



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 PRO ELEKTROCHEMICKÉ ZDROJE PROUDU

GEL POLYMER ELECTROLYTES FOR ELECTROCHEMICAL POWER SOURCES

ZKRÁCENÁ VERZE DOKTORSKÉ PRÁCE

SHORT VERSION OF DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. Michal Jahn

ŠKOLITEL

SUPERVISOR

Doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.

BRNO 2022

Klíčová slova

Elektrochemické zdroje proudu, gelové polymerní elektrolyty, polymerace, methakrylát, iontová vodivost, retardéry hoření, iontové kapaliny, nanočástice, elektrické a magnetické pole, Li-ion akumulátory.

Key words

Electrochemical power sources, gel polymer electrolytes, polymerization, methacrylate, ionic conductivity, flame retardants, ionic liquids, nanoparticles, electric and magnetic field, Li-ion battery.

Název pracoviště

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií,
Ústav elektrotechnologie

Obsah

Obsah	3
Úvod.....	4
2 Polymerní gelové elektrolyty	5
3 Iontové kapaliny.....	5
4 Retardéry hoření.....	6
5 Nanočástice	7
6 Cíle disertační práce.....	8
6.1 Hlavní cíle disertační práce v bodech	8
7 Experimentální část.....	9
7.1 Optimalizace koncentrace soli v rozpouštědle	9
7.2 Optimalizace poměrů komponent polymerní složky	10
7.3 Kombinace solí a rozpouštědel	10
7.4 Modifikace gelových elektrolytů síťovacími činidly	11
7.5 Náhrada methyl methakrylátu jinými akryláty.....	12
7.6 Modifikace gelových elektrolytů iontovými kapalinami	14
7.7 Modifikace gelových elektrolytů retardéry hoření.....	16
7.8 Modifikace gelových elektrolytů nanočásticemi	19
7.9 Modifikace procesu polymerace vlivem elektrických a magnetických polí	22
8 Zhodnocení naměřených výsledků	23
9 Závěr	26
10 Použitá literatura	27
11 Seznam symbolů a zkratk.....	32

Úvod

Lithno-iontové akumulátory patří v současné době mezi nejpoužívanější elektrochemické zdroje proudu.

Výzkum a vývoj v této oblasti je zaměřen na nové materiály a technologie jejich výroby s ohledem na jejich efektivitu, spolehlivost, šetrnost výroby k životnímu prostředí a v neposlední řadě i co nejnižší finanční náklady. Mezi perspektivní materiály v oblasti výroby těchto Li-iontových akumulátorů se řadí gelové polymerní elektrolyty. Gelový polymerní elektrolyt oproti kapalnému má sice nižší elektrickou vodivost, je však bezpečnější při destrukci akumulátoru a je s ním lepší manipulace.

Kromě elektrochemických zdrojů proudu lze s úspěchem tyto gelové elektrolyty využít i v elektrochemických senzorech, superkapacitorech nebo elektrochromních prvcích.

Mezi základní vlastnosti gelových elektrolytů patří:

- dobré mechanické vlastnosti – odolnost vůči vibracím, mechanickému namáhání a poškození, vysokým tlakům či teplotám;
- vysoká tvarová flexibilita – gelové elektrolyty lze na základě konstrukčních požadavků různě vytvarovat či přímo vytvořit;
- vysoká odolnost vůči vnitřnímu zkratu a samovybíjení;
- nižší měrná elektrická vodivost ve srovnání s kapalnými elektrolyty;
- celkově vyšší bezpečnost.

Cílem práce je vytvořit gelový polymerní elektrolyt pro použití v Li-ion akumulátorech s lepšími vlastnostmi, než mají stávající gelové elektrolyty. Současný vývoj ve světě je zaměřen na zvýšení iontové vodivosti, rozšíření potenciálového okna a zlepšení dlouhodobé chemické a elektrochemické stability polymeru a rozpouštědla.

Nejčastěji používanou skupinou monomerů při výrobě gelových elektrolytů jsou methakryláty. V práci jsou uvedeny výsledky i dalších nových elektrolytů na bázi akrylátových sloučenin.

Při běžném provozu Li-ion akumulátorů je jedním z nejdůležitějších parametrů jejich bezpečnost. Vzhledem k tomu, že nejméně odolnou částí akumulátorů vůči zvýšené teplotě je elektrolyt, je snaha použít elektrolyt s vysokou teplotní stabilitou. Výzkum ve světě i v této práci je zaměřen na zlepšení vlastností gelových elektrolytů pro využití v Li-ion akumulátorech a také na zvýšení jejich požární bezpečnosti. [4], [11], [12], [20], [29], [30], [31], [33], [36], [37], [38], [39], [52]. V práci jsou uvedeny výsledky výběru vhodné soli modifikace gelových elektrolytů iontovými kapalinami, retardéry hoření a nanočásticemi.

2 Polymerní gelové elektrolyty

Většinou se jedná o kapalné elektrolyty zahuštěné polymerní složkou, tak aby se procesem polymerace dosáhlo gelové struktury žádaných fyzikálních a chemických parametrů. [2], [4], [5], [11], [18], [23], [31], [52].

Disertační práce se zabývá především modifikací gelových elektrolytů iontovými kapalinami, retardéry hoření a nanočásticemi. Tyto látky, především jejich výhody jsou stručně charakterizovány v následujících třech kapitolách.

3 Iontové kapaliny

Některé iontové kapaliny se řadí mezi aprotické elektrolyty. Jsou to látky, které jsou složeny z organického kationtu a anorganického nebo organického aniontu. Bod tání iontových kapalin je nižší jak 100 °C, ale v dnešní době existují i takové, které jsou kapalné za pokojové teploty. Mezi hlavní přednosti iontových kapalin patří např.: nulová tenze par, vysoká teplotní stabilita, nízká toxicita, nehořlavost a jedinečné solvatační vlastnosti. Iontové kapaliny můžou sloužit jako vhodná náhrada těkavých organických rozpouštědel [10], [13], [14], [17], [28], [29], [51].

Sloučeniny, které mají iontový charakter a rovněž nízký bod tání jsou soli, ve kterých nedochází ke koordinaci mezi kationtem a aniontem. Tuto podmínku splňují sloučeniny s objemnými ionty (kationt a aniont) jejíž náboj je nelokalizován. Mezi zmíněné představitele kationtů patří sloučeniny, které obsahují kvartérní atom dusíku (pyridinové, imidazoliové, thiazolové, amoniové a pyrrolidinové soli), fosforu (fosfoniové soli) a síry (sulfoniové) [10], [19].

