VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

Ústav elektrotechnologie

Kapalné aprotické elektrolyty s obsahem nanočástic oxidů titaničitého a hlinitého

diplomová práce

Obor: Elektrotechnická výroba a management

Autor: Bc. Petr Tomeš

Vedoucí: doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.

Licenční smlouva
poskytovaná k výkonu práva užít školní dílo

uzavřená mezi smluvními stranami:

1. Pan/paní

Jméno a příjmení:	Bc. Petr Tomeš
Bytem:	Hrubá Vrbka 257, 696 73
Narozen/a (datum a místo):	2.4.1983, Kyjov

(dále jen „autor“)

a

2. Vysoké učení technické v Brně

Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií

se sídlem Údolní 244/53, 602 00 Brno

jejímž jménem jedná na základě písemného pověření děkanem fakulty:

doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.

(dále jen „nabyvatel“)

Čl. 1
Specifikace školního díla

1. Předmětem této smlouvy je vysokoškolská kvalifikační práce (VŠKP):
   - □ disertační práce
   - □ diplomová práce
   - □ bakalářská práce
   - □ jiná práce, jejíž druh je specifikován jako .....

   (dále jen VŠKP nebo dílo)

Název VŠKP:	Kapalné aprotické elektrolyty s obsahem nanočástic oxidů titaničitého a hlinitého
Vedoucí/ školitel VŠKP:	doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.
Ústav:	Ústav elektrotechnologie
Datum obhajoby VŠKP:	

VŠKP odevzdal autor nabyvateli v:

☒ tištěné formě – počet exemplářů 2

☒ elektronické formě – počet exemplářů 2

2. Autor prohlašuje, že vytvořil samostatnou vlastní tvůrčí činností dílo shora popsané a specifikované. Autor dále prohlašuje, že při zpracovávání díla se sám nedostal do rozporu s autorským zákonem a předpisy souvisejícími a že je dílo dílem původním.
3. Dílo je chráněno jako dílo dle autorského zákona v platném znění.
4. Autor potvrzuje, že listinná a elektronická verze díla je identická.

Článek 2
Udělení licenčního oprávnění

1. Autor touto smlouvou poskytuje nabyvateli oprávnění (licenci) k výkonu práva uvedené dílo nevýdělečně užít, archivovat a zpřístupnit ke studijním, výukovým a výzkumným účelům včetně pořizovaní výpisů, opisů a rozmnoženin.
2. Licence je poskytována celosvětově, pro celou dobu trvání autorských a majetkových práv k dílu.
3. Autor souhlasí se zveřejněním díla v databázi přístupné v mezinárodní síti
   - ☒ ihned po uzavření této smlouvy
   - □ 1 rok po uzavření této smlouvy
   - □ 3 roky po uzavření této smlouvy
   - □ 5 let po uzavření této smlouvy
   - □ 10 let po uzavření této smlouvy

   (z důvodu utajení v něm obsažených informací)
4. Nevýdělečné zveřejňování díla nabyvatelem v souladu s ustanovením § 47b zákona č. 111/ 1998 Sb., v platném znění, nevyžaduje licenci a nabyvatel je k němu povinen a oprávněn ze zákona.

Článek 3
Závěrečná ustanovení

1. Smlouva je sepsána ve třech vyhotoveních s platností originálu, přičemž po jednom vyhotovení obdrží autor a nabyvatel, další vyhotovení je vloženo do VŠKP.
2. Vztahy mezi smluvními stranami vzniklé a neupravené touto smlouvou se řídí autorským zákonem, občanským zákoníkem, vysokoškolským zákonem, zákonem o archivnictví, v platném znění a popř. dalšími právními předpisy.
3. Licenční smlouva byla uzavřena na základě svobodné a pravé vůle smluvních stran, s plným porozuměním jejímu textu i důsledkům, nikoliv v tísni a za nápadně nevýhodných podmínek.

4. Licenční smlouva nabývá platnosti a účinnosti dnem jejího podpisu oběma smluvními stranami.

V Brně dne: 30. 5. 2008

…….. ……

Nabyvatel Autor

Abstrakt:

Tato diplomová práce se zabývá měřením elektrické vodivosti kapalných a gelových elektrolytů. V úvodu je popsána kalibrace vodivostní cely. Hlavní část diplomové práce je věnována přípravě a měření kapalných a gelových elektrolytů na bázi $LiClO_4$, $LiBF_4$ a $NaClO_4$ solí, rozpuštěných v PC (propylen karbonát). Do těchto roztoků byly přidány nanočástice (TiO_2 a Al_2O_3). Gelové elektrolyty jsou polymerovány s pomocí komerčního prekurzoru Superacryl.

Cílem práce je pozorování vlivu různých procentuálních zastoupení nanočástic v roztoku (v gelu) na jeho vodivost, jakožto i vliv použité soli v roztoku, na jeho vodivost.

Abstract:

The first part of this diploma thesis is dealing with conductivity of liquid electrolytes. The second part is about third generation gel electrolytes and thein conductivity. The electrolytes were inorganic salts $LiClO_4$, $LiBF_4$ and $NaClO_4$ in an aprotic propylene carbonate (PC) -used as a solvent. Nanosized Al_2O_3 and TiO_2 particles were, proportionally to the sample's volume, added to the both – blend and gel samples in an amount expressed by weight percentage (wt). Both liquid and gel electrolytes contained following amount on nanosorbent: 3,46% wt, 7,17% wt, 10,0% wt and 12,0% wt. The liquid electrolytes were gelled using commercially available precursor Superacryl (Spofa dental s.r.o.).

Klíčová slova:

nanočástice, kapalné elektrolyty, gelové elektrolyty, aprotické elektrolyty, oxid titaničitý, oxid hlinitý.

Keywords:

nanosized, liquid electrolytes, gel electrolytes, aprotic electrolytes, titanium dioxide, alumina

Bibliografická citace díla:

TOMEŠ, P. *Kapalné aprotické elektrolyty s obsahem nanočástic oxidů titaničitého a hlinitého*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2008. 61 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.

Prohlášení autora o původnosti díla:

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

V Brně dne 30. 5. 2008

……

Poděkování:

Děkuji **doc. Ing. Marii Sedlaříkové, CSc.**, UETE FEKT, vedoucí diplomové práce, za umožnění realizace diplomové práce na ústavu UETE FEKT VUT Brno, za poskytnutí technického vybavení laboratoře a za odborné rady při vedení diplomové práce.

Děkuji **Ing. Ondřeji Krejzovi**, UETE FEKT, odbornému poradci mé práce, za všestrannou péči a cenné rady, které mi poskytl v průběhu realizace mé práce.

OBSAH

1. ÚVOD **10**

2. KALIBRACE VODIVOSTNÍ CELY **11**

2.1 CHARAKTERISTIKA VODIVOSTNÍ CELY 11
2.2 METODY MĚŘENÍ VODIVOSTI ELEKTROLYTU 12
2.3 PRÁCE S AUTOLABEM 14
2.4 URČENÍ KONSTANTY VODIVOSTNÍ CELY 16

3. KAPALNÉ ELEKTROLYTY **17**

3.1 TEORIE KE KAPALNÝM ELEKTROLYTŮM 17
3.2 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE 18
3.3 PŘÍPRAVA KAPALNÝCH ELEKTROLYTŮ 19
3.4 MĚŘENÍ KAPALNÝCH ELEKTROLYTŮ 22
3.5 GRAFICKÉ ZPRACOVÁNÍ NAMĚŘENÝCH HODNOT 29
3.5.1 Arrheniova rovnice 29
3.5.2 Aktivační energie 29
3.6 VYHODNOCENÍ NAMĚŘENÝCH HODNOT 37

4. GELOVÉ ELEKTROLYTY **38**

4.1 ÚVOD DO GELOVÝCH ELEKTROLYTŮ 38
4.2 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE 40
4.3 PŘÍPRAVA GELOVÝCH ELEKTROLYTŮ 41
4.4 MĚŘENÍ GELOVÝCH ELEKTROLYTŮ 44
4.5 GRAFICKÉ ZPRACOVÁNÍ NAMĚŘENÝCH HODNOT 47
4.6 VYHODNOCENÍ NAMĚŘENÝCH HODNOT 51

5. ZÁVĚR **52**

6. POUŽITÁ LITERATURA **53**

PŘÍLOHA **54**

1. ÚVOD

V současné době se řada vědeckých týmů zabývá vývojem nových technologií a materiálů pro moderní zdroje elektrické energie. Jde zejména o výzkum v oblasti palivových článků a lithium-iontových baterií. U těchto baterií se výzkum zaměřuje zejména na polymerních gelových elektrolytů. Měřené kapalné elektrolyty byly připraveny na bázi roztoků chloristanu lithného ($LiClO_4$), tetrafluoroboritanu lithného ($LiBF_4$) a chloristanu sodného ($NaClO_4$).

Do roztoků těchto solí byly přidány nanočástice oxidů titanu a hliníku (TiO_2 a Al_2O_3). Velikost těchto nanočástic je v rozmezí 40 až 47 nm. Nanočástice jsou přidány v různém procentuálním zastoupení a je sledován jejich vliv na elektrickou vodivost elektrolytu. S podobným složením jsou připraveny i vzorky gelových elektrolytů.

Tato diplomová práce je součástí rozsáhlého projektu na fakultě elektrotechniky VUT Brno (Ústav elektrotechnologie) a je koncipována do 3 částí:

- Kalibrace vodivostní cely
- Kapalné elektrolyty s nanočásticemi – teorie, příprava a měření
- Gelové elektrolyty s nanočásticemi – teorie, příprava a měření

2. KALIBRACE VODIVOSTNÍ CELY

Tato část pojednává o vodivostní cele, jejím použití a o způsobu její kalibrace pro použití při měření konduktivity, resp. impedance, kapalných elektrolytů.

2.1 Charakteristika vodivostní cely

Vodivostní cela se používá k měření elektrické vodivosti kapalných elektrolytů. Jde o skleněnou trubici obsahující dvě elektrody čtvercového tvaru a určité vzdálenosti od sebe. Pro výpočet měrné vodivosti vycházíme ze vztahu:

$$\kappa = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S} = \frac{1}{R} \cdot K \qquad (2.1)$$

kde κ je měrná vodivost a l [cm] je vzdálenost elektrod, R [Ω] elektrický odpor vzorku a S [cm^2] plocha elektrod.

Jelikož elektrody jsou do skleněné trubice zatavovány, nelze určit jejich přesnou vzdálenost. Rovněž je obtížné určit přesně jejich velikost plochy, proto se udává poměr l/S jako konstanta vodivostní cely ***K***.

Při určení této konstanty je zapotřebí měřit roztok o známé vodivosti při dané teplotě. Pro měření jsem použil roztok KCl o koncentraci 0,01M při teplotě 25°C, který má tabulkovou hodnotu měrné vodivosti 0,1413 $S.m^{-1}$.

Obr. 2.1: *Vodivostní cela*

2.2 Metody měření vodivosti elektrolytu

Ke kalibraci vodivostní cely jsem použil přístroj AUTOLAB PGSTAT 12, který obsahuje dva moduly měření: GPES (General Purpose System) a impedanční frekvenční modul FRA-2 (Frequency Response Analyser), který se využije pro měření impedančních spekter kapalných elektrolytů.

Impedanční spektrometrie

Elektrická impedanční spektrometrie je neinvazivní nepřímá měřicí metoda. Jejím základním principem je měření frekvenční charakteristiky impedance testované látky v komplexním tvaru, tj. závislost elektrického odporu R a reaktance X resp. modulu impedance $|Z|$ a fázového úhlu θ materiálu na kmitočtu napájecího signálu. Kmitočtová charakteristika impedance Z je zpravidla vyjádřena ve tvaru komplexní proměnné:

$$Z = R + jX = |Z|\cos\theta + j|Z|\sin\theta = |Z|e^{j\theta} \tag{2.2}$$

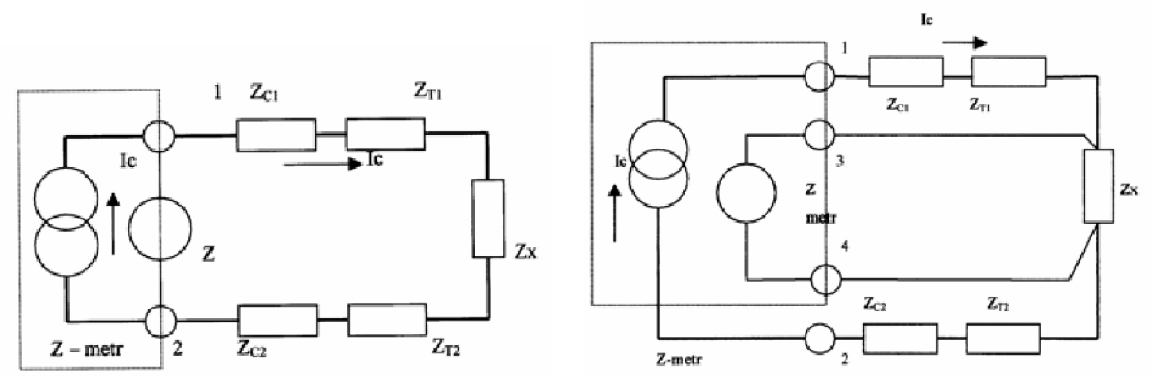
kde R je reálná část impedance [Ω], tj. odpor, který je kmitočtově nezávislý;

X je imaginární část impedance [Ω], tj. reaktance, která je kmitočtově závislá;

θ fáze [°], tj. úhel sevřený reálnou osou a vektorem komplexní impedance Z.

Pokud je to možné, tak se v technické praxi aplikuje měření impedance pomocí čtyř elektrod k eliminaci vlivu úbytků napětí na odporu přívodních kabelů a přechodových odporech mezi elektrodami a měřeným prostředím. Pro naše měření byla použita metoda dvouelektrodového zapojení, protože jsme měli k dispozici měřící celu s dvěma elektrodami.

U dvouelektrodového zapojení platí, že vyhodnocená impedance měřená mezi svorkami 1 a 2 zahrnuje kromě zjišťované impedance Zx ještě parazitní impedance přívodních kabelů Zc a přechodové impedance Zt mezi elektrodou a měřeným prostředím. Při měření nedokonale přiléhavého materiálu na povrch elektrod, může dojít ke značnému zkreslení výsledku, které nedovoluje sledovat jemné změny impedance. Dvouelektrodové uspořádání je však jednoduché na realizaci a ruční manipulaci s elektrodami.



Obr. 2.2:*Zapojení měřícího obvodu (vlevo* ***dvouelektrodové****, vpravo* ***čtyřelektrodové****)*

Uvedené nevýhody odstraňuje čtyřelektrodové uspořádání elektrod podle **obrázek 2.2b**, které je komplikovanější a vyžaduje automatizované přepínání měřicích míst. U tohoto typu měření je měřicí obvod tvořen dvěma smyčkami. Proudová smyčka napájí obvod měřené impedance prostřednictvím proudových elektrod 1,2. Úbytek napětí odpovídající měřené impedanci je prostřednictvím potenciálových elektrod 3,4 měřen Z-metrem s vysokou vstupní impedancí, takže měřená impedance je dána vztahem:

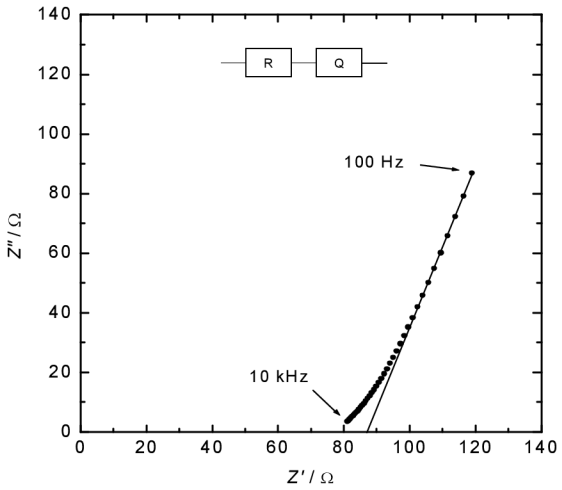
$$Z = Z_X \tag{2.3}$$

Aby se obešel problém obtížné a časově náročné manipulace s elektrodami během přepínání měřicích míst, existuje elektronický přepínač, který je schopen cyklicky přepínat až osm čtveřic elektrod, a díky tomu automatizovat impedanční měření až na osmi místech. Jednotka musí zajistit přepínání měřicích míst a před odesláním hodnot na počítač musí přiřadit k příslušným datům i informaci o čísle měřicího kanálu.

