



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

## ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

# GELOVÉ POLYMERNÍ ELEKTROLYTY MODIFIKOVANÉ IONTOVÝMI KAPALINAMI S POUŽITÍM APROTICKÝCH ROZPOUŠTĚDEL

GEL POLYMER ELECTROLYTES MODIFIED BY IONIC LIQUIDS WITH APROTIC SOLVENTS

## DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

## AUTOR PRÁCE

AUTHOR

**Bc. Michaela Pospíšilová**

## VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

**Ing. Michal Jahn**

**BRNO 2018**



# Diplomová práce

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

Ústav elektrotechnologie

**Studentka:** Bc. Michaela Pospíšilová

**ID:** 155598

**Ročník:** 2

**Akademický rok:** 2017/18

**NÁZEV TÉMATU:**

## **Gelové polymerní elektrolyty modifikované iontovými kapalinami s použitím aprotických rozpouštědel**

**POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:**

Prostudujte literaturu týkající se gelových polymerních elektrolytů pro lithno-iontové akumulátory a iontových kapalin.

Vyberte alespoň čtyři vhodné iontové kapaliny pro použití v lithno-iontových akumulátorech.

Připravte gelové elektrolyty modifikované těmito iontovými kapalinami.

Proměřte elektrické a elektrochemické vlastnosti připravených vzorků.

Měření vyhodnoťte a přihlédněte i k mechanickým vlastnostem vzorků a vhodnosti použití pro lithno-iontové akumulátory.

**DOPORUČENÁ LITERATURA:**

Podle doporučení vedoucího práce.

**Termín zadání:** 5.2.2018

**Termín odevzdání:** 22.5.2018

**Vedoucí práce:** Ing. Michal Jahn

**Konzultant:**

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

**UPOZORNĚNÍ:**

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

## **ABSTRAKT**

Tato diplomová práce se zaměřuje na měření elektrické vodivosti gelových polymerních elektrolytů, jejich přípravu a zabývá se změnami vlastností z hlediska poměru zastoupení jednotlivých látek v gelovém elektrolytu.

Teoretická část pojednává o elektrochemii jako takové, o gelových elektrolytech, vodivosti elektrolytů, přípravě gelových elektrolytů, použitých měřících metodách, vyhodnocení naměřených výsledků a o vlastnostech iontových kapalin.

V praktické části je shrnut postup přípravy gelových elektrolytů spolu s iontovými kapalinami, použité chemikálie pro výrobu gelů. Pomocí impedanční techniky a lineární voltametrie jsou vyhodnoceny výsledky, dopočítány hodnoty elektrické vodivosti elektrolytu a potenciálových oken.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Elektrochemické zdroje proudu, Gelové polymerní elektrolyty, Iontová vodivost, Iontové kapaliny, Polymerace, Impedanční spektroskopie, Cyklická voltametrie, MMA, EDMA, PC, LiClO<sub>4</sub>.

## **ABSTRACT**

This graduate thesis is focused on measuring the electrical conductivity of the gel polymeric electrolytes, their preparation and deals with the changes of the performance ratio of the individual substances in gel electrolyte

The theoretical part deals with electrochemistry, gel electrolytes, the conductivity of electrolytes, gel electrolytes preparation, methods used to evaluate the measured results and on the properties of the ionic liquids.

In the practical part is summarized the process of preparing gel electrolytes, the chemicals to prepare the gels with ionic liquids. The results are evaluated by using impedance technique and linear voltammetry, there are calculated the values of the electrical conductivity of the electrolyte and potential windows.

## **KEYWORDS**

Electrochemical power source, Gel polymer electrolytes, Ionic conductivity, Ionic liquids, Polymerization, Impedance spektroskopy, Cyklic voltammetry, MMA, EDMA, PC, LiClO<sub>4</sub>

POSPÍŠILOVÁ, M. *Gelové polymerní elektrolyty modifikované iontovými kapalinami s použitím aprotických rozpouštědel*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2018. 74 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Michal Jahn.

# Prohlášení

Prohlašuji, že jsem svoji diplomovou práci na téma Gelové polymerní elektrolyty modifikované iontovými kapalinami s použitím aprotických rozpouštědel vypracovala samostatně s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou v práci citovány a uvedeny v seznamu použité 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/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 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 20. května 2018

.....

podpis autora

# Poděkování

Chtěla bych poděkovat vedoucímu diplomové práce Ing. Michalu Jahnovi za odborné vedení, pomoc při vykonávání praktické části a další cenné rady při zpracování diplomové práce. Ráda bych také poděkovala své mamince za soustavnou podporu během celého studia.

V Brně dne 20. května 2018

.....

podpis autora

# Obsah

Úvod.....	9
1. Teoretická část.....	10
1.1. Elektrochemie, elektrolyty.....	10
1.1.1. Pevné elektrolyty .....	10
1.1.2. Kapaln� elektrolyty.....	10
1.1.3. Gelov� elektrolyty.....	11
1.1.3.1. Nejvíce vyu�zov�n� polymery .....	11
1.1.3.2. Methakryláty.....	12
1.1.3.3. Polyethylenoxid (PEO).....	12
1.1.3.4. Polyvinylidendifluorid (PVdF).....	12
1.2. Mechanismy v gelových polymerních elektrolytech .....	12
1.2.1. Polymerace.....	13
1.2.1.1. Polymerace prostrednictv�m UV záření .....	13
1.2.1.2. Polymerace na základě roztaven� a vytvrzení polymeru .....	14
1.2.1.3. Tepeln� polymerace.....	14
1.2.1.4. Chemick� polymerace .....	14
1.2.2. Koncentrační závislost soli v rozpou�tledle.....	14
1.2.3. Rozpustnost solí.....	15
1.2.4. Iontov� vodivost .....	15
1.3. Iontov� kapaliny .....	17
1.3.1. Historie.....	17
1.3.2. Vlastnosti a vznik iontových kapalin.....	17
1.3.3. Vybran� vlastnosti iontových kapalin.....	18
1.3.4. Vyu�zit� iontových kapalin.....	18
1.3.5. Iontov� kapaliny vyu�zov�n� jako rozpou�tledla.....	18
1.3.6. Iontov� kapaliny vyu�zov�n� jako katalyzátory .....	19
1.4. M�r�c� metody.....	20
1.4.1. Impedanční spektroskopie .....	20
1.4.2. Cyklick� voltametrie.....	21
1.4.3. Line�rn� voltametrie (LSV) .....	23
2. Experiment�ln� část .....	24

2.1.	Použité chemikálie .....	24
2.1.1.	Chloristan lithný ( $\text{LiClO}_4$ ) .....	24
2.1.2.	Lithium hexafluorofosfát ( $\text{LiPF}_6$ ) .....	24
2.1.3.	Propylen karbonát (PC) .....	25
2.1.4.	Etylen karbonát (EC) .....	25
2.1.5.	Dietylen karbonát (DEC) .....	25
2.1.6.	Methyl methakrylát (MMA) .....	25
2.1.7.	Ethylenglykol dimethakrylát (EDMA) .....	26
2.1.8.	Benzoin ethyl ether (BEE) .....	26
2.1.9.	Použité iontové kapaliny (IL) .....	26
2.2.	Použité pomůcky a přístroje .....	29
2.2.1.	Příprava gelového polymerního elektrolytu .....	29
2.2.1.1.	Podrobný popis technologického postupu přípravy gelového polymerního elektrolytu .....	29
2.2.2.	Zkušební příprava gelového elektrolytu .....	34
2.3.	Příklad výpočtu chemického složení .....	34
2.3.1.	Příklad výpočtu soli v rozpouštědle pro koncentraci 0,4 mol/l a dopočítání jednotlivých látek, které jsou uvedeny v tabulkách: .....	34
2.3.2.	Příklad výpočtu gelového polymerního elektrolytu modifikovaného iontovou kapalinou .....	37
2.4.	Koncentrační závislost soli v rozpouštědle .....	40
2.5.	Optimalizace množství monomeru .....	45
2.6.	Modifikace gelového elektrolytu iontovou kapalinou .....	47
2.7.	Modifikace GPE přidáním IL EMIM TFSI .....	48
2.8.	Modifikace GPE přidáním EMIM $\text{BF}_4$ .....	52
2.9.	Modifikace GPE přidáním EMIM DCA .....	56
2.10.	Modifikace GPE přidáním EMIM $\text{PF}_6$ .....	60
3.	Shrnutí výsledků .....	64
4.	Cíl práce .....	66
5.	Závěr .....	67
	Seznam použité literatury .....	68
	Seznam obrázků .....	72
	Seznam tabulek .....	74



# Úvod

V odvětví baterií a moderních chemických zdrojů se začínají vyvíjet neustále nové materiály či technologie. Vývoj se zaměřuje především na náhradu stávajících materiálů a nalezení bezpečnějších, levnějších, spolehlivějších, ekologičtějších a efektivnějších zdrojů. Mezi velice perspektivní materiály v oblasti užívaných chemických zdrojů patří gelové polymerní elektrolyty (GPE). Tyto elektrolyty mají uplatnění nejen v oblastech lithno-iontových akumulátorů, ale také pro elektrochromní zařízení či superkondenzátory.

Gelové elektrolyty mají na rozdíl od kapalných elektrolytů řadu výhod. Mezi hlavní výhodu se řadí pevnost gelu, tudíž nehrozí vylití elektrolytu. Dále mají tyto gely větší mechanickou odolnost, odolnost vůči vibracím, mechanickému namáhání a poškození, vysokým teplotám či tlakům, vynikají také vyšší odolností vůči objemovým změnám elektrod a dobrou přilnavostí gelu k povrchu elektrody. Stabilita gelových elektrolytů je poměrně vysoká, rozsah využitých potenciálových oken je od hodnot 3 až 5 V. V současné době mají GPE srovnatelnou iontovou vodivost jako kapalně elektrolyty. Samotná příprava GPE je kombinací soli, rozpouštědla, monomeru, síťovacího činidla a iniciátoru polymerace.

Úvodem diplomové práce je popsána problematika elektrolytů jako takových, gelových elektrolytů a vybraných měřících metod. Experimentální část diplomové práce je zaměřena na podrobný popis použitých chemikálií, dále na výpočty množství chemikálií pro přípravu gelových polymerních elektrolytů, samotnou přípravu, zpracování a vyhodnocení naměřených výsledků.

Cílem této diplomové práce je příprava gelových polymerních elektrolytů spolu s vybranými druhy iontových kapalin. Vyhodnocení naměřených výsledků probíhá na základě posouzení jejich měrné elektrické vodivosti za pomoci metody elektrochemické impedanční spektroskopie a lineární voltametrie.

# 1. Teoretická část

## 1.1. Elektrochemie, elektrolyty

Elektrochemie je věda, která se zabývá chováním elektrod a elektrolytů. Elektrolyt lze popsat jako soustavu, ve které kladné a záporné ionty umožňují průchod elektrického proudu. Vznik elektrického proudu je obecně dán pohybem elektrického náboje. Vodiče lze rozdělit do dvou skupin. Vodiče prvního druhu, ve kterých je proud veden pomocí elektronů a vodiče druhého druhu, kde je elektrický proud veden pomocí iontů (kationty, anionty). Elektrolyty vznikají elektrolytickou disociací a lze je připravit rozpuštěním soli v polárním rozpouštědle. [1] [6]

Elektrolyty jsou hlavní složkou akumulátorů a baterií. Můžeme je rozdělit do tří základních kategorií: 1) pevné 2) kapalné 3) gelové

### 1.1.1. Pevné elektrolyty

Pevným elektrolytem může být pevná látka nebo keramický materiál, který je charakteristický vysokou vodivostí, např. sloučeniny na bázi  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Ve vlhkých podmínkách jsou tyto elektrolyty velmi nestabilní. Pevné elektrolyty lze charakterizovat i jako iontové krystaly, ve kterých dochází k poruchám této krystalické mřížky. Díky tomu dochází k transportu iontů, a tím se zvyšuje elektrická vodivost. Pokud mluvíme o poruše, jedná se nejčastěji o Schottkyho nebo Frenkelova poruchu. Schottkyho porucha, je porucha v pravidelném uspořádání iontů v krystalu vzniklá přenesením iontu na okraj či povrch krystalu. Tato neobsazená mřížková poloha se nazývá vakance (místa, kde chybí atom). Naopak pokud má atom tendenci posunout se do prostoru mezi atomy (intersticiální pozice) výsledkem je Frenkelův defekt. [1] [2] [12]

### 1.1.2. Kapalné elektrolyty

Kapalné elektrolyty jsou charakteristické tím, že jsou schopné vést elektrický proud. Jsou velmi dobře vodivé a přilnavé k povrchu elektrody. Tyto elektrolyty jsou využívány v Li-ion bateriích. Tento druh elektrolytů lze dělit do dvou skupin, ionofory a ionogeny. Ionofor je organická sloučenina vytvářející komplex s ionty. Vodivost roztoku ionoforu je závislá na koncentraci, viskozitě rozpouštědla a také na dielektrické konstantě. Ionogen je sloučenina, jejíž krystaly se skládají z molekul a je schopná vytvořit ionty při reakci s vhodným rozpouštědlem. Kapalné elektrolyty vynikají vysokou iontovou vodivostí a dobrou přilnavostí s povrchem elektrody. [1] [2] [12] [14]

### 1.1.3. Gelové elektrolyty

Polymerní elektrolyt lze definovat jako membránu, na které se uskutečňuje přenos nabitých částic. Jsou to materiály, které nejsou ani pevnými látkami ani tekutinami, ale blíží se svými kohezními vlastnostmi pevným látkám a mají difúzní charakter kapalin. Z tohoto důvodu se tyto elektrolyty staly relevantními vzhledem k jejich využití jako vynikající náhražky kapalných elektrolytů, nebo jako oddělovače v iontových zařízeních včetně baterií, superkondenzátorů, palivových článků, elektrochromních zařízení atd. Již v roce 1973 byl představen první polymerní elektrolyt, ale svým způsobem významný přínos těchto elektrolytů započal až rokem 1980. Polymerní elektrolyty lze dělit na suché, pevné a gelové polymerní elektrolyty. GPE jsou v dnešní době velice studovanými materiály a mezi první generaci těchto elektrolytů řadíme elektrolyty na bázi polyethylenoxidu. Jedná se o systém tvořený polymerem a solí (např. PEO-LiClO<sub>4</sub>). Další systém je na bázi polymer-rozpouštědlo-sůl, a to např. PEO-PC-LiClO<sub>4</sub>. [1] [2] [12] [14]

Polymerní gelový elektrolyt můžeme popsat jako roztok elektrolytu v polárním rozpouštědle, který je zabudován do struktury polymeru. Jedná se o iontový systém, který obsahuje pohyblivé anionty i kationty. Vodivost těchto GPE se obvykle pohybuje v řádu jednotek mS/cm. Ve srovnání s kapalným elektrolytem, gelové polymerní elektrolyty mají několik výhod, jako je např. rychlejší nabíjení/vybíjení, prosakování, nižší samovybíjení, zamezování vnitřního zkratu či potenciálně vyšší hustota energie. Nicméně, iontová propustnost polymerních gelových elektrolytů je řádově nižší, než je tomu u kapalných elektrolytů, zejména protože polymerní struktura omezuje pohyblivost iontů. V některých případech je iontová vodivost srovnatelná s kapalnými. [1] [2] [12] [14]

GPE by měl mít [2] [13]:

- vysokou iontovou vodivost v širokém rozsahu teplot
- dobré mechanické a elektrochemické vlastnosti
- vysoké převodové číslo
- teplotní a elektrochemická stabilitu
- kompatibilitu s elektrodou
- vysokou životnost

#### 1.1.3.1. Nejvíce využívané polymery

Hlavní funkcí polymeru v gelovém elektrolytu je zadržení co nejvyššího množství elektrolytu, a přitom zachování mechanických vlastností pevných látek. Mezi vybranými polymery jsou např.:

### 1.1.3.2. Methakryláty

Tyto polymery zaujímají velkou skupinu monomerů/polymerů. Užívají se pro přípravu gelových polymerních elektrolytů. Mezi nejznámější řadíme polymer polymethylmethakrylát (známý pod zkratkou PMMA). PMMA je bezbarvá látka, u které se teplota polymerace pohybuje od teploty 100 °C do 130 °C. Gelové elektrolyty na bázi PMMA vynikají svými vlastnostmi, a to jak elektrochemickými, tak mechanickými. Dalším zástupcem methakrylátů je 3-(Trimethoxysilyl)propyl methakrylát, zkratkou TSPMA. TSPMA obsahuje sililovou skupinu, díky níž dosahuje i vyšší požární odolnosti. Pro optimalizaci vlastností se používá v kopolymerech (např. EOEMA-TSPMA). Posledním velice známým a užívaným zástupcem je ethoxyethyl methakrylát (zkratkou EOEMA), který obsahuje ve svém uspořádání etherově vázaný atom kyslíku, který slouží jako ohebné „kolená“. Ohebná „část“ umožňuje polymeru větší ohebnost a snadnější průchod iontů elektrolytem.[1] [13] [14]

### 1.1.3.3. Polyethylenoxid (PEO)

Polyethylenoxid, známý pod zkratkou PEO, je syntetický polyether, který je rozpustný ve vodě, a i v mnoha jiných organických rozpouštědlech. Je biologicky kompatibilní s nízkým prahem toxicity, naopak vysokým bodem tání. Obsahuje strukturní jednotku jednotku  $[-CH_2 - CH_2 - O - ]_n$ . Vrstvy PEO se připravují tak, že dojde k rozpuštění PEO v určitém rozpouštědle, které obsahuje Li sůl a dochází tak k odpaření v atmosféře s minimální hodnotou vlhkosti. Polyethylenoxidy se vyznačují velmi nízkou iontovou vodivostí, která je v rozmezích od  $10^{-8}$  S/cm až do  $10^{-4}$  S/cm v teplotním rozsahu 40 - 100 °C. Z této vlastnosti vyplývá, že tyto elektrolyty nejsou použitelné při teplotách okolí, ale výjimkou je zvýšená teplota prostředí. [1] [13] [14]

### 1.1.3.4. Polyvinylidendifluorid (PVdF)

Tento polymer je velice chemicky stabilní a často používaný v přípravě GPE. Složení GPE je založeno na přesném poměru solí lithia spolu s rozpouštědlem. Jako rozpouštědlo se volí ethylen karbonát či propylen karbonát. Pomocí PVdF se připravují velmi tenké porézní membrány. Tyto membrány jsou schopny zadržet velké množství elektrolytu a v elektrochemických zdrojích slouží jako separátory.

## 1.2. Mechanismy v gelových polymerních elektrolytech

Se vznikem gelových polymerních elektrolytů je spjata několik procesů, které se podílejí na vzniku daného elektrolytu a jeho vlastnostech. Mezi nejvýznamnější mechanismy lze řadit polymeraci, iontovou vodivost, a jiné. [3] [27] [34]

### 1.2.1. Polymerace

Obecně definice slova polymer pochází z řečtiny a znamená „mnoho částí“. Polymer je dlouhá molekula skládající se z mnoha stejných nebo podobných stavebních bloků, které jsou vzájemně spojeny kovalentními vazbami. Většina velkých molekuly nebo makromolekul, jsou polymery. Lze říci, že opakující se jednotky, které slouží jako stavební kameny polymeru, jsou malé molekuly zvané monomery.[3] [13]

Polymerace je proces připojení těchto monomerů dohromady a vytvoření tak velké makromolekuly, která zaujímá různý tvar a velikost. Polymerní látky dělíme do dvou skupin, těmi jsou termoplasty a reaktoplasty. Termoplasty jsou lineární a větvené polymery, které jsou tepelně tvárné, působením tepla měknou, a naopak působením chladu opět tuhnutí (např. PVC-polyvinylchlorid). Termosety, nazývané jako reaktoplasty, jsou tepelně tvárné polymery, u kterých působením tepla dochází k chemické reakci a vytvrzují se tak, mění se nevratně do netavitelného a nerozpustného stavu (např. epoxidy). [3]

Aby mohlo dojít k vytvoření polymerní sítě, je třeba vytvořit mezi makromolekulami určitý počet spojů. Jakmile dojde k zesítnění polymeru, gel se svými vlastnostmi blíží vlastnostem pevných látek, a to i v případě, že v polymerní síti obsahuje tekuté rozpouštědlo. Vznik makromolekulárních látek je zapříčiněn následujícími reakcemi: polymerací, polykondenzací, polyadící, koordinační polymerací a řetězovou polymerací (radikálová a iontová). Běžně užívanými reakcemi jsou polymerace v bloku, polymerace v roztoku, polymerace v suspenzi, polymerace v emulzi, polymerace iontové a polymerace koordinační. [3]

Gelové polymerní elektrolyty lze je připravit třemi základními způsoby:

- polymerace prostřednictvím UV záření
- polymerace na základě roztavení a vytvrzení polymeru
- tepelnou polymerací
- chemickou polymerací

#### 1.2.1.1. Polymerace prostřednictvím UV záření

Při světelné polymeraci dochází k tomu, že se tekutý elektrolyt uchytlí ve fotocitlivém polymeru. Roztok, který obsahuje monomer a malé množství fotoiniciátoru je smíchán s kapalným elektrolytem složeným z organické kapaliny a alkalické soli. Pokud chceme dosáhnout větší pružnosti a ohebnosti gelu, je třeba dodat navíc menší množství flexibilního polymeru. V takovém případě jsou složky lithné nebo jiné soli rozpuštěny v organické kapalině, kam je následně přidán monomer a fotoiniciátor (UV). Promíchaný roztok je vylit přímo na lithiovou fólii nebo na propustný papír a osvětlován UV zářením. Po dobu působení UV záření se aktivuje tzv. iniciátor polymerace a dochází ke vzniku polymerní sítě, až se docílí požadované polymerace. Metodou světelného formování lze vytvořit gelové vrstvy o tloušťce 100-200  $\mu\text{m}$ .