Iontové kapaliny, jak již bylo uvedeno, mají řadu výhod, kterými vynikají. Hlavní vlastnosti a výhody iontových kapalin jsou uvedeny v následujících několika bodech [7], [13], [17], [24], [28], [29], [38], [46], [49], [50], [51]:

- vynikají nízkou tenzí par a jsou snadno uchovatelné;
- výskyt iontových kapalin je v širokém rozmezí teplot cca 300 °C (od -96 °C do 200 °C), v tomto teplotním rozsahu jsou nerozkladné;
- mají dobrou teplotní stabilitu, až nad 200 °C, chemické reakce vyžadují velmi vysoké teploty;
- můžou rozpustit velké množství různých organických, anorganických i organokovových sloučenin;
- využití najdou i jako médium k rozpouštění plynů jako např. H₂, CO, O₂, CO₂, atd.;
- rozpustnost iontových kapalin je závislá na povaze kationtu a opozičním aniontu;
- nereagují s kovovými komplexy, enzymy a různými organickými substráty;
- iontové kapaliny lze uchovávat bez rozkladu po mnoho let;

- vykazují vysoký potenciál pro enantioselektivní reakce, mají výrazný vliv na reaktivitu a selektivitu díky jejich polárním a nekoordináčním reakcím;
- vlastnosti iontových kapalin lze ovlivnit délkou alkylových řetězců a povahou doprovodného aniontu;
- jsou běžně dostupné a snadno připravitelné;
- běžně se používají jako rozpouštědla nebo katalyzátory chemických reakcí;
- mohou být použity jako Broenstedtovské, Lewisovské, Franklinovské a „superkyselé“ katalyzátory;
- jejich kyselost je vysoká, okolo $pK_a - 20$.

4 Retardéry hoření

Retardéry hoření jsou obecně látky, které ovlivňují děje vznikající při hoření materiálů, a to je buď zpomalují anebo zastavují úplně. Retardéry hoření se skládají z organických i anorganických sloučenin a mohou být ve všech skupenstvích. Ovlivňují hoření ve všech fázích hoření, které se skládá z pěti základních kroků: ohřev, rozklad, vzplanutí, hoření a propagace ohně. Zmíněná retardace hoření může být dosažena přerušením procesu hoření v jakémkoli z těchto uvedených kroků.

V elektrotechnice jsou retardéry hoření využívány již řadu let, a to hlavně v materiálech pevného skupenství jako jsou například desky plošných spojů, epoxidové pryskyřice nebo materiály pro kryty elektrotechnických přístrojů, kde mají jediný úkol zamezit vzniku plamene a hoření. Retardéry hoření lze dále dělit na základě chemického složení, fáze hoření, ve které jsou aktivovány nebo podle způsobu kterým zasahují proti hoření [3], [12], [15], [16], [26].

V lithno-iontových akumulátorech se obvykle používají jako aditivum retardéry hoření i ve světě. [1], [6], [16], [22], [25], [26], [42], [44]. Mimo samotných vlastností charakterizující vybraný retardér hoření jsou požadované i jiné vlastnosti, mezi které se řadí např:

- v procesu výroby a zpracování retardéru hoření by se neměly uvolňovat jedovaté nebo zdraví škodlivé zplodiny spalování a další odpadní látky;
- interakce retardéru s látkou by měla být minimální (nejlépe aby nedošlo ke změnám vlastností základního materiálu);
- aktivační teplota retardéru se musí blížit k rozkladné teplotě látky;
- nenáročný technologický proces a nízká cena.

Pro využití v kapalných elektrolytech se nejvíce osvědčily retardéry hoření na bázi fosforu, mezi které se řadí např. triethyl fosfát, trifenil fosfát. Největší předností je jejich elektrochemická stabilita na elektrodách lithno-iontového akumulátoru, díky níž se nesnižuje cyklovatelnost ani kapacita akumulátoru. Retardéry hoření se většinou přidávají v kapalném skupenství, v případě nižší viskozity retardéru se snižuje celková viskozita elektrolytu a tím napomáhá k vyšší hodnotě měrné vodivosti výsledného elektrolytu. V praxi se přidává množství aditivního retardéru v rozmezí 5 až 10 %, a to z důvodu kompatibility se zápornou uhlíkovou elektrodou, na které pomáhá k vytvoření tzv. SEI vrstvy. Pro dosažení zcela

nehořlavého elektrolytu je třeba mnohem vyšší koncentrace retardéru hoření, až cca 50 %. Z tohoto důvodu je vždy nutno hledat rovnováhu mezi přínosem retardéru hoření a jeho negativními vlastnostmi, které ovlivňují elektrolyt přidaným množstvím retardéru [1], [6], [16], [22], [25], [40], [42], [43], [44], [47].

5 Nanočástice

Nanočástice představují shluky atomů či molekul a jsou charakterizovány velikostí od cca 1 nm do cca 100 nm alespoň v jednom ze tří rozměrů, a určitým prostorovým uspořádáním mohou vytvářet i tvary jako nanovláčna, nanotrubice, nanokompozity, keramické nebo jiné tenké filmy či vrstvy apod. Vzhledem ke specifickým vlastnostem je jejich využití prakticky ve všech odvětvích průmyslu, od vědy a výzkumu až po lékařství. Nanočástice na rozdíl od větších částic (mikročástic) vykazují odlišné magnetické, elektrické a optické vlastnosti, a řídí se zákony kvantové fyziky, které vedou naprosto k novým možnostem. Další zajímavá vlastnost nanočástic je obrovský nárůst poměru plochy povrchu k objemu částic nanomateriálu. Čím více se zmenšuje velikost nanočástic, tím rychleji narůstá poměr atomů nebo molekul na jednotku plochy. V důsledku tohoto poměru se nanočástice silně interagují s okolním prostředím. Atomy na povrchu nejsou silně vázány. Příkladem mohou být katalytické vlastnosti, protože katalytický systém v podobě nanočástic bude reaktivnější, než systém v podobě mikročástic a větších částic. Dalším specifickým parametrem je velikost distribuce částic v určité látce nebo médiu, čímž může být například voda, elektrolyt, ale i látky pevného skupenství. Nanočástice charakterizuje i elektrokinetický potenciál označovaný jako zeta potenciál, který se nachází na rovině skluzu mezi Sternovou a difúzní vrstvou. Je to celkový náboj, který nanočástice získá v daném prostředí. Pokud je hodnota zeta potenciálu velká, dochází k odpuzování nanočástic, v opačném případě, pokud je hodnota nízká, tak dochází ke vzniku nežádoucích aglomerátů nanočástic.

Pro zvýšení vodivosti polymeru je snaha o snížení krystalinity polymeru, amorfnní části polymeru jsou totiž více průchodné pro ionty. Krystalinita se dá snížit vytvořením kopolymeru, samotným přidáváním kapalného elektrolytu, ale i právě přidáním nanočástic (např. Al_2O_3 , CuO , TiO_2 , BaTiO_3 , SiO_2). Nanočástice mají velký aktivní povrch a díky své orientaci a polarizace jsou schopny ovlivňovat průchod elektrického náboje [34], [41], [45], [53].