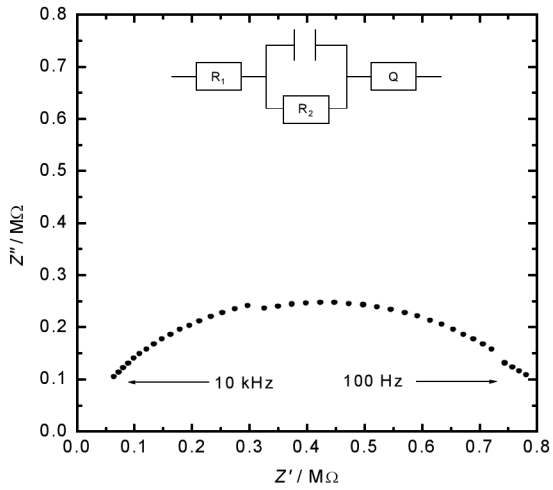
[7]

Pro vyhodnocení naměřených hodnot jsem použil software dodávaný spolu s přístrojem AUTOLAB, který slouží zároveň jako ovládací software. Ohmická složka byla stanovena

pomocí ***lineární*** aproximace do nízkých frekvencí (**obrázek 2.3**). Aproximaci ***kruhem*** (**obrázek 2.4**) je vhodné použít u měření vodivosti při nižších teplotách.



Obr. 2.3: *Naměřené hodnoty gelového vzorku $LiClO_4$ + 3,46 hm% TiO_2 při teplotě 25°C.*



Obr. 2.4: *Naměřené hodnoty gelového vzorku $LiClO_4$ + 3,46 hm% TiO_2 při teplotě -60°C.*

2.3 Práce s AUTOLABem

Jak již bylo dříve zmíněno, byl k měření impedance použit přístroj AUTOLAB PGSTAT 12 (firmy Eco Chemie, Holandsko) s měřícím modulem FRA.

Pro měření kapalných i gelových elektrolytů se používá zapojení dvouelektrodového systému, protože pro stanovení měrné vodivosti není zapotřebí čtyřelektrodového zapojení.

Značení a funkce elektrod jsou následující:

Modrá - referenční elektroda (**working electrode** electrode)
Červená - pracovní elektroda (**work** electrode) – 2x
Černá - proti elektroda (**counter** electrode)
Zelená - zemnící elektroda (**ground** electrode)

Při zapojení dvouelektrodového systému se spojí obě červené elektrody (vznikne jedna) a černá s modrou (vznikne druhá elektroda). Zemnící elektroda slouží k uzemnění a tedy odrušení měřícího aparátu. Její hlavní význam se uplatní při měření ve Faradayově kleci.

Faradayova klec *je pojem známý již od 17. století. Její princip je založen na tom, že elektrický náboj je soustředěn pouze na povrchu vodiče, nikoli v jeho objemu. Tudíž uvnitř vodiče nepůsobí žádné elektromagnetické nebo elektrické pole. To znamená, že měření uvnitř této klece není rušeno vnějšími elektrostatickými vlivy.*

Použití klece je doporučováno hlavně při měření nízkých hodnot napětí a proudů, které by byly vnějším elektrickým a elektromagnetickým polem výrazně ovlivňovány.

Nastavení měřící procedury FRA je následující:

- **Edit frequency** (nastaví se rozsah frekvence měřícího signálu, počet kroků měření, amplituda napětí, nastaví se frekvenční stupnice a aktivuje se **calculate**)
- **Start** (vlevo dole, začne celý proces měření)
- Po dokončení měření se aktivuje **Analysis / Lineare regression** (vyberou se dva body z grafu –nejlépe první a poslední)
- Objeví se okno s výpočtem lineárního proložení, kde zjistíme hodnotu, která vznikne protnutím osy x (tj. na ose y je souřadnice 0 => tj. reálná hodnota impedance soustavy)

Při kalibraci cely, ale i při ostatních měření, je nastavení následující:

- Rozsah frekvence 100Hz – 10 kHz po 60 krocích
- Amplituda napětí je 0,01V.

2.4 Určení konstanty vodivostní cely

Postup pro měření byl následující:

1. Očištění vodivostní cely lihem a destilovanou vodou. Po osušení jsem měřící část cely ponořil do měřeného roztoku. Následně jsem zapojil elektrody ve smyslu dvouelektrodového měřícího systému.
2. Po zapojení elektrod jsem spustil program FRA, ve kterém jsem provedl potřebné nastavení – ***viz. kapitola 2.3***.
3. Spuštění měřící procedury FRA s příslušným nastavením. Toto měření jsem provedl 3x a jednotlivé výsledky zaznamenal. Z takto získaných výsledků jsem spočítal průměrnou hodnotu vodivosti, resp. impedanci roztoku. Impedance roztoku se určí z náhradního zapojení, jak je naznačeno na **obrázku 2.3**.
4. Na základě odvozeného ***vztahu 2.1*** jsem provedl výpočet konstanty vodivostní cely ***K***.

Při měření impedance roztoku 0,01M KCl byly naměřeny tyto hodnoty:

R_1 592,2 Ω

R_2 588,5 Ω

R_3 592,0 Ω

$R_č$ **590,9** Ω … průměrná hodnota

Podle vztahu 2.1:

$$\kappa = \frac{1}{R} \cdot K \Rightarrow K = R \cdot \kappa = 590{,}9 \cdot 0{,}1413 = 83{,}494 m^{-1} = 0{,}83494 cm^{-1}$$

Konstanta vodivostní cely je tedy **0,83494 cm^{-1}**. S touto hodnotou budeme dále počítat při určování vodivosti kapalných elektrolytů.

3. KAPALNÉ ELEKTROLYTY

Tato část pojednává o kapalných elektrolytech, jejích složení, přípravě vzorků kapalných elektrolytů a jejich měření impedance, ze které se určí konduktivita příslušného elektrolytu.

3.1 Teorie ke kapalným elektrolytům

Rozpuštěním elektrolytu ve vhodném rozpouštědle se získá roztok elektrolytu. V běžné mluvě se však pod pojmem „elektrolyt“ často rozumí již samotný „roztok elektrolytu“.

Vrstva iontového vodiče, tedy elektrolytu, slouží buď jako zdroj iontů pro vložení do aktivní vrstvy a nebo jako základna pro jejich odebírání. Proto elektrolyt musí umožňovat rychlý přenos nosných iontů mezi aktivními vrstvami, např. mezi elektrodami. Navíc musí mít poměrně vysokou vodivost při pokojové teplotě.

Kapalné elektrolyty

Vedení elektrického proudu roztokem souvisí s pohybem elektrických nábojů a je umožněno:

1. Pohybem (migrací) iontů, tj. částic nesoucích trvalý elektrický náboj, pohybujících se směrem k záporné (kationty) a kladné (anionty) elektrodě.

2. Polarizací molekul nebo orientací dipólů. Jestliže je elektroneutrální molekula v elektrickém poli mezi elektrodami, přesunuje se uvnitř molekuly záporný náboj směrem ke kladné elektrodě a kladný náboj směrem k záporné elektrodě (elektronová polarizace), čímž molekula vytvoří indukovaný elektrický dipól orientovaný ve směru pole. Řada nesymetrických molekul má i bez působení vnějšího pole trvalý elektrický dipól; v nepřítomnosti elektrického pole jsou trvalé dipóly těchto látek v roztoku orientovány náhodně, teprve působením pole se orientují (orientační polarizace). K pohybu náboje v těchto případech dochází pouze při vzniku či zániku polarizačního jevu, tj. při vzniku nebo zániku elektrického pole nebo při změně jeho směru. Doba vzniku či zániku polarizačního jevu je řádu μs, elektrické pole by se proto mělo měnit řádově stejně rychle. Polarizační jevy rovněž ovlivňují permitivitu roztoku, čímž se

mění hodnota kapacity C a odtud i hodnota frekvenčně závislé složky impedance, reaktance X_C.

Při nízkých frekvencích střídavého proudu se na změně impedance podílí polarizační jevy jen málo. Změna impedance závisí především na změně množství (koncentraci) nosičů trvalého náboje (iontů), tj. je určována především ohmickým odporem R, takže je málo závislá na frekvenci. Metoda používající nízkofrekvenčního (nf) elektrického proudu je tzv. nf-konduktometrie.

Je nutno dodat, že příspěvek jednotlivých složek k měřené impedanci závisí nejen na frekvenci střídavého proudu použitého k měření, ale i na řadě dalších experimentálních podmínek, např. na geometrickém uspořádání elektrod ve vodivostní cele a na vodivosti analyzovaného roztoku. Přístroje pro měření vodivosti se nazývají konduktometry.

[4]

3.2 Použité chemikálie

- chloristan lithný $LiClO_4$ (sušený ve vakuu 48 hodin při 110 ^oC, Merck)
- chloristan sodný $NaClO_4$ (sušený ve vakuu 48 hodin při 110 ^oC, Merck)
- propylenkarbonát PC (99,7 %; obsah vody pod 0,005 %; Sigma-Aldrich)
- tetrafluoroboritan lithný $LiBF_4$ (sušený ve vakuu 48 hodin při 110 ^oC, Sigma-Aldrich)
- nanočástice Al_2O_3 (Sigma-Aldrich, nanopowder 40-47 nm)
- nanočástice TiO_2 (Sigma-Aldrich, nanopowder 40-47 nm)

Propylen karbonát (PC)

PC je organická bezbarvá kapalná látka bez zápachu. Avšak její výpary můžou podráždit organismus. Tato látka je chemicky stabilní s bodem tuhnutí -55^oC a bodem varu 241,7^oC. Jde o hořlavinu se zápalnou teplotou 132^oC. Její hustota je 1,189 g/ml.

Používá se v elektrolytech baterií spolu s jinými rozpouštědly pro zvýšení vodivosti a rozpuštění potřebných solí. Rozpuštěním solí získáme kationy a aniony.

[11]

3.3 Příprava kapalných elektrolytů

Pro měření vodivosti kapalných elektrolytů jsem připravil následující vzorky s obsahem nanočástic TiO_2 a Al_2O_3. Jejich procentuální zastoupení (%hm) v roztoku elektrolytu bylo následující: 3,46; 7,17 a 10,00. Jiná koncentrace nanočástic nebyla použita, protože při vyšších koncentracích se nanočástice špatně udržují rozptýlené v elektrolytu a většina jich sedimentuje na dno.

Obr. 3.1: *Sedimentace nanočástic v elektrolytu*

K přípravě elektrolytu jsem použil 0,1M roztok solí $LiClO_4$, $NaClO_4$ a $LiBF_4$. Soli jsou rozpuštěny v PC.

Zde je příklad výpočtu hmotnosti použitých látek pro elektrolyty. Ukázka výpočtu je provedena pro nanočástice TiO_2 v roztoku $LiClO_4$.

Měrné hmotnosti:

- PC …….. 1,189 g/ml
- $LiClO_4$…… 2,428 g/ml
- $NaClO_4$ ……2,499 g/ml
- $LiBF_4$ …….. 2,398 g/ml

Hmotnost soli $LiClO_4$ v 0,1M roztoku $LiClO_4$, pro objem 30ml, byla:

$$m_{LiClO_4} = M_r \cdot c \cdot V = 106{,}39 \cdot 0{,}1 \cdot 0{,}03 = 0{,}3192 \text{ g, kde} \qquad (3.1)$$

M_r – molekulová relativní hmotnost $LiClO_4$

c – molární zastoupení $LiClO_4$

V – objem roztoku

V 30 ml roztoku pak je: $\frac{0{,}3192}{2{,}428} = 0{,}1315$ ml $LiClO_4$

Složení roztoku je tedy: 0,1315 ml $LiClO_4$ + 29,8685 ml PC

Hmotnost roztoku $LiClO_4$ je: $0{,}3192 + 29{,}8685 \cdot 1{,}189 = 35{,}8328$ g

Množství nanočástic TiO_2:

3,46 % hm: $35{,}8328 \cdot \frac{3{,}46}{96{,}54} = 1{,}2775$ g

7,17 % hm: $35{,}8328 \cdot \frac{7{,}17}{92{,}83} = 2{,}7532$ g

10,00 % hm: $35{,}8328 \cdot \frac{10{,}00}{90{,}00} = 3{,}9606$ g

Na základě takto získaných hodnot jsem připravil kapalné roztoky 0,1M $LiClO_4$ v PC s nanočásticemi TiO_2 s koncentrací 3,46 % hm; 7,17 % hm; 10,00 % hm a analogicky jsem dopočetl potřebné hmotnosti sloučenin pro zbývající kapalné roztoky s nanočásticemi.

Přehled vypočtených hodnot a označení jednotlivých vzorků vč. data přípravy je v následujících tabulkách (**Tab. 3.1** až **Tab. 3.3**) :

Pozn. Tabulky kapalných elektrolytů jsou značeny podle vzoru: **sůl – rozpouštědlo – nanočástice**

Tab. 3.1: $LiClO_4$ – PC – TiO_2/Al_2O_3, 15.11.2006

Označení	hm % (%)	*m* TiO_2 (g)	*m* Al_2O_3 (g)	*m* $LiClO_4$ (g)	*V* PC (ml)
A	3,46	1,2775	—	0,3192	29,87
B	7,17	2,7532	—	0,3192	29,87
C	10,00	3,9606	—	0,3192	29,87
D	10,00	—	3,9606	0,3192	29,87

Tab. 3.2: $NaClO_4$ – PC – TiO_2/Al_2O_3, 15.11.2006

Označení	hm % (%)	*m* TiO_2 (g)	*m* Al_2O_3 (g)	*m* $NaClO_4$ (g)	*V* PC (ml)
E	3,46	1,2774	—	0,3673	29,87
F	7,17	2,7529	—	0,3673	29,87
G	10,00	3,9602	—	0,3673	29,87
H	3,46	—	1,2774	0,3673	29,87
I	7,17	—	2,7529	0,3673	29,87
J	10,00	—	3,9602	0,3673	29,87

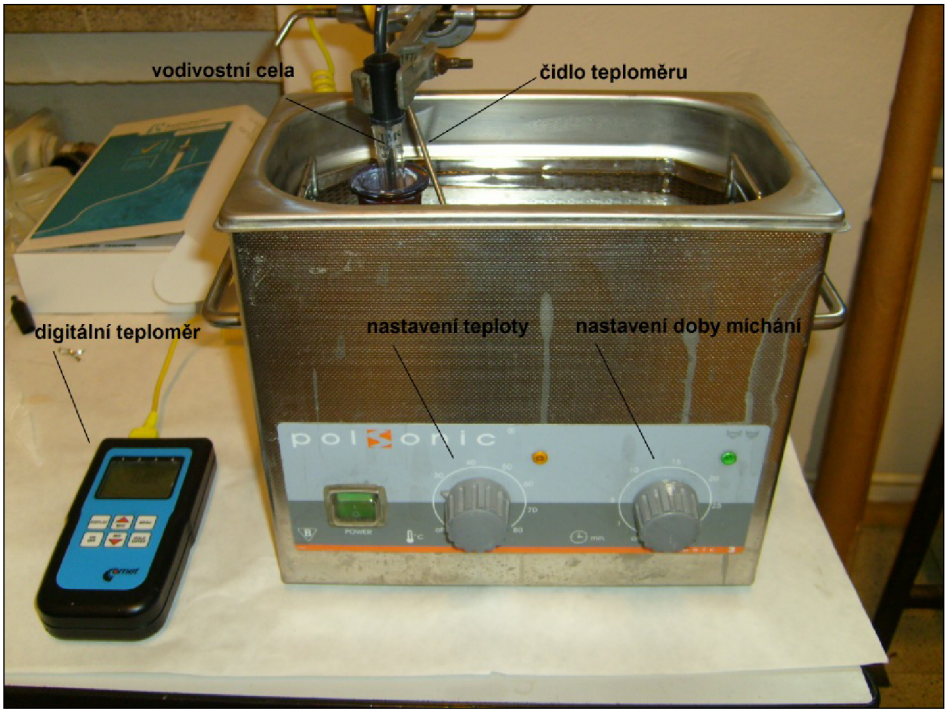
Tab. 3.3: $LiBF_4$ – PC – TiO_2/Al_2O_3, 15.11.2006

Označení	hm % (%)	*m* TiO_2 (g)	*m* Al_2O_3 (g)	*m* $NaClO_4$ (g)	*V* PC (ml)
A1	3,46	0,8590	—	0,1872	20,00
B1	7,17	1,8510	—	0,1872	20,00
C1	10,00	2,6631	—	0,1872	20,00
D1	3,46	—	0,8590	0,1872	20,00
E1	7,17	—	1,8510	0,1872	20,00
F1	10,00	—	2,6631	0,1872	20,00

3.4 Měření kapalných elektrolytů

Měření jsem provedl, u vzorků A až J, šestý den od přípravy. Vzorky byly během této doby uchovány v exsikátoru. Vzorky A1 až F1 byly měřeny bezprostředně po jejich přípravě.