Používané materiály, které polymerují při ozáření, byly např. diakrylát a methakrylát. [1] [11] [12] [13]

#### **1.2.1.2. Polymerace na základě roztavení a vytvrzení polymeru**

U této tzv. polymerace dochází k roztavení hostujícího polymeru, ten se následně smíchá s tekutým elektrolytem složeným z organické kapaliny a lithné nebo jiné soli. Tento děj zapříčiní vznik horkého a viskózního roztoku. Horký roztok je nalit do teflonové formy, kde vytváří tenký polymerní elektrolytický film. Jedni z prvních výzkumníků gelových elektrolytů byli Feuillade a Perche. Jednalo se o polymery na bázi PAN, obsahující propylenkarbonát a  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  v cele skládající se z CuS katody a Li anody. Následně byly zkoumány i systémy, které obsahovaly lithné soli ( $\text{LiClO}_4$ ) a hostující polymerní materiály na bázi  $\text{PVF}_2$ . Vodivost těchto elektrolytů je různá, záleží na složení elektrolytu, pohybuje se mezi  $10^{-8}$  až  $10^{-4}$  S/cm při pokojové teplotě. [1] [11] [12]

#### **1.2.1.3. Tepelná polymerace**

Tento druh tepelné polymerace je založen na stejném principu, jako je polymerace prostřednictvím UV záření s rozdílem použití iniciátoru tepelné polymerace. Složky lithné nebo jiné soli jsou rozpuštěny v aprotickém rozpouštědle, kam je následně přidán monomer a iniciátor tepelné polymerace. Promíchaný roztok je vylit přímo na lithiovou fólii nebo na propustný papír a zahříván stálou teplotou až k dosažení požadované polymerace. [6] [11]

#### **1.2.1.4. Chemická polymerace**

Při chemickém formování gelových elektrolytů se využívá bazální pryskyřice Superacryl. Tato methylmethakrylátová pryskyřice je využívána zejména v zubním lékařství pro ortodontické aparáty, snímatelné protézy a jiné. Obsahuje tekutý monomer a práškovitý oligomer, který je po smíchání iniciován k polymeraci. Do roztoku alkalické soli ( $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ , nebo jiné) a organické kapaliny PC vakuově destilované se přidá požadované množství monomeru a oligomeru. Po krátkém, ale intenzivním a důkladném promíchání se směs rozlije např. do Petriho misky tak, aby vznikla požadovaná tloušťka gelového elektrolytu. Tímto způsobem lze jednoduše připravit elektrolyt bez potřeby ohřívání nebo osvětlování. Množstvím práškového oligomeru ve směsi je dána doba tuhnutí. Čím více prášku, tím rychleji směs tuhne. Vodivost se pohybuje v rozmezí  $10^{-4}$  až  $10^{-3}$  S/cm při pokojové teplotě. [3] [12]

#### **1.2.2. Koncentrační závislost soli v rozpouštědle**

Pokud chceme dosáhnout vyšší iontové vodivosti v gelových polymerních elektrolytech, je zapotřebí zvýšit počet nosičů náboje. Zvýšení množství nosičů náboje je závislé na molární koncentraci soli v rozpouštědle. Každý polymerní elektrolyt má své tzv. koncentrační optimum, při jehož dosažení a následném zvyšování množství

solí dojde k poklesu vodivosti. Snížením vodivosti se snižuje počet nosičů náboje a dojde tak k omezení pohyblivosti volných iontů. Omezení vodivosti může být také způsobeno navýšením množství soli, které způsobí tuhnutí polymerního řetězce a snížení iontové pohyblivosti systému. [12] [27]

### 1.2.3. Rozpustnost solí

Je-li je mřížková energie solí kompenzována dostatečným množstvím interakcí mezi iontem a rozpouštědlem dojde k rozpuštění soli. Polární skupiny polymerních elektrolytů jsou vázány na řetězec polymeru. Jejich anionty jsou pouze slabě hydratované. Pro rozpustnost solí je však rozhodující hydratační energie kationtu. Síla vzájemného působení mezi kationtem a polymerem kromě typu použité soli a vstupního monomeru, závisí také na teplotě, tlaku a molární koncentraci soli. [37]

### 1.2.4. Iontová vodivost

Vodivost látek, která je podmíněna existencí volně pohyblivých iontů se nazývá iontová vodivost. Přenos iontů v elektrolytech se uskutečňuje náhodným pohybem (Brownův pohyb). Pokud na částice nepůsobí vnější pole, iontový pohyb je neuspořádaný. Jakmile však dojde k připojení elektrického pole, iontový pohyb se stává usměrněným a začíná protékat elektrický proud. Jelikož proud vzniká pohybem iontů, které mají menší pohyblivost než elektrony, vodivost iontů je menší než u elektronů. Iontovou vodivost lze dělit do dvou skupin [1] [13]:

- 1) **Vlastní iontová vodivost** – iontová vodivost způsobená ionty, které se vytvořily disociací molekul
- 2) **Nevlastní iontová vodivost** - iontová vodivost způsobená pohybem cizích atomů (příměsi)

Iontová vodivost elektrolytu je závislá především na teplotě. Pokud dojde ke zvýšení teploty, vzroste pohyblivost iontů. S rostoucí teplotou také klesá viskozita elektrolytu, tím nižší viskozita, tím snadnější pohyb iontů a vyšší vodivost elektrolytu. Podobně jako v jiných (elektronových) vodičích, i v elektrolytech platí Ohmův zákon. [12]

$$\Delta U = R \times I \quad (1)$$

kde  $\Delta U$  je úbytek napětí (V),  $R$  je odpor ( $\Omega$ ) a  $I$  je protékající proud (A).

Celkový odpor však lze určit ze vztahu:

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

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

Vztah pro výpočet vodivosti je dán množstvím, velikostí a pohyblivostí nosičů náboje.

$$\gamma = \sum_i n_i q_i \mu_i \quad (3)$$

kde  $n_i$  je množství nosičů náboje,  $q_i$  velikost nosičů náboje,  $\mu_i$  odpovídá pohyblivosti nábojů. [12]



## 1.3. Iontové kapaliny

### 1.3.1. Historie

Doposud není známo přesné datum objevu první iontové kapaliny. S rokem 1888 přichází Gabriel s první zmínkou o ethylamonium nitrátu (s bodem tání 52-55 °C). Dále byla objevena jedna z opravdových iontových kapalin, a tou byl ethylamonium nitrát  $[\text{EtNH}_3]^+ + [\text{NO}_3]^-$  (bod tání 12 °C), který objevil Waldenem. Pokrok nastal ve 40. letech 20. století, kdy Frank Hurley a Tom Weir připravili sůl, která za laboratorních teplot byla kapalná. Sůl byla připravena smícháním alkylypyridinua chloridu s alumina chloridem. Dokázali tak, že obě soli spolu rychle reagují a vytvoří se tak čistá a bezbarvá sůl, tedy iontová kapalina. Vývoj pokračoval zkoumáním vlastností iontových kapalin. Nejdříve byly zkoumány elektrochemické vlastnosti, dále katalytické a rozpouštějící vlastnosti. Iontové kapaliny lze dělit do tří generací. První generace tvořila tzv. tetrachloroalumináty. Tetrachloroalumináty byly poněkud na vzduchu nestálé a citlivé na vlhkost. Díky bádání a zkoumání byla vytvořena druhá generace. Iontové kapaliny druhé generace jsou založeny na využití nekoordinujících anionů odolných vůči hydrolýze a oxidaci. Následoval vývoj a objevení třetí generace iontových kapalin, které měly sloužit jako rozpouštědla i jako katalyzátory.[4]

### 1.3.2. Vlastnosti a vznik iontových kapalin

Iontové kapaliny jsou složeny z organického kationu a anorganického či organického anionu. Charakteristický bod tání je nižší než hodnota 100 °C. V dnešní době lze narazit i na iontové kapaliny kapalné za laboratorní teploty. Mezi výhody lze zmínit nulovou tenzi par, vysokou termostabilitu, nízkou toxicitu, nehořlavost, velmi široké teplotní rozmezí, v němž jsou kapalné a jedinečné solvatační vlastnosti. Lze je využít jako náhradu těkavých organických rozpouštědel a jsou vhodným prostředím pro přípravu chemických reakcí. Sloučeniny, které by měly iontový charakter a při tom nízký bod tání jsou soli, ve kterých nedochází ke koordinaci mezi kationem a anionem.[4] [12]

Pokud chceme docílit nízkého bodu varu a vytvořit tak z iontové sloučeniny kapalinu, je nezbytné dosáhnout určité struktury iontů. Nebytná podmínka je nekoordinace mezi anionem a kationem. Je tomu např. u aniontu a kationtu, které jsou tak prostorově bráněny okolními substituenty. Lze uvést např. sloučeniny, které obsahují kvartérní atom dusíku (pyridinové, imidazolivé, amoniové soli, a další) nebo fosforu (fosfoniové soli) či síry (sulfoniové soli). [4] [12] [15]

Z hlediska stability iontové kapaliny je velmi důležitá podmínka, kde by byl atom nesoucí náboj plně substituován, ten pak snadněji odstupuje, a to způsobuje rozklad soli.

### 1.3.3. Vybrané vlastnosti iontových kapalin

- Běžně dostupné a snadno připravitelné
- Jejich výskyt je v širokém teplotním rozmezí od -96 °C do +200 °C a v této oblasti jsou nerozkladné
- Termická stabilita i nad 200 °C, je potřeba u reakcí, které vyžadují vysokou teplotu v iontových kapalinách
- Dokáží rozpustit mnoho organických, anorganických a organokovových sloučenin
- Uchování iontových kapalin lze bez rozkladu po dlouhý čas
- Jsou dobrými katalyzátory a využívají se jako rozpouštědla
- Kyselost okolo  $pK_a \approx -20$
- Jsou využívány jako Lewisovské, Brønstedtovské, Franklinovské a „superkyselé“ katalyzátory
- Obecně se nekoordinují s kovovými komplexy, enzymy a s různými organickými substráty
- Rozpustnost je dána povahou kationu a anionu
- Jsou charakteristické skoro nulovou tenzí par
- Snadno uchovatelné
- Nehořlavé
- Délka alkylového řetězce a charakter aniontu mění vlastnosti iontových kapalin [4] [12] [15]

### 1.3.4. Využití iontových kapalin

Díky jejich jedinečným vlastnostem a možnostem syntézy téměř „na míru“ poskytují široké pole aplikací. Lze je využít v syntetické chemii pro řadu reakcí, mohou sloužit k dělení plynných i kapalných směsí, dále se dají využít jako elektrolyty v bateriích, lubrikanty a jiné. Existují také iontové kapaliny, které jsou stále za extrémně nízkých teplot (až -140 °C). Specifické vlastnosti přinesly i výhody jako jsou např. vysoká selektivita a poměrně rychlá kinetika při studiu kapalinové extrakce různých radionuklidů.[4]

### 1.3.5. Iontové kapaliny využívané jako rozpouštědla

Iontové kapaliny jsou využívány jako vhodná rozpouštědla pro organické syntézy. Mají potenciální význam použití v separačních procesech. Organická rozpouštědla jsou často používána ve vícefázových extrakčních procesech, kde je však problém s jejich recyklací a znečištěním životního prostředí. [4] [13]

### 1.3.6. Iontové kapaliny využívané jako katalyzátory

Přítomnost iontových kapalin v chemických reakcích urychlí tyto reakce. Mezi velké výhody patří zpracování produktu, kdy odpadají nežádoucí vedlejší produkty, není nutné promytí vodou, organický produkt není mísitelný s iontovou kapalinou a iontová kapalina může být znovu použita.[4] [5] [13]



*Obrázek 1 - Iontová kapalina v pevném skupenství [5]*

## 1.4. Měřící metody

### 1.4.1. Impedanční spektroskopie

Impedanční spektroskopie je metoda vhodná pro studium elektrických vlastností gelů. Impedance je fyzikální veličina vyjadřující elektrický odpor závislý na frekvenci. Tato veličina je vyjádřena komplexním číslem, v kterém je obsažena informace o závislosti dvou veličin, kapacity a rezistence. Značí se písmenem  $Z$ , jednotkou je  $1 \Omega$  [ohm]. Impedanci lze zapsat v kartézském tvaru následujícími rovnicemi:

$$|Z| = Re + Im \quad (4)$$

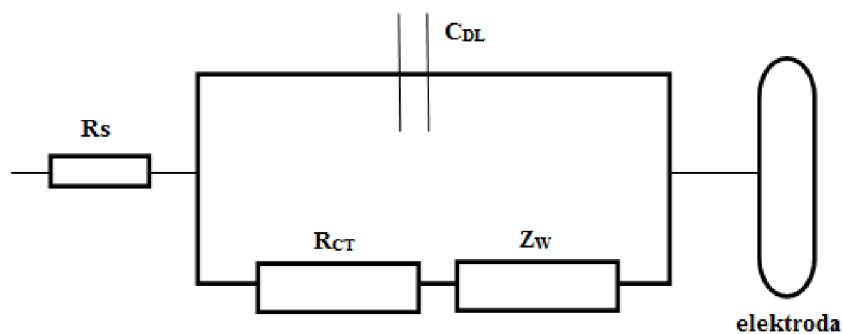
$$Re = |Z| \cos \phi \quad (5)$$

$$Im = |Z| \sin \phi \quad (6)$$

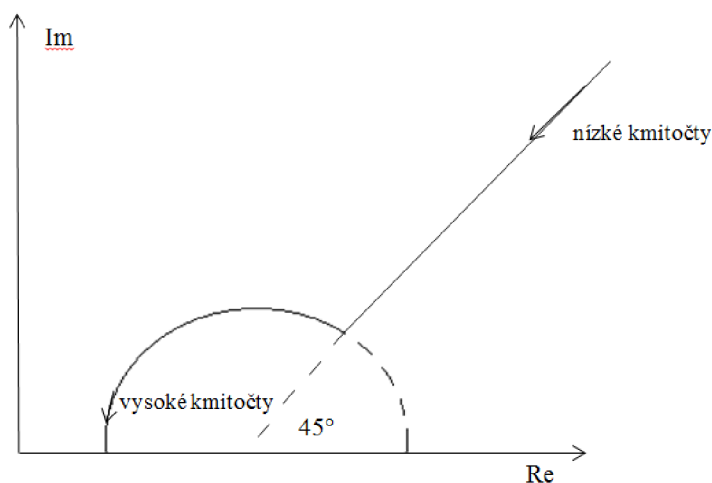
$$|Z| = \sqrt{Re^2 + Im^2} \quad (7)$$

kde  $|Z|$  odpovídá celkové impedanci,  $Im$  značí imaginární složku impedance a  $Re$  reálnou složku impedance, úhel  $\phi$  (fázový úhel), který svírá impedance  $|Z|$  s reálnou osou ( $Re$ ). [9] [33]

Metoda impedanční spektroskopie je užitečnou metodou zkoumající chování daných systémů (např. biosenzorů, elektrod). Výsledkem chování těchto systému jsou informace o elektrochemickém procesu. Výstupní hodnotou je celková impedance systému, která je vyjádřena jako součet reálné složky ( $Re$ ) a imaginární složky ( $Im$ ). Zajímavé děje lze pozorovat v elektrochemickém systému na rozhraní elektroda-elektrolyt. Tyto děje mohou být popsány náhradním obvodem, tzv. Randles obvodem. Rozhraní mezi dvěma systémy lze chápat jako kapacitor, který je nutno doplnit odporem, aby systémem mohl procházet proud. Randles obvod (Obrázek. 2) zahrnuje odpor roztoku  $R_s$ , Warburgovu impedanci  $Z_w$  (ta popisuje difúzi iontů elektrolytu k elektrodovému rozhraní, závisí na koncentraci roztoku), kapacitu dvojvrstvy  $C_{DL}$  a odporu přenosu náboje  $R_{CT}$ . [2] [9] [11]



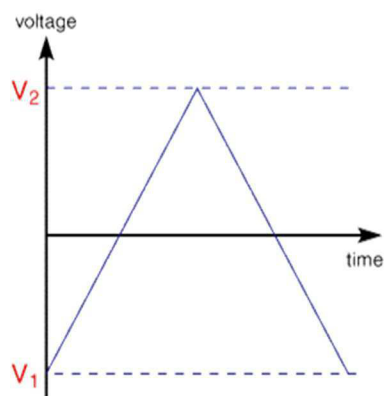
Charakteristickým vyjádřením impedančního spektra je tzv. Nyquistův diagram (Obrázek 3 - Nyquistův diagram). Tento diagram lze rozdělit na část skládající se z půlkružnice a část tvořící přímkou. Půlkružnice je dána odporem přenosu náboje přes dvouvrstvu a lze ji sledovat při vysokých frekvencích. Přímková část definuje děje řízené difúzí a je charakteristická pro nízké frekvence. Každý bod Nyquistova diagramu je impedance na jedné frekvenci. Nyquistův diagram může být reprezentován jako vektor o délce  $|Z|$ . Úhel mezi tímto vektorem a osou  $x$  je nazýván fázovým úhlem. [68][9]



Obrázek 3 - Nyquistův diagram

#### 1.4.2. Cyklická voltametrie

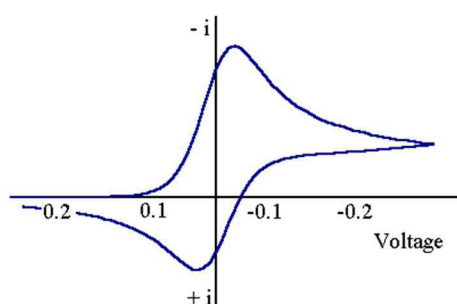
Cyklická voltametrie (CV) je elektrochemická metoda, která se využívá k získání elektrochemického spektra systému a studiu informací o kinetice reakcí. Při této metodě protéká zkoumaným systémem elektrický proud. CV se provádí vykonáním cyklu na pracovní elektrodě a měří se výsledný proud. Potenciál pracovní elektrody se měří proti referenční elektrodě, která udržuje konstantní potenciál a výsledný potenciál vytváří tzv. excitační signál. [13]



Obrázek 4 - Excitační signál [8]

Z Obrázek 4 je patrné, že je od počátku potenciál zvyšován (dopředný sken), následně dosáhne zlomového bodu a závěrem je snižován až ke konečnému potenciálu. Potenciálový extrém (=místo zlomového bodu) je tzv. spínací potenciál, a je to místo, kde je napětí dostatečné k tomu, aby způsobilo oxidaci nebo redukci analytu. Obrázek 4 ukazuje na začátku typickou redukci a závěrem typickou oxidaci. Tento cyklus může být opakován a rychlost skenování se může měnit. Sklon budícího signálu dává tzv. skenovací kurz. Výsledkem CV je závislost proudu protékajícího soustavou na vloženém napětí, tzv. voltamogram. Z jediné analýzy je možné získat neomezený počet voltamogramů. Přístroje, které se používají pro měření voltamogramů jsou soustavy tříelektrodové zapojení, ve kterých je první elektroda pracovní, druhá je referenční a třetí je pomocná. [13] [13] [35]

Cyklický voltamogram se získá měřením proudu na pracovní elektrodě během potenciálových skenů. Obrázek 5 - Cyklický voltamogram ukazuje cyklický voltamogram neboli závislost proudu protékajícího elektrodou vyplývající z jediného snížení elektronů a oxidace. [8] [13]



Obrázek 5 - Cyklický voltamogram

Pro měření voltamogramů (potenciostaty) se využívají moderní přístroje s tříelektrodovým zapojením. První elektroda je pracovní (např. skelný uhlík, Au, Pt, Hg). Druhá elektroda je referenční (buď argentochloridová nebo kalomelová elektroda).