6 Cíle disertační práce

Cílem disertační práce bylo studium vlastností materiálů pro přípravu gelových polymerních elektrolytů pro použití v komerčně používaných Li-ion akumulátorech. Jedná se o akrylátové systémy, které byly polymerovány UV světlem, popřípadě teplem. Klíčovými sledovanými parametry byly především měrná elektrická vodivost a potenciálové okno. Příprava těchto gelových elektrolytů byla zaměřena především na zvýšení iontové vodivosti, rozšíření dostupného potenciálového okna, zlepšení dlouhodobé chemické i elektrochemické stability polymeru a na požární bezpečnost.

6.1 Hlavní cíle disertační práce v bodech

- Výběr vhodných základních látek, resp. chemikálií pro použití v gelových polymerních elektrolytech, vzájemný poměr vodivostní složky a monomeru, rovněž poměr iniciátoru polymerace a síťovacího činidla k monomeru, tak aby bylo dosaženo gelového elektrolytu s vhodnými mechanickými, elektrickými a elektrochemickými vlastnostmi, kde se především jedná o:
 - výběr vhodného rozpouštědla nebo kombinace několika rozdílných rozpouštědel;
 - výběr vhodných solí a jejich molarita v rozpouštědle;
 - výběr vhodného monomeru na bázi akrylátů;
 - výběr vhodného síťovacího činidla;
 - výběr vhodného iniciátoru polymerace.
- Příprava gelových polymerních elektrolytů s dobrou teplotní stabilitou a zvýšenou požární bezpečností při zachování parametrů nutných pro správnou funkci elektrolytu v bateriovém článku. Především se bude jednat o kombinace s retardéry hoření.
- Studium a testování dalších chemických látek k modifikaci všech zmíněných elektrických, elektrochemických a mechanických vlastností, ale také i teplotní stability, kde se bude jednat převážně o iontové kapaliny a nanočástice.
- Sledování vlivu magnetického a elektrického pole na průběh polymerace teplem a vliv těchto polí na obsah nanočástic i kopolymerů v gelových elektrolytech při polymeraci.
- Připravit článek s konvenčně používanými elektrodami a vybraným gelovým elektrolytem.

7 Experimentální část

7.1 Optimalizace koncentrace soli v rozpouštědle

První část disertační práce byla zaměřena na porovnání různých molárních koncentrací soli v rozpouštědle. Jako sůl byl použit chloristan lithný (LiClO_4) a jako rozpouštědlo propylen karbonát (PC). Tyto látky byly použity proto, že jsou chemicky stabilní. Byly připraveny a proměřeny gely o molární koncentraci soli od 0,1 až do 1,0 mol/l.

Pro tyto vzorky byla použita jako polymerní složka methyl methakrylát (MMA), jako síťovací činidlo byl použit ethylen glykol dimethakrylát (EDMA) a jako iniciátor UV polymerace byl použit benzoin ethyl ether (BEE). Poměr jednotlivých chemických složek byl vybrán na základě optimalizace poměrů monomeru, síťovacího činidla a iniciátoru polymerace. Na základě těchto experimentů byl zvolen molární podíl monomeru k vodivostní složce (sůl + rozpouštědlo) 20 mol%, molární podíl síťovacího činidla k monomeru byl zvolen 3,5 mol% a současně molární podíl iniciátoru UV polymerace k monomeru byl zvolen 1,0 mol%.

V následující tabulce 1 jsou číselně uvedeny všechny naměřené a odečtené hodnoty měrných vodivostí a potenciálových oken.

Tabulka 1: Tabulka měrných vodivostí a potenciálových oken pro různé molární koncentrace LiClO_4 v PC

Měrná vodivost a potenciálová okna			
Molarita [mol/l]	γ [mS/cm]	U [V]	
		$I = 5 \mu\text{A}$	$I = 10 \mu\text{A}$
0,1	1,13	2,00	3,10
0,2	1,59	1,84	2,32
0,3	2,73	>5,10	>5,10
0,4	2,40	>5,10	>5,10
0,5	2,75	>5,10	>5,10
0,6	2,88	>5,10	>5,10
0,7	2,06	>5,10	>5,10
0,8	1,66	3,23	3,49
0,9	2,46	2,68	3,39
1,0	1,45	3,35	3,52

Z uvedených dat v tabulce je patrné, že koncentrační optimum odpovídá molární koncentraci 0,5 mol/l až 0,6 mol/l. Z hlediska elektrochemické stability dosahovaly gelové elektrolyty s molární koncentrací od 0,3 mol/l do 0,7 mol/l vysokých hodnot potenciálových oken, které překračovaly nastavený měřicí rozsah lineární voltametrie 5,1 V.

7.2 Optimalizace poměrů komponent polymerní složky

Bylo potřeba optimalizovat množství jednotlivých komponent gelových elektrolytů. V tomto případě se jednalo o optimalizaci jejich molárních podílů monomeru k vodivostní složce, síťovacího činidla a současně iniciátoru tepelné polymerace nebo prostřednictvím UV záření k monomeru. Opět zde byl použit jako monomer methyl methakrylát (MMA), jako síťovací činidlo ethylen glykol dimethakrylát (EDMA), jako iniciátor UV polymerace benzoin ethyl ether (BEE) a jako iniciátor tepelné polymerace azobisisobutyronitril (AIBN). Výchozí složení gelu, kde vždy byl měněn pouze jeden parametr v polymerní složce, je založen i na optimalizaci z hlediska molární koncentrace soli v rozpouštědle. Základní chemické složení tohoto elektrolytu vychází z půl molárního roztoku soli chloristanu lithného (LiClO_4) s rozpouštědlem propylen karbonát (PC).

Vzhledem k dosaženým výsledkům z hlediska měrných vodivostí, elektrochemické stability (potenciálová okna), ale i mechanických vlastností byly další vzorky gelových polymerních elektrolytů v polymerní části připravovány ve složení 20 mol% monomeru vůči vodivostní složce (sůl + rozpouštědlo), 3,5 mol% síťovacího činidla vůči monomeru a 1 mol% iniciátoru polymerace (UV záření) vůči monomeru. Toto složení bylo vybráno na základě optimálních měrných vodivostí a vysokých hodnot potenciálových oken, ale bylo přihlíženo i na mechanické vlastnosti, aby bylo možno s gelem dobře manipulovat a měl co nejlepší vlastnosti charakterizující gelové materiály neboli gely. Pro další experimenty disertační práce bylo toto složení bráno jako výchozí, hodnota měrné vodivosti byla 2,75 mS/cm.

