



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

NOVÉ GELOVÉ ELEKTROLYTY

NEW GEL ELECTROLYTES

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Martin Sumka

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Marie Sedlářiková, CSc.

BRNO 2016

Diplomová práce

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

Ústav elektrotechnologie

Student: Bc. Martin Sumka

ID: 137234

Ročník: 2

Akademický rok: 2015/16

NÁZEV TÉMATU:

Nové gelové elektrolyty

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Prostudujte literaturu pojednávající o gelových polymerních elektrolytech na bázi methakrylátu.

Připravte gelové elektrolyty na bázi methyl metakrylátu. Jako přídatek pro modifikaci jejich vlastností použijte jednak retardéry hoření obsahující sloučeniny fosforu, jednak iontové kapaliny samotné a s lithnými solemi.

Změřte elektrickou vodivost a základní elektrochemické vlastnosti vyrobených vzorků. Získané výsledky vyhodnoťte.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle doporučení vedoucí práce.

Termín zadání: 2.2.2016

Termín odevzdání: 26.5.2016

Vedoucí práce: doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.

Konzultant diplomové práce:

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

Táto diplomová práca sa zaoberá vlastnosťami gélových polymérnych elektrolytov, stručnými vlastnosťami ostatných druhov elektrolytov a materiálmi, ktoré sú používané pre prípravu polymérnych elektrolytov. V práci je rozobrané použitie gélových elektrolytov v praxi, vedenie elektrického prúdu v elektrolytoch a vlastnosti iónových kvapalín a spomaľovačov horenia. Diplomová práca sa taktiež zameriava na metódy merania elektrochemických vlastností gélových polymérnych elektrolytov. Praktická časť je zameraná na prípravu metakrylátových gélových elektrolytov a ich modifikácií s použitím spomaľovača horenia - Trietyl fosfátu (TEP) a iónovej kvapaliny - 1-Ethyl-3-metylimidazolium bis(trifluorometanesulfonyl)imidu (EMIM TFSI). Tu sú vyhodnotené ich potenciálne závislosti (potenciálne okná) a merné vodivosti vodivosť pomocou metódy LSV (voltametria s lineárnym polarizačným napätím) a impedančnej spektroskopie. Praktická časť taktiež obsahuje termickú analýzu vybraných vzoriek metódou TGA, DTA a EGA.

KEÚČOVÉ SLOVÁ

Elektrolyty, vodivosť, gély, termogravimetria, PMMA (polymetylmetakrylát), UV žiarenie, impedančná spektroskopia, vzorky, spomaľovače horenia, iónové kvapaliny, EMIM, TEP, TGA, DTA, EGA

ABSTRACT

This master's thesis deals with the properties of gel polymer electrolytes, brief characteristics of other types of electrolytes and materials that are used for preparing polymer electrolytes. The thesis explains the use of the gel electrolytes in practice, the current conduction in the electrolytes and the properties of ionic liquids, and flame retardants. This thesis also focuses on methods of measurement of electrochemical properties of gel polymer electrolytes. The practical part is focused on preparation of methacrylate gel electrolytes and their modifications with the use of flame retardant - Triethyl phosphate (TEP) and ionic liquid - 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (Emim TFSI). In this part there are evaluations of their potential functionality (potential window) and specific conductance conductivity using the method LSV (linear sweep voltammetry) and impedance spectroscopy. The practical part also includes a thermal analysis of selected samples by TGA, DTA and EGA methods.

KEYWORDS

Electrolyte, conductivity, gels, thermogravimetry, PMMA (polymethyl methacrylate), UV radiation, impedance spectroscopy, samples, fire retardant, ionic liquids, EMIM, TEP, TGA, DTA, EGA

BIBLIOGRAFICKÁ CITÁCIA

SUMKA, M. *Nové gelové elektrolyty*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2016. 75 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Marie Sedlářková, CSc..

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou diplomovou práci na téma Nové gelové elektrolyty 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 bakalářské práce doc. Ing. Marii Sedlaříkovéj, CSc. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mé bakalářské práce.

V Brně dne

.....

(podpis autora)

OBSAH

ABSTRAKT	3
KLÚČOVÉ SLOVÁ	3
ABSTRACT	3
KEYWORDS	3
BIBLIOGRAFICKÁ CITÁCIA	4
ZOZNAM OBRÁZKOV	5
ZOZNAM TABULIEK	7
ZOZNAM SKRATIEK	8
1 ÚVOD	10
2 ELEKTROLYTY	11
2.1 PEVNÉ ELEKTROLYTY	11
2.2 KVAPALNÉ ELEKTROLYTY	11
2.3 POLYMÉRNE ELEKTROLYTY	13
3 GÉLOVÉ POLYMÉRNE ELEKTROLYTY	15
3.1 NAJČASTEJŠIE POUŽÍVANÉ POLYMÉRY	15
3.1.1 POLYETYLÉNOXID (PEO)	15
3.1.2 METAKRYLÁTY	15
3.1.3 PVDF – POLYVINYLIDENDIFLUORID	16
3.2 PRÍPRAVA A ZLOŽENIE GPE	16
3.3 VODIVOSŤ GPE	18
3.4 VÝHODY VYUŽITIA GPE	18
3.5 VÝSKUM GPE V ZAHRANIČÍ	18
4 APLIKÁCIE GPE	20
4.1 ELEKTROCHRÓMNE PRVKY	20
4.2 SUPERKONDENZÁTORY	20
4.2.1 PRINCÍP SUPERKONDENZÁTORA	20
4.3 LÍTIOVO – IÓNOVÉ AKUMULÁTORY	20
5 VEDENIE ELEKTRICKÉHO PRÚDU V ELEKTROLYTOCH	21
5.1 VODIVOSŤ ELEKTROLYTU	21
5.1.1 PÔSOBENIE ELEKTRICKÉHO POĽA	21
5.1.2 PÔSOBENIE POLYMERIZÁCIE	22
5.2 IÓNOVÁ VODIVOSŤ	22
5.2.1 IÓNOVÁ VODIVOSŤ KVAPALNÝCH DIELEKTRÍK	23

5.3 ELEKTRICKÁ VODIVOSŤ KVAPALNÝCH A GÉLOVÝCH ELEKTROLYTOV	23
5.4 ELEKTROFORETICKÁ VODIVOSŤ	24
5.5 IMPEDANČNÁ SPEKTROSKOPIA	24
6 MERANIE VLASTNOSTÍ GPE.....	27
6.1 CYKlickÁ A LINEÁRNA VOLTAMETRIA – CV A LV	27
6.2 DYNAMICKO – MECHANICKÁ TERMICKÁ ANALÝZA – DMTA	27
6.3 TERMOGRAVIMETRIA – TGA.....	28
7 RETARDÉRY (SPOMAĽOVAČE) HORENIA	29
7.1 ROZDELENIE RETARDÉROV HORENIA	29
7.2 MECHANIZMY SPOMAĽOVANIA HORENIA	30
7.3 DELENIE RETARDÉROV PODĽA ZLOŽENIA	30
7.4 POPIS POUŽITÉHO RETARDÉRA HORENIA	32
7.4.1 TRIETYL FOSFÁT	32
8 IÓNOVÉ KVAPALINY.....	33
8.1 CHARAKTERISTIKA IÓNOVÝCH KVAPALÍN	33
8.2 POUŽITIE IÓNOVÝCH KVAPALÍN	33
8.2.1 IÓNOVÉ KVAPALINY JAKO ROZPÚŠŤADLÁ, ICH POROVNANIE S BEŽNÝMI MOLEKULÁRNÍMI ROZPÚŠŤADLAMI A VYUŽITIE	33
8.2.2 IÓNOVÉ KVAPALINY JAKO KATALYZÁTORY	34
8.3 POPIS POUŽITEJ IÓNOVEJ KVAPALINY	34
8.3.1 EMIM TFSI	34
9 PRAKTICKÁ ČASŤ.....	35
9.1 POUŽITÉ PRÍSTROJE A ZARIADENIA.....	35
9.2 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE	35
9.2.1 METYLMETAKRYLÁT - MMA.....	35
9.2.2 PROPYLÉNKARBONÁT - PC.....	36
9.2.3 CHLORISTAN LÍTNY – LiClO ₄	36
9.2.4 ETYLÉNGLYKOLDIMETAKRYLÁT - EDMA	36
9.2.5 BENZOINETYLÉTER - BEE	37
9.3 PRÍPRAVA VZORIEK GPE	38
9.4 MERANIE VODIVOSTI.....	42
9.5 MERANIE POTENCIÁLOVÉHO OKNA	44
9.6 NAMERANÉ A VYPOČÍTANÉ HODNOTY	45
9.7 TERMICKÁ ANALÝZA	57
9.7.1 DTA (DIFERENČNÁ TERMICKÁ ANALÝZA)	57
9.7.2 EGA (ANALÝZA UVOĽNENÝCH PLYNOV).....	57
9.7.3 NAMERANÉ VÝSLEDKY	57
10 ZHODNOTENIE VÝSLEDKOV	67
11 ZÁVER.....	69

POUŽITÁ LITERATÚRA70

ZOZNAM OBRÁZKOV

OBR. 1 – TEPLTNÁ ZÁVISLOSŤ VODIVOSTÍ RÔZNYCH ELEKTROLYTOV LICLO ₄ – PEO – PEGDME..	14
OBR. 2 – VEDENIE ELEKTRICKÉHO PRÚDU V ELEKTROLYTE	21
OBR. 3 – REÁLNA A IMAGINÁRNA ZLOŽKA IMPEDANCIE.....	24
OBR. 4 – IMPEDANČNÉ SPEKTRÁ RÔZNYCH OBVODOV	26
OBR. 5 – VZOREC TRIETHYL FOSFÁTU	32
OBR. 6 – VZOREC EMIM TFSI	34
OBR. 7 – CHEMICKÁ ŠTRUKTÚRA MMA A PMMA	35
OBR. 8 – PROPYLÉNKARBONÁT (PC).....	36
OBR. 9 – CHLORISTAN LÍTNY (LICLO ₄)	36
OBR. 10 – ETYLÉNGLYKOLDIMETAKRYLÁT (EDMA)	36
OBR. 11 – BENZOINETYLÉTER (BEE)	37
OBR. 12 – SCHÉMA FORMY: 1 – RÁMČEK ZO SILIKÓNU, 2 – SKLO, 3 – PET FÓLIA	38
OBR. 13 – FORMA NA VYTVRDENIE GÉLU	39
OBR. 14 – RUKAVICOVÝ BOX	39
OBR. 15 – POLYMERIZAČNÝ UV BOX.....	40
OBR. 16 – VYSEKNUTÁ VZORKA GÉLU.....	40
OBR. 17 – ROZOBANÁ LEKTROCHEMICKÁ TESTOVACIA CELA	41
OBR. 18 – ELEKTROCHEMICKÁ TESTOVACIA CELA PRIPRAVENÁ K MERANIU	41
OBR. 19 – EC LAB – NASTAVOVANÉ HODNOTY PRE MERANIE VODIVOSTI.....	43
OBR. 20 – URČENIE ODPORU R POMOCOU REGRESNEJ PRIAMKY Z GRAFU NYQUISTOVEJ IMPEDANCIE	44
OBR. 21 – POTENCIÁLOVÉ OKNO RÔZNYCH LÁTKOVÝCH KONCENTRÁCIÍ LICLO ₄ V PC	46
OBR. 22 – NYQUISTOVA IMPEDANCIA RÔZNYCH LÁTKOVÝCH KONCENTRÁCIÍ LICLO ₄ V PC.....	47
OBR. 23 - KONDUKTIVITA GÉLOVÝCH POLYMÉRNÝCH ELEKTROLYTOV S RÔZNOU KONCENTRÁCIU LICLO ₄	47
OBR. 24 – POTENCIÁLOVÉ OKNO RÔZNYCH TYPOV GÉLOV LICLO ₄ V PC.....	50
OBR. 25 - NYQUISTOVA IMPEDANCIA RÔZNYCH TYPOV GÉLOV LICLO ₄ V PC	50
OBR. 26 – POTENCIÁLOVÉ OKNO PO NAHRADENÍ OBJEMU PC LÁTKOU TEP.....	52
OBR. 27 - NYQUISTOVA IMPEDANCIA PO NAHRADENÍ OBJEMU PC LÁTKOU TEP	53
OBR. 28 - POTENCIÁLOVÉ OKNO PO NAHRADENÍ OBJEMU PC LÁTKOU EMIM.....	54
OBR. 29 - NYQUISTOVA IMPEDANCIA PO NAHRADENÍ OBJEMU PC LÁTKOU EMIM	55

OBR. 30 – NAHRADENIE PC LÁTKOU TEP/EMIM V % V ZÁVISLOSTI NA MERNEJ VODIVOSTI	56
OBR. 31 – TGA A DTA ANALÝZA VZORKY 10% EMIM V ARGÓNE.....	58
OBR. 32 – TGA A DTA ANALÝZA VZORKY 10% EMIM VO VZDUCHU	58
OBR. 33 – TGA A DTA ANALÝZA VZORKY 10% TEP V ARGÓNE.....	59
OBR. 34 – TGA A DTA ANALÝZA VZORKY 10% TEP VO VZDUCHU.....	59
OBR. 35– TGA A DTA ANALÝZA VZORKY 30% EMIM VO VZDUCHU	60
OBR. 36– TGA A DTA ANALÝZA VZORKY 30% EMIM V ARGÓNE.....	60
OBR. 37– TGA A DTA ANALÝZA VZORKY 30% TEP V ARGÓNE	61
OBR. 38– TGA A DTA ANALÝZA VZORKY 30% TEP VO VZDUCHU.....	61
OBR. 39 – TGA A DTA ANALÝZA VZORKY VÝCHODZIEHO GÉLU V ARGÓNE	62
OBR. 40 – TGA A DTA ANALÝZA VZORKY VÝCHODZIEHO GÉLU VO VZDUCHU.....	62
OBR. 41 – TERMICKÁ ZÁVISLOSŤ VLNOČTU INFRAČERVENÉHO SVETLA PRI PRECHODE VZORKOU – 2D POHĽAD.....	63
OBR. 42 – TERMICKÁ ZÁVISLOSŤ VLNOČTU INFRAČERVENÉHO SVETLA PRI PRECHODE VZORKOU – 3D POHĽAD.....	63
OBR. 43 – ZÁVISLOSŤ VLNOČTU MERANEJ VZORKY NA ABSORBANCIÍ	65
OBR. 44 – REFERENČNÉ HODNOTY SKUPÍN MOLEKÚL OBSIAHNUTÉ VO VZORKE	66

ZOZNAM TABULIEK

TAB. 1 – POROVNANIE VYBRANÝCH APROTICKÝCH ROZPÚŠŤADIEL A VODY	12
TAB. 2 – IÓNOVÁ VODIVOSŤ VYBRANÝCH ELEKTROLYTOV	17
TAB. 3 – GÉLY S ROZDIELNOU LÁTKOVOU KONCENTRÁCIOU CHLORISTANU LÍTNEHO V PC	45
TAB. 4 – POTENCIÁLOVÉ OKNO GPE PRE TAB. 3	46
TAB. 5 – RÔZNE ZLOŽENIA GÉLOV CHLORISTANU LÍTNEHO V PC	48
TAB. 6 – POTNCIÁLOVÉ OKNO GPE PRE TAB. 5	49
TAB. 7 – VÝCHODZÍ GÉL MODIFIKOVANÝ SPOMAĽOVAČOM HORENIA TEP	51
TAB. 8 – POTENCIÁLOVÉ OKNO GPE PRE TAB. 7	52
TAB. 9 - VÝCHODZÍ GÉL MODIFIKOVANÝ IÓNOVOU KVAPALINOU EMIM	53
TAB. 10 – POTENCIÁLOVÉ OKNO GPE PRE TAB. 9	55
TAB. 11 – VLASTNOSTI ZISTENÉ Z TGA, DTA ANALÝZY	57

ZOZNAM SKRATIEK

NaCl – Chlorid sodný

PC – propylénkarbonát

Li – lítium

PMMA – polymetylmetakrylát

PEMA – polyetylénmetylakrylát

PEO – polyetylénoxid

EDMA – etylénglykoldimetakrylát

BEE – benzionetyléter

TSPMA (3-(trimetoxysilyl)propylmetakrylát

EOEMA – ethoxyethylmetakrylát

EMIM - etyl metyl imidazolium

TPP – trifenyl-fosfát

DMMP – dimetyl-metylfosfonát

TEP – trietyl-fosfát

TBP – tributyl-fosfát

TMP – trimetyl-fosfát

PBDE – polybromované difenylétery

HBCD – hexabromcyklo-dodekan

BPA – bisfenol A - 2,2-bis(4-hydroxyfenyl)propán

TBBPA – tetrabrombisfenol A – derivát bisfenolu A (BPA) získaný bromáciou

TCPP – tris(chlorpropyl)fosfát

EOEMA-TSPMA kopolymér TSPMA

GPE – gélový polymérny elektrolyt

PEGDME – polyetylénglykoletyléter

DMC - dimetylkarbonát

EC – etylénkarbonát

MMA/BEE – systém na bázy metylmetakrylátu svetelne iniciovaný benzionetyléterom

TGA – Termogravimetrická analýza

DTA – diferenčná termická analýza

EGA – analýza uvoľnených plynov

PVdF – polyvinylidendifluorid

LiPF₆ – hexafluórfosfát

PVdF-HFP - polyvinylidendifluorid-hexafluóropropylén

OEGMA - oligo(etylénglykol) metyl éter metakrylát

BnMA - benzyl metakrylát

1 ÚVOD

V súčasnosti je dôležité pri výrobe nových moderných chemických zdrojov dbať na efektivitu, spoľahlivosť a ekologickosť a na čo najmenšie finančné náklady vynaložené na získanie materiálov, ktoré majú pre dané použitie najlepšie vlastnosti a taktiež na zariadenia, ktoré slúžia k výrobe týchto chemických zdrojov. Medzi perspektívne materiály v oblasti výroby chemických zdrojov sa radia gélové polymérne elektrolyty, ktoré v dnešnej dobe nahrádzujú kvapalné elektrolyty. Tieto materiály majú vlastnosti, ktoré sa dajú využiť taktiež aj v iných odvetviach, ako napríklad konštrukcia elektrochemických senzorov, superkondenzátorov alebo elektrochrómnych zariadení. Tieto gély ponúkajú na rozdiel od svojich predchodcov, kvapalných elektrolytov množstvo výhod. Medzi tieto výhody patrí zníženie rizika vyliatia elektrolytu, lepšia odolnosť voči vibráciám a mechanickému poškodeniu alebo väčšia odolnosť voči objemovým zmenám elektród. K ďalším výhodám gélového polymérneho elektrolytu patrí priľnavosť k povrchu elektródy, ktorá obmedzuje vytváranie agregátov na jej povrchu a tým poskytuje ochranu proti vnútornému skratu a znižovaniu kapacity. Moderné gélové polymérne elektrolyty majú porovnateľnú iónovú vodivosť s kvapalnými elektrolytmi.

Gélovými polymérnymi elektrolytmi sa taktiež zaoberá táto práca. Je zameraná predovšetkým na metódy prípravy a hodnotenie gélových polymérnych elektrolytov na bázi metyl metakrylátu. Okrem základných gélov obsahujúcich metyl metakrylát sa bude práca zaoberať taktiež modifikáciami vlastností gélov pri použití spomaľovača horenia TEP a iónovej kvapaliny EMIM.

Hlavným spôsobom vyhodnocovania pripravených polymérnych elektrolytov je v tejto práci posúdenie ich mernej elektrickej vodivosti, ktorá bola vypočítaná na základe impedancie určenej metódou elektrochemickej impedančnej spektroskopie. Vybrané vzorky podstúpia taktiež termickú analýzu v spolupráci s FCH VUT v Brne metódami TGA (termogravimetria), DTA (diferenčná termická analýza) a EGA (analýza uvoľnených plynov).

Práca je rozdelená na tri hlavné časti. V prvej, teoretickej časti sú rozobrané základné pojmy, metodiky, vlastnosti a využitia gélových polymérnych elektrolytov. V druhej, experimentálnej časti, sú definované použité chemikálie, pracovné prístroje a zariadenia, metódy získania výsledkov a samotné výsledky. Tretia časť zahŕňa zhrnutie a porovnanie nameraných výsledkov mernej vodivosti a termickej analýzy pri použití spomaľovača horenia a iónovej kvapaliny. Posledná časť bude obsahovať najdôležitejšie výsledky práce.

2 ELEKTROLYTY

Elektrolyty sú roztoky alebo taveniny, ktoré vedú elektrický prúd. Vznikajú rozpúšťaním iónových zlúčenín v polárnych rozpúšťadlách. V elektrolytoch nie je elektrický prúd prenášaný elektrónmi ako napríklad u kovov, čo sú vodiče I. triedy, ale elektrický prúd je prenášaný iónmi. Na rozdiel od elektrónov sú ióny väčšie, ich pohyblivosť je menšia, takže vodivosť u elektrolytov je nižšia ako u kovov. Preto sú elektrolyty označované ako vodiče II. triedy.

Elektrolyty sú jednou zo zložiek batérií a akumulátorov. Kryštalické iónové zlúčeniny – soli, taktiež môžu viesť elektrický prúd a to prenosom iónov napríklad cez neobsadené uzly (vakancie) ich kryštalových mriežok.

Existujú tri základné skupiny elektrolytov: kvapalné, pevné a gélové polymérne elektrolyty.

2.1 Pevné elektrolyty

Pevné elektrolyty sú iónové kryštály, z dôvodu porúch v kryštalovej mriežke dochádza k transportu iónov, čo má za následok ich vyššiu elektrickú vodivosť. Jedná sa o Schottkyho alebo Frenkelovu poruchu. Schottkyho porucha spočíva v pravidelnom usporiadaní iónov v kryštály a vzniká prenesením iónov na povrch kryštálu. Takto vzniknutá neobsadená mriežková poloha sa nazýva vakancia. Frenkelova porucha vzniká presunom častice od intersticiálnej polohy. Táto častica je navyše v takom mieste kryštalovej mriežky, v ktorom by za normálnych podmienok žiadna častica byť nemala. Ide o časticu, ktorá sa uvoľnila zo svojej štandardnej polohy v mriežke. [2]

2.2 Kvapalné elektrolyty

Kvapalné elektrolyty sa delia na silné, stredne silné a slabé. Silné elektrolyty obsahujú iba ióny a prebehla v nich disociácia, čo je rozpad látky na ióny opačných znamienok (disociácia je väčšia ako 30%). Stredne silné elektrolyty a slabé elektrolyty obsahujú okrem iónov taktiež nedisociované molekuly (disociácia stredných elektrolytov sa pohybuje od 2 – 30% a v slabých elektrolytoch pod 2%). Disociácia znamená štiepenie polárnych molekúl elektrolytu na ióny pod vplyvom polárnych molekúl vody (rozpúšťadla). V roztoku sa z daného množstva látky na ióny štiepy len časť molekúl, ostatné ostávajú ako nedisociované. Pomer disociovaných molekúl látky k ich celkovému počtu vo vodnom roztoku sa nazýva stupeň disociácie. [2]

Všeobecne platí, že dostatočnú vodivosť poskytujú rozpúšťadlá, ktoré splňujú tieto podmienky:

- a) Vysoká permitivita
- b) Nízka, na teplote málo závislá viskozita
- c) Nízky bod tuhnutia a vysoký bod varu

Podľa Stokesovej a Longuet – Higginsonovej teórie je pohyblivosť iónu väčšia, čím menšia je viskozita rozpúšťadla a čím menej pevný je solvátový obal iónu. K tomu následne prichádza požiadavka na vysokú permitivitu rozpúšťadla, ktorá je podmienkou ľahkej tvorby iónov v roztoku. [5]

Kvapalné elektrolyty môžeme rozdeliť na:

- Vodné roztoky: jedná sa o štandardné elektrolyty (napríklad kyselina sírová H_2SO_4 , roztok chloridu sodného NaCl, hydroxid draselný KOH).
- Aprotické roztoky: spravidla sú tvorené zmesou organických rozpúšťadiel, v ktorých sa disociuje vhodná soľ. Tieto bezvodé roztoky sa používajú s materiálmi, ktoré vplyvom pôsobenia vody degradujú alebo u nich nastáva prudká reakcia (Lítiové články). Medzi výhody aprotických elektrolytov patrí veľké potenciálové okno, dobrá zmáčanlivosť elektród a veľký rozsah pracovných teplôt. Na rozdiel od vodným roztokom však majú nižšiu vodivosť.

Pri výbere aprotického rozpúšťadla môžeme postupovať na základe tab. 1, v ktorej je pre porovnanie taktiež uvedená voda.

Názov	Vzorec	Bod tuhnutia [°C]	Bod varu [°C]	Permitivita	Viskozita [cP]	Mer. Hmotnosť [kg.m ⁻³]
Acetonitril	CH ₃ CN	-45,7	81,6	37,5	0,325	771,3
γ- butyrolakton	(CH ₂) ₃ OCO	-43	202	39	1,75	1125
dimetylformamid	HCON(CH ₃) ₂	-61	158	36,7	0,796	944,6
dimetoxyethan	C ₂ H ₄ (OCH ₃) ₂	-58	84	7,20	4,55	859
PC	C ₄ H ₆ O ₃	-49	241(rozkl.)	64,4	25,3	1190
Dimetyl-sulfoxid	(CH ₃) ₂ SO	18,5	189	46,6	1,96	1096
Voda	H ₂ O	0	100	82	1	1000

Tab. 1 – Porovnanie vybraných aprotických rozpúšťadiel a vody [5]

V praxi sa všeobecne využíva predovšetkým propylenkarbonát (PC), vzhľadom na jeho vysokú teplotnú stálosť (241°C), vysokú permitivitu (64,4) a chemickú odolnosť. Jeho nevýhodou je viskozita. Pre reálne lítiové batérie sa osvedčila jeho zmes s dimetoxyetánom, ktorý znižuje viskozitu rýchlejšie ako permitivitu, čím stúpa pohyblivosť iónov a tým aj vodivosť. Propylénkarbonát je primerane stály chemicky, nejedovatý a skoro bez zápachu.