Třetí elektroda je pomocná, zpravidla platinový drátek či plíšek. Mezi první a třetí elektrodou prochází takový proud, aby mezi první a druhou elektrodou byl dodržován požadovaný potenciálový program. Potenciál přiložený na elektrodu může způsobit oxidaci nebo redukci látek v přítomnosti měřeného vzorku. [8]

#### 1.4.3. **Lineární voltametrie (LSV)**

Lineární voltametrii, která vychází z metody cyklické voltametrie, lze popsat jako elektroanalytickou metodu, při které se sleduje závislost proudu procházejícího pracovní elektrodou ponořenou v analyzovaném roztoku na potenciálu, který je na tuto elektrodu vložen z vnějšího zdroje. Grafickým výstupem této závislosti je polarizační křivka. U této metody se potenciál vložený na elektrodu mění lineárně s časem (roste či klesá). Potenciál je lineárně zvyšován od počátečního až ke zlomovému potenciálu a následně snížen až ke konečnému potenciálu. Počáteční potenciál je zpravidla shodný s konečným a tvoří tak jeden cyklus. Omezením cyklu na polovinu dosáhneme výstupu LSV techniky. [35] [36]

Lineární voltametrie je vhodnou metodou k analýze kovových iontů, ale také ke studiu organických látek a biologických makromolekul, a to ve velmi nízkých koncentracích.

## 2. Experimentální část

Praktická část diplomové práce zahrnovala seznámení se s pomůckami potřebnými pro přípravu gelového polymerního elektrolytu (GPE), chemikáliemi, přístroji a dalším vybavením. Součástí experimentální části byl proces přípravy gelového polymerního elektrolytu včetně vytvrzení pomocí UV záření a následné vyhodnocení výsledků na základě elektrochemické impedanční spektroskopie a lineární voltametrie. Základem experimentální části byla optimalizace gelového polymerního elektrolytu, který byl v další části modifikován iontovými kapalinami. [21] [23] [34]

### 2.1. Použité chemikálie

- Chloristan lithný ( $\text{LiClO}_4$ ) – sůl
- Lithium hexafluorofosfát ( $\text{LiPF}_6$ ) – sůl
- Propylen karbonát (PC) – rozpouštědlo
- Etylen karbonát (EC) – rozpouštědlo
- Dietylen karbonát (DEC) – rozpouštědlo
- Methyl methakrylát (MMA) – monomer
- Ethylenglykol dimethakrylát (EDMA) – síťovací činidlo
- Benzoin ethyl ether (BEE) – iniciátor polymerace
- Použité iontové kapaliny (IL)

#### 2.1.1. Chloristan lithný ( $\text{LiClO}_4$ )

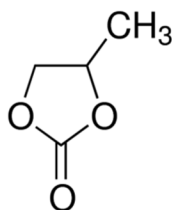
Chloristan lithný je anorganická sloučenina se sumárním vzorcem  $\text{LiClO}_4$ . Je to bílá či bezbarvá krystalická látka, která je významná vysokou rozpustností v mnoha rozpouštědlech. Je využívána hlavně jako sůl pro elektrolyty v Li-ion bateriích, jelikož má řadu výhod, jako vynikající impedanci, dobrou měrnou vodivost, hygroskopičnost a elektrochemickou stabilitu. Při vysokém proudovém zatížení se může stát reaktivním elektrolytem, což je rizikové a jeho hlavní nevýhoda. Molární hmotnost chloristanu lithného je 106,39 g/mol a hustota 2,42 g/cm<sup>3</sup>. [13]

#### 2.1.2. Lithium hexafluorofosfát ( $\text{LiPF}_6$ )

$\text{LiPF}_6$  je anorganická sloučenina. Jedná se o bílý krystalický prášek. Hlavní výhodou je vysoká rozpustnost v nepolárních rozpouštědlech. Molární hmotnost odpovídá hodnotě 151,905 g/mol a hustota 1,50 g/cm<sup>3</sup>. [16]



### 2.1.3. Propylen karbonát (PC)



Obrázek 6 – Strukturální vzorec propylen karbonátu

Propylen karbonát je obecně známý pod zkratkou PC. Je to čirá, hořlavá kapalina, bez zápachu, vysoce teplotně stabilní. V porovnání s ostatními rozpouštědly je velice chemicky odolný. PC se používá nejčastěji k rozpouštění jiných látek, v našem případě slouží jako rozpouštědlo při přípravě gelových polymerních elektrolytů. Molární hmotnost odpovídá hodnotě 102,09 g/mol a hustota 1,205 g/cm<sup>3</sup>. [10] [14]

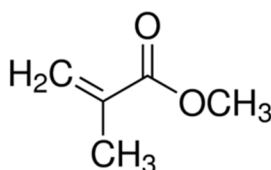
### 2.1.4. Etylen karbonát (EC)

EC je organická sloučenina s chemickým vzorcem C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>. Skládá se z kyseliny uhličitě a karbonátového esteru etylenglykolu. Za běžné pokojové teploty (25 °C) je EC průhledná, krystalická, pevná látka bez zápachu. V kapalném stavu je to bezbarvá kapalina bez zápachu. Molární hmotnost je 88,06 g/mol a hustota: 1,321 g/cm<sup>3</sup>. [21]

### 2.1.5. Dietylen karbonát (DEC)

Dietylen karbonát je uhličitánový ester kyseliny uhličitě a etanolu s chemickým složením C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>. Při pokojové teplotě (25 °C) je dietylen karbonát čirá kapalina. Molární hmotnost je 118,13 g/mol a hustota 0,975 g/cm<sup>3</sup>. [22]

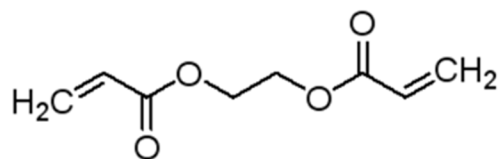
### 2.1.6. Methyl methakrylát (MMA)



Obrázek 7 - Strukturální vzorec methyl methakrylátu

Methyl methakrylát, zkratkou MMA, je methyl ester kyseliny methakrylové. Je to bezbarvá, čirá kapalina. Používá se při výrobě plastů a pryskyřic. Polymerací MMA vznikne polymethyl methakrylát (PMMA), který má velmi dobré elektrochemické a mechanické vlastnosti. Molární hmotnost odpovídá hodnotě 100,121 g/mol a hustota 0,94 g/cm<sup>3</sup>. [14]

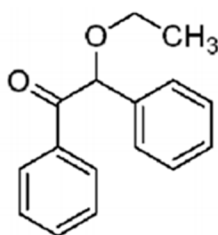
### 2.1.7. Ethylenglykol dimethakrylát (EDMA)



Obrázek 8 - Strukturální vzorec ethylenglykol dimethakrylátu

EDMA se řadí do velké skupiny syntetických pryskyřic typu akrylátů. Akryláty jsou nejrozšířenějšími plastickými hmotami používanými ve stomatologii. Je to bezbarvá kapalina používaná jako síťovací činidlo pro vytvoření vazeb v makromolekulárních řetězcích. Pokud se EDMA použije spolu s methyl methakrylátem, jeví se jako gel. Tohoto lze dosáhnout už při relativně malých koncentracích. Použití zkratky EDMA není jednoznačné. Pro ethylenglykol dimethakrylát je možné běžně nalézt také zkratku EGDMA nebo EGDM. Sumární vzorec EDMA je  $C_{10}H_{14}O_4$ . Molární hmotnost odpovídá hodnotě 198,22 g/mol a hustota 1,051 g/cm<sup>3</sup>. [14]

### 2.1.8. Benzoin ethyl ether (BEE)



Obrázek 9 - Strukturální vzorec benzoin ethyl etheru

Benzoin ethyl ether, známý pod zkratkou BEE, je bílý prášek, který je využíván jako iniciátor UV polymerace (UV polymerní katalyzátor). Molární hmotnost odpovídá hodnotě 240,3 g/mol a hustota 1,083 g/cm<sup>3</sup>. [13]

### 2.1.9. Použité iontové kapaliny (IL)

Iontové kapaliny jsou organické soli, které jsou kapalné, nebo se stanou kapalnými, za pokojové teploty. Tyto soli jsou předmětem značného zájmu vzhledem k jejich velmi nízké těkavosti a jejich schopnosti rozpouštět širokou škálu sloučenin. Tato kombinace vlastností dělá iontové kapaliny užitečné jako "zelená" (příznivá pro životní prostředí) rozpouštědla pro energetické aplikace a do průmyslových procesů. [15] [25]

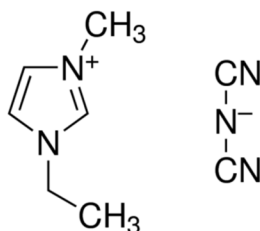
Dalším užitečným aspektem některých iontových kapalin je jejich široké okno elektrochemické stability, které může dosáhnout hodnoty, až 6 V. Díky této stabilitě

jsou iontové kapaliny slibnými kandidáty pro použití do elektrolytů pro elektrochemii. Zatímco jsou více žádoucí materiály s velkými okny napětí, nemusí vyhovovat naopak kvůli nepříjemně vysoké viskozitě a nedostatečné vodivosti. Vysoké viskozity mají často za následek vyšší oxidační potenciály a delší reakční čas. [15] [26] [25]

Níže jsou uvedeny vybrané druhy iontových kapalin, které byly využity v praktické části této práce.

- 1) 1-ethyl-3-methylimidazolium dicyanamide ( $C_8H_{11}N_5$ )

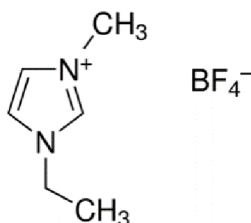
Tato iontová kapalina je známá také pod zkratkou EMIM DCA. [15]



Obrázek 10 - Strukturní vzorec EMIM DCA

- 2) 1-Ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate

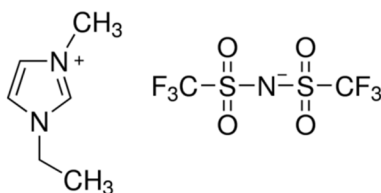
Tato iontová kapalina je známá také pod zkratkou EMIM  $BF_4$ . [15] [23]



Obrázek 11 - Strukturní vzorec EMIM  $BF_4$

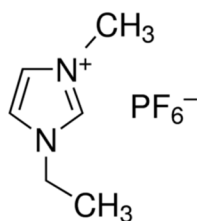
- 3) 1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide

Tato iontová kapalina je známá také pod zkratkou EMIM TFSI. [15]



Obrázek 12 - Strukturní vzorec EMIM TFSI

- 4) 1-Ethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate  
Tato iontová kapalina je známá také pod zkratkou EMIM PF<sub>6</sub>. [15]



Obrázek 13 - Strukturální vzorec EMIM PF<sub>6</sub>

Tabulka 1 – Molární hmotnost a hustota iontových kapalin

Iontová kapalina	Molární hmotnost $M$ [g/mol]	Hustota $\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]
EMIM DCA	177,21	1,11
EMIM TFSI	391,31	1,53
EMIM BF <sub>4</sub>	197,97	1,294
EMIM PF <sub>6</sub>	256,13	1,35

## 2.2. Použité pomůcky a přístroje

- Glove Box typ Labmaster SP, výrobce Jacomex
- Polymerační UV box pro vytvrzení gelu
- Laboratorní míchadlo, magnetické míchátko
- Forma pro polymeraci (skládá se z: 2x sklíčko, 1x teflonová fólie, 1x vymezovací silikon, 1x PET fólie, 6x svorka)
- Analytické váhy KERN, typ ALS 120-4 s ochranným krytem, rozlišení 0,1 mg a rozsah vážení 120 g
- Pipety a mikropipety od firmy Biohit, typu Proline s nastavením požadovaného objemu
- Jehly a stříkačky, které se používaly pro plnění forem elektrolytem
- Laboratorní ultrazvuk na čištění pomůcek
- Laboratorní sušička pomůcek Memmert
- Mikrometr SOMET pro měření tloušťky vzorku s rozsahem měření 0-25 mm

### 2.2.1. Příprava gelového polymerního elektrolytu

Veškerá příprava gelových polymerních elektrolytů probíhala na fakultě VUT v Brně v laboratořích, kde byly vhodné podmínky pro výrobu elektrolytu. Technologický postup výroby navázal na minulé diplomové práce. Celý postup výroby gelového elektrolytu byl prováděn v rukavicovém boxu napuštěným argonem. Je nezbytné provádět celou přípravu v boxu, aby nedošlo ke znehodnocení gelového elektrolytu vlivem okolního vzduchu či vlhkosti. Aby bylo dosaženo co nejlepších výsledků z hlediska dobré viskozity a adheze, je potřeba striktně dodržet stanovený technologický postup. Za připravený gelový polymerní elektrolyt je považován vzorek kruhového tvaru s tloušťkou o poloměru 18 mm. Vzorek byl vyseknut z celkové plochy gelu, přičemž každý vzorek měl odlišné chemické složení.

Použitá metoda přípravy gelu je založena na polymeraci směsi, která se skládá z monomeru (MMA), síťovacího činidla (EDMA), iniciátoru polymerace (BEE), aprotického rozpouštědla (PC/EC:DEC) a anorganické soli ( $\text{LiClO}_4/\text{LiPF}_6$ ).

#### 2.2.1.1. Podrobný popis technologického postupu přípravy gelového polymerního elektrolytu

Samotný technologický postup přípravy se skládá z několika jednotlivých částí. Tyto části jsou následující:

- Nachystání všech potřebných pomůcek k přípravě gelového elektrolytu.
- Dále probíhá manipulace v rukavicovém boxu (Obrázek 14) napuštěným argonovou atmosférou. Navážení látek pevného skupenství (anorganické soli a iniciátor polymerace) na analytické váze. Tyto chemické látky jsou váženy

s přesností na čtyři desetinná místa gramů do skleněné nádoby, ve které se rovněž nachází magnetická míchačka.



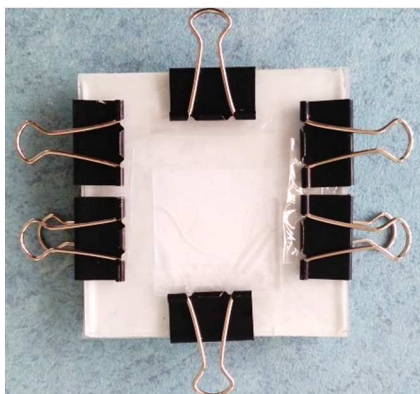
*Obrázek 14 – Rukavicový box napuštěný argonovou atmosférou pro přípravu gelů*

- Po navážení pevných chemických látek následuje odměření kapalných chemických látek, kterými jsou: síťovací činidlo (EDMA), monomer a rozpouštědlo. Odměření přesných hodnot kapalných látek se provádí pomocí laboratorních pipet.
- Jakmile jsou naváženy všechny potřebné pevné i kapalně chemické látky, tak je nádoba s magnetickým míchátkem umístěna na magnetickou míchačku, aby došlo k dokonalému rozmíchání a rozpuštění chemických látek. Minimální doba míchání se pohybuje okolo 15-20 min až dojde k dokonalému rozpuštění všech chemických látek pevného skupenství, nutná vizuální kontrola.
- Během míchání chemických látek na magnetické míchačce je připravena forma (Obrázek 15), do které je následně pomocí injekční stříkačky vstříknut připravený roztok. Čtvercová forma o rozměrech 10 x 10 cm se skládá ze sady skel (2x), teflonová podložka (1x), vymežovací silikon (1x) – ten udává celkovou tloušťku gelu, propustná fólie pro UV spektrum (1x). Je nezbytně nutné dodržet postup složení formy, aby roztok nevytékal a byl v této formě dokonale utěsněn.



*Obrázek 15 - Sada skel, svorky, stříkačka pro napouštění smíchané směsi*

- Napuštěná forma (Obrázek 16 - Sada skel s připravenou směsí je vložena do UV komory, kde dochází k vytvrzení gelu a samotné polymeraci. Doba potřebná pro polymeraci je minimálně 60 min, je však individuální pro každý vzorek a záleží na chemickém složení připravovaného roztoku.



*Obrázek 16 - Sada skel s připravenou směsí*



*Obrázek 17 - Vytvrzovací UV komora*

- Po ukončení polymerace v UV komoře je celá forma rozložena v rukavicovém boxu s argonovou atmosférou. Gel je vyjmut pomocí skalpelu na teflonovou podložku, kde se výsečnickem vyrazí kruhový vzorek gelu o průměru 18 mm. Vzorek kruhového tvaru je vložen do předem připravené metalické cely pod komerčním názvem El-Cell, Std.





*Obrázek 18 – Rozložená kovová cela, do které je vložen gel*

- Kompletně sestavená cela je připojena na potenciostat VSP od firmy Bio-Logic, kde probíhá měření elektrických elektrochemických vlastností gelového elektrolytu. Měří se zde elektrochemická impedanční spektroskopie a lineární voltametrie.
- Po dokončení měření byla změřena pomocí digitálního mikrometru tloušťka vzorku gelu, která se pohybovala v rozmezí 0,7 – 0,9 mm.



*Obrázek 19 - Připravený gel s již vyseknutou kruhovou částí gelu*

### 2.2.2. Zkušební příprava gelového elektrolytu

Zkušební příprava gelového elektrolytu obsahovala chemické látky uvedené v tabulce č. 2. Cela s gelem byla připojena k potenciostatu a následovalo 3-4 hodinové měření. Vyhodnocení výsledků probíhalo pomocí počítače a příslušného software Ec-Lab a byly dopočítány hodnoty měrné vodivosti a odečteny hodnoty potenciálových oken.

Tabulka 2 – Zkušební příprava gelového polymerního elektrolytu a jeho vlastnosti

$c$ [mol/l] LiClO <sub>4</sub> v PC	Příklady	Množství	Vlastnosti	$\gamma$ [mS/cm]
0,5	LiClO <sub>4</sub>	0,053 g	Adhezní, průhledný, elastický	$1,65 \times 10^{-2}$
	BEE	0,039 g		
	PC	1 ml		
	MMA	1,75 ml		
	EDMA	9,75 $\mu$ l		

Bylo provedeno několik zkušebních vzorků. V těchto případech nebylo dosaženo požadovaných výsledků, tudíž jsem další práce byla zaměřena na molární koncentraci soli v rozpouštědle. Byla proměřena celá řada molárních koncentrací, a to od hodnot 0,1 g/mol až po 1 g/mol roztok. V níže uvedených tabulkách jsou zaznamenány jednotlivé chemické složení látek, vlastnosti a jsou dopočítány hodnoty měrné vodivosti a z příslušných grafů lineární voltametrie jsou odečteny hodnoty potenciálových oken. Tloušťka všech gelů byla optimalizována na hodnotu 0,9 mm.

Obecný vzorec pro výpočet vodivosti:

$$\gamma = \frac{1}{R} * \frac{l}{S} \text{ [mS/cm]} \quad (8)$$

kde  $\gamma$  odpovídá výsledné vodivosti gelu,  $l$  značí tloušťku gelu, a  $S$  značí plochu elektrolytu ( $S = \pi r^2$  [cm<sup>2</sup>]).

Vodivost gelů se poněkud lišila, a to díky různým koncentracím soli v rozpouštědle.

## 2.3. Příklad výpočtu chemického složení

### 2.3.1. Příklad výpočtu soli v rozpouštědle pro koncentraci 0,4 mol/l a dopočítání jednotlivých látek, které jsou uvedeny v tabulkách:

Abychom mohli provést správný výpočet, je nutné si dohledat molární hmotnosti a hustoty všech použitých chemikálií. Tyto hodnoty jsou uvedeny v tabulce č. 3.

