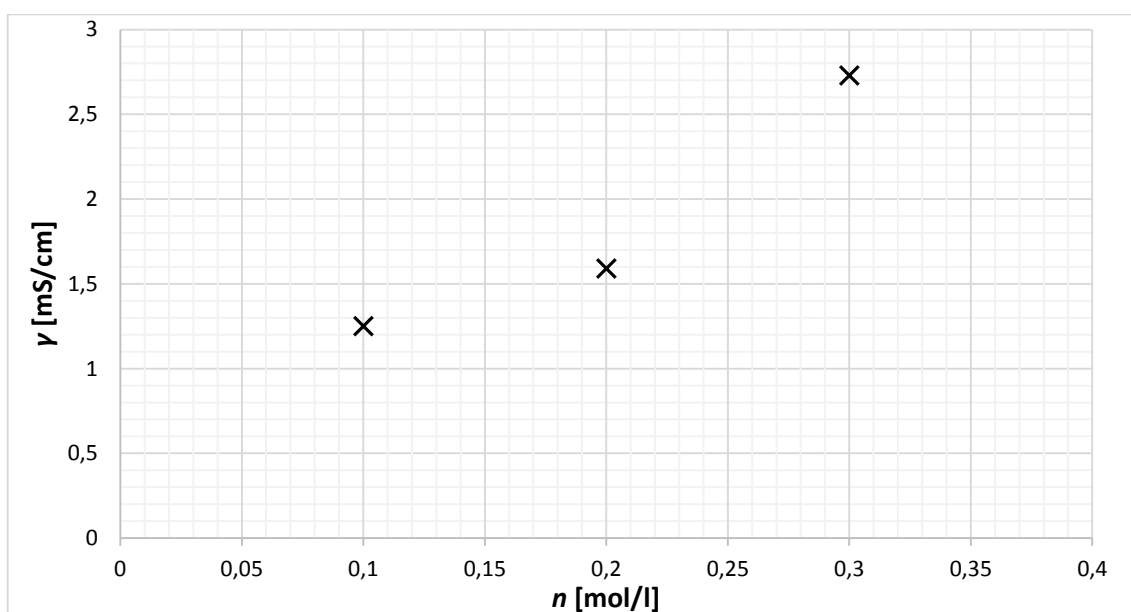
Potenciálová okna vzorků gelových elektrolytů s různou koncentrací LiClO₄ v PC jsou uvedeny v tabulce 3.

Tabulka 3: Potenciálové okno – molarita

| LiClO ₄ v PC | 5 μ A | 10 μ A |
|-------------------------|-----------|------------|
| | U [V] | |
| 0,1 M | 1,99 | 3,11 |
| 0,2 M | 1,84 | 2,32 |
| 0,3 M | --- | --- |

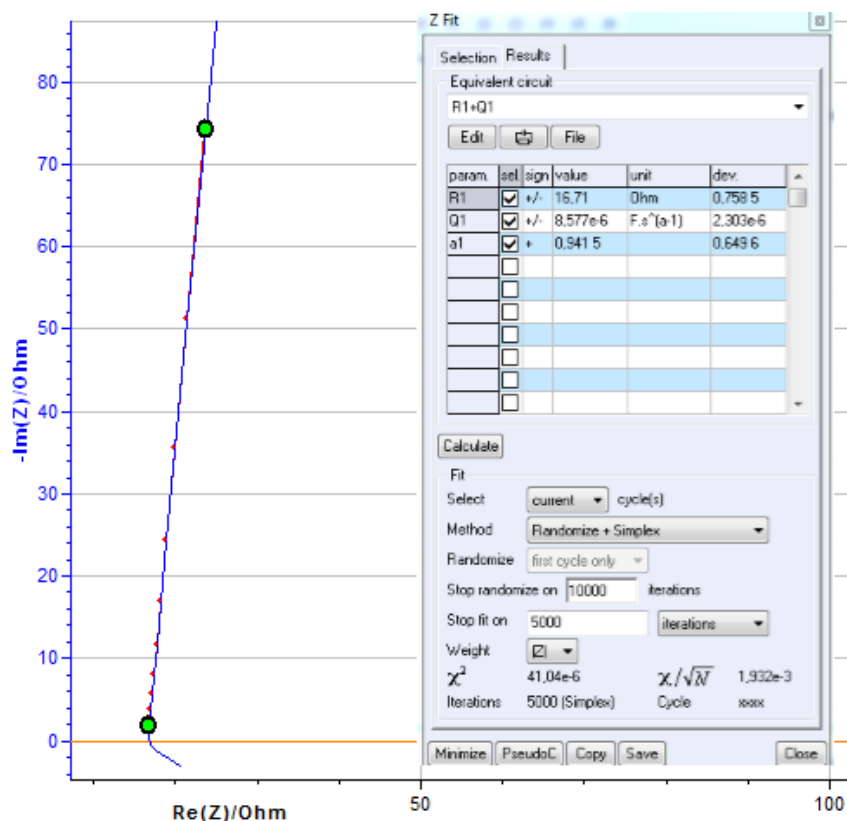
4.4.2 Vyhodnocení vodivosti, potenciálových oken a termické analýzy

Měření měrných vodivostí probíhalo pomocí impedanční spektroskopie v metalických celách. Následně tyto cely byly zapojeny na potenciostat Bio-Logic, který byl ovládán pomocí příslušného software. Dále se v programu nastavily parametry analýzy PEIS a program automaticky začal vykreslovat Nyquistovu impedanci (závislost imaginární složky impedance na reálné složce impedance), měřenou ve frekvenčním rozsahu od 1 MHz do 10 mHz. Z Nyquistovy impedance se následně spočítá odpor na základě náhradního ekvivalentního obvodu a podle vzorce 2 dopočítáme konduktivitu.



Obr. 18: Porovnání konduktivity gelů z hlediska různé koncentrace soli LiClO₄ v rozpouštědle PC

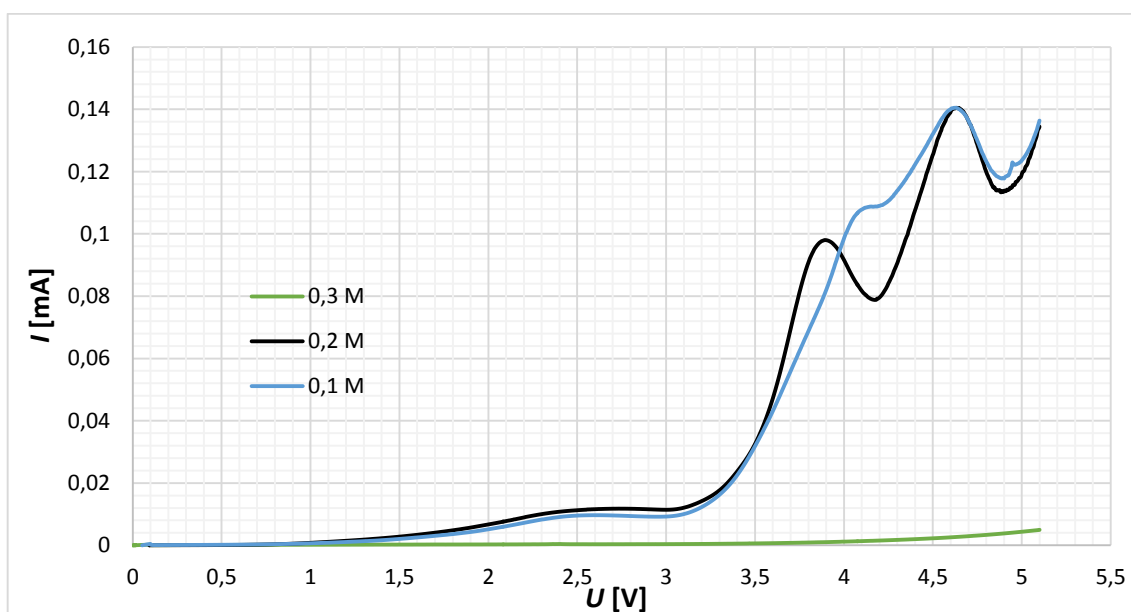
Z grafu pro měřený obsah molárního roztoku v rozmezí od 0,1 M do 0,3 M je patrné, že konduktivita je závislá na koncentraci soli v rozpouštědla a s nárůstem koncentrace roste i konduktivita.



Obr. 19: Graf Nyquistovy impedance a určení odporu R v programu EC-Lab

Vyhodnocení potenciálových oken probíhalo pomocí metody měření lineární voltametrie (LSV) s rozsahem potenciálu od 0,1 V do 5,1 V s krokem $3 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. K vykreslení grafu byl použit program EC – Lab.

U některých vzorků gelů nebylo možno odečíst hodnoty napětí, které odpovídají hodnotám proudu $I = 5 \mu\text{A}$ a $10 \mu\text{A}$. Vzhledem k nízkým proudům, při kterých docházelo k odečítání potenciálů, lze předpokládat, že ve vypočítaném potenciálním okně nebude docházet k depozici lithných iontů nebo k rozkladu elektrolytu.



Obr. 20: Potenciálové okno pro různé koncentrace LiClO_4 v PC

Termická analýza DTA (diferenční termická analýza) a TGA (termogravimetrická analýza) byla provedena u vybraných vzorků s nejvyšší měrnou vodivostí. Pro stanovení a následné porovnání připravených vzorků byly nastaveny stejné parametry: počáteční teplota 30 °C, koncová teplota 600 °C, rychlost ohřevu 10 °C/min. Cílem těchto analýz bylo zjištění vlivu nanočástic na teplotní stabilitu gelových polymerních elektrolytů. Všechny termické analýzy byly provedeny ve spolupráci s chemickou fakultou v jejich laboratořích.

4.5 Chemické složení základního gelu

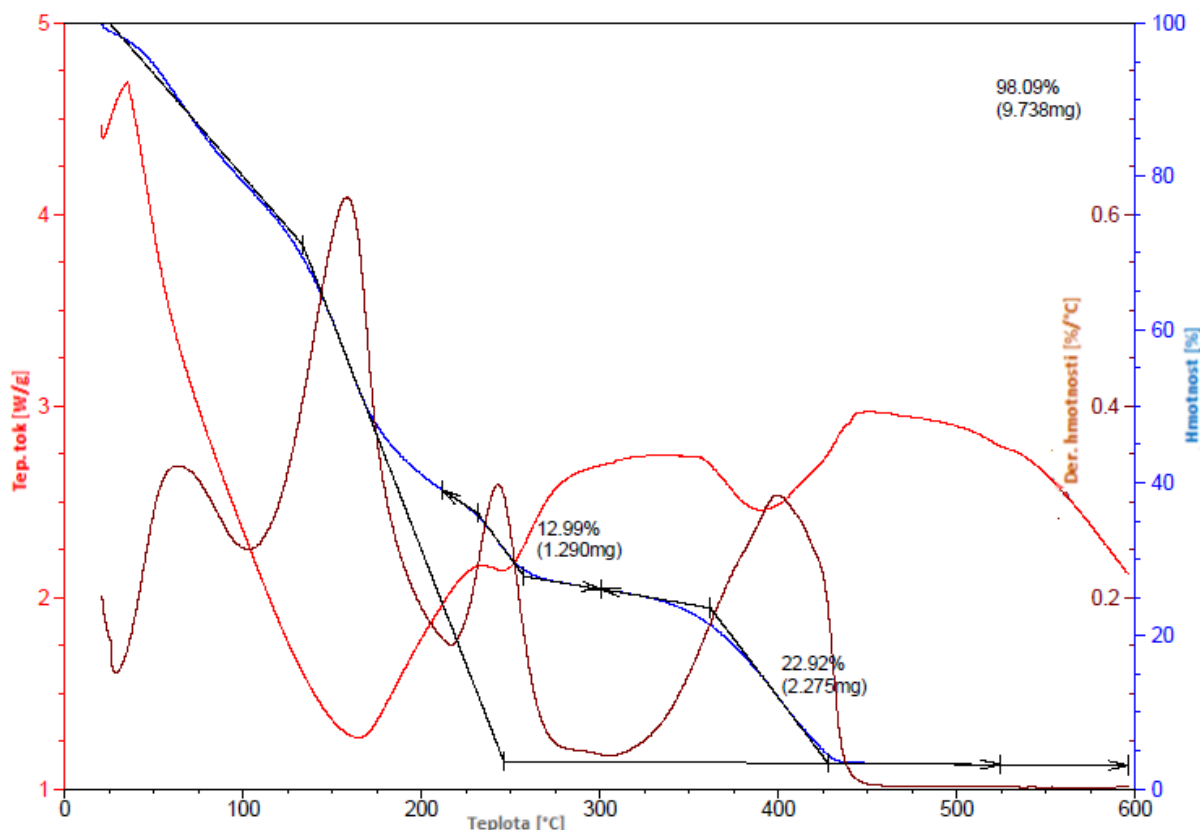
Na základě znalostí a provedených experimentů, jež nejsou součástí této práce byl zvolen gel s molární koncentrací 0,5 M soli v rozpouštědle. Molární podíl monomeru ku vodivostní složce je 20 mol%, molární podíl BEE ku MMA je 1 mol% a molární podíl EDMA ku MMA je 3,5 mol%. Gel tohoto složení byl právě zvolen na základě dobré měrné vodivosti, a i dobrých mechanických vlastností. Chemické složení včetně množství chemikálii je uvedeno v následující tabulce. Použité chemikálie jsou popsány v kapitole 4.1.

Tabulka 4: Chemické složení základního gelu pro celkový objem vodivostní složky 2 ml

| Chem. látky | Množství |
|-------------------------|-----------------|
| LiPF₆ | 0,1519 g |
| EC:DEC | 1,899 ml |
| MMA | 0,589 ml |
| EDMA | 38,20 μl |
| BEE | 0,0139 g |

Hodnota měrné vodivosti takto zvoleného gelu byla 2,36 mS/cm, potenciálové okno (2,78 V pro 5 μA a 3,81 V pro 10 μA). U vzorku byla rovněž provedena termická analýza viz obr. 21.

U grafů termické analýzy lze pozorovat 3 křivky viz obr. 21. Jedna křivka udává procentuální změnu hmotnosti na teplotě (modrá barva), další ukazuje diferenciální tvar tohoto úbytku v procentech na 1 °C (hnědá barva) a třetí křivka znázorňuje tepelný tok. Pokud červená křivka narůstá, dochází k exotermickému procesu a pokud křivka klesá, dochází k endotermickému procesu.



Obr. 21: TGA a DTA analýza základního gelu bez nanočástic v argonu

Základní vzorek bez nanočástic měl počáteční hmotnost 9,928 mg a koncovou 0,190 mg (úbytek hmotnosti – 98,09 %). Nejvyšší úbytek hmotnosti byl zaznamenán při teplotě 159 °C.

4.6 Srovnání tepelné polymerace a polymerace pomocí záření UV světla

Kapitola pojednává o porovnání gelů polymerovaných teplem a UV zářením (viz kapitola 2.3.1). Tepelná polymerace probíhala v sterilizátoru Stericell po dobu dvou hodin při teplotě 75 °C. Polymerace UV zářením probíhala v UV komoře po dobu jedné hodiny. U obou typů polymerace se měnil molární podíl iniciátoru polymerace ku monomeru. Pro tepelnou polymeraci byl použit iniciátor AIBN a pro polymeraci pomocí UV záření byl naopak použit iniciátor BEE. Molární podíl byl měněn v rozmezí od 0,5 do 1,5 mol% s krokem 0,25 mol% pro oba iniciátory. Následující tabulky srovnávají oba iniciátory z hlediska elektrických, elektrochemických a mechanických vlastností pro vytvořené vzorky gelového polymerního elektrolytu.

V následujících tabulkách 5 a 6 jsou uvedeny hodnoty měrné elektrické vodivosti pro vzorky polymerované teplem a UV zářením.