Etylénkarbonát (EC) je bezfarebné rozpúšťadlo, ktoré je bez zápachu. Pri izbovej teplote je tvorené kryštalickou štruktúrou, má vynikajúcu rozpustnosť, nízku toxicitu a je biologicky odbúrateľný. Používa sa napr. ako rozpúšťadlo pre výrobu farieb, mazív, pohonných hmôt, hnojív. V elektrotechnickom priemysle môže byť využitý ako polárne rozpúšťadlo v lítno-iónových akumulátoroch. [2]

Iné zmesné rozpúšťadlá sú na báze dimetylkarbonátu s etylénkarbonátom (DMC+EC) alebo dimetoxetánu s propylénkarbonátom (DME+PC).

Rozpúšťadlo DMC+EC sa skladá z dimetylkarbonátu a etylénkarbonátu, ktoré sú obsadené v rozpúšťadle v pomere 1: 1. Jedná sa o bezfarebnú kvapalinu. Všeobecne sú dimetylkarbonát (DMC) a etylénkarbonát (EC) súčasťou cyklických karbonátov. Vďaka ich nízkej toxicite, odbúrateľnosti a vysokým bodom varu je možné využiť ich ako vhodné rozpúšťadlá a chemické medziprodukty. Produkt DMC vychádza z transesterifikácie EC najjednoduchším alkoholom - metanolom. Ide o reakcie, kedy sa cyklický EC metanolom rozštiepi a dôjde k „odtrhnutiu“, etylénglykolu za vzniku DMC. Odtrhnutý etylénglykol je recyklovaný späť do výroby etylénkarbonátu. Súhrnnú reakciu čiastkových reakcií je možné opísať ako reakciu oxidu uhličitého s metanolom za vzniku DMC.

Dimetoxetán, tiež známy ako dimetylsulfoxid, etylénglykol dimetyl éter je číry, bezfarebný, aprotický a kvapalný éter, ktorý sa používa ako rozpúšťadlo a to najmä v batériách. DME je miešateľný s vodou. Spoločne s rozpúšťadlom s vysokou permitivitou (napr. propylénkarbonát) sa DME používa ako zložka rozpúšťadla s nízkou viskozitou pre elektrolyty lítiových batérií. V laboratóriu sa DME sa používa ako koordinačné rozpúšťadlo.

- Roztavené soli: sú najkoncentrovanejšie elektrolytické kvapaliny. Medzi roztavené soli patria napríklad fluoridy, bromidy, chloridy, oxidy lítia, oxidy sodíka, oxidy draslíka.
- Iónové kvapaliny: sú špeciálny prípad roztavených solí, ktoré sú kvapalné dokonca aj pri izbovej teplote. Jedná sa o soli organických katiónov, napríklad heterocyklických a jednoduchých anorganických aniónov

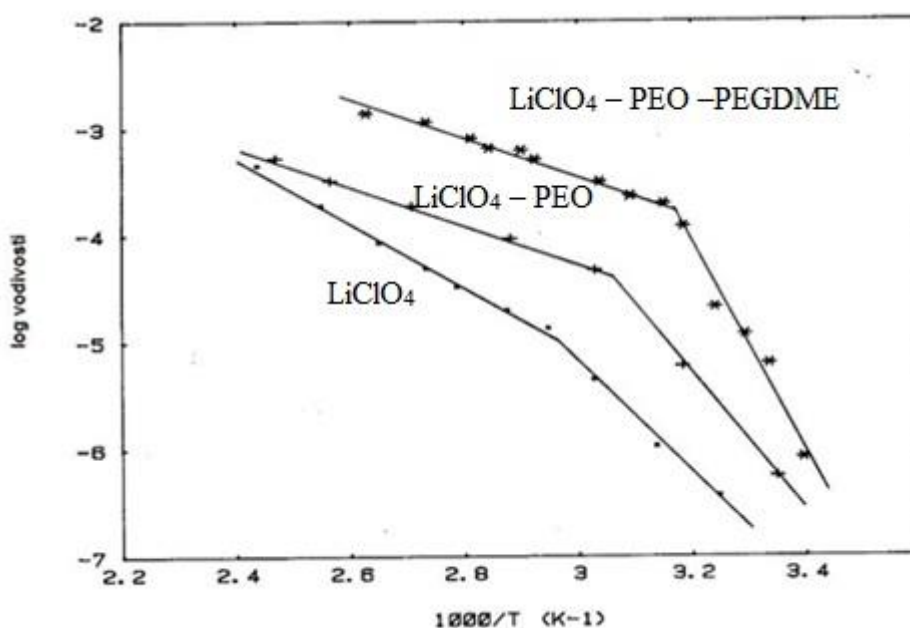
2.3 Polymérne elektrolyty

Polymérny elektrolyt môže byť všeobecne definovaný ako membrána, ktorá umožňuje prenos nabitých častíc. Je vhodný pre lítiové akumulátory, superkondenzátory a elektrochrómne zariadenia.

Dnešné Lítiové články používajú grafitovú zápornú elektródu, ktorá interkalačným mechanizmom prijíma lítiové ióny uvoľnené pri nabíjaní z kladnej elektródy. Tento proces je dostatočne reverzibilný a dnešné lítno - iónové akumulátory majú životnosť v tisícoch cyklov. Na príľnavosť sa používa označenie "lítno - iónové", ktoré na základe názvoslovia zdôrazňuje neprítomnosť kovového Li a účasť lítnych iónov. [4]

Hoci bol prvý polymérny elektrolyt prezentovaný už v roku 1973 (Fenton a kol.), technologicky sú polymérne elektrolyty prínosné až od začiatku osemdesiatych rokov. Tieto elektrolyty boli založené na bázy polyetylénoxidu (PEO), čo je polymér obsahujúci štruktúrnu jednotku $[-CH_2 - CH_2 - O -]_n$. Tenké filmy tohto materiálu sa pripravujú tak, že sa PEO rozpustí v prchavom rozpúšťadle (napríklad acetonitril), ktoré obsahuje lítiovú soľ (chloristan, trifluóroctan, fluorofosfát, fluoroboritan) a odparí v atmosfére s minimálnou vlhkosťou. Tak vzniká fólia, ktorej hrúbka bola znížená na 50 – 80 μm . [5]

Zásadným problémom týchto elektrolytov je značná teplotná závislosť ich vodivosti a dostatočná vodivosť až nad 60 – 82 $^{\circ}\text{C}$. Ako príklad je uvedená závislosť mernej elektrickej vodivosti γ niekoľko vzoriek PEO na teplote (Obr. 1). Vzorky sa navzájom od seba líšia rôznymi prídavkami ďalších látok. Z obrázku môžeme súdiť, že za izbovej teploty ($1/T = 0,00337$) je merná vodivosť veľmi nízka a u PEO dokonca pod 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Nízka vodivosť je spôsobená tým, že PEO slúži ako polymérna matica a zároveň ako rozpúšťadlo. Pohyblivosť iónov je preto značne obmedzená. Fázová premena medzi stavom elastomérnym a kryštalinickým je zobrazovaná v spodnej závislosti na obr. 1 pri teplote približne 60 – 80 $^{\circ}\text{C}$. Tento problém by sa mohol vyriešiť pridaním plastifikátora. Z obrázka môžeme taktiež vidieť vplyv prídania polyetylénglykoletyléru (PEGDME). Vďaka nemu je možné zvýšenie vodivosti až o dva rády, čo samozrejme nie je dostatočné a preto sú tieto elektrolyty prakticky nepoužiteľné v elektrochemických zdrojoch energie. [5]



Obr. 1 – Teplotná závislosť vodivosti rôznych elektrolytov $\text{LiClO}_4 - \text{PEO} - \text{PEGDME}$ [4]

3 GÉLOVÉ POLYMÉRNE ELEKTROLYTY

Sú to tekuté elektrolyty, do ktorých je pridaná polymérna zložka, aby vznikla gélová štruktúra. Taktiež sa nazývajú aj plastifikované elektrolyty, pretože využívajú kohézne vlastnosti pevnej látky a difúzie iónov v kvapaline. Vodivosť týchto elektrolytov sa pohybuje v rádoch jednotiek mS/cm.

Aprotické polymérne elektrolyty sa dajú uplatniť v oblastiach, kde sa používa kvapalný elektrolyt. Medzi výhody gélových elektrolytov patrí odstránenie rizika vyliatia elektrolytu, obmedzenie vnútorného skratu, menšie samovybíjanie, lepšia odolnosť voči vibráciám a mechanickému poškodeniu. Pracovať môžu v ľubovoľnej polohe. Ich nevýhodou je nižšia vodivosť približne o jeden rád proti kvapalným elektrolytom.

GPE sa skladá z polyméru, anorganickej soli a organickej kvapaliny. Polymérna sieť zabraňuje úniku kvapalnej časti z matrice a dáva gélu vlastnosti pevnej látky. Organická kvapalina slúži ako plastifikátor a dáva matici vlastnosti kvapaliny. [4]

Základné požiadavky kladené na GPE:

- I. Vysoká iónová vodivosť na širokom rozsahu teplôt
- II. Dobré mechanické vlastnosti
- III. Vysoké prevodové číslo
- IV. Teplotná a elektrochemická stabilita
- V. Kompatibilita s elektródou
- VI. Vysoká životnosť

3.1 Najčastejšie používané polyméry

Funkciou polyméru v gélovom elektrolyte je zadržať čo najväčšie množstvo elektrolytu (organická kvapalina s rozpustenou anorganickou soľou) a pritom si zachovať mechanické vlastnosti pevnej látky.

3.1.1 Polyetylénoxid (PEO)

PEO je podrobne vysvetlený v časti 1.3 – Polymérne elektrolyty.

3.1.2 Metakryláty

Metakryláty tvoria širokú skupinu monomérov/polymérov, ktoré sa používajú pre prípravu gélových polymérnych elektrolytov. Najviac rozšírený je polymetylmetakrylát (PMMA). Prvé zmienky o gélových elektrolytoch na bázu PMMA sa datujú k 1985. GPE na bázu PMMA majú dobré elektrochemické a mechanické vlastnosti.

Druhým zástupcom je TSPMA (3-(Trimetoxysilyl)propylmetakrylát), ktorý sa taktiež nazýva aj silyl. Tento polymér obsahuje silylovú skupinu, vďaka ktorej má väčšiu požiaru odolnosť. Jeho nevýhodou je jeho mechanická krehkosť. Pre optimalizáciu sa používa v kopolyméroch (napríklad EOEMA-TSPMA). [4]

Tretím najpoužívanejším metakrylátom je ethoxyetylmetakrylát (EOEMA). Vo svojom štruktúrnom usporiadaní má étherovo viazaný atóm kyslíku, ktorý slúži ako ohybné „kolená“. Vďaka tomu sú reťazce v polyméry viac flexibilné a umožňujú iónom ľahký priechod objemom elektrolytu.

3.1.3 PVdF – polyvinylidendifluorid

Je často používaný vďaka svojej vysokej chemickej stabilite. Z tohto polyméru sa nepripravujú štandardné gélové elektrolyty, ale veľmi tenké porézne membrány, ktoré dokážu zadržať veľké množstvo elektrolytu a v elektrochemických zdrojoch elektrickej energie môžu slúžiť ako separátory.

3.2 Príprava a zloženie GPE

Bežná metóda prípravy gélu je rozpustenie polyméru v organickom rozpúšťadle a nízkym bodom varu. Následne sa do zmesi pridá anorganická soľ a organická kvapalina s vysokým bodom varu. Odparením rozpúšťadla získame gélový elektrolyt. Táto metóda je veľmi rozšírená na väčšine pracovísk. Používa sa vďaka ľahkej príprave gélu, avšak pri tejto príprave je obmedzená možnosť modifikácie gélového elektrolytu.

Ďalšia metóda je založená na polymerizácii zmesi, ktorá je zložená z monoméru, sieťovadla, iniciátora polymerizácie, anorganickej soli a organickej kvapaliny. Podľa typu iniciátora sa polymerizácia monoméru iniciuje tepelne alebo pomocou UV žiarenia. Výhodou tejto metódy prípravy je možnosť širokej optimalizácie GPE. Proces polymerizácie iniciovaný UV žiarením je rýchlejší (rádovo minúty až desiatky minút) v porovnaní s procesom tepelnej polymerizácie, ktorý trvá jednotky hodín. Výsledné vlastnosti gélového elektrolytu by však mali byť nezávislé na metóde prípravy.

Kvapalný elektrolyt dodáva gélu vodivé vlastnosti a taktiež ovplyvňuje ohybovú pružnosť. Je tvorený organickou kvapalinou a anorganickou soľou. Táto kombinácia sa volí podľa zamýšľaného použitia. Napríklad elektrolyt Li – ion akumulátora musí obsahovať lítiovú soľ, zatiaľ čo v superkondenzátore nie je nutný obsah soli s lítiovým kationom. Všeobecne je však potrebné mať elektrolyt s čo najväčšou iónovou vodivosťou a najširším potenciálovým rozsahom.

Pri voľbe kvapaliny je dôležité sa riadiť parametrami kvapaliny ako teplota topenia, teplota varu, hustota, relatívna permitivita, dynamická viskozita. Je dôležité použiť kvapalinu (alebo ich zmes) s čo najnižším bodom topenia, najvyšším bodom varu, nízkej hustote, vysokej relatívnej permitivite. Správnou voľbou sa zaisťuje funkčnosť v širokom rozsahu teplôt a vysoká iónová vodivosť.

V praxi sa bežne používajú dvojfunkčné aj trojfunkčné zmesi organických kvapalín pre zaistenie kompatibility s elektródami a vysokou relatívnou permitivitou a tekutosťou.

Z dôvodu zaistenia elektrochemických reakcií, ktoré uchovávajú elektrickú energiu a taktiež z dôvodu maximálnej vodivosti elektrolytu je potrebné taktiež vybrať správnu soľ. Pre lítiové akumulátory a pre elektrochrómne prvky je to lítiová soľ (LiClO₄, LiPF₆, LiAsF₆, LiBOB, LiCF₃, LiCF₃SO₃) u elektrolytov pre superkondenzátory sa môže použiť taktiež lítiová soľ, ale z dôvodu ešte vyššej vodivosti sa častejšie používajú amoniakálne soli ako TEABF₄, TEAClO₄, TEAPF₆, TBAPF₆, TBABF₄, TBAClO₄. [4]

Výpis najbežnejších elektrolytov sa nachádza v tabuľke 2. Pre porovnanie sa v nej nachádzajú aj vodivosti 30% roztoku kyseliny sírovej a 29% roztoku hydroxidu draselného. Tieto elektrolyty sa používajú v olovených, resp. alkalických akumulátoroch. Ďalej sú v tabuľke uvedené dva typy iónových kvapalín, ktoré sa v poslednej dobe začínajú taktiež uplatňovať v Li – ión akumulátoroch a superkondenzátoroch. [4]

3 Gélové polymérne elektrolyty

Iontové kapaliny	Vodivosť [mS/cm]
EMImNTf ₂	9,5
EMImBF ₄	15,5

Aprotické elektrolyty	Vodivosť [mS/cm]
1 mol . l ⁻¹ LiBF ₄ v PC	3,4
1 mol . l ⁻¹ LiBF ₄ v EC/DMC	4,9
1 mol . l ⁻¹ LiPF ₆ v PC	5,8
1 mol . l ⁻¹ LiPF ₆ v EC/DMC	10,7
1 mol . l ⁻¹ LiClO ₄ v PC	5,6
1 mol . l ⁻¹ LiClO ₄ v EC/DMC	8,4
1 mol . l ⁻¹ TEABF ₄ v PC	12,7
1 mol . l ⁻¹ TEABF ₄ v EC/DMC	24,7

Vodné elektrolyty	Vodivosť [mS/cm]
H ₂ SO ₄ (30 hm%)	750
KOH (29 hm%)	540

Tab. 2 – Iónová vodivosť vybraných elektrolytov [4]

EMIM (1-etyl-3-metylimidazolium) je organický kation obsiahnutý v iónových tekutinách spoločne s anorganickými aniónmi (Cl⁻, AlCl₄⁻, PF₆⁻, BF₄⁻) alebo organickými iónmi (CH₃COO⁻, CH₃SO₃⁻).

Vlastnosti iónových kvapalín:

- nehorľavosť (ľahšia manipulácia a uloženie)
- stabilita pri vysokej teplote (až 200 ° C / 392 ° F alebo 400 ° C / 752 ° F v závislosti na produktoch)
- veľmi dobrí dirigenti
- hydrofóbnosť alebo hydrofilnosť
- široký rozsah elektrochemického použitia
- veľmi dobrá stabilita s vodou a kyslíkom

3.3 Vodivosť GPE

Vodivosť gélového polymérneho elektrolytu je daná vodivosťou kvapalného elektrolytu a schopnosťou transportu iónov polymérnou štruktúrou.

Bohužiaľ, vodivosť GPE je ako už bolo spomenuté, väčšinou o jeden rád nižšia ako vodivosť kvapalného elektrolytu. Pre zvýšenie vodivosti polyméru je snaha o zníženie kryštalového charakteru polyméru, pretože amorfné časti polyméru sú viac prechodné pre ióny. Kryštalický charakter sa dá znížiť pridaním nanočastíc (Al_2O_3 , CuO , TiO_2 , BaTiO_3 , SiO_2), vytvorením kopolyméru alebo aj samotným pridaním kvapalného elektrolytu. [4]

3.4 Výhody využitia GPE

Gélové elektrolyty majú radu výhod oproti kvapalným elektrolytom: vyššia bezpečnosť (nepoužívajú sa jedovaté organické rozpúšťadlá), vysoká tvarová flexibilita (možnosť výroby veľmi tenkých batérií) alebo odolnosť voči vysokým teplotám a tlakom (napríklad zariadenia, ktoré neobsahujú kvapalinu, lepšie odolávajú vibráciám, mechanickým deformáciám a nárazom). Nízka hustota elektrolytu vedie k zníženiu hmotnosti batérie, polymérne elektrolyty sú lepšie odolné voči objemovým zmenám elektród, ku ktorým dochádza počas interkalačných a deinterkalačných reakcií (proces nabíjania a vybíjania batérie), dobrá priľnavosť gélového elektrolytu k povrchu elektródy bráni vytváraniu ihličkovitých, vláknitých a inak nepravidelných agregátov na elektródovom povrchu počas používania a tým znižovania kapacity batérie. Aj keď v súčasnosti nepoznáme žiadne rozpúšťadlo, ktoré by bolo termodynamicky stále voči lítiu, gélové elektrolyty vykazujú nižšiu reaktivitu v porovnaní s kvapalnými rozpúšťadlami vzhľadom k pevnému skupenstvu elektrolytu a nižšiemu obsahu organického rozpúšťadla.

Súčasný vývoj sa sústreďuje na zlepšovanie parametrov polymérnych elektrolytov. Ide hlavne o zvýšenie iónovej vodivosti, rozšírenia dostupného potenciálneho okna a zlepšenie dlhodobej chemickej i elektrochemickej stability polyméru aj ukotveného rozpúšťadla. [5]

3.5 Výskum GPE v zahraničí

V súčasnosti je výskum gélových polymérnych elektrolytov zameraný predovšetkým na ich využitie v lítno-iónových batériách. Vo všeobecnosti sa predovšetkým používa týchto päť základných polymérov: polyetylén oxid (PEO), poly(akrylónitrid) (PAN), poly(metyl metakrylát) (PMMA), polyvinylidendifluorid (PVdF) a polyvinylidendifluorid-hexafluóropropylén (PVdF-HFP).

Nasledujúci prehľad zahŕňa zloženie a dosiahnuté vodivosti vybraných GPE:

- a) Polymér: polyvinylidendifluorid-hexafluóropropylén (PVdF-HFP)
Iónové kvapaliny: 1-ethyl-3-metylimidazolium vyrobené z triflátu CF_3SO_3^- a BF_4^-
Dosiahnutá vodivosť: od 1,1 – 5,8 mS/cm

Pretože vybraná iónová kvapalita a polymér sú teplotne stabilné, nedochádza pri zvýšení teploty k degradácii (pri teplote 205 °C bola nameraná vodivosť 41mS/cm). [11]

- b) Polymér: spojenie dvoch polymérov – oligo(etylénglykol) metyl éter metakrylát (OEGMA) a benzyl metakrylát (BnMA)

Dosiahnutá vodivosť: 1,8 mS/cm pri teplote 25°C

Reťazec OEGMA by mal byť schopný komunikovať s kvapalným elektrolytom, čím sa udržuje vo vnútri GPE, zatiaľ čo BnMA bol použitý pre zvýšenie mechanickej stability GPE. Takýto polymér bol schopný udržať kvapalný elektrolyt až do 400% jeho vlastnej hmotnosti, zatiaľ čo mechanická stabilita GPE bola ešte dostatočne vysoká, aby sa použil ako separátor v lítno-iónových batériách. [9]

- c) Polymér: polyvinylidendifluorid (PVdF)
Vodivostná zložka: LiPF_6 – hexafluórfosfát
Dosiahnutá vodivosť: 0,58 mS/cm

Získané výsledky naznačujú, že tento gél ukazuje veľké možnosti pre použitie vo veľkokapacitných lítno-iónových batériách, ktoré vyžadujú vysokú bezpečnosť. [10]

4 APLIKÁCIE GPE

Ako hlavné aplikačné pole pre nové polymérne elektrolyty sa dnes javí oblasť elektrochrómných zobrazovačov a modulátorov svetla, elektrochemické senzory pre detekciu reaktívnych látok v plynách, elektrochemické superkondenzátory a lítiovo – iónové batérie.

4.1 Elektrochrómne prvky

Hlavnou oblasťou, v ktorej je možné očakávať aplikáciu elektrochrómneho javu, sú elektrochrómne okná veľkých rozmerov pre zasklievanie budov, a výroba veľkoplošných informačných panelov. Prvá z aplikácií by zvýšila užívateľský komfort moderných budov pri súčasnom znížení nákladov na klimatizáciu. Pri druhej sa zase kladie dôraz na pomerne nízke investičné náklady pre informační panely, pri ktorých nevedí farebné ladenie informácie a pomerne dlhá prestavná doba (rádu desiatok sekúnd). [5]

4.2 Superkondenzátory

4.2.1 Princíp superkondenzátora

Súčasná veda ponúka mnoho nových konštrukčných princípov výroby kondenzátorov s neuveriteľne veľkou kapacitou, rádovo až 10 F/cm^3 . Vzhľadom k ich podstate sa nazývajú elektrochemické superkondenzátory.

Všetky doposiaľ obvyklé kondenzátory využívajú elektrickú polarizáciu dielektrika umiestneného medzi dvoma dobre vodivými elektródami. To sa týka aj elektrolytických kondenzátorov (kde dielektrikum vzniká napr. elektrochemickou oxidáciou hliníka a má preto formu tenkej vrstvy oxidu hlinitého; elektródami sú hliníkový substrát a elektrolyt, do ktorého je vložená kovová elektróda. Podobne sú zostrojené aj kondenzátory tantalové.).

Elektrochemické superkondenzátory sa od doposiaľ známych kondenzátorov líšia svojim princípom. Elektrický náboj v nich nie je viazaný polarizáciou atómov či molekúl dielektrika, ale presunom nabitých častíc – iónov – v elektrolyte alebo elektrochemickou reakciou povrchu elektródy. Podľa toho rozdeľujeme tieto kondenzátory do dvoch hlavných skupín: [5]

- kondenzátory založené na vlastnostiach elektrickej dvojvrstvy
- kondenzátory založené na tvorbe a zmene zloženia povrchovej vrstvy na elektróde

4.3 Lítiovo – iónové akumulátory

Gélové elektrolyty možno použiť aj namiesto kvapalného elektrolytu v lítiovo - iónových akumulátoroch. O výhodnosti tohto použitia svedčia aj výsledky z galvanickej tvorby kovov v kvapalných a v gélových elektrolytoch. Základným nedostatkom lítiových akumulátorov je tvorba a zvýšenie množstva dendritov lítia na zápornej elektróde a tým možnosť vzniku vnútorných skratov. Tomu polymérne elektrolyty môžu zabrániť. [5]

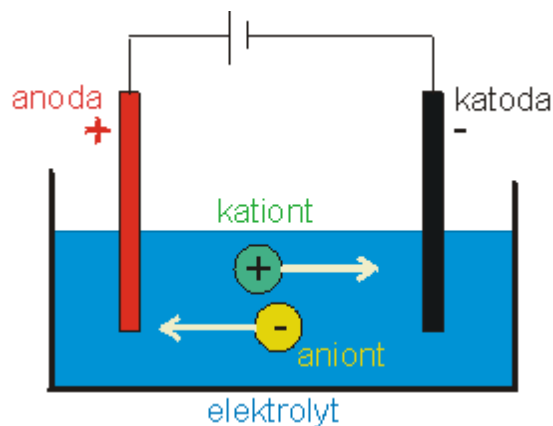
5 VEDENIE ELEKTRICKÉHO PRÚDU V ELEKTROLYTOCH

V samotnom elektrolyte existuje len tepelný pohyb častíc. Ak sa do elektrolytu privedie vonkajší zdroj napätia pomocou dvoch elektród (katóda a anóda), začne elektrolytom prechádzať elektrický prúd. V tomto prípade sa jedná o usporiadaný pohyb iónov. Anóda je spojená s kladným pólom zdroja, katóda so záporným pólom zdroja. Katióny sa pohybujú smerom ku katóde (-), anióny ku katóde (+), vid'. Obr. 3. Na ióny pôsobí elektrická sila o veľkosti:

$$F = Q \cdot E \quad [\text{N}], \quad (1)$$

kde Q – náboj iónu [C], E – intenzita elektrického poľa [$\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$].

Táto sila ich formuje do usporiadaného pohybu. Usporiadaný pohyb iónov v elektrickom poli medzi elektródami tvorí elektrický prúd v elektrolyte. [2]



Obr. 2 – Vedenie elektrického prúdu v elektrolyte [2]

5.1 Vodivosť elektrolytu

Na pohybe elektrického náboja závisí vedenie elektrického prúdu roztokom. Pohyb tohto náboja je možný vďaka usmernenému pohybu častíc vplyvom elektrického poľa alebo polarizácie.