Tabulka 3 - Hodnoty molárních hmotností a hustoty používaných chemických látek

Chemické látky	Hustota $\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	Molární hmotnost $M$ [g/mol]
LiClO <sub>4</sub>	2,42	106,39
PC	1,205	102,09
MMA	0,94	100,121
BEE	1,083	240,3
EDMA	1,051	198,22

### Výpočet množství soli v rozpouštědle (LiClO<sub>4</sub> v PC):

#### Hmotnost soli LiClO<sub>4</sub>:

$$m = M \cdot c \cdot V \quad (9)$$

kde  $m$  je hmotnost látky [g],  $M$  je molární hmotnost [g/mol],  $c$  je molární koncentrace [mol],  $V$  je objem rozpouštědla [l]

$$m = 106,39 \cdot 0,4 \cdot 0,002$$

$$m = 0,085112 \text{ g}$$

#### Výpočet objemu 0,085112 g LiClO<sub>4</sub>:

$$V_{LiClO_4} = \frac{m}{\rho} \quad (10)$$

$$V_{LiClO_4} = \frac{0,085112}{2,42} = 0,03517 \text{ ml}$$

#### Objem rozpouštědla:

$$V_{PC} = V_{roztok} - V_{LiClO_4} \quad (11)$$

$$V_{PC} = 2 - 0,03517 = 1,9648 \text{ ml}$$

### Výpočet látkového množství vodivostní složky (pro určení množství MMA):

$$n_{LiClO_4} = \frac{m}{M} = \frac{0,085112}{106,36} = 0,0008 \text{ mol}$$

$$n_{PC} = 0,0236 \text{ mol}$$

$$n_{PC} + n_{LiClO_4} = 0,0008 + 0,0236 = 0,0244 \text{ mol}$$

### Látkové množství MMA:

Molární podíl monomeru k vodivostní složce (sůl + rozpouštědlo) byl zvolen 20 mol%.

$$n_{PC} + n_{LiClO_4} = 0,00244 \text{ mol} \sim 80 \%$$

$$n_{MMA}[\text{mol}] \sim 100 \% - 80 \% = 20 \%$$

$$n_{MMA} = 0,0061 \text{ mol}$$

### Výpočet hmotnosti monomeru MMA:

$$m_{MMA} = n_{MMA} \cdot M_{MMA} \quad (12)$$

$$m_{MMA} = 0,0061 \cdot 100,121 = 0,6107381 \text{ g}$$

### Objem MMA:

$$V_{MMA} = \frac{0,6107381}{0,94} = \mathbf{0,64972 \text{ ml}}$$

### Látkové množství EDMA a BEE:

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

$$n_{MMA} = \frac{0,6107381}{100,121} = 0,0061 \text{ mol} \sim 95,5 \%$$

$$x \text{ mol} \dots \dots \sim 3,5 \% \text{ (pro EDMA)}$$

$$x \text{ mol} \dots \dots \sim 1,0 \% \text{ (pro BEE)}$$

$$n_{EDMA} = 0,00022356 \text{ mol}$$

$$n_{BEE} = 0,000063874 \text{ mol}$$

### Výpočet objemu EDMA a hmotnosti BEE:

$$m_{EDMA} = n_{EDMA} \cdot M_{EDMA} = 0,00022356 \cdot 198,22 = 0,044314 \text{ g}$$

$$V_{EDMA} = \frac{0,044314}{1,051} = \mathbf{0,04216365 \text{ ml}}$$

$$m_{BEE} = n_{BEE} \cdot M_{BEE} = 0,000063874 \cdot 240,3 = \mathbf{0,01535892 \text{ g}}$$

### 2.3.2. Příklad výpočtu gelového polymerního elektrolytu modifikovaného iontovou kapalinou

Příklad výpočtu chemického složení je uveden pro vzorek s 10 % objemu iontové kapaliny EMIM PF<sub>6</sub> vztažené k objemu rozpouštědla.

Tabulka 4 - Hodnoty molárních hmotností látek a jejich hustoty nezbytné pro celkový výpočet složení GPE

Chemické látky	Hustota $\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	Molární hmotnost $M$ [g/mol]
LiPF <sub>6</sub>	1,51	151,91
EC	1,32	88,06
DEC	0,975	118,13
MMA	0,94	100,121
BEE	1,083	240,3
EDMA	1,051	198,22
EMIM PF <sub>6</sub>	1,35	256,13

$$m = M \cdot c \cdot V \quad (13)$$

kde  $m$  je hmotnost látky [g],  $M$  je molární hmotnost [g·mol<sup>-1</sup>],  $c$  je koncentrace [mol],  $V$  je objem rozpouštědla.

**Výpočet hmotnosti soli LiPF<sub>6</sub>:**

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

**Výpočet objemu 0,1519 g LiPF<sub>6</sub>:**

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

**Přepočet objemu rozpouštědla jednotlivých složek EC a DEC pro objem 2 ml - zastoupení složek EC:DEC je v poměru 40 ml : 54,15 ml = hmotností poměr 1:1)**

$$V_{EC:DEC} = V_{roztoku} - V_{LiPF_6} \quad (14)$$

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

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

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

**Hmotnost rozpouštědla:**

$$m_{EC} = \rho_{EC} \cdot V_{EC} \quad (15)$$

$$m_{EC} = 1,32 \cdot 0,807 = 1,065 \text{ g}$$

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

$$m_{DEC} = 0,975 \cdot 1,092 = 1,065 \text{ g}$$

$$m_{DEC} = m_{EC}$$

**Hmotnost soli a rozpouštědla:**

$$m_{LiPF_6} + m_{EC} + m_{EDC} = 0,1519 + 1,065 + 1,065 = 2,2819 \text{ g}$$

**Objem iontové kapaliny EMIM PF<sub>6</sub> (10 % objemu):**

$$V_{EMIM PF_6} = \frac{1,899}{100} \cdot 10 = 0,1899 \text{ ml}$$

**Hmotnost iontové kapaliny:**

$$m_{EMIM PF_6} = 1,35 \cdot 0,1899 = 0,2564 \text{ g}$$

**Molární podíl monomeru k vodivostní složce je opět 20 mol%. Výpočet látkového množství jednotlivých látek vodivostní složky - LiPF<sub>6</sub>, EC, DEC a EMIM PF<sub>6</sub>:**

$$n_{LiPF_6} = \frac{0,1519}{151,91} = 0,001 \text{ mol}$$

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

$$n_{DEC} = \frac{1,064}{118,13} = 0,009 \text{ mol}$$

$$n_{EMIM PF_6} = \frac{0,2564}{256,13} = 0,001 \text{ mol}$$

**Výpočet látkového množství MMA:**

$$n_{MMA} = \frac{(n_{LiPF_6} + n_{EC} + n_{DEC} + n_{EMIM PF_6}) \cdot 20}{80}$$

$$n_{MMA} = \frac{(0,001 + 0,01208 + 0,009 + 0,001) \cdot 20}{80} = 0,00577 \text{ mol}$$

**Hmotnost a objem MMA:**

$$m_{MMA} = 0,00577 \cdot 100,121 = 0,577 \text{ g}$$

$$V_{MMA} = \frac{0,577}{0,94} = \mathbf{0,6138 \text{ ml}}$$

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

**Látkové množství EDMA a BEE:**

$$n_{EDMA} = \frac{n_{MMA} \cdot 3,5}{95,5} = 0,00021 \text{ mol}$$

$$n_{BEE} = \frac{n_{MMA} \cdot 1}{95,5} = 0,0000604 \text{ mol}$$

**Hmotnost a objem EDMA:**

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

$$m_{EDMA} = 198,22 \cdot 0,00021 = 0,0417 \text{ g}$$

$$V_{EDMA} = \frac{0,0417}{1,051} = \mathbf{39,67 \mu l}$$

**Hmotnost BEE:**

$$m_{BEE} = M_{BEE} \cdot n_{BEE} \tag{17}$$

$$m_{BEE} = 240,3 \cdot 0,0000604 = \mathbf{0,0145 \text{ g}}$$

Vzorky GPE byly modifikovány různým zastoupením objemových procent iontové kapaliny EMIM PF<sub>6</sub>. Na základě naměřených výsledků došlo k vyhodnocení měrné vodivosti a potenciálových oken jako tomu bylo u předchozích vzorků bez přídavku iontových kapalin.

## 2.4. Koncentrační závislost soli v rozpouštědle

V následující tabulce je uvedeno přesné množství použitých látek, vlastnosti připraveného gelu a hodnoty měrné elektrické vodivosti pro vzorky s různou koncentrací LiClO<sub>4</sub> v PC, která se měnila v rozmezí 0,1 mol/l až 1 mol/l.

Tabulka 5 - Tabulka výsledků různých koncentrací LiClO<sub>4</sub> v PC

LiClO <sub>4</sub> v PC c [mol/l]	Látky	Množství	Vlastnosti	$\gamma$ [mS/cm]
0,1	LiClO <sub>4</sub>	0,0213 g	Průhledný, trhavý, neadhezivní, ztížená manipulace s gelem	1,13
	PC	1,991 ml		
	MMA	0,631 ml		
	EDMA	41 $\mu$ l		
	BEE	0,0149 g		
0,2	LiClO <sub>4</sub>	0,0426 g	Průhledný, trhavý, neadhezivní	1,59
	PC	1,982 ml		
	MMA	0,634 ml		
	EDMA	41,1 $\mu$ l		
	BEE	0,015 g		
0,3	LiClO <sub>4</sub>	0,0638 g	Průhledný, trhavý, elastický, neadhezivní	2,73
	PC	1,982 ml		
	MMA	0,636 ml		
	EDMA	41,3 $\mu$ l		
	BEE	0,0150 g		
0,4	LiClO <sub>4</sub>	0,0851 g	Neadhezivní, čirý, mírně trhavý	2,40
	PC	1,965 ml		
	MMA	0,639 ml		
	EDMA	41,15 $\mu$ l		
	BEE	0,0151 g		
0,5	LiClO <sub>4</sub>	0,1064 g	Neadhezivní, průhledný, trhavý	2,75
	PC	1,956 ml		
	MMA	0,641 ml		
	EDMA	46 $\mu$ l		
	BEE	0,0151 g		
0,6	LiClO <sub>4</sub>	0,1277 g	Neadhezivní, čirý, mírně trhavý, dobrá manipulace s gelem	2,88
	PC	1,947 ml		
	MMA	0,644 ml		
	EDMA	41,8 $\mu$ l		
	BEE	0,0152 g		
0,7	LiClO <sub>4</sub>	0,1489 g	Neadhezivní, čirý, pevný, dobrá manipulace s gelem	2,06
	PC	1,938 ml		
	MMA	0,646 ml		
	EDMA	41,95 $\mu$ l		
	BEE	0,0153 g		



0,8	LiClO <sub>4</sub>	0,1915 g	Neadhezivní, průhledný, pevný	1,36
	PC	2 ml		
	MMA	0,677 ml		
	EDMA	0,044 ml		
	BEE	0,0160 g		
0,9	LiClO <sub>4</sub>	0,1702 g	Neadhezivní, průhledný, pevný	1,63
	PC	2 ml		
	MMA	0,671 ml		
	EDMA	0,043 ml		
	BEE	0,0158 g		
1	LiClO <sub>4</sub>	0,2127 g	Neadhezivní, průhledný, pevný	1,87
	PC	2 ml		
	MMA	0,682 ml		
	EDMA	0,044 ml		
	BEE	0,0161 g		

Nejvyšší vodivosti bylo dosaženo u molární koncentrace 0,6 mol/l gelu, která odpovídá hodnotě 2,88 mS/cm, na druhou stranu nejnižší vodivosti dosáhl vzorek o molární koncentraci 0,8 mol/l, kde byla 1,36 mS/cm. U některých vzorků byly potenciálová okna mimo nastavený měřicí rozsah a byla větší, než hodnota 5,1 V. Většina gelových polymerní elektrolytů je elektrochemicky stabilních. Každý polymerní elektrolyt má své tzv. koncentrační optimum, při jehož dosažení a následném zvyšování množství soli dojde k poklesu vodivosti. Jak je z tabulky patrné, koncentračního optima bylo dosaženo u molární hmotnosti 0,6 mol/l. Od této hodnoty se vodivost postupně snižovala. Snižováním vodivosti se snižuje počet nosičů náboje a dojde tak k omezení pohyblivosti volných iontů.

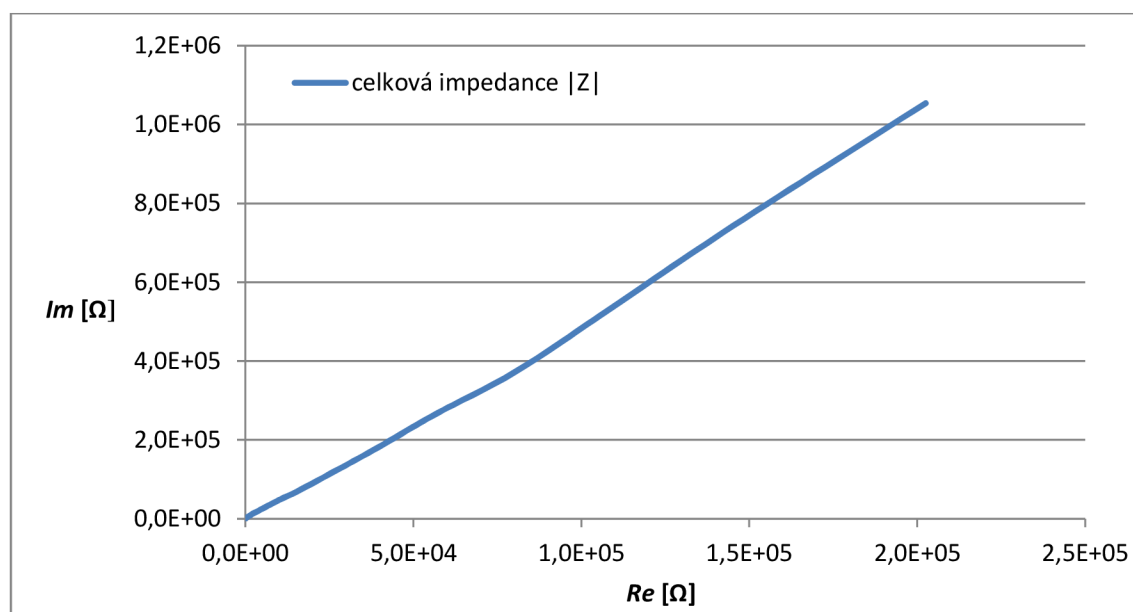
Tabulka 6 - Potenciálová okna pro různé molární koncentrace LiClO<sub>4</sub> v PC

LiClO <sub>4</sub> v PC c [mol/l]	Potenciálové okno [V]	
	5 μA	10 μA
0,1	1,99	3,11
0,2	1,84	2,32
0,3	>5,1	>5,1
0,4	>5,1	>5,1
0,5	>5,1	>5,1
0,6	>5,1	>5,1
0,7	>5,1	>5,1
0,8	2,23	3,09
0,9	2,32	3,14
1,0	>5,1	>5,1

Měření vodivostí GPE probíhalo za pomoci impedanční spektroskopie ve vodivostních kovových celách. Následně byly tyto testovací cely připojeny k potenciostatu Bio-Logic, který byl ovládán pomocí příslušného EC-Lab software.

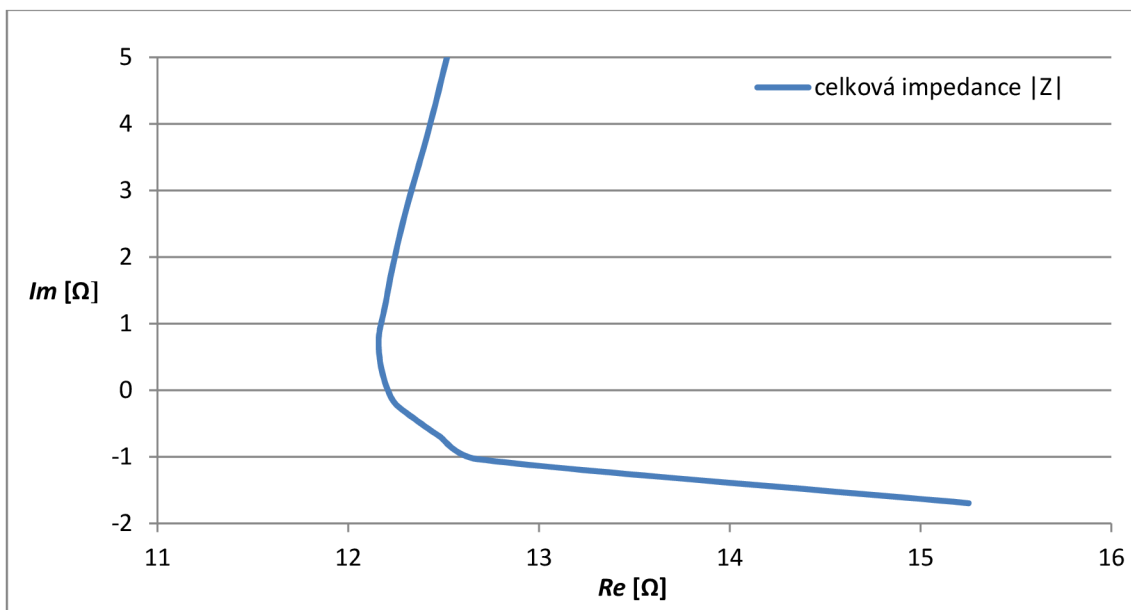
V programu byly nastaveny parametry analýzy PEIS (Potenciostatit Electrochemical Impedance Spectroskopy) a program automaticky začal vykreslovat Nyquistovu impedanci (závislost imaginární složky impedance na reálné složce impedance), měřenou ve frekvenčním rozsahu od 1 MHz do 10 mHz. Z Nyquistovy impedance se následně spočítá odpor na základě náhradního ekvivalentního obvodu a dle příslušného vztahu se dopočítá konduktivita.

V následujícím grafu je vynesena závislost celkové impedance  $|Z|$  pro vzorek o molární koncentraci 0,6 mol/l, tzv. Nyquistův diagram. Tento gel byl vybrán pro nejvyšší naměřenou hodnotu měrné vodivosti.



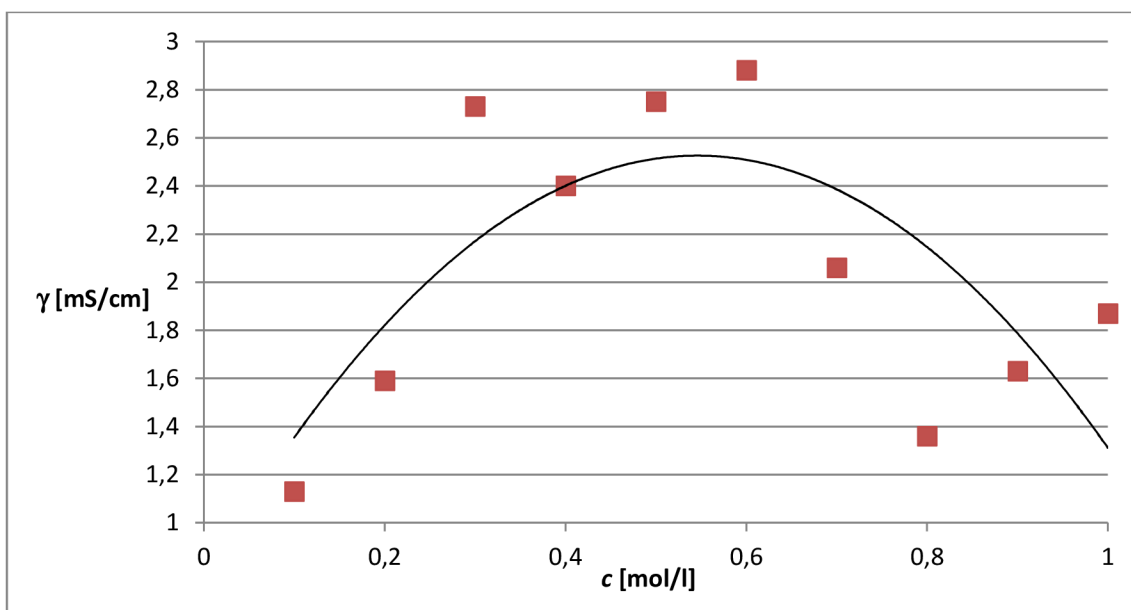
Obrázek 20 – Grafické znázornění imaginární složky v závislosti na reálné – Nyquistův diagram

Graf na obr. č. 21 je detailním zobrazením obr. 20. Odpovídá závislosti reálné složky na imaginární v nízkofrekvenčních oblastech impedance. Pro impedanční techniky se využívá nízkofrekvenčních oblastí, jelikož ve vysokých frekvencích dochází k určitým chybám měření vlivem parazitních jevů (sériová indukčnost a paralelní kapacita zapojení). Při velmi vysokých kmitočtech pak dochází ke skin efektu.