7.3 Kombinace solí a rozpouštědel

V další části práce bylo potřeba vybrat vhodnou sůl a rozpouštědlo jako vodivostní složku gelových polymerních elektrolytů. Hlavní důraz byl kladen na vysokou měrnou vodivost a dobrou elektrochemickou stabilitu a dále na dobré mechanické vlastnosti gelových vzorků. Bylo vybráno několik vhodných lithných a sodných solí a jedna sůl amonná v kombinaci s vybranými rozpouštědly nebo směsí dvou rozpouštědel. Byly použity následující lithné soli: chloristan lithný (LiClO_4), lithium tetrafluoroborát (LiBF_4) a lithium hexafluoroborát (LiPF_6) a sodné soli: chloristan sodný (NaClO_4), sodium tetrafluoroborát (NaBF_4) a sodium hexafluoroborát (NaPF_6). Jako jediná amonná sůl byl zvolen tetraethylammonium tetrafluoroborát (TEA BF_4). Byla použita následující rozpouštědla: propylen karbonát (PC), a kombinace ethylen karbonátu (EC) a diethyl karbonátu (DEC), dále kombinace ethylen karbonátu (EC) a dimethyl karbonátu (DMC), γ -butyrolakton (GBA), N,N dimethylformamid (DMF) a dimethoxyethan (DMXE). Uvedená rozpouštědla byla kombinována se všemi uvedenými solemi. Výchozí chemické složení bylo opět zvoleno na základě výsledků uvedených v předchozích kapitolách, molární koncentrace všech solí v rozpouštědle byla 0,5 mol/l. Molární podíl monomeru (MMA) k vodivostní složce (sůl + rozpouštědlo) byl

20 mol% a molární podíl síťovacího činidla (EDMA) k MMA byl 3,5 mol% a současně molární podíl iniciátoru polymerace (BEE) k MMA byl 1 mol%.

V následující tabulce 2 je uvedeno výsledné srovnání gelových elektrolytů z hlediska měrných vodivostí pro všechny uvedené kombinace solí a rozpouštědel.

Tabulka 2: Srovnání měrných elektrických vodivostí gelových elektrolytů s vybranými solemi a rozpouštědly

Použitá sůl	Měrná vodivost – γ [mS/cm]			
	PC	EC/DEC (1:1 hm.)	EC/DMC (1:1 hm.)	GBA
<i>LiClO₄</i>	2,75	1,47	4,07	1,24
<i>LiBF₄</i>	1,75	1,98	1,82	2,16
<i>LiPF₆</i>	2,82	3,06	5,18	1,80
<i>NaClO₄</i>	1,96	1,35	3,45	4,00
<i>NaBF₄</i>	0,98	0,98	0,63	1,36
<i>NaPF₆</i>	2,20	6,46	3,65	1,87
<i>TEA BF₄</i>	7,55	52,74	8,06	2,86

Z naměřených výsledků je zřejmé, že nejlepších měrných vodivostí dosahují gelové elektrolyty s použitím rozpouštědla etylen karbonát a dimethyl karbonát (hmotnostní poměr 1:1) a se solí LiClO₄, LiPF₆, nebo NaPF₆. Jednu z nejvyšších hodnot konduktivity dosáhl gel s výše uvedenou směsí rozpouštědel a solí LiPF₆, kde měrná vodivost dosáhla hodnoty 5,18 mS/cm. U gelových elektrolytů s tímto rozpouštědlem však docházelo ke změně objemu během procesu polymerace, proto tato kombinace byla nevhodná pro další experimenty. Na základě všech zmíněných faktů a hodnot měrných vodivostí i potenciálových oken byla pro další experimenty vybrána vodivostní složka skládající se z rozpouštědla etylen karbonát a diethyl karbonát (hmotností poměr 1:1) s lithnou solí LiPF₆. Gelové elektrolyty s touto kombinací vodivé složky měly velké potenciálové okno a dobré mechanické vlastnosti. Celkově nejlepších měrných vodivostí i velkých potenciálových oken dosahovaly gelové elektrolyty s amonnou solí TEA BF₄, které by měly nejlepší uplatnění v superkondenzátorech.

7.4 Modifikace gelových elektrolytů síťovacími činidly

Další část této disertační práce byla zaměřena na modifikaci gelových elektrolytů různými síťovacími činidly, která určovala míru zesíťování celého polymerního systému. Síťovací činidlo je látka reagující s makromolekulárními řetězci lineárního nebo rozvětveného polymeru za vzniku příčných vazeb, kterými řetězce spojuje do prostorové polymerní sítě. Bylo vybráno několik síťovacích činidel, a to: ethylen glykol dimethakrylát (EDMA), diethylen glykol dimethakrylát (DEDMA), triethylen glykol dimethakrylát (TEDMA), tetraethylen glykol dimethakrylát (TTEDMA), 1,4-butandiol dimethakrylát (BEDMA). Pro tyto experimenty byla zvolena vodivostní složka LiPF₆ o molární koncentraci 0,5 mol/l v rozpouštědle EC/DEC (hmotností poměr 1:1). Množství monomeru MMA bylo dáno molárním podílem 20 mol% k vodivostní složce (sůl + rozpouštědlo). Množství konkrétního

síťovacího činidla a iniciátoru polymerace BEE bylo dáno šesti kombinacemi molárních podílů k monomeru MMA, a to 0,35; 1,75 a 3,50 mol% a zvolené molární podíly iniciátoru polymerace k monomeru byly 0,1 a 1,0 mol%.

V této části disertační práce byly porovnány vlastnosti gelových elektrolytů s vybranými síťovacími činidly. Jednotlivá síťovací činidla se lišila převážně délkou molekulového řetězce, což mělo výrazný vliv na vytváření příčných vazeb, které spojují monomer do polymerní sítě v průběhu polymerace prostřednictvím UV záření. V tabulce 3 jsou porovnány gelové elektrolyty z hlediska měrných vodivostí podle použitého typu síťovacího činidla. Buňky v tabulce obsahující pomlčky znamenají, že vzorky nezpolymerovaly nebo s nimi nebyla možná manipulace vzhledem k jejich nevyhovujícím mechanickým vlastnostem.