Tabulka 5: Gely polymerované UV zářením

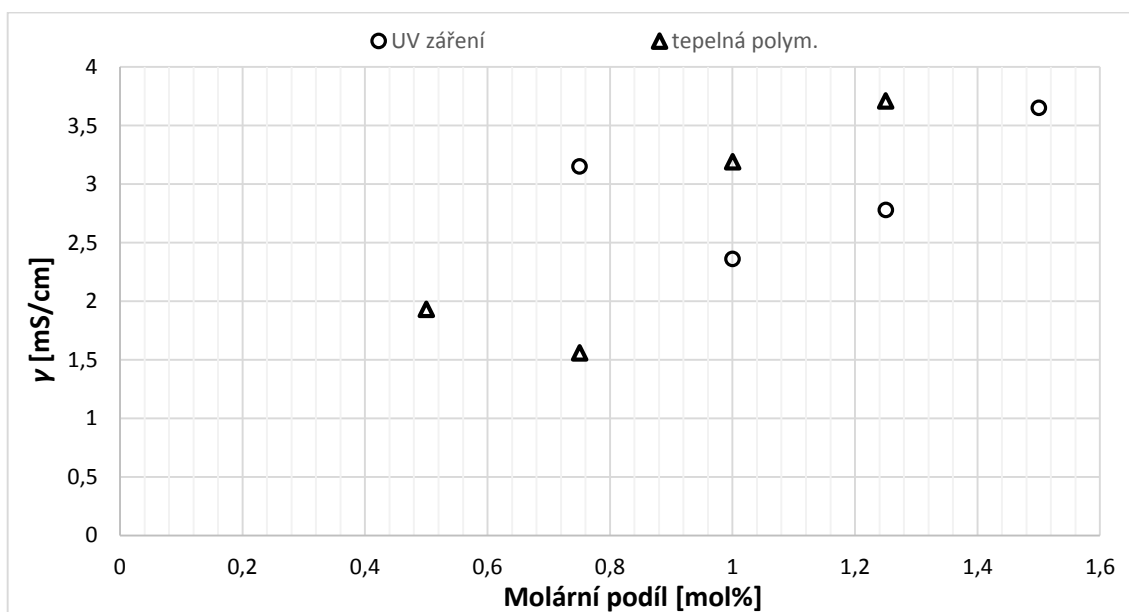
| Mol. podíl BEE k MMA [mol%] | Chem. látky | Množství | Vlastnosti | γ [mS/cm] |
|-----------------------------|-------------------|---------------|--|------------------|
| 0,5 | LiPF ₆ | 0,1519 g | průhledný, extrémně lámavý, mírně adhezivní, špatná manipulace | nezměřeno |
| | EC:DEC | 1,899 ml | | |
| | MMA | 0,589 ml | | |
| | EDMA | 43,66 μ l | | |
| | BEE | 0,0070 g | | |
| 0,75 | LiPF ₆ | 0,1519 g | průhledný, lámavý, mírně adhezivní, dobrá manipulace | 3,15 |
| | EC:DEC | 1,899 ml | | |
| | MMA | 0,589 ml | | |
| | EDMA | 40,93 μ l | | |
| | BEE | 0,0104 g | | |
| 1 | LiPF ₆ | 0,1519 g | průhledný, lámavý, mírně adhezivní, dobrá manipulace | 2,36 |
| | EC:DEC | 1,899 ml | | |
| | MMA | 0,589 ml | | |
| | EDMA | 38,20 μ l | | |
| | BEE | 0,0139 g | | |
| 1,25 | LiPF ₆ | 0,1519 g | průhledný, lámavý, mírně adhezivní, dobrá manipulace | 2,78 |
| | EC:DEC | 1,899 ml | | |
| | MMA | 0,589 ml | | |
| | EDMA | 35,47 μ l | | |
| | BEE | 0,0174 g | | |
| 1,5 | LiPF ₆ | 0,1519 g | průhledný, mírně lámavý, neadhezivní, dobrá manipulace | 3,65 |
| | EC:DEC | 1,899 ml | | |
| | MMA | 0,589 ml | | |
| | EDMA | 32,74 μ l | | |
| | BEE | 0,0209 g | | |

Tabulka 6: Gely polymerované teplem

| Mol. podíl AIBN k MMA [mol%] | Chem. látky | Množství | Vlastnosti | γ [mS/cm] |
|------------------------------|-------------------|---------------|---|------------------|
| 0,5 | LiPF ₆ | 0,1519 g | průhledný, nelámavý, neadhezivní, dobrá manipulace | 1,93 |
| | EC:DEC | 1,899 ml | | |
| | MMA | 0,589 ml | | |
| | EDMA | 43,66 μ l | | |
| | AIBN | 0,0048 g | | |

| | | | | |
|-------------|-------------------|----------|---|-------------|
| 0,75 | LiPF ₆ | 0,1519 g | průhledný, nelámavý, neadhezivní, dobrá manipulace | 1,56 |
| | EC:DEC | 1,899 ml | | |
| | MMA | 0,589 ml | | |
| | EDMA | 40,93 μl | | |
| | AIBN | 0,0071 g | | |
| 1 | LiPF ₆ | 0,1519 g | průhledný, nelámavý, mírně adhezivní, dobrá manipulace | 3,19 |
| | EC:DEC | 1,899 ml | | |
| | MMA | 0,589 ml | | |
| | EDMA | 38,20 μl | | |
| | AIBN | 0,0095 g | | |
| 1,25 | LiPF ₆ | 0,1519 g | průhledný, nelámavý, mírně adhezivní, dobrá manipulace | 3,71 |
| | EC:DEC | 1,899 ml | | |
| | MMA | 0,589 ml | | |
| | EDMA | 35,47 μl | | |
| | AIBN | 0,0119 g | | |
| 1,5 | LiPF ₆ | 0,1519 g | průhledný, nelámavý, neadhezivní, dobrá manipulace | nezměřeno |
| | EC:DEC | 1,899 ml | | |
| | MMA | 0,589 ml | | |
| | EDMA | 32,74 μl | | |
| | AIBN | 0,0143 g | | |

Na obr. 22 je znázorněn graf, který byl sestaven z výše uvedených tabulek č. 5 a 6. Graf představuje závislost naměřených hodnot elektrické vodivosti při zvolené polymeraci teplem a UV zářením.



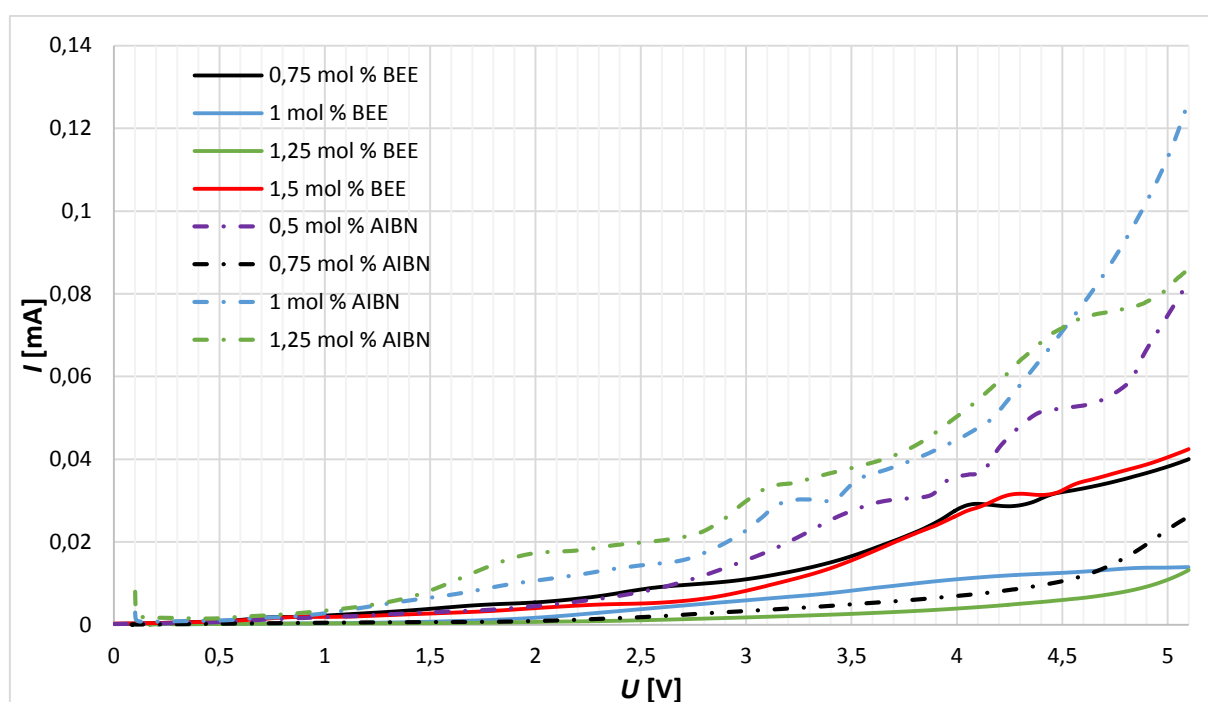
Obr. 22: Gely polymerované teplem a UV zářením

Potenciálová okna vzorků gelových elektrolytů polymerovaných UV zářením a teplem jsou uvedeny v tabulce 7.

Tabulka 7: Potenciálové okno polymerace UV zářením a teplem

| UV záření | | | Tepelná p. | | |
|------------------------------|-----------|------------|-------------------------------|-----------|------------|
| Poměr BEE k MMA [mol%] | 5 μ A | 10 μ A | Poměr AIBN k MMA [mol%] | 5 μ A | 10 μ A |
| | U [V] | | | U [V] | |
| 0,5 | nezm. | nezm. | 0,5 | 2,11 | 2,69 |
| 0,75 | 1,83 | 2,82 | 0,75 | 2,59 | 3,27 |
| 1 | 2,78 | 3,81 | 1 | 1,30 | 1,91 |
| 1,25 | 5,08 | --- | 1,25 | 1,26 | 1,59 |
| 1,5 | 3,34 | 3,96 | 1,5 | nezm. | nezm. |

Na obr. 25 jsou znázorněna potenciálová okna vzorků gelových elektrolytů polymerovaných teplem a UV zářením.



Obr. 23: Potenciálové okno polymerace UV zářením a polymerace teplem

Byly připraveny vzorky k porovnání mezi polymerací tepelnou a UV zářením. Vzorky byly vytvořeny, kdy se měnil molární podíl iniciátorů polymerace od 0,5 až 1,5 % ku MMA. Nejvyšší měrná vodivost byla naměřena u gelu s molárním podílem 1,25 mol/l (3,71 mS/cm) polymerovaného teplem. Nejvyšší měrná vodivost u gelů polymerovaných UV zářením byla naměřena u vzorku s molárním podílem 1,5 mol/l (3,65 mS/cm). U gelu s 0,5 mol/l polymerovaného UV zářením se nepodařilo změřit výsledek měrné vodivosti, tudíž nedostáváme konkrétní hodnotu pro porovnání, taktéž nebyla naměřena hodnota u gelu 1,5 mol/l polymerovaného teplem. Pro preciznější porovnání je potřeba udělat více vzorků. Z hlediska měrné vodivosti gely s rozdílným typem polymerace nevykazovali velké rozdíly vodivosti. Gely polymerované UV zářením měli lepší potenciálové okno, respektive lepší elektrochemickou stabilitu. Gely polymerované teplem naopak vykazovaly lepší mechanické vlastnosti a šlo s nimi lépe manipulovat.

4.7 Gelové polymerní elektrolyty s obsahem nanočástic

V další fázi se na základě zvoleného základního složení gelu přidávalo definované množství nanočástic v hmotnostních procentech vůči hmotnosti vodivostní složky, kde vodivostní složka určovala 100 % hmotnosti. Nanočástice se pak přidávaly od hodnoty 0,5 % do 15 % hmotnosti vztahované k hmotnosti vodivostní složky (viz rovnice 15). V následujících tabulkách jsou uvedeny výsledky měrné vodivosti a potenciálových oken, jež jsou základní podstatou této práce. Součástí tabulek je i zhodnocení z hlediska mechanických a vizuálních vlastností gelu.

4.7.1 Příklad výpočtu pro složení gelu s obsahem nanočástice Al_2O_3

Jedná se vzorek s přidáním 10% hmotnostních Al_2O_3 vzhledem k celkové hmotnosti gelového polymerního elektrolytu.

Tabulka 4: Hodnoty molárních hmotností a hustoty používaných chemických látek

| Chem. látka | LiPF_6 | EC | DEC | MMA | EDMA | BEE | Al_2O_3 |
|-------------------------------|-----------------|-------|--------|--------|--------|-------|-------------------------|
| M [g·mol ⁻¹] | 151,91 | 88,06 | 118,13 | 100,12 | 198,22 | 240,3 | 101,96 |
| ρ [g·ml ⁻¹] | 1,51 | 1,32 | 0,98 | 0,94 | 1,05 | 1,08 | 3,95 |

Hmotnost soli:

$$m = M \cdot c \cdot V, \quad (12)$$

kde m ... hmotnost látky [g], M je molární hmotnost [g·mol⁻¹], c je koncentrace [mol], V je objem rozpouštědla [l]

Hmotnost soli LiPF_6 :

$$m = 151,91 \cdot 0,5 \cdot 0,002 = 0,1519 \text{ g}$$

Výpočet objemu 0,1519 g LiPF_6 :

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{0,1519}{1,51} = 0,1006 \text{ ml}$$

Objem rozpouštědla (objemový poměr složek EC:DEC je 40 ml : 54,15ml = hmotnostní poměr 1:1)

$$V_{\text{EC:DEC}} = V_{\text{roztok}} - V_{\text{LiPF}_6} \quad (13)$$

$$V_{\text{EC:DEC}} = 2 - 0,1006 = 1,899 \text{ ml}$$

$$V_{\text{EC}} = \frac{V_{\text{EC:DEC}}}{94,15} \cdot 40 = \frac{1,899}{94,15} \cdot 40 = 0,807 \text{ ml}$$

$$V_{\text{DEC}} = \frac{V_{\text{EC:DEC}}}{94,15} \cdot 54,15 = \frac{1,899}{94,15} \cdot 54,15 = 1,092 \text{ ml}$$

Hmotnost rozpouštědla:

$$m_{\text{EC}} = \rho_{\text{EC}} \cdot V_{\text{EC}} \quad (14)$$

$$m_{\text{EC}} = 1,32 \cdot 0,807 = 1,064 \text{ g}$$

$$m_{\text{DEC}} = \rho_{\text{DEC}} \cdot V_{\text{DEC}}$$

$$m_{\text{DEC}} = 0,975 \cdot 1,092 = 1,064 \text{ g}$$

Hmotnost rozpouštědla a soli:

$$m_{\text{EC}} + m_{\text{DEC}} + m_{\text{LiPF}_6} = 1,064 + 1,064 + 0,1519 = 2,2815 \text{ g}$$

Hmotnost Al_2O_3 (10 % hmotnosti):

$$m_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{2,2815}{100} \cdot 10 = 0,2281 \text{ g} \quad (15)$$

Molární podíl ku vodivostní složce je 20 mol%.

Výpočet látkového množství:

$$n = \frac{m}{M}, \quad (16)$$

kde n je látkové množství

Látkové množství LiPF_6 , EC, DEC a Al_2O_3 :

$$n_{\text{LiPF}_6} = \frac{0,1519}{151,91} = 0,001 \text{ mol}$$

$$n_{\text{EC}} = \frac{1,064}{88,06} = 0,01208 \text{ mol}$$

$$n_{\text{DEC}} = \frac{1,064}{118,13} = 0,0090 \text{ mol}$$

$$n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{0,2281}{101,96} = 0,0022 \text{ mol}$$

Látkové množství MMA:

$$n_{\text{MMA}} = \frac{(n_{\text{LiPF}_6} + n_{\text{EC:DEC}} + n_{\text{Al}_2\text{O}_3}) \cdot 20}{80}$$

$$n_{\text{MMA}} = \frac{(0,001 + 0,02108 + 0,0022) \cdot 20}{80}$$

$$n_{\text{MMA}} = 0,00607 \text{ mol}$$

Hmotnost MMA:

$$m = 0,00607 \cdot 100,121 = 0,608 \text{ g}$$

Objem MMA:

$$V_{\text{MMA}} = \frac{0,608}{0,94} = 0,648 \text{ ml}$$

Molární podíl BEE k MMA je 1 mol. % a molární podíl EDMA k MMA je 3,5 mol. %.

Látkové množství EDMA:

$$n_{\text{EDMA}} = \frac{n_{\text{MMA}} \cdot 3,5}{95,5} = 0,000222 \text{ mol}$$

$$n_{\text{BEE}} = \frac{n_{\text{MMA}} \cdot 1}{95,5} = 0,0000636 \text{ mol}$$

Hmotnost EDMA:

$$m_{\text{EDMA}} = M_{\text{EDMA}} \cdot n_{\text{EDMA}}$$

$$m_{\text{EDMA}} = 198,22 \cdot 0,000222 = 0,04421 \text{ g}$$

Objem EDMA:

$$V_{\text{EDMA}} = \frac{0,04421}{1,051} = 42,07 \text{ } \mu\text{l}$$

Hmotnost BEE:

$$m_{\text{BEE}} = M_{\text{BEE}} \cdot n_{\text{BEE}}$$

$$m_{\text{BEE}} = 240,3 \cdot 0,0000636 = 0,0153 \text{ g}$$

V této kapitole jsou uvedeny vzorky, které byly modifikovány různým procentuálním množstvím nanočástic. Vyhodnocení měrné vodivosti a potenciálových oken probíhalo stejně jak u předchozích vzorků (viz kapitola 4.4.2)

V tabulkách jsou měrné vodivosti pro lepší orientaci zvýrazněny barevně. Největší vodivost (zelená barva), nejmenší vodivost (červená barva).