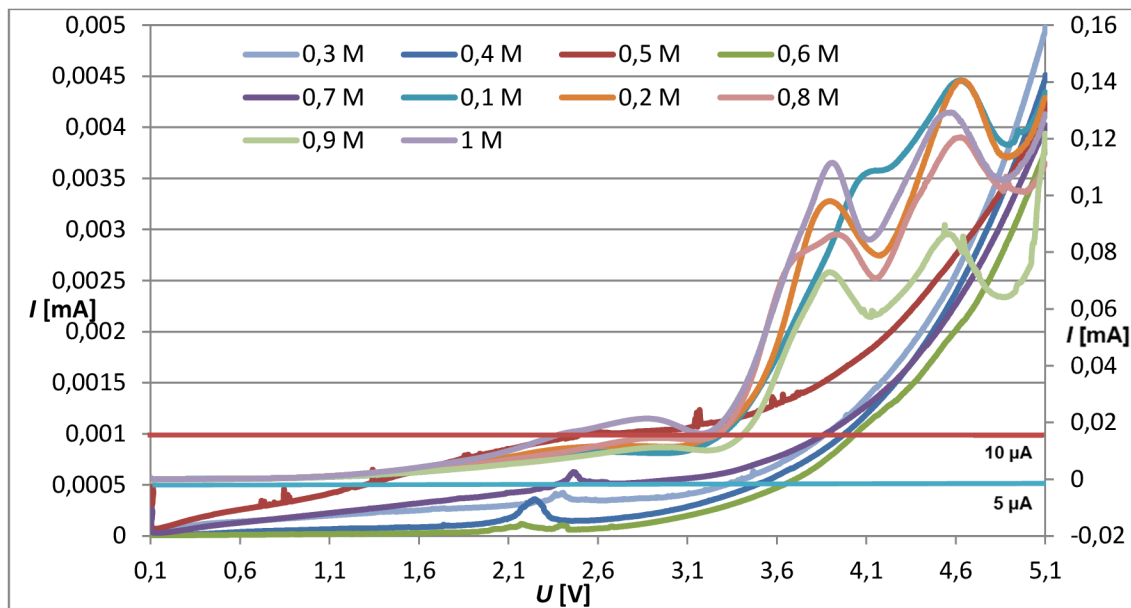
Obrázek 21 - Detailní znázornění celkové impedance  $|Z|$  obrázku 20

Následující graf zobrazuje závislosti koncentrací jednotlivých gelů na iontové vodivosti.



Obrázek 22 - Závislost měrné vodivosti na molární koncentraci jednotlivých vzorků

V níže uvedeném grafu jsou zaznamenány potenciálová okna vzorků pro různé molární koncentrace soli v rozpouštědle. Potenciálová okna byla měřena v rozsahu 0,1 V až 5,1 V a odečtena z grafu programem EC-Lab pro hodnoty proudu 5  $\mu\text{A}$  a 10  $\mu\text{A}$ . Tyto hodnoty proudu jsou v grafu barevně vyznačeny. Pro lepší vykreslení potenciálových oken (koncentrace 0,1 M, 0,2 M, 0,8 M, 0,9 M, 1 M) je do grafu přidána vedlejší osa y. Z grafu je patrné, že dochází k mírným změnám elektrochemické stability vlivem elektrického potenciálu, tudíž je pro každý vzorek jiné potenciálové okno.



Obrázek 23 - Potenciálová okna pro různé molární koncentrace soli v rozpouštědle

## 2.5. Optimalizace množství monomeru

Dalším krokem k optimalizaci gelového elektrolytu byla změna parametrů polymerní složky, resp. množstvím monomeru (MMA). Původní studie vycházela ze zastoupení molárního podílu 20 mol% MMA k vodivostní složce (sůl a rozpouštědlo). Úkolem bylo proměřit řadu různých molárních podílů monomeru k vodivostní složce (10 mol%, 15 mol%, 30 mol%, 40 mol%, 50 mol%, 60 mol%, 70 mol%, 80 mol%, 90 mol%). Výchozí vodivostní složkou byla sůl chloristan lithný ( $\text{LiClO}_4$ ) a rozpouštědlo propylen karbonát (PC).

Vypočtené hodnoty a výsledné vodivosti jsou uvedeny níže v tabulkách. GPE byl polymerován po dobu 60 min a tloušťka gelu byla optimalizována na hodnotu 0,9 mm.

Tabulka 7 – Molární podíl MMA k vodivostní složce

Molární podíl MMA k vod. složce [mol%]	Látky	Množství	Vlastnosti	$\gamma$ [mS/cm]
10	$\text{LiClO}_4$	0,2128 g	Gel neopolymeroval	nezměřen
	PC	3,912 ml		
	MMA	0,582 ml		
	EDMA	37,8 $\mu\text{l}$		
	BEE	0,0136 g		
15	$\text{LiClO}_4$	0,1064 g	Čirý, silně trhavý	nezměřen
	PC	1,956 ml		
	MMA	0,464 ml		
	EDMA	30 $\mu\text{l}$		
	BEE	0,0109 g		
30	$\text{LiClO}_4$	0,1064 g	Neadhezní, čirý, pevný	$8,8 \times 10^{-1}$
	PC	1,956 ml		
	MMA	1,123 ml		
	EDMA	72,9 $\mu\text{l}$		
	BEE	0,0254 g		
40	$\text{LiClO}_4$	0,1064 g	Neadhezní, čirý, pevný	$2,1 \times 10^{-1}$
	PC	1,956 ml		
	MMA	1,747 ml		
	EDMA	113,4 $\mu\text{l}$		
	BEE	0,0412 g		
50	$\text{LiClO}_4$	0,1064 g	Neadhezní, čirý, vysoce pevný	$2,48 \times 10^{-2}$
	PC	1,956 ml		
	MMA	2,621 ml		
	EDMA	170,1 $\mu\text{l}$		
	BEE	0,0619 g		

60	LiClO <sub>4</sub>	0,1064 g	Neadhezní, čirý, vysoce pevný	7,09x10 <sup>-5</sup>
	PC	1,956 ml		
	MMA	3,931 ml		
	EDMA	255,1 μl		
	BEE	0,0928 g		
70	LiClO <sub>4</sub>	0,1064 g	Gel nebylo možné vyrazit, vysoká pevnost, neadhezní, čirý, lámavý	nezměřen
	PC	1,956 ml		
	MMA	6,115 ml		
	EDMA	396,9 μl		
	BEE	0,1444 g		
80	LiClO <sub>4</sub>	0,1064 g	Gel nebylo možné vyrazit, vysoká pevnost, neadhezní, čirý, lámavý	nezměřen
	PC	1,956 ml		
	MMA	10,48 ml		
	EDMA	680,3 μl		
	BEE	0,247 g		

Tabulka 8 - Potenciálová okna pro různé molární podíly MMA k vodivostní složce

Molární podíl MMA k vod. složce [mol%]	Potenciálové okno [V]	
	5 μA	10 μA
10	>5,1	>5,1
15	nezměřen	nezměřen
30	3,26	3,44
40	>5,1	>5,1
50	3,48	>5,1
60	>5,1	>5,1
70	>5,1	>5,1
80	>5,1	>5,1

Z naměřených výsledků bylo dosaženo nejlepší vodivosti a elektrochemických vlastností pro molární podíl, který odpovídal hodnotě 20 mol% k vodivostní složce. Pro nižší hodnoty molárního podílu monomeru nebylo možné dopočítat výsledné vodivosti, jelikož nedošlo k dokonalému zpolymerování gelů a gel nemohl být změřen. Taktéž tomu bylo při hodnotách vyšších než 60 mol%, protože elektrolyt měl vlastnosti pevné látky a nebylo možné výsečnickem vyseknout požadovaný vzorek. Z výsledků lze říci, že gely v rozmezích 30 - 60 mol% byly pevné, čiré, neadhezní a měly vlastnosti gelu.

Dalším krokem k optimalizaci gelového elektrolytu bylo proměřit vodivosti elektrolytů s různým zastoupením solí v různých rozpouštědlech a zjistit i kompatibilitu vodivostní a polymerní složky. Použité soli: LiClO<sub>4</sub>, NaClO<sub>4</sub>, LiBF<sub>4</sub>, NaBF<sub>4</sub>, LiPF<sub>6</sub>, NaPF<sub>6</sub>, TEA BF<sub>4</sub>. Použitá rozpouštědla: PC, DMC:EC, DEC:EC. Rozpouštědla byla míchána v poměrech DMC:EC (1:1 hmotnostně), DEC:EC (1:1 hmotnostně).

Z doposud provedených experimentů bylo zjištěno, že nejvhodnějším rozpouštědlem pro přípravu gelového elektrolytu je EC:DEC. S tímto rozpouštědlem se i nadále pokračovalo v přípravě GPE s iontovými kapalinami. Jako nejvhodnější sůl pro přípravu GPE se ukázala  $\text{LiPF}_6$  rovněž i k vzhledem velikosti iontů této soli a komerčního využití v akumulátorech.

## 2.6. Modifikace gelového elektrolytu iontovou kapalinou

Iontové kapaliny jsou organické soli, které jsou kapalné nebo se stanou kapalnými za pokojové teploty. Tyto soli jsou předmětem značného zájmu vzhledem k jejich velmi nízké těkavosti a jejich schopnosti rozpouštět širokou škálu sloučenin.

V této fázi experimentální části se výchozí gelový elektrolyt modifikoval za pomoci přidání určitého množství respektive objemu iontové kapaliny. Množství objemu iontové kapaliny bylo dáno v objemových procentech vztažených ku objemu rozpouštědla, která odpovídala hodnotě 100 %. Iontové kapaliny byly přidány v různých procentuálních zastoupeních objemu vůči rozpouštědлу v rozmezí 1 % - 200 %.

U všech připravených vzorků byly zkoumány elektrické a elektrochemické vlastnosti. Vzorky byly připraveny s molární koncentrací soli 0,5 mol/l v rozpouštědle, molární podíl MMA k vodivostní složce je 20 mol%, molární podíl síťovacího činidla EDMA k monomeru je 3,5 mol% a současně molární podíl iniciátoru polymerace BEE k monomeru je 1 mol%. Množství těchto chemikálií se měnilo v závislosti na přidání různých objemových procent iontových kapalin vůči vodivostní složce.

Vybrané iontové kapaliny byly podrobněji popsány v kapitole 2.1.9.

## 2.7. Modifikace GPE přidáním IL EMIM TFSI

První modifikace gelového elektrolytu byla iontovou kapalinou EMIM TFSI. V následujících tabulkách jsou uvedeny výsledky měrné vodivosti a potenciálových oken, jež jsou nejvíce vypovídající o vlastnostech těchto gelů. Součástí tabulek je i zhodnocení z hlediska mechanických a optických vlastností gelů. [26]

Tabulka 9 - Výsledky měření pro iontovou kapalinu EMIM TFSI

Objem IL – EMIM TFSI [%]	Látky	Množství	Vlastnosti	$\gamma$ [mS/cm]
1	LiPF <sub>6</sub>	0,1534 g	Průhledný, adhezní, neelastický, mírně trhavý	3,32
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,5908 ml		
	EDMA	38,34 $\mu$ l		
	BEE	0,01395 g		
	EMIM TFSI	0,0189 ml		
5	LiPF <sub>6</sub>	0,1595 g	Průhledný, adhezní, mírně pevný, mírně pružný	9,08
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,599 ml		
	EDMA	38,93 $\mu$ l		
	BEE	0,01417 g		
	EMIM TFSI	0,0949 ml		
10	LiPF <sub>6</sub>	0,1671 g	Průhledný, adhezní, pružný, dobrá manipulace s gelem	11,17
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,611 ml		
	EDMA	39,65 $\mu$ l		
	BEE	0,0144 g		
	EMIM TFSI	0,1899 ml		
25	LiPF <sub>6</sub>	0,1898 g	Průhledný, mírně adhezní, dobrá manipulace s gelem	7,02
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,6446 ml		
	EDMA	41,84 $\mu$ l		
	BEE	0,0152 g		
	EMIM TFSI	0,475 ml		
50	LiPF <sub>6</sub>	0,1898 g	Průhledný, adhezní, mírně trhavý, nepružný	8,89
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,6446 ml		
	EDMA	41,84 $\mu$ l		
	BEE	0,0152 g		
	EMIM TFSI	0,475 ml		



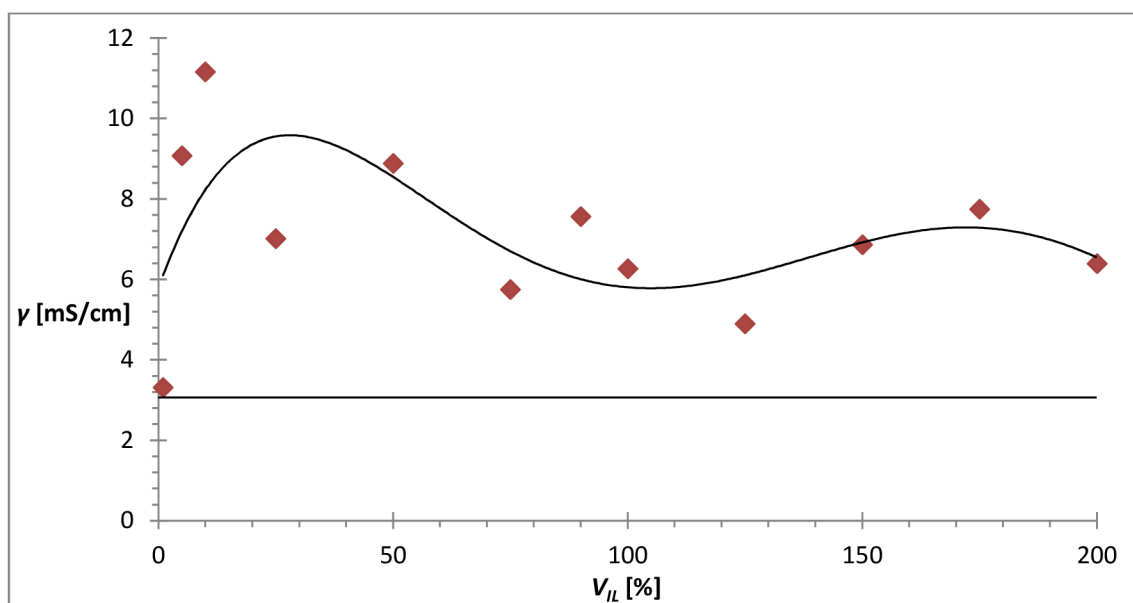
75	LiPF <sub>6</sub>	0,2658 g	Průhledný, mírně adhezní, netrhavý	5,75
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,7568 ml		
	EDMA	49,12 μl		
	BEE	0,0179 g		
	EMIM TFSI	1,424 ml		
90	LiPF <sub>6</sub>	0,2886 g	Průhledný, adhezní, mírně trhavý, mírně pružný	7,57
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,7905 ml		
	EDMA	51,3 μl		
	BEE	0,0187g		
	EMIM TFSI	1,709 ml		
100	LiPF <sub>6</sub>	0,3038 g	Průhledný, mírně adhezní, dobrá manipulace s gelem	6,27
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,8129 ml		
	EDMA	52,75 μl		
	BEE	0,0192 g		
	EMIM TFSI	1,899 ml		
125	LiPF <sub>6</sub>	0,3418 g	Průhledný, mírně pevný,	4,9
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,869 ml		
	EDMA	56,39 μl		
	BEE	0,02053 g		
	EMIM TFSI	2,373 ml		
150	LiPF <sub>6</sub>	0,3797 g	Průhledný, adhezní, trhavý, neelastický	6,87
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,925 ml		
	EDMA	60,03 μl		
	BEE	0,0218 g		
	EMIM TFSI	2,848 ml		
175	LiPF <sub>6</sub>	0,4177 g	Průhledný, mírně adhezní, mírně trhavý	7,75
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,9812 ml		
	EDMA	63,67 μl		
	BEE	0,02318 g		
	EMIM TFSI	3,322 ml		
200	LiPF <sub>6</sub>	0,4557 g	Průhledný, lepkavý, mírně trhavý, dobrá mírně pevný, mírně pružný	6,4
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	1,0372 ml		
	EDMA	67,31 μl		
	BEE	0,0245 g		
	EMIM TFSI	3,797 ml		

Následující tabulka č. 10 zahrnuje hodnoty potenciálových oken u vzorků s různým objemem IL – EMIM TFSI.

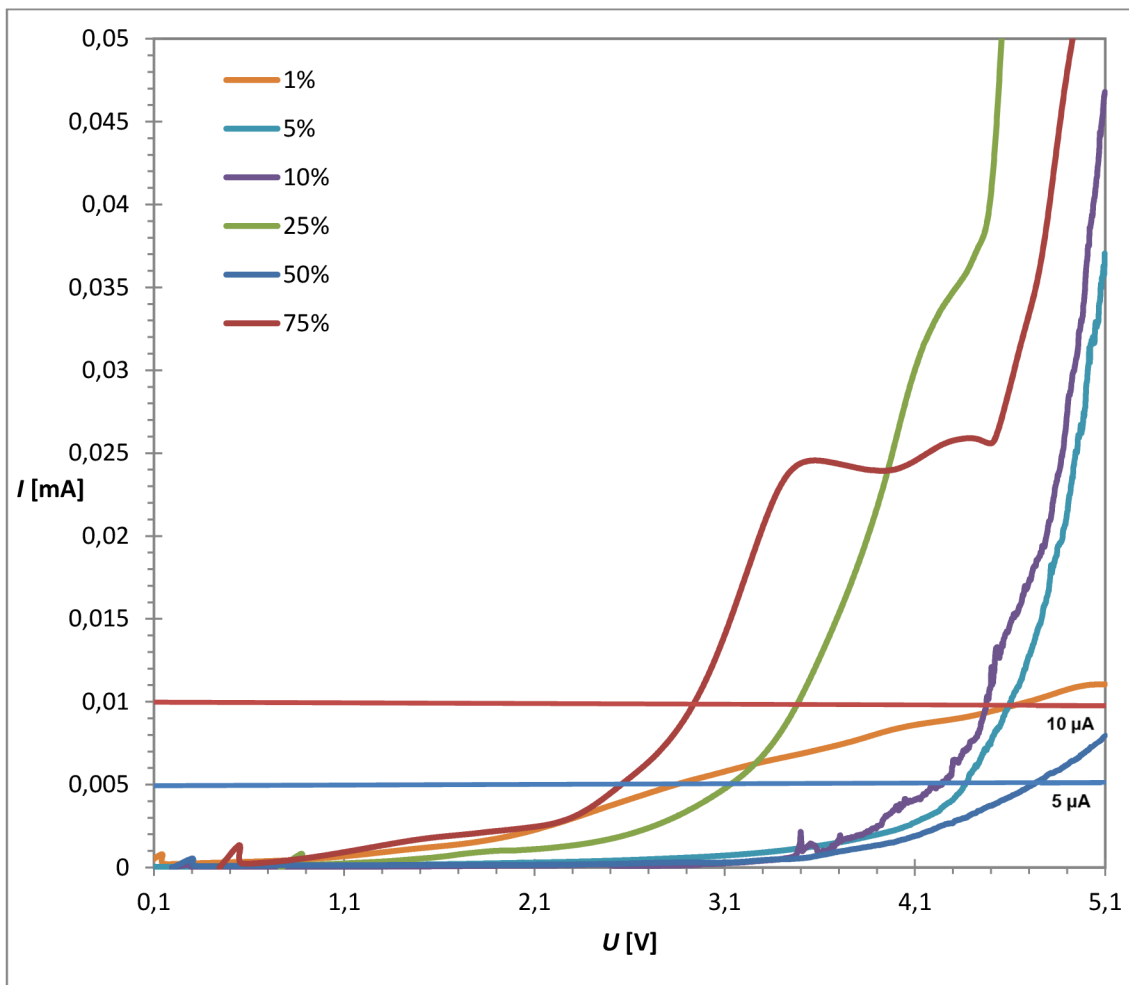
Tabulka 10 - Potenciálová okna GPE s přidavkem iontové kapaliny EMIM TFSI

Objem IL – EMIM TFSI [%]	Potenciálové okno [V]	
	5 $\mu$ A	10 $\mu$ A
1	2,84	4,69
5	4,39	4,60
10	4,22	4,48
25	3,13	3,49
50	4,72	>5,1
75	2,56	2,95
90	4,48	4,97
100	2,97	3,28
125	2,82	3,25
150	5,03	>5,1
175	>5,1	> 5,1
200	4,73	>5,1

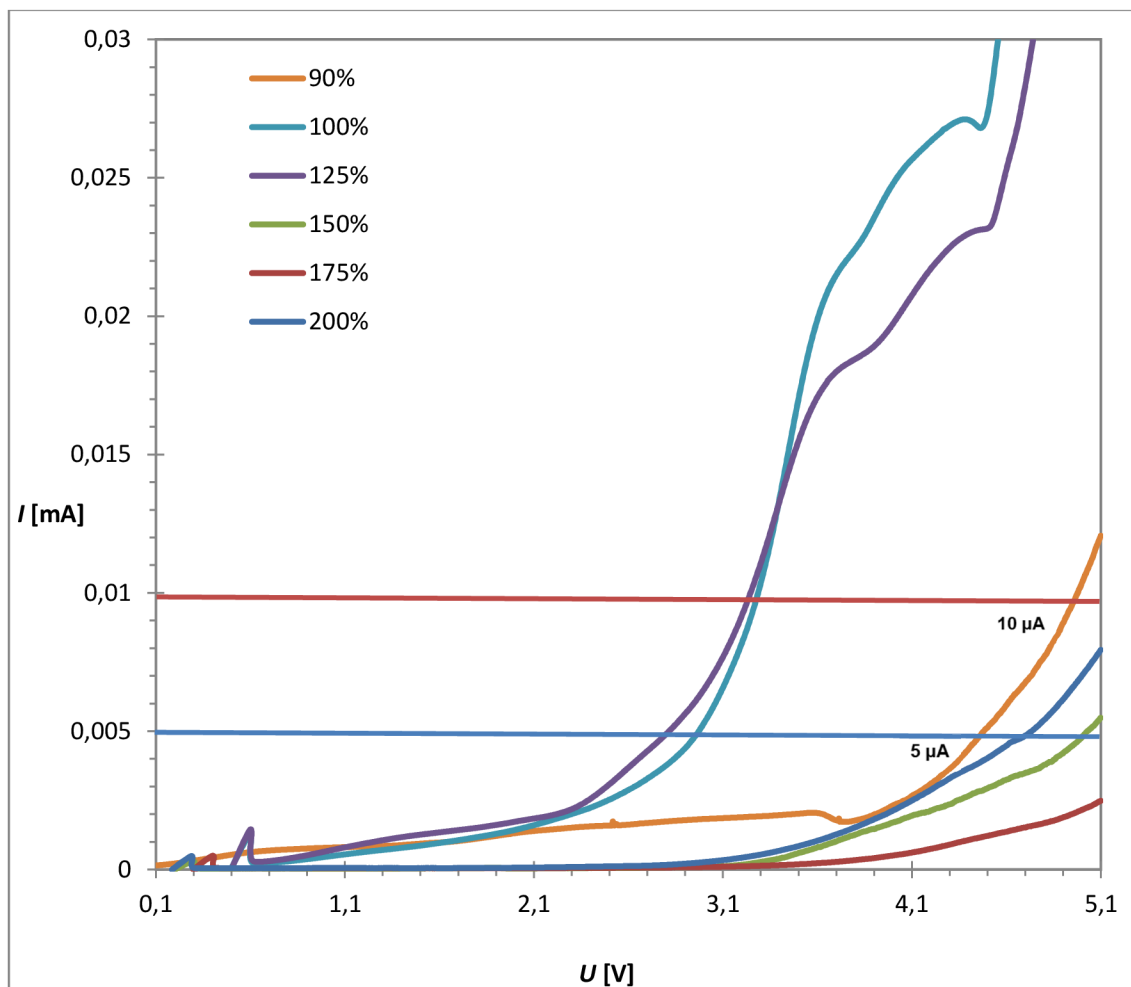
V níže uvedeném grafu č. 24 je zobrazena grafická závislost měrné vodivosti GPE na přidávaných objemových procentech iontové kapaliny EMIM TFSI, které jsou vztaženy k celkovému objemu rozpouštědla. Graf je proložen přímkou, která představuje hodnotu měrné vodivosti základního gelu bez přidání iontové kapaliny.