5.1.1 Pôsobenie elektrického poľa

Podmienkou je, že veľkosť poľa nesmie byť tak veľká, aby v dobe medzi jednotlivými zrážkami iónov s okolitými časticami bola kinetická energia rovnaká alebo väčšia ako energia tepelných kmitov $v = \frac{3}{2} k \cdot T$, (2), v tom prípade platí Ohmov zákon. [2]

Merná vodivosť sa potom následne určí súčinom koncentrácií nosičov, nábojmi a pohyblivosťami:

$$\sigma = n_i \cdot q \cdot \mu, \quad (3)$$

kde σ – merná vodivosť [$\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$], n_i – koncentrácia iónov [m^{-3}], q – elektrický náboj [C], μ – pohyblivosť nosičov – iónov [$\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$]

V chémii a elektrochémií kvapalných elektrolytov sú namiesto koncentrácie nosičov n_i používané koncentrácie chemické, ako je napríklad koncentrácia v móloch na liter. Táto koncentrácia udáva, aké látkové množstvo je obsadené v určitom objeme. Taktiež pohyblivosť iónov sa vyjadruje v chemických veličinách získaných podielom mernej vodivosti a jej koncentrácie v móloch na jednotku objemu. Tá je označovaná ako molárna vodivosť a jej závislosť na koncentrácií iónov je pomerne malá. [2]

Vzťahy medzi jednotlivými veličinami a jednotkami z predchádzajúceho odstavca sú uvedené v nasledujúcich rovniciach:

$$[c] = \frac{[n]}{[V]} = \frac{[mol]}{[m^3]} = mol \cdot m^{-3}, \quad (4)$$

$$[\Lambda] = \frac{[\delta]}{[c]} = \frac{S \cdot m^{-1}}{mol \cdot m^{-3}} = S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}, \quad (5)$$

kde c – chemická koncentrácia, n – látkové množstvo, V – objem, Λ - molárna vodivosť.

5.1.2 Pôsobenie polymerizácie

Pri pôsobení polarizácie dochádza k pohybu náboja v závislosti na druhu polarizácie. Pri elektrónovej polarizácii sú obaly atómov vychýľované v smere pôsobiaceho poľa. Takto sa vytvoria elektrické dipóly. Pri vystavení látky pôsobeniu elektrického poľa, sú jej dipóly natočené v smere pôsobenia. V tomto prípade sa jedná o orientačnú polarizáciu. Vplyvom polarizácie dochádza k pohybu náboja len pri zmenách pôsobenia elektrického poľa. U kvapalných elektrolytoch poznáme tri typy vodivostných mechanizmov – vodivosť iónová, elektrónová a elektroforetická. [2]

Elektrická vodivosť (G) je fyzikálna veličina, ktorá popisuje vedenie elektrického prúdu látkou. Jej jednotkou je Siemens [S], jej veľkosť je daná prevrátenou hodnotou elektrického odporu R :

$$G = \frac{1}{R} [S] \quad (6)$$

Ako vyjadrenie vodivosti roztokov sa používa veličina konduktivity (γ). Jedná sa o vodivosť vzťahujúcu sa na jednotku plochy. Jej jednotkou je [$S \cdot m^{-1}$]:

$$\gamma = \frac{1}{\rho}, \quad (7)$$

kde ρ [$\Omega \cdot m$] je rezistivita.

5.2 Iónová vodivosť

Jedná sa o samotný pohyb iónov. Ich prenos spolu s nabitými časticami v elektrolytoch prebieha ako náhodný Brownov pohyb, ktorý je príčinou opakovaného zrážania rozpustených častíc. Bez pôsobenia vonkajšieho poľa sa iónový pohyb neusporiadaný. Až po pripojení elektrického poľa dôjde k jeho usmerneniu a začne pretekať prúd. V elektrolytoch sa rozlišujú dva základné druhy iónovej vodivosti: [2]

- Vlastná vodivosť spôsobená pohybom iónov, ktoré vznikli pri disociácií molekúl
- Nevlastná vodivosť spôsobená pohybom iónov prímiesí a nečistôt

Vodivosť elektrolytov závisí na teplote, pretože s rastúcou teplotou rastie driftová pohyblivosť iónov. Viskozita elektrolytu klesá s rastúcou teplotou. Nižšia viskozita umožňuje ľahší pohyb

iónov, čo má za následok vyššiu vodivosť. Vodivosť môžeme vypočítať podľa zjednodušeného vzťahu:

$$\gamma = A \cdot e^{-\frac{b}{T}}, \quad (8)$$

kde γ – konduktivita [$S \cdot m^{-1}$], A a b – materiálové konštanty, ktoré sú charakteristické pre danú kvapalinu, T – termodynamická teplota [K].

Kvapalné a s nimi aj gélové elektrolyty obsahujú aspoň dva druhy pohyblivých iónov opačného znamienka. Pre menej vysoké koncentrácie iónov existuje predpoklad, že sa ióny pohybujú nezávisle na sebe a vodivosti elektrolytov sú rovné súčtu príspevkov jednotlivých vodivostí, ktoré príslušia jednotlivým iónom.

Porovnanie vodivosti gélov, ktoré obsahujú ekvivalentné množstvo rôznych solí, poskytuje predstavu o pomernej veľkosti síl brániacich pohybu iónov.

5.2.1 Iónová vodivosť kvapalných dielektrík

Sem patria kvapalné látky nepolárnej povahy s nízkou relatívnou permitivitou. V porovnaní s plynmi majú kvapaliny väčšiu hustotu, pretože molekuly na seba vzájomne silne pôsobia. Spoločne s plynmi majú neusporiadaný, nepravidelný, chaotický tepelný pohyb častíc. Tepelný pohyb molekúl kvapalín je preto kombináciou pohybu kmitajúceho a postupného. K preskoku na iné miesto môže dôjsť vtedy, keď častica obdržala dostatočne veľkú tepelnú energiu.

Podľa Boltzmanovej štatistiky je pravdepodobnosť preskoku úmerná $\exp(-W/kT)$, kde W je výška potenciálovej bariéry, ktorá oddeľuje dve rovnovažné polohy iónu. Pri priložení elektrického poľa sa v jednom smere hĺbka potenciálovej bariéry zväčší a v druhom zmenší (rozdiel je ΔW) Počet preskokov bude v smere menšej potenciálnej bariéry väčší a naopak. Pre driftovú pohyblivosť môžeme odvodiť vzťah $b = f_0 \cdot q \cdot l / 6kT \cdot \exp(-\Delta W/kT)$,

kde f_0 je frekvencia vlastných kmitočtov častíc a l je vzdialenosť dvoch rovnovážných polôh častíc medzi jednotlivými možnými polohami, q je náboj elektrónu a k je Boltzmanova konštanta. [2]

5.3 Elektrická vodivosť kvapalných a gélových elektrolytov

Podmienkou vzniku kvapalného elektrolytu je polárne rozpúšťadlo s veľkou permitivitou (napríklad pre vodu 83, propylenkarbonát 60, acetonitril 120) a soľ v ňom rozpustená. Roztok obsahuje ióny oboch znamienok a tieto ióny sú obalené molekulami rozpúšťadla. Tento jav sa nazýva solvátácia (v prípade vody hydratácia). V zriedených roztokoch je pohyblivosť iónov popísaná Stokesovým zákonom, ktorý určuje hydrodynamicky odpor pohybu častice vo viskózne kvapaline.

Podľa Stokesovej a Longuet – Higginsonovej teórie je elektrolytická pohyblivosť iónu b rovná

$$b = |z| \cdot q / (6 \pi \eta r), \quad (9)$$

kde b je pohyblivosť iónov, q je náboj elektrónu, η je dynamická viskozita a r je polomer iónu vrátane solvátového balu, k iónu pevne viazaného, z je náboj iónu.

Pokiaľ sú roztoky dostatočne zriedené, pohybujú sa v nich ióny takmer nezávisle na sebe na vodivosť je daná súčtom jednotlivých vodivostí prítomných iónov. [2]

Pre lítiové batérie, bolo navrhnuté použitie gélových elektrolytov, ktorých podstatou je kvapalný bezvodý elektrolyt obsahujúci okrem vodivej soli vhodný polymér, ktorý ovplyvňuje konzistenciu gélu. Od mechanizmu vodivosti kvapalných elektrolytov sa vodivosť gélových elektrolytov líši prítomnosťou makromolekúl, ktoré brzdia pohyb iónov. Špeciálny prípad nastáva, keď je polymér zosieťovaný sieťovacím činidlom. Okrem toho v imobilizovanom gélovom elektrolyte nemôžu existovať ani samovoľné ani vonkajším vplyvom vyvolané prúdenie, ani s ním zviazaný transport hmoty, zvaný konvektívne prúdenie.

5.4 Elektroforetická vodivosť

Pri elektroforetickej vodivosti sú nositeľmi náboja koloidné častice, ktoré sa neustále neusporiadane pohybujú a ich rozmer je 1 – 1000 nm. Mechanizmus elektroforetickej vodivosti sa vyskytuje u kvapalín skladajúcich sa z viacerých fáz. Z koloidných sústav sa u kvapalných izolantov vyskytujú:

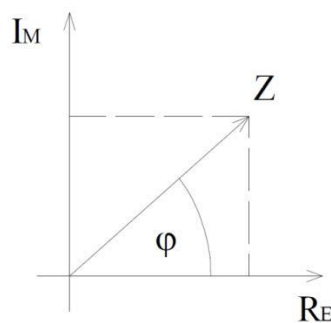
- Emulzia: jedná sa o kvapalnú koloidnú sústavu vznikajúcu z dvoch kvapalných fáz, ktoré sa navzájom kompletne nezlúčia, alebo sa vôbec nezlúčia, pričom jedna fáza je v druhej koloidne rozptýlená.
- Suspenzia: je tvorená pevnou, nerozpustnou látkou, ktorá je rozptýlená v kvapalnom disperznom prostredí.

Po priložení elektrického poľa sa elektricky nabitú koloidnú časticu začnú pohybovať a dochádza k elektroforéze. Oproti elektrolyze sa líši tým, že sa na elektródach nevytvárajú nové látky, ale vznikajú elektrochemickými javmi pri prechode prúdu elektrolytom. V praxi sa elektroforetická vodivosť vyskytuje spoločne s iónovou vodivosťou, obe vodivosti sú rádovo rovnaké, elektroforetická vodivosť môže byť o niečo väčšia. [2]

5.5 Impedančná spektroskopia

Elektrické vlastnosti gélov je vhodné študovať pomocou kmitočtovej závislosti impedancie (impedančná spektroskopia).

Impedancia je komplexná veličina zložená z reálnej časti R_E (rezistancie) a imaginárnej časti (reaktancie). Je daná ich vektorovým súčtom (obr. 4).



Obr. 3 – Reálna a imaginárna zložka impedancie

Taktiež ju môžeme vyjadriť v tvare:

$$\bar{Z} = Z \cdot e^{j\varphi}, \quad (10)$$

kde Z je modul impedancie a φ je uhol impedancie s reálnou osou.

Na obr. 5 sú zobrazené impedančné spektrá niekoľkých základných obvodov. Na obrázku 5a) vidím sériovú kombináciu rezistora a kapacitora. Hodnota elektrického odporu rezistora leží na reálnej ose spektra a je na kmitočte nezávislá. Grafom kapacitnej reaktancie je polopriamka, rovnobežná s imaginárnou osou Z'' . [1]

$$\text{Pre } f \rightarrow \infty \text{ je } \overline{X_c} = 0. \quad (11)$$

Pre obr. 5b), ktorý zobrazuje paralelnú kombináciu RIIC je polovica kružnice grafom obvodu. Jej priemer na reálnej ose zobrazuje hodnotu elektrického odporu rezistora.

$$\text{Pre } f \rightarrow \infty \text{ je } \overline{Z} = 0, \text{ pre } f \rightarrow 0 \text{ je } \overline{Z} = R. \quad (12)$$

Obvod na obr. 5c) je zložený z rezistora a prvku CPE, ktorý sa nazýva konštantný fázový element. Je to prvok s konštantným fázovým posunom a jeho hodnotu môžeme vyjadriť rovnicou:

$$CPE = Q (j\omega)^n, \quad (13)$$

kde Q je absolútna hodnota a n vyjadruje sklon polopriamky. Pre $n = 1$ sa prvok chová ako kapacitor, pre $n = 0$ ako rezistor. Pokiaľ je uhol α rovný 45° ($n = 0,5$), jedná sa o Warburgovu impedanciu. Graf zobrazuje tri situácie pre rôzne hodnoty n (s klesajúcim n sa α znižuje).

Tento obvod môžeme považovať za náhradný obvod gélového elektrolytu pri kladných teplotách. Odpor R vyjadruje vlastnosti elektrolytu a CPE javy na rozhraní elektróda – elektrolyt. Hodnoty rozhrania môžu byť rôzne. Napríklad sa tu môže vytvoriť kapacita dvojvrstvy, ako dôsledok zmeny hustoty nábojov na rozhraní elektróda – elektrolyt pri zmene potenciálu elektródy. Táto kapacita je nezávislá na frekvenciách. [1]

Ďalej môže prebehnúť retardácia difúzie. Pri pripojení zdroja jednosmerného prúdu dochádza u elektród k zmene koncentrácie jednotlivých zložiek elektrolytu a ich koncentrácia sa preto stáva nerovnomernou. Tento proces trvá až do ustálenia. Pri pripojení striedavého prúdu má rozdelenie koncentrácií periodický charakter; vzniká tzv. koncentračná vlna, ktorú matematicky popisuje Warburgova impedancia. Tá je zložená z odporu R_w a kapacity C_w závislých na frekvenciách a spojených do série:

$$R_w = \frac{A_w}{\sqrt{\omega}} \quad (14)$$

$$C_w = \frac{1}{\sqrt{\omega} \cdot A_w}, \quad (15)$$

kde A_w je Warburgova konštanta.

Obvod na obrázku 5d) je zložený z paralelnej kombinácie CPEIIR_p a k nim sériovo pripojeného rezistoru R_s . Hodnota odporu R_s spôsobuje posun grafu po reálnej ose o konštantu, R_p vyjadruje šírku oblúku. Tvar oblúku určuje hodnota CPE (graf je zobrazený pre tri rôzne hodnoty n), pokiaľ tvorí oblúk polovicu kružnice ($n = 1$), chová sa CPE ako kapacitor. [1]

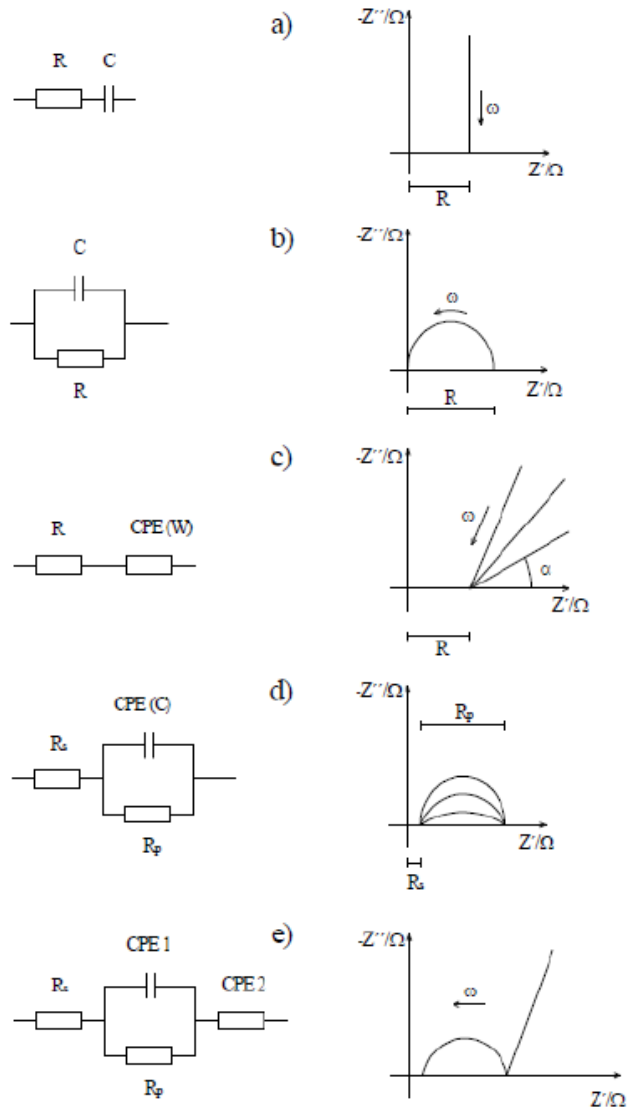
Obvod na obr. 5e) vznikne sériovým pripojením ďalšieho prvku CPE a môžeme ho považovať za náhradný obvod gélového elektrolytu pri záporných teplotách. CPE 2 zobrazuje javy na rozhraní elektróda – géľ, zvyšok obvodu vyjadruje vlastnosti gélu. Cieľom pri určovaní vodivosti gélu je zistiť súčet $R_s + R_p$.

Meranie impedančných spektier prebieha pomocou potenciostatu, ktorý je pripojený k počítaču. K meraniu sa používa striedavý signál, odoberá sa zvolený počet vzoriek počas jednej periódy a z nich sa počíta reálna a imaginárna zložka $\text{Re}(Y)$, $\text{Im}(Y)$.

5 Vedenie elektrického prúdu v elektrolytoch

$$\operatorname{Re}(Y) = \int_0^{2\pi} X \cos(\omega t) dt, \quad (16)$$

$$\operatorname{Im}(Y) = \int_0^{2\pi} X \sin(\omega t) dt \quad (17)$$



Obr. 4 – Impedančné spektrá rôznych obvodov [1]

6 MERANIE VLASTNOSTÍ GPE

6.1 Cyklická a lineárna voltametria – CV a LV

Cyklická voltametria (CV) je jednou z elektroanalytických metód, pri ktorej prechádza skúmanou sústavou elektrický prúd. Pri CV je skúmaný roztok podrobený potenciálu vloženému na elektródy nasledujúcim spôsobom: potenciál je lineárne zvyšovaný od počiatočného k zlomovému potenciálu, čo je takzvaný dopredný scan a potom je znižovaný ku konečnému potenciálu. Počiatočný potenciál je spravidla zhodný s konečným potenciálom, dopredný a spätný scan potom tvorí jeden cyklus. Podľa potreby sa vykonáva jeden alebo viac cyklov, ak je technika obmedzená len na polovicu cyklu, hovoríme o LSV technike (linear sweep voltammetry). Rýchlosť, s akou sa potenciál mení, určuje časové okno experimentu.

Výsledkom CV je závislosť prúdu pretekajúceho sústavou na vloženej napätí, tj. Voltamogram. Moderné prístroje na meranie voltamogramov (potenciostaty) používajú trojelektrodové zapojenia. Prvá elektróda je pracovná (napr. sklený uhlík, Pt, Au, Hg). Druhá elektróda je referenčná (kalomelová alebo argentschloridová elektróda). Tretia elektróda je pomocná, spravidla Pt drôtik či pliešok. [3]

Potenciostat núti prechádzať medzi pracovnou a pomocnou elektródou taký prúd, aby medzi pracovnou a referenčnou elektródou bol dodržaný požadovaný potenciálový program.

Elektrolýza prebieha iba v malej vrstve v okolí elektródy, preto je možné získať z jedného roztoku prakticky neobmedzený počet voltamogramov. Potenciál vložený na elektródu môže spôsobiť oxidáciu alebo redukciu látok prítomných v meranej vzorke. Priebeh redoxného procesu je na voltamograme indikovaný prúdovým vrcholom typického tvaru. Pozícia vrcholu charakterizuje látku kvalitatívne a je viac či menej komplexnou funkciou jej formálneho redoxného potenciálu. Výška (prúd) vrcholu je priamo úmerná koncentrácii látky v roztoku a možno ju využiť na kvantitatívne stanovenie.

Kľúčovým rysom CV je možnosť pri spätnom scane reoxidovať či znovu zredukovať produkt vzniknutý počas dopredného scanu. Zo separácie vrcholov vo voltamograme, z ich tvarov, pomerov ich výšok a zo zmien týchto parametrov s rýchlosťou scanu je možné získať rozmanité informácie o kinetike prenosu náboja, odhaľuje existenciu reakcií, ktoré prenosu náboja predchádzajú alebo ho nasledujú apod. CV voltamogram môže byť komplikovaný, ak sa niektorá látka zapojená do sekvencie elektródových reakcií adsorbuje na povrch elektródy. Redoxné premeny adsorbovaných látok totiž všeobecne prebiehajú pri potenciáloch odlišných od potenciálov, pri ktorých sa premieňajú látky voľne prítomné v roztoku. Potenciál vrcholu odpovedajúci oxidácii adsorbovanej látky je rovnaký ako potenciál vrcholu zodpovedajúci jej redukcii. Preto je voltamogram adsorbovanej látky symetrický podľa prúdovej osi a je možné ho ľahko rozoznať. [3]

6.2 Dynamicko – mechanická termická analýza – DMTA

V praxi nie je väčšina materiálov namáhaná len staticky, ale vplyvom rôznych druhov vibrácií a rázov dochádza k opakovaným deformáciám. Je preto potrebné telesá vystavovať dynamickým skúškam. Čo sa týka časového namáhania, delia sa skúšky na cyklické a necyklické. Väčšinou sa používa cyklická metóda so sínusovým priebehom deformácie.

Pri dynamickom namáhaní je hodnota napätia potrebného k porušeniu materiálu menšia, ako napätie pri statickom namáhaní. Nebezpečné je namáhanie frekvencií, ktoré sa blížia alebo sú rovné rezonančnému kmitočtu materiálu. [3]

Dynamický mechanický test prebieha tak, že vzorka je vystavená oscilujúcim deformáciám (sínusový alebo iný priebeh) a meria sa napätie vyvinuté vo vzorke. Výstupné signály sú analyzované pomocou vopred stanovených metód, vďaka ktorým sú vypočítané jednotlivé parametre.

Najpoužívanejšou deformáciou je šmyková, pri ktorej sa meria modul G . Pre komplexný modul platí:

$$G^* = G' + G'', \quad (18)$$

kde G' je dynamický modul, ktorý predstavuje ideálne elastickú zložku odporu materiálu proti použitému dynamickému napätiu a stratový modul G'' , ktorý je mierou mechanických strát v materiále a je úmerný množstvom energie premenenej na teplo v priebehu jedného deformačného cyklu. Veľkosť mechanických strát vyjadruje mechanický stratový činiteľ $\text{tg}\delta$. Je vyjadrený ako pomer stratového modulu k dynamickému modulu: [3]

$$\text{tg}\delta = \frac{G''}{G'} \quad (19)$$

6.3 Termogravimetria – TGA

TGA je metóda materiálovej analýzy, ktorá meria úbytok alebo prírastok hmotnosti skúmanej vzorky v závislosti na teplote. Môžeme ju rozdeliť na statickú, kedy je vzorka vystavená konštantnej teplote po určitú dobu a dynamickú, kedy je vzorka vystavená stúpajúcej alebo klesajúcej teplote. Výsledkom merania je TGA krivka zachycujúca zmenu hmotnosti vzorky v závislosti na teplote alebo čase. Z krivky môžeme odčítať informácie o technickej stabilite, postupnom rozklade vzorky a tuhom zbytku, ktorý sa neodparí. U dynamickej metódy má rýchlosť ohrevu podstatný vplyv na priebeh krivky, kedy pri veľkej rýchlosti ohrevu nemusia byť zaznamenané niektoré zmeny materiálu. Preto musí byť informácia o rýchlosti ohrevu uvedená pre každé meranie (uvádza sa v °C/min.). [3]

V súčasnej dobe existujú aj prístroje s možnosťou periodickej zmeny rýchlosti ohrevu, teda analógia TMDSC, ktorú môžeme označiť ako TMTGA. Prístroje pre TGA, tzv. Termováhy, sú veľmi presné váhy v súčasnosti založené na kompenzačnom princípe - zmena hmotnosti vzorky sa kompenzuje elektromagneticky a tak aj ľahko zaznamenáva. Konštrukčné usporiadanie termováh môže byť dvojakého typu: horizontálne alebo vertikálne (častejšie používané). Každé má svoje výhody aj konštrukčné komplikácie. Konštrukcia prístroja musí umožňovať prácu pod definovanou atmosférou.

7 RETARDÉRY (SPOMAĽOVAČE) HORENIA

Medzi hlavné záujmy priemyselných odvetví je zníženie horľavosti ich produktov. Najčastejším a najúčinnnejším spôsobom je použitie retardéra horenia. Jedná sa o zlúčeniny, ktoré sa primárne skladajú z anorganických a organických zlúčenín a ich úlohou je spomaľiť, eventuálne úplne zastaviť proces horenia. Do samotného procesu horenia zasahujú v rôznych fázach. Proces horenia sa skladá z piatich základných krokov. Jedná sa o ohrev, rozklad, vzplanutie, horenie, propagácia (šírenie) ohňa. Retardácia horenia môže byť dosiahnutá prerušením horiaceho procesu v akomkoľvek z týchto krokov.

Retardéry horenia, ktoré sa používajú v lítno – iónových akumulátoroch, sú obvykle do elektrolytu pridávané vo forme aditíva. Okrem samotných vlastností, ktoré potlačujú vznik horenia a vznik toxických spŕodín pri horení, sú u retardérov horenia požadované nižšie uvedené vlastnosti:

- pri výrobe a spracovaní retardérov by sa nemali šíriť toxické, alebo zdraviu škodlivé spŕodiny, poprípade ďalšie odpadové látky
- interakcia retardérov s látkou by mala byť minimálna, najlepšie by však bolo, aby nedochádzalo ku zmenám vlastností materiálu
- aktivačná teplota retardéra horenia by mala byť čo najbližšie rozkladovej teplote látky
- nenáročný technologický proces a nízka cena

V lítno – iónových akumulátoroch je možné použiť nasledujúce retardéry horenia. Jedná sa napríklad o Trifenyl-fosfát (TPP), Dimetyl-metylfosfonát (DMMP), Triethyl-fosfát (TEP), Tributyl-fosfát (TBP), Trimetyl-fosfát (TMP). Tieto retardéry by mali znížiť horľavosť elektrolytu. Medzi hlavné nedostatky retardérov horenia v kombinácii s lítno – iónovými akumulátormi patrí zníženie kapacity vybíjania a zníženie počtu nabíjacích cyklov článkov.

Pri používaní retardérov horenia sú možné dve interakcie s materiálom. Podľa tohoto pôsobenia je možné retardéry deliť na retardéry aditívne a reaktívne. [2]

7.1 Rozdelenie retardérov horenia

Aditívne retardéry horenia:

Pridavné (aditívne) retardéry sú v látke obsiahnuté, ale nie sú s ňou spojené na molekulárnej úrovni. Z pravidla sa do materiálu pridávajú v konečných fázach výroby, poprípade po ukončení výroby základného materiálu. Nie sú závislé na základnom materiáli a účinok aditívnych retardérov je z pravidla fyzikálnej povahy. Podmienkou ich aktivácie je buď zvýšená teplota, alebo prítomnosť plameňa. Výhodou oproti reaktívnym retardérom je to, že ovplyvnenie výsledných vlastností materiálov nie je tak zásadné. Nevýhodou je nižšia účinnosť a riziko nehomogénneho rozptýlenia v zmesi a nutnosť použiť väčšie množstvo retardéru oproti použitiu reaktívneho retardéra.