Při měření vzorků se požívala UZV (ultrazvuková) odstředivka, která zabraňovala sedimentaci nanočástic a zároveň umožňovala ohřev vodní lázně, do které byly vzorky ponořeny.



Obr. 3.3: *Měření kapalných elektrolytů ve vodní lázni pomocí UZV*

Vzorky byly rozděleny do tří skupin podle druhu soli. Vzorky dané skupiny byly současně ohřívány a míchány pomocí UZV vln. Rozsah měřených teplot byl od 25°C do 60°C. Při samotném měření vzorku bylo UZV míchání vypnuto, aby kmitání částic neovlivňovalo měřené hodnoty.

Měření jednoho vzorku elektrolytu pro jednu hodnotu teploty trvalo přibližně 5 minut.

Ze zjištěné hodnoty impedance elektrolytu se pomocí ***vztahu 2.1*** určí měrná vodivost, která je v následujících tabulkách značena κ.

Tab. 3.4: *Elektrolyty na bázi $LiClO_4$*

3,46% TiO_2 – $LiClO_4$ – PC, 21.11.2006

R (Ω)	t (^oC)	t (K)	κ ($S.cm^{-1}$)	log κ ($S.cm^{-1}$)	1000/t (K^{-1})
287,9	60,0	333,15	$2,900.10^{-3}$	-2,5376	3,0017
329,0	50,0	323,15	$2,538.10^{-3}$	-2,5956	3,0945
366,4	39,5	312,65	$2,279.10^{-3}$	-2,6423	3,1985
392,0	30,8	303,95	$2,130.10^{-3}$	-2,6717	3,2900
443,8	25,0	298,15	$1,881.10^{-3}$	-2,7256	3,3540

7,17% TiO_2 – $LiClO_4$ – PC, 21.11.2006

R (Ω)	t (^oC)	t (K)	κ ($S.cm^{-1}$)	log κ ($S.cm^{-1}$)	1000/t (K^{-1})
296,8	60,0	333,15	$2,813.10^{-3}$	-2,5508	3,0017
331,3	50,0	323,15	$2,520.10^{-3}$	-2,5986	3,0945
373,2	39,5	312,65	$2,237.10^{-3}$	-2,6503	3,1985
402,2	30,8	303,95	$2,073.10^{-3}$	-2,6828	3,2900
460,8	25,0	298,15	$1,815.10^{-3}$	-2,7411	3,3540

10,00% TiO_2 – $LiClO_4$ – PC, 21.11.2006

R (Ω)	t (^oC)	t (K)	κ ($S.cm^{-1}$)	log κ ($S.cm^{-1}$)	1000/t (K^{-1})
297,5	60,0	333,15	$2,806.10^{-3}$	-2,5519	3,0017
334,3	50,0	323,15	$2,497.10^{-3}$	-2,6025	3,0945
379,2	39,5	312,65	$2,202.10^{-3}$	-2,6572	3,1985
416,7	30,8	303,95	$2,004.10^{-3}$	-2,6982	3,2900
454,5	25,0	298,15	$1,837.10^{-3}$	-2,7359	3,3540

10,00% Al_2O_3 – $LiClO_4$ – PC, 21.11.2006

R (Ω)	t (^oC)	t (K)	κ ($S.cm^{-1}$)	log κ ($S.cm^{-1}$)	1000/t (K^{-1})
299,4	60,0	333,15	$2,789.10^{-3}$	-2,5546	3,0017
341,0	50,0	323,15	$2,448.10^{-3}$	-2,6111	3,0945
388,4	39,5	312,65	$2,150.10^{-3}$	-2,6676	3,1985
441,7	30,8	303,95	$1,890.10^{-3}$	-2,7235	3,2900
485,6	25,0	298,15	$1,719.10^{-3}$	-2,7646	3,3540

Tab. 3.5: *Elektrolyty na bázi $NaClO_4$*

3,46% TiO_2 – $NaClO_4$ – PC, 21.11.2006

R (Ω)	t (^oC)	t (K)	κ ($S.cm^{-1}$)	log κ ($S.cm^{-1}$)	1000/t (K^{-1})
324,1	59,0	332,15	$2,576.10^{-3}$	-2,5890	3,0107
333,0	50,0	323,15	$2,507.10^{-3}$	-2,6008	3,0945
349,5	40,0	313,15	$2,389.10^{-3}$	-2,6218	3,1934
352,3	30,0	303,15	$2,370.10^{-3}$	-2,6253	3,2987
386,7	25,5	298,65	$2,159.10^{-3}$	-2,6657	3,3484

7,17% TiO_2 – $NaClO_4$ – PC, 21.11.2006

R (Ω)	t (^oC)	t (K)	κ ($S.cm^{-1}$)	log κ ($S.cm^{-1}$)	1000/t (K^{-1})
551,0	59,0	332,15	$1,515.10^{-3}$	-2,8195	3,0107
593,5	50,0	323,15	$1,407.10^{-3}$	-2,8518	3,0945
657,8	40,0	313,15	$1,269.10^{-3}$	-2,8965	3,1934
752,0	30,0	303,15	$1,110.10^{-3}$	-2,9546	3,2987
833,0	25,5	298,65	$1,002.10^{-3}$	-2,9990	3,3484

10,00% TiO_2 – $NaClO_4$ – PC, 21.11.2006

R (Ω)	t (^oC)	t (K)	κ ($S.cm^{-1}$)	log κ ($S.cm^{-1}$)	1000/t (K^{-1})
645,7	59,0	332,15	$1,293.10^{-3}$	-2,8884	3,0107
698,6	50,0	323,15	$1,195.10^{-3}$	-2,9226	3,0945
741,2	40,0	313,15	$1,126.10^{-3}$	-2,9483	3,1934
851,3	30,0	303,15	$9,807.10^{-4}$	-3,0084	3,2987
966,4	25,5	298,65	$8,639.10^{-4}$	-3,0635	3,3484

Tab. 3.6: *Elektrolyty na bázi $NaClO_4$*

3,46% Al_2O_3 – $NaClO_4$ – PC, 21.11.2006

R (Ω)	t (^oC)	t (K)	κ ($S.cm^{-1}$)	log κ ($S.cm^{-1}$)	1000/t (K^{-1})
356,1	59,0	332,15	$2,345.10^{-3}$	-2,6299	3,0107
348,3	50,0	323,15	$2,397.10^{-3}$	-2,6203	3,0945
361,5	40,0	313,15	$2,310.10^{-3}$	-2,6365	3,1934
392,8	30,0	303,15	$2,126.10^{-3}$	-2,6725	3,2987
402,6	25,5	298,65	$2,074.10^{-3}$	-2,6832	3,3484

7,17% Al_2O_3 – $NaClO_4$ – PC, 21.11.2006

R (Ω)	t (^oC)	t (K)	κ ($S.cm^{-1}$)	log κ ($S.cm^{-1}$)	1000/t (K^{-1})
601,0	59,0	332,15	$1,389.10^{-3}$	-2,8572	3,0107
684,9	50,0	323,15	$1,219.10^{-3}$	-2,9140	3,0945
797,8	40,0	313,15	$1,047.10^{-3}$	-2,9803	3,1934
926,0	30,0	303,15	$9,016.10^{-4}$	-3,0450	3,2987
1026	25,5	298,65	$8,137.10^{-4}$	-3,0895	3,3484

10,00% Al_2O_3 – $NaClO_4$ – PC, 21.11.2006

R (Ω)	t (^oC)	t (K)	κ ($S.cm^{-1}$)	log κ ($S.cm^{-1}$)	1000/t (K^{-1})
854,6	59,0	332,15	$9,769.10^{-4}$	-3,0101	3,0107
905,6	50,0	323,15	$9,219.10^{-4}$	-2,9140	3,0945
1281	40,0	313,15	$6,518.10^{-4}$	-2,9803	3,1859
1533	30,0	303,15	$5,446.10^{-4}$	-3,0450	3,2639
1850	25,5	298,65	$4,513.10^{-4}$	-3,3455	3,3484

Tab. 3.7: *Elektrolyty na bázi $LiBF_4$*

3,46% TiO_2 – $LiBF_4$ – PC, 15.11.2007

R (Ω)	t (^oC)	t (K)	κ ($S.cm^{-1}$)	log κ ($S.cm^{-1}$)	1000/t (K^{-1})
241,5	60,0	333,15	$3,457.10^{-3}$	-2,4613	3,0017
265,3	51,0	324,15	$3,147.10^{-3}$	-2,5021	3,0850
286,1	40,0	313,15	$2,918.10^{-3}$	-2,5349	3,1934
347,0	30,0	303,15	$2,406.10^{-3}$	-2,6187	3,2987
418,1	26,0	299,15	$1,997.10^{-3}$	-2,6996	3,3428

7,17% TiO_2 – $LiBF_4$ – PC, 15.11.2007

R (Ω)	t (^oC)	t (K)	κ ($S.cm^{-1}$)	log κ ($S.cm^{-1}$)	1000/t (K^{-1})
251,8	60,0	333,15	$3,316.10^{-3}$	-2,4794	3,0017
270,7	51,0	324,15	$3,084.10^{-3}$	-2,5109	3,0850
305,6	40,0	313,15	$2,732.10^{-3}$	-2,5635	3,1934
357,2	30,0	303,15	$2,337.10^{-3}$	-2,6313	3,2987
407,3	26,0	299,15	$2,050.10^{-3}$	-2,6883	3,3428

10,00% TiO_2 – $LiBF_4$ – PC, 15.11.2007

R (Ω)	t (^oC)	t (K)	κ ($S.cm^{-1}$)	log κ ($S.cm^{-1}$)	1000/t (K^{-1})
281,5	60,0	333,15	$2,966.10^{-3}$	-2,5278	3,0017
287,6	51,0	324,15	$2,903.10^{-3}$	-2,5372	3,0850
347,3	40,0	313,15	$2,404.10^{-3}$	-2,6191	3,1934
419,2	30,0	303,15	$1,992.10^{-3}$	-2,7008	3,2987
492,0	26,0	299,15	$1,697.10^{-3}$	-2,7703	3,3428

Tab. 3.8: *Elektrolyty na bázi $LiBF_4$*

3,46% Al_2O_3 – $LiBF_4$ – PC, 15.11.2007

R (Ω)	t (°C)	t (K)	κ (S.cm^{-1})	log κ (S.cm^{-1})	1000/t (K^{-1})
374,2	60,0	333,15	2,231.10^{-3}	-2,6515	3,0017
333,3	51,0	324,15	2,505.10^{-3}	-2,6012	3,0850
357,6	40,0	313,15	2,335.10^{-3}	-2,6318	3,1934
389,8	30,0	303,15	2,142.10^{-3}	-2,6692	3,2987
408,3	26,0	299,15	2,045.10^{-3}	-2,6893	3,3428

7,17% Al_2O_3 – $LiBF_4$ – PC, 15.11.2007

R (Ω)	t (°C)	t (K)	κ (S.cm^{-1})	log κ (S.cm^{-1})	1000/t (K^{-1})
1168	60,0	333,15	7,148.10^{-4}	-3,1458	3,0017
527,6	51,0	324,15	1,582.10^{-3}	-2,8007	3,0850
481,0	40,0	313,15	1,736.10^{-3}	-2,7605	3,1934
511,8	30,0	303,15	1,631.10^{-3}	-2,7875	3,2987
561,3	26,0	299,15	1,487.10^{-3}	-2,8276	3,3428

10,00% Al_2O_3 – $LiBF_4$ – PC, 15.11.2007

R (Ω)	t (°C)	t (K)	κ (S.cm^{-1})	log κ (S.cm^{-1})	1000/t (K^{-1})
3499	60,0	333,15	2,386.10^{-4}	-3,6223	3,0017
908,5	51,0	324,15	9,190.10^{-4}	-3,0367	3,0850
703,3	40,0	313,15	1,187.10^{-3}	-2,9255	3,1934
882,1	30,0	303,15	9,465.10^{-4}	-3,0239	3,2987
1196	26,0	299,15	6,981.10^{-4}	-3,1561	3,3428

3.5 Grafické zpracování naměřených hodnot

Naměřené hodnoty byly graficky zpracovány pomocí programu *Origin*® verze 7.0. V grafech je uváděna závislost vodivosti na reciproké teplotě, tj. *log* κ [S.cm^{-1}] na teplotě uváděné v *1000 / T* [K^{-1}]. Tento způsob zobrazení se nazývá Arrheniovo zobrazení [Arényovo zobrazení]. Díky němu můžeme snadno z grafu určit velikost aktivační energie E_A. Nicméně E_A se určuje až u gelových elektrolytů, kde je měřený rozsah teplot větší a je zde patrnější zlom v průběhu vodivosti na teplotě.

3.5.1 Arrheniova rovnice

Tato rovnice vyjadřuje závislost rychlostní konstanty chemické reakce na teplotě T:

$$k = A \cdot e^{\frac{-Ea}{RT}} \tag{3.2}$$

Kde: A je frekvenční faktor, R univerzální plynová konstanta, E_a aktivační energie.

3.5.2 Aktivační energie

Aktivační energie je minimální energie potřebná k uvedení látky do stavu, ve kterém je schopna chemické reakce. Jde o energií potřebnou jednak k přiblížení molekul a jednak k zeslabení starých vazeb a vytvoření nových vazeb. Po srážce molekul vznikne přechodně aktivovaný komplex, v němž se vazby mezi atomy přeskupují. Celý komplex se následně rozpadne na produkty reakce. Zdrojem aktivační energie mohou být srážky molekul, fotony, teplo, elektrické výboje apod.

V našem případě určíme velikost aktivační energie úpravou Arrheniovy rovnice a odečtením hodnot z grafu.

Arrheniova rovnice v jiném tvaru: $$\kappa = A + \frac{-E_A}{\exp RT} \tag{3.3}$$

Úprava AR: $$\ln\kappa = \frac{-E_A}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln A$$

Tato úprava je dle tvaru směrnice přímky: $y = kx + q$ (3.4)

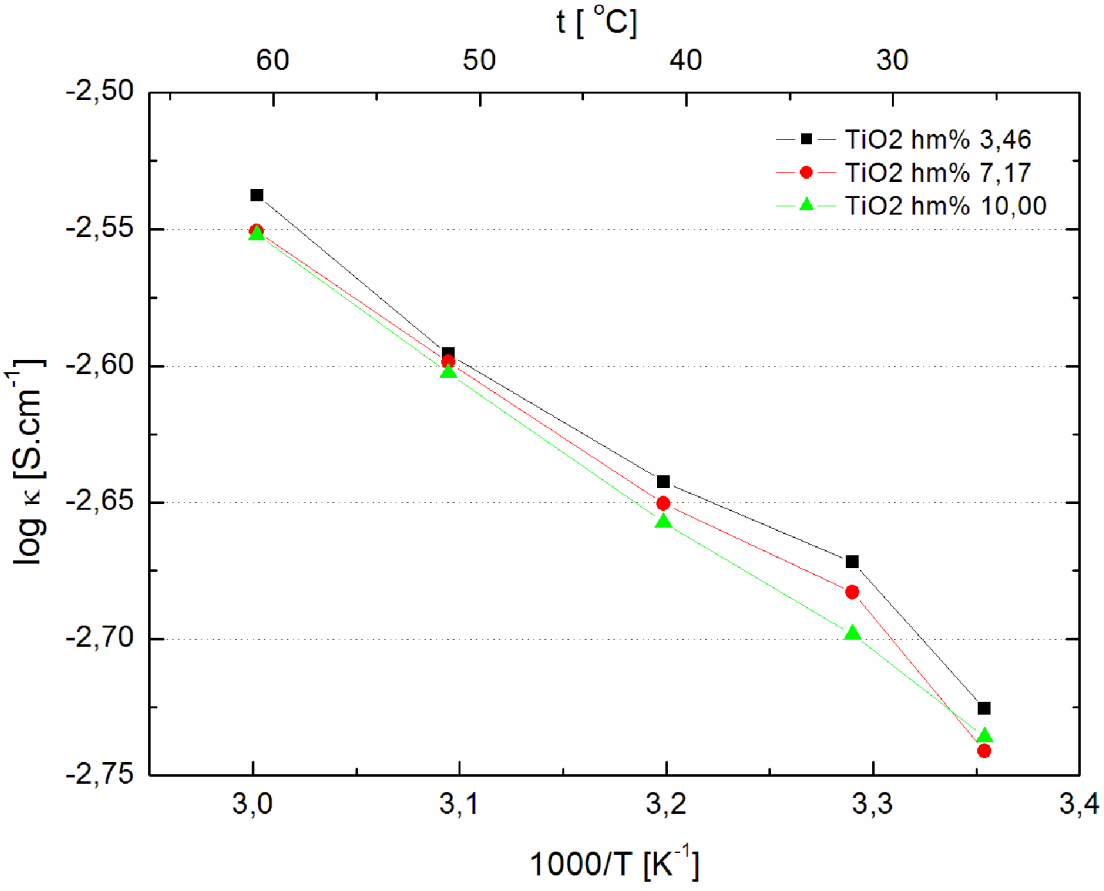
Kde k je v našem případě $\frac{-E_A}{R}$. Hodnotu toho výrazu získáme právě určením směrnice přímky z grafického vyjádření naměřených hodnot.