Obrázek 24 - Závislost měrné vodivosti na objemových procentech IL - EMIM TFSI



Obrázek 25 - Potenciálová okna s přidavkem iontové kapaliny EMIM TFSI pro objemové množství 1 až 75 %



Obrázek 26 - Potenciálová okna s přidavkem iontové kapaliny EMIM TFSI pro objemové množství 90 až 200 %

Přidáním iontové kapaliny EMIM TFSI vykazovaly gely dobré mechanické vlastnosti. Všechny gelové elektrolyty zpomylovaly a byly u nich vypočteny hodnoty měrné vodivosti. Nejvyšší hodnota byla pro přidání objemu 10 % EMIM TFSI, a to 11,17 mS/cm, naopak nejnižší hodnotu měl vzorek s přidáním objemu 1 %, a to 3,32 mS/cm. [23]

## 2.8. Modifikace GPE přidáním EMIM BF<sub>4</sub>

Další iontovou kapalinou byla EMIM BF<sub>4</sub>. V tabulkách jsou opět uvedeny výsledky měrné vodivosti a potenciálových oken, jež jsou nejvíce vypovídající o vlastnostech těchto gelů. Součástí tabulek je i zhodnocení z hlediska mechanických a optických vlastností gelů. [23]

Tabulka 11- Výsledky měření pro iontovou kapalinu EMIM BF<sub>4</sub>

Objem IL – EMIM BF <sub>4</sub> [%]	Látky	Množství	Vlastnosti	γ [mS/cm]
1	LiPF <sub>6</sub>	0,1534 g	Průhledný, mírně trhavý, mírně pružný, adhezní	1,86
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,5921 ml		
	EDMA	38,43 μl		
	BEE	0,01398 g		
	EMIM BF <sub>4</sub>	0,0190 ml		
2,5	LiPF <sub>6</sub>	0,1557 g	Průhledný, adhezní, mírně pružný, mírně pevný	2,08
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,5975 ml		
	EDMA	38,77 μl		
	BEE	0,01412 g		
	EMIM BF <sub>4</sub>	0,0475 ml		
5	LiPF <sub>6</sub>	0,1595 g	Průhledný, pevný, mírně adhezní, trhavý, pružný,	8,79
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,6065 ml		
	EDMA	39,36 μl		
	BEE	0,0143 g		
	EMIM BF <sub>4</sub>	0,0949 ml		
10	LiPF <sub>6</sub>	0,1671 g	Průhledný, adhezní, neelastický, trhavý, mírně pružný	5,87
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,624 ml		
	EDMA	40,52 μl		
	BEE	0,01475 g		
	EMIM BF <sub>4</sub>	0,1898 ml		
15	LiPF <sub>6</sub>	0,1747 g	Průhledný, mírně adhezní, mokrý, pružný, mírně pevný	10,36
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,6422 ml		
	EDMA	41,67 μl		
	BEE	0,01517 g		
	EMIM BF <sub>4</sub>	0,2848 ml		
20	LiPF <sub>6</sub>	0,1823 g	Průhledný, mokrý, pevný, pružný, klouzavý	6,06
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,660 ml		
	EDMA	42,83 μl		
	BEE	0,01559 g		
	EMIM BF <sub>4</sub>	0,3797 ml		
25	LiPF <sub>6</sub>	0,1898 g	Mokrý, pružný, neprůhledný, klouzavý	8,02
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,6778 ml		
	EDMA	43,99 μl		
	BEE	0,01615 g		
	EMIM BF <sub>4</sub>	0,4746 ml		

30	LiPF <sub>6</sub>	0,1975 g	Bílý, velmi pružný, pevný, mokrý, netrhavý, kluzký	0,62
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,6957ml		
	EDMA	45,15 µl		
	BEE	0,01644 g		
	EMIM BF <sub>4</sub>	0,4696 ml		
50	LiPF <sub>6</sub>	0,1898 g	Bílá hmota, neprůhledný	nezměřen
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,7671 ml		
	EDMA	49,79 µl		
	BEE	0,01812 g		
	EMIM BF <sub>4</sub>	0,9494 ml		
75	LiPF <sub>6</sub>	0,2658 g	Průhledný, mírně adhezní, dobrá manipulace s gelem, neelastický	nezměřen
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,8564 ml		
	EDMA	55,6 µl		
	BEE	0,02023 g		
	EMIM BF <sub>4</sub>	1,424 ml		
90	LiPF <sub>6</sub>	0,2886 g	Bílá hmota, neprůhledný	nezměřen
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,910 ml		
	EDMA	59,05 µl		
	BEE	0,0215g		
	EMIM BF <sub>4</sub>	1,7088 ml		
100	LiPF <sub>6</sub>	0,3038 g	Bílá hmota, neprůhledný	nezměřen
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,9457 ml		
	EDMA	61,37 µl		
	BEE	0,02234 g		
	EMIM BF <sub>4</sub>	1,8987 ml		
125	LiPF <sub>6</sub>	0,3418 g	Bílá hmota, neprůhledný	nezměřen
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	1,0349 ml		
	EDMA	67,16 µl		
	BEE	0,0244 g		
	EMIM BF <sub>4</sub>	2,3734 ml		
150	LiPF <sub>6</sub>	0,3797 g	Bílá hmota, neprůhledný	nezměřen
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	1,1243 ml		
	EDMA	72,96 µl		
	BEE	0,0265 g		
	EMIM BF <sub>4</sub>	2,848 ml		

Vzorky s procentuálním objemem iontové kapaliny EMIM BF<sub>4</sub> od hodnot 1 mol% do 20 mol% mají dobré jak mechanické, tak elastické vlastnosti, které jsou pro gely

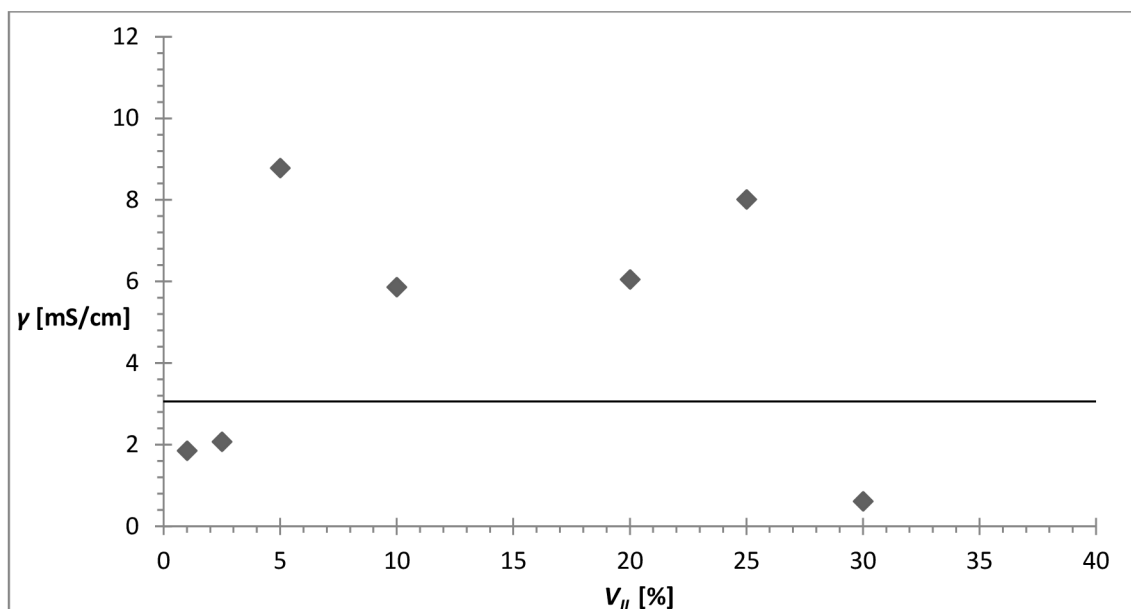
typické. U vzorků s přidavkem objemu 50 % - 150 % nebylo možné změřit výslednou vodivost a potenciálová okna díky zhoršeným mechanickým vlastnostem.

V tabulce č. 12 jsou uvedeny hodnoty potenciálových oken s přidáním objemu IL - EMIM BF<sub>4</sub>.

Tabulka 12 - Potenciálová okna GPE s přidavkem iontové kapaliny EMIM BF<sub>4</sub>

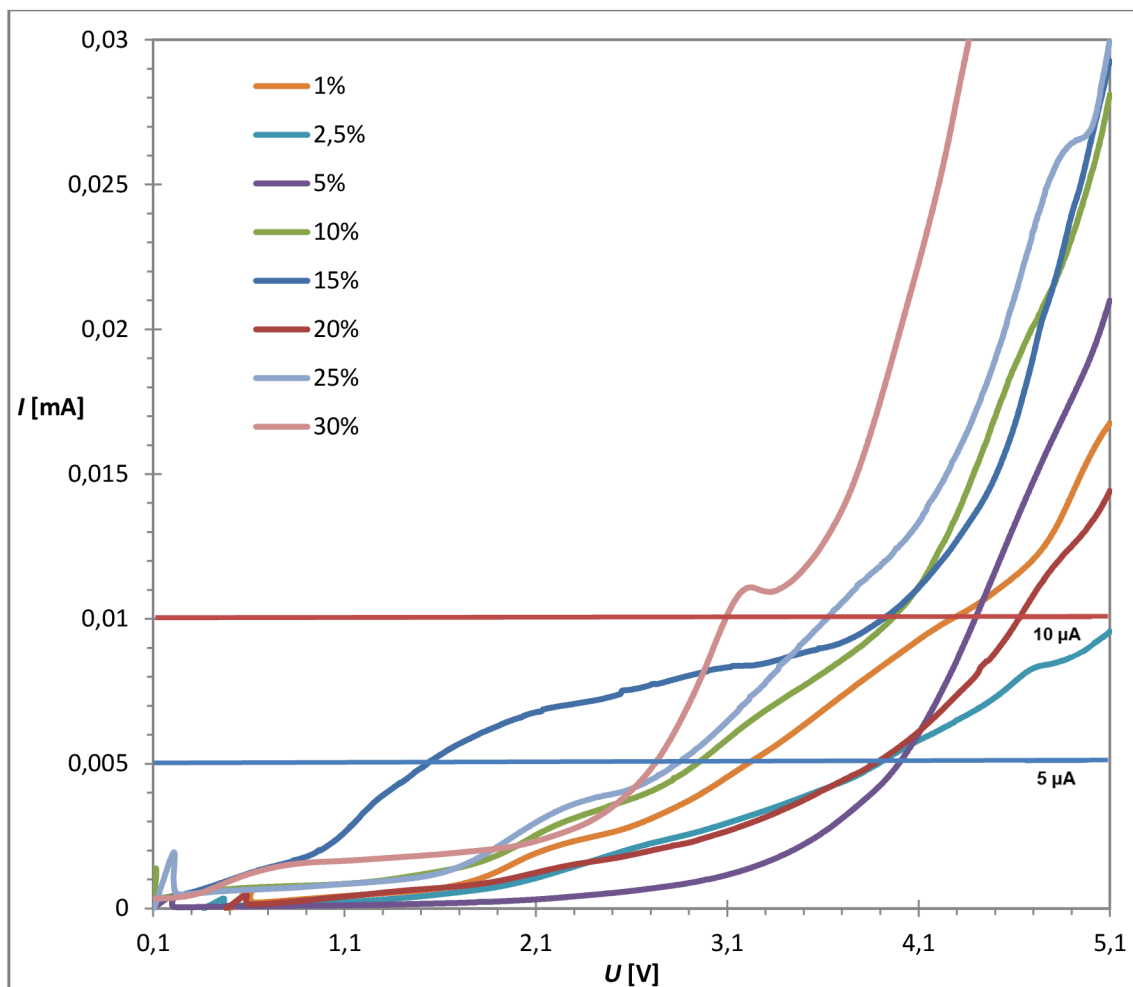
Objem IL – EMIM BF <sub>4</sub> [%]	Potenciálové okno [V]	
	5 μA	10 μA
1	3,2	4,28
2,5	3,89	>5,1
5	3,99	4,39
10	2,93	3,69
15	1,54	3,91
20	3,87	4,62
25	>5,1	0,20
30	2,71	3,09

Na obrázku č. 27 je vykreslen graf, který představuje závislost hodnot měrné vodivosti na procentuálním objemu přidané iontové kapaliny EMIM BF<sub>4</sub>. Graf je opět proložen přímkou, která představuje hodnotu měrné vodivosti základního gelu bez přidání iontové kapaliny.



Obrázek 27 - Závislost měrné vodivosti na objemových procentech IL - EMIM BF<sub>4</sub>

Obrázek č. 28 zobrazuje potenciálová okna, která se od sebe liší různým zastoupením IL - EMIM BF<sub>4</sub>. Zastoupení iontové kapaliny se pohybuje v rozmezí hodnot objemu 1 až 30 %.



Obrázek 28 - Potenciálová okna s přidávkem iontové kapaliny EMIM BF<sub>4</sub>

Přidáním iontové kapaliny EMIM BF<sub>4</sub> vykazovaly gely dobré mechanické vlastnosti. Avšak ne všechny gelové elektrolyty zpolymerovaly. Nejvyšší hodnota měrné vodivosti byla pro přidávaný objem 15 %, a to 10,36 mS/cm, naopak nejnižší hodnotu měl vzorek s objemem 30 %, a to 0,62 mS/cm.

## 2.9. Modifikace GPE přidáním EMIM DCA

Třetí modifikací gelu bylo přidání iontové kapaliny EMIM DCA. Níže uvedená tabulka č. 13 zobrazuje hodnoty měrné vodivosti vzorků s přidáním IL - EMIM DCA a popisuje charakteristické vlastnosti těchto gelů.



Tabulka 13 - Výsledky měření pro iontovou kapalinu EMIM DCA

Objem IL – EMIM DCA [%]	Látky	Množství	Vlastnosti	$\gamma$ [mS/cm]
1	LiPF <sub>6</sub>	0,1534 g	Průhledný, trhavý, nepružný	nezměřen
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,692 ml		
	EDMA	38,42 $\mu$ l		
	BEE	0,01398 g		
	EMIM DCA	0,0189 ml		
2,5	LiPF <sub>6</sub>	0,1557 g	Průhledný, adhezní, pružný, mírně pevný, dobrá manipulace s gelem	nezměřen
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,597 ml		
	EDMA	38,75 $\mu$ l		
	BEE	0,0141 g		
	EMIM DCA	0,0475 ml		
5	LiPF <sub>6</sub>	0,1595 g	Průhledný, mírně trhavý, mírně lepkavý, neelastický	5,7
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,606 ml		
	EDMA	39,3 $\mu$ l		
	BEE	0,0143 g		
	EMIM DCA	0,0945 ml		
10	LiPF <sub>6</sub>	0,167 g	Průhledný, mírně elastický, mírně pevný, dobrá manipulace s gelem	2,71
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,623 ml		
	EDMA	40,4 $\mu$ l		
	BEE	0,0147 g		
	EMIM DCA	0,0189 ml		
15	LiPF <sub>6</sub>	0,1747 g	Průhledný, mokvý, elastický, mírně pevný, dobrá manipulace s gelem	13,3
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,639 ml		
	EDMA	41,51 $\mu$ l		
	BEE	0,01511 g		
	EMIM DCA	0,2848 ml		
20	LiPF <sub>6</sub>	0,1823g	Průhledný, mokvý, mírně pružný, mírně pevný	4,05
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,6567 ml		
	EDMA	42,61 $\mu$ l		
	BEE	0,01511 g		
	EMIM DCA	0,3797 ml		
25	LiPF <sub>6</sub>	0,1898 g	Průhledný, trhavý, mokvý, špatná manipulace s gelem	6,67
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,6737 ml		
	EDMA	43,72 $\mu$ l		
	BEE	0,0159 g		
	EMIM DCA	0,4746 ml		

30	LiPF <sub>6</sub>	0,1975 g	Mokrý, pevný, mírně elastický	3,6
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,6907 ml		
	EDMA	41,51 µl		
	BEE	0,01511 g		
	EMIM DCA	0,2848 ml		
35	LiPF <sub>6</sub>	0,2051 g	Gel nezpolymeroval	nezměřen
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,7077 ml		
	EDMA	45,93 µl		
	BEE	0,0167 g		
	EMIM DCA	0,6645 ml		

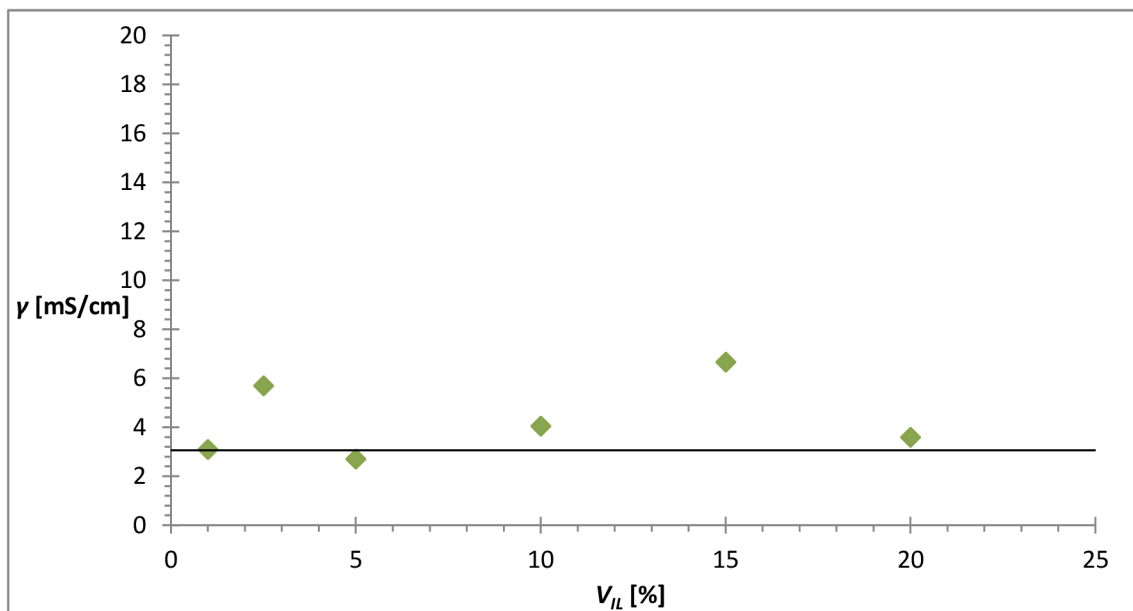
Tabulka č. 14 uvádí odečtená potenciálová okna pro IL - EMIM DCA. U těchto gelů nebylo možné vyhodnotit potenciálová okna pro proud 10 µA, jelikož hranice přesahovala nastavený rozsah, což vypovídá o dobré elektrochemické stabilitě.