Tabulka 3: Porovnání měrných vodivostí gelů s různými síťovacími činidly

<i>Molární podíl [mol%]</i>		Měrná vodivost – γ [mS/cm]				
Síťovací čin.	<i>BEE</i>	EDMA	DEDMA	TEDMA	TTEDMA	BEDMA
0,35	0,1	6,18	---	---	---	---
0,35	1,0	0,91	---	---	---	---
1,75	0,1	3,16	---	0,28	---	1,39
1,75	1,0	2,26	---	---	---	1,99
3,50	0,1	3,33	8,27	4,95	7,30	0,33
3,50	1,0	3,06	3,97	---	---	2,27

Pozn.: „---“ vzorky nezpolymerovaly / nebyly použitelné

Podle provedených experimentů je nejvhodnějším síťovacím činidlem ethylen glykol dimethakrylát (zeleně označený sloupec v tabulce). Dalším kritériem byly mechanické vlastnosti a širší potenciálových oken. Proto bylo nadále používáno jako součást polymerní složky pro další experimenty a modifikaci gelových elektrolytů v molárním podílu 3,5 mol% v kombinaci s molárním podílem iniciátoru polymerace BEE 1,0 mol% vůči monomeru. Dalším vhodným kandidátem bylo i síťovací činidlo 1,4-butandiol dimethakrylát, které mělo rovněž široká potenciálová okna a vhodné mechanické vlastnosti, ale v porovnání s ethylenem glykol dimethakrylátem dosahovaly gelové elektrolyty nižších měrných vodivostí, proto nebylo nadále používáno. Gelové elektrolyty se zbylými síťovacími činidly, i když dosahovaly vyšších hodnot měrných vodivostí u některých vzorků, tak nebyly vhodné z hlediska mechanických vlastností, a v některých případech měly i menší hodnoty potenciálových oken.

7.5 Náhrada methyl methakrylátu jinými akryláty

Zde byl výzkum zaměřen na modifikaci gelových polymerních elektrolytů různými monomery na bázi akrylátů. Monomer je hlavní složkou polymerní části, jehož množství a typ ovlivňoval mechanické vlastnosti, hustotu zesíťování a spolu se síťovacím činidlem míru a počet vazeb vzniklé polymerní sítě, které vznikly v průběhu polymerace prostřednictvím UV

záření působením iniciátoru polymerace. Pro tento účel, kromě výchozího methyl methakrylátu (MMA), bylo vybráno několik dalších typů monomerů. Vybranými monomery byly ethyl methakrylát (EMA), lauryl methakrylát (LMA), butyl methakrylát (BMA), isobutyl methakrylát (IBMA), stearyl methakrylát (SAMA), 2-Ethoxyethyl methakrylát (EOEMA), 3-(trimethoxysilyl)propyl methakrylát (TSPMA). Chemické složení gelového elektrolytu opět vychází z doposud provedených experimentů a vyhodnocených výsledků, kde se pouze měnil použitý monomer a jeho molární podíl vůči vodivostní složce (sůl + rozpouštědlo). V první části byly porovnány dvě vodivostní složky v kombinaci se všemi zmíněnými monomery. Naopak v dalších částech byla zvolena pouze jedna vodivostní složka o molární koncentraci 0,5 mol/l soli LiPF_6 v rozpouštědle EC/DEC (hmotností poměr 1:1). Molární podíl monomeru vůči vodivostní složce se měnil v rozmezí od 5 mol% do 30 mol% po kroku 5 mol%. Množství síťovacího činidla a iniciátoru polymerace se přizpůsoboval na základě zvoleného molárního podílu monomeru vůči vodivostní složce. Molární podíl síťovacího činidla EDMA vůči monomeru byl 3,5 mol% a současně molární podíl iniciátoru polymerace BEE vůči monomeru byl 1,0 mol%.

V tabulce 4 jsou uvedeny parametry vybraných monomerů z hlediska měrné vodivosti v závislosti na molárním podílu monomeru vůči vodivostní složce (LiPF_6 v EC/DEC 1:1 hm). Buňky v tabulce obsahující pomlčky znamenají, že vzorky nezpolymerovaly nebo s nimi nebyla možná manipulace vzhledem k nevyhovujícím mechanickým vlastnostem.

Tabulka 4: Měrné elektrické vodivosti vybraných monomerů v závislosti na molárním podílu monomeru k vodivostní složce (LiPF_6 + EC/DEC 1:1 hm.)

Měrná vodivost – γ [mS/cm]						
Molární podíl [mol%]	EMA	LMA	BMA	IBMA	EOEMA	TSPMA
5	---	---	---	---	---	---
10	---	---	---	---	---	---
15	6,88	---	0,12	$2,06 \times 10^{-2}$	---	6,37
20	3,66	---	0,22	$4,69 \times 10^{-3}$	1,86	1,38
25	1,96	$3,39 \times 10^{-4}$	0,29	$4,10 \times 10^{-3}$	0,68	0,98
30	1,13	$5,53 \times 10^{-4}$	$7,16 \times 10^{-3}$	$1,98 \times 10^{-3}$	0,51	0,57

Pozn.: „---“ vzorky nezpolymerovaly / nebyly použitelné

Nejlepší vlastnosti mají gelové elektrolyty s monomerem ethyl methakrylátem (zelený sloupec tabulky). Dalším použitelným monomerem pro gelové elektrolyty vzhledem k měrným vodivostem, elektrochemické stabilitě a mechanickým vlastnostem byl 3-(trimethoxysilyl)propyl methakrylát (TSPMA). Další uvedené monomery nejsou vhodné pro gelové elektrolyty vzhledem k nízké měrné vodivosti nebo nevyhovujícím mechanickým vlastnostem. Gelové elektrolyty, kde byl použit monomer lauryl methakrylát, vykazovaly nejnižší měrné elektrické vodivosti (červený sloupec).

7.6 Modifikace gelových elektrolytů iontovými kapalinami

Velice perspektivním aditivem pro gelové polymerní elektrolyty se ukázaly být iontové kapaliny. Iontové kapaliny samy o sobě vynikaly především vyšší hodnotou měrné elektrické vodivosti v porovnání s klasickými aprotickými rozpouštědly, nízkou tenzí par, elektrochemickou a teplotní stabilitou. Vzhledem k faktu, že chemické reakce probíhají v iontových kapalinách jinak než v aprotických rozpouštědlech, mají kromě výše uvedených předností i větší odolnost proti vznícení a odolnost proti oxidaci a redukci. Gelový elektrolyt s vybranými iontovými kapalinami se skládal z vodivostní a z polymerní složky. Vodivostní složku tvořil roztok soli LiPF_6 rozpuštěné v rozpouštědle. V prvním případě bylo zvoleno jako rozpouštědlo směs aprotického rozpouštědla (EC/DEC v hmotnostním poměru 1:1) a k tomu byly přidány vybrané iontové kapaliny. Množství, resp. zvolený objem iontové kapaliny byl přidáván v objemových procentech vztažených k objemu aprotického rozpouštědla (EC/DEC 1:1 hm.), tento objem byl uvažován jako 100 %. Iontové kapaliny byly přidávány v různých procentuálních množstvích jejich objemu vůči objemu rozpouštědla v rozmezí 1 % - 200 %. Zvolená molarita soli LiPF_6 ve výsledné směsi rozpouštědla byla 0,5 mol/l. V dalším případě bylo aprotické rozpouštědlo zcela nahrazeno pouze vybranou iontovou kapalinou, kde se naopak měnila molarita soli LiPF_6 ve vybrané iontové kapalině, a to v rozmezí od 0 do 1,5 mol/l po kroku 0,25 mol/l. Polymerní část se skládala z monomeru methyl methakrylátu (MMA), síťovacího činidla ethylen glykol dimethakrylátu a iniciátoru UV polymerace benzoin ethyl etheru (BEE). Molární podíl monomeru MMA vůči vodivostní složce (sůl, rozpouštědlo a iontová kapalina nebo jen sůl a iontová kapalina) byl 20 mol%. Molární podíl síťovacího činidla EDMA vůči monomeru byl 3,5 mol% a současně molární podíl iniciátoru polymerace BEE vůči monomeru byl 1,0 mol%.