Další úpravou určíme vztah pro výpočet E_A:

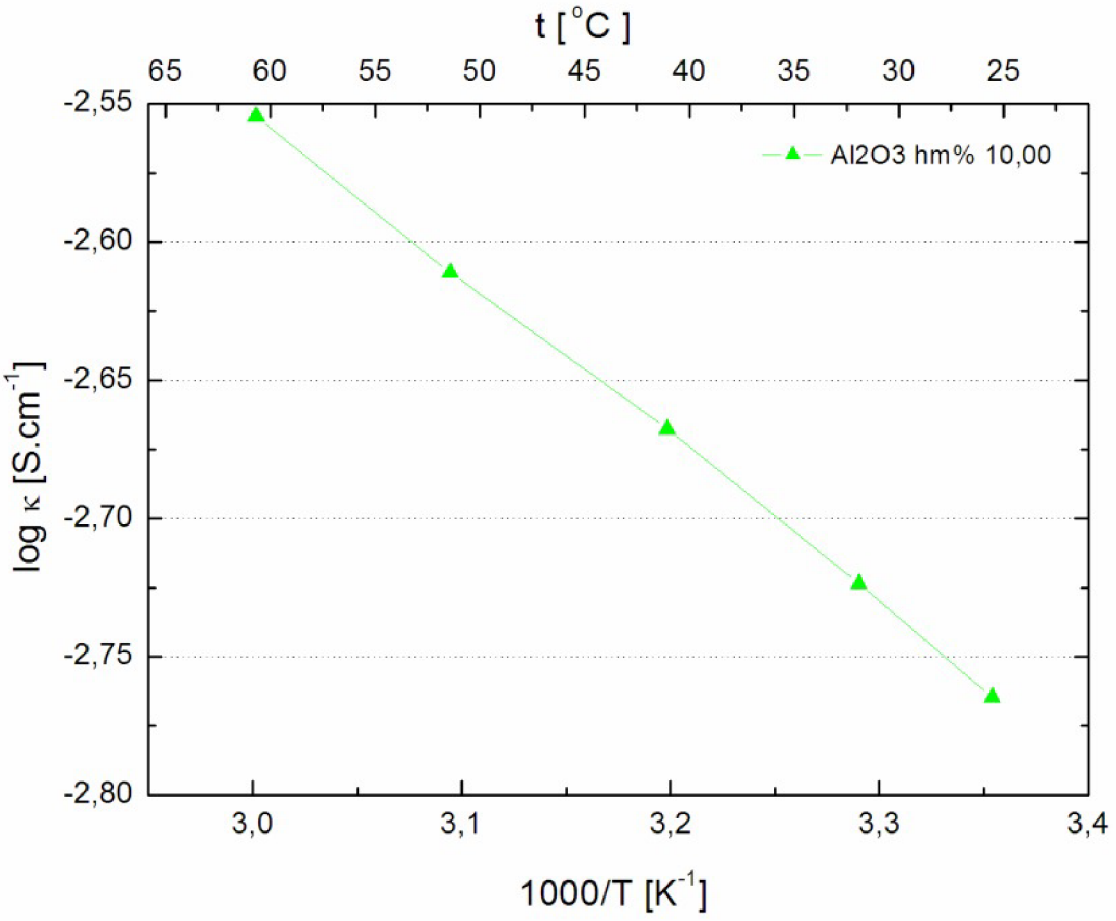
$$E_A = -k \cdot R \cdot 2{,}303 \quad (3.5)$$

Konstanta *2,303* je do vztahu 3.5 přidána kvůli převodu z *log* na *ln*.

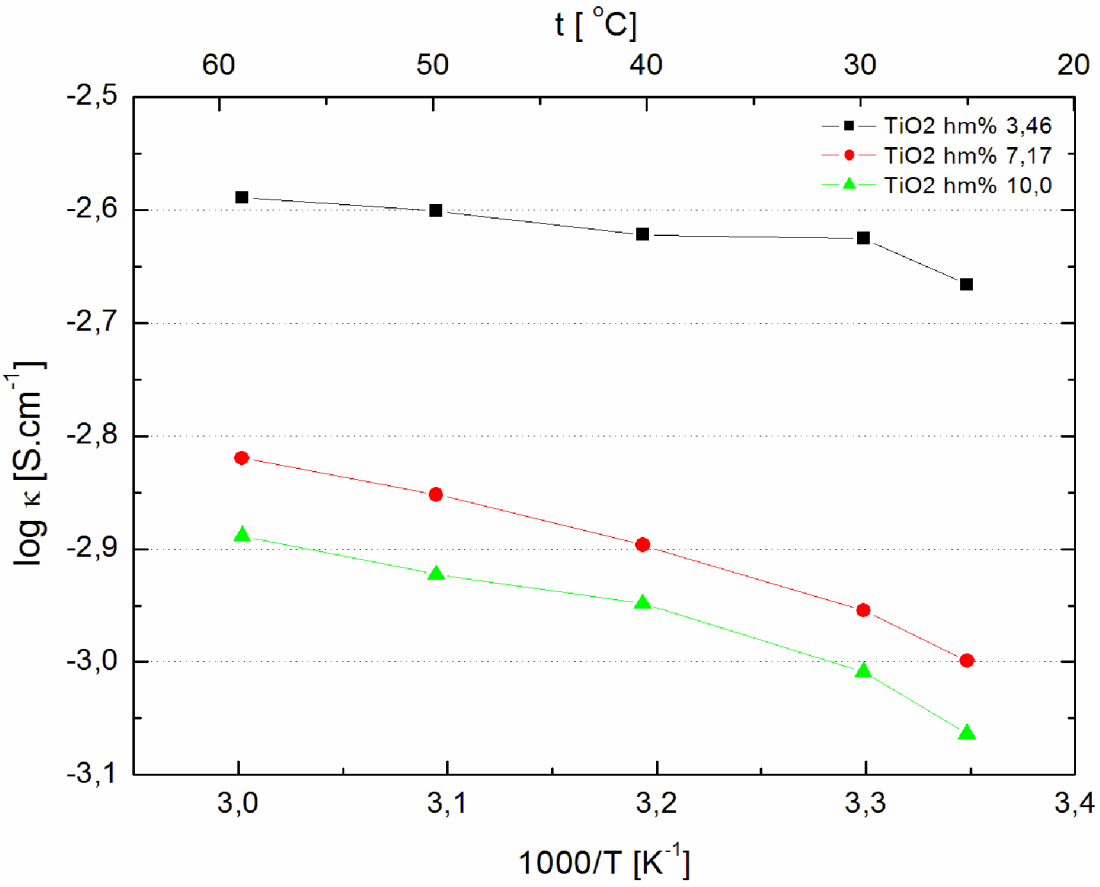
Grafické vyjádření změřených hodnot



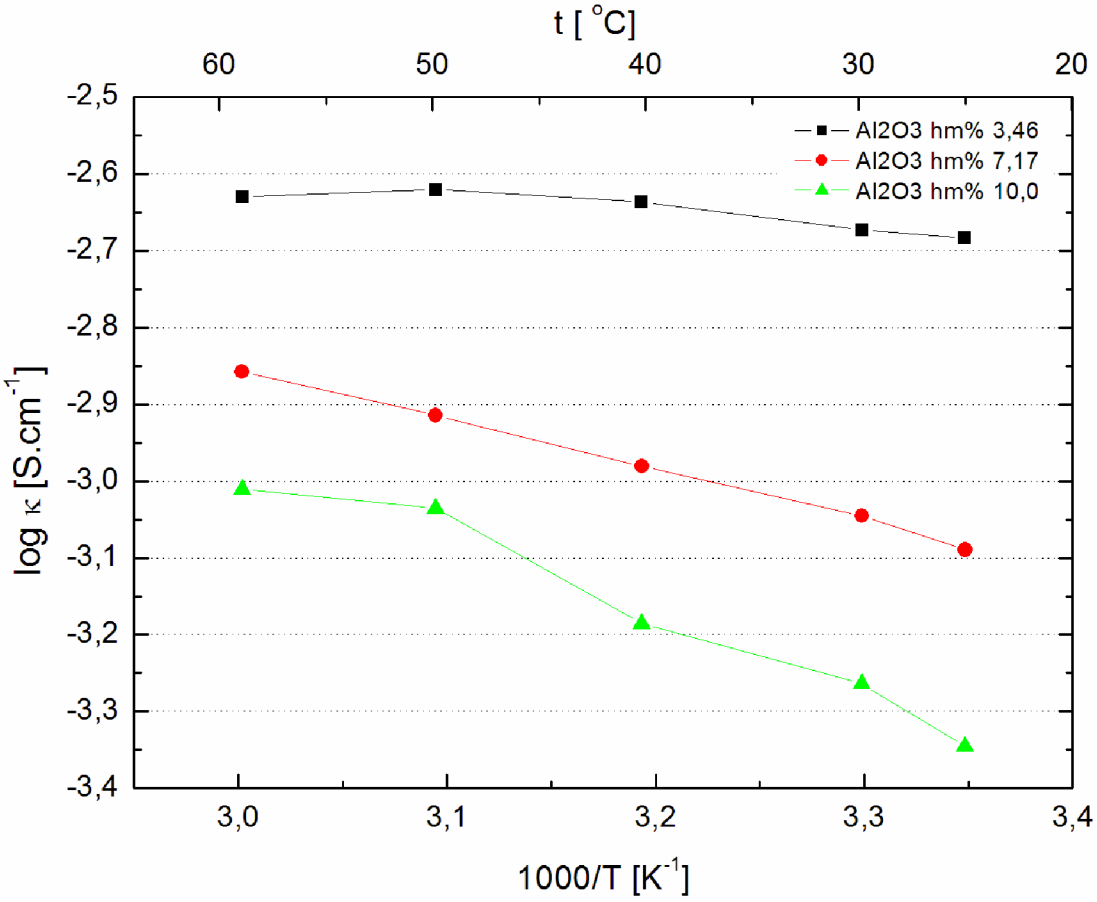
Obr. 3.4: *Závislost vodivosti kap. elektrolytu na teplotě ($LiClO_4$+TiO_2)*



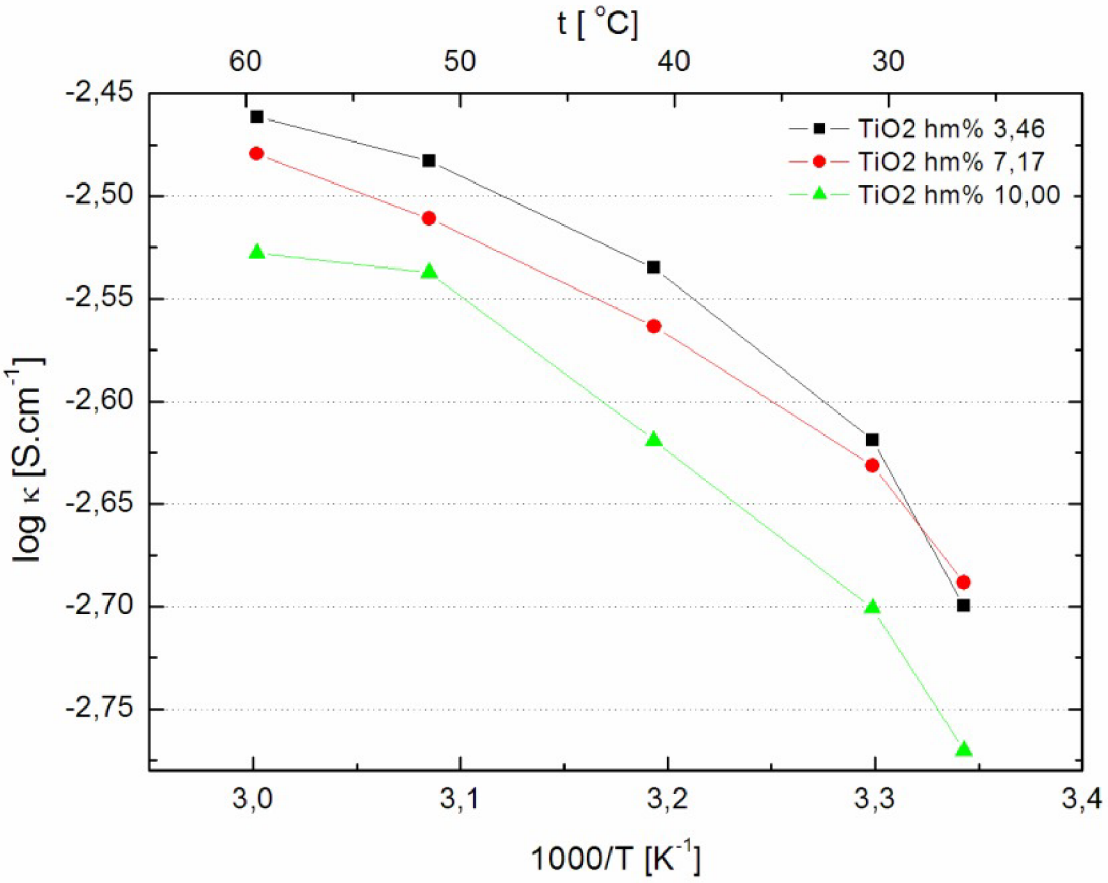
Obr. 3.5: *Závislost vodivosti kap. elektrolytu na teplotě ($LiClO_4$+Al_2O_3)*



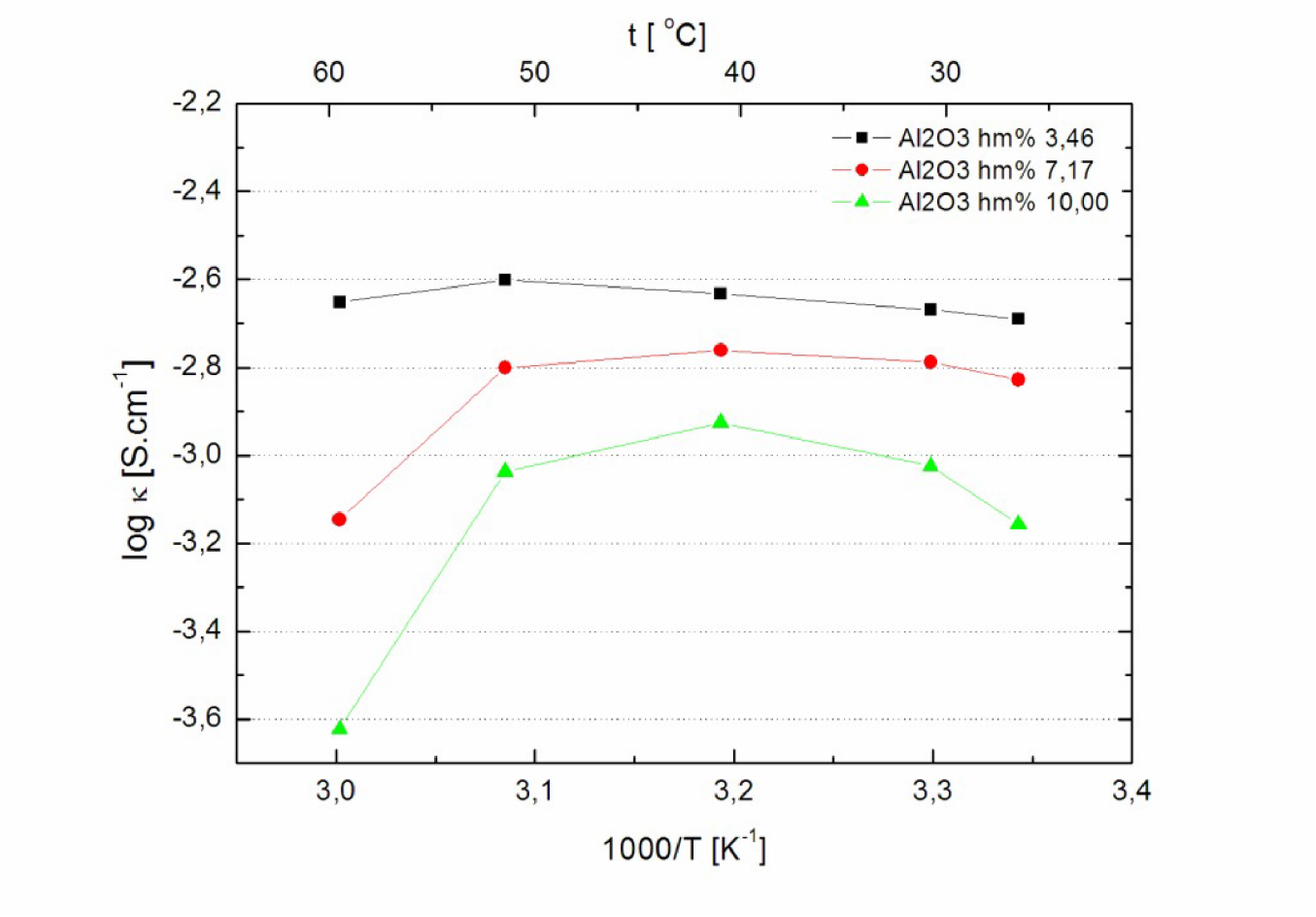
Obr. 3.6: *Závislost vodivosti kap. elektrolytu na teplotě ($NaClO_4$+TiO_2)*