Reaktívne retardéry horenia:

Reaktívne retardéry sú s materiálom zviazané na úrovni atómových väzieb. Pridávajú sa už pri výrobe základného materiálu a sú tak jeho súčasťou. Oproti aditívnym retardérom majú vyššiu účinnosť a stabilitu. Medzi nevýhody patria náročnejšie procesy výroby a ovplyvnenie vlastností materiálu. [2]

7.2 Mechanizmy spomaľovania horenia

Existujú dva základné mechanizmy retardácie (spomaľovania) horenia. Jedná sa o mechanizmus fyzikálnej interakcie a mechanizmus retardácie chemickým spôsobom.

Fyzikálny mechanizmus:

Retardér se v látke nachádza vo forme aditíva. Aditívum je rozkladané pôsobením tepla na činitele, ktoré obmedzujú horenie, šírením tepla a plameňov. Retardér ochladzuje zmes pri horení tým spôsobom, že pohlcuje časť tepelnej energie a zmes, tak ochladzuje pod teplotu vzplanutia alebo horenia samotného. Zároveň dochádza k zriadeniu horľavých plynov invertnými plynmi, ktoré vznikajú pri rozklade retardéra, čím je zabránené pokračovaniu vznieteniu. Retardér pri zahriatí horenia produkuje množstvo plynu. Tento plyn vytláča molekuly kyslíku z okolia plameňa a zabraňuje ďalšiemu horeniu.

Chemický mechanizmus:

Reakcia v plynnej fáze:

Reakcia v plameni môže byť prerušená retardérom tak, že koncentrácia radikálov poklesne pod kritickú hodnotu a plameň zhasne. Procesy, ktoré uvoľňovali teplo, sú zastavené a systém sa ochladí.

Reakcia v pevnej fáze:

Retardéry rozkladajú polymér, ktorý sa topí ako kvapalina a odteká od plameňa (rovnaká reakcia, ako keď je zapálený vosk sviečky bez knôtu).

7.3 Delenie retardérov podľa zloženia

Retardéry horenia je možné rozdeliť na základe obsahu charakteristických prvkov alebo skupín prvkov. Jedná sa o tieto retardéry:

- halogénové retardéry
- retardéry na báze fosforu
- anorganické retardéry
- retardéry na báze bóru
- retardéry na báze kremíka
- ostatné retardéry

Halogénované retardéry:

Ako halogénové retardéry sa označujú zlúčeniny, ktoré obsahujú vo svojej molekule atómy prvkov VII.A skupiny periodickej sústavy prvkov, tzv. halogény. Jedná sa o fluór, bróm, chlór, jód. Účinnosť halogénových zlúčenín je závislá na sile väzby medzi halogénom a uhlíkom. Tieto retardéry patria medzi najúčinnnejšie a najviac využívané činidlá pri retardácii horenia a ďalej sú používané ako aditívne i reaktívne retardéry. Sú však vysoko toxické a nie sú biologicky odbúrateľné. Používajú sa hlavne v elektrických a elektronických zariadeniach, v osvetľovacích telesách, izoláciách elektrických vodičov. Medzi najviac používané patrí polybromované difenylétery (PBDE), hexabromcyklo-dodekan (HBCD) a tetrabrombisfeol A (TBBPA).

Retardéry na báze fosforu:

Jedná sa o druhé najstaršie používané retardéry horenia. Základným princípom je potlačenie vzniku radikálov vznikajúcich v plynnej fáze pri horení. Tieto retardéry sú účinnejšie ako halogénové retardéry, pretože fosfor má oproti brómu lepšiu účinnosť v tomto zmysle, že 1 atóm brómu stačí na 2 až 4 atómy uhlíku, zatiaľ čo v prípade použitia zlúčenín fosforu stačí 1 atóm fosforu pokryť až 20 uhlíkových atómov. Preto je možno tieto zlúčeniny použiť v menšom množstve. Najčastejšie používané retardéry na báze fosforu je napr. tris(chlorpropyl)fosfát (TCPP).

Anorganické retardéry:

V súčasnosti patria medzi najpoužívanejšie anorganické retardéry hydroxidy kovov, napríklad hydroxid hlinitý $\text{Al}(\text{OH})_3$, hydroxid horečnatý $\text{Mg}(\text{OH})_2$, boritan zinočnatý. Tieto anorganické retardéry predstavujú asi 50% všetkých použitých zlúčenín pre spomaľovanie horenia. Anorganické retardéry obecné znižujú horľavosť väčšinou pomocou fyzikálnych procesov. Pri ich tepelnom rozklade sa uvoľňujú nehorľavé plyny, hlavne H_2O , SO_2 , CO_2 , ktoré následne ovplyvňujú proces horenia v plynnej fáze riedením horľavých produktov. Tým, že je rozkladná reakcia endotermická, je odoberané teplo z plameňa a je znižovaná tvorba plynov. Navyše voda odoberá teplo i vďaka svojej tepelnej kapacite. Tieto retardéry sú málo toxické a majú priaznivú cenu.

Retardéry na báze bóru:

Boritan zinočnatý je najpoužívanejším retardérom zo zlúčenín na báze bóru. Okrem tejto funkcie sa s úspechom využívajú tiež jeho schopnosti znižovať množstvo vznikajúceho dymu. Vyskytuje sa väčšinou v hydratovanej forme, kedy molekula boritanu obsahuje rôzny počet viazaných molekúl vody. Ďalšie retardéry na báze bóru sú napríklad. melanín boritan, oxid boritý.

Retardéry na báze kremíka:

Retardéry na báze kremíku z pravidla pracujú na princípe vytvárania ochranných vrstiev (napríklad vrstva kremičitého popolu) na povrchu materiálu. Kremík je možné použiť ako aditívum, alebo aj reaktívny spomaľovač horenia. Medzi zlúčeniny kremíku patria napríklad silikóny, oxid kremičitý, silikáty. Kremíkové retardéry sú dostupné, pretože kremík je na zemi prakticky nevyčerpatelný prvok, pretože tvorí asi jednu tretinu zemskej kôry.

Ostatné retardéry horenia:

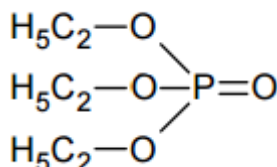
Jedná sa napríklad. o retardéry na báze nanočastíc, ktoré sú tvorené anorganickými materiálmi veľkosti rádovo 100 nm. Obecné sú klasifikované do štyroch kategórií podľa ich rozmerov a to nanočastice, nanovlákná, nanovrstvy a nanosiete. Nanočastice sú napríklad oxidy kovov alebo silikátov a ich mechanizmus spomaľovania horenia nebol dosiaľ spoľahlivo vysvetlený.

Niektoré spomaľovače horenia pracujú princípom vytvárania ochranných vrstiev, glazúr, povlakov a penových vrstiev na povrchu materiálu, ktoré oddelia plameň od horiaceho povrchu materiálu a ďalej zamedzia tepelnému transferu z plameňa späť do materiálu. Takto se ochladí zmes a obmedzí plameň. Ochranná vrstva trvá do tej doby, dokiaľ nie je vrstva mechanicky či tepelne narušená. [2]

7.4 Popis použitého retardéra horenia

Táto podkapitola obsahuje popis spomaľovača horenia, ktorý bol použitý v praktickej časti diplomovej práce.

7.4.1 Trietyl fosfát



Obr. 5 – Vzorec triethyl fosfátu [7]

Vlastnosti:

- CAS No.: 78-40-0
- Sumárny vzorec: (C₂H₅O)₃PO
- Další názov: TEP
- Obsah fosfóru: 17 hm. %
- M_r = 182,16
- ρ = 1,072 g/cm³
- Forma: tekutina
- Farba: bezfarebný
- Zápach: jemný
- Rozpustnosť: vo väčšine organických rozpúšťadiel
- Teplota varu: 215 °C
- Bod vzplanutia: Uzavrená nádoba: >200°C (>392°F)
- Viskozita: Dynamický: 20000 mPa·s (20000 cP)

Triethyl fosfát je polárna, vo vode rozpustná zlúčenina, ktorá pomaly hydrolyzuje. Dráždi oči a dýchacie orgány a pokožku. Je zdraviu škodlivá pri použití, môže sa absorbovať cez pokožku, má narkotické účinky. Je prekursorom pre výrobu tetraethylpyro fosfátu (TEPP), hexaethyl tetrafosfátu (HEPT).

Používa sa pri výrobe plastov ako spomaľovač horenia, zmäkčovadlo, pri výrobe insekticídov a ako medziprodukt pri výrobe rôznych liečiv. [7]

8 IÓNOVÉ KVAPALINY

8.1 Charakteristika iónových kvapalín

Iónové kvapaliny sú soli, látky ktoré sú tvorené iónmi, v tekutom stave. Iónovými kvapalinami sa označujú soli, ktoré existujú v tekutom skupenstve pri teplote nižšej ako je 100°C. Množstvo iónových kvapalín je kvapalných pri izbovej teplote (označované anglicky ako room temperature ionic liquids – RTIL) a niektoré dosahujú bod topenia už pri -96°C.

Iónové kvapaliny sa skladajú výlučne z iónových párov a iónov, ktoré vznikli rozkladom takýchto párov. Tieto látky dokážu byť v kvapalnom stave, pri teplotách nižších ako 100°C, pri dvoch podmienkach, ich katióny musia byť veľké a nesymetrické, a anióny musia mať delokalizovaný elektrický náboj. Tieto dve vlastnosti zabraňujú vytvoreniu pravidelnej kryštalickej štruktúry v látke a jej tuhnutiu. [8]

8.2 Použitie iónových kvapalín

8.2.1 Iónové kvapaliny jako rozpúšťadlá, ich porovnanie s bežnými molekulárnymi rozpúšťadlami a využitie

Množstvo reakcií môže prebiehať v iónových kvapalinách rovnako ako v bežných rozpúšťadlách, niektoré dokonca ešte efektívnejšie. Avšak chemické interakcie v iónových kvapalinách prebiehajú výrazne odlišne, ako v molekulárnych rozpúšťadlách, vďaka čomu vykazujú iónové kvapaliny v porovnaní s molekulárnymi rozpúšťadlami niektoré pozitívne vlastnosti:

- 1.) veľmi nízky tlak pary nad kvapalinou, pri teplote nižšej ako 100°C
- 2.) veľa možných iónových kombinácií v látke
- 3.) široké potenciálové okno
- 4.) odolnosť voči vznieteniu, tepelná stabilita
- 5.) vysoká vodivosť.

Tieto výhody poskytujú možnosť použiť iónové kyseliny ako alternatívne rozpúšťadlá. Vďaka nízkemu tlaku pár nad povrchom iónových kvapalín, sú tieto kvapaliny vnímané pozitívne pre ich dopad na životné prostredie, v porovnaní s inými molekulárnymi rozpúšťadlami, ktorých tlak pár nad povrchom je väčší a dochádza u nich k väčšiemu výparu organických kyselín, ktoré sú pre životné prostredie škodlivé. Napriek tomu, že existujú iónové kvapaliny ktoré nie su toxické, množstvo z nich je vysoko toxických, preto môže byť tvrdenie, že iónové kvapaliny nemajú na životné prostredie negatívny vplyv, pomerne zavádzajúci. Iónové kvapaliny je možné upravovať, pre dosiahnutie ich požadovaných vlastností, zmena pomeru katiónov k aniónom, alebo použitie iného druhu katiónu či aniónu v iónových kvapalinách môže viesť k výraznej zmene takýchto vlastností. Molekulárne rozpúšťadlá naopak poskytujú iba málo možností, ako upraviť ich vlastnosti. Vo vedeckej praxi to znamená že existuje širšia možnosť vybrať si kvapalinu podľa požadovaných vlastností, oproti bežným rozpúšťadlám, ktoré sú viac výberovo obmedzené. [8]

Ďalšie z vlastností iónových kvapalín, ako sú: široké potenciálové okno, odolnosť voči vznieteniu, vysoká vodivosť a rozpustnosť solí kovov, nám poskytujú možnosť ich použitia, ako elektrolyty pre lítium – iónové akumulátory, alebo superkondenzátory. Iónové kvapaliny je možné aplikovať aj v biopalivových článkoch, využívajúcich celulózu, alebo použiť pri odstraňovaní kyselín. [8]

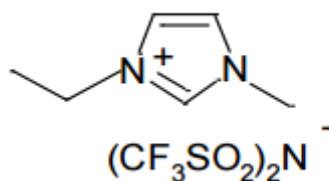
8.2.2 Iónové kvapaliny jako katalyzátory

Reakcie v prítomnosti iónových kvapalín sú rýchlejšie, vykazujú veľmi vysokú konverziu (až 90%). Najväčšou výhodou je spracovanie produktu, kedy odpadávajú nežiadúce vedľajšie produkty, nie je nutné premývanie vodou, organický produkt nie je miesiteľný s iónovou kvapalinou, vďaka tomu môže byť ľahko detekovaný a iónová kvapalina môže byť znovu použitá.

8.3 Popis použitej iónovej kvapaliny

Táto podkapitola obsahuje popis iónovej kvapaliny, ktorá bola použitá v praktickej časti diplomovej práce.

8.3.1 EMIM TFSI



Obr. 6 – Vzorec EMIM TFSI [8]

Vlastnosti:

- CAS No.: [174899-82-2]
- Vzorec: C₈H₁₁F₆N₃O₄S
- Farba: bezfarebný
- Bod topenia (°C): -16
- Hustota (g/cm³ at 20°C): 1,52
- Viskozita (cP pri 25°C): 35,55
- Index lomu : 1,4242
- Vodivosť (mS/cm pri 25°C): 9
- Teplota rozkladu (°C): 455

Použitie:

- Elektrodepozícia
- Ukladanie energie (Li batérie, superkondenzátory, ...)

9 PRAKTICKÁ ČASŤ

Zadanie praktickej časti diplomovej práce: „Pripravte gélové elektrolyty na bázy metyl metakrylátu. Ako prídavok pre modifikáciu ich vlastností použijete jednak retardéry horenia obsahujúce zlúčeninu fosfóru, jednak samotnú iónovú kvapalinu a s lítnymi soľami. Zmerajte elektrickú vodivosť a základné elektrochemické vlastnosti vyrobených vzoriek. Získané výsledky vyhodnoťte.“

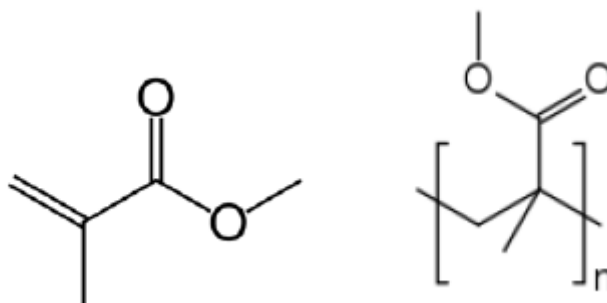
9.1 Použité prístroje a zariadenia

- Glove Box typ Labmaster SP od firmy M Braun, obr. 14;
- Analytické váhy KERN, typ ALS 120-4 s krytom proti prúdeniu vzduchu, s rozlíšením 0,1 mg a rozsahom váženia 120 g;
- Pipety a mikropipety od firmy Biohit, typu Proline s nastaviteľným objemom;
- Laboratórna miešačka, magnetické miešadlo;
- Laboratórna sušiareň Memmert s možnosťou nastavenia pracovnej teploty;
- Ihly a striekačky pre plnenie foriem pripraveným elektrolytom;
- Forma pre polymerizáciu, obr. 12 a 13;
- Polymerizačný UV box, obr. 15;
- Vodivostná cela, obr. 17 a 18;
- Mikrometer SOMET, rozsah 0-25 mm, ČSN 251420

9.2 Použité chemikálie

9.2.1 Metylmetakrylát - MMA

Metylmetakrylát, známy taktiež pod skratkou MMA, je organická zlúčenina s chemickým vzorcom $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$. Jedná sa o bezfarebnú kvapalinu, metylester kyseliny metakrylovej, ktorej polymerizáciou vznikne polymetylmetakrylát (PMMA). Chemická štruktúra molekúl MMA a PMMA je zobrazená na obr. 7. V praxi sa používa niekoľko technológií blokovej polymerizácie MMA, líšiacich sa hlavne tvarom polymerizačnej formy (pre výrobu dosiek, trubiek a tyčí). Výrobok sa často označuje ako organické sklo.

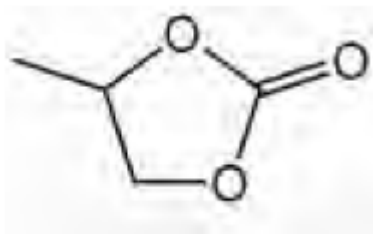


Obr. 7 – Chemická štruktúra MMA a PMMA

Najcharakteristickejšou vlastnosťou PMMA je jeho čírosť a bezfarebnosť aj v hrubých vrstvách. Priepustnosť svetla je asi 92% v celom rozsahu spektra (zasahuje aj do UV oblasti). Odolnosťou proti poveternostným vplyvom predchádza PMMA všetky bežné termoplasty, má dobré mechanické a elektroizolačné vlastnosti, odoláva vode a zriedeným kyselinám. [12]

9.2.2 Propylénkarbonát - PC

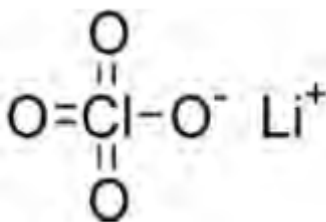
Známy pod skratkou PC, je často používané rozpúšťadlo solí pri príprave polymérnych elektrolytov. Dôvodom jeho spoľahlivosti je vysoká teplotná stabilita (teplota rozkladu je 241 °C), vysoká permitivita (relatívna permitivita je 64,4), nízky bod tuhnutia (-50 °C) a chemická odolnosť v porovnaní s ostatnými rozpúšťadlami. Je chemicky stály, nejedovatý a takmer bez zápachu. Štruktúra je znázornená na obr. 8. [12]



Obr. 8 – Propylénkarbonát (PC)

9.2.3 Chloristan lítny – LiClO₄

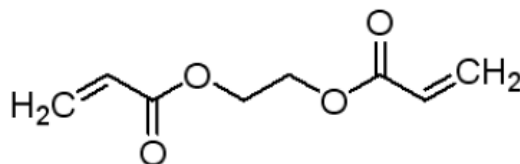
Chloristan lítny, angl. Lithium perchlorate, je anorganická zlúčenina, biela kryštalická soľ vysoko rozpustná v organických rozpúšťadlách. Existuje vo forme anhydridu alebo trihydrátu. Pre potreby výroby lítiových batérií sa používa anhydrid s minimálnym obsahom vlhkosti. Štruktúra je zobrazená na obr. 9. [12]



Obr. 9 – Chloristan lítny (LiClO₄)

9.2.4 Etylénglykoldimetakrylát - EDMA

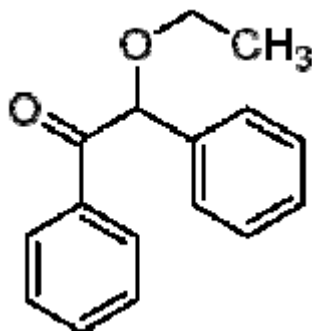
Etylénglykoldimetakrylát, taktiež známy ako EDMA, je bezfarebná kvapalina, ktorá sa používa ako sieťovanie činidlo pre vytvorenie väzieb medzi makromolekulárnymi reťazcami. Pri použití s metylmetakrylátom vytvorí géový bod už pri relatívne malých koncentráciách. Štruktúra je zobrazená na obr. 10. [12]



Obr. 10 – Etylénglykoldimetakrylát (EDMA)

9.2.5 Benzoinetyléter - BEE

Benzoinetyléter je biely prášok, ktorý sa používa ako UV polymérny katalyzátor. Štruktúra molekuly BEE je znázornená na obr. 11. [12]

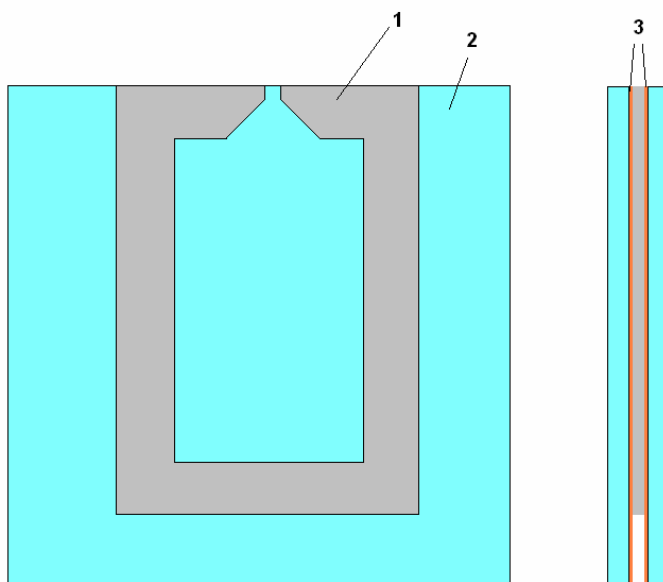


Obr. 11 – Benzoinetyléter (BEE)

9.3 Príprava vzoriek GPE

Vzorkou sa myslí gél kruhového tvaru s priemerom 16 mm, ktorý vznikol vyseknutím plochy gélu daného formou a je možné ho použiť na meranie vodivosti. Všeobecne by sa dala príprava gélu a vzorky zhrnúť nasledovne:

1. Naváženie chloristanu lítneho a BEE analytickými váhami.
2. Odmeranie príslušného množstva propylénkarbonátu, MMA, EDMA a TEP alebo EMIM pipetou v napísanom poradí.
3. Zmiešanie zložiek z bodov 1 a 2 v kadičke pomocou magnetického miešadla na magnetickej miešačke. Miešanie prebiehalo až do rozpustenia celého množstva soli v roztoku. Čas potrebný na rozpustenie závisel od množstva soli (látková koncentrácia soli v roztoku) a pohyboval sa v rozmedzí 5 – 15 min.
4. Zloženie formy potrebnej k vytvrdeniu gélu pod UV lampou. Schéma formy je uvedená na obrázku:



Obr. 12 – Schéma formy: 1 – rámček zo silikónu, 2 – sklo, 3 – PET fólia [6]



Obr. 13 – Forma na vytvrdenie gélu [12]

5. Prenesenie roztoku do pripravenej formy pomocou injekčnej striekačky. Body 1 – 5 boli vykonané v príslušnom rukavicovom boxe v inertnej atmosfére (ako inertný plyn bol použitý argón):



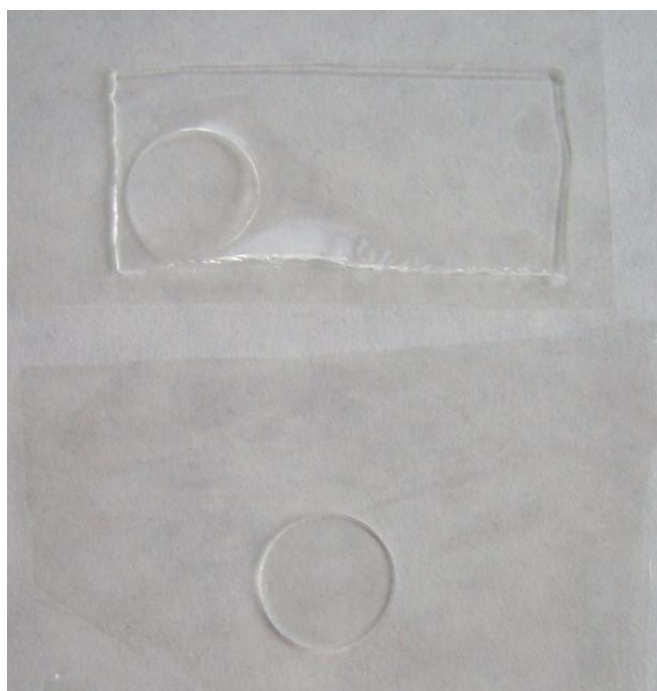
Obr. 14 – Rukavicový box [3]

6. Umiestnenie formy do UV polymerizačného zariadenia:



Obr. 15 – Polymerizačný UV box [3]

7. Po skončení polymerizácie rozobratie formy, dokumentácia stavu vzorky (zápis o stave)
8. Príprava vzorky opatrným vyseknutím kruhového tvaru výsečníkom o priemere 16 mm:

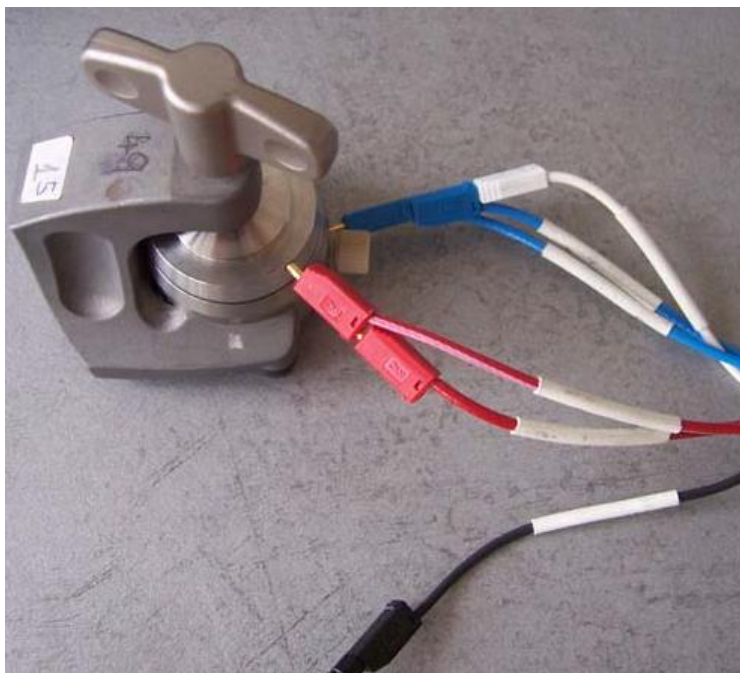


Obr. 16 – Vyseknutá vzorka gélu [12]

9. Príprava vzoriek u vybraných zložení pre termickú analýzu (popísané v samostatnej kapitole nižšie).
10. Vloženie vzorky medzi elektródy vodivostnej cely a meranie vodivosti:



Obr. 17 – Rozobraná elektrochemická testovacia cela [12]



Obr. 18 – Elektrochemická testovacia cela pripravená k meraniu [12]

11. Po dokončení merania bola zmeraná hrúbka vzorky.

Množstvo chloristanu lítneho v propylén karbonáte záviselo na zvolenej látkovej koncentrácii roztoku. Pri tom bol použitý nasledujúci výpočet hmotnosti m [g]:

$$m = n \cdot M = c \cdot V \cdot M, \quad (20)$$

kde n je látkové množstvo [mol],

V je objem roztoku [l],

M je molárna hmotnosť [g/mol].