Vybranými iontovými kapalinami byly: 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid (EMIM TFSI), 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborát (EMIM BF_4), 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborát (BMIM BF_4), 1-ethyl-3-methylimidazolium hexafluorofosfát (EMIM PF_6), 1-ethyl-3-methylimidazolium dicyanamid (EMIM DCA) a 1-ethyl-3-methylimidazolium ethyl sulfát (EMIM ESO_4).

V první části jsou porovnány čtyři vybrané iontové kapaliny (EMIM TFSI, EMIM BF_4 , EMIM PF_6 a EMIM DCA), které byly přidávány jako aditivum k aprotickému rozpouštědлу (EC/DEC v hmotnostním poměru 1:1) a výsledná směs tvořila funkci rozpouštědla pro lithnou sůl LiPF_6 . Tato kombinace tvořila vodivostní složku gelových elektrolytů. V níže uvedené tabulce 5 je srovnání měrných vodivostí zmíněných iontových kapalin na přidaném objemu jednotlivých iontových kapalin s použitím aprotického rozpouštědla. Tabulkové srovnání je provedeno v procentuálním rozmezí 0 až 100 % objemu iontové kapaliny vůči objemu aprotického rozpouštědla, jehož objem byl uvažován jako 100 %.

Tabulka 5: Srovnání měrných elektrických vodivostí gelových elektrolytů s přidavkem vybraných iontových kapalin s použitím rozpouštědla EC/DEC (1:1 hm.)

Přidaný objem IK [%]	Měrná vodivost – γ [mS/cm]			
	EMIM TFSI	EMIM BF ₄	EMIM PF ₆	EMIM DCA
1	3,32	1,86	3,35	x
1,5	x	x	4,75	x
2,5	x	2,08	7,59	3,10
3,5	x	x	4,38	x
5	9,08	8,79	3,93	5,70
7,5	x	x	1,99	x
10	11,70	5,87	2,61	2,71
15	x	9,48	1,87	3,45
20	x	6,06	x	4,05
25	7,02	8,02	x	6,67
30	x	0,62	x	3,60
50	8,89	x	x	x
75	5,78	x	x	x
90	7,57	x	x	x
100	6,27	x	x	x

Pozn.: „x“ toto složení vzorků nebylo realizováno

Z tabulky je patrné, že všechny iontové kapaliny v uvedeném množství zlepšovaly elektrické vlastnosti, především měrnou vodivost, rovněž tak i elektrochemickou stabilitu a mechanické vlastnosti. Obecně lze konstatovat, vzhledem ke všem sledovaným vlastnostem, že jako nejlepší se pro naše podmínky ukázaly být gelové elektrolyty s přidavkem iontové kapaliny EMIM PF₆.

Dále byly porovnány vybrané iontové kapaliny (EMIM TFSI, EMIM BF₄, BMIM BF₄, EMIM PF₆, EMIM DCA a EMIM ESO₄), jimiž bylo nahrazeno aprotické rozpouštědlo (EC/DEC v hmotnostním poměru 1:1) a spolu s lithnou solí LiPF₆ tvořily vodivostní část gelového elektrolytu. Na tomto výzkumu je patrné, že vybrané iontové kapaliny nebyly vhodnou náhradou za aprotické rozpouštědlo i v případě modifikací chemického složení polymerní části elektrolytů. Z hlediska elektrických, elektrochemických a mechanických vlastností by byla vhodná jako náhrada za aprotické rozpouštědlo v gelových elektrolytech pouze iontová kapalina EMIM TFSI, ale v porovnání s gelovým elektrolytem s aprotickým rozpouštědlem (EC/DEC v hmotnostním poměru 1:1) a lithnou solí LiPF₆ o molární koncentraci 0,5 mol/l měly tyto vzorky nižší měrnou vodivost a elektrochemickou stabilitu, ale naopak měly výborné mechanické a elastické vlastnosti. Další vzorky s ostatními zmíněnými iontovými kapalinami měly velmi špatné mechanické vlastnosti, které neodpovídaly vlastnostem gelových materiálů, dále měly nízkou měrnou vodivost a elektrochemickou stabilitu. Také ve většině iontových kapalin nedošlo k rozpuštění lithné soli LiPF₆ i při zahřívání. Z tohoto shrnutí vyplývá, že všechny zkoumané iontové kapaliny nebyly vhodné jako náhrada za aprotické rozpouštědlo pro gelové polymerní elektrolyty.

7.7 Modifikace gelových elektrolytů retardéry hoření

Další významná část dizertační práce byla zaměřena na modifikaci gelových elektrolytů retardéry hoření s ohledem na požární bezpečnost, respektive nehořlavost elektrochemických zdrojů proudu, jejíž součástí jsou gelové elektrolyty. Stručně řečeno, retardéry hoření jsou takové látky, které zpomalují nebo zastavují děje vznikající při hoření materiálů. Retardéry mohou být ve všech skupenstvích a zasahují v různých fázích hoření, a to od zvyšování teploty, během hoření, tepelném rozkladu látek až po samotné šíření ohně. Hlavním úkolem retardérů hoření je zamezit vzniku plamene a hoření. Vodivostní složku tvořil roztok o zvolené molární koncentraci soli LiPF_6 v rozpouštědle. V prvním případě bylo zvoleno jako rozpouštědlo směs aprotického rozpouštědla (EC/DEC v hmotnostním poměru 1:1) a vybraného retardéry hoření. Množství, resp. zvolený objem retardéry hoření byl přidáván v objemových procentech vztažených k objemu aprotického rozpouštědla (EC/DEC 1:1 hm.), které odpovídalo hodnotě 100 %. Retardéry hoření byly přidávány v různých procentuálních zastoupeních objemu vůči rozpouštědлу v rozmezí 1–100 %. Zvolená molarita soli LiPF_6 ve výsledné směsi rozpouštědla byla 0,5 mol/l. V dalším případě bylo aprotické rozpouštědlo zcela nahrazeno pouze vybraným retardérem hoření, kde se naopak měnila molarita soli LiPF_6 ve vybraném retardéru hoření, a to v rozmezí od 0 do 1,5 mol/l po kroku 0,25 mol/l. Polymerní část se skládala z monomeru methyl methakrylátu (MMA), síťovacího činidla ethylen glykol dimethakrylátu a iniciátoru UV polymerace benzoin ethyl etheru (BEE). Molární podíl monomeru MMA vůči vodivostní složce (sůl, rozpouštědlo a retardér hoření nebo jen sůl a retardér hoření) byl 20 mol%. Molární podíl síťovacího činidla EDMA vůči monomeru byl 3,5 mol% a současně molární podíl iniciátoru polymerace BEE vůči monomeru byl 1,0 mol%.