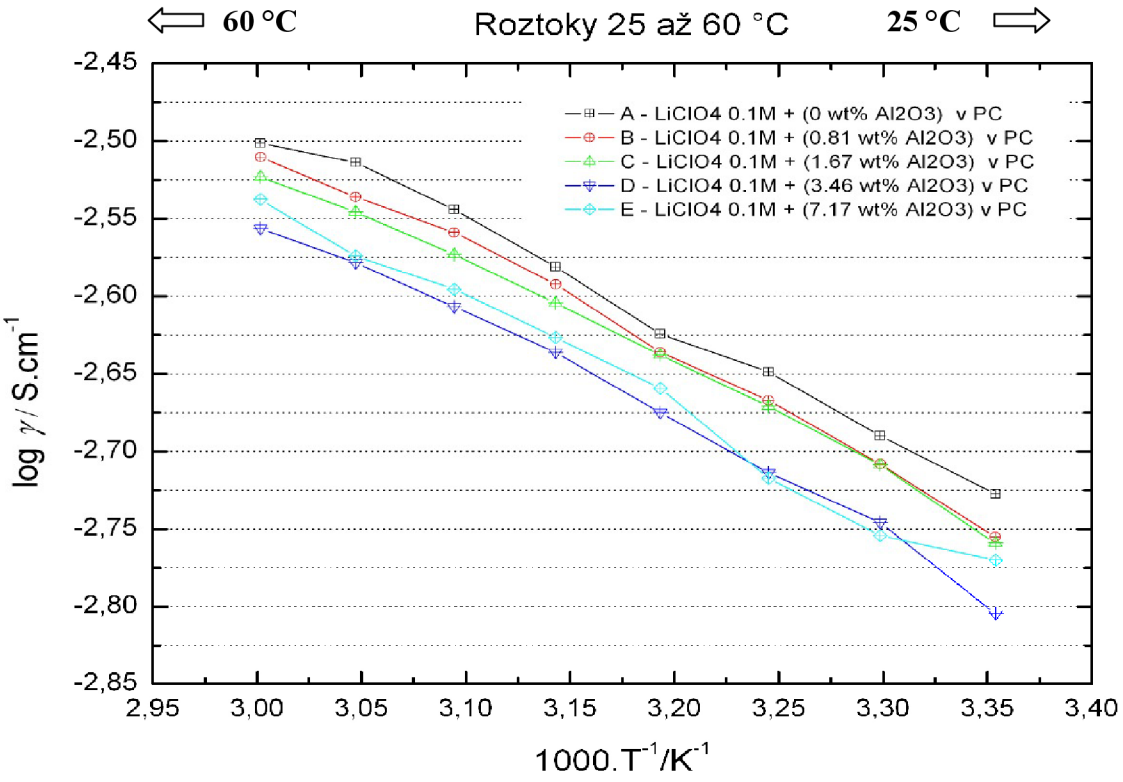
Obr. 3.7: *Závislost vodivosti kap. elektrolytu na teplotě ($NaClO_4$+Al_2O_3)*



Obr. 3.8: *Závislost vodivosti kap. elektrolytu na teplotě ($LiBF_4$+TiO_2)*



Obr. 3.9: *Závislost vodivosti kap. elektrolytu na teplotě ($LiBF_4$+Al_2O_3)*



Obr. 3.10: *Závislost vodivosti kap. elektrolytu na teplotě ($LiClO_4$+Al_2O_3) – hodnoty z diplomové práce Ing. Zdeňka Šilhána*

3.6 Vyhodnocení naměřených hodnot

V této části diplomové práce jsem se zabýval kapalnými elektrolyty, jejich přípravou a určením jejich konduktivity.

Naměřené hodnoty jsem zhodnotil a závěr z měření jsem rozdělil na dvě skupiny, a to podle typu použitých nanočástic (TiO_2 a Al_2O_3).

U první skupiny, s nanočásticemi TiO_2, vychází nejlepší vodivosti elektrolytu s roztokem soli $LiBF_4$ (**obr. 3.8**). Při použití soli $LiBF_4$ má roztok elektrolytu, pro všechna měřená procentuální zastoupení nanočástic, lepší vodivost než při použití solí $LiClO_4$ a $NaClO_4$. Nepatrně horší vlastnosti vodivosti vykazuje roztok soli $LiClO_4$. Nejhorší vodivosti byly naměřeny při použití soli $NaClO_4$, kde byly srovnatelné vlastnosti pouze u zastoupení nanočástic 3,46% hm. Tyto výsledky lze přisuzovat částicím Na, které jsou oproti částicím Li větší. Samozřejmě za předpokladu, že uvažujeme jako důvod snížení vodivosti větší počet srážek částic mezi sebou.

U druhé skupiny, s nanočásticemi Al_2O_3, se ukázala nejlepší vodivost při použití soli $LiClO_4$. Sice v této práci bylo proměřeno pouze zastoupení nanočástic s 10% hm, ale pro srovnání byly použity výsledky z diplomové práce Ing. Zdeňka Šilhána (**obr. 3.10**). Nejhorších výsledků bylo dosaženo se solí $LiBF_4$, kde se u teplot nad 40^oC začala konduktivita elektrolytu snižovat a dokonce u teplot kolem 60^oC byla nižší než při teplotě 26^oC. Tento pokles byl zcela neočekávaný a jeho přesná příčina není známa.

Co se týká zhodnocení použití typu nanočástic lze říci, že lepší vlastnosti, co se týče vlivu na konduktivitu, mají nanočástice TiO_2.

Kapalné elektrolyty s nanočásticemi se používají pouze pro experimentální měření a výběr vhodného druhu nanočástic a použitých roztoků solí. V praxi nejsou používány zejména pro tyto své nevýhody:

1. Nutnost neustálého míchání z důvodu sedimentace nanočástic.
2. Dodržení pracovní polohy elektrického článku s kapalným elektrolytem.
3. Bezpečnost při manipulaci s bateriemi

4. GELOVÉ ELEKTROLYTY

Poslední část diplomové práce je věnována gelovým elektrolytům. V úvodu je zmíněn vývoj těchto elektrolytů, následuje popis přípravy vzorků a jejich měření.

4.1 Úvod do gelových elektrolytů

Vývoj polymerních elektrolytů

V poslední době se pozornost soustřeďuje na vývoj polymerních elektrolytů na bázi methakrylátů kombinovaných s propylen-karbonátem (PC) a anorganickými chloristany.

První generace polymerních elektrolytů byla vyvinuta na bázi polyethylenoxidu (PEO) obsahujícího chloristan lithný ($LiClO_4$). Příprava tenkých filmů tohoto elektrolytu je založena na rozpuštění chloristanu a PEO v acetonitrilu, kdy po odpaření organického rozpouštědla v absolutně suché atmosféře vznikne fólie o tloušťce desítek až stovek mikrometrů. Za běžných teplot je ale vodivost těchto elektrolytů nízká. Přídavkem polyethylenglykoldimethyletheru se vodivost sice zvýší asi o dva řády, ale jen v oblasti nízkých teplot (pod 0°C).

Druhá generace polymerních elektrolytů se snaží vytvořit polymerní strukturu s optimálním rozdělením solvatujících skupin pro koordinaci kationtů a s minimální pravidelností řetězců pro omezení krystalizace přidáním různých změkčovadel. Jedná se především o systémy s modifikací PEO. Základní myšlenkou, polymerů druhé generace, je vytvoření maximální asymetrie v polymerech nebo polymerních kombinacích. Tato asymetrie vede ke zvýšení úsekového pohybu polymerního řetězce, snížení teploty skelného přechodu (T_g) a tím ke zlepšení vodivosti ve srovnání s první generací.

Vodivost takovýchto elektrolytů však byla při pokojové teplotě maximálně 10^{-5} S.cm^{-1}. Navíc tyto elektrolyty nevykazovaly potřebné mechanické vlastnosti a chemickou stabilitu.

Nejnovější práce se věnují již 3. generaci polymerních elektrolytů. Jde o roztok elektrolytu s aprotickým rozpouštědlem, který je ukotvený ve struktuře polymeru. Užití aprotických rozpouštědel, hlavně karbonátů a jejich směsí, značně zvyšuje vodivost

připravených látek při běžné pokojové teplotě. Elektrochemická stabilita polymerních gelových elektrolytů je většinou vysoká.

V praxi pro přípravu gelových elektrolytů slouží dva postupy. U tzv. casting metody se polymer o vhodné molekulové hmotnosti rozpustí v roztoku anorganické soli ve směsi nízko a vysokovroucího aprotického rozpouštědla. Vzniklý roztok je odlit na teflonovou desku a těkavé rozpouštědlo odpařeno ve vakuu. Vzniká ternární gelový elektrolyt polymer-rozpouštědlo-lithná sůl. U této metody odpadá polymerizace výchozí směsi, není ale zaručena dokonalá homogenita vzorků.

Druhá metoda vychází z monomeru, jenž je míchán s roztokem lithné soli, iniciátoru polymerizace a síťovadla v aprotickém rozpouštědle. Po homogenizaci a se tepelně nebo ultrafialovým zářením vyvolá polymerizace, výsledkem je ternární gelový elektrolyt.

Současný vývoj se zaměřuje na zlepšování parametrů polymerních elektrolytů: zvýšení iontové vodivosti, rozšíření dostupného potenciálového okna a zlepšení dlouhodobé chemické i elektrochemické stability polymeru i ukotveného rozpouštědla. Velmi perspektivní se jeví kombinace elektrochemicky stabilních polymerů a tzv. iontových kapalin, což jsou látky, které sestávají z organického kationtu a objemného anorganického nebo organického aniontu, s bodem tání nižším než 100°C. Jejich vysoká iontová vodivost, téměř nulová tenze par, nehořlavost a výborná elektrochemická stabilita předurčuje iontové kapaliny mj. jako vhodné elektrolyty pro nové 5V lithno-iontové baterie a superkondenzátory, tedy zařízení s velmi vysokou kapacitou 10^2 - 10^4 F. To je asi milionkrát vyšší hodnota oproti klasickým kondenzátorům. Polymerní gelové elektrolyty na bázi akrylátů a PEO byly úspěšně použity v superkondenzátorech na principu nabíjení elektrické dvojvrstvy. Ta vzniká na rozhraní gelový elektrolyt - uhlík, který má vysoký měrný povrch (až 2000 $m^2.g^{-1}$). Akumulace energie (nabíjení) tudíž probíhá bez jakýchkoliv chemických změn elektrod a elektrolytu. Jde o fyzikální proces probíhající velice rychle, v řádu několika sekund.

Výhody polymerních elektrolytů

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

[8]

4.2 Použité chemikálie

- propylenkarbonát PC (99,7 %; obsah vody pod 0,005 %; Sigma-Aldrich)
- methylmethakrylát MMA (99 %; stabilizován 10 - 100 ppm hydrochinon monomethyl-etheru; Sigma-Aldrich)
- oligomer methylmethakrylátu – bílý prášek distribuovaný pod komerčním názvem Superacryl® (bezbarvý obsahuje 1 hm% dibenzoylperoxidu jako iniciátor polymerizace, Spofa-Dental Praha)
- chloristan lithný $LiClO_4$ (sušený ve vakuu 48 hodin při 110 ^{o}C, Merck)
- chloristan sodný $NaClO_4$ (sušený ve vakuu 48 hodin při 110 ^{o}C, Merck)
- tetrafluoroboritan lithný $LiBF_4$ (sušený ve vakuu 48 hodin při 110 ^{o}C, Sigma-Aldrich)
- nanočástice Al_2O_3 (nanopowder 40-47 nm, Sigma-Aldrich)
- nanočástice TiO_2 (nanopowder 40-47 nm, Sigma-Aldrich)

4.3 Příprava gelových elektrolytů

V této práci se zabývám přípravou gelových elektrolytů ze solí sodíku ($NaClO_4$) a lithia ($LiClO_4$ a $LiBF_4$). Jako nanoabsorbent, který zvyšuje vodivost gelu, se experimentálně používají částice oxidů Ti a Al (TiO_2 a Al_2O_3) – zde jsem použil nanočástice TiO_2, které vykazují o něco lepší vlastnosti vodivosti než nanočástice Al_2O_3. Jako polymerní materiál jsem použil PMMA (polymethylmethakrylát).

Pro porovnání jsem připravil vzorky s následujícím hmotnostním zastoupením nanočástic: 3,46% ; 7,17%; 10,00% a 12,00% - pro dva druhy anorganických solí ($NaClO_4$ a $LiClO_4$), pro sůl $LiBF_4$ byly připraveny hmotnostní zastoupení: 3,46% ; 7,17% a 10,00%.

Příprava gelového vzorku elektrolytu je přibližně z 5 ml roztoku chemických sloučenin (přesné množství lze zjistit součtem hodnot v **Tab. 4.1** až **Tab. 4.3**). Právě toto množství je optimální pro vytvoření tenké vrstvy gelového polymerního elektrolytu v Petriho misky o průměru 5 cm. Po polymeraci vznikne v Petriho misce přibližně 0,6mm silná vrstva gelového elektrolytu.

Postup přípravy byl následující:

1. Do zkumavky jsem si navážil 0,011g 0,1M $LiClO_4$. Přidal jsem 1 ml PC a nechal jsem celý obsah promíchat v ultrazvukové odstředivce po dobu asi 3 minut.

2. Po dokonalém rozpuštění soli jsem přidal příslušné množství nanočástic (toto množství závisí na požadovaném procentuálním zastoupením nanočástic). Dále jsem přidal 1,5 ml monomeru MMA. Zkumavku s celým obsahem jsem znovu dal promíchat do UZV odstředivky na dobu asi 2 minut.

3. Jako poslední látku jsem do roztoku přidal 0,7 g SA. Po přidání Superacryl ® (SA) je třeba vzorek rychle protřepat (už pouze v ruce), protože polymerní látka SA začne ihned reagovat s monomerem MMA a polymeruje. Jakmile se celý obsah SA smísí s roztokem, tak se obsah zkumavky vylije do Petriho misky s průměrem 5 cm. Po té se vzorek nechá polymerovat v digestoři .