Pre výpočet bola použitá všeobecne známa molárna hmotnosť chloristanu lítneho $M(\text{LiClO}_4) = 106,39$ g/mol.

Príklad výpočtu množstva soli pre 1 ml 0,6 mol roztoku LiClO_4 :

$$m = 106,39 \cdot 0,6 \cdot 0,001 = 0,06 \text{ g}$$

Výpočet objemu 0,06 g LiClO_4 :

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{0,06}{2,42} = 0,025 \text{ ml} \quad (21)$$

kde ρ je merná hmotnosť chloristanu lítneho LiClO_4 .

Z praktických dôvodov prebehlo namiešanie elektrolytu tak, že do kadičky bolo navážené analytickými váhami presné množstvo soli a následne bolo doliate rozpúšťadlo do 1 ml.

9.4 Meranie vodivosti

K meraniu vodivosti bola použitá metóda impedančnej spektroskopie, popísaná v teoretickej časti. Vzorky boli pripravené podľa postupu uvedeného v časti 9.3. Vodivostná cela bola zapojená na potenciostat VSP, ktorý bol ovládaný pomocou programu EC-lab Software ver. 10.39.

V programe EC-lab bola pre meranie zvolená metóda impedančnej spektroskopie typu PEIS – Potentio Electrochemical Impedance Spectroscopy. Bol zvolený operačný režim „Single Sine“ s amplitúdou 10 mV a frekvenčným rozsahom 1 MHz – 10 mHz. Všetky zadávané údaje sú uvedené na obr. 17.

Scan from f_i = 1,000 MHz
to f_f = 10,000 mHz

with N_d = 6 points per decade
or N_f = 51 points from f_i to f_f

in Logarithmic spacing
or Linear spacing Show frequencies >>

sinus amplitude V_a = 10,0 mV ($V_{rms} \sim 7,07$ mV)
wait for p_w = 0,10 period before each frequency
average N_a = 3 measure(s) per frequency
drift correction
Repeat n_c = 0 time(s)

E Range = -5V; 10V ...
Resolution = 300 μ V

I Range = Auto

Bandwidth = 5 - medium (~ 16mn42s / scan)

Go back to seq. N_s = 0 *(9999 ends technique)*
for n_r = 0 time(s) *(0 for next sequence)*
increment cycle number

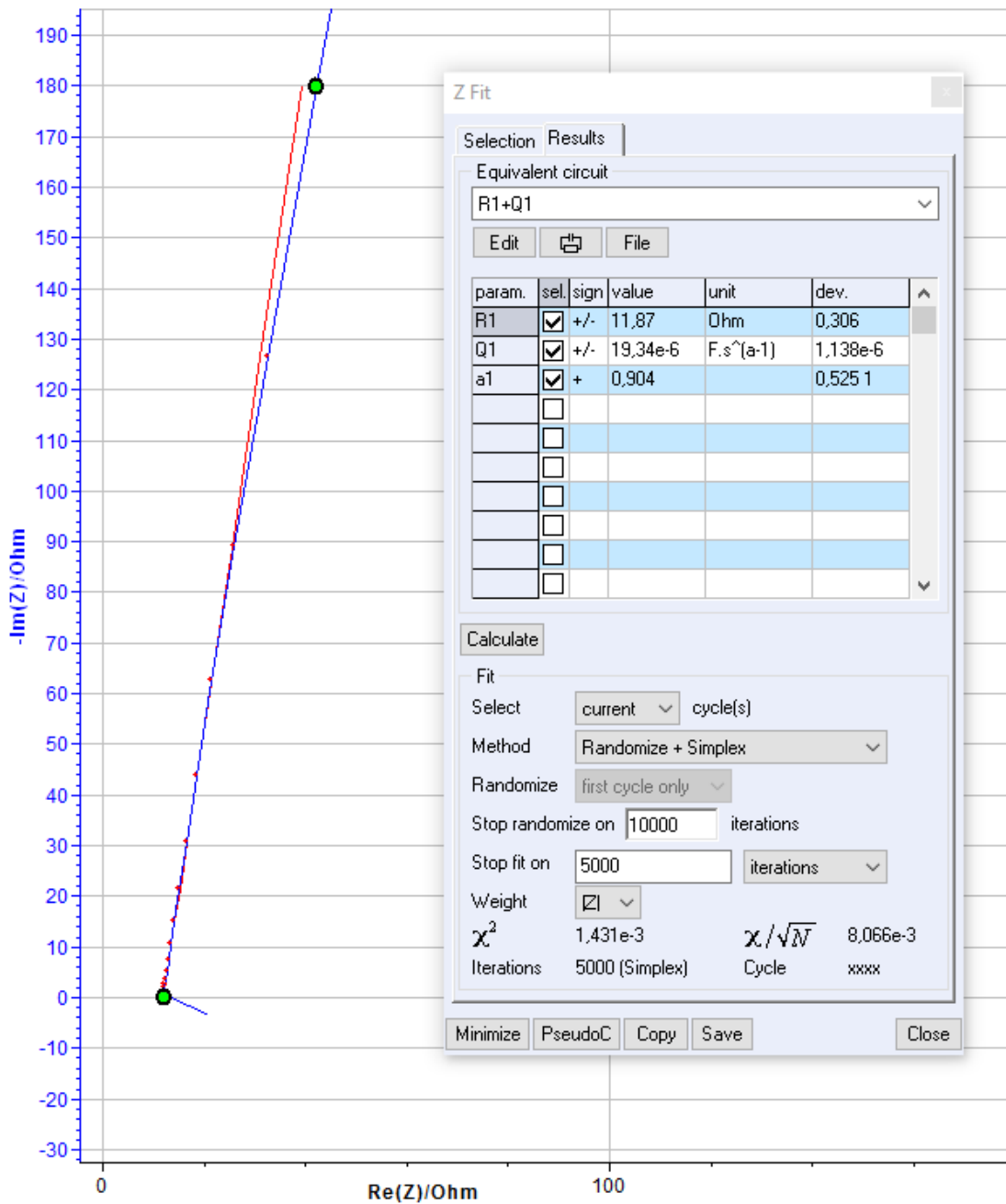
Obr. 19 – EC lab – Nastavované hodnoty pre meranie vodivosti

Výstupom každého merania bol graf Nyquistovej impedancie – závislosti imaginárnej zložky impedancie na reálnej zložke impedancie pre frekvencie v zvolenom frekvenčnom rozsahu. Z tohto grafu sa následne určila hodnota odporu R meranej vzorky ako hodnota reálnej zložky impedancie na ose x v mieste, v ktorom ju pretína regresná priamka. Spôsob preloženia môžeme sledovať na obr. 18.

Merná elektrická vodivosť bola určovaná na základe nameraného odporu R zo vzťahu:

$$\gamma = \frac{d}{R \cdot S} \quad (22)$$

kde d je hrúbka vzorky určená mikrometrom a S je plocha vzorky.



Obr. 20 – Určenie odporu R pomocou regresnej priamky z grafu Nyquistovej impedancie

9.5 Meranie potenciálového okna

Pre meranie potenciálových okien všetkých vzoriek bol použitý program EC-Lab a metóda cyklická voltmetria s rozsahom potenciálu od 0 V do 5,1 V, krok 3 mV.s⁻¹.

9.6 Namerané a vypočítané hodnoty

Chemické zloženie pripravovaných gélov je uvedené v nasledujúcich tabuľkách. Súčasťou tabuliek je aj subjektívne posúdenie mechanických vlastností, ktoré boli zaradené do práce v rámci dôležitosti zistených výsledkov. Namerané hodnoty odporu R zistené z impedančných spektier boli použité pri výpočte merných vodivostí podľa vzorca (24), pričom d (0,0008 m) a S (0,0002011 m²) sa nemení.

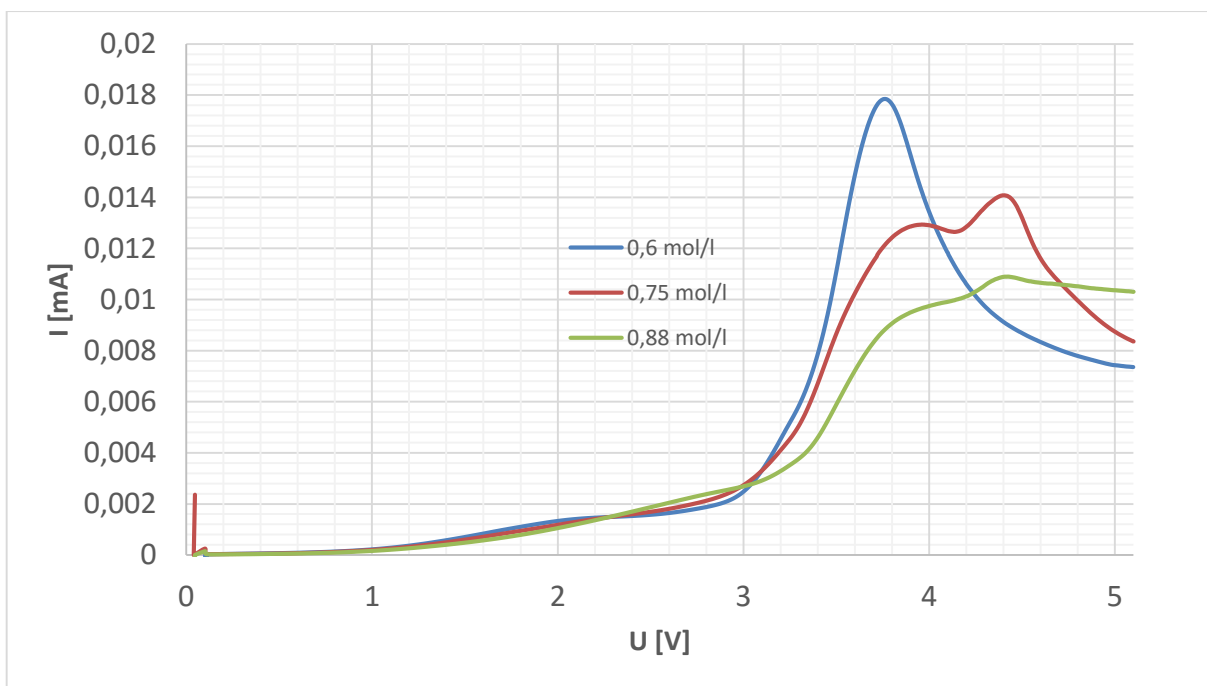
V tabuľke č. 3 (séria 1) sú spracované gély obsahujúce chloristan lítny s rozdielnou látkovou koncentráciou v PC. Ostatné chemické zloženie týchto gélov ostáva nemenné a je uvedené v tabuľke. Uvedené gély neobsahovali ani spomaľovač horenia, ani iónovú kvapalinu a najväčšia vodivosť bola odlišená zelenou a najhoršia vodivosť červenou farbou. K tabuľke bol taktiež vytvorený graf a tabuľka merania potenciálového okna, u niektorých vzoriek nebolo možné odčítať napätie, ktoré by odpovedalo hodnotám $I=5 \mu\text{A}$ a $10 \mu\text{A}$, čo je vzhľadom k rozmeru elektród celý približne zodpovedá prúdovej hustote $J=2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, resp. $4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Vzhľadom k nízkym prúdom, pri ktorých boli potenciály odčítané, môžeme predpokladať, že vo vypočítanom potencionálnom okne nebude dochádzať k depozícií lítnych iónov alebo k rozkladu elektrolytu.

Tab. 3 – Gély s rozdielnou látkovou koncentráciou chloristanu lítneho v PC

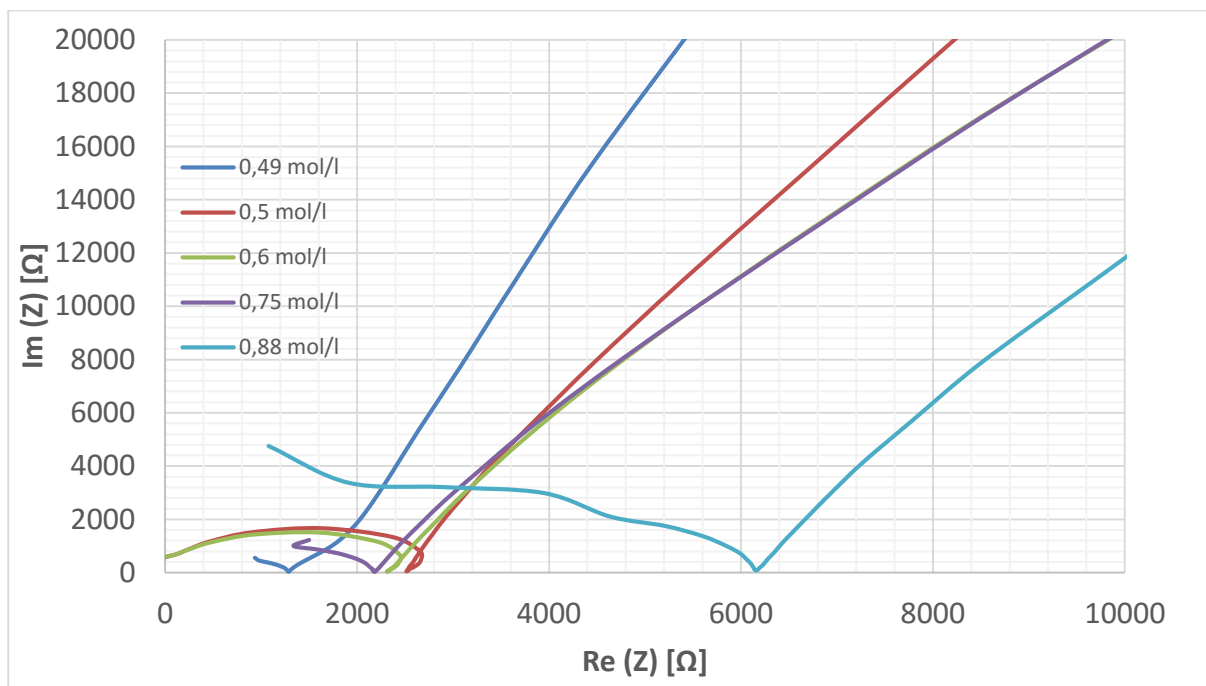
Označenie	n [mol/l]	Prísada	Množstvo	Vlastnosti	γ [mS/cm]
16-04-19-01	0,49	LiClO ₄	0,046875 g	priehľadný, stredne elastický, mierne lepkavý	3,01E-02
		BEE	0,039 g		
		PC	1 ml		
		MMA	1,75 ml		
		EDMA	9,75 μl		
16-04-20-02	0,5	LiClO ₄	0,053 g	priehľadný, stredne elastický, takmer nelepkavý, na jednej strane neúplne polymerizovaný	1,86E-02
		BEE	0,039 g		
		PC	1 ml		
		MMA	1,75 ml		
		EDMA	9,75 μl		
16-05-17-01	0,6	LiClO ₄	0,056 g	priehľadný, nelepkavý, elastický	2,68E-02
		BEE	0,039 g		
		PC	1 ml		
		MMA	1,75 ml		
		EDMA	9,75 μl		
16-04-20-01	0,75	LiClO ₄	0,0703125 g	priehľadný, stredne elastický, mierne lepkavý, pevnejší	4,65E-03
		BEE	0,039 g		
		PC	1 ml		
		MMA	1,75 ml		
		EDMA	9,75 μl		
16-04-19-02	0,88	LiClO ₄	0,09375 g	slabšie priehľadný, elastický, takmer nelepkavý, na okrajoch neúplne polymerizovaný	8,69E-03
		BEE	0,039 g		
		PC	1 ml		
		MMA	1,75 ml		
		EDMA	9,75 μl		

Tab. 4 – Potenciálové okno GPE pre tab. 3

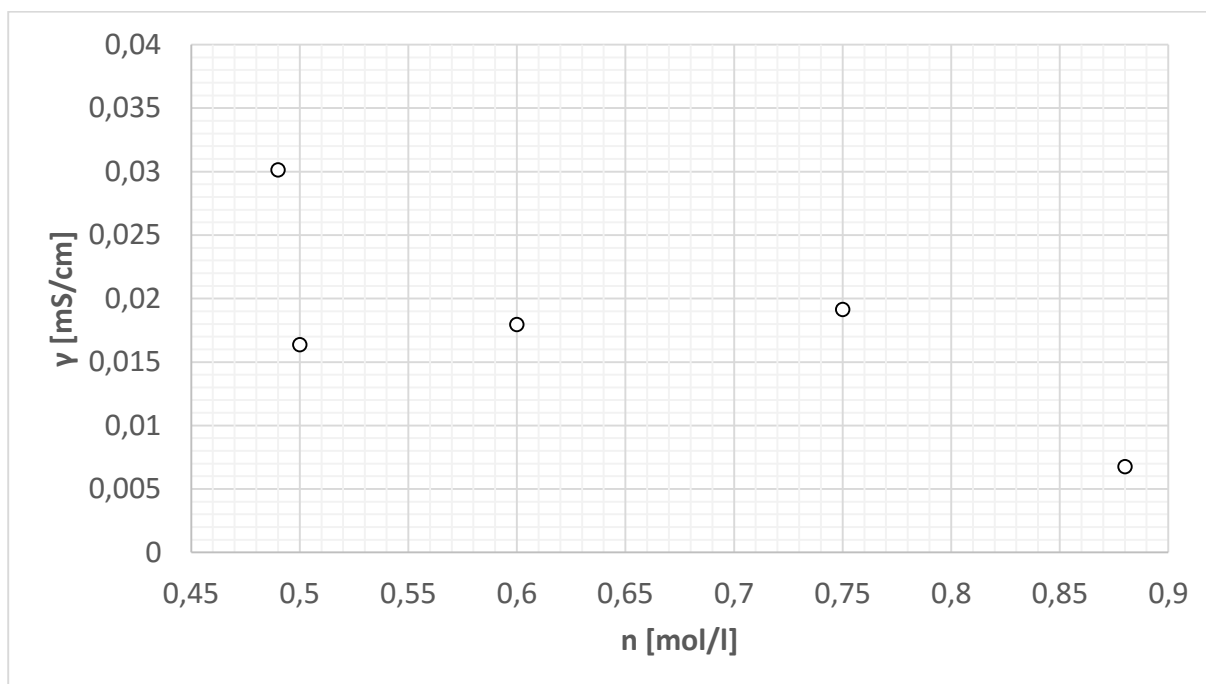
Označenie	Látková koncentrácia LiClO ₄ v PC [mol/l]	5 μ A	10 μ A
		U [V]	
16-04-19-01	0,49	-	-
16-04-20-02	0,5	-	-
16-05-17-01	0,6	3,24	3,47
16-04-20-01	0,75	3,29	3,59
16-04-19-02	0,88	3,44	4,14

Obr. 21 – Potenciálové okno rôznych látkových koncentrácií LiClO₄ v PC

Okrem zloženia, vodivosti a potenciálových okien boli k prvej sérii vzoriek vytvorené grafy PEIS charakteristík daných gélov spoločne s grafom závislosti mernej vodivosti na látkovej koncentrácii. Impedančné spektrá nameraných vzoriek gélov odpovedajú náhradnému obvodu so sériovo radeným odporom R a prvkom CPE (konštantný fázový element), čo je považované za náhradný obvod gélového elektrolytu pri kladných teplotách, vid'. kapitola 5.5.



Obr. 22 – Nyquistova impedancia rôznych látkových koncentrácií LiClO_4 v PC



Obr. 23 - Konduktivita gélových polymérnych elektrolytov s rôznou koncentráciou LiClO_4

Na základe literárnych rešerší boli vyskúšané rôzne pomery vodivosti a polymérnej zložky a rôzne množstvá jednotlivých chemických látok.

Tabulka č. 5 spracováva gély rozdielného zloženia spoločne s rozdielnymi látkovými koncentráciami chloristanu lítneho v PC. V tabuľke sú preto obsiahnuté gély zo série 1 spoločne s gélmi série 2 vrátane gélov, ktoré nespolymerizovali, tj. nebolo ich možné použiť na ďalšie merania. K jednotlivým gélom z tabuľky boli taktiež vytvorené grafy LSV a PEIS charakteristík spoločne s tabuľkou rozkladných napätí.

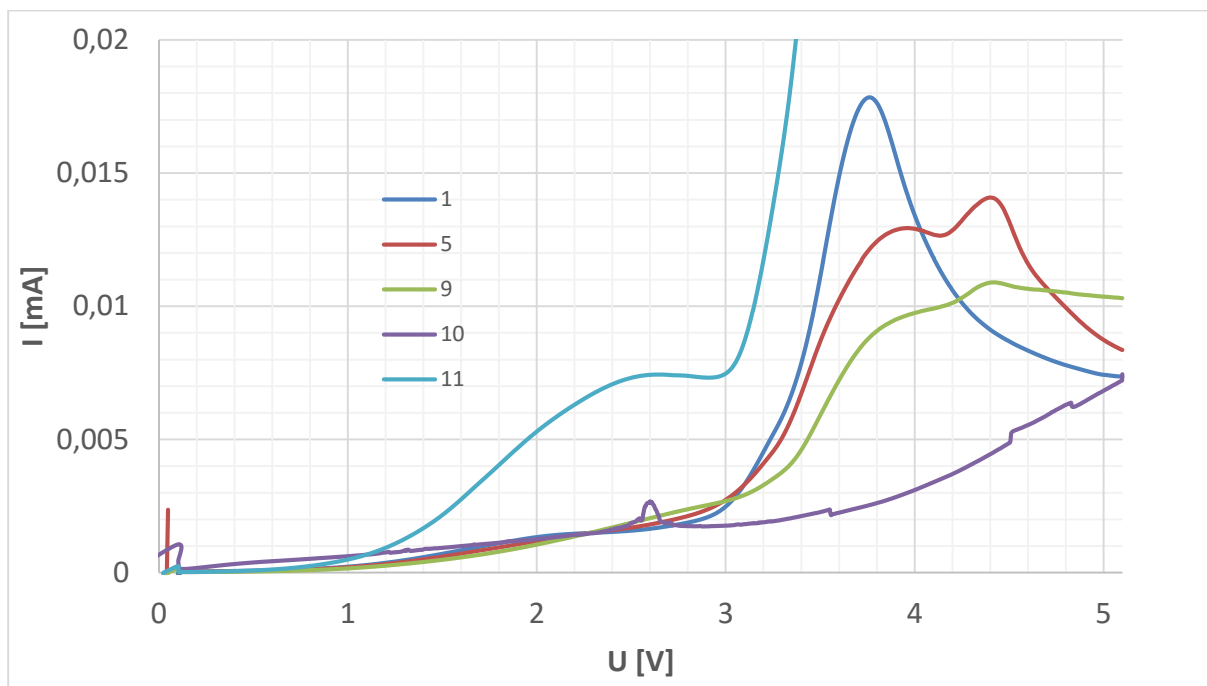
Tab. 5 – Rôzne zloženia gélov chloristanu lítneho v PC

Označenie	Druh gélu	Prísada	Množstvo	Vlastnosti	γ [mS/cm]
16-05-04-01	1	LiClO ₄	0,04688 g	priehľadný, nelepavý, kašovitý, krehký	2,58E+00
		BEE	0,0042 g		
		PC	1,4806 ml		
		MMA	0,375 ml		
		EDMA	13,7 μ l		
16-05-05-01	2	LiClO ₄	0,04688 g	nespolymerizovateľný, nevhodný pre meranie	-
		BEE	0,0246 g		
		PC	105 ml		
		MMA	0,4025 ml		
		EDMA	70,4 μ l		
16-04-19-01	3	LiClO ₄	0,053 g	priehľadný, stredne elastický, mierne lepkavý	3,01E-02
		BEE	0,039 g		
		PC	1 ml		
		MMA	1,75 ml		
		EDMA	9,75 μ l		
16-04-20-02	4	LiClO ₄	0,046875 g	priehľadný, stredne elastický, takmer nelepavý, na jednej strane neúplne spolymerizovaný	1,64E-02
		BEE	0,039 g		
		PC	1 ml		
		MMA	1,75 ml		
		EDMA	9,75 μ l		
16-05-10-01	5	LiClO ₄	0,159585 g	priehľadný, nelepavý, kašovitý, krehký	3,41E+00
		BEE	0,0085 g		
		PC	3 ml		
		MMA	0,75 ml		
		EDMA	27,48 μ l		
16-05-10-02	6	LiClO ₄	0,159585 g	priehľadný, nelepavý, krehký na dotyk, lámavý	1,31E+00
		BEE	0,0148 g		
		PC	3 ml		
		MMA	1,286 ml		
		EDMA	47,1 μ l		
16-05-05-02	7	LiClO ₄	0,159585 g	nespolymerizovateľný, nevhodný pre meranie	-
		BEE	0,0143 g		
		PC	3 ml		
		MMA	1,286 ml		
		EDMA	19,8 μ l		