Vybranými retardéry hoření byly: triethyl fosfát (TEP), trimethyl fosfát (TMP), tributyl fosfát (TBP), trifenil fosfát (TPP) a dimethyl methyl fosfát (DMMP).

V následujících odstavcích je uvedeno porovnání všech použitých retardérů hoření jako aditivum do gelových polymerních elektrolytů s použitím aprotických rozpouštědel i jako náhrada za aprotické rozpouštědlo. Jako první je tabulkové srovnání vybraných retardérů hoření (TEP, TMP, TPP a TBP), které byly přidávány jako aditivum do gelových elektrolytů s aprotickým rozpouštědlem v procentuálním rozmezí 0 až 100 % objemu. Základem vodivostní složky byla lithná sůl LiPF_6 o molární koncentraci 0,5 mol/l v rozpouštědle EC/DEC (hmotnostní poměr 1:1). Následující tabulka 6 porovnává všechny zpolymerované vzorky se zmíněnými typy retardérů hoření. Buňky v tabulce obsahující křížky znamenají, že gelové elektrolyty s daným procentuálním přídatkem objemu retardérů hoření nebyly vytvořeny a měřeny.

Tabulka 6: Srovnání měrných vodivostí gelových elektrolytů s přidavkem vybraných retardérů hoření s použitím rozpouštědla EC/DEC (1:1 hm.)

Měrná vodivost – γ [mS/cm]				
Přidáný objem RH [%]	TEP	TMP	TBP	TPP
1	3,28	1,61	1,52	2,04
2	x	2,08	1,49	1,70
2,5	1,64	x	x	x
3,5	1,48	1,29	1,13	1,34
5	1,95	1,11	x	1,92
7,5	1,57	1,60	2,49	1,01
10	2,68	1,98	1,06	2,02
15	4,15	1,46	0,74	1,63
20	2,69	1,12	1,63	0,83
25	3,02	2,51	0,63	1,29
30	1,68	1,90	2,91	1,56
35	0,65	3,48	1,86	1,42
40	2,05	1,99	6,05	1,92
50	4,39	1,20	x	0,77
60	x	4,15	4,15	1,33
75	3,25	2,56	1,99	1,40
90	4,48	x	x	x
100	1,90	3,92	x	0,94

Pozn.: „x“ toto složení vzorků nebylo realizováno

Nejlepší elektrické a elektrochemické vlastnosti měly i přes značný rozptyl měřených hodnot gelové elektrolyty s přidavkem retardéru hoření typu TEP (zelený sloupec tabulky). Především se vyznačují, v nejvíce případech, vyššími hodnotami měrné vodivosti oproti gelovému elektrolytu bez modifikace, kde je dosaženo nejvyšší hodnoty 4,48 mS/cm. Vzhledem k velkému rozptylu měřených hodnot měrných vodivostí a špatným mechanickým vlastnostem všech měřených vzorků nebyl tento retardér hoření vhodný jako aditivum pro gelové elektrolyty. Elektrochemicky nejstabilnější s výbornými mechanickými vlastnostmi byly gelové elektrolyty modifikované retardérem hoření typu TPP. Hodnoty potenciálových oken dosahovaly hranice 5 V. Naopak po stránce elektrických vlastností vzorky modifikované tímto retardérem hoření vykazovaly v průměru nejnižší hodnoty měrných vodivostí (červený sloupec tabulky). Retardér typu TPP nebyl rovněž vhodný jako aditivum do gelových elektrolytů. Pokud by byla vyřešena reprodukovatelnost vzorků se stejnými elektrickými vlastnostmi (značný rozptyl měrných vodivostí), tak nejvhodnějšími kandidáty jako aditivum do gelových elektrolytů by byly retardéry hoření typu TMP a TBP. Vzorky s těmito retardéry hoření vynikaly především vynikajícími mechanickými vlastnostmi, dalo by se říct, že lepšími než vzorky bez modifikace. Hodnoty použitelného potenciálového okna, respektive elektrochemická stabilita těchto vzorků byla dobrá a v některých případech i lepší než u vzorků bez modifikace. Celkově nejvyšší měrná vodivost byla naměřena u vzorku modifikovaným retardérem hoření typu TBP s přidavkem objemu 40 %, její hodnota byla 6,05 mS/cm.

U vybraných gelových elektrolytů, modifikovaným každým typem retardéru hoření, byly provedeny termické analýzy v argonové a kyslíkové atmosféře. V této části je porovnání z hlediska termické analýzy a cílem bylo zjištění a srovnání vlivu retardérů hoření na teplotní stabilitu a vlastnosti gelových elektrolytů. Pro termickou analýzu byly vybrány vzorky od každého použitého typu retardéru hoření, u nichž bylo dosaženo největší měrné vodivosti. Jednalo se o vzorky modifikované typem retardéru hoření s množstvím 50 % objemu TEP, 60 % objemu TMP, 40 % objemu TBP a 40 % objemu TPP.

Porovnány byly celkem čtyři parametry, které v tabulce 7 představují jednotlivé sloupce, a to atmosféra, ve které byla termická analýza prováděna, teplota nejvyššího úbytku hmotnosti, nejvyšší úbytek hmotnosti při odpaření rozpouštědla a celkový úbytek hmotnosti. Veškeré srovnání bylo provedeno i vůči výchozímu gelovému elektrolytu bez modifikace retardéry hoření.

Tabulka 7: Srovnání vybraných vzorků s přidavkem retardéru hoření od každého použitého typu s použitím rozpouštědla EC/DEC (1:1 hm.)