4. Vzorek je z větší části zpolymerovaný přibližně do 10 minut a použitelný k měření je přibližně za 6 hodiny.

Podrobný přehled vypočtených hodnot chemikálií a označení jednotlivých vzorků vč. data přípravy je v následujících tabulkách (**Tab. 4.1** až **Tab. 4.3**) :

Zde je příklad výpočtu hmotností použitých chemikálií při přípravě vzorku:

Měrné hmotnosti:

- PC …….. 1,189 g/ml
- $LiClO_4$ …… 2,428 g/ml
- $NaClO_4$ ……2,499 g/ml
- $LiBF_4$ …….. 2,398 g/ml
- MMA …….. 0,936 g/ml
- SA ……0,700 g/ml

Molekulová relativní hmotnost:

- $LiClO_4$ …. 106,39
- $LiBF_4$ ……93,75
- $NaClO_4$…. 122,44

Hmotnost roztoku s 0,1M $LiClO_4$ je:

$$m_{roztoku} = m_{LiClO4} + m_{SA} + m_{PC} + m_{MMA} \tag{4.1}$$

$$m_{roztoku} = (106{,}39 \cdot 0{,}1 \cdot 0{,}001) + (1 \cdot 0{,}7) + (1 \cdot 1{,}189) + (1{,}5 \cdot 0{,}936) = 3{,}304g$$

Hmotnost nanočástic je:

$$\text{X \%hm:} \qquad m_{roztoku} \cdot \frac{X}{(100 - X)} \quad [\text{g}] \tag{4.2}$$

$$\text{3,46 \% hm:} \qquad 3{,}304 \cdot \frac{3{,}46}{96{,}54} = 0{,}1184 \text{ g}$$

$$\text{7,17 \% hm:} \qquad 3{,}304 \cdot \frac{7{,}17}{92{,}83} = 0{,}2552 \text{ g}$$

$$\text{10,00 \% hm:} \qquad 3{,}304 \cdot \frac{10{,}00}{90{,}00} = 0{,}3671 \text{ g}$$

$$\text{12,00 \% hm:} \qquad 3{,}304 \cdot \frac{12{,}00}{88{,}00} = 0{,}4505 \text{ g}$$

Pozn. Pro přípravu vzorků byl použit 1ml PC, 1,5ml MMA, 0,7g SA. Vše dle uvedeného postupu. Písmeno *l* značí tloušťku gelu, která byla změřena mikrometrickým šroubem. Jsou zde uvedeny dvě hodnoty z měření v kladných a záporných teplotách.

Tab. 4.1: $LiClO_4$ – PC – TiO_2, 13.12.2006

Označení	hm % (%)	*m* TiO_2 (g)	*m* $LiClO_4$ (g)	*l* gelu (mm)
A	3,46	0,1184	0,011	0,72 / 0,50
B	7,17	0,2552	0,011	0,65 / 0,62
C	10,00	0,3671	0,011	0,42 / 0,57
D	12,00	0,4505	0,011	0,57 / 0,64

Tab. 4.2: $NaClO_4$ – PC – TiO_2, 13.12.2006

Označení	hm % (%)	*m* TiO_2 (g)	*m* $NaClO_4$ (g)	*l* gelu (mm)
E	3,46	0,1184	0,012	0,52 / 0,82
F	7,17	0,2552	0,012	0,55 / 0,62
G	10,00	0,3671	0,012	0,62 / 0,62
H	12,00	0,4505	0,012	0,55 / 0,76

Tab. 4.3: $LiBF_4$ – PC – TiO_2, 4.3.2008

Označení	hm % (%)	*m* TiO_2 (g)	*m* $LiBF_4$ (g)	*l* gelu (mm)
A1	3,46	0,1184	0,0094	0,52 / 0,50
B1	7,17	0,2552	0,0094	0,65 / 0,62
C1	10,00	0,3671	0,0094	0,59 / 0,57

4.4 Měření gelových elektrolytů

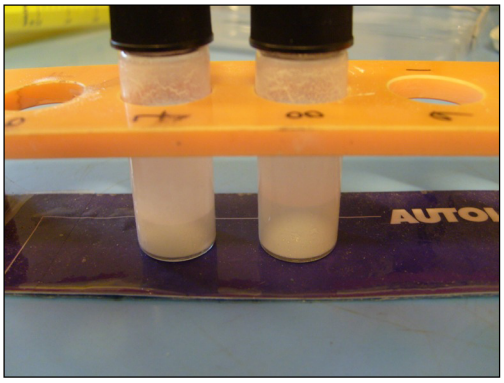
Měření vzorků A až H v kladných teplotách bylo provedeno v rozmezí 3 až 5 týdnů od přípravy. Po tuto dobu byly vzorky uchovány v exsikátoru při teplotě přibližně 20°C – je to z důvodu prevence vytékání rozpouštědla ze vzorku. Díky časové náročnosti měření gelových elektrolytů, zejména při záporných teplotách, bylo druhé měření (měření v záporných teplotách) provedeno v rozmezí 7 až 8 týdnů od přípravy. Vzorky A1 až C1 byly v kladných teplotách měřeny týden od přípravy a v záporných byly měřeny po 4 týdnech od přípravy.

K měření byl použit přístroj AUTOLAB PGSTAT 12 s modulem FRA. Systém zapojení elektrod byl dvouelektrodový.

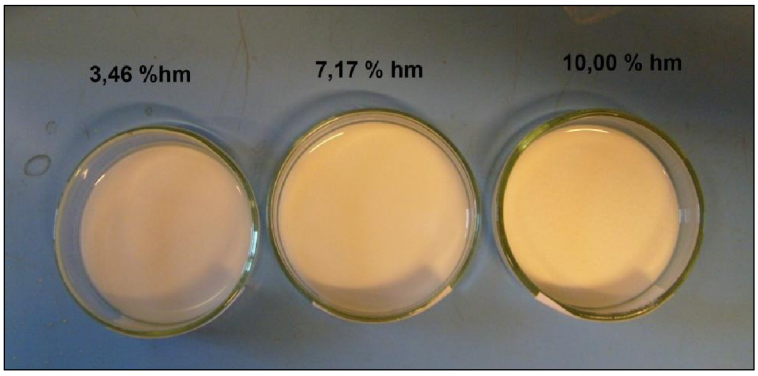
Při měření jsem použil systém dvou elektrod o ploše $1cm^2$, které byly umístěny ve zkumavce spolu s teplotním čidlem. Zkumavka byla utěsněna buničinou a ponořena do vodní lázně, při měření kladných teplot, anebo do technicky čistého lihu při měření záporných teplot. Záporné teploty se dosahovalo pomocí pevné formy oxidu uhličitého (CO_2), který je známý pod názvem „suchý led“. Díky němu bylo možné dosáhnout teploty až -70°C.

Vzorky byly měřeny v rozmezí teplot +60 až -70°C.

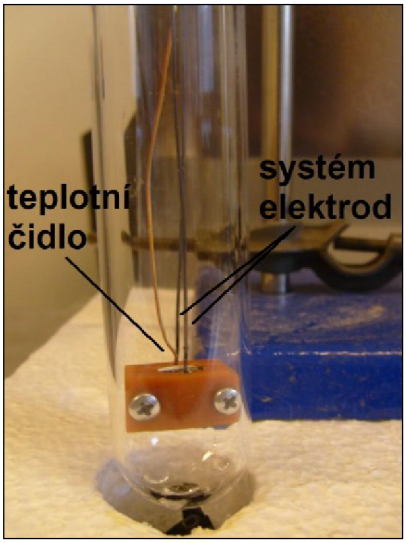
Ze zjištěné hodnoty impedance celé soustavy (vzorek + elektrody + přívodní vodiče) jsem pomocí lineární aproximace určil měrnou vodivost. Přehled změřených i vypočtených hodnot impedance, resp. vodivosti je v příloze v ***tabulkách 4.4*** až ***4.6***.



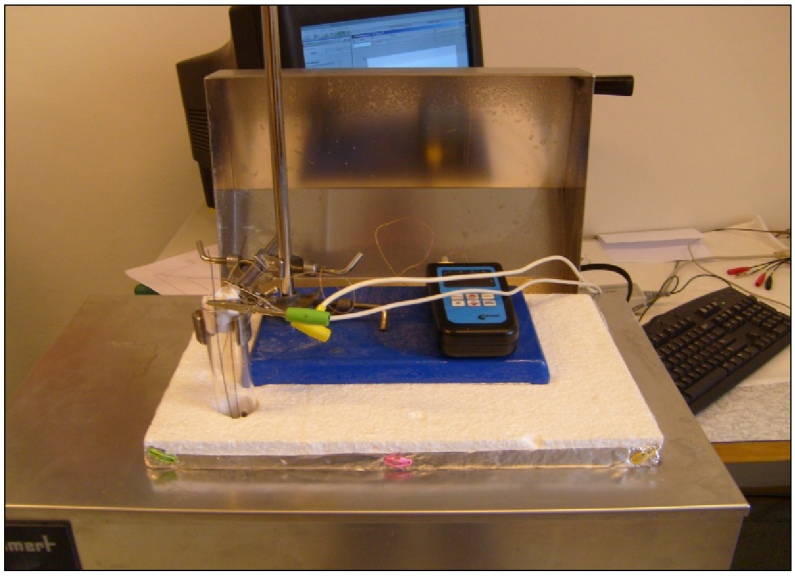
Obr. 4.1: *Příprava polymerních gelových elektrolytů*



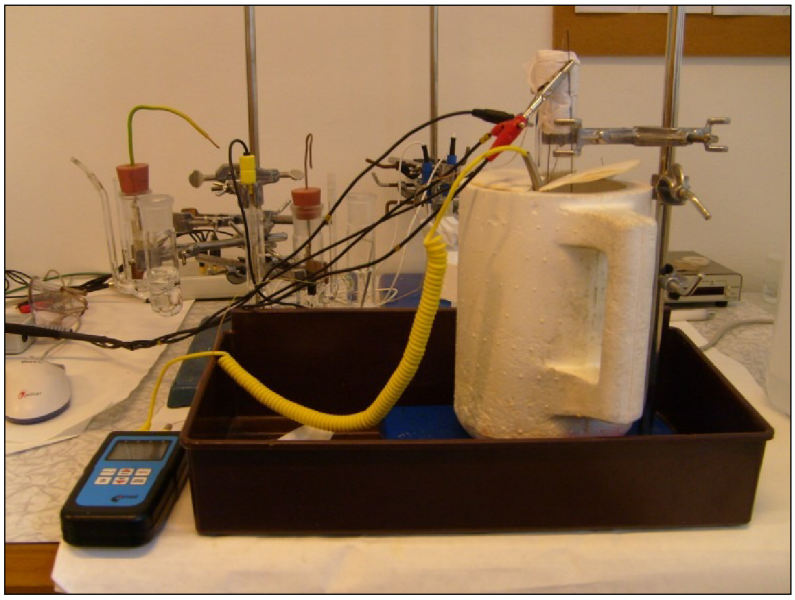
Obr. 4.2: *Vliv koncentrace nanočástic na optické vlastnosti vzorků*



Obr. 4.3: *Systém uchycení vzorku mezi měřící elektrody*



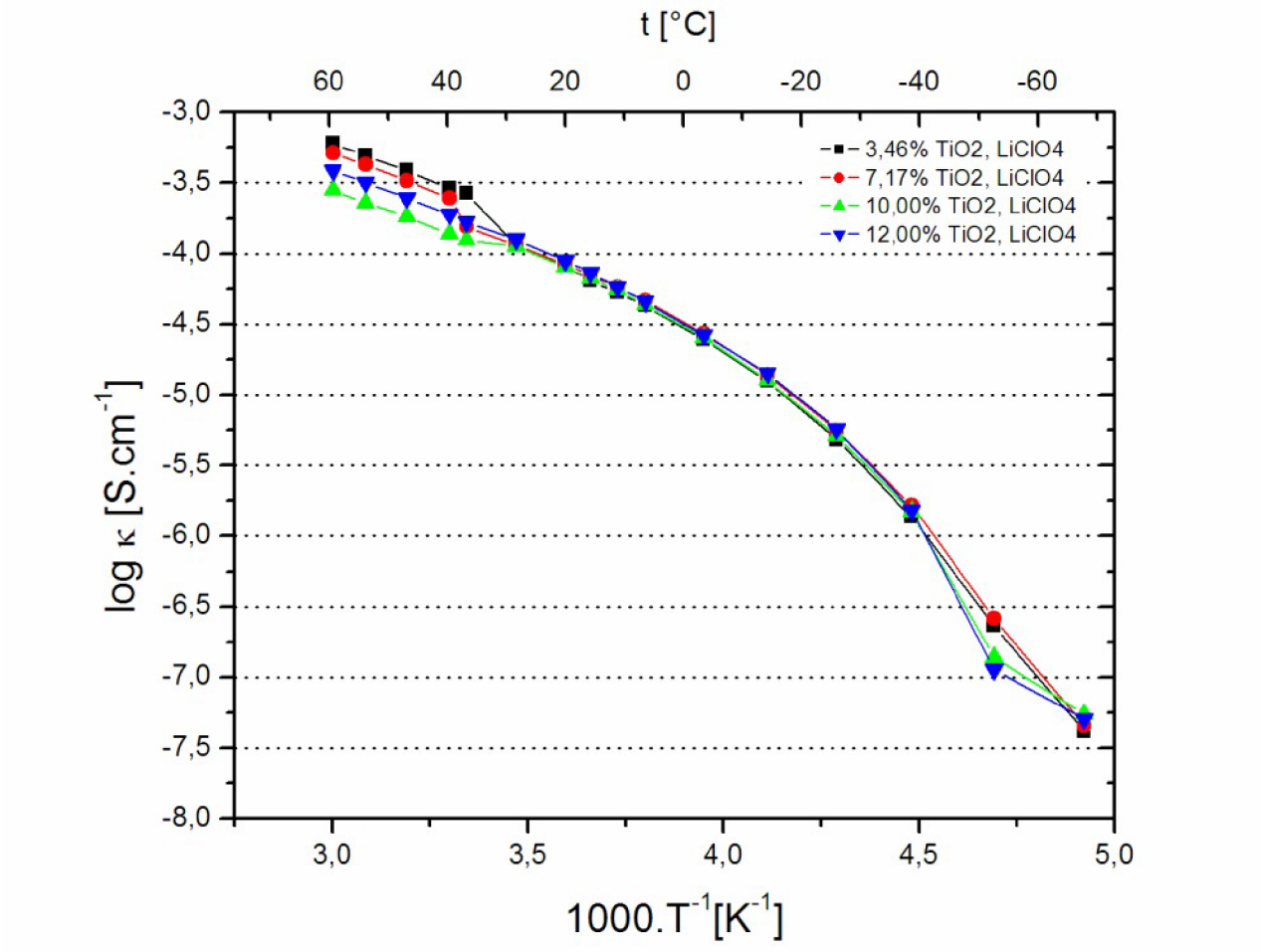
Obr. 4.4: *Měření vzorků gelových elektrolytů do kladných teplot*



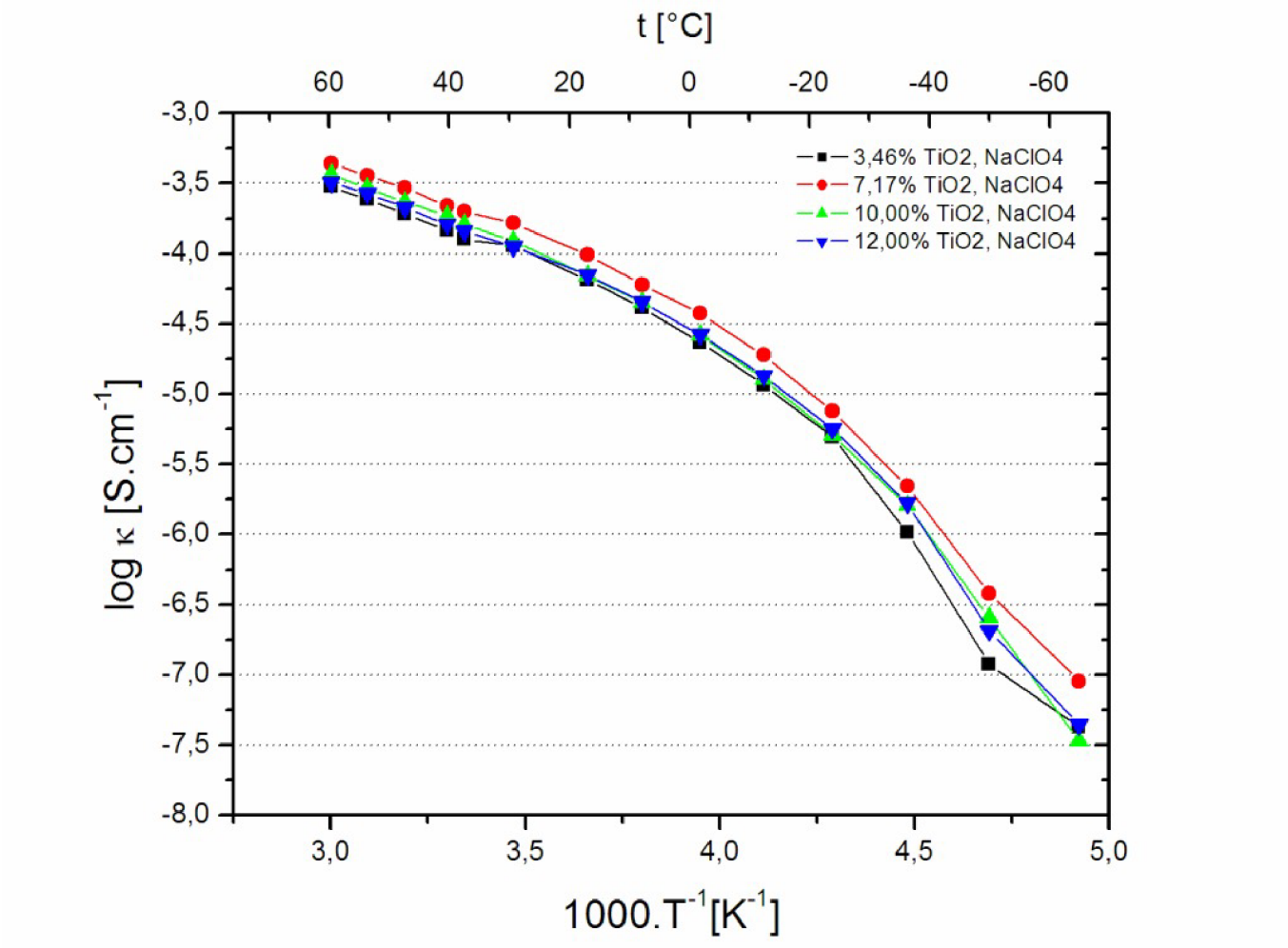
Obr. 4.5: *Měření vzorků gelových elektrolytů do záporných teplot*