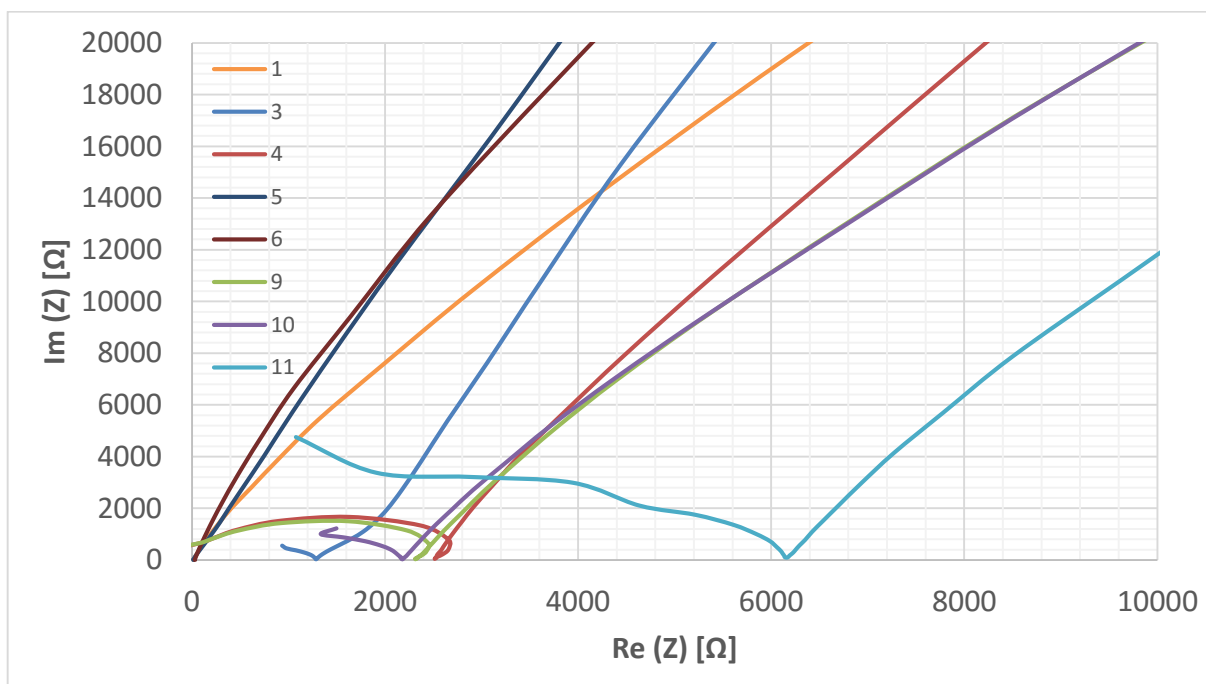
16-05-06-01	8	LiClO ₄	0,08 g	nespolymerizovateľný, nevhodný pre meranie	-
		BEE	0,0394 g		
		PC	1,5 ml		
		MMA	1,75 ml		
		EDMA	9,75 μl		
16-05-17-01	9	LiClO ₄	0,056 g	priehľadný, nelepkavý, elastický	1,80E-02
		BEE	0,039 g		
		PC	1 ml		
		MMA	1,75 ml		
		EDMA	9,75 μl		
16-04-20-01	10	LiClO ₄	0,0703125 g	priehľadný, stredne elastický, mierne lepkavý, pevnejší	1,92E-02
		BEE	0,039 g		
		PC	1 ml		
		MMA	1,75 ml		
		EDMA	9,75 μl		
16-04-19-02	11	LiClO ₄	0,09375 g	slabšie priehľadný, elastický, takmer nelepkavý, na okrajoch neúplne spolymerizovaný	6,76E-03
		BEE	0,039 g		
		PC	1 ml		
		MMA	1,75 ml		
		EDMA	9,75 μl		

Tab. 6 – Potenciálové okno GPE pre tab. 5

Označenie	Druh gélu	5 μA	10 μA
		U [V]	
16-05-04-01	1	4,51	5,3
16-04-19-01	3	-	-
16-04-20-02	4	-	-
16-05-10-01	5	1,95	3,15
16-05-10-02	6	-	-
16-05-17-01	9	3,24	3,47
16-04-20-01	10	3,29	3,59
16-04-19-02	11	3,44	4,14



Obr. 24 – Potenciálové okno rôznych typov gélov LiClO_4 v PC



Obr. 25 - Nyquistova impedancia rôznych typov gélov LiClO_4 v PC

V rámci splnenia zadania praktickej časti bola z jednotlivých vzoriek gélov vybraná východzia vzorka (16-05-17-01), ktorá bola následne modifikovaná aditívami vo forme spomaľovača horenia TEP (séria 3) a iónovej kvapaliny EMIM (séria 4). Percentuálne látkové množstvá aditív sa

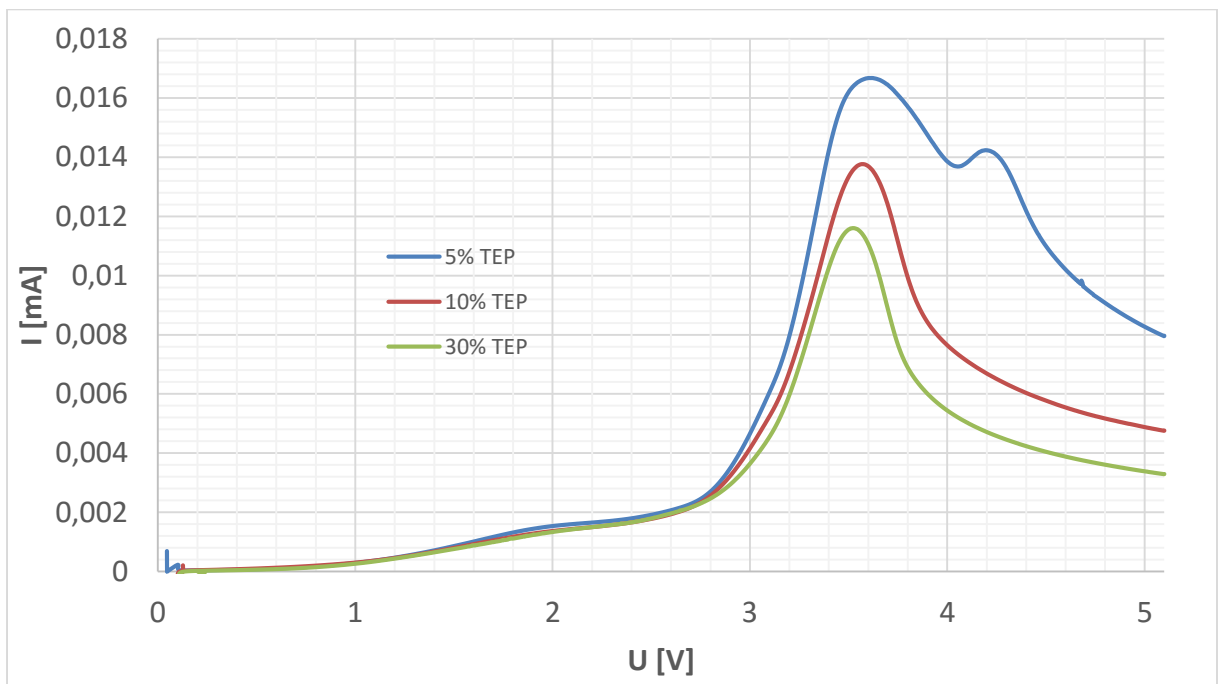
pohybovali od 5% - 40% v rámci 1 ml roztoku chloristanu lítneho v PC. Pre porovnanie hodnôt nameraných vodivostí pri pridaní TEP-u a EMIM-u bol vytvorený graf závislosti mernej vodivosti na percentuálnom látkovom množstve pridaných aditív.

Tab. 7 – Východzí gél modifikovaný spomaľovačom horenia TEP

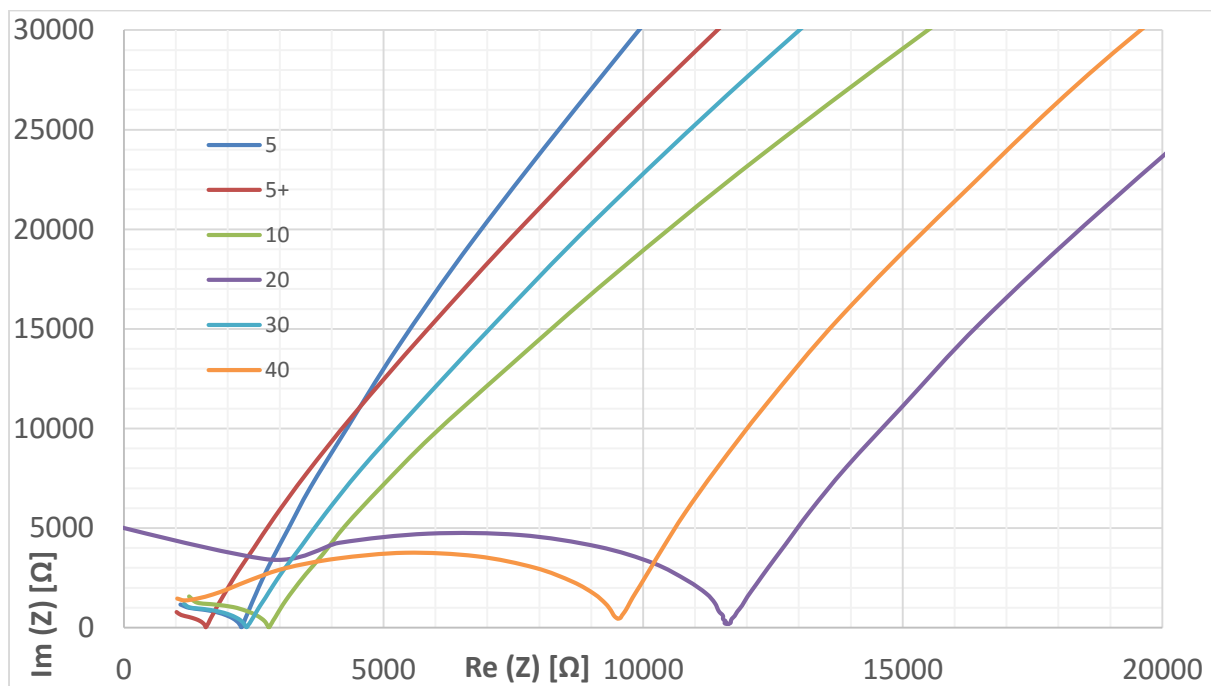
Označenie	Nahradenie objemu PC látkou TEP [%]	Prísada	Množstvo	Vlastnosti	γ [mS/cm]
16-04-21-02	5	LiClO ₄	0,056 g	priehľadný, elastický, takmer nelepkavý	1,86E-02
		BEE	0,039 g		
		PC	0,95 ml		
		MMA	1,75 ml		
		EDMA	9,75 μ l		
		TEP	50 μ l		
16-04-25-01	5+	LiClO ₄	0,053 g	priehľadný, výrazne elastický, takmer nelepkavý, z prednej hrany nespolymerizovaný	1,72E-02
		BEE	0,039 g		
		PC	1 ml		
		MMA	1,75 ml		
		EDMA	9,75 μ l		
		TEP	50 μ l		
16-04-26-02	10	LiClO ₄	0,053 g	priehľadný, slabo elastický, nelepkavý	1,48E-02
		BEE	0,039 g		
		PC	0,9 ml		
		MMA	1,75 ml		
		EDMA	9,75 μ l		
		TEP	100 μ l		
16-04-27-01	20	LiClO ₄	0,053 g	priehľadný, slabo elastický, nelepkavý	2,68E-02
		BEE	0,039 g		
		PC	0,8 ml		
		MMA	1,75 ml		
		EDMA	9,75 μ l		
		TEP	200 μ l		
16-05-02-02	30	LiClO ₄	0,053 g	priehľadný, málo elastický, lepkavý	1,73E-02
		BEE	0,039 g		
		PC	0,7 ml		
		MMA	1,75 ml		
		EDMA	9,75 μ l		
		TEP	300 μ l		
16-05-03-02	40	LiClO ₄	0,053 g	priehľadný, elastický, nelepkavý	4,65E-03
		BEE	0,039 g		
		PC	0,6 ml		
		MMA	1,75 ml		
		EDMA	9,75 μ l		
		TEP	400 μ l		

Tab. 8 – Potenciálové okno GPE pre tab. 7

		5 μ A	10 μ A
Označenie	n [mol %]	U [V]	
16-04-21-02	5	-	-
16-04-25-01	5+	3,02	3,27
16-04-26-02	10	3,08	3,34
16-04-27-01	20	-	-
16-05-02-02	30	3,14	3,39
16-05-03-02	40	-	-



Obr. 26 – Potenciálové okno po nahradení objemu PC látkou TEP



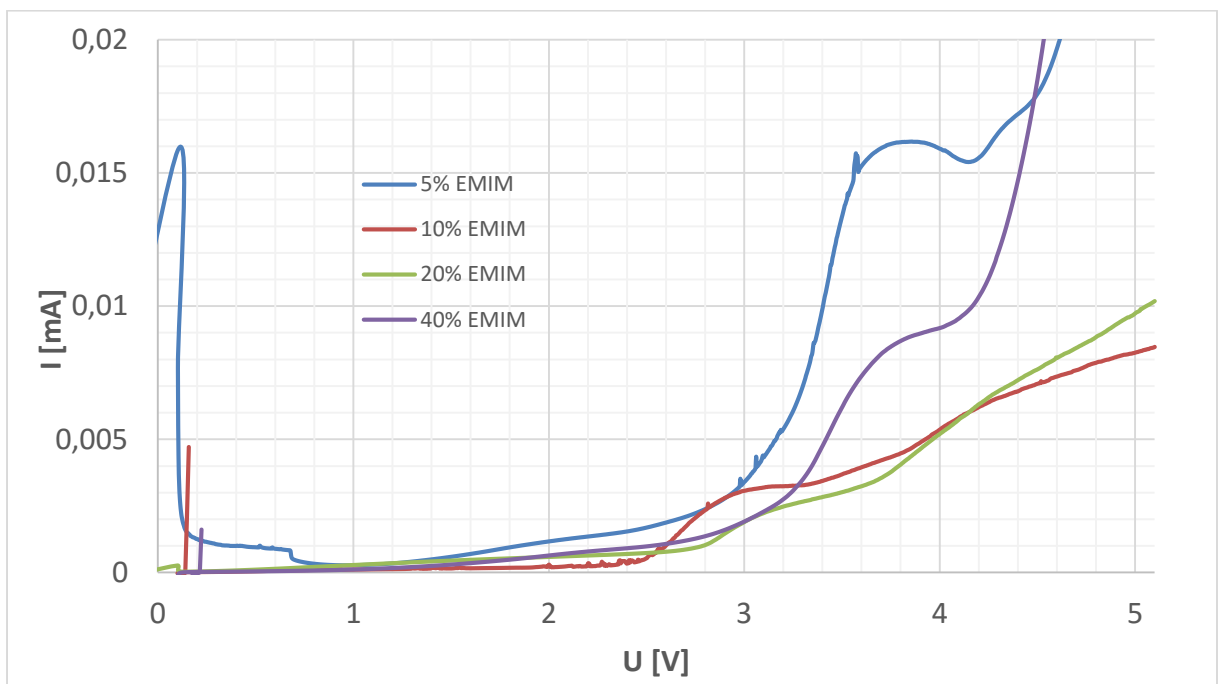
Obr. 27 - Nyquistova impedancia po nahradení objemu PC látkou TEP

Tab. 9 - Východzí gél modifikovaný iónovou kvapalinou EMIM

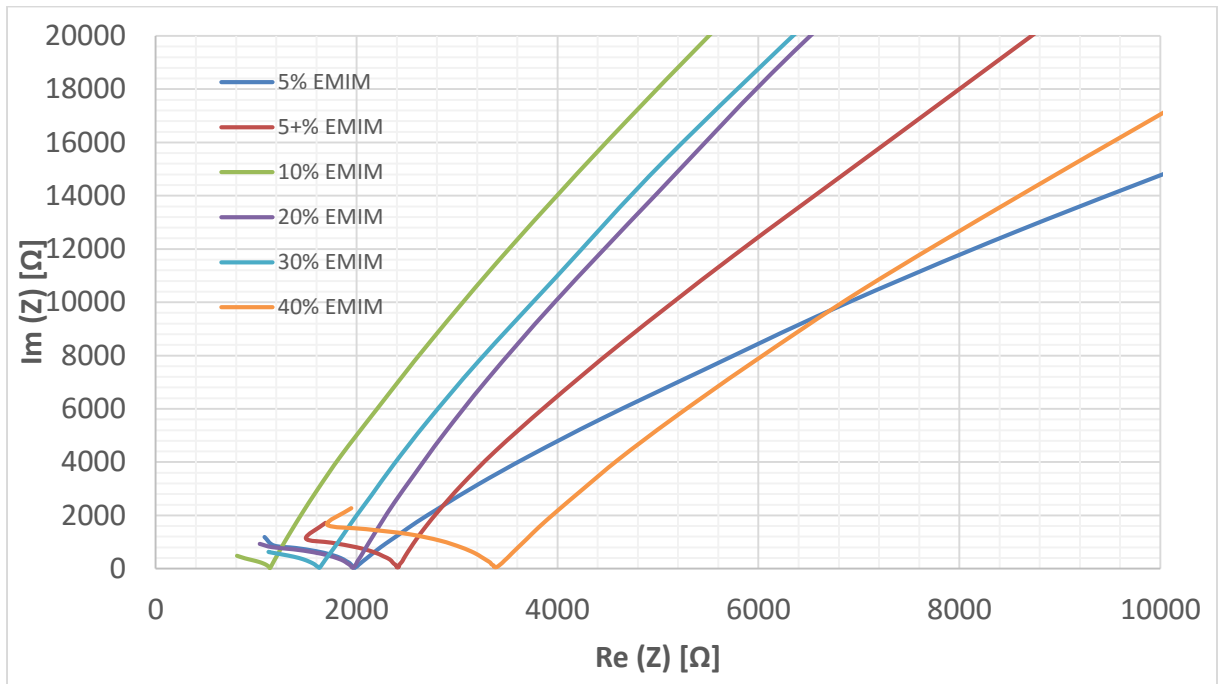
Označenie	Nahradenie objemu PC látkou EMIM [%]	Prísada	Množstvo	Vlastnosti	γ [mS/cm]
16-04-21-01	5	LiClO ₄	0,056 g	priehľadný, stredne elastický, lepkavý	2,20E-02
		BEE	0,039 g		
		PC	0,95 ml		
		MMA	1,75 ml		
		EDMA	9,75 μ l		
		EMIM	50 μ l		
16-04-25-02	5+	LiClO ₄	0,053 g	priehľadný, mierne elastický, lepkavý, kompletne spolymerizovaný	2,59E-02
		BEE	0,039 g		
		PC	1 ml		
		MMA	1,75 ml		
		EDMA	9,75 μ l		
		EMIM	50 μ l		
16-04-26-01	10	LiClO ₄	0,053 g	priehľadný, elastický, nelepkavý	3,60E-02
		BEE	0,039 g		
		PC	0,9 ml		
		MMA	1,75 ml		
		EDMA	9,75 μ l		
		EMIM	100 μ l		

9 Praktická časť

16-05-17-02	20	LiClO ₄	0,053 g	priehľadný, lepkavý, elastický	2,09E-02
		BEE	0,039 g		
		PC	0,8 ml		
		MMA	1,75 ml		
		EDMA	9,75 µl		
		EMIM	200 µl		
16-05-02-01	30	LiClO ₄	0,053 g	priehľadný, elastický, nelepkavý	2,50E-02
		BEE	0,039 g		
		PC	0,7 ml		
		MMA	1,75 ml		
		EDMA	9,75 µl		
		EMIM	300 µl		
16-05-03-01	40	LiClO ₄	0,053 g	priehľadný, elastický, nelepkavý	1,21E-02
		BEE	0,039 g		
		PC	0,6 ml		
		MMA	1,75 ml		
		EDMA	9,75 µl		
		EMIM	400 µl		



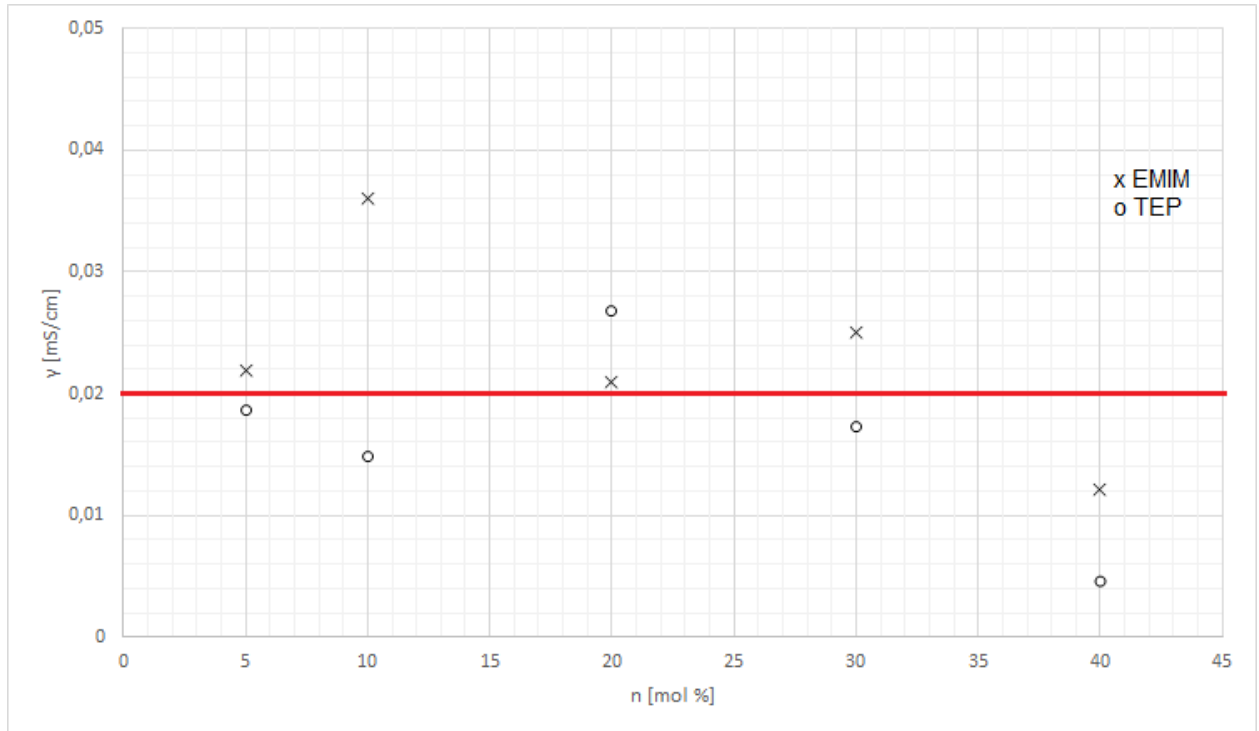
Obr. 28 - Potenciálové okno po nahradení objemu PC látkou EMIM



Obr. 29 - Nyquistova impedancia po nahradení objemu PC látkou EMIM

Tab. 10 – Potenciálové okno GPE pre tab. 9

Označenie	n [mol %]	5 μA	10 μA
		U [V]	
16-04-21-01	5	3,16	3,4
16-04-25-02	5+	-	-
16-04-26-01	10	3,93	5,4
16-05-17-02	20	3,97	5,1
16-05-02-01	30	-	-
16-05-03-01	40	3,42	4,17



Obr. 30 – Nahradenie PC látkou TEP/EMIM v % v závislosti na mernej vodivosti

Červená priamka na obr. 30 označuje mernú vodivosť východzieho gélu bez pridaných aditív a slúži na porovnanie vodivostí.

9.7 Termická analýza

Medzi použité termické analýzy patria TGA (termogravimetria – vid'. kapitola 6.2), DTA (diferenčná termická analýza) a EGA (analýza uvoľnených plynov).

9.7.1 DTA (Diferenčná termická analýza)

- záznam rozdielu teploty medzi vzorkou a štandardom pri ohreve (alebo chladnutí)
- zachytenie dejov vo vzorke spojených s výmenou tepla
- výsledkom je DTA krivka, tj. záznam zmeny T oproti T vzorky alebo štandardu
- metóda obsahuje rôzne varianty a názvy [13]

9.7.2 EGA (Analýza uvoľnených plynov)

- zisťuje sa množstvo aj zloženie plynnej fázy v závislosti na teplote vzorky (pri hmotnostnom úbytku)
- skúma, aké molekuly odchádzajú ako plyn zo vzorky
- využíva sa napríklad plynová chromatografia a hmotnostná spektrometria
- na analýzu bol v našom meraní použitý infračervený spektrometer [13]
- jednotlivé vlnové dĺžky zobrazujú väzby prvkov, ktoré reagujú na infračervené svetlo

9.7.3 Namerané výsledky

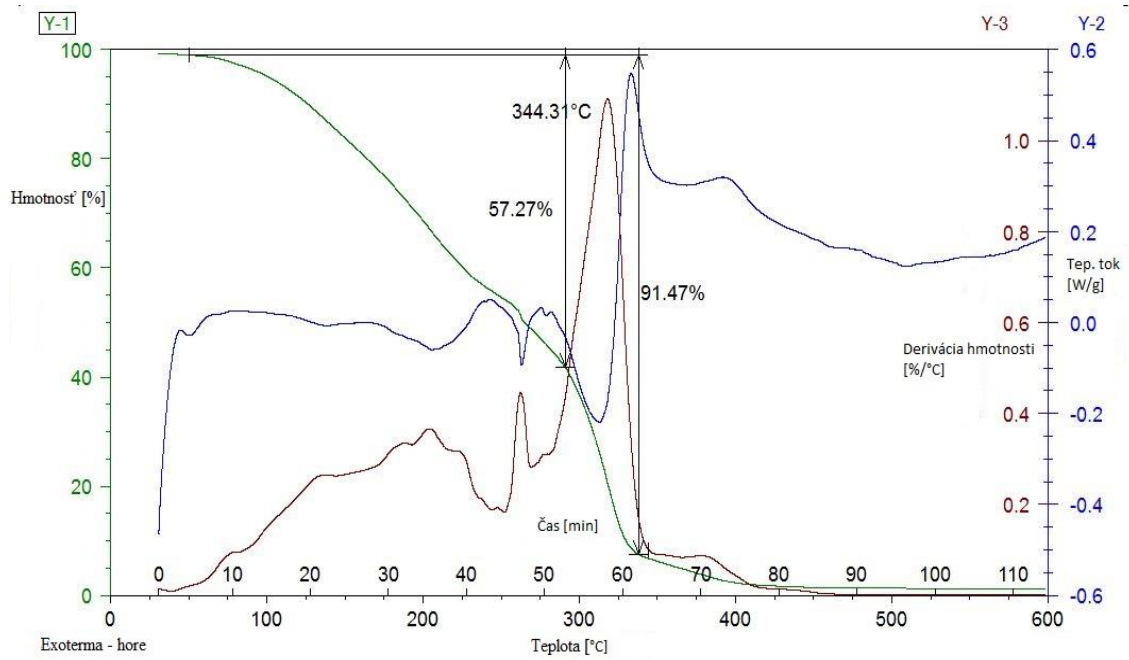
Cieľom merania bolo zmerať vybrané vzorky modifikované o aditíva (TEP, EMIM) pomocou TGA, DTA a EGA analýzy. Meranie prebiehalo na pracovisku Ústavu chémie materiálov Fakulty chemickej VUT v Brne, kde bolo k dispozícii skúšobné zariadenie.