V tabulce č. 14 jsou uvedeny hodnoty potenciálových oken s přidáním objemu IL - EMIM DCA.

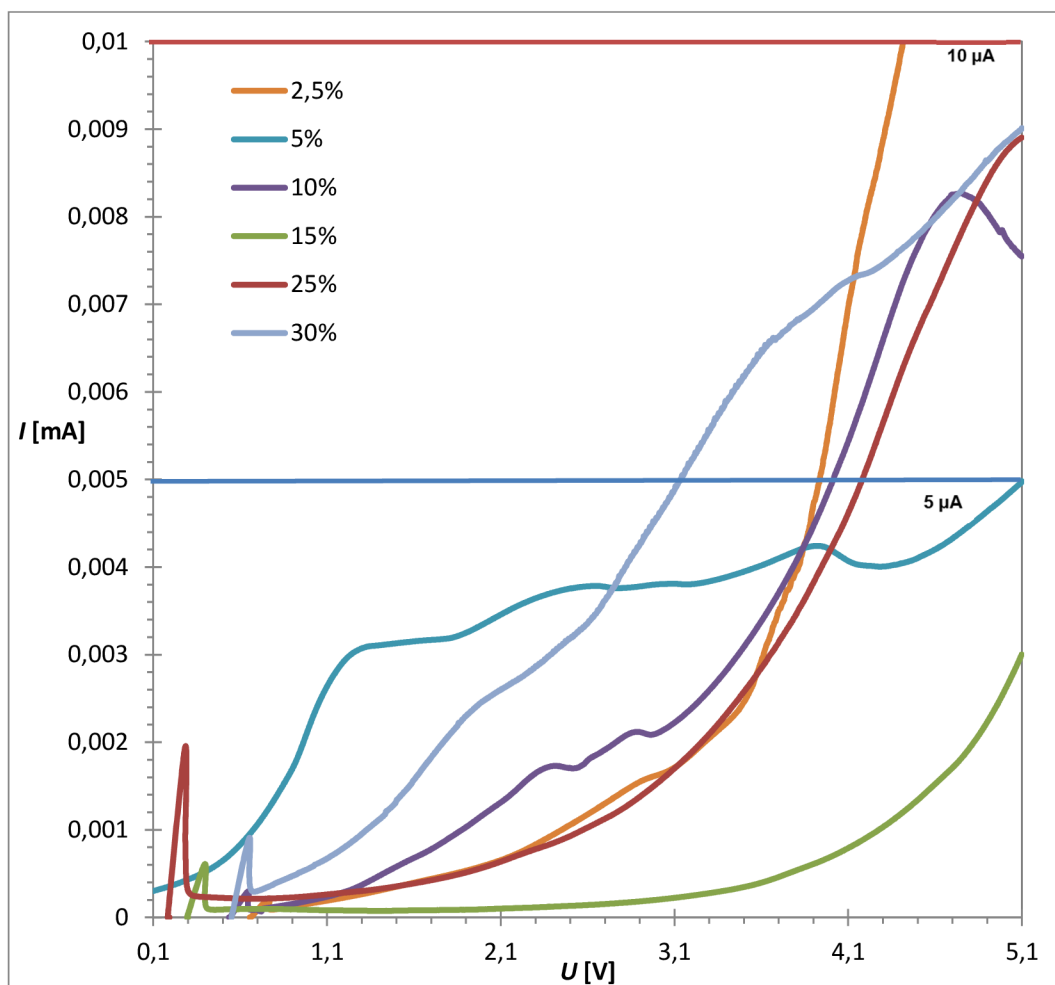
*Tabulka 14 - Potenciálová okna GPE s přidávkem iontové kapaliny EMIM DCA*

Objem IL – EMIM DCA [%]	Potenciálové okno [V]	
	5 µA	10 µA
5	>5,1	>5,1
10	4,00	>5,1
15	>5,1	>5,1
20	3,37	>5,1
25	4,18	>5,1
30	3,13	>5,1

Na obrázku č. 29 je vykreslen graf, který představuje závislost hodnot měrné vodivosti na procentuálním objemu přidané iontové kapaliny EMIM DCA. Graf je opět proložen přímkou, která představuje hodnotu měrné vodivosti základního gelu bez přidání iontové kapaliny.



Obrázek 29 - Závislost měrné vodivosti na objemových procentech IL - EMIM DCA



Obrázek 30 - Potenciálová okna s přidávkem iontové kapaliny EMIM DCA

Přidáním iontové kapaliny EMIM DCA vykazovaly některé gely dobré mechanické vlastnosti. Avšak stejně jako u předchozí IL ne všechny elektrolyty zpolymerovaly. Nejvyšší hodnota vodivosti byla naměřena pro přidávek objemu 15 %, a to 13,3 mS/cm, naopak nejnižší hodnotu měl vzorek s objemem 10 %, a to 2,71 mS/cm.

## 2.10. Modifikace GPE přidáním EMIM PF<sub>6</sub>

Poslední modifikace gelového elektrolytu byla použitím IL - EMIM PF<sub>6</sub>. Tato iontová kapalina se ukázala jako nejvhodnější. S gely probíhala dobrá manipulace a gely byly pevné, elastické a netrhavé (viz tabulka č. 15). [30]

Tabulka 15- Výsledky měření pro iontovou kapalinu EMIM PF<sub>6</sub>

Objem IL – EMIM PF <sub>6</sub> [%]	Látky	Množství	Vlastnosti	$\gamma$ [mS/cm]
1	LiPF <sub>6</sub>	0,1534 g	Průhledný, neelastický, mírně trhavý	3,35
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,5915 ml		
	EDMA	38,38 $\mu$ l		
	BEE	0,01397 g		
	EMIM PF <sub>6</sub>	0,0189 ml		
1,5	LiPF <sub>6</sub>	0,1542 g	Průhledný, adhezní, elastický, dobrá manipulace s gelem, mírně trhavý	4,75
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,593 ml		
	EDMA	38,48 $\mu$ l		
	BEE	0,014 g		
	EMIM PF <sub>6</sub>	0,0285 ml		
2,5	LiPF <sub>6</sub>	0,1557 g	Průhledný, adhezní, mírně pevný, elastický, mírně trhavý	7,59
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,596 ml		
	EDMA	38,67 $\mu$ l		
	BEE	0,01407 g		
	EMIM PF <sub>6</sub>	0,0475 ml		
3,5	LiPF <sub>6</sub>	0,1572 g	Průhledný, mírně adhezní, mírně pevný, elastický, dobrá manipulace s gelem	4,38
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,598 ml		
	EDMA	38,86 $\mu$ l		
	BEE	0,01415 g		
	EMIM PF <sub>6</sub>	0,665 ml		
5	LiPF <sub>6</sub>	0,1595 g	Průhledný, pevný, elastický, dobrá manipulace s gelem	3,93
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,603 ml		
	EDMA	39,15 $\mu$ l		
	BEE	0,01425 g		
	EMIM PF <sub>6</sub>	0,0949 ml		
7,5	LiPF <sub>6</sub>	0,1633 g	Průhledný, adhezní, pevný, pružný, mírně netrhavý, velmi dobrá manipulace s gelem	1,99
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,611 ml		
	EDMA	39,62 $\mu$ l		
	BEE	0,01442 g		
	EMIM PF <sub>6</sub>	0,1422 $\mu$ l		
10	LiPF <sub>6</sub>	0,1671 g	Průhledný, adhezní, mírně pevný, elastický, mírně trhavý	2,61
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,618 ml		
	EDMA	38,86 $\mu$ l		
	BEE	0,01459 g		
	EMIM PF <sub>6</sub>	0,1898 $\mu$ l		

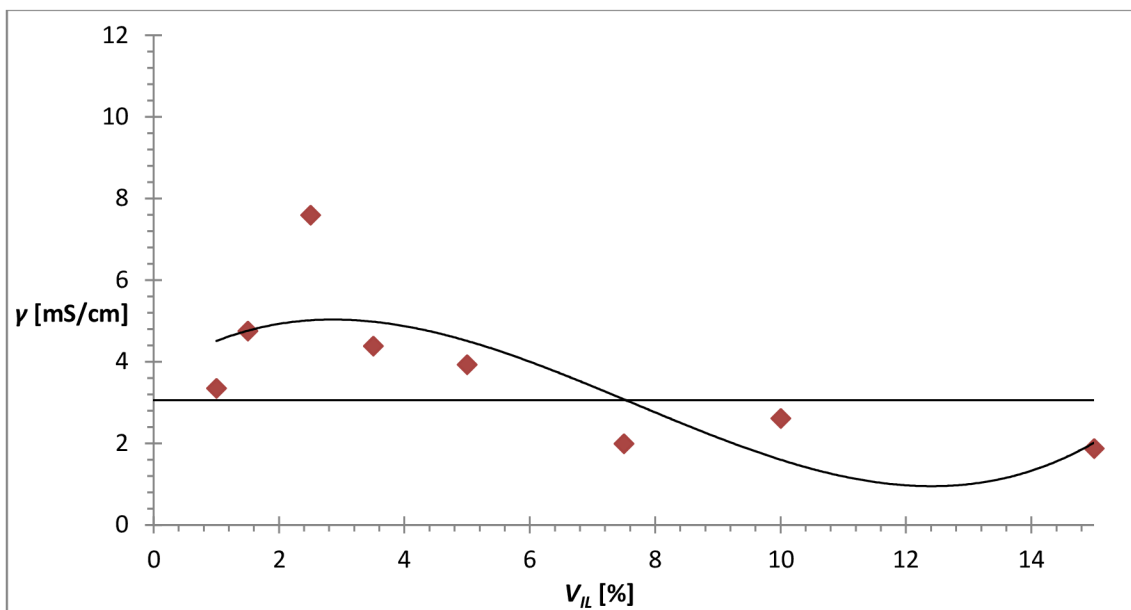
15	LiPF <sub>6</sub>	0,1747 g	Průhledný, mírně adhezivní, pevný, pružný, dobrá manipulace s gelem	1,87
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,6324 ml		
	EDMA	41,04 $\mu$ l		
	BEE	0,01494 g		
	EMIM PF <sub>6</sub>	0,2848 ml		

Tabulka č. 16 popisuje hodnoty potenciálových oken s přidavkem objemu IL – EMIM PF<sub>6</sub>.

Tabulka 16 - Potenciálová okna GPE s přidavkem iontové kapaliny EMIM PF<sub>6</sub>

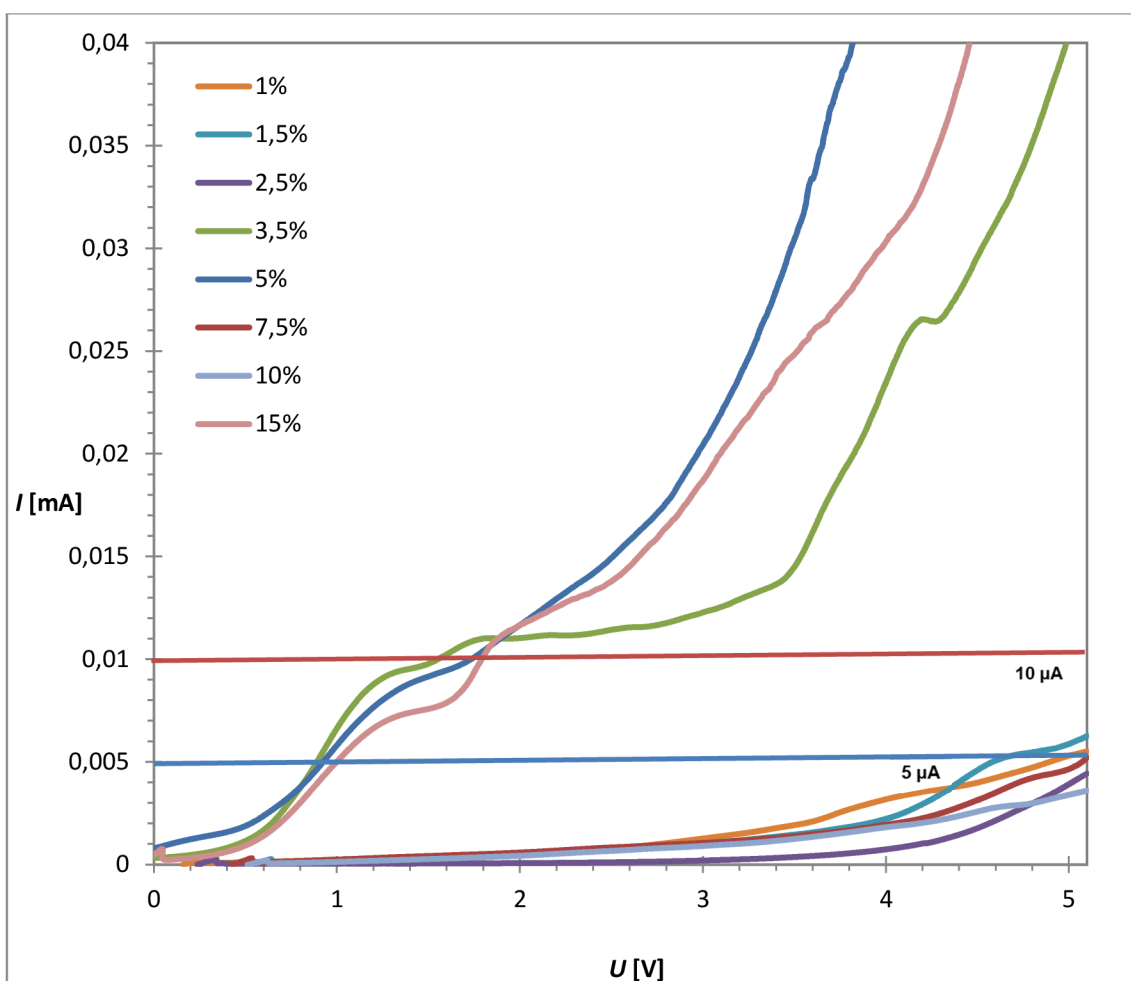
Objem IL – EMIM DCA [%]	Potenciálové okno [V]	
	5 $\mu$ A	10 $\mu$ A
1	4,89	>5,1
1,5	4,58	>5,1
2,5	>5,1	>5,1
3,5	>5,1	>5,1
5	0,92	1,73
7,5	5,07	>5,1
10	>5,1	>5,1
15	>5,1	>5,1

Připravené vzorky s IL - EMIM PF<sub>6</sub> s objemovým podílem 1 až 15 % byly z hlediska vlastností stabilní. Vykazují velmi dobré jak mechanické, tak elastické vlastnosti. Nejlepší vodivosti dosáhl gel s přidavkem objemu 2,5 % IL, a to 7,59 mS/cm. Příprava gelů s vyšším procentuálním objemem IL nebyla možná, kvůli špatné manipulaci a trhavostí gelů. Hodnoty potenciálových oken jsou uvedeny v tabulce č. 16. Grafické znázornění potenciálových oken vykresluje graf na obr. č 31. Graf je opět proložen přímkou, která představuje hodnotu měrné vodivosti základního gelu bez přidání iontové kapaliny.



Obrázek 31 - Závislost měrné vodivosti na objemových procentech IL - EMIM PF<sub>6</sub>

Grafické zobrazení potenciálových oken vykresluje obrázek č. 32.



Obrázek 32 - Potenciálová okna s přidavkem iontové kapaliny EMIM PF<sub>6</sub>

### 3. Shrnutí výsledků

V této diplomové práci byly připraveny čtyři série gelových polymerních elektrolytů s různými přísadkami iontových kapalin. Chemické složení základního gelu zahrnovaly chemické látky:  $\text{LiPF}_6$  (lithná sůl), rozpouštědlo EC:DEC, síťovací činidlo EDMA, monomer MMA, iniciátor UV polymerace BEE. K tomuto základnímu gelu byly přidány iontové kapaliny: EMIM  $\text{PF}_6$ , EMIM  $\text{BF}_4$ , EMIM TFSI, EMIM DCA.

V prvním kroku byl měřen GPE s přísadkou různých procentuálních zastoupení objemu EMIM TFSI. Z hlediska hodnot měrné elektrické vodivosti se vzorky pohybovaly v rozmezí od 3,32 mS/cm do 11,17 mS/cm. Nejvyšší hodnota odpovídala procentuálnímu objemu 10 % EMIM TFSI, naopak nejnižší hodnota byla pro 1 % přísadku objemu EMIM TFSI. Z hlediska rozkladného napětí při měření potenciálových oken byl vyhodnocen jako nejlepší vzorek s přísadkou objemu 150 % EMIM TFSI, a to hodnota 5,03 V pro 5  $\mu\text{A}$ . Naopak přísadka objemu 75 % EMIM TFSI patřil k nejnižším, a to 2,56 V pro 5  $\mu\text{A}$ . Potenciálová okna nebyly změřeny pro přidávaný objem 175 % EMIM TFSI.

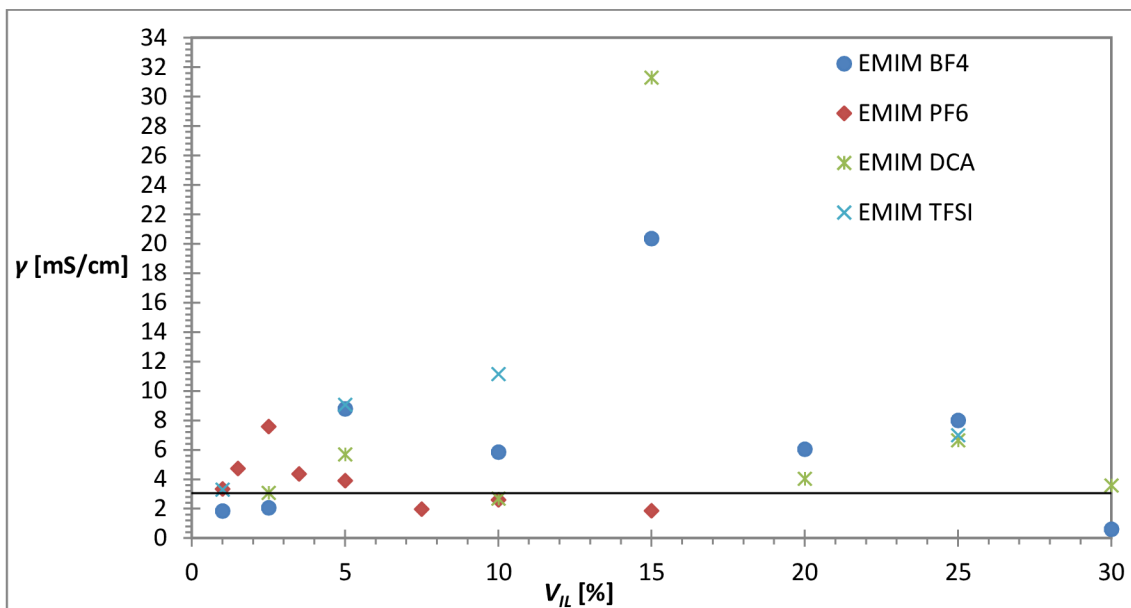
Druhou měřenou sérií GPE byly vzorky s iontovou kapalinou EMIM  $\text{BF}_4$ . Z hlediska hodnot měrné elektrické vodivosti se vzorky pohybovaly v rozmezí od 0,62 mS/cm do 10,36 mS/cm. Nejvyšší hodnota měrné vodivosti odpovídala přidávanému objemu 15 % EMIM  $\text{BF}_4$ , naopak nejnižší hodnota byla pro přidávaný objem 30 % EMIM  $\text{BF}_4$ . Nejnižší hodnota rozkladného napětí u potenciálových oken odpovídala hodnotě 0,2 V pro 10  $\mu\text{A}$  (přísadka objemu 25 % EMIM  $\text{BF}_4$ ), dále nejvyšší hodnotou bylo 4,62 V pro 10  $\mu\text{A}$  (přísadka objemu 20 % EMIM  $\text{BF}_4$ ).