4.5 Grafické zpracování naměřených hodnot

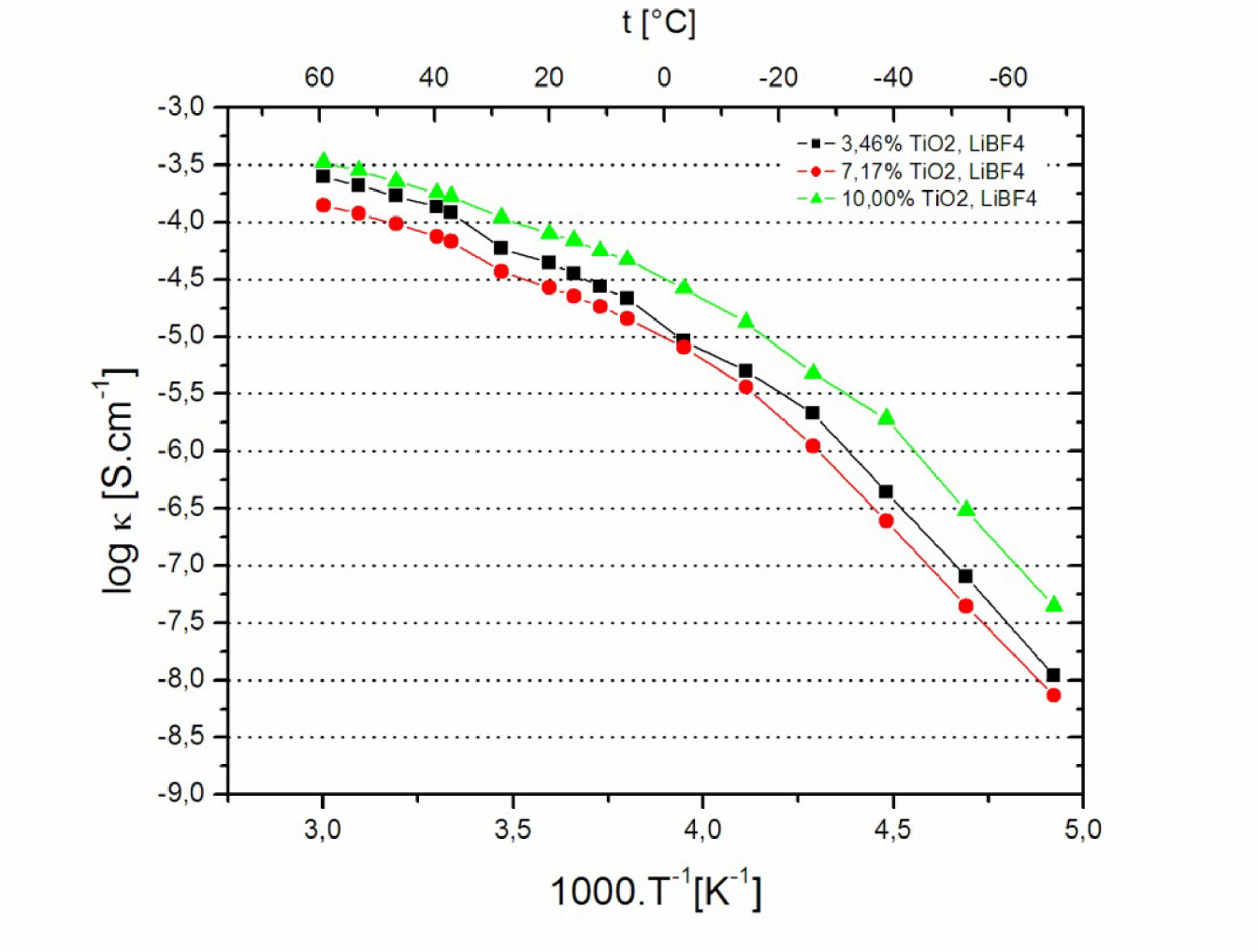
Naměřené hodnoty byly graficky zpracovány pomocí programu *Origin*® verze 7.0. V **tabulce 4.7** je uveden přehled aktivačních energií (E_A) pro jednotlivé vzorky gelu.



Obr. 4.6: *Závislost vodivosti gel. elektrolytů na teplotě ($LiClO_4$+TiO_2)*



Obr. 4.7: *Závislost vodivosti gel. elektrolytů na teplotě ($NaClO_4$+TiO_2)*



Obr. 4.8: *Závislost vodivosti gel. elektrolytů na teplotě ($LiBF_4$+TiO_2)*

Tab. 4.7: *Přehled E_A jednotlivých vzorků gelu*

Vzorek	*k* (-)	E_A (kJ)
3,46% TiO_2, $LiClO_4$	-2,0652	39,54
7,17% TiO_2, $LiClO_4$	-1,9716	37,75
10,00% TiO_2, $LiClO_4$	**-1,8717**	**35,84**
12,00% TiO_2, $LiClO_4$	-1,9724	37,77
3,46% TiO_2, $NaClO_4$	-1,9382	37,10
7,17% TiO_2, $NaClO_4$	**-1,8215**	**34,88**
10,00% TiO_2, $NaClO_4$	-1,9312	36,98
12,00% TiO_2, $NaClO_4$	-1,8810	36,02
3,46% TiO_2, $LiBF_4$	-2,1689	41,53
7,17% TiO_2, $LiBF_4$	-2,1502	41,17
10,00% TiO_2, $LiBF_4$	**-1,8768**	**35,94**

Pozn. *Aktivační energie (E_A) byla vypočtena ze vztahu 3.5, na základě odečtení hodnot směrnice přímky proložení z grafů* ***obr. 4.6*** *až* ***4.8****.*

4.6 Vyhodnocení naměřených hodnot

Z grafického vyjádření naměřených hodnot je vidět, že elektrolyty na bázi soli $LiClO_4$ mají, přibližně od teploty 30°C do -70°C, téměř stejný průběh poklesu konduktivity na teplotě, bez ohledu na koncentraci přidaných nanočástic. Na základě těchto poznatků, lze říci, že u gelu na bázi $LiClO_4$ s nanočásticemi TiO_2 rozhoduje koncentrace nanočástic zejména v kladných teplotách – nad 30°C (**obr. 4.6**). Kde se ukazuje, že nejlepší konduktivitu má vzorek s 3,46% hm TiO_2. Náhlá změna průběhů při teplotě kolem 30°C je způsobena změnou metody temperování vzorku.

U gelu na bázi $NaClO_4$ je vliv koncentrace nanočástic již mnohem patrnější v celém teplotním rozsahu. Podle charakteristik má nejlepší konduktivitu vzorek s 7,17% hm TiO_2 (**obr. 4.7**). Tento závěr je navíc podložen **tab. 4.7**, která ukazuje, že při tomto procentuálním zastoupení nanočástice je E_A nejnižší. S nižší procentuálním zastoupením nanočástic (3,46% hm TiO_2) byla konduktivita gelového vzorku nižší. Je zajímavé, že při použití koncentrací vyšších jak 7,17% byla vodivost rovněž nižší (**obr. 4.7**). Domnívám se, že se zde už projevuje vliv velkého počtu nanočástic v gelu, které způsobují jeho větší viskozitu a tím i v něm snižují možnost pohybu nanočástic.

Jako poslední byla skupina na bázi roztoku soli $LiBF_4$. Zde měl nejlepší konduktivitu, v celém měřeném rozsahu teplot vzorek s 10,00% hm – viz. aktivační energie (**tab. 4.7**). U procentuálního zastoupení 7,17 byla konduktivita nejmenší (**obr. 4.8**). Na základě těchto výsledků se usuzuji, že koncentrace nanočástic 7,17 není ještě dostatečná pro zvýšení konduktivity samotného gelového elektrolytu (oproti nižší koncentraci nanočástic), ale množství nanočástic je již takové, že ztěžuje pohyb volných iontů v gelovém elektrolytu.

Z hlediska fyzikálních vlastností je třeba říct, že se gelové vzorky i při teplotách kolem -60 °C chovaly pružně. Při teplotách kolem 50 °C už začínaly pomalu ulpívat a lepit se na elektrody. Co se týká vizuálních vlastností, tak ty nejlépe demonstruje **obr. 4.2**. Lze obecně říct, že větší koncentrace nanočástic zhoršuje optické vlastnosti (průhlednost) vzroku.

5. ZÁVĚR

Tato práce se snaží uvést nové poznatky z oblasti elektrolytů obsahující nanočástice a to jak v oblasti kapalných elektrolytů, tak i gelových. Práce je koncipována s ohledem na čtenáře, který se touto problematikou nezabývá a snaží se ho uvést do problematiky od úplného základu. Nicméně i pro čtenáře zabývající se touto problematikou přináší nové poznatky.

V úvodu je popsána kalibrace vodivostní cely, která se používá při měření impedance, resp. konduktivity kapalných elektrolytů. Dále je zde popsána metoda impedančního měření.

Druhá část je zaměřena na kapalné elektrolyty a obsahuje jak teoretický úvod do této problematiky, tak i postup při přípravě vzorků a jejich následné měření. Je potřeba zmínit, že kapalné elektrolyty s nanočásticemi jsou pro své fyzikální vlastnosti dost nevhodné pro běžné použití. Slouží zejména pro experimentální účely.

Zbývající část této diplomové práce je věnována gelovým elektrolytům s nanočásticemi. Tyto elektrolyty mají v praxi mnohem širší uplatnění než kapalné. Z časové náročnosti přípravy a zejména měření, je u gelových elektrolytů připraveno méně vzorků než u kapalných, nicméně oproti kapalným jsou vzorky proměřeny v rozmezí teplot 60 až -70 °C.

Co se týká principu konduktivity gelových elektrolytů na bázi PMMA, tak není zcela znám. Celá řada vědců pracuje na jeho objasnění a publikuje své články na známých vědeckých stránkách www.sciencedirect.com . Všechny články uveřejněné na tomto webu jsou vědecky podloženy a z některých jsem čerpal při tvorbě této diplomové práce – viz. použitá literatura.

Tato diplomová práce je součástí rozsáhlého projektu na Ústavu elektrotechnologie VUT Brno, a proto se do budoucna očekávají další projekty související s touto problematikou. Bylo by například dobré provést mechanické testy gelových vzorků, chování vzorků při styku s různými chemikáliemi, se kterými mohou při praktickém použití přijít do styku, apod.

Dalším směrem může být provedení optických zkoušek vzorků, které by pomohly objasnit princip konduktivity gelových polymerních elektrolytů.

6. POUŽITÁ LITERATURA

[1] ADAMČÍK, V. RNDr. a spol. *Fyzikálná chemia.* Bratislava : [s.n.], 1987. 167 s.

[2] HAJKO, V, DANIEL-SZABO, J. *Základy fyziky*. Bratislava : [s.n.], 1980. 126 s.

[3] JUŘICA A., *Elektrochromismus*. Brno, 1997. 15 s. VUT Brno. Referát.

[4] KREJZA, O. *Vodivost gelových elektrolytů obsahujících vybrané soli*. Brno, 2003. 60 s. VUT Brno. Vedoucí diplomové práce Doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.

[5] KREJZA, O., et al. The presence of nanostructured Al2O3 in PMMA – based gel electrolytes. *ScienceDirect* [online]. November 2007 [cit. 2008-05-02], s. 5. Dostupný z WWW: <http://www.sciencedirect.com>.

[6] NOVÁČEK, J. *Příprava tenkovrstvých elektrod pro elektrochromní prvky*. Brno, 2000. 10 s. VUT Brno. Referát.

[7] PAŘÍLKOVÁ, J, VESELÝ, J. Elektrická impedanční spektroskopie. *ENVIWEB* [online]. 2005 [cit. 2008-04-15], s. 2. Dostupný z WWW: <http://www.enviweb.cz/>.

[8] REITER, J. Nové materiály pro moderní zdroje elektřiny - palivové články a lithno-iontové baterie. ENVIWEB [online]. Únor 2007, [cit. 2008-04-25], s. 1. Dostupný z WWW: <http://www.enviweb.cz/>.

[9] STEPHAN MANUEL A., Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries. *ScienceDirect* [online]. November 2005 [cit. 2008-04-25], s. 22. Dostupný z WWW: <http://www.sciencedirect.com>.

[10] ŠILHÁN, Z. *Gelové polymerní elektrolyty s nanomateriály*. Brno, 2006. 74 s., VUT Brno. Vedoucí diplomové práce Doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.

[11] *Wikipedia* [online]. 27.4. 2008 [cit. 2008-05-02].
Dostupný z WWW: <http://cs.wikipedia.org/>.

PŘÍLOHA

Jako příloha této diplomové práce jsou tabulky naměřených a vypočtených hodnot vzorků gelových elektrolytů. V textu jsou značeny jako ***Tab. 4.4*** až ***Tab. 4.6.***

Tab. 4.4: *Elektrolyty na bázi $LiClO_4$*

3,46% TiO_2 – $LiClO_4$ – PC, +17.1.2007; -15.2.2007

R (Ω)	t (^oC)	t (K)	κ ($S.cm^{-1}$)	log κ ($S.cm^{-1}$)	1000/t (K^{-1})
118,9	60,0	333,15	$6,056.10^{-4}$	-3,2178	3,0017
146,5	51,0	324,15	$4,915.10^{-4}$	-3,3085	3,0850
185,8	40,2	313,35	$3,875.10^{-4}$	-3,4117	3,1913
248,6	30,0	303,15	$2,896.10^{-4}$	-3,5382	3,2987
276,5	26,0	299,15	$2,692.10^{-4}$	-3,5700	3,3428
442,2	15,0	288,15	$1,131.10^{-4}$	-3,9466	3,4704
617,6	5,0	278,15	$8,096.10^{-5}$	-4,0917	3,5952
785,6	0,0	273,15	$6,365.10^{-5}$	-4,1962	3,6610
941,5	-5,0	268,15	$5,311.10^{-5}$	-4,2749	3,7293
1159,0	-10,0	263,15	$4,314.10^{-5}$	-4,3651	3,8001
2031,0	-20,0	253,15	$2,462.10^{-5}$	-4,6087	3,9502
4002,0	-30,0	243,15	$1,249.10^{-5}$	-4,9033	4,1127
$10,36.10^3$	-40,0	233,15	$4,826.10^{-6}$	-5,3164	4,2891
$36,74.10^3$	-50,0	223,15	$1,361.10^{-6}$	-5,8662	4,4813
$216,67.10^3$	-60,0	213,15	$2,308.10^{-7}$	-6,6368	4,6915
$1,2070.10^6$	-70,0	203,15	$4,142.10^{-8}$	-7,3828	4,9225

7,17% TiO_2 – $LiClO_4$ – PC, +17.1.2007; -15.2.2007

R (Ω)	t (^oC)	t (K)	κ ($S.cm^{-1}$)	log κ ($S.cm^{-1}$)	1000/t (K^{-1})
125,6	60,0	333,15	$5,175.10^{-4}$	-3,2861	3,0017
152,8	51,0	324,15	$4,254.10^{-4}$	-3,3712	3,0850
198,1	40,2	313,35	$3,281.10^{-4}$	-3,4840	3,1913
263,3	30,0	303,15	$2,469.10^{-4}$	-3,6075	3,2987
421,4	26,0	288,15	$1,542.10^{-4}$	-3,8118	3,3428
537,9	15,0	278,15	$1,153.10^{-4}$	-3,9383	3,4704