Odečtené vlastnosti z termické analýzy							
<i>Přidaný objem RH [%]</i>	<i>Retardér hoření [typ]</i>	<i>Teplota nejvyššího úbytku hm. [°C]</i>		<i>Nejvyšší úbytek hm. při odpaření rozp. [%]</i>		<i>Celkový úbytek hmotnosti [%]</i>	
↓	→	<i>argon</i>	<i>kyslík</i>	<i>argon</i>	<i>kyslík</i>	<i>argon</i>	<i>kyslík</i>
Použitý plyn							
0	---	158	158	12,99	13,14	98,09	100,00
50	TEP	160	160	15,02	12,01	100,00	99,44
60	TMP	152	153	17,29	18,47	100,00	100,00
40	TBP	254	255	16,60	16,35	97,70	100,00
40	TPP	162	163	25,66	22,94	98,76	99,25

Z uvedené tabulky lze říct, že teploty nejvyššího úbytku hmotnosti se u vzorků s retardéru hoření lišily pouze v řádech jednotek (od 153 °C do 163 °C), výjimku tvořil vzorek se TBP, kde teplota nejvyššího úbytku hmotnosti byla 254 °C v argonu a 255 °C v kyslíku. Teplota, při níž dochází k prvnímu poklesu hmotnosti (oxidační teplota) v argonu se pohybuje většinou kolem 155–160 °C. Nejnižší celkový úbytek hmotnosti byl zaznamenán u vzorku s retardérem hoření TBP (97,70 %). U základního gelu bez modifikace a u ostatních vzorků s retardéru hoření byl zaznamenán celkový úbytek hmotnosti mezi 98 % a >100 %. Většinou došlo k celkovému vyhoření a odpaření celého gelového elektrolytu. Z termické analýzy vůči vzorku bez modifikace vyplývá, že přidaný objem retardéru hoření i použitá atmosféra výrazně neovlivňuje celkovou teplotní stabilitu, nicméně použitý retardér hoření TBP tvořil výjimku, která posouvala teplotu nejvyššího úbytku hmotnosti číselně o 91–102 °C vůči ostatním měřeným vzorkům.

Na základě všech měřených a zkoumaných elektrických, elektrochemických, mechanických a teplotních vlastností, lze konstatovat, že modifikace vybranými retardéru hoření měla nejvíce pozitivní vliv na mechanické vlastnosti, jež ovlivňovaly mechanickou pevnost a elasticitu gelových elektrolytů v případě použitého retardéru hoření TMP, TBP

a TPP. Retardéry hoření měly nejvíce negativní vliv na měrnou vodivost, kterou ve většině případů v celkovém průměru snižovaly. Elektrochemická stabilita pouze v případě použití retardéru hoření TBP a TMP byla srovnatelná s gelovými elektrolyty bez modifikace, až dalo by se říct, že v některých případech lepší. U ostatních vzorků byla nízká a byl zde i značný rozptyl odečtených hodnot potenciálových oken. U termických analýz u většiny vzorků se neprokázala výrazná změna nebo vliv retardérů hoření na teplotní stabilitu celého gelového elektrolytu. Výjimku tvořil pouze gelový elektrolyt s retardérem TMB, kde byla značně posunuta hranice teploty nejvyššího úbytku hmotnosti. Z celkového hlediska na základě všech analýz a měření lze říct, že retardéry hoření jako aditivum v kombinaci s aprotickým rozpouštědlem pro gelové elektrolyty jsou nevhodné.

Dále byly porovnány zkoumané retardéry hoření (TEP, TMP, TBP a DMMP) jimiž bylo přímo nahrazeno aprotické rozpouštědlo (EC/DEC v hmotnostním poměru 1:1) a spolu s vybranou solí LiPF_6 byly základem vodivostní složky gelového elektrolytu. Jak je uvedeno v disertační práci, tak většina retardérů hoření by byla jako vhodná náhrada za aprotické rozpouštědlo, především z hlediska všech zkoumaných vlastností (elektrické, elektrochemické a mechanické). Ve srovnání s výchozím gelovým elektrolytem, kde je použito aprotické rozpouštědlo (EC/DEC v hmotnostním poměru 1:1) a lithnou solí LiPF_6 o molární koncentraci 0,5 mol/l, měly vzorky s retardéry hoření TEP, TMP a DMMP srovnatelnou měrnou vodivost a elektrochemickou stabilitu. Mechanické a elastické vlastnosti u vzorků se zmíněnými retardéry hoření byly lepší. Nejvyšší měrné vodivosti, respektive koncentračního optima dosahovaly kolem molární koncentrace 1,0 mol/l lithné soli ve třech uvedených retardérech hoření. Vzorky s posledním retardérem hoření TBP měly velmi špatné mechanické vlastnosti a znatelně nižší měrnou vodivost. Pouze elektrochemická stabilita byla srovnatelná s ostatními vzorky. Z tohoto srovnání je patrné, že retardéry hoření TEP, TMP a DMMP jsou vhodné jako náhrada za aprotické rozpouštědlo pro gelové polymerní elektrolyty.

7.8 Modifikace gelových elektrolytů nanočásticemi

Posledním použitým aditivem pro gelové elektrolyty byly nanočástice vybraných oxidů, které jsou charakterizovány velikostí částic od cca 1 nm do cca 100 nm, mohou vytvářet nanovlákná, nanotrubičky, nanokompozity, keramické nebo jiné tenké filmy či vrstvy apod.. Charakteristikou nanočástic je obrovský poměr plochy povrchu k objemu částic nanomateriálu. Tento poměr velmi silně ovlivňuje většinu chemických a fyzikálních vazeb na hranicích zrn v materiálu. Chování nanočástic se řídí kvantovou fyzikou a kvantové jevy vedou k naprosto neočekávaným možnostem, proto jim byla věnována pozornost i v tomto výzkumu. Chemické složení gelového elektrolytu s vybranými nanočásticemi se skládalo z vodivostní a polymerní složky. Vodivostní složku tvořil roztok o molární koncentraci 0,5 mol/l soli LiPF_6 v rozpouštědle EC/DEC (hmotnostní poměr 1:1) a zvoleného množství nanočástic. Množství, resp. hmotnost nanočástic, bylo přidáváno v procentuálním poměru vůči hmotnosti vodivostní složky bez nanočástic (pouze sůl a rozpouštědlo), a to ve zvoleném rozmezí procent 0,5 % až 20 %. Celková hmotnost soli a rozpouštědla byla uvažována jako 100 %, k tomu byla

přičítána hmotnost jednotlivých nanočástic v procentech. Polymerní část se skládala z monomeru methyl methakrylátu (MMA), síťovacího činidla ethylen glykol dimethakrylátu a iniciátoru UV polymerace benzoin ethyl etheru (BEE). Molární podíl monomeru MMA vůči vodivostní (sůl, rozpouštědlo a nanočástice) složce byl 20 mol%. Molární podíl síťovacího činidla EDMA vůči monomeru byl 3,5 mol% a současně molární podíl iniciátoru polymerace BEE vůči monomeru byl 1,0 mol%.

Vybranými