Třetí měřenou sérií GPE byly vzorky s přísadkou iontové kapaliny EMIM DCA. Z hlediska hodnot měrné elektrické vodivosti se vzorky pohybovaly v rozmezí od 2,71 mS/cm do 13,3 mS/cm. Nejvyšší hodnota odpovídala přidávanému objemu 15 % EMIM DCA, naopak nejnižší hodnota byla pro přísadku objemu 10 % EMIM DCA. Nejvyšší hodnota rozkladného napětí u potenciálových oken odpovídala hodnotě 4,18 V pro 5  $\mu\text{A}$  (přísadka objemu 25 % EMIM DCA), dále nejnižší hodnotou bylo 3,13 V pro 5  $\mu\text{A}$  (přísadka objemu 30 % EMIM DCA).

Poslední, tudíž čtvrtou měřenou sérií GPE, byly vzorky s přísadkou iontové kapaliny EMIM  $\text{PF}_6$ . Z hlediska hodnot měrné elektrické vodivosti se vzorky pohybovaly v rozmezí od 1,87 mS/cm do 7,59 mS/cm. Nejvyšší hodnota odpovídala přidávanému objemu 2,5 % EMIM  $\text{PF}_6$ , naopak nejnižší hodnota byla pro přísadku objemu 15 % EMIM  $\text{PF}_6$ . Nejvyšší hodnota rozkladného napětí u potenciálových oken odpovídala hodnotě 5,07 V pro 5  $\mu\text{A}$  (přísadka objemu 7,5 % EMIM  $\text{PF}_6$ ), dále nejnižší hodnotou bylo 0,92 V pro 5  $\mu\text{A}$  (přísadka objemu 5 % EMIM  $\text{PF}_6$ ). Pro GPE s přísadkou objemu 2,5 %, 3,5 %, 10 % a 15 % EMIM  $\text{PF}_6$  nebyly odečteny hodnoty potenciálových oken, protože překročily měřený rozsah 5,1 V, z čehož vyplývá, že jsou dobře elektrochemicky stabilní.



Níže uvedený graf je srovnáním všech použitých iontových kapalin do přídatku iontové kapaliny 30 %. Nejvyšší vodivost byla naměřena pro vzorek GPE s přídatkem EMIM DCA s vodivostí 13,3 mS/cm. Naproti tomu nejnižší měrná vodivost byla zaznamenána u gelu s přídatkem EMIM BF<sub>4</sub>, a to 0,62 mS/cm. Obecně lze konstatovat, že jako nejlepší byly GPE s přídatkem EMIM PF<sub>6</sub>, kde byl gel průhledný, přiměřeně pevný, netrhavý a tyto gely dosahovaly i dobrých hodnot měrných vodivostí. Téměř ve všech případech byla vodivost vyšší než 3 mS/cm, tudíž gely měly lepší elektrické vlastnosti respektive měrnou vodivost než gel bez modifikace iontovou kapalinou, který je vyznačen vodorovnou přímkou v grafu.



Obrázek 33 - Závislost měrné vodivosti na objemových procentech všech měřených iontových kapalin (EMIM TFSI, EMIM DCA, EMIM BF<sub>4</sub>, EMIM PF<sub>6</sub>)

## 4. Cíl práce

1. Provedení literární rešerše na zvolené téma (elektrolyty, gelové polymerní elektrolyty, impedanční spektroskopie, iontové kapaliny a všechny použité chemické látky (EDMA, MMA, PC, BEE, LiClO<sub>4</sub>).
2. Seznámení se s problematikou gelových polymerních elektrolytů a porozumění všech měřících technik.
3. Příprava gelového polymerního elektrolytu s lithnými solemi a měření jeho elektrických, elektrochemických vlastností a zhodnocení optických a mechanických vlastností.
4. Optimalizace gelového polymerního elektrolytu z hlediska použité soli a rozpouštědla, z hlediska množství molárního podílu monomeru a molární koncentrace soli v rozpouštědle.
5. Modifikace gelových polymerních elektrolytů přidáním čtyř vybraných iontových kapalin.
6. Porovnání, vyhodnocení a srovnání všech naměřených výsledků u vzorků modifikovaných iontovými kapalinami.

## 5. Závěr

Úkolem diplomové práce bylo připravit jednotlivé vzorky gelových polymerních elektrolytů (GPE), vyhodnotit jejich vlastnosti, změřit měrnou elektrickou vodivost a odečíst hodnoty potenciálových oken.

Základní gely byly připraveny kombinací soli, rozpouštědla, monomeru, síťovacího činidla a iniciátoru polymerace. Rozšířením této práce bylo připravit gely s různým procentuálním objemem čtyř vybraných iontových kapalin: EMIM TFSI, EMIM DCA, EMIM BF<sub>4</sub> a EMIM PF<sub>6</sub>.

Nejdříve byly připraveny gely s rozdílnou molární koncentrací soli LiClO<sub>4</sub>/LiPF<sub>6</sub>, s různým druhem rozpouštědla PC/EC:DEC a různým molárním podílem monomeru MMA vztažen k vodivostní složce. Na základě těchto výsledků byl vybrán základní gel obsahující sůl LiPF<sub>6</sub>, rozpouštědlo EC:DEC (1:1 hmotnostně) a molární podíl monomeru MMA k vodivostní složce byl zvolen 20 mol%. K základnímu gelu byly přidány iontové kapaliny s různým procentuálním objemem.

Pro vyhodnocení měrné elektrické vodivosti a potenciálových oken vzorků byly využity metody lineární voltametrie a elektrochemické impedanční spektroskopie. Shrnutím naměřených dat lze říci, že:

- Připravené vzorky s procentuálním objemem iontových kapalin v mezích od 1 % - 30 % měly dobré jak mechanické, tak elastické vlastnosti.
- Se zvyšujícím procentovým objemem docházelo k mírnému zhoršení mechanických a elastických vlastností a poklesu měrné vodivosti gelů.
- Velice dobrých výsledků však dosáhly gely s přídavkem IL - EMIM TFSI, kde v celé škále přidaných objemových procent (1 % - 200 %) bylo dosaženo dobrých měrných vodivostí, gely byly velice elektrochemicky stabilní a se vzorky byla dobrá manipulace.
- Nejvyšší vodivost byla naměřena pro vzorek GPE s přídavkem IL - EMIM DCA (15 % objemu) s vodivostí 13,3 mS/cm, naproti tomu nejnižší vodivost byla zaznamenána u gelu s přídavkem IL - EMIM BF<sub>4</sub> (30 % objemu), a to 0,62 mS/cm.
- Rozsah hodnot rozkladného napětí pro měření potenciálových oken odpovídal hodnotám od 0,92 V do 5,07 V, nejvyšší hodnota byla změřena s přídavkem objemu 7,5 % u vzorku IL - EMIM PF<sub>6</sub>.

## Seznam použité literatury

- [1] JAHN, Michal. *Gelové polymerní elektrolyty pro elektrochemické zdroje proudu*. VUT Brno, 2016. Disertační práce. VUT Brno. Vedoucí práce Doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.
- [2] TATARKOVIČ, M, a kol. *Elektroimpedanční spektroskopie a její využití v chemické analýze*. Chemické listy [online]. 2012, 106, 8 [cit. 2016-11-30]. Dostupné z: [http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2012\\_11\\_1067-1074.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2012_11_1067-1074.pdf)
- [3] What is Polymerization? - Definition, Types & Examples [online]. California: Study.com, 2015 [cit. 2016-11-30]. Dostupné z: <http://study.com/academy/lesson/what-is-polymerization-definition-types-process-reactions.html>
- [4] Vedení proudu v pevných látkách [online]. Univerzita Karlova: Matematicko-fyzikální fakulta, 2014 [cit. 2016-11-30]. Dostupné z: [http://physics.mff.cuni.cz/kfpp/skripta/kurz\\_fyziky\\_pro\\_DS/display.php/elmag/7\\_3](http://physics.mff.cuni.cz/kfpp/skripta/kurz_fyziky_pro_DS/display.php/elmag/7_3)
- [5] HANUSEK, Jiří. Iontové kapaliny - Nový směr v "zelené" chemii. In: Chemické Listy [online]. Pardubice, 2005, s. 30 [cit. 2018-05-20]. ISSN 1067-1074. Dostupné z: <http://chemicke-listy.cz/Bulletin/bulletin362/bulletin362.pdf>
- [6] PROCHÁZKA, Jaroslav. *Gelové polymerní elektrolyty s nanočásticemi oxidu hlinitého*. Brno, 2008. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Vedoucí diplomové práce Doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.
- [7] A Review of the Properties and Applications of Poly (Methyl Methacrylate) (PMMA) [online]. England: Umar Ali, Khairil Juhanni Bt. Abd Karim, and Nor Aziah Buang, 2015 [cit. 2016-12-14]. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/15583724.2015.1031377>
- [8] Cyclic Voltammetry [online]. California: University of California, 2014 [cit. 2016-11-30]. Dostupné z: [http://chem.libretexts.org/Core/Analytical\\_Chemistry/Instrumental\\_Analysis/Cyclic\\_Voltammetry](http://chem.libretexts.org/Core/Analytical_Chemistry/Instrumental_Analysis/Cyclic_Voltammetry)
- [9] POSPÍŠILOVÁ, M. *Elektrochemická impedanční analýza enzymové reakce*, Brno, 2015. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Vedoucí diplomové práce Mgr. Zdenka Fohlerová, Ph.D

- [10] Propylene carbonate. *Propylene carbonate* [online]. Czech republic: Sigma-Aldrich Co. LLC., 2016 [cit. 2016-11-30]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/310328?lang=en&ion=CZ>
- [11] BÁRTA, Vladimír. *Mechanické vlastnosti gelových aprotických elektrolytů*. Brno, 2011. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Vedoucí diplomové práce Doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.
- [12] SEDLAŘÍKOVÁ, Marie. *Polymerní gelové elektrolyty a jejich využití v elektrotechnice*. Brno, 2003. Habilitační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií.
- [13] SUMKA, Martin. *Nové gelové elektrolyty*. Brno, 2016. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Vedoucí diplomové práce Doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.
- [14] ZÍTKA, Jan. *Studium vlastností gelových polymerních elektrolytů pro lithno-iontové akumulátory*. Brno, 2013. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Vedoucí práce Ing. Michal Musil.
- [15] Ionic Liquids for Energy Storage Applications [online]. Texas State University: John D. Stenger-Smith, Jennifer A. Irvin, 2009 [cit. 2016-12-03]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/material-matters/ionic-liquids-for.html>
- [16] Lithium hexafluorophosphate. *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. 2017 [cit. 2017-05-19]. Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/wiki/Lithium\\_hexafluorophosphate](https://en.wikipedia.org/wiki/Lithium_hexafluorophosphate)
- [17] MANUEL STEPHAN, A. Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries. *European Polymer Journal* [online]. Elsevier, 2006, **42**(1), 21-42 [cit. 2016-12-14]. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2005.09.017. ISSN 00143057. Dostupné z: <https://www.researchgate.net/publication/244062852>
- [18] EDMA. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2016-12-14]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/EDMA>
- [19] BAJER, Michal. *Aprotické elektrolyty pro lithno-iontové akumulátory s vyšší teplotní stabilitou*. Brno: Vysoké učení technické v Brně. Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2013, 86 l. : il. 1 CD-ROM.
- [20] CAFOUREK, Martin. *Nové gelové polymerní elektrolyty*. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2010.
- [21] Ethylene carbonate. *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. 2017 [cit. 2017-05-19]. Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/wiki/Ethylene\\_carbonate](https://en.wikipedia.org/wiki/Ethylene_carbonate)

- [22] Diethyl carbonate. Wikipedia: the free encyclopedia [online]. 2017 [cit. 2017 05-19]. Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/wiki/Diethyl\\_carbonate](https://en.wikipedia.org/wiki/Diethyl_carbonate)
- [23] YUAN, Chaosheng, Lei SU, Kun YANG, Zijiong LI, Xuerui CHENG, Yongqiang WANG a Liangbin LI. Effect of pressure on the structure and properties of polymeric gel based on polymer PVdF-HFP and ionic liquid [BMIM][BF<sub>4</sub>]. In: *Colloid and Polymer Science* [online]. 2015, **293**(3), s. 925-932 [cit. 2018-05-20]. DOI: 10.1007/s00396-014-3466-7. ISSN 0303-402X. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s00396-014-3466-7>
- [24] SULEMAN, Mohd., Yogesh KUMAR a S. A. HASHMI. Flexible electric double-layer capacitors fabricated with micro-/mesoporous carbon electrodes and plastic crystal incorporated gel polymer electrolytes containing room temperature ionic liquids. In: *Journal of Solid State Electrochemistry* [online]. 2015, **19**(5), s. 1347-1357 [cit. 2018-05-20]. DOI: 10.1007/s10008-014-2731-5. ISSN 1432-8488. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10008-014-2731-5>
- [25] FERNANDES, M., R. LEONES, A.M.S. COSTA, et al. Electrochromic devices incorporating biohybrid electrolytes doped with a lithium salt, an ionic liquid or a mixture of both. *Electrochimica Acta* [online]. 2015, **161**, 226-235 [cit. 2018-05-20]. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.02.036. ISSN 00134686. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468615003138>
- [26] YUAN, Chaosheng, Xiang ZHU, Lei SU, Dongyu YANG, Yongqiang WANG a YANG. In: *Colloid and Polymer Science* [online]. 2015, (7) [cit. 2018-05-20]. DOI: 10.1007/s00396-015-3590-z. ISSN 0303-402X. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s00396-015-3590-z>
- [27] GRACHEVA, I. Gelové polymerní elektrolyty na bázi MMA s retardéry hoření. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Ústav mikroelektroniky/elektrotechnologie, 2017. 33 s. Semestrální práce. Vedoucí práce: doc. ing. Marie Sedlaříková, CSc.
- [28] KRIŠTOF, Petr. Kladné elektrody pro lithno – iontové akumulátory na bázi LiCoO<sub>2</sub>. Brno, 2013. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Vedoucí práce Doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.
- [29] M. Wakihara, "Recent developments in lithium ion batteries," *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 33, pp. 109-134, 2001.
- [30] CHAURASIA, S. K. [online]. 2015, [cit. 2018-05-21]. DOI: 10.1039/c4ra12951b. ISSN 2046-2069. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4RA12951B>
- [31] ZHANG. [online]. [cit. 2018-05-21]. DOI: 10.3390/ma8052735. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/1996-1944/8/5/2735>
- [32] a CHAURASIA. [online]. [cit. 2018-05-21]. DOI: 10.1002/app.41456. ISSN 00218995. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.41456>
- [33] SHALU a Varun Kumar: *Journal of Materials Chemistry C* [online]. 3(28) [cit. 2018-05-21]. DOI: 10.1039/c5tc00940e. ISSN 2050-7526. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5TC00940E>

- [34] MLEZIVA, Josef a Jaromír ŠŇUPÁREK. Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití. 2. přeprac. vyd. Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 80-85920-72-7.
- [35] Principles of electroanalytical methods [online]. New York: Published on behalf of ACOL, London, by Wiley, c1987 [cit. 2018-05-21]. Analytical Chemistry by Open Learning (Series). ISBN 0471913308.
- [36] Cyklická voltametrie [online] Katedra fyzikální chemie, Přírodovědecký fakulta UP Olomouc, 2008 [cit. 2018-05-21]. Dostupné z: [http://fch.upol.cz/skripta/pok1/Cyklicka\\_voltametrie.pdf](http://fch.upol.cz/skripta/pok1/Cyklicka_voltametrie.pdf)
- [37] MUSIL, Michal. Gelové polymerní elektrolyty pro lithno-iontové akumulátory [online]. Brno, 2012 [cit. 2018-05-21]. Pojednání o disertační práci. VUT Brno.

## Seznam obrázků

Obrázek 1 - Iontová kapalina v pevném skupenství .....	19
Obrázek 2 - Schéma impedance.....	20
Obrázek 3 - Nyquistův diagram.....	21
Obrázek 4 - Excitační signál .....	22
Obrázek 5 - Cyklický voltogram.....	22
Obrázek 6 – Strukturní vzorec propylen karbonátu .....	25
Obrázek 7 - Strukturní vzorec methyl methakrylátu .....	25
Obrázek 8 - Strukturní vzorec ethylenglykol dimethakrylátu .....	26
Obrázek 9 - Strukturní vzorec benzoin ethyl etheru .....	26
Obrázek 10 - Strukturní vzorec EMIM DCA .....	27
Obrázek 11 - Strukturní vzorec EMIM BF <sub>4</sub> .....	27
Obrázek 12 - Strukturní vzorec EMIM TFSI.....	27
Obrázek 13 - Strukturní vzorec EMIM PF <sub>6</sub> .....	28
Obrázek 14 – Rukavicový box napuštěný argonovou atmosférou pro přípravu gelů ....	30
Obrázek 15 - Sada skel, svorky, stříkačka pro napouštění smíchané směsi .....	31
Obrázek 16 - Sada skel s připravenou směsí .....	31
Obrázek 17 - Vytvrzovací UV komora.....	32
Obrázek 18 – Rozložená kovová cela, do které je vložen gel .....	33
Obrázek 19 - Připravený gel s již vyseknutou kruhovou částí gelu.....	33
Obrázek 20 – Grafické znázornění imaginární složky v závislosti na reálné – Nyquistův diagram .....	42
Obrázek 21 - Detailní znázornění celkové impedance $ Z $ obrázku 20 .....	43
Obrázek 22 - Závislost měrné vodivosti na molární koncentraci jednotlivých vzorků ..	43
Obrázek 23 - Potenciálová okna pro různé molární koncentrace soli v rozpouštědle ...	44
Obrázek 24 - Závislost měrné vodivosti na objemových procentech IL - EMIM TFSI.	50



Obrázek 25 - Potenciálová okna s přidavkem iontové kapaliny EMIM TFSI pro objemové množství 1 až 75 % .....	51
Obrázek 26 - Potenciálová okna s přidavkem iontové kapaliny EMIM TFSI pro objemové množství 90 až 200 % .....	52
Obrázek 27 - Závislost měrné vodivosti na objemových procentech IL - EMIM BF <sub>4</sub> ...	55
Obrázek 28 - Potenciálová okna s přidavkem iontové kapaliny EMIM BF <sub>4</sub> .....	56
Obrázek 29 - Závislost měrné vodivosti na objemových procentech IL - EMIM DCA	59
Obrázek 30 - Potenciálová okna s přidavkem iontové kapaliny EMIM DCA .....	60
Obrázek 31 - Závislost měrné vodivosti na objemových procentech IL - EMIM PF <sub>6</sub> ...	63
Obrázek 32 - Potenciálová okna s přidavkem iontové kapaliny EMIM PF <sub>6</sub> .....	63
Obrázek 33 - Závislost měrné vodivosti na objemových procentech všech měřených iontových kapalin (EMIM TFSI, EMIM DCA, EMIM BF <sub>4</sub> , EMIM PF <sub>6</sub> ).....	65

## Seznam tabulek

Tabulka 1 – Molární hmotnost a hustota iontových kapalin .....	28
Tabulka 2 – Zkušební příprava gelového polymerního elektrolytu a jeho vlastnosti.....	34
Tabulka 3 - Hodnoty molárních hmotností a hustoty používaných chemických látek...	35
Tabulka 4 - Hodnoty molárních hmotností látek a jejich hustoty nezbytné pro celkový výpočet složení GPE.....	37
Tabulka 5 - Tabulka výsledků různých koncentrací LiClO <sub>4</sub> v PC .....	40
Tabulka 6 - Potenciálová okna pro různé molární koncentrace LiClO <sub>4</sub> v PC .....	41
Tabulka 7 – Molární podíl MMA k vodivostní složce .....	45
Tabulka 8 - Potenciálová okna pro různé molární podíly MMA k vodivostní složce....	46
Tabulka 9 - Výsledky měření pro iontovou kapalinu EMIM TFSI .....	48
Tabulka 10 - Potenciálová okna GPE s přidavkem iontové kapaliny EMIM TFSI .....	50
Tabulka 11- Výsledky měření pro iontovou kapalinu EMIM BF <sub>4</sub> .....	53
Tabulka 12 - Potenciálová okna GPE s přidavkem iontové kapaliny EMIM BF <sub>4</sub> .....	55
Tabulka 13 - Výsledky měření pro iontovou kapalinu EMIM DCA .....	57
Tabulka 14 - Potenciálová okna GPE s přidavkem iontové kapaliny EMIM DCA .....	58
Tabulka 15- Výsledky měření pro iontovou kapalinu EMIM PF <sub>6</sub> .....	61
Tabulka 16 - Potenciálová okna GPE s přidavkem iontové kapaliny EMIM PF <sub>6</sub> .....	62