Zo vzoriek gélových elektrolytov boli vyrezané prúžky, ktoré boli vložené do skúšobného zariadenia SDT Q600 firmy TA Instruments a termicky analyzované na vzduchu a v argóne. Meranie bolo uskutočnené na vybraných vzorkách s 10% a 30% podielom TEP-u a EMIM-u v 1 ml roztoku chloristanu lítneho v PC. Vyhodnotené vlastnosti z priebehov TGA a DTA analýz sú uvedené v tabuľke 10 spoločne s nameranými priebehmi.

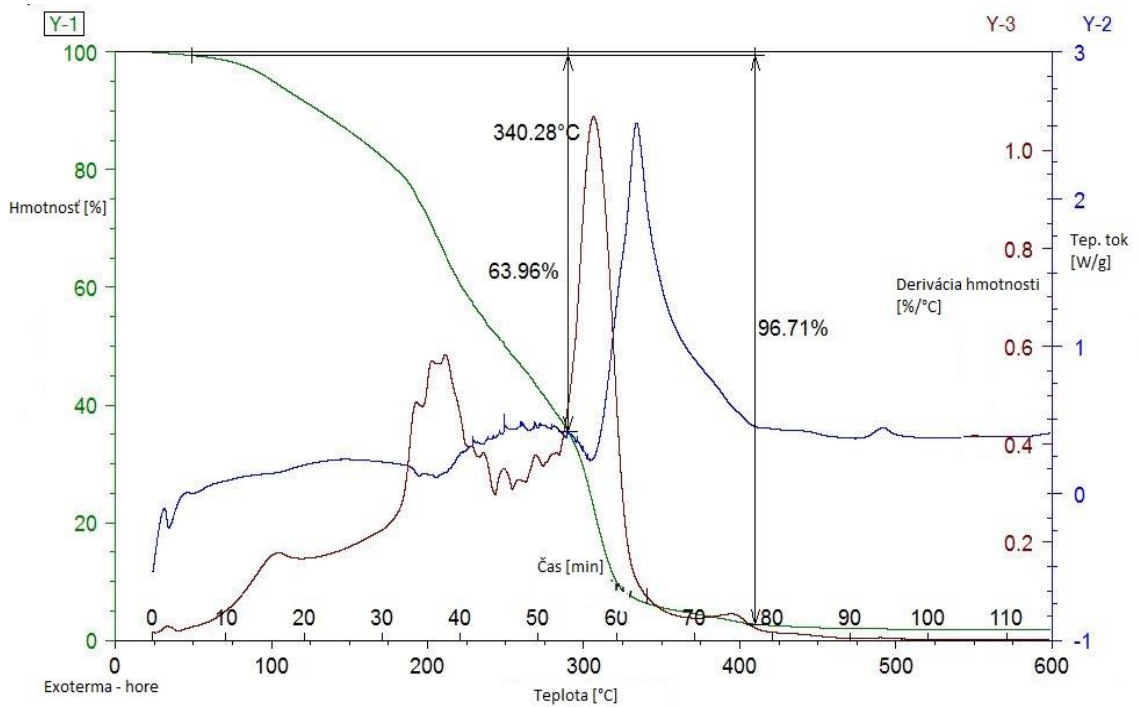
Tab. 11 – Vlastnosti zistené z TGA, DTA analýzy

Nahradenie PC látkou EMIM/TEP [%]	Atmosféra	Teplota najvyššieho úbytku hmotnosti [°C]	Úbytok hmotnosti pri odparení rozpúšťadla [%]	Celkový úbytok hmotnosti [%]	Nespálený podiel pri T=600 °C [%]	γ [mS/cm]
10% EMIM	argón	344,31	52,27	91,47	8,53	3,60E-02
	vzduch	340,28	63,96	96,71	3,29	
30% EMIM	argón	325,91	47,44	94,13	5,87	2,50E-02
	vzduch	74,12	4,135	6,469	93,531	
10% TEP	argón	276,58	44,28	95,63	4,37	1,48E-02
	vzduch	250,67	54,61	87,99	12,01	
30% TEP	argón	248,3	45,9	93,74	6,26	1,73E-02
	vzduch	250,84	45,39	97,86	2,14	
0% TEP/EMIM	argón	338,78	35,4	94,67	5,33	2,68E-02
	vzduch	280,2	25,2	94,05	5,95	