R (Ω)	t (^{o}C)	t (K)	κ (S.cm^{-1})	log κ (S.cm^{-1})	1000/t (K^{-1})
738,1	5,0	273,15	8,400.10^{-5}	-4,1962	3,5952
867,1	0,0	273,15	7,077.10^{-5}	-4,1502	3,6610
1081,0	-5,0	268,15	5,735.10^{-5}	-4,2414	3,7293
1328,0	-10,0	263,15	4,669.10^{-5}	-4,3308	3,8001
2284,0	-20,0	253,15	2,715.10^{-5}	-4,5663	3,9502
4470,0	-30,0	243,15	1,387.10^{-5}	-4,8579	4,1127
11,11.10^{3}	-40,0	233,15	5,581.10^{-6}	-5,2533	4,2891
37,79.10^{3}	-50,0	223,15	1,641.10^{-6}	-5,7850	4,4813
238,19.10^{3}	-60,0	213,15	2,603.10^{-7}	-6,5845	4,6915
1,36626.10^{6}	-70	203,15	4,538.10^{-8}	-7,3431	4,9225

10,00% TiO_2 – $LiClO_4$ – PC, +17.1.2007; -15.2.2007

R (Ω)	t (^{o}C)	t (K)	κ (S.cm^{-1})	log κ (S.cm^{-1})	1000/t (K^{-1})
149,4	60,0	333,15	2,811.10^{-4}	-3,5511	3,0017
183,7	51,0	324,15	2,286.10^{-4}	-3,6409	3,0850
230,5	40,2	313,35	1,822.10^{-4}	-3,7394	3,1913
305,1	30,0	303,15	1,377.10^{-4}	-3,8612	3,2987
336,7	26,0	288,15	1,247.10^{-4}	-3,9040	3,3428
509,5	15,0	278,15	1,119.10^{-5}	-3,9513	3,4704
712,9	5,0	273,15	7,996.10^{-5}	-4,0972	3,5952
852,0	0,0	273,15	6,690.10^{-5}	-4,1746	3,6610
1033,0	-5,0	268,15	5,518.10^{-5}	-4,2582	3,7293
1311,0	-10,0	263,15	4,348.10^{-5}	-4,3617	3,8001
2252,0	-20,0	253,15	2,531.10^{-5}	-4,5967	3,9502
4484,0	-30,0	243,15	1,271.10^{-5}	-4,8958	4,1127
11,15.10^{3}	-40,0	233,15	5,112.10^{-6}	-5,2914	4,2891
38,29.10^{3}	-50,0	223,15	1,489.10^{-6}	-5,8272	4,4813

R (Ω)	t (°C)	t (K)	κ ($S.cm^{-1}$)	log κ ($S.cm^{-1}$)	1000/t (K^{-1})
$414{,}01.10^{3}$	-60,0	213,15	$1{,}377.10^{-7}$	-6,8611	4,6915
$1{,}04841.10^{6}$	-70,0	203,15	$5{,}437.10^{-8}$	-7,2647	4,9225

12,00% TiO_2 – $LiClO_4$ – PC, +17.1.2007; -15.2.2007

R (Ω)	t (°C)	t (K)	κ ($S.cm^{-1}$)	log κ ($S.cm^{-1}$)	1000/t (K^{-1})
147,3	60,0	333,15	$3{,}870.10^{-4}$	-3,4123	3,0017
178,7	51,0	324,15	$3{,}190.10^{-4}$	-3,4962	3,0850
229,9	40,2	313,35	$2{,}479.10^{-4}$	-3,6057	3,1913
300,5	30,0	303,15	$1{,}897.10^{-4}$	-3,7220	3,2987
341,9	26,0	288,15	$1{,}667.10^{-4}$	-3,7780	3,3428
508,5	15,0	278,15	$1{,}259.10^{-4}$	-3,9001	3,4704
719,8	5,0	273,15	$8{,}891.10^{-4}$	-4,0510	3,5952
877,7	0,0	273,15	$7{,}292.10^{-5}$	-4,1372	3,6610
1110,0	-5,0	268,15	$5{,}766.10^{-5}$	-4,2391	3,7293
1401,0	-10,0	263,15	$4{,}568.10^{-5}$	-4,3403	3,8001
2421,0	-20,0	253,15	$2{,}644.10^{-5}$	-4,5778	3,9502
4506,0	-30,0	243,15	$1{,}420.10^{-5}$	-4,8476	4,1127
$11{,}18.10^{3}$	-40,0	233,15	$5{,}725.10^{-6}$	-5,2423	4,2891
$41{,}99.10^{3}$	-50,0	223,15	$1{,}524.10^{-6}$	-5,8170	4,4813
$564{,}20.10^{3}$	-60,0	213,15	$1{,}134.10^{-7}$	-6,9453	4,6915
$1{,}26346.10^{6}$	-70,0	203,15	$5{,}065.10^{-8}$	-7,2954	4,9225

Tab. 4.5: *Elektrolyty na bázi $NaClO_4$*

3,46% TiO_2 – $NaClO_4$ – PC, +2.2.2007; -16.2.2007

R (Ω)	t (°C)	t (K)	κ (S.cm^{-1})	log κ (S.cm^{-1})	1000/t (K^{-1})
172,9	60,0	333,15	3,008.10^{-4}	-3,5218	3,0017
214,7	50,0	323,15	2,422.10^{-4}	-3,6158	3,0945
273,0	40,2	313,35	1,905.10^{-4}	-3,7202	3,1913
355,4	30,0	303,15	1,463.10^{-4}	-3,8347	3,2987
412,4	26,0	299,15	1,261.10^{-4}	-3,8993	3,3428
720,6	15,0	288,15	1,138.10^{-4}	-3,9439	3,4704
1267,0	0,0	273,15	6,472.10^{-5}	-4,1890	3,6610
1997,0	-10,0	263,15	4,106.10^{-5}	-4,3866	3,8001
3509,0	-20,0	253,15	2,337.10^{-5}	-4,6314	3,9502
7035,0	-30,0	243,15	1,166.10^{-5}	-4,9335	4,1127
16,65.10^{3}	-40,0	233,15	4,925.10^{-6}	-5,3076	4,2891
79,28.10^{3}	-50,0	223,15	1,034.10^{-6}	-5,9853	4,4813
687,41.10^{3}	-60,0	213,15	1,193.10^{-7}	-6,9234	4,6915
1,93251.10^{6}	-70,0	203,15	4,243.10^{-8}	-7,3723	4,9225

7,17% TiO_2 – $NaClO_4$ – PC, +2.2.2007; -16.2.2007

R (Ω)	t (°C)	t (K)	κ (S.cm^{-1})	log κ (S.cm^{-1})	1000/t (K^{-1})
125,8	60,0	333,15	4,372.10^{-4}	-3,3593	3,0017
152,9	50,0	323,15	3,597.10^{-4}	-3,4440	3,0945
188,5	40,2	313,35	2,918.10^{-4}	-3,5349	3,1913
249,8	30,0	303,15	2,202.10^{-4}	-3,6572	3,2987
277,5	26,0	299,15	1,982.10^{-4}	-3,7029	3,3428
375,4	15,0	288,15	1,652.10^{-4}	-3,7821	3,4704
635,3	0,0	273,15	9,759.10^{-5}	-4,0106	3,6610
1028,0	-10,0	263,15	6,031.10^{-5}	-4,2196	3,8001

R (Ω)	t (^{o}C)	t (K)	κ (S.cm^{-1})	log κ (S.cm^{-1})	1000/t (K^{-1})
1659,0	-20,0	253,15	3,737.10^{-5}	-4,4275	3,9502
3280,0	-30,0	243,15	1,890.10^{-5}	-4,7235	4,1127
8234,0	-40,0	233,15	7,530.10^{-6}	-5,1232	4,2891
28,09.10^{3}	-50,0	223,15	2,207.10^{-6}	-5,6562	4,4813
163,183.10^{3}	-60,0	213,15	3,799.10^{-7}	-6,4203	4,6915
690,344.10^{3}	-70,0	203,15	8,981.10^{-8}	-7,0467	4,9225

10,00% TiO_2 – $NaClO_4$ – PC, +2.2.2007; -16.2.2007

R (Ω)	t (^{o}C)	t (K)	κ (S.cm^{-1})	log κ (S.cm^{-1})	1000/t (K^{-1})
170,2	60,0	333,15	3,643.10^{-4}	-3,4386	3,0017
211,2	50,0	323,15	2,936.10^{-4}	-3,5323	3,0945
265,8	40,2	313,35	2,333.10^{-4}	-3,6322	3,1913
333,5	30,0	303,15	1,859.10^{-4}	-3,7307	3,2987
383,3	26,0	299,15	1,618.10^{-4}	-3,7911	3,3428
507,2	15,0	288,15	1,222.10^{-4}	-3,9128	3,4704
890,0	0,0	273,15	6,966.10^{-5}	-4,1570	3,6610
1381,0	-10,0	263,15	4,490.10^{-5}	-4,3478	3,8001
2354,0	-20,0	253,15	2,634.10^{-5}	-4,5794	3,9502
4886,0	-30,0	243,15	1,269.10^{-5}	-4,8966	4,1127
12,20.10^{3}	-40,0	233,15	5,082.10^{-6}	-5,2940	4,2891
38,79.10^{3}	-50,0	223,15	1,598.10^{-6}	-5,7963	4,4813
243,58.10^{3}	-60,0	213,15	2,545.10^{-7}	-6,5942	4,6915
1,83108.10^{6}	-70,0	203,15	3,386.10^{-8}	-7,4703	4,9225

12,00% TiO_2 – $NaClO_4$ – PC, +2.2.2007; -16.2.2007

R (Ω)	t (^oC)	t (K)	κ ($S.cm^{-1}$)	log κ ($S.cm^{-1}$)	1000/t (K^{-1})
170,8	60,0	333,15	$3,220.10^{-4}$	-3,4921	3,0017
205,5	50,0	323,15	$2,676.10^{-4}$	-3,5724	3,0945
258,5	40,2	313,35	$2,128.10^{-4}$	-3,6721	3,1913
341,2	30,0	303,15	$1,612.10^{-4}$	-3,7926	3,2987
381,3	26,0	299,15	$1,442.10^{-4}$	-3,8409	3,3428
677,4	15,0	288,15	$1,122.10^{-4}$	-3,9500	3,4704
1085,0	0,0	273,15	$7,005.10^{-5}$	-4,1546	3,6610
1682,0	-10,0	263,15	$4,518.10^{-5}$	-4,3450	3,8001
2879,0	-20,0	253,15	$2,640.10^{-5}$	-4,5784	3,9502
5636,0	-30,0	243,15	$1,348.10^{-5}$	-4,8702	4,1127
$13,46.10^3$	-40,0	233,15	$5,646.10^{-6}$	-5,2482	4,2891
$45,56.10^3$	-50,0	223,15	$1,668.10^{-6}$	-5,7778	4,4813
$370,212.10^3$	-60,0	213,15	$2,053.10^{-7}$	-6,6876	4,6915
$1,72869.10^6$	-70,0	203,15	$4,396.10^{-8}$	-7,3569	4,9225

Tab. 4.6: *Elektrolyty na bázi $LiBF_4$*

3,46% TiO_2 – $LiBF_4$ – PC, +12.3.2008; -1.4.2008

R (Ω)	t (^oC)	t (K)	κ ($S.cm^{-1}$)	log κ ($S.cm^{-1}$)	1000/t (K^{-1})
208,0	60,0	333,15	$2,500.10^{-4}$	-3,6021	3,0017
248,5	50,0	323,15	$2,093.10^{-4}$	-3,6793	3,0945
309,1	40,0	313,15	$1,682.10^{-4}$	-3,7741	3,1934
382,6	30,0	303,15	$1,359.10^{-4}$	-3,8667	3,2987
427,2	26,5	299,65	$1,217.10^{-4}$	-3,9146	3,3372
1153,0	15,0	288,15	$5,898.10^{-5}$	-4,2293	3,4704
1543,0	5,0	278,15	$4,407.10^{-5}$	-4,3559	3,5952
1925,0	0,0	273,15	$3,532.10^{-5}$	-4,4519	3,6610

R (Ω)	t (^{o}C)	t (K)	κ (S.cm^{-1})	log κ (S.cm^{-1})	1000/t (K^{-1})
2496,0	-5,0	268,15	2,724.10^{-5}	-4,5647	3,7293
3153,0	-10,0	263,15	2,157.10^{-5}	-4,6662	3,8001
7453,0	-20,0	253,15	9,124.10^{-6}	-5,0398	3,9502
13,58.10^{3}	-30,0	243,15	5,007.10^{-6}	-5,3004	4,1127
32,07.10^{3}	-40,0	233,15	5,007.10^{-6}	-5,6736	4,2891
154,80.10^{3}	-50,0	223,15	4,393.10^{-7}	-6,3573	4,4813
846,30.10^{3}	-60,0	213,15	8,035.10^{-8}	-7,0950	4,6915
6,26440.10^{6}	-70,0	203,15	1,085.10^{-8}	-7,9644	4,9225

7,17% TiO_2 – $LiBF_4$ – PC, +12.3.2008; -1.4.2008

R (Ω)	t (^{o}C)	t (K)	κ (S.cm^{-1})	log κ (S.cm^{-1})	1000/t (K^{-1})
441,8	60,0	333,15	1,403.10^{-4}	-3,8528	3,0017
523,2	50,0	323,15	1,185.10^{-4}	-3,9263	3,0945
644,8	40,0	313,15	9,615.10^{-5}	-4,0170	3,1934
833,6	30,0	303,15	7,438.10^{-5}	-4,1286	3,2987
908,2	26,5	299,65	6,827.10^{-5}	-4,1658	3,3372
1890,0	15,0	288,15	3,704.10^{-5}	-4,4314	3,4704
2620,0	5,0	278,15	2,672.10^{-5}	-4,5732	3,5952
3091,0	0,0	273,15	2,265.10^{-5}	-4,6450	3,6610
3804,0	-5,0	268,15	1,840.10^{-5}	-4,7351	3,7293
4908,0	-10,0	263,15	1,426.10^{-5}	-4,8458	3,8001
8722,0	-20,0	253,15	8,026.10^{-6}	-5,0955	3,9502
19,30.10^{3}	-30,0	243,15	3,627.10^{-6}	-5,4405	4,1127
63,43.10^{3}	-40,0	233,15	1,104.10^{-6}	-5,9572	4,2891
285,00.10^{3}	-50,0	223,15	2,456.10^{-7}	-6,6097	4,4813
1,59207.10^{6}	-60,0	213,15	4,397.10^{-8}	-7,3569	4,6915
9,57155.10^{6}	-70,0	203,15	7,313.10^{-7}	-8,1359	4,9225

10,00% TiO_2 – $LiBF_4$ – PC, +12.3.2008; -1.4.2008

R (Ω)	t (°C)	t (K)	κ ($S.cm^{-1}$)	log κ ($S.cm^{-1}$)	1000/t (K^{-1})
176,3	60,0	333,15	$3,347.10^{-4}$	-3,4754	3,0017
209,4	50,0	323,15	$2,818.10^{-4}$	-3,5501	3,0945
259,9	40,0	313,15	$2,270.10^{-4}$	-3,6440	3,1934
328,8	30,0	303,15	$1,794.10^{-4}$	-3,7461	3,2987
353,5	26,5	299,65	$1,669.10^{-4}$	-3,7775	3,3372
635,1	15,0	288,15	$1,086.10^{-4}$	-3,9640	3,4704
873,7	5,0	278,15	$7,897.10^{-5}$	-4,1025	3,5952
997,0	0,0	273,15	$6,921.10^{-5}$	-4,1598	3,6610
1235,0	-5,0	268,15	$5,587.10^{-5}$	-4,2528	3,7293
1472,0	-10,0	263,15	$4,688.10^{-5}$	-4,3291	3,8001
2623,0	-20,0	253,15	$2,631.10^{-6}$	-4,5799	3,9502
5196,0	-30,0	243,15	$1,328.10^{-6}$	-4,8768	4,1127
$14,52.10^3$	-40,0	233,15	$4,752.10^{-6}$	-5,3231	4,2891
$35,96.10^3$	-50,0	223,15	$1,919.10^{-7}$	-5,7170	4,4813
$227,40.10^3$	-60,0	213,15	$3,034.10^{-8}$	-6,5179	4,6915
$1,56087.10^6$	-70,0	203,15	$4,421.10^{-8}$	-7,3545	4,9225