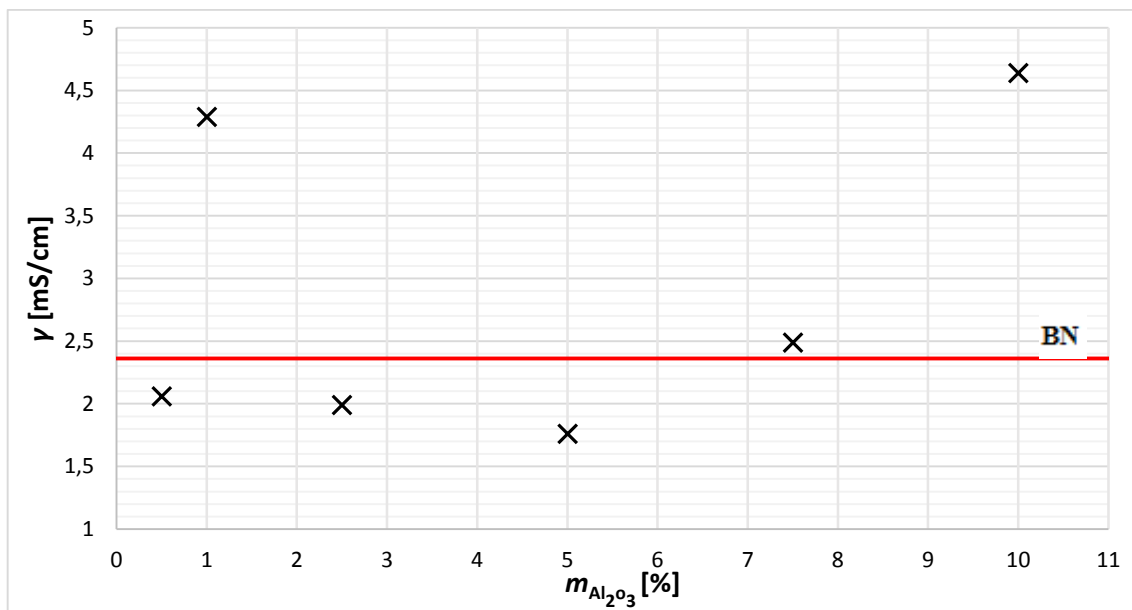
4.7.2 Gelové polymerní elektrolyty s obsahem nanočástic Al_2O_3 – jehličky

V tabulce 8 jsou uvedeny hodnoty měrné elektrické vodivosti pro vzorky s různým hmotnostním přídatkem nanočástic Al_2O_3 – jehličky.

Tabulka 8: Gely s přidáním nanočástic Al₂O₃ – jehličky

| Přidané množství Al ₂ O ₃ - jehličky [%] | Chem. látky | Množství | Vlastnosti | γ [mS/cm] |
|--|--|----------|---|-----------|
| 0,5 | LiPF ₆ | 0,1519 g | průhledný, nelámavý, elastický, neadhezivní, dobrá manipulace | 2,06 |
| | EC:DEC | 1,899 ml | | |
| | MMA | 0,592 ml | | |
| | EDMA | 38,39 μl | | |
| | BEE | 0,0140 g | | |
| | Al ₂ O ₃ - jehl. | 0,0114 g | | |
| 1 | LiPF ₆ | 0,1519 g | průhledný, nelámavý elastický, neadhezivní, dobrá manipulace | 4,29 |
| | EC:DEC | 1,899 ml | | |
| | MMA | 0,595 ml | | |
| | EDMA | 38,59 μl | | |
| | BEE | 0,0140 g | | |
| | Al ₂ O ₃ - jehl. | 0,0228 g | | |
| 2,5 | LiPF ₆ | 0,1519 g | průhledný, nelámavý, elastický, adhezivní, dobrá manipulace | 1,99 |
| | EC:DEC | 1,899 ml | | |
| | MMA | 0,604 ml | | |
| | EDMA | 39,17 μl | | |
| | BEE | 0,0143 g | | |
| | Al ₂ O ₃ - jehl. | 0,0570 g | | |
| 5 | LiPF ₆ | 0,1519 g | průhledný, nelámavý, elastický, adhezivní, dobrá manipulace | 1,76 |
| | EC:DEC | 1,899 ml | | |
| | MMA | 0,618 ml | | |
| | EDMA | 40,13 μl | | |
| | BEE | 0,0146 g | | |
| | Al ₂ O ₃ - jehl. | 0,1141 g | | |
| 7,5 | LiPF ₆ | 0,1519 g | průhledný, nelámavý, elastický, adhezivní, dobrá manipulace | 2,49 |
| | EC:DEC | 1,899 ml | | |
| | MMA | 0,633 ml | | |
| | EDMA | 41,10 μl | | |
| | BEE | 0,0150 g | | |
| | Al ₂ O ₃ - jehl. | 0,1711 g | | |
| 10 | LiPF ₆ | 0,1519 g | zakalený, lámavý, neadhezivní, špatná manipulace | 4,64 |
| | EC:DEC | 1,899 ml | | |
| | MMA | 0,648 ml | | |
| | EDMA | 42,07 μl | | |
| | BEE | 0,0153 g | | |
| | Al ₂ O ₃ - jehl. | 0,2280 g | | |

Do grafické podoby jsou vyneseny závislosti hmotnostních procent jednotlivých nanočástic Al₂O₃ – jehličky na měrné vodivosti. Příмка znázorněná červenou barvou v grafu představuje hodnotu měrné vodivosti základního gelu (BN – bez přidání nanočástic).



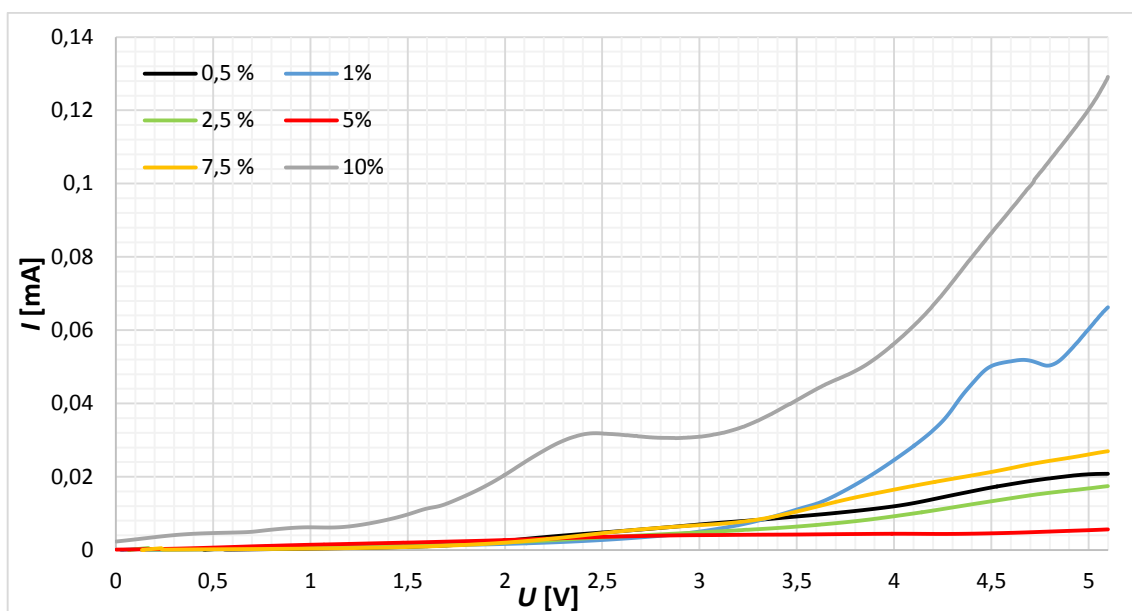
Obr. 24: Závislost hmotnostních procent nanočástic Al_2O_3 – jehličky na měrné vodivosti

Potenciálová okna vzorků gelových elektrolytů s různým hmotnostním přídatkem nanočástic Al_2O_3 – jehličky jsou uvedeny v následující tabulce 9.

Tabulka 9: Potenciálové okno gelů s přidáním nanočástic Al_2O_3 – jehličky

| Množství Al_2O_3 – jehličky [%] | 5 μA | 10 μA |
|--|-----------------|------------------|
| | U [V] | |
| 0,5 | 2,55 | 3,68 |
| 1 | 3,00 | 3,44 |
| 2,5 | 3,08 | 4,11 |
| 5 | 4,78 | --- |
| 7,5 | 2,58 | 3,46 |
| 10 | 0,72 | 1,52 |

Na obr. 25 jsou znázorněna potenciálová okna vzorků gelových elektrolytů s různým hmotnostním přídatkem nanočástic Al_2O_3 – jehličky.



Obr. 25: Potenciálové okno s přidáním nanočástic Al_2O_3 – jehličky

Proměření sady gelů s Al_2O_3 – jehličky, bylo z důvodu malého množství nanoprášku provedeno do 10-ti % hmotnostních Al_2O_3 - jehličky vzhledem ku hmotnosti vodivostní složky. Nejvyšší vodivost pak vykazoval vzorek s 10 % hm. Al_2O_3 - jehličky (4,64 mS/cm). U vzorku s 5 % hm. Al_2O_3 - jehličky bylo změřeno nejlepší potenciálové okno. (4,78 V odpovídající proudu 5 μA , pro 10 μA neodečteno). Nanočástice Al_2O_3 – jehličky zlepšují mechanické vlastnosti gelů a při určitém množství přídavku Al_2O_3 zvyšují i měrnou vodivost.

4.7.3 Gelové polymerní elektrolyty s obsahem nanočástic Al_2O_3

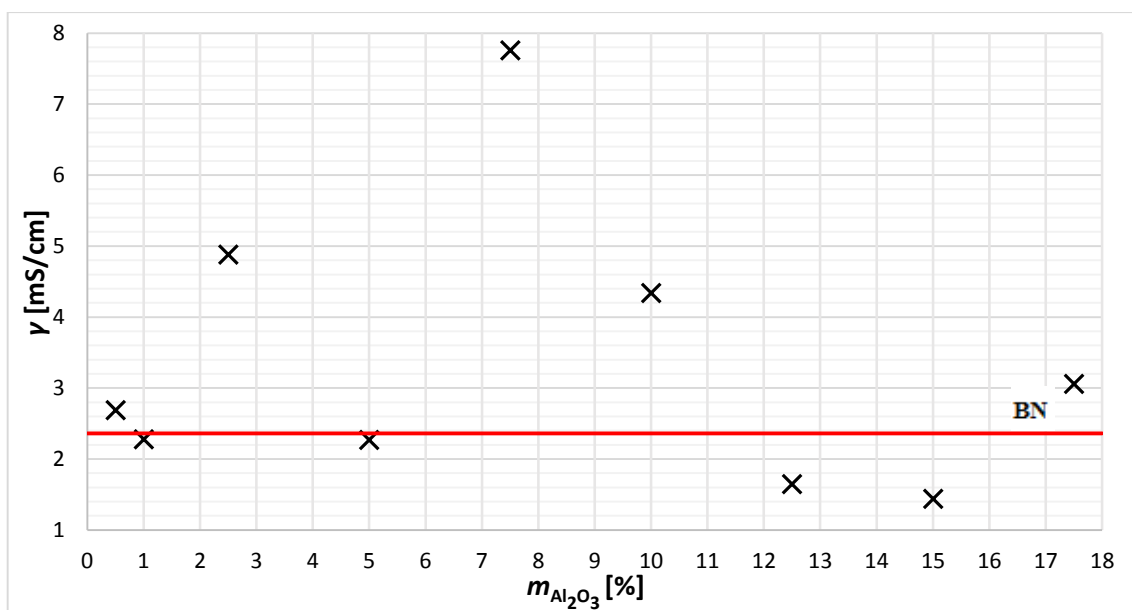
V tabulce 10 jsou uvedeny hodnoty měrné elektrické vodivosti pro vzorky s různým hmotnostním přídavkem nanočástic Al_2O_3 .

Tabulka 10: Gely s přidáním nanočástic Al_2O_3

| Přidané množství Al_2O_3 [%] | Chem. látky | Množství | Vlastnosti | γ [mS/cm] |
|--|-------------------------|---------------------|---|------------------|
| 0,5 | LiPF_6 | 0,1519 g | průhledný, nelámavý, elastický, adhezivní, dobrá manipulace | 2,69 |
| | EC:DEC | 1,899 ml | | |
| | MMA | 0,592 ml | | |
| | EDMA | 38,39 μl | | |
| | BEE | 0,0140 g | | |
| | Al_2O_3 | 0,0114 g | | |
| 1 | LiPF_6 | 0,1519 g | průhledný, nelámavý, elastický, neadhezivní, dobrá manipulace | 2,28 |
| | EC:DEC | 1,899 ml | | |
| | MMA | 0,595 ml | | |
| | EDMA | 38,59 μl | | |
| | BEE | 0,0140 g | | |
| | Al_2O_3 | 0,0228 g | | |

| | | | | |
|------|--------------------------------|----------|---|------|
| 2,5 | LiPF ₆ | 0,1519 g | průhledný, nelámavý, elastický, adhezivní, dobrá manipulace | 4,88 |
| | EC:DEC | 1,899 ml | | |
| | MMA | 0,604 ml | | |
| | EDMA | 39,17 μl | | |
| | BEE | 0,0143 g | | |
| | AL ₂ O ₃ | 0,0570 g | | |
| 5 | LiPF ₆ | 0,1519 g | průhledný, nelámavý, elastický, adhezivní, dobrá manipulace | 2,27 |
| | EC:DEC | 1,899 ml | | |
| | MMA | 0,618 ml | | |
| | EDMA | 40,13 μl | | |
| | BEE | 0,0146 g | | |
| | AL ₂ O ₃ | 0,1141 g | | |
| 7,5 | LiPF ₆ | 0,1519 g | průhledný, nelámavý, elastický, adhezivní, dobrá manipulace | 7,76 |
| | EC:DEC | 1,899 ml | | |
| | MMA | 0,633 ml | | |
| | EDMA | 41,10 μl | | |
| | BEE | 0,0150 g | | |
| | AL ₂ O ₃ | 0,1711 g | | |
| 10 | LiPF ₆ | 0,1519 g | bílý, lámavý, adhezivní, měkký, dobrá manipulace | 4,34 |
| | EC:DEC | 1,899 ml | | |
| | MMA | 0,648 ml | | |
| | EDMA | 42,07 μl | | |
| | BEE | 0,0153 g | | |
| | AL ₂ O ₃ | 0,2280 g | | |
| 12,5 | LiPF ₆ | 0,1519 g | bílý, lámavý, adhezivní, měkký, dobrá manipulace | 1,65 |
| | EC:DEC | 1,899 ml | | |
| | MMA | 0,663 ml | | |
| | EDMA | 43,03 μl | | |
| | BEE | 0,0157 g | | |
| | AL ₂ O ₃ | 0,2852 g | | |
| 15 | LiPF ₆ | 0,1519 g | bílý, lámavý, adhezivní, měkký, dobrá manipulace | 1,44 |
| | EC:DEC | 1,899 ml | | |
| | MMA | 0,678 ml | | |
| | EDMA | 44,00 μl | | |
| | BEE | 0,0160 g | | |
| | AL ₂ O ₃ | 0,3422 g | | |
| 17,5 | LiPF ₆ | 0,1519 g | bílý, lámavý, adhezivní, měkký, dobrá manipulace | 3,06 |
| | EC:DEC | 1,899 ml | | |
| | MMA | 0,693 ml | | |
| | EDMA | 44,97 μl | | |
| | BEE | 0,0164 g | | |
| | AL ₂ O ₃ | 0,3993 g | | |

Na obr. 26 jsou vyneseny závislosti hmotnostních procent nanočástic Al_2O_3 na měrné vodivosti. Přímka znázorněná červenou barvou v grafu představuje hodnotu měrné vodivosti základního gelu (BN – bez přidání nanočástic).



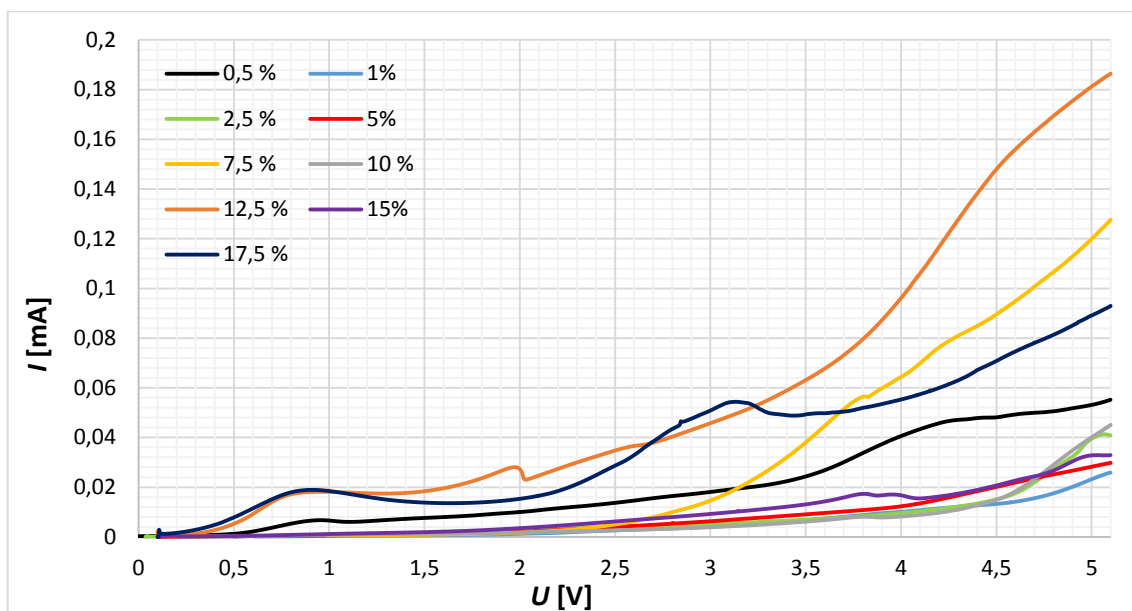
Obr. 26: Závislost hmotnostních procent nanočástic Al_2O_3 na měrné vodivosti

Potenciálová okna vzorků gelových elektrolytů s různým hmotnostním přídatkem nanočástic Al_2O_3 jsou uvedeny v tabulce 11.

Tabulka 11: Potenciálové okno gelů s přidáním nanočástic Al_2O_3

| Množství Al_2O_3 [%] | U [V] | |
|--------------------------------------|-----------------|------------------|
| | 5 μA | 10 μA |
| 0,5 | 0,78 | 2,00 |
| 1 | 3,23 | 4,00 |
| 2,5 | 2,92 | 4,05 |
| 5 | 2,73 | 3,67 |
| 7,5 | 2,51 | 2,82 |
| 10 | 3,28 | 4,23 |
| 12,5 | 0,49 | 0,62 |
| 15 | 2,31 | 3,12 |
| 17,5 | 2,31 | 3,12 |

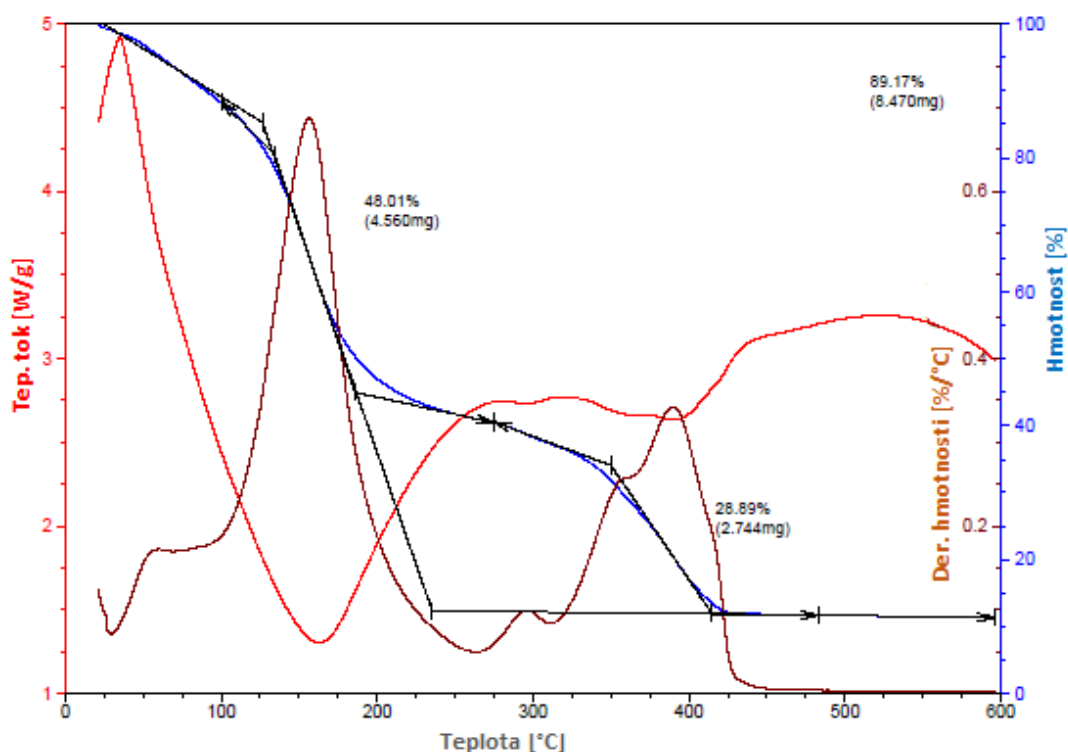
Na obr. 27 jsou znázorněna potenciálová okna vzorků gelových elektrolytů s různým hmotnostním přídatkem nanočástic Al_2O_3 .



Obr. 27: Potenciálové okno s přidáním nanočástic Al_2O_3

Nejvyšší vodivost byla naměřena u vzorku s 7,5 % hm. Al_2O_3 (7,76mS/cm). U vzorku s 10 % hm. Al_2O_3 bylo vyhodnoceno dobré potenciálové okno. (3,28 V odpovídající proudu 5 μA , pro 10 μA : 4,23 V). Nanočástice Al_2O_3 zlepšují mechanické vlastnosti gelů a při určitém přidaném množství Al_2O_3 zvyšují i měrnou vodivost.

Na obr. 28 je zobrazen graf termické analýzy pro vzorek s přidáním 7,5 % hm. Al_2O_3 . Jedna křivka udává procentuální změnu hmotnosti na teplotě (modrá barva), další ukazuje diferenciální tvar tohoto úbytku v procentech na 1 $^\circ\text{C}$ (hnědá barva) a třetí křivka znázorňuje tepelný tok.



Obr. 28: TGA a DTA analýza vzorku Al_2O_3 (7,5 % hmotnostních Al_2O_3) v argonu

Vzorek s přidáním 7,5 % hmotnostních Al_2O_3 měl počáteční hmotnost 9,498 mg a koncovou 1,028 mg (úbytek hmotnosti – 89,17 %). Nejvyšší úbytek hmotnosti byl zaznamenán při teplotě 159 °C.

4.7.4 Gelové polymerní elektrolyty s obsahem nanočástic WO_3

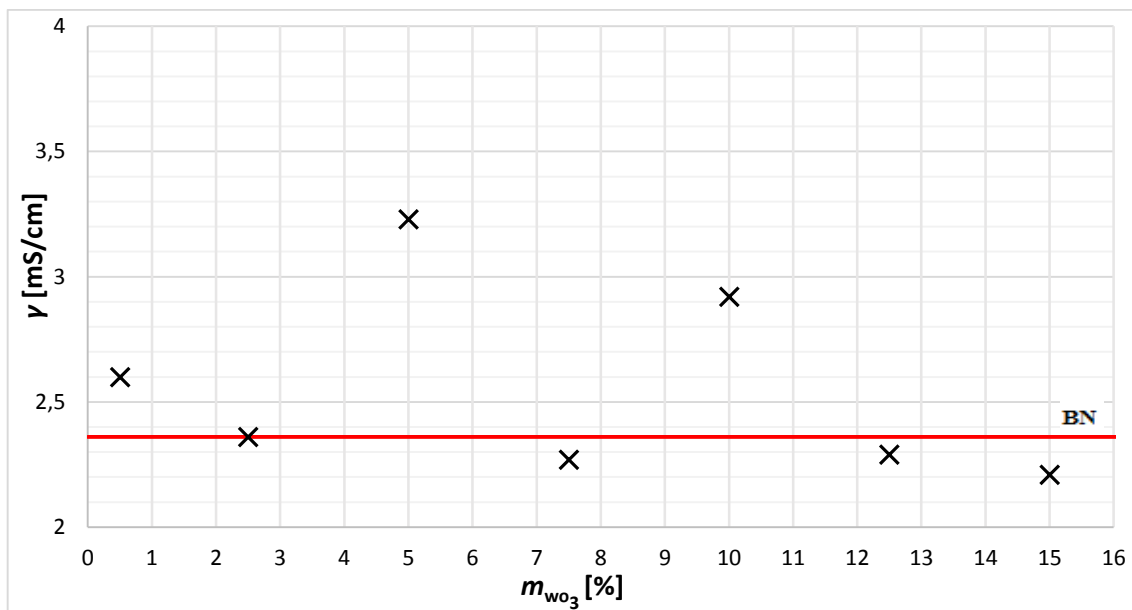
V tabulce 12 jsou uvedeny hodnoty měrné elektrické vodivosti pro vzorky s různým hmotnostním přídatkem nanočástic WO_3 .

Tabulka 12 : Gely s přidáním nanočástic WO_3

| Přidané množství WO_3 [%] | Chem. látky | Množství | Vlastnosti | γ [mS/cm] |
|------------------------------------|-----------------|---------------------|--|------------------|
| 0,5 | LiPF_6 | 0,1519 g | světle zelený, lámavý, neadhezivní, špatná manipulace | 2,60 |
| | EC:DEC | 1,899 ml | | |
| | MMA | 0,590 ml | | |
| | EDMA | 38,28 μl | | |
| | BEE | 0,0139 g | | |
| | WO_3 | 0,0114 g | | |
| 1 | LiPF_6 | 0,1519 g | světle zelený, extrémně lámavý, neadhezivní, špatná manipulace | nezměřeno |
| | EC:DEC | 1,899 ml | | |
| | MMA | 0,591 ml | | |
| | EDMA | 38,37 μl | | |
| | BEE | 0,0140 g | | |
| | WO_3 | 0,0228 g | | |

| | | | | |
|------|-------------------|----------|---|------|
| 2,5 | LiPF ₆ | 0,1519 g | světle zelený, lámavý, adhezivní, špatná manipulace | 2,36 |
| | EC:DEC | 1,899 ml | | |
| | MMA | 0,595 ml | | |
| | EDMA | 38,62 µl | | |
| | BEE | 0,0141 g | | |
| | WO ₃ | 0,0570 g | | |
| 5 | LiPF ₆ | 0,1519 g | světle zelený, lámavý, neadhezivní, špatná manipulace | 3,23 |
| | EC:DEC | 1,899 ml | | |
| | MMA | 0,602 ml | | |
| | EDMA | 39,05 µl | | |
| | BEE | 0,0142 g | | |
| | WO ₃ | 0,1141 g | | |
| 7,5 | LiPF ₆ | 0,1519 g | světle zelený, lámavý, neadhezivní, dobrá manipulace | 2,27 |
| | EC:DEC | 1,899 ml | | |
| | MMA | 0,608 ml | | |
| | EDMA | 39,47 µl | | |
| | BEE | 0,0144 g | | |
| | WO ₃ | 0,1711 g | | |
| 10 | LiPF ₆ | 0,1519 g | světle zelený, lámavý, adhezivní, dobrá manipulace | 2,92 |
| | EC:DEC | 1,899 ml | | |
| | MMA | 0,615 ml | | |
| | EDMA | 39,90 µl | | |
| | BEE | 0,0145 g | | |
| | WO ₃ | 0,2281 g | | |
| 12,5 | LiPF ₆ | 0,1519 g | světle zelený, lámavý, neadhezivní, dobrá manipulace | 2,29 |
| | EC:DEC | 1,899 ml | | |
| | MMA | 0,621 ml | | |
| | EDMA | 40,32 µl | | |
| | BEE | 0,0147 g | | |
| | WO ₃ | 0,2852 g | | |
| 15 | LiPF ₆ | 0,1519 g | světle zelený, lámavý, neadhezivní, dobrá manipulace | 2,21 |
| | EC:DEC | 1,899 ml | | |
| | MMA | 0,628 ml | | |
| | EDMA | 40,75 µl | | |
| | BEE | 0,0148 g | | |
| | WO ₃ | 0,3422 g | | |

Na obr. 29 jsou vyneseny závislosti hmotnostních procent nanočástic WO₃ na měrné vodivosti. Příмка znázorněná červenou barvou v grafu představuje hodnotu měrné vodivosti základního gelu (BN – bez přidání nanočástic).



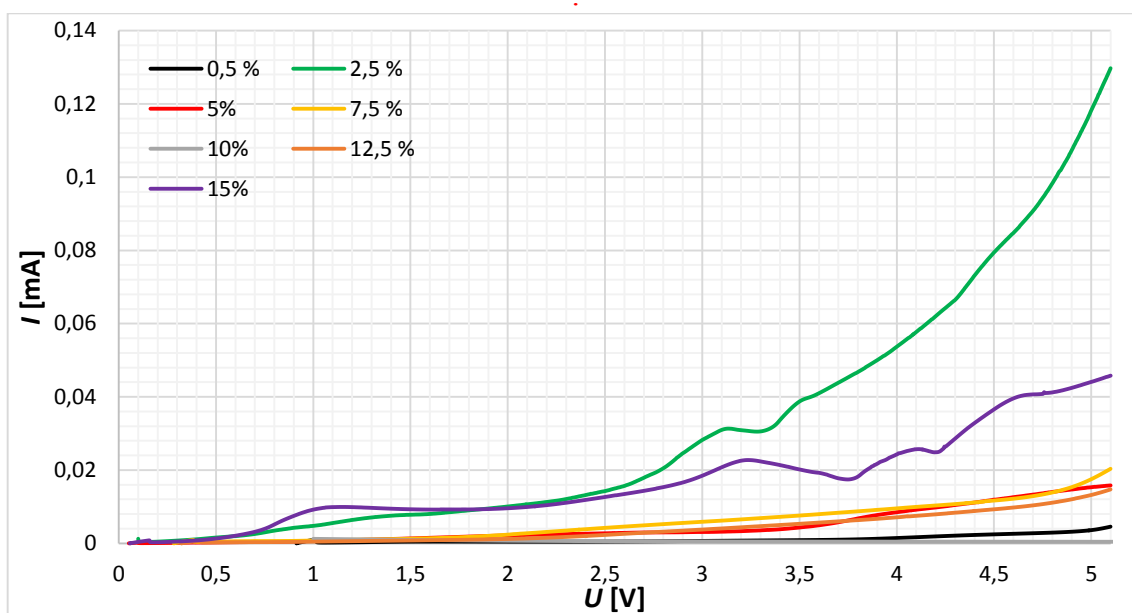
Obr. 29: Závislost hmotnostních procent nanočástic WO_3 na měrné vodivosti

Potenciálová okna vzorků gelových elektrolytů s různým hmotnostním přídatkem nanočástic WO_3 jsou uvedeny v tabulce 13.

Tabulka 13: Potenciálové okno WO_3

| Množství WO_3 [%] | 5 μA | 10 μA |
|----------------------------|-----------------|------------------|
| | U [V] | |
| 0,5 | --- | --- |
| 1 | nezm. | nezm. |
| 2,5 | 1,04 | 1,99 |
| 5 | 3,61 | 4,24 |
| 7,5 | 2,73 | 4,12 |
| 10 | 0,97 | 2,90 |
| 12,5 | 3,40 | 4,65 |
| 15 | 0,80 | 2,10 |

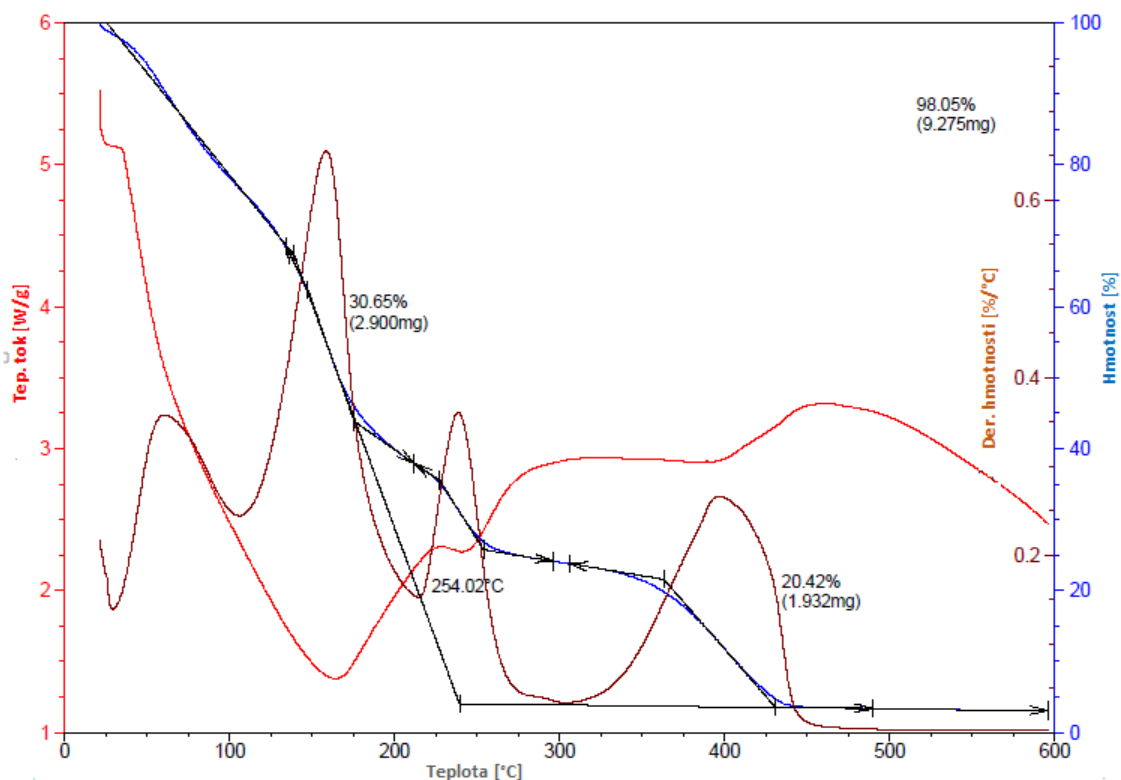
Na obr. 30 je znázorněna grafická podoba potenciálových oken vzorků gelových elektrolytů s různým hmotnostním přídatkem nanočástic WO_3 .



Obr. 30: Potenciálové okno s přidáním nanočástic WO_3

Gely s přidáním nanočástic WO_3 se vyznačovaly malými odchylkami měrné vodivosti. Nejvyšší vodivost byla zaznamenána u vzorku s 5 % hmotnostních WO_3 (3,23 mS/cm), zatímco nejmenší vodivost u vzorku s 15 % hmotnostních WO_3 (2,21 mS/cm). Nejlepší potenciálové okno měl vzorek s 12,5 % hmotnostních WO_3 (3,40 V, 4,65 V). U vzorků s tímto typem nanočástic byla obtížná manipulace, především v rozmezí od 0,5 % hm. WO_3 do 5 % hm. WO_3 . Nanočástice WO_3 výrazně zhoršují mechanické vlastnosti gelů v porovnání se základním gelem bez přídatku nanočástic. Měrná vodivost se výrazně neměnila vzhledem ke gelu bez jakéhokoliv přídatku nanočástic.

Na obr. 31 je zobrazen graf termické analýzy pro vzorek s přidáním 5 % hm. WO_3 . Jedna křivka udává procentuální změnu hmotnosti na teplotě (modrá barva), další ukazuje diferenciální tvar tohoto úbytku v procentech na 1 °C (hnědá barva) a třetí křivka znázorňuje tepelný tok.



Obr. 31: TGA a DTA analýza vzorku WO_3 (5 % hmotnostních WO_3) v argonu

Vzorek gelu s přidáním 7,5 % hmotnostních WO_3 měl počáteční hmotnost 9,460 mg a koncovou 0,185 mg (úbytek hmotnosti – 98,05 %). Nejvyšší úbytek hmotnosti byl zaznamenán při teplotě 160 °C.

4.7.5 Gelové polymerní elektrolyty s obsahem nanočástic ZrO_2

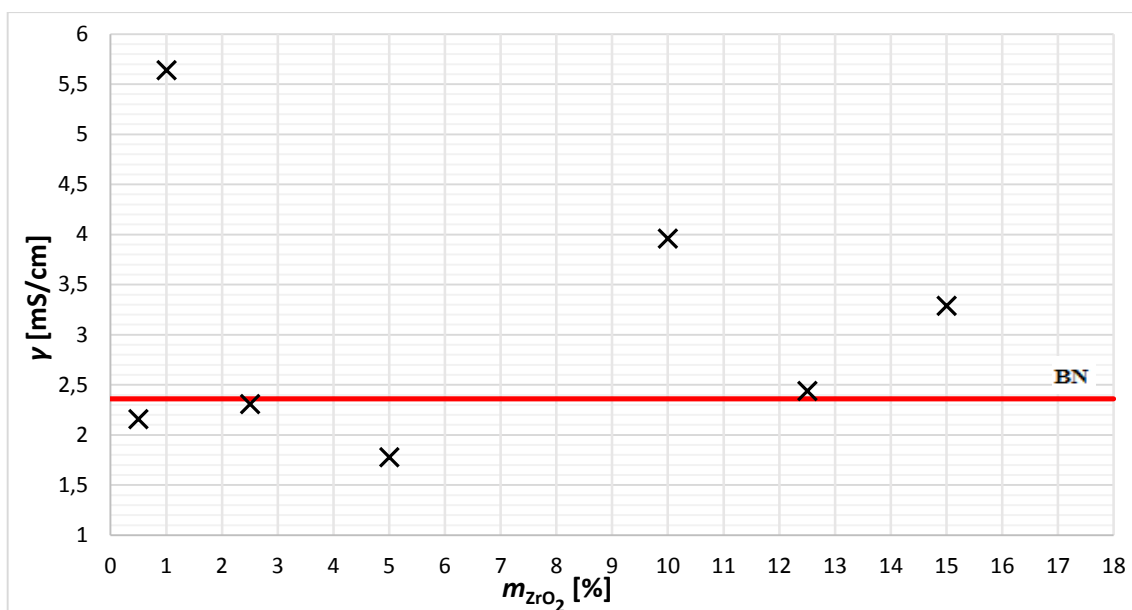
V tabulce 14 jsou uvedeny hodnoty měrné elektrické vodivosti pro vzorky s různým hmotnostním přídatkem nanočástic ZrO_2 .

Tabulka 14: Gely s přidáním nanočástic ZrO_2

| Přidané množství ZrO_2 [%] | Chem. látky | Množství | Vlastnosti | γ [mS/cm] |
|-------------------------------------|-----------------|---------------------|---|------------------|
| 0,5 | LiPF_6 | 0,1519 g | zakalený, lámavý, adhezivní, dobrá manipulace | 2,16 |
| | EC:DEC | 1,899 ml | | |
| | MMA | 0,591 ml | | |
| | EDMA | 38,36 μl | | |
| | BEE | 0,0140 g | | |
| | ZrO_2 | 0,0114 g | | |
| 1 | LiPF_6 | 0,1519 g | zakalený, lámavý, adhezivní, dobrá manipulace | 5,64 |
| | EC:DEC | 1,899 ml | | |
| | MMA | 0,595 ml | | |
| | EDMA | 38,52 μl | | |
| | BEE | 0,0140 g | | |
| | ZrO_2 | 0,0228 g | | |

| | | | | |
|------|-------------------|----------|---|------|
| 2,5 | LiPF ₆ | 0,1519 g | zakalený, lámavý, adhezivní, dobrá manipulace | 2,31 |
| | EC:DEC | 1,899 ml | | |
| | MMA | 0,601 ml | | |
| | EDMA | 39,00 ul | | |
| | BEE | 0,0142 g | | |
| | ZrO ₂ | 0,0570 g | | |
| 5 | LiPF ₆ | 0,1519 g | zakalený, lámavý, adhezivní, špatná manipulace | 1,78 |
| | EC:DEC | 1,899 ml | | |
| | MMA | 0,613 ml | | |
| | EDMA | 39,80 ul | | |
| | BEE | 0,0145 g | | |
| | ZrO ₂ | 0,1141 g | | |
| 7,5 | LiPF ₆ | 0,1519 g | zakalený, lámavý, drolivý, adhezivní, velmi špatná manipulace (nezměřeno) | --- |
| | EC:DEC | 1,899 ml | | |
| | MMA | 0,626 ml | | |
| | EDMA | 40,60 ul | | |
| | BEE | 0,0148 g | | |
| | ZrO ₂ | 0,1711 g | | |
| 10 | LiPF ₆ | 0,1519 g | zakalený, lámavý, adhezivní, špatná manipulace | 3,96 |
| | EC:DEC | 1,899 ml | | |
| | MMA | 0,638 ml | | |
| | EDMA | 41,40 ul | | |
| | BEE | 0,0151 g | | |
| | ZrO ₂ | 0,2281 g | | |
| 12,5 | LiPF ₆ | 0,1519 g | zakalený, lámavý, adhezivní, dobrá manipulace | 2,44 |
| | EC:DEC | 1,899 ml | | |
| | MMA | 0,650 ml | | |
| | EDMA | 42,20 ul | | |
| | BEE | 0,0154 g | | |
| | ZrO ₂ | 0,2852 g | | |
| 15 | LiPF ₆ | 0,1519 g | zakalený, lámavý, adhezivní, dobrá manipulace | 2,6 |
| | EC:DEC | 1,899 ml | | |
| | MMA | 0,663 ml | | |
| | EDMA | 43,00 ul | | |
| | BEE | 0,0157 g | | |
| | ZrO ₂ | 0,3422 g | | |

Na obr. 32 jsou vyneseny závislosti hmotnostních procent nanočástic ZrO_2 na měrné vodivosti. Přímka znázorněná červenou barvou v grafu představuje hodnotu měrné vodivosti základního gelu (BN – bez přidání nanočástic).



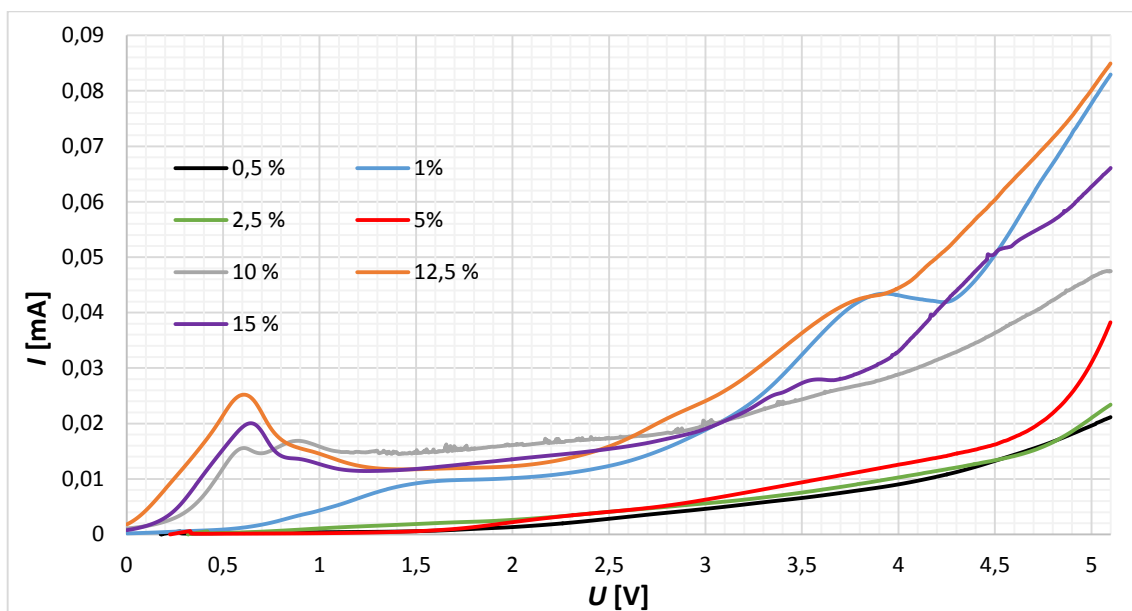
Obr. 32: Závislost hmotnostních procent nanočástic ZrO_2 na měrné vodivosti

Potenciálová okna vzorků gelových elektrolytů s různým hmotnostním přídatkem nanočástic ZrO_2 jsou uvedeny v tabulce 15.

Tabulka 15: Potenciálové okno ZrO_2

| Množství ZrO_2 [%] | U [V] | |
|----------------------|-----------|------------|
| | 5 μA | 10 μA |
| 0,5 | 3,11 | 4,16 |
| 1 | 1,07 | 1,93 |
| 2,5 | 2,81 | 3,96 |
| 5 | 2,73 | 3,30 |
| 7,5 | nezm. | nezm. |
| 10 | 0,35 | 0,47 |
| 12,5 | 0,12 | 0,25 |
| 15 | 0,27 | 0,39 |

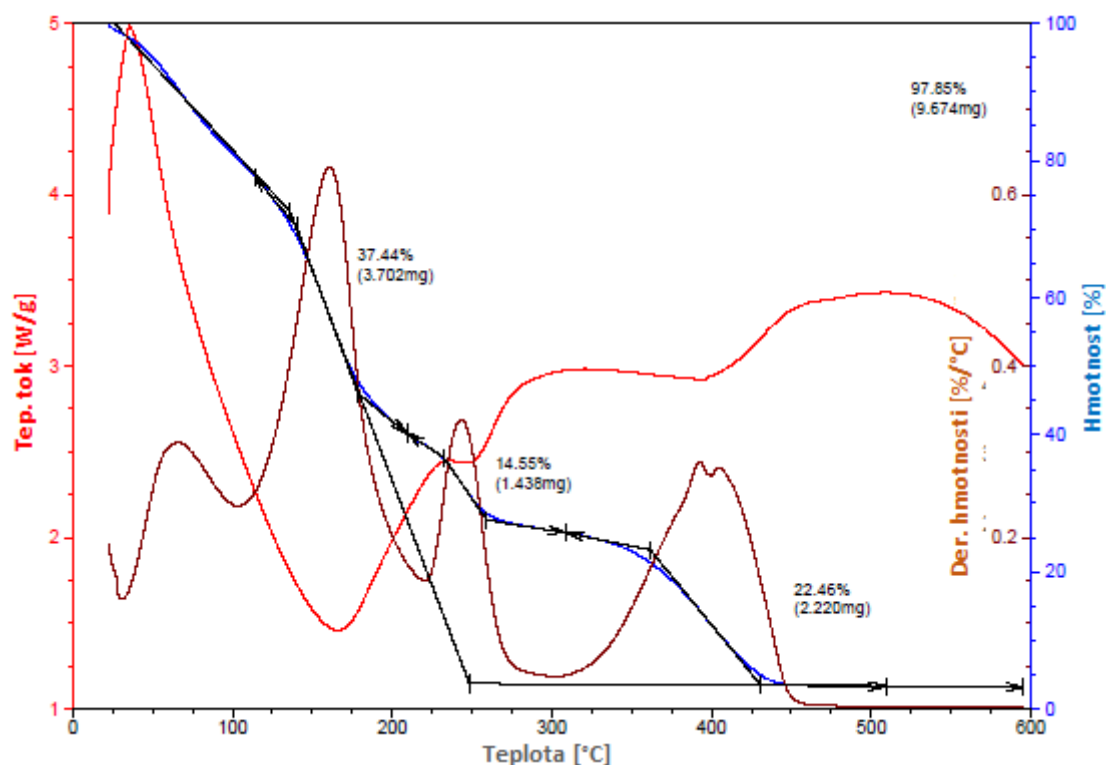
Na obr. 33 jsou znázorněna potenciálová okna vzorků gelových elektrolytů s různým hmotnostním přídatkem nanočástic ZrO_2 .



Obr. 33: Potenciálové okno s přidáním nanočástic ZrO_2

U sady gelů s nanočásticemi ZrO_2 byla nejvyšší měrná vodivost naměřena u vzorku s 1 % hmotnostních ZrO_2 (5,64 mS/cm), nejnižší u vzorku s 5 % hmotnostních ZrO_2 (1,78 mS/cm). Nejlepší potenciálové okno bylo odečteno u vzorku s 0,5 % hmotnostních ZrO_2 (3,11 V pro $5\mu A$, 4,16 V pro $10\mu A$). Nanočástice ZrO_2 rovněž výrazně zhoršují mechanické vlastnosti gelů vzhledem k základnímu gelu bez přídatku nanočástic.

Na obr. 34 je zobrazen graf termické analýzy pro vzorek s přidáním 1 % hm. ZrO_2 . Jedna křivka udává procentuální změnu hmotnosti na teplotě (modrá barva), další ukazuje diferenciální tvar tohoto úbytku v procentech na $1\text{ }^\circ C$ (hnědá barva) a třetí křivka znázorňuje tepelný tok.



Obr. 34: TGA a DTA analýza vzorku ZrO_2 (1 % hmotnostních ZrO_2) v argonu

Vzorek gelu s přidáním 1 % hmotnostních ZrO_2 měl počáteční hmotnost 9,887 mg a koncovou 0,213 mg (úbytek hmotnosti – 97,85 %). Nejvyšší úbytek hmotnosti byl zaznamenán při teplotě 162 °C.

4.7.6 Gelové polymerní elektrolyty s obsahem nanočástic La_2O_3

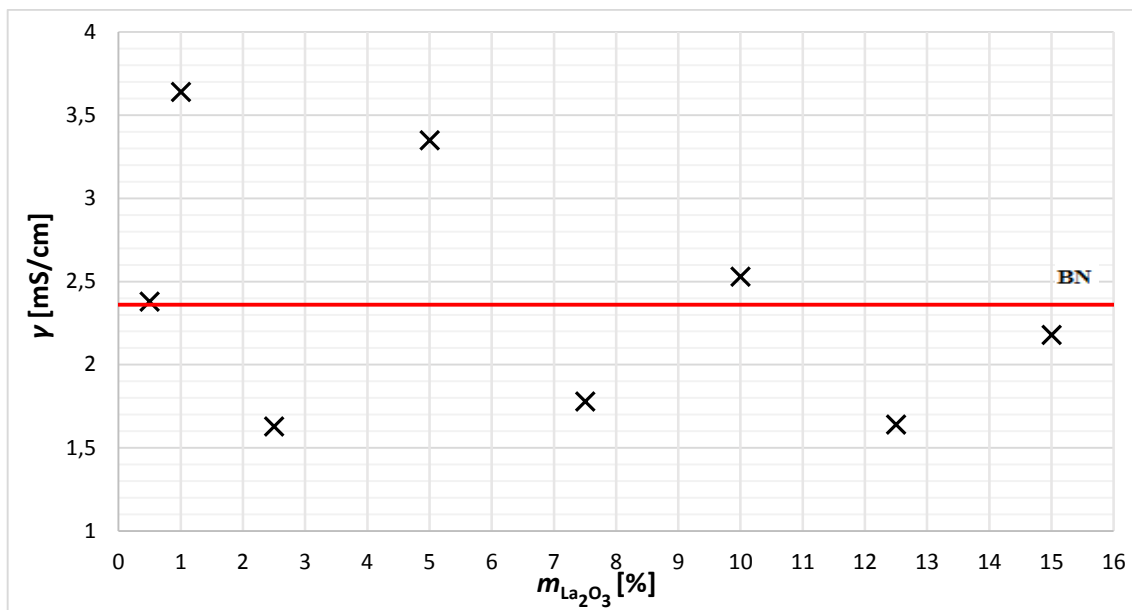
V tabulce 16 jsou uvedeny hodnoty měrné elektrické vodivosti pro vzorky s různým hmotnostním přídatkem nanočástic La_2O_3 .

Tabulka 16: Gely s přidáním nanočástic La_2O_3

| Přidané množství La_2O_3 [%] | Chem. látky | Množství | Vlastnosti | γ [mS/cm] |
|--------------------------------|-------------|---------------|---|------------------|
| 0,5 | $LiPF_6$ | 0,1519 g | zakalený, lámavý, neadhezivní, dobrá manipulace | 2,38 |
| | EC:DEC | 1,899 ml | | |
| | MMA | 0,590 ml | | |
| | EDMA | 38,26 μ l | | |
| | BEE | 0,0139 g | | |
| | La_2O_3 | 0,0114 g | | |
| 1 | $LiPF_6$ | 0,1519 g | zakalený, lámavý, neadhezivní, dobrá manipulace | 3,64 |
| | EC:DEC | 1,899 ml | | |
| | MMA | 0,590 ml | | |
| | EDMA | 38,26 μ l | | |
| | BEE | 0,0139 g | | |
| | La_2O_3 | 0,0228 g | | |

| | | | | |
|------|--------------------------------|----------|--|-------------|
| 2,5 | LiPF ₆ | 0,1519 g | zakalený, lámavý, neadhezivní, dobrá manipulace | 1,63 |
| | EC:DEC | 1,899 ml | | |
| | MMA | 0,593 ml | | |
| | EDMA | 38,50 µl | | |
| | BEE | 0,0140 g | | |
| | La ₂ O ₃ | 0,0570 g | | |
| 5 | LiPF ₆ | 0,1519 g | bílý, nelámavý, neadhezivní, dobrá manipulace | 3,35 |
| | EC:DEC | 1,899 ml | | |
| | MMA | 0,598 ml | | |
| | EDMA | 38,80 µl | | |
| | BEE | 0,0140 g | | |
| | La ₂ O ₃ | 0,1141 g | | |
| 7,5 | LiPF ₆ | 0,1519 g | bílý, nelámavý, neadhezivní, velmi dobrá manipulace | 1,78 |
| | EC:DEC | 1,899 ml | | |
| | MMA | 0,603 ml | | |
| | EDMA | 39,11 µl | | |
| | BEE | 0,0142 g | | |
| | La ₂ O ₃ | 0,1711 g | | |
| 10 | LiPF ₆ | 0,1519 g | bílý, nelámavý, neadhezivní, velmi dobrá manipulace | 2,53 |
| | EC:DEC | 1,899 ml | | |
| | MMA | 0,607 ml | | |
| | EDMA | 39,41 µl | | |
| | BEE | 0,0143 g | | |
| | La ₂ O ₃ | 0,2281 g | | |
| 12,5 | LiPF ₆ | 0,1519 g | bílý, nelámavý, neadhezivní, velmi dobrá manipulace | 1,64 |
| | EC:DEC | 1,899 ml | | |
| | MMA | 0,612 ml | | |
| | EDMA | 39,71 µl | | |
| | BEE | 0,0145 g | | |
| | La ₂ O ₃ | 0,2852 g | | |
| 15 | LiPF ₆ | 0,1519 g | bílý, nelámavý, adhezivní, velmi dobrá manipulace | 2,18 |
| | EC:DEC | 1,899 ml | | |
| | MMA | 0,617 ml | | |
| | EDMA | 40,01 µl | | |
| | BEE | 0,0146 g | | |
| | La ₂ O ₃ | 0,3422 g | | |

Na obr. 35 jsou vyneseny závislosti hmotnostních procent nanočástic La₂O₃ na měrné vodivosti. Přímka znázorněná červenou barvou v grafu představuje hodnotu měrné vodivosti základního gelu (BN – bez přidání nanočástic).



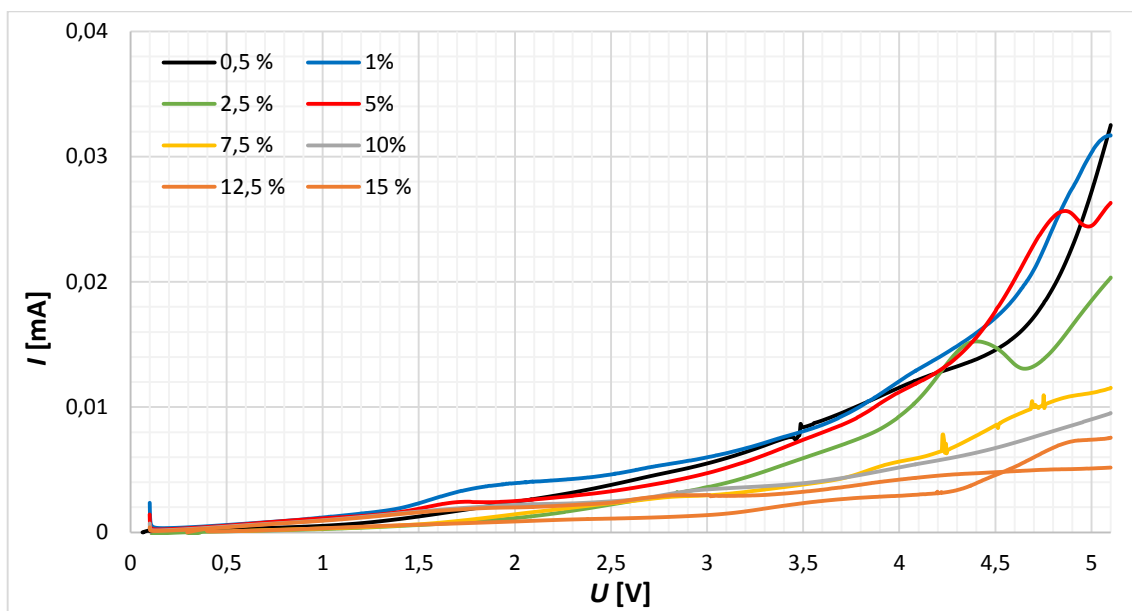
Obr. 35: Závislost hmotnostních procent nanočástic La_2O_3 na měrné vodivosti

Potenciálová okna vzorků gelových elektrolytů s různým hmotnostním přídatkem nanočástic La_2O_3 jsou uvedeny v tabulce 17.

Tabulka 17: Potenciálové okno La_2O_3

| Množství La_2O_3 [%] | U [V] | |
|--------------------------------------|-----------------|------------------|
| | 5 μA | 10 μA |
| 0,5 | 4,20 | 4,96 |
| 1 | 4,07 | 4,83 |
| 2,5 | 4,22 | --- |
| 5 | 4,19 | 4,94 |
| 7,5 | 3,85 | 4,76 |
| 10 | 3,95 | --- |
| 12,5 | 4,57 | --- |
| 15 | 4,78 | --- |

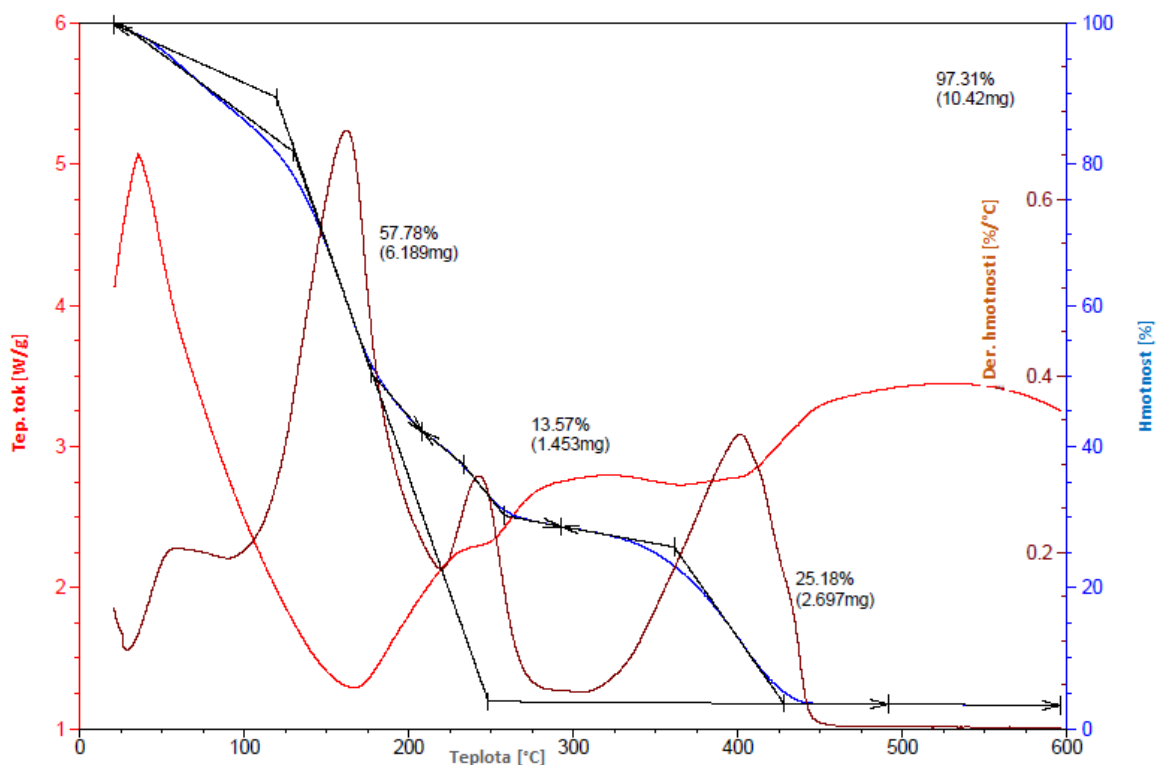
Na obr. 36 jsou znázorněny potenciálová okna vzorků gelových elektrolytů s různým hmotnostním přídatkem nanočástic La_2O_3 .



Obr. 36: Potenciálové okno s přidáním nanočástic La_2O_3

Nejvyšší měrná vodivost u gelů s obsahem nanočásticemi La_2O_3 byla naměřena u vzorku s 1 % hmotnostních La_2O_3 (3,64 mS/cm). Sada gelů s těmito nanočásticemi měla nejlepší potenciálová okna, respektive elektrochemickou stabilitu. Nejlepší potenciálové okno bylo naměřeno u vzorku s 15 % hmotnostních La_2O_3 (4,78 V pro 5 μA). Gely s přidáním nanočástic La_2O_3 rovněž také i výrazně zlepšují mechanické vlastnosti gelů.

Na obr. 37 je zobrazen graf termické analýzy pro vzorek s přidáním 1 % hm. La_2O_3 . Jedna křivka udává procentuální změnu hmotnosti na teplotě (modrá barva), další ukazuje diferenciální tvar tohoto úbytku v procentech na 1 $^{\circ}\text{C}$ (hnědá barva) a třetí křivka znázorňuje tepelný tok.



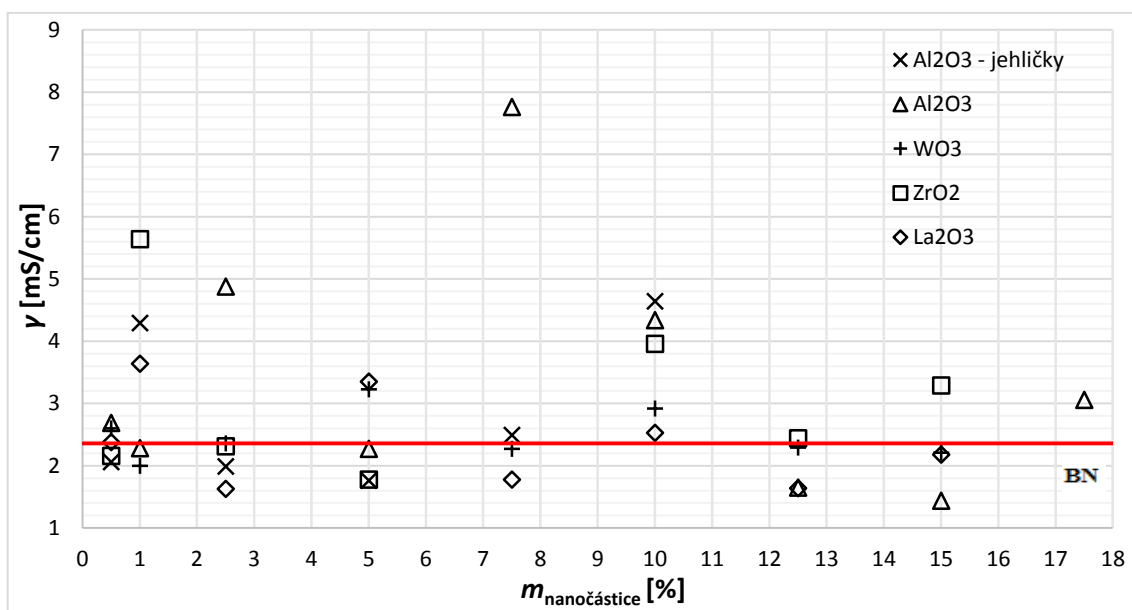
Obr. 37: TGA a DTA analýza vzorku La_2O_3 (1 % hmotnostních La_2O_3) v argonu

Vzorek gelu s přidáním 1 % hmotnostních La_2O_3 měl počáteční hmotnost 10,711 mg a koncovou 0,291 mg (úbytek hmotnosti – 97,31 %). Nejvyšší úbytek hmotnosti byl zaznamenán při teplotě 161 °C.

4.8 Porovnání všech gelových polymerních elektrolytů s přidáními nanočásticemi

Tato podkapitola graficky shrnuje dosažené výsledky vytvořených gelů s přidáním všech vybraných druhů nanočástic.

Na obr. 38 je zobrazeno porovnání měrných vodivostí jednotlivých typů nanočástic.



Obr. 38: Porovnání měrných vodivostí všech typů nanočástic z hlediska měrné vodivosti

Nejvyšších vodivostí vykazují nanočástice s přidavkem Al_2O_3 , nejmenších vodivostí pak nanočástice s přidavkem WO_3 . Nejvyšší měrná vodivost byla naměřena u gelu s přidáním 7,5 % hmotnostních Al_2O_3 (7,76 mS/cm). Dále lze z grafu vyčíst, že měrná vodivost většiny gelů se pohybovala mezi 1,6 až 3 mS/cm. Podrobnější zhodnocení viz kapitola 5.

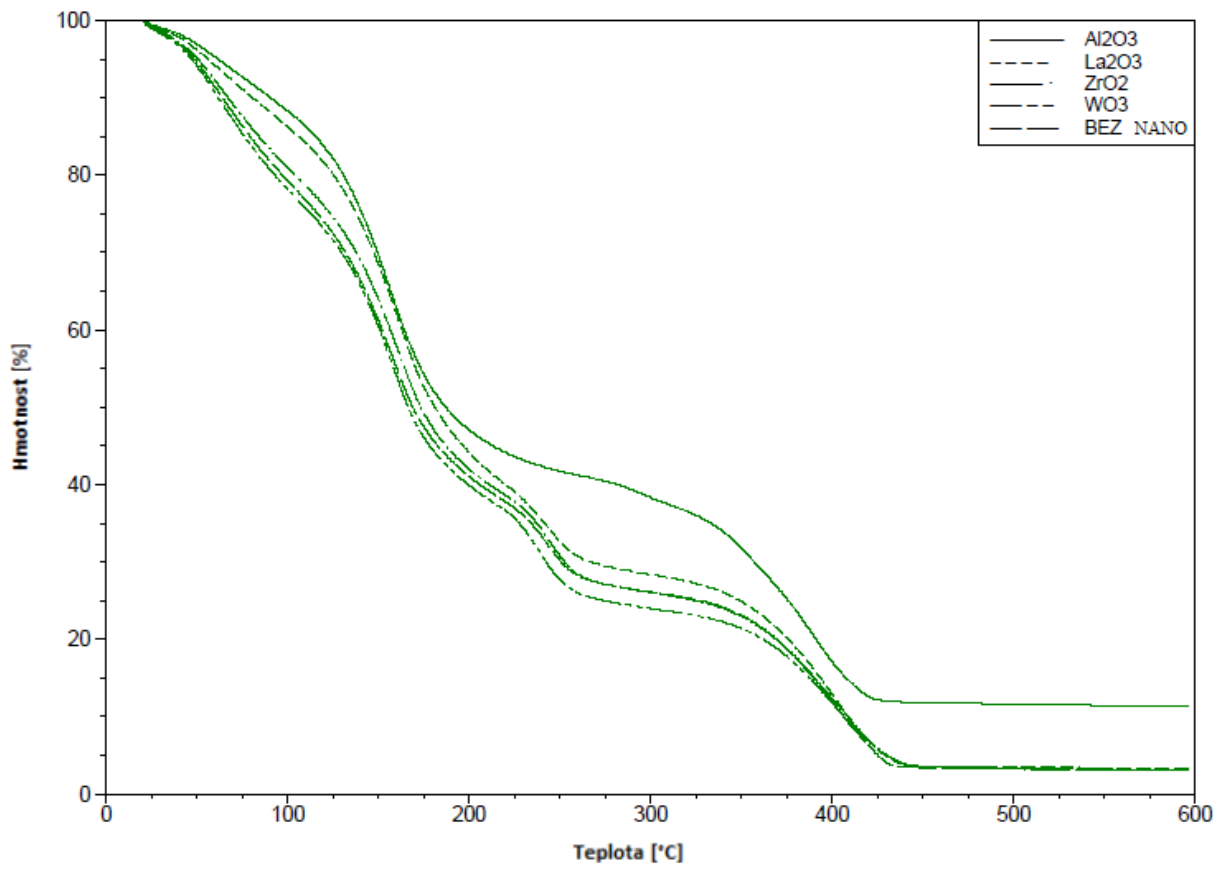
U vybraných vzorků gelových polymerních elektrolytů byly rovněž použity metody TGA a DTA. Cílem těchto analýz bylo zjištění vlivu nanočástic na teplotní stabilitu a vlastnosti gelů. Pro termickou analýzu byly vybrány vzorky, u nichž byla naměřena nejvyšší měrná vodivost (7,5 % hm Al_2O_3 , 5 % hm. WO_3 , 1 % hm. ZrO_2 , 1 % hm. La_2O_3). Ze vzorků byly pinzetou vyřezány malé čtverečky, které byly vloženy do zařízení a termicky analyzované v argonu. Pro stanovení a následné porovnání všech připravených vzorků byly nastaveny stejné parametry: počáteční teplota 30 °C, koncová teplota 600 °C, rychlost ohřevu 10 °C/min.

Tabulka 18: Vlastnosti zjištěné z TGA a DTA analýzy

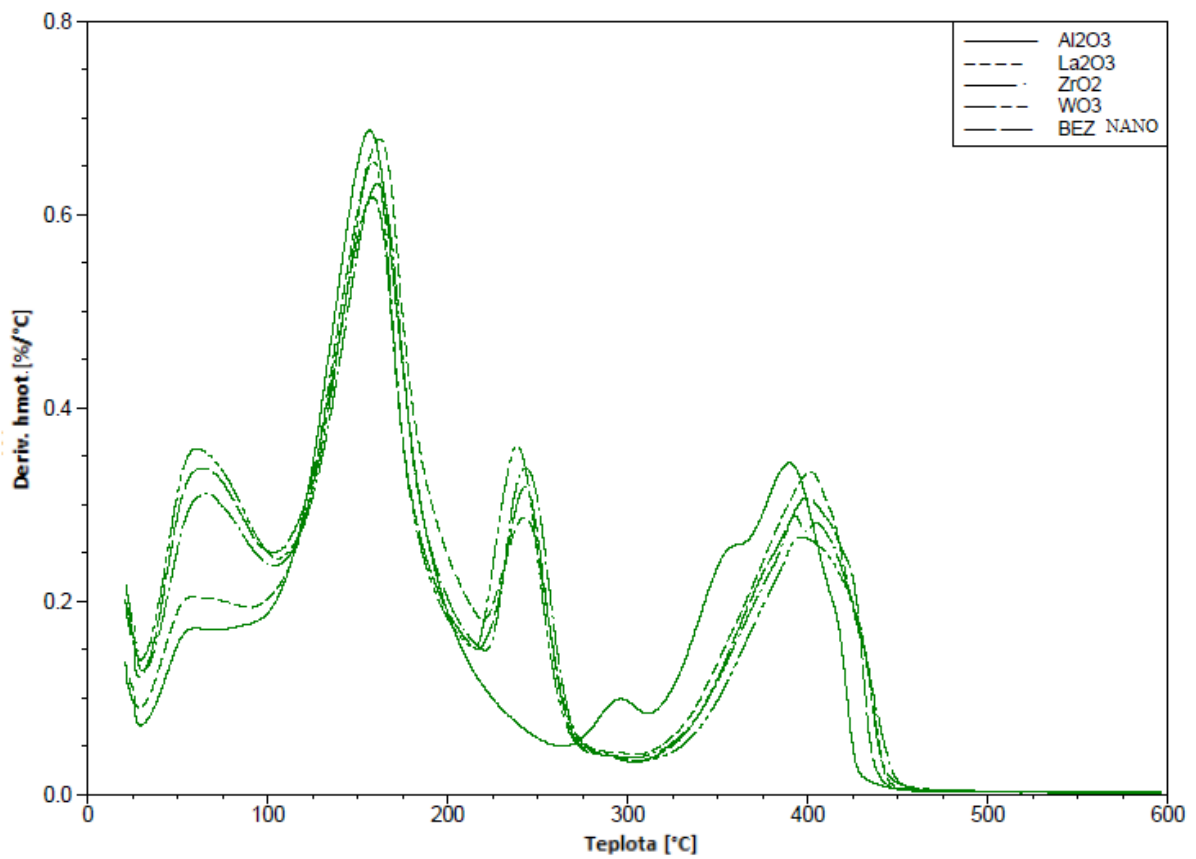
| Vzorek | Teplota nejvyššího úbytku hmotnosti [°C] | Nejvyšší úbytek hmotnosti při odpaření rozpouštědla [%] | Celkový úbytek hmotnosti [%] | γ [mS/cm] |
|-------------------------|--|---|------------------------------|------------------|
| bez nanočástic | 152 | 12,99 | 98,09 | 2,36 |
| Al_2O_3 | 159 | 48,01 | 89,17 | 7,76 |
| WO_3 | 160 | 30,65 | 98,05 | 3,23 |
| ZrO_2 | 162 | 37,44 | 97,85 | 5,64 |
| La_2O_3 | 161 | 57,76 | 97,31 | 3,64 |

V tabulce 18 jsou uvedeny výsledky zjištěné z TGA a DTA analýzy. Teploty nejvyššího úbytku hmotnosti se u vzorků s nanočásticemi lišily 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 %). U základního vzorku gelu a vzorků s nanočásticemi WO_3 , ZrO_2 a La_2O_3 byl zaznamenán celkový úbytek hmotnosti mezi 97 % - 98 %.

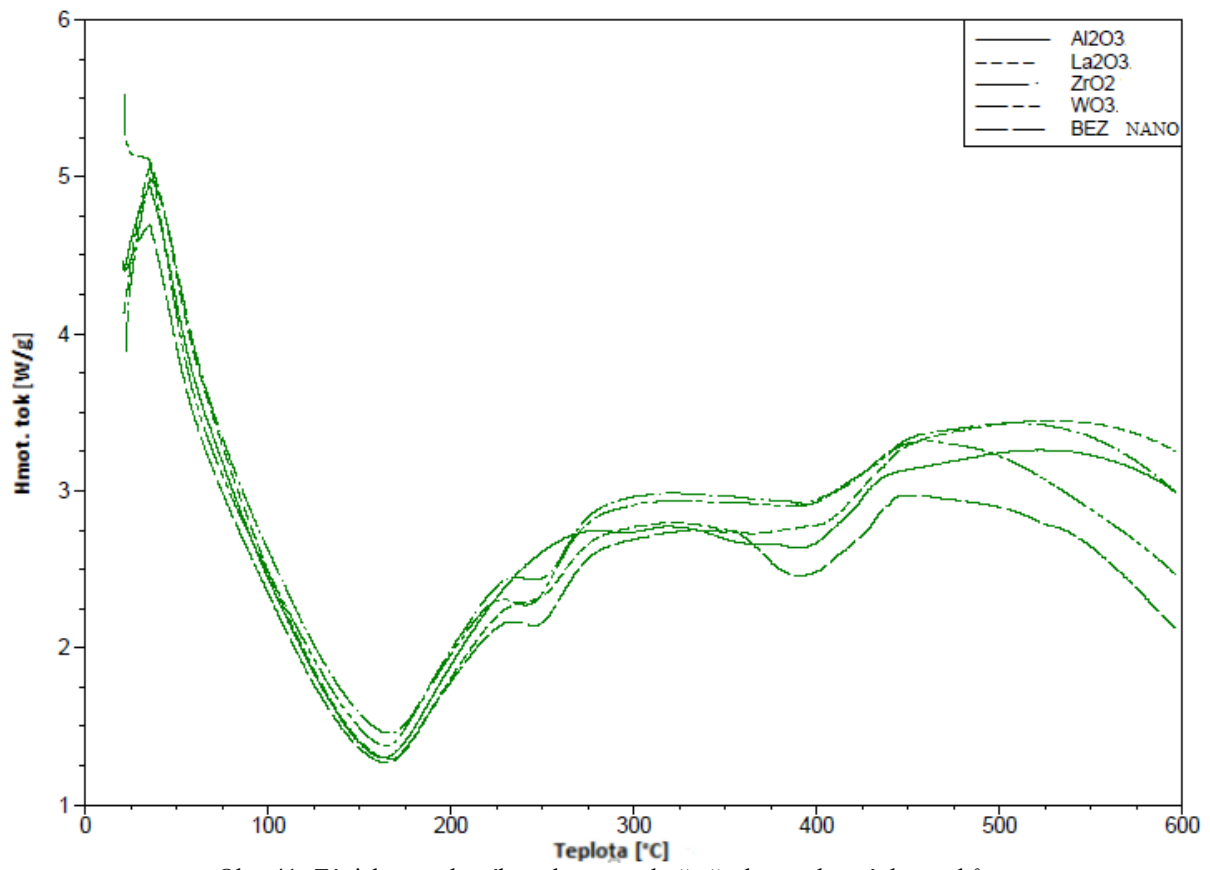
Obrázky 39, 40 a 41 znázorňují porovnání úbytku hmotnosti v procentech, porovnání diferenciálního tvaru tohoto úbytku a porovnání tepelného toku.



Obr. 39: Porovnání TGA analýzy všechny vybraných vzorků



Obr. 40: Porovnání DTA analýzy všech vybraných vzorků



Obr. 41: Závislost teplotního toku na teplotě všechny vybraných vzorků

5 Zhodnocení výsledků

Během diplomové práce byly proměřeny vzorky gelových polymerních elektrolytů z hlediska různé koncentrace soli LiClO_4 v rozpouštědle PC. Dále byly proměřeny a porovnány gelové polymerní elektrolyty polymerované teplem a UV zářením. V hlavní části práce bylo připraveno 5 sad gelových polymerních elektrolytů s přidáním různých typů nanočástic.

V první části, pro ověření technologie a zvládnutí celého technologického postupu byly připraveny gelové polymerní elektrolyty s různou molární koncentrací soli v rozpouštědle. Jako alkalická sůl byl použit LiClO_4 , jako rozpouštědlo PC, monomer MMA, síťovací činidlo EDMA a iniciátor polymerace BEE. Koncentrace soli se měnila pouze v rozmezí od 0,1 do 0,3 mol/l v rozpouštědle, přičemž se zvyšujícím se obsahem soli v rozpouštědle měrná vodivost stoupala. U vzorku s molární koncentrací 0,3 mol/l soli v rozpouštědle bylo zjištěno nejlepší potenciálové okno (nebylo odečteno napětí pro 5 μA a 10 μA), což ukazuje na dobrou elektrochemickou stabilitu. Gely z důvodu nízkého obsahu soli se dále nepoužívaly a na základě teoretických poznatků a předchozích výzkumu v laboratořích ústavu elektrotechnologie byl jako výchozí gel vybrán gel s molární koncentrací soli 0,5 mol/l v rozpouštědle.

V další části došlo k porovnání rozdílů mezi polymerací tepelnou a UV zářením. U vzorků se měnil molární podíl iniciátorů polymerace od 0,5 až 1,5 % ku monomeru MMA. Nejvyšší měrná vodivost byla naměřena u gelu s molárním podílem 1,25 mol% (3,71 mS/cm) polymerovaného teplem (iniciátor AIBN). Nejvyšší měrná vodivost u gelů polymerovaných UV zářením byla naměřena u vzorku s molárním podílem 1,5 mol% (3,65 mS/cm). U gelu s molárním podílem 0,5 mol% ku MMA polymerovaného UV zářením se nepodařilo změřit výsledek měrné vodivosti, tudíž nedostáváme konkrétní hodnotu pro porovnání. Taktéž nebyla naměřena hodnota u gelu s molárním podílem 1,5 mol% ku monomeru polymerovaného teplem. Pro preciznější porovnání je potřeba proměřit více vzorků. Gely polymerované UV zářením měly lepší potenciálová okna. Gely polymerované teplem vykazovaly lepší mechanické vlastnosti. Z hlediska měrné vodivosti nebyly mezi oběma typy iniciátorů velké rozdíly.

V další, respektive hlavní fázi byly připraveny vzorky s vybranými typy nanočástic. První sada gelů obsahovala gely s přidáním Al_2O_3 – jehličky. Nejvyšší hodnota měrné vodivosti byla naměřena u vzorku s 10 % hmotnostních Al_2O_3 – jehličky (4,64 mS/cm). U vzorku s 5 % hm. Al_2O_3 – jehličky bylo odečteno nejlepší potenciálové okno. (4,78 V odpovídající proudu 5 μA , pro 10 μA neodečteno). Nanočástice Al_2O_3 – jehličky zlepšují mechanické vlastnosti gelů a při určitém % hmotnostních Al_2O_3 - jehličky zvyšují i měrnou vodivost. Tři ze šesti vzorků měly vyšší měrnou vodivost než základní gel bez hmotnostního přídatku nanočástic.

Druhá sada gelů obsahovala nanočástice Al_2O_3 . Nejvyšší měrná vodivost byla naměřena u vzorku s 7,5 % hm. Al_2O_3 (7,76 mS/cm). U vzorku s 10 % hm. Al_2O_3 bylo odečteno dobré potenciálové okno (3,28 V odpovídající proudu 5 μA , pro 10 μA : 4,23 V). Nanočástice Al_2O_3 zlepšují mechanické vlastnosti gelů a při určitém % hmotnostních Al_2O_3 zvyšují i měrnou vodivost. Pět z devíti vzorků mělo vyšší měrnou vodivost než základní gel bez hmotnostního přídatku nanočástic.

Třetí sada gelů obsahovala nanočástice WO_3 . Měrná vodivost těchto gelů se pohybovala většinou okolo hodnoty měrné vodivosti základního gelu bez hmotnostního přídatku nanočástic. Tři ze sedmi vzorků měly dokonce nižší měrnou vodivost než základní gel. Nejvyšší vodivost byla zaznamenána u vzorku s 5 % hmotnostních WO_3 (3,23 mS/cm), zatímco nejmenší

vodivost u vzorku s 15 % hmotnostních WO_3 (2,21 mS/cm). Nejlepší potenciálové okno měl vzorek s 0,5 % hmotnostních WO_3 u něhož nebylo odečteno napětí pro 5 μA ani 10 μA . U vzorků s tímto typem nanočástic byla velmi obtížná manipulace od 0,5 % hm. WO_3 do 5 % hm. WO_3 . Přídavek nanočástic WO_3 zhoršuje mechanické vlastnosti gelů vzhledem k základnímu gelu bez obsahu nanočástic – celkově problematická manipulace.

Čtvrtá sada gelů obsahovala nanočástice ZrO_2 . U sady gelů s nanočásticemi ZrO_2 byla nejvyšší měrná vodivost naměřena u vzorku s 1 % hmotnostních ZrO_2 (5,64 mS/cm), nejnižší u vzorku s 5 % hmotnostních ZrO_2 (1,78 mS/cm). Čtyři ze sedmi vzorků měly vyšší měrnou vodivost než základní gel bez hmotnostního přídavku nanočástic. Nejlepší potenciálové okno bylo odečteno u vzorku s 0,5 % hmotnostních ZrO_2 (3,11 V pro 5 μA , 4,16 V pro 10 μA). Nanočástice ZrO_2 rovněž výrazně zhoršují mechanické vlastnosti gelů jako nanočástice WO_3 .

Pátá a rovněž poslední sada gelů obsahovala nanočástice La_2O_3 . Nejvyšší měrná vodivost u gelů s obsahem nanočástic La_2O_3 byla naměřena u vzorku s 1 % hmotnostních La_2O_3 (3,64 mS/cm). Čtyři z osmi vzorků měly vyšší měrnou vodivost než základní gel bez obsahu nanočástic. Sady těchto gelů měly nejlepší potenciálová okna. Nejlepší potenciálové okno bylo naměřeno u vzorku s 15 % hmotnostních La_2O_3 (4,78 V pro 5 μA , pro 10 μA neodečteno). Gely s přidáním La_2O_3 výrazně zlepšují mechanické vlastnosti a jak již bylo zmíněno, tak i elektrochemickou stabilitu.

U vzorků s nejvyšší měrnou vodivostí byly provedeny TGA a DTA analýzy. Teplota nejvyššího úbytku hmotnosti u základního gelu bez jakéhokoliv přídavku nanočástic byla 152 °C. U gelů s nanočásticemi se teplota nejvyššího úbytku hmotnosti lišila v řádech jednotek °C (od 159 °C do 162 °C). Nejnižší celkový úbytek hmotnosti byl zaznamenán u vzorku s nanočásticemi Al_2O_3 (89,17 %). U základního vzorku gelu a vzorků s nanočásticemi WO_3 , ZrO_2 a La_2O_3 byl zaznamenán celkový úbytek hmotnosti mezi 97 % - 98 %.

6 Závěr

Cílem diplomové práce bylo seznámit se s problematikou týkající se gelových polymerních elektrolytů a na základě načerpaných vědomostí připravit gely modifikované vybranými typy nanočástic. Cílem také bylo porovnat dva druhy polymerace, polymeraci tepelnou a prostřednictvím UV záření. Vzorky gelů byly vyhodnoceny z hlediska měrné vodivosti, potenciálových oken a termické analýzy pouze u vybraných vzorků.

Na základě dřívějších experimentů byla pro gelové polymerní elektrolyty jako vodivostní složka použita kombinace rozpouštědel EC:DEC (ethylen karbonát a diethyl karbonát) v hmotnostním poměru jednotlivých složek 1:1, druhou část vodivostní složky tvořila sůl LiPF_6 (lithium hexafluorofosfát). Molární koncentrace soli v rozpouštědle byla 0,5 mol/l. Funkci polymeru plnil methylnmethakrylát, díky kterému navržený kompozit polymeroval způsobem, že výsledný gel vzhledově připomínal produkt ze skla, funkci iniciátoru polymerace plnil benzoin etyl ether, jenž se nejvíce aktivuje při vlnových délkách 360 – 370 nm, kdy tato vlnová délka odpovídá vlnové délce při polymeraci v použité polymerační UV komoře a jako síťovací činidlo sloužil ethylen glykol dimethakrylát, jenž vytváří síťové vazby mezi polymerními řetězci. Podíly jednotlivých složek byly následující: molární podíl monomeru ku vodivostní složce byl 20 mol%, molární podíl síťovacího činidla ku monomeru 3,5 mol% a molární podíl iniciátoru polymerace ku monomeru 1 mol%.

Pro měření měrné elektrické vodivosti a potenciálových oken jednotlivých vzorků byly použity metody impedanční spektroskopie a cyklické voltametrie (lineární voltametrie). Z naměřených výsledků byly zjištěny následující závěry:

- Gely polymerované UV zářením měly lepší potenciálová okna než gely polymerované teplem
- Gely polymerované teplem měly lepší mechanické vlastnosti než gely polymerované UV zářením: nelámavé, většinou neadhezivní, dobrá manipulace
- Nejvyšší měrná vodivost byla naměřena u vzorku s 7,5 % hmotnostních Al_2O_3 (7,76 mS/cm). Potenciálové okno u toho vzorku bylo naopak malé (2,51 V pro 5 μA a 2,82 V pro 10 μA). Mechanické vlastnosti gelu: průhledný, nelámavý, elastický, adhezivní, velmi dobrá manipulace
- Gely s nanočásticemi La_2O_3 měly nejlepší potenciálová okna Nejlepší potenciálové okno těchto nanočástic bylo naměřeno u vzorku s 15 % hmotnostních La_2O_3 (4,78 V pro 5 μA , pro 10 μA neodečteno)
- Nejlepší mechanické vlastnosti vykazovaly gely s přidáním nanočástic La_2O_3
- Přidáním nanočástic se zvyšuje teplota nejvyššího úbytku hmotnosti gelu, že nedojde k vyhoření všech oxidů nanočástic.
- Měrná vodivost většiny vytvořených gelů se pohybovala okolo hodnoty základního gelu bez přidání nanočástic (2,36 mS/cm).

SEZNAM OBRÁZKŮ

| | |
|---|----|
| Obr. 1: Reálná a imaginární složka impedance [2] | 14 |
| Obr. 2: impedanční spektra různých obvodů [16]..... | 16 |
| Obr. 3: Struktura molekuly chloristanu lithného (LiClO_4) [2]..... | 22 |
| Obr. 4: Struktura molekuly lithium hexafluorofosfátu [28]..... | 22 |
| Obr. 5: Struktura propylen karbonátu (PC) [2] | 23 |
| Obr. 6: Struktura molekuly ethylen karbonátu [29] | 23 |
| Obr. 7: Struktura molekuly diethyl karbonátu [30]..... | 23 |
| Obr. 8: Struktura molekul MMA (vlevo) a PMMA (vpravo) [15],..... | 24 |
| Obr. 9: Struktura molekuly ethylenglykol dimethakrylátu (EDMA) [12] | 24 |
| Obr. 10: Struktura molekuly benzoin ethyl etheru (BEE) [15] | 25 |
| Obr. 11: Struktura molekuly azobis isobutyronitrilu [31]..... | 25 |
| Obr. 12: Rukavicový box [2]..... | 26 |
| Obr. 13: Forma na gel [16]..... | 27 |
| Obr. 14: Polymerační UV komora | 27 |
| Obr. 15: Sterilizátor pro polymeraci teplem..... | 28 |
| Obr. 16: Vzorek gelu s přidáním Al_2O_3 (10 % hmotnostních Al_2O_3)..... | 28 |
| Obr. 17: Metalická cela (El-cell) [16] | 29 |
| Obr. 18: Porovnání konduktivity gelů z hlediska různé koncentrace soli LiClO_4 v rozpouštědle PC | 32 |
| Obr. 19: Graf Nyquistovy impedance a určení odporu R v programu EC-Lab | 33 |
| Obr. 20: Potenciálové okno pro různé koncentrace LiClO_4 v PC | 33 |
| Obr. 21: TGA a DTA analýza základního gelu bez nanočástic v argonu | 35 |
| Obr. 22: Gely polymerované teplem a UV zářením..... | 37 |
| Obr. 23: Potenciálové okno polymerace UV zářením a polymerace teplem | 38 |
| Obr. 24: Závislost hmotnostních procent nanočástic Al_2O_3 – jehličky na měrné vodivosti | 43 |

| | |
|--|----|
| Obr. 25: Potenciálové okno s přidáním nanočástic Al_2O_3 – jehličky..... | 44 |
| Obr. 26: Závislost hmotnostních procent nanočástic Al_2O_3 na měrné vodivosti | 46 |
| Obr. 27: Potenciálové okno s přidáním nanočástic Al_2O_3 | 47 |
| Obr. 28: TGA a DTA analýza vzorku Al_2O_3 (7,5 % hmotnostních Al_2O_3) v argonu | 48 |
| Obr. 29: Závislost hmotnostních procent nanočástic WO_3 na měrné vodivosti..... | 50 |
| Obr. 30: Potenciálové okno s přidáním nanočástic WO_3 | 51 |
| Obr. 31: TGA a DTA analýza vzorku WO_3 (5 % hmotnostních WO_3) v argonu | 52 |
| Obr. 32: Závislost hmotnostních procent nanočástic ZrO_2 na měrné vodivosti..... | 54 |
| Obr. 33: Potenciálové okno s přidáním nanočástic ZrO_2 | 55 |
| Obr. 34: TGA a DTA analýza vzorku ZrO_2 (1 % hmotnostních ZrO_2) v argonu | 56 |
| Obr. 35: Závislost hmotnostních procent nanočástic La_2O_3 na měrné vodivosti..... | 58 |
| Obr. 36: Potenciálové okno s přidáním nanočástic La_2O_3 | 59 |
| Obr. 37: TGA a DTA analýza vzorku La_2O_3 (1 % hmotnostních La_2O_3) v argonu..... | 60 |
| Obr. 38: Porovnání měrných vodivostí všech typů nanočástic z hlediska měrné vodivosti | 60 |
| Obr. 39: Porovnání TGA analýzy všechny vybraných vzorků | 62 |
| Obr. 40: Porovnání DTA analýzy všech vybraných vzorků | 62 |
| Obr. 41: Závislost teplotního toku na teplotě všechny vybraných vzorků..... | 63 |

SEZNAM TABULEK

| | |
|--|----|
| Tabulka 1: Hodnoty molárních hmotností a hustoty používaných chemických látek | 29 |
| Tabulka 2: Vzorky gelů a jejich vyhodnocení | 31 |
| Tabulka 3: Potenciálové okno – molarita | 32 |
| Tabulka 4: Chemické složení základního gelu pro celkový objem vodivostní složky 2 ml | 34 |
| Tabulka 5: Gely polymerované UV zářením | 36 |
| Tabulka 6: Gely polymerované teplem | 36 |
| Tabulka 7: Potenciálové okno polymerace UV zářením a teplem | 38 |
| Tabulka 8: Gely s přidáním nanočástic Al_2O_3 – jehličky | 42 |
| Tabulka 9: Potenciálové okno gelů s přidáním nanočástic Al_2O_3 – jehličky | 43 |
| Tabulka 10: Gely s přidáním nanočástic Al_2O_3 | 44 |
| Tabulka 11: Potenciálové okno gelů s přidáním nanočástic Al_2O_3 | 46 |
| Tabulka 12 : Gely s přidáním nanočástic WO_3 | 48 |
| Tabulka 13: Potenciálové okno WO_3 | 50 |
| Tabulka 14: Gely s přidáním nanočástic ZrO_2 | 52 |
| Tabulka 15: Potenciálové okno ZrO_2 | 54 |
| Tabulka 16: Gely s přidáním nanočástic La_2O_3 | 56 |
| Tabulka 17: Potenciálové okno La_2O_3 | 58 |
| Tabulka 18: Vlastnosti zjištěné z TGA a DTA analýzy | 61 |

SEZNAM ZKRATEK

PC – propylen karbonát
PMMA – poly methylmethakrylát
EDMA – ethylenglykol dimethakrylát
BEE – benzoin ethyl ether
GPE – gelový polymerní elektrolyt
EC – ethylen karbonát
DEC – diethyl karbonát
TGA – termogravimetrická analýza
DTA – diferenční termická analýza
EGA – analýza uvolněných plynů
PVdF – polyvinylidendifluorid
AIBN – azobis isobutyronitril
CV – cyklická voltametrie
EIS – elektrochemická impedanční spektroskopie
UV záření – ultrafialové záření
Al₂O₃ – oxid hlinitý
ZrO₂ – oxid zirkoničitý
WO₃ – oxid wolframový
La₂O₃ – oxid lanthanitý
LiPF₆ – lithium hexafluorofosfát
LiClO₄ – chloristan lithný
m – hmotnost
c – koncentrace
V - objem
ρ – hustota
γ – konduktivita
c – koncentrace
V - objem
ρ – hustota
γ – konduktivita

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] SEDLAŘÍKOVÁ, Marie. *Polymerní gelové elektrolyty a jejich využití v elektrotechnice*. Brno, 2003. Habilitační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií.
- [2] SUMKA, Martin. *Gelové polymerní elektrolyty obsahující retardéry hoření*. Brno, 2015. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Vedoucí diplomové práce Doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.
- [3] 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.
- [4] HLAVA, Kamil. *Aprotické elektrolyty s retardéry hoření*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2015. 71 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.
- [5] JURSIK, František. *Anorganická chemie kovů*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2002. ISBN 80-7080-504-8.
- [6] ŠTICHOVÁ, Zuzana. *Kapalné elektrolyty pro lithno-iontové akumulátory*. Brno, 2011. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Vedoucí diplomové práce Doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.
- [7] ZÍTKA, J. *Studium vlastností gelových polymerních elektrolytů*. Brno, 2013. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Vedoucí diplomové práce. Ing. Michal Musil.
- [8] KRATOCHVÍL, Martin. *Technologické přípravy aprotických gelových polymerních elektrolytů na bázi PMMA*, Brno, 2008. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Vedoucí diplomové práce Doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.
- [9] 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.
- [10] BLÁHA, V. *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.
- [11] GAJDOVÁ, Barbora. *Stanovení aditiv ve vícesložkovém systému pro elektrospinning*. Brno, 2015. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí diplomové práce Ing. Kateřina Knotková, Ph.D.

- [12] 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.
- [13] REITER, J., VONDRÁK, J., VELICKÁ J., MIČKA, Z., *Nové elektrolyty nejen pro chemické zdroje elektrické energie*, Chemické listy s.133-139, 2006
- [14] MUSIL, Michal. *Gelové polymerní elektrolyty pro lithno-iontové akumulátory*. Brno, 2012. Pojednání. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Vedoucí diplomové práce Doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.
- [15] JAHN, Michal. *Gelové polymerní elektrolyty pro elektrochemické zdroje proudu*. Brno, 2016. Pojednání. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Vedoucí diplomové práce Doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.
- [16] 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.
- [17] MLEZIVA, Josef a Jaromír ŠŇUPÁREK. *Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přeprac. vyd. Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 80-85920-72-7.
- [18] 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.
- [19] KRAJSKÁ HYGIENICKÁ STANICE. *Nanotechnologie a nanomateriály* [online]. 2009 [cit. 2017-04-16]. Dostupné z: https://www.khsova.cz/01_aktuality/nanotechnologie.php?datum=2009-03-18
- [20] NANO4YOU. *NANOTECHNOLOGIE* [online]. 2017 [cit. 2017-05-16]. Dostupné z: <http://www.nano4you.cz/nanotechnologie>
- [21] YARMOLENKO, O.V. *Nanocomposite Network Polymer Gel Electrolytes: TiO₂ and Li₂TiO₃ Nanoparticle Effects on Their Structure and Properties* [online]. 2015 [cit. 2017-05-16]. ISSN 1023-1935.
- [22] STIBBE, Peter. *Nejznámější materiál oxidové keramiky* [online]. 2015 [cit. 2017-05-18]. Dostupné z: <http://www.ceramtec.cz/ceramic-materials/aluminum-oxide/>
- [23] *Aluminum Oxide, Al₂O₃ Ceramic Properties* [online]. In: . Phillipsburg, 2013 [cit. 2017-05-18]. Dostupné z: <http://accuratus.com/alumox.html>
- [24] Tungsten trioxide. *Merriam-Webster* [online]. 2016 [cit. 2017-05-18]. Dostupné z: <https://www.merriam-webster.com/dictionary/tungsten%20trioxide>

- [25] STIBBE, Peter. *Univerzální konstrukční materiál* [online]. 2015 [cit. 2017-05-18]. Dostupné z: <http://www.ceramtec.cz/ceramic-materials/zirconium-oxide/>
- [26] *Zirconium Oxide, ZrO2 Ceramic Properties* [online]. In: . Phillipsburg, 2013 [cit. 2017-05-18]. Dostupné z: <http://accuratus.com/zirc.html>
- [27] Lanthanum oxide. *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. 2016 [cit. 2017-05-18]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Lanthanum_oxide
- [28] Lithium hexafluorophosphate. *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. 2017 [cit. 2017-05-19]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Lithium_hexafluorophosphate
- [29] Ethylene carbonate. *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. 2017 [cit. 2017-05-19]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Ethylene_carbonate
- [30] Diethyl carbonate. *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. 2017 [cit. 2017-05-19]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Diethyl_carbonate
- [31] Azobisisobutyronitrile. *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. 2017 [cit. 2017-05-19]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Azobisisobutyronitrile>