9 Praktická časť

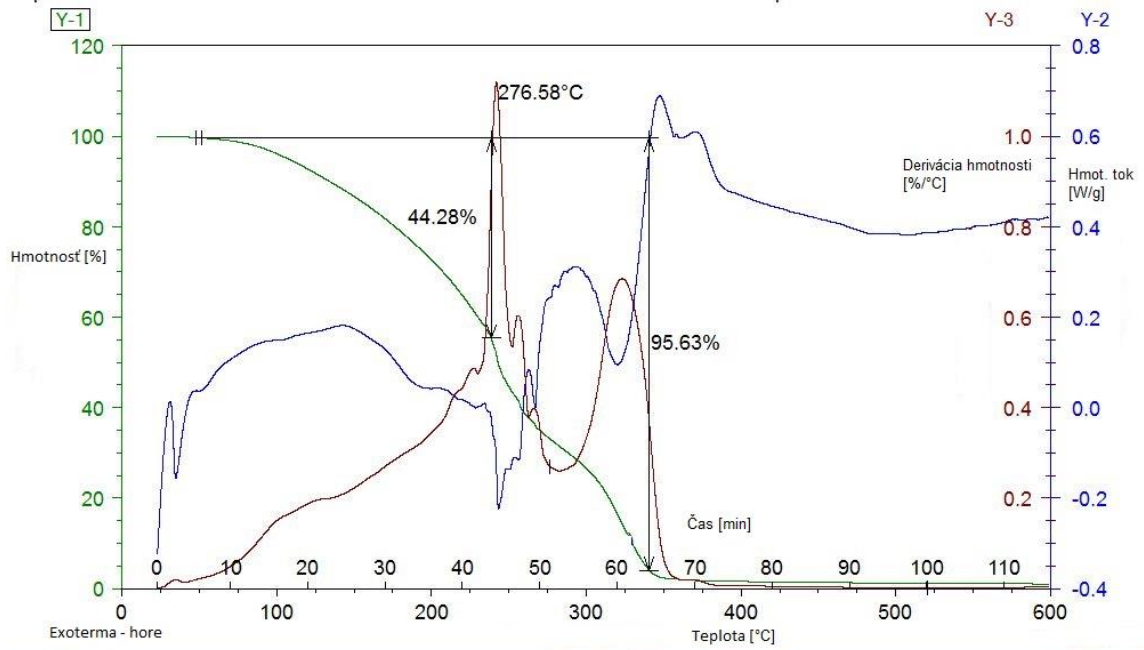


Obr. 31 – TGA a DTA analýza vzorky 10% EMIM v argóne

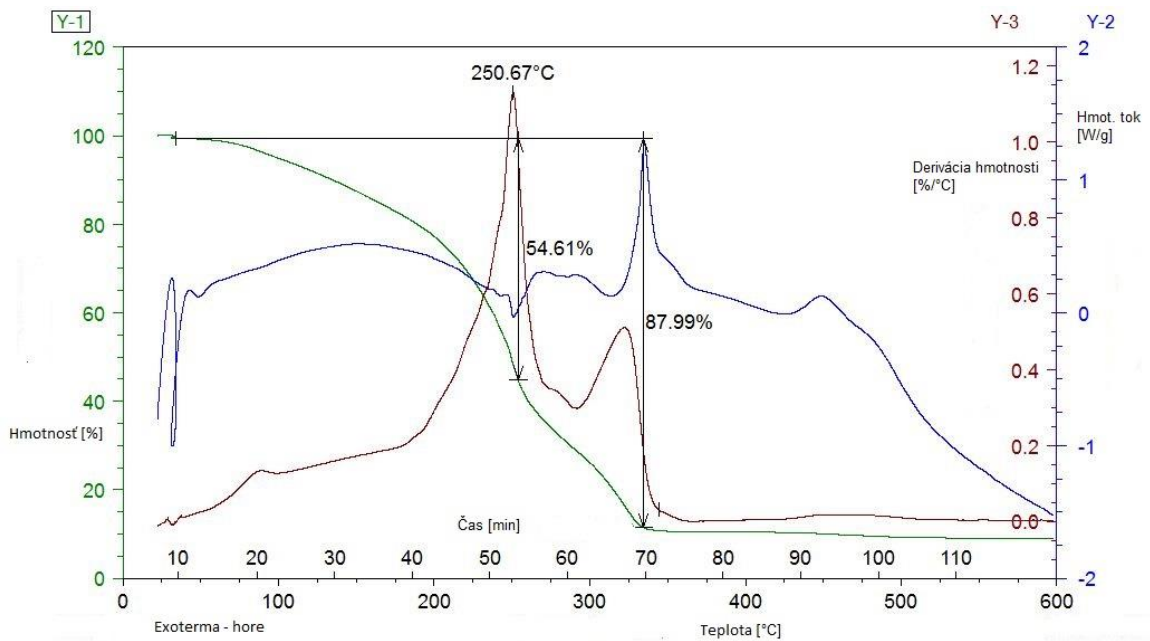


Obr. 32 – TGA a DTA analýza vzorky 10% EMIM vo vzduchu

9 Praktická časť

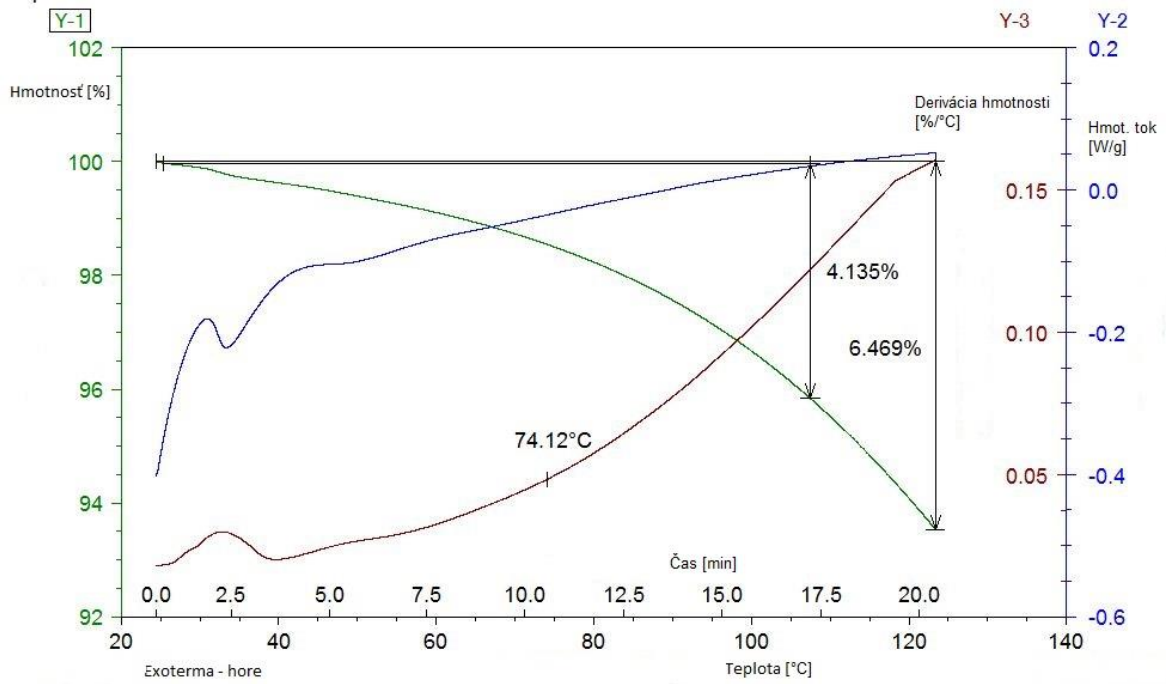


Obr. 33 – TGA a DTA analýza vzorky 10% TEP v argóne

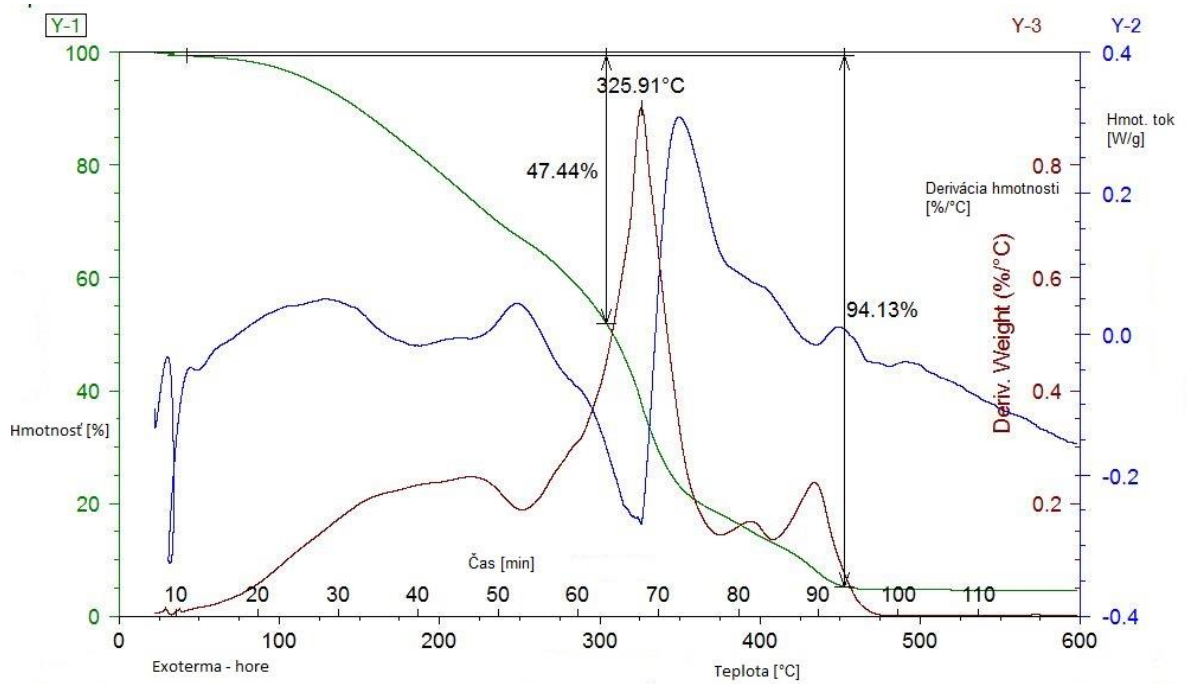


Obr. 34 – TGA a DTA analýza vzorky 10% TEP vo vzduchu

9 Praktická časť

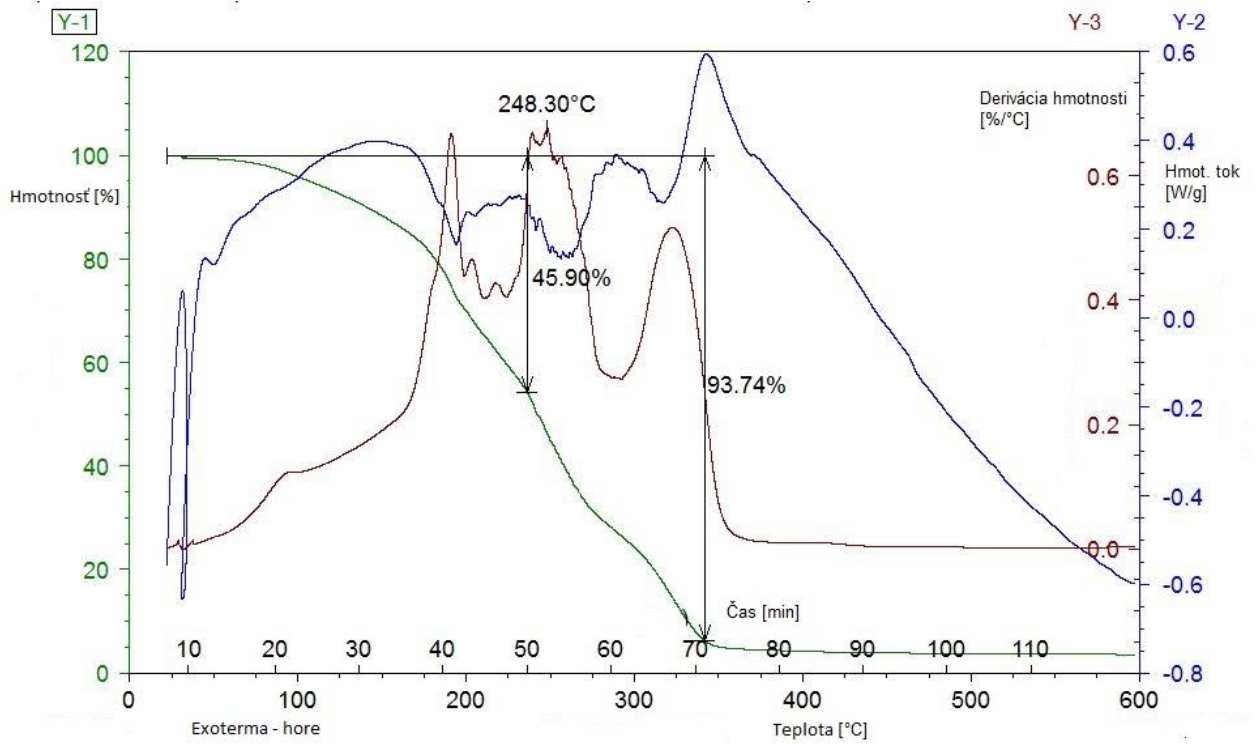


Obr. 35– TGA a DTA analýza vzorky 30% EMIM vo vzduchu

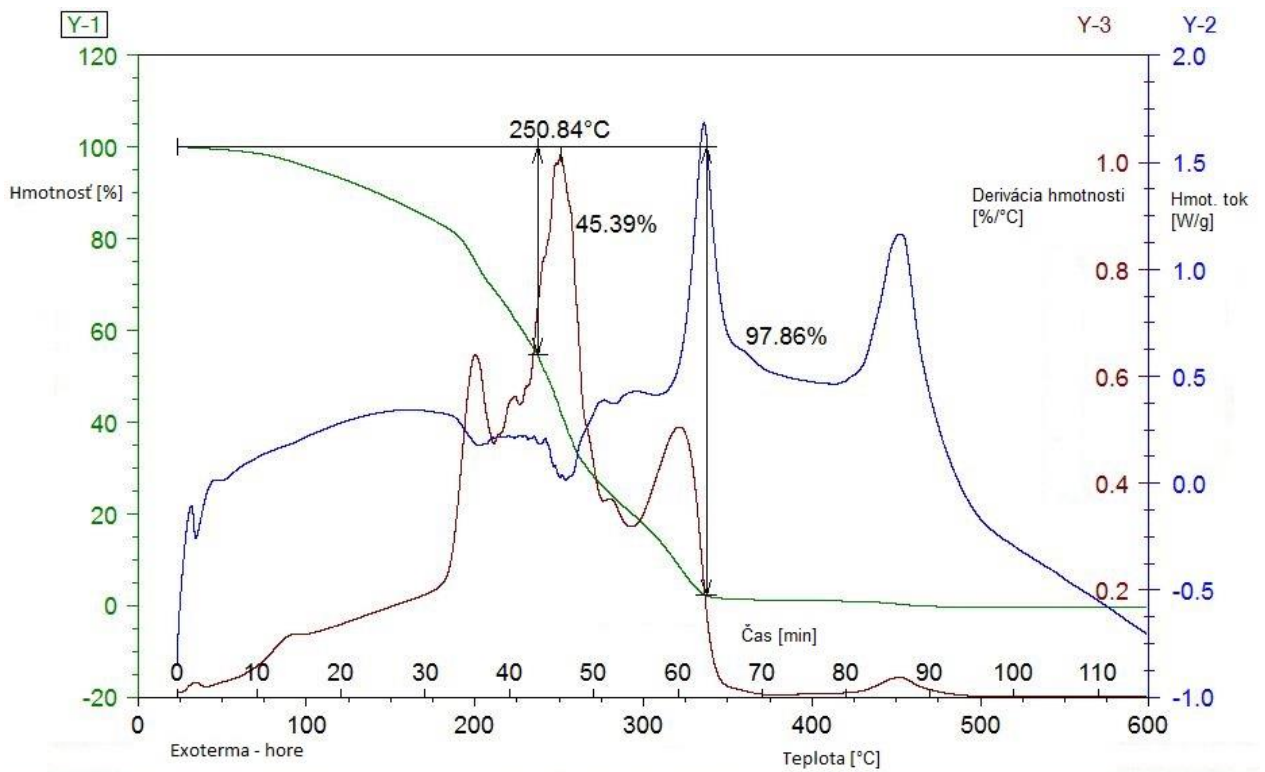


Obr. 36– TGA a DTA analýza vzorky 30% EMIM v argóne

9 Praktická časť

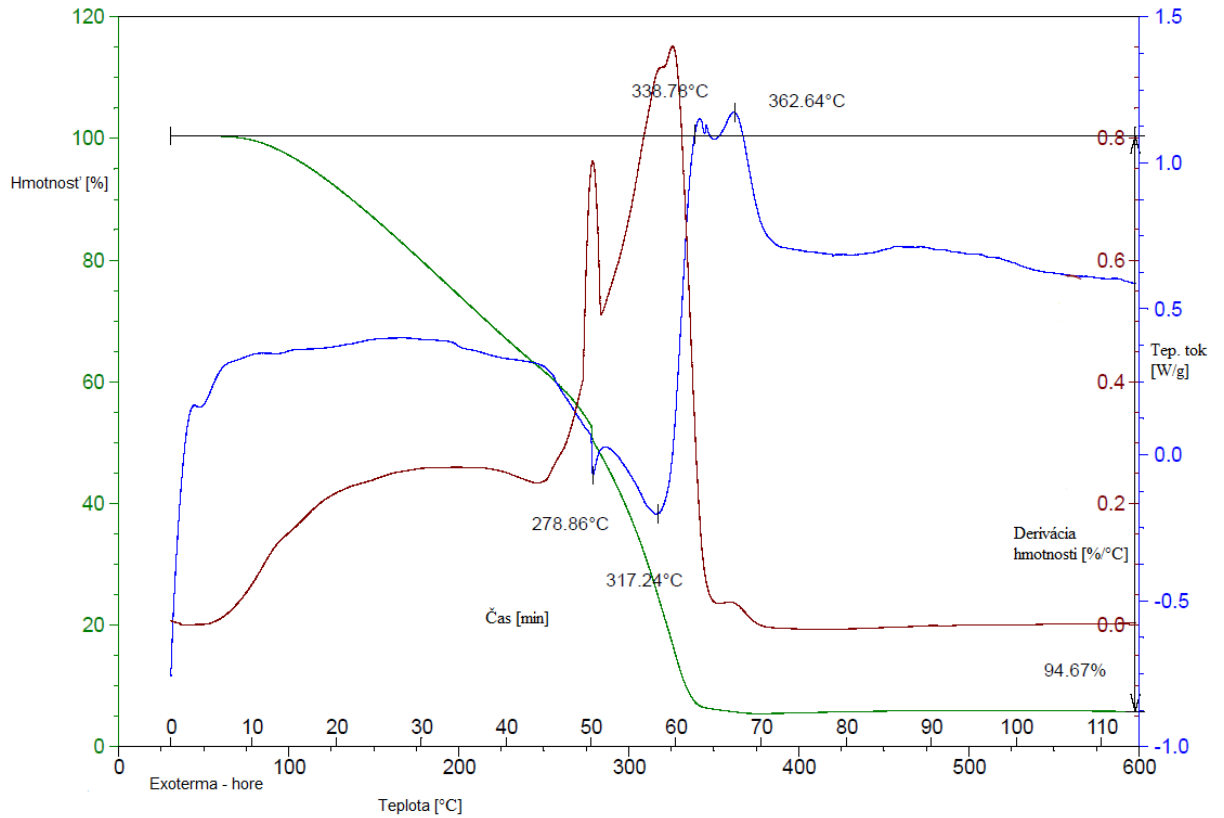


Obr. 37– TGA a DTA analýza vzorky 30% TEP v argóne

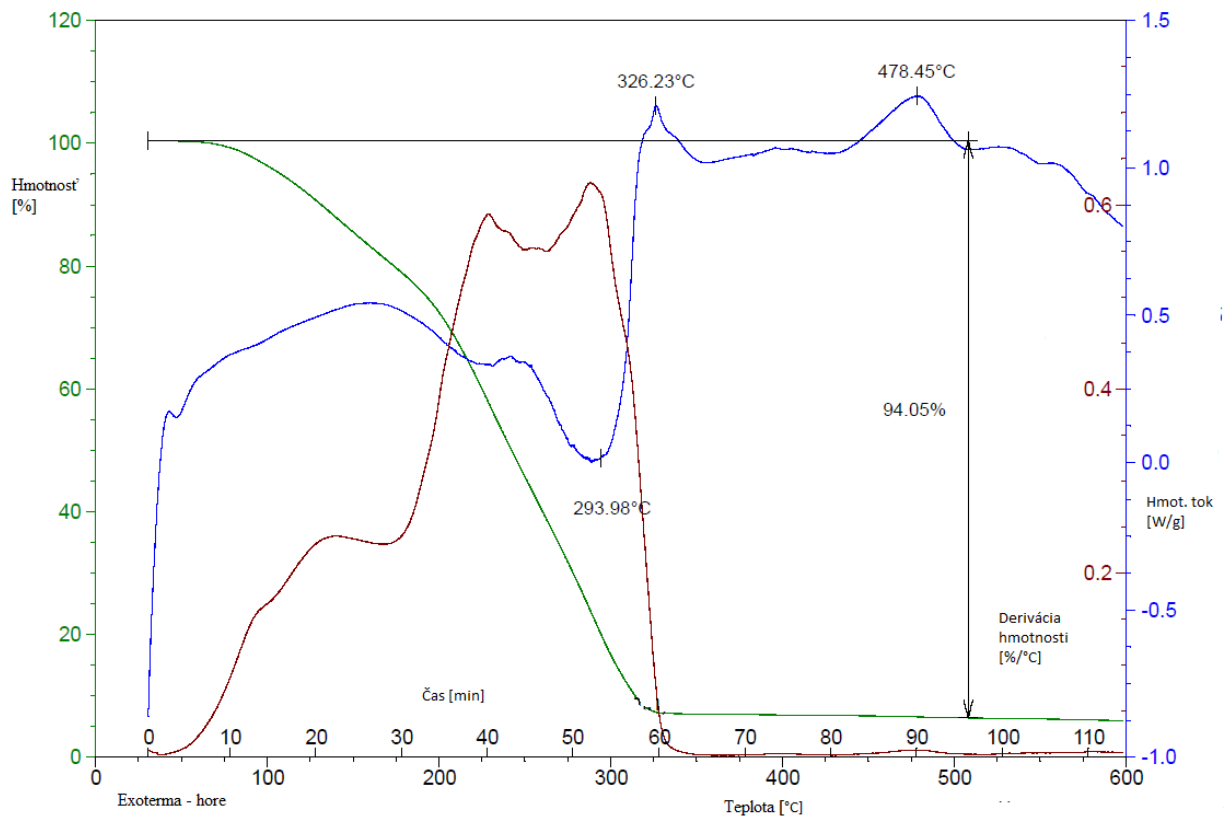


Obr. 38– TGA a DTA analýza vzorky 30% TEP vo vzduchu

9 Praktická časť

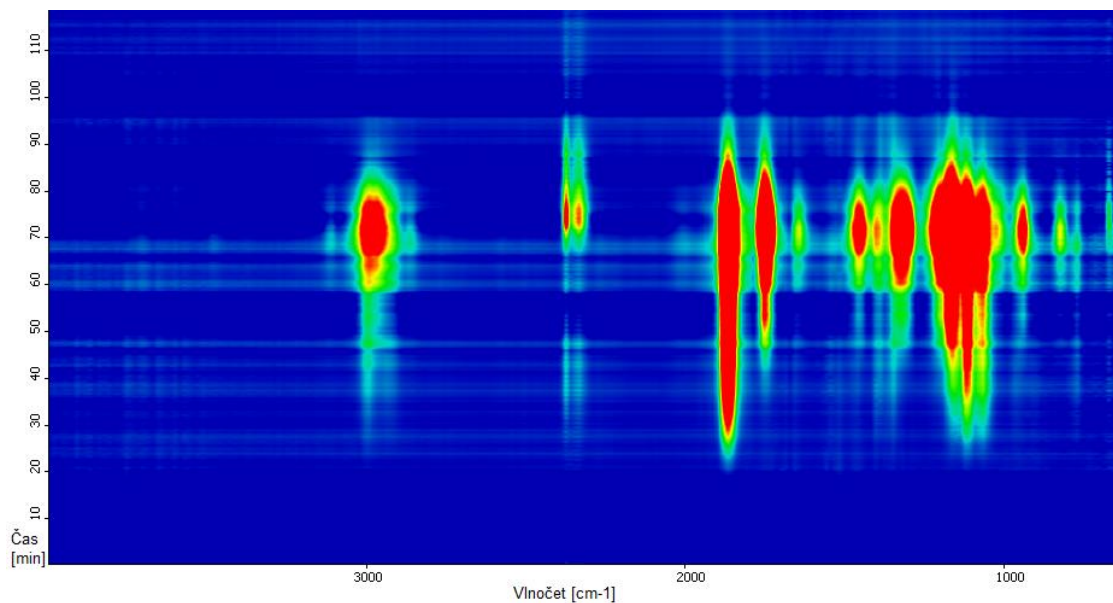


Obr. 39 – TGA a DTA analýza vzorky východzieho gélu v argóne

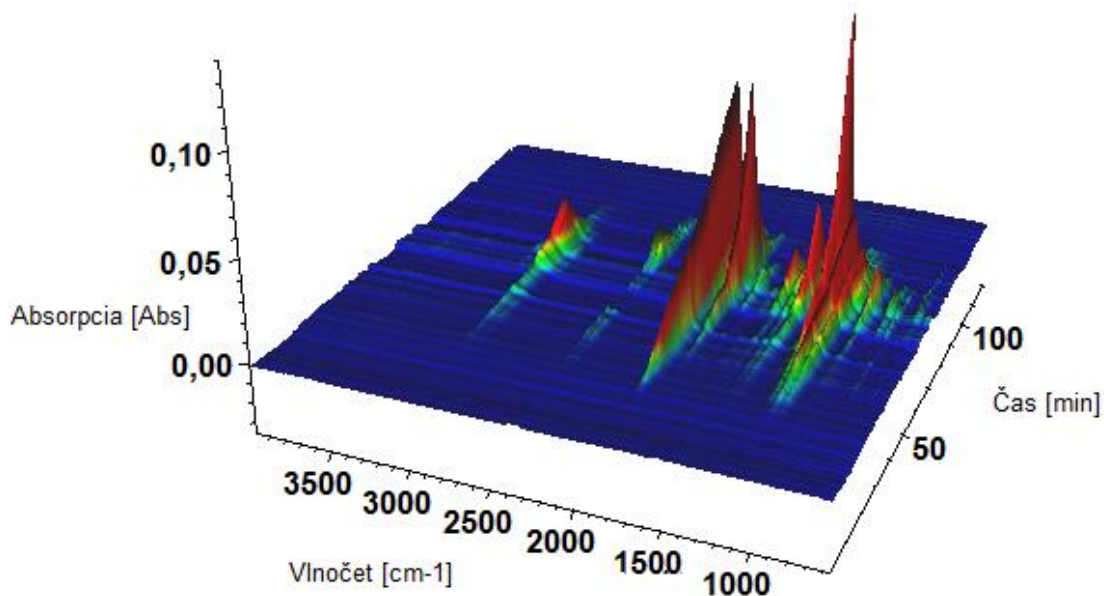


Obr. 40 – TGA a DTA analýza vzorky východzieho gélu vo vzduchu

EGA analýza bola prevedená len ako ukážková u vzorky „10% EMIM v argóne“. Ako už bolo povedané v teoretickej časti (viď. kapitola 9.7.2), metóda skúma, aké molekuly zlúčenín odchádzajú ako plyn zo vzorky za pôsobenia infračerveného svetla. Na obr. 36 a 37 je možné vidieť závislosť vlnočtu infračerveného svetla na čase pri pôsobení na danú vzorku v 2D a v 3D podobe, kde je ako tretí rozmer uvedená absorbanca (množstvo svetla pohltené meranou vzorkou) vzorky.



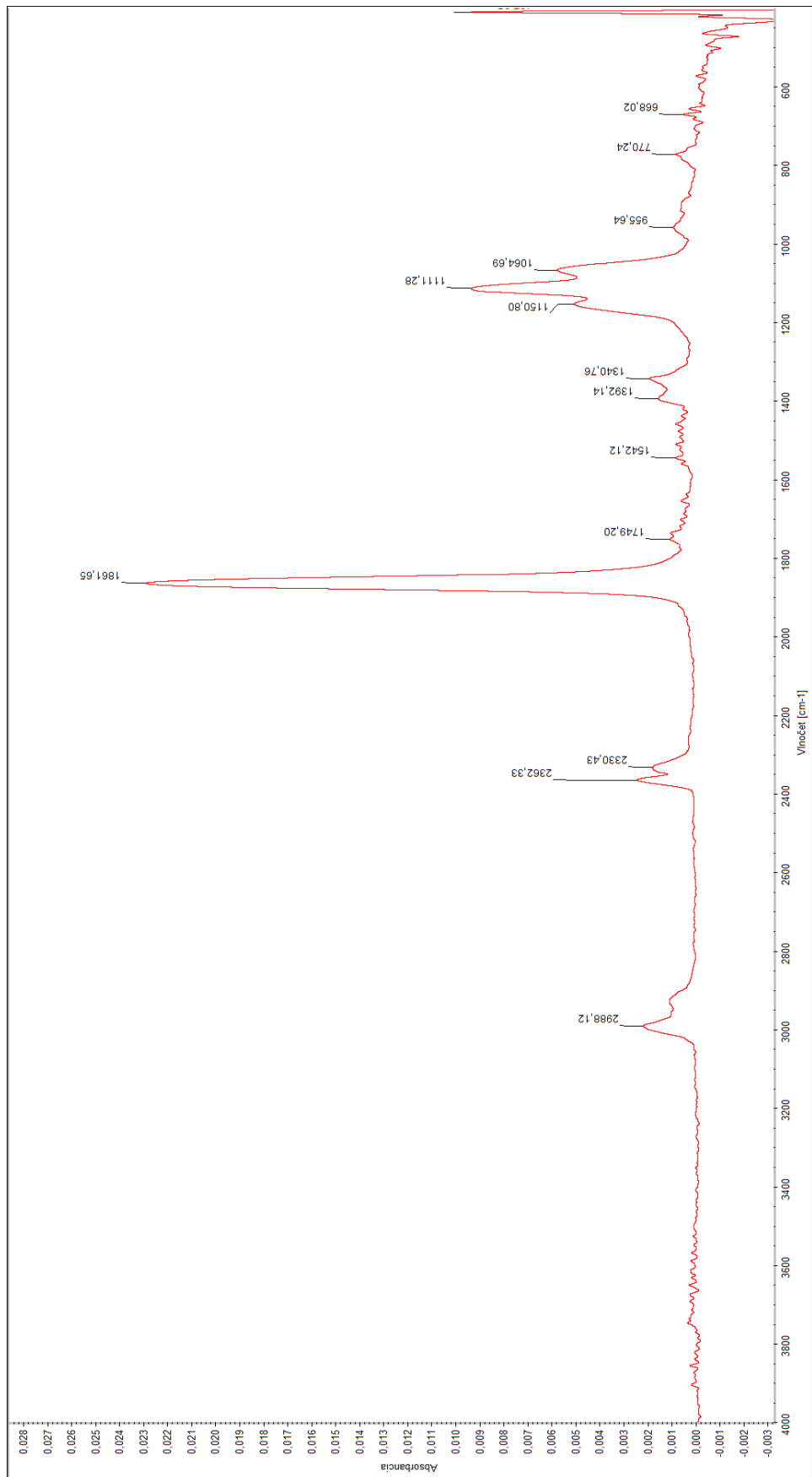
Obr. 41 – Termická závislosť vlnočtu infračerveného svetla pri prechode vzorkou – 2D pohľad



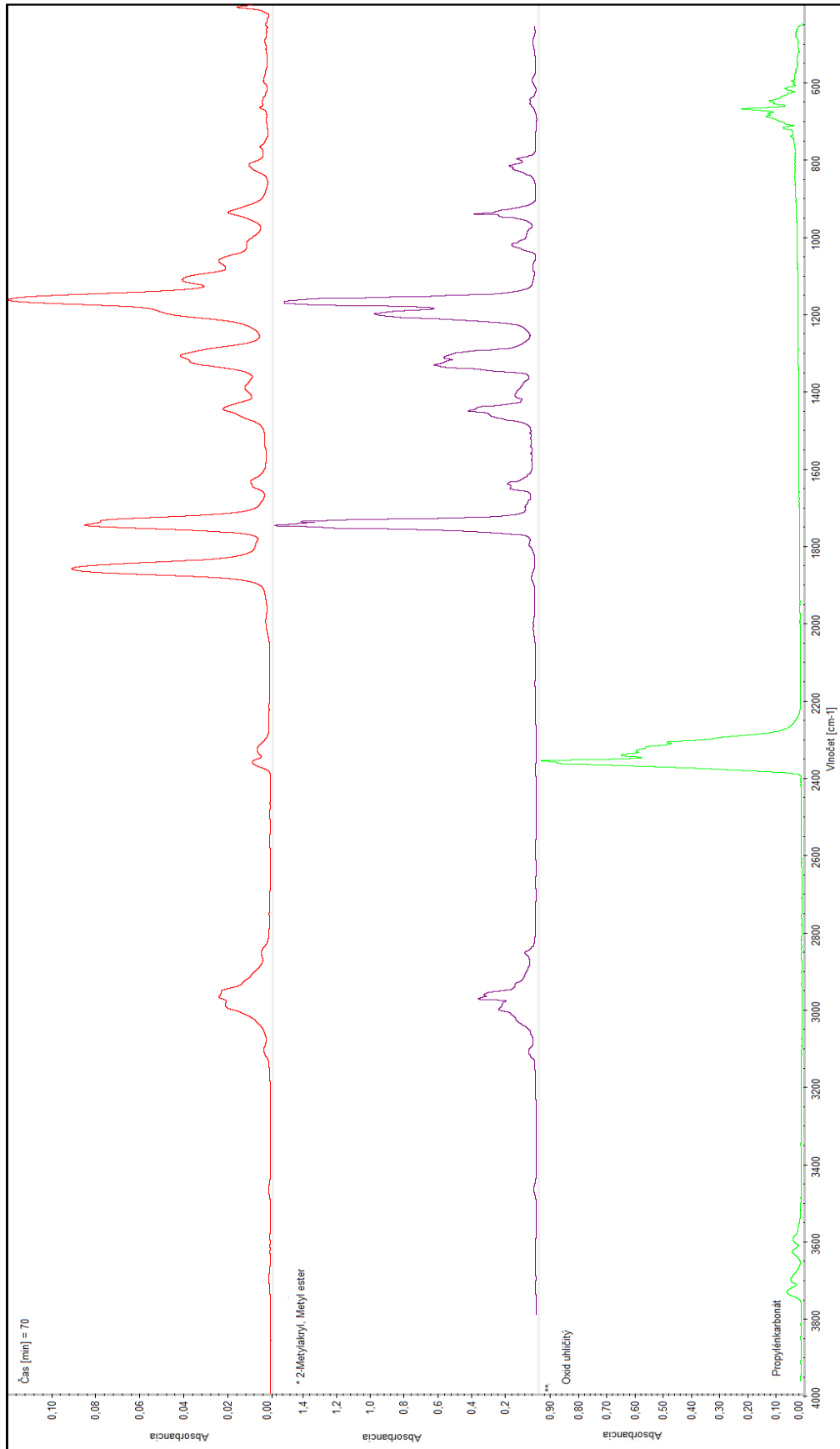
Obr. 42 – Termická závislosť vlnočtu infračerveného svetla pri prechode vzorkou – 3D pohľad

Následne bol z obslužného programu získaný graf (obr. 38) závislosti vlnočtu na absorbancii danej vzorky, z ktorej priebehu je možné určiť skupiny molekúl vyparované zo vzorky za pôsobenia infračerveného svetla. Pre vyššiu presnosť analýzy boli odstránené záporné hodnoty absorbancie, ktoré skresľovali celkový priebeh. Referenčné hodnoty (obr. 39) jednotlivých skupín boli uložené v knižnici obslužného programu.

Pri porovnaní referenčných a nameraných hodnôt obslužným programom bolo zistené, že pri pôsobení infračerveného svetla sa vyparuje skupina molekúl oxidu uhličitého, PMMA a PC. V prípade PMMA obslužný program nenašiel presnú zhodu priebehov, ale po konzultácií s kolegami z FCH VUT môžeme považovať daný priebeh ako referenčný.



Obr. 43 – Závislosť vlnočtu meranej vzorky na absorbancii



Obr. 44 – Referenčné hodnoty skupín molekúl obsiahnuté vo vzorke

10 ZHODNOTENIE VÝSLEDKOV

Celkom boli pripravené štyri sady gélových polymérnych elektrolytov (ďalej GPE), ktoré obsahovali alkalickú soľ LiClO_4 , monomér MMA, sieťovacie činidlo EDMA, iniciátor polymerizácie BEE, rozpúšťadlo PC a aditíva – spomaľovač horenia TEP a iónovú kvapalinu EMIM TFSI (ďalej EMIM).

V prvej sade boli obsiahnuté gély, ktoré mali rozdielne látkové množstvo LiClO_4 v PC, zloženie ostatných látok v roztoku ostalo rovnaké. Rozdiely v merných vodivostiach jednotlivých gélov boli v stotinách mS/cm. Najvyššiu mernú vodivosť dosiahol gél obsahujúci 0,49 mol/l LiClO_4 v PC a to 0,03 mS/cm. Najmenšia merná vodivosť bola nameraná u gélu s 0,88 mol/l s hodnotou 0,01 mS/cm. Čo sa týka hodnôt rozkladných napätí pri merní potenciálového okna, dosiahol najvyšších hodnôt práve gél obsahujúci 0,88 mol/l (3,44 V a 4,41 V) a najmenších 0,49 mol/l (3,24 V a 3,47 V). Na základe nameraných výsledkov a vytvorených grafov u PEIS charakteristík môžeme povedať, že veľkosť spodnej hranice frekvenčného rozsahu môže ovplyvniť výslednú smernicu regresnej priamky a preto môže mať vplyv na celkovú vodivosť meranej vzorky.

Druhá sada obsahovala okrem gélov zo sady 1 taktiež gély s rovnakou látkovou koncentráciou, ale s odlišným zložením jednotlivých zložiek gélu. Taktiež boli do tejto série zahrnuté vzorky, ktoré nespolymerizovali pri vytvrdzovaní UV svetlom, tj. neboli použiteľné pre meranie vodivosti. Nakoniec bol do série zakomponovaný gél s najvyššou nameranou mernou vodivosťou v rámci celej praktickej časti. Tento gél bol pripravený až po sérii 3 a 4 v snahe nájsť zloženie, ktoré by ponúkalo vyššiu mernú vodivosť ako východzí gél pre sady 3 a 4. Gél dosiahol vodivosť 3,41 mS/cm a bude spomenutý v závere práce. Najmenšiu vodivosť dosiahol gél zo série 1 – 0,01 mS/cm, čím vzniká veľký rozdiel medzi jednotlivými vodivosťami.

Tretia a štvrtá sada je tvorená zvoleným východzím gélom o látkovom množstve 0,6 mol/l LiClO_4 , do ktorého boli postupne pridávané percentuálne látkové množstvá spomaľovača horenia TEP (sada 3) a iónovej kvapaliny EMIM (sada 4). Ako je z obr. 30 vidieť, po pridaní iónovej kvapaliny do východzieho gélu sa zvýšila jeho vodivosť. Zníženie vodivosti bolo zaznamenané len v prípade 40% EMIM. V prípade TEP-u nastalo po pridaní zníženie vodivosti a len v prípade 20% TEP bolo zaznamenané zvýšenie vodivosti (červená čiara predstavuje mernú vodivosť východzieho gélu bez pridaných aditív). Vo všeobecnosti dosiahol najlepší vodivosť gél s obsahom 10% EMIM (0,04 mS/cm) a najhoršiu gél s 40% TEP (0,001 mS/cm).

Poslednou časťou je zhodnotenie výsledkov termickej analýzy u dvoch vybraných vzoriek – 10% a 30% pridaného látkového množstva TEP-u a EMIM-u do východzieho gélu zo sady 3 a 4. Z tab. 11 vyplýva, že pri použití TEP-u sa znížila teplota najvyššieho úbytku hmotnosti oproti EMIM-u približne o 80 °C, čo má za následok zmenšenie percentuálneho nespáleného podielu pri $T=600^\circ\text{C}$. Ostatné hodnoty v tabuľke sa pre TEP a EMIM približne zhodujú. U vzorky 30%EMIM meranej na vzduchu sa vyskytla chyba, ktorá mala za následok skreslenie hodnôt. V rámci poslednej časti bola taktiež vykonaná analýza grafov TGA a DTA analýzy. Zelená krivka zobrazuje zmenu (úbytok) váhy danej vzorky. Prvý spád naznačuje odparenie rozpúšťadla a rovinný skok vytvorenie siete sieťovadlom. Vo vzduchu sa oxidačná teplota (teplota poklesu) pohybuje okolo 250°C). V argóne sa hodnota tejto teploty zvyšuje a nastáva zrýchlenie úbytku hmotnosti (väčší váhový skok). Modrá krivka predstavuje teplotný tok, ktorý charakterizuje endotermický a

10 Zhodnotenie výsledkov

exotermický jav a zisťuje sa meraním dvoch panvičiek – so vzorkou a bez vzorky. Pri endotermickom jave (pokles) nastáva vyparovanie a pri exotermickom jave (nárast) nastáva horenie. Pri skokoch teplotného toku nenastáva úbytok hmotnosti. Hnedá krivka je deriváciou zelenej krivky, tj. derivácia úbytku hmotnosti podľa času. Vďaka nej môžeme určiť teplotu najvyššieho úbytku hmotnosti vo vzorke.

11 ZÁVER

Cieľom práce bolo zoznámiť sa s problematikou gélových polymérnych elektrolytov, prípravou jednotlivých vzoriek, meraním mernej elektrickej vodivosti, vyhodnotením potenciálových okien a s termickou analýzou vybraných vzoriek.

Preto boli pripravené gélové polymérne elektrolyty s monomérom MMA, elektrolyt sa sklada z LiClO_4 rozpustenom v PC. Ako sieťovacie činidlo bola použitá EDMA a jako iniciátor polymerizácie BEE. Polymerizácia bola úspešne iniciovaná pomocou UV svetla počas rôznych časových intervaloch, no najčastejšie po dobu 1 hodiny.

Z nameraných, vypočítaných a určených hodnôt boli vyvedené nasledujúce poznatky a závery:

- Väčšina gélov na bázi MMA má vynikajúce mechanické vlastnosti: pevnosť, elasticita, nelepkosť.
- Zo sady 1 dosiahol 0,49 mol/l roztok LiClO_4 v PC najvyššiu vodivosť – 0,03 mS/cm a 0,88 mol/l roztok LiClO_4 v PC najnižšiu vodivosť – 0,01 mS/cm. Nepodarilo sa preto overiť, že merná vodivosť gélov sa zvyšuje s narastajúcim obsahom soli. Najvyššiu vodivosť dosiahli 0,5 molárne roztoky s rozdielnym zložením ostatných látok ako v predchádzajúcich dvoch prípadoch.
- Najvyššia dosiahnutá vodivosť v praktickej časti bol 0,5 mol/l roztok LiClO_4 v PC – 3,41 mS/cm. Gél bol zmeraný na konci praktickej časti s cieľom nájsť gél s vyššou vodivosťou ako východzí gél pre série 3 a 4. Tento gél je vďaka vysokej mernej vodivosti vhodný pre ďalšie merania s modifikáciou pridaním TEP-u a EMIM-u. Jeho nevýhodou sú však jeho mechanické vlastnosti: je priehľadný, nelepavý, kašovitý, krehký.
- Pri malých hodnotách pridaných percentuálnych látkových množstiev TEP-u a EMIM-u sa merná elektrická vodivosť oproti východzímu gélu zvyšuje ale pri vyšších hodnotách sa znižuje (najvyššia hodnota mernej vodivosti bola nameraná u 20% látkového množstva TEP-u v roztoku LiClO_4 v PC a u 10% látkového množstva EMIM-u v roztoku LiClO_4 v PC)
- Vzorky sady 4 obsahujúce EMIM majú vyššiu mernú elektrickú vodivosť ako vzorky obsahujúce TEP – sada 3
- Najvyššiu hodnotu rozkladného napätia pri meraní potencionálneho okna má vzorka 10% látkového množstva EMIM-u v roztoku LiClO_4 v PC (3,93 V – 5,4 V)
- Pridaním TEP-u do roztoku gélu sa znižuje teplota najväčšieho úbytku hmotnosti.
- U termickej analýzy sú všetky merané vzorky do 70°C stabilné.
- V rámci analýzy uvoľňujúcich sa plynov pôsobením infračerveného spektrometra sa ako prvá odparuje zlúčenina PC spoločne s PMMA a CO_2 .

POUŽITÁ LITERATÚRA

- [1] ZÍTKA, J. *Studium vlastností gelových polymerních elektrolytů pro lithno-iontové akumulátory*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2013. 70 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Michal Musil.
- [2] HLAVA, K. *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.
- [3] ZITKA, J. *Bezpečnost lithno – iontových akumulátorů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2012. 19 s. Vedoucí semestrální práce doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.
- [4] DVOŘÁK, Petr, Michal MUSIL a David PLÉHA. PMMA gelové polymerní elektrolyty pro elektrochemické zdroje energie. *Elektrorevue* [online]. 1.12.2013, 2013(6): 4 [cit. 2015-12-20]. ISSN 1213 - 1539. Dostupné z: <http://www.elektrorevue.cz/cz/download/pmma-gelove-polymerni-elektrolyty-pro-elektrochemicke-zdroje-energie--pmma-gel-polymer-electrolytes-for-electrochemical-energy-sources/>
- [5] SEDLAŘÍKOVÁ, M. *Polymerní gelové elektrolyty a jejich využití v elektrotechnice*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2003. 71 s.
- [6] BÁRTA, V. *Mechanické vlastnosti gelových aprotických elektrolytů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2011. 47 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc..
- [7] VLČKOVÁ, L. *Analýza reziduí toxických látek ve vodě metodou "spray & trap"*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009. 34 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Jiří Kadlčák, CSc. (VTÚO Brno).
- [8] KOREC, P. *Iónové kvapaliny pro elektrochemické zdroje proudu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2015. 45 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.
- [9] P. ISKEN, M. WINTER, S. PASSERINI a AA. LEX-BALDUCCI. Methacrylate based gel polymer electrolyte for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* [online].

- 2013, **2013**(225), 1 [cit. 2016-05-26]. DOI: doi:10.1016/j.jpowsour.2012.09.098. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775312015327>
- [10] YUSONG ZHU, SHIYING XIAO, YI SHI, YAQIONG YANG, YUYANG HOU a YUPING WU. A Composite Gel Polymer Electrolyte with High Performance Based on Poly(Vinylidene Fluoride) and Polyborate for Lithium Ion Batteries. *Advanced Energy Materials* [online]. 2014,**2014**(7) [cit. 2016-05-26]. DOI: 10.1002/aenm.201300647. Dostupné z: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aenm.201300647/abstract>
- [11] J. FULLER, A. C. BREDA a R. T. CARLIN. Ionic Liquid-Polymer Gel Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* [online]. **1997**(1997), L67-L70 [cit. 2016-05-26]. DOI: 10.1149/1.1837555. Dostupné z: <http://jes.ecsdl.org/content/144/4/L67.abstract>
- [12] CAFOUREK, M. Nové gelové polymerní elektrolyty- bakalářská práce. Brno, 2010. 46 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc. FEKT VUT v Brně
- [13] A. KLOUŽKOVÁ, P. ZEMENOVÁ, J. KLOUŽEK a W. PABST. *Zřízení laboratoře pro praktickou výuku termické analýzy se zaměřením na anorganické nekovové materiály* [online]. VŠCHT PRAHA, 2012 [cit. 2016-05-31]. Dostupné z: <http://tresen.vscht.cz/sil/sites/default/files/Termick%C3%A1%20anal%C3%BDza.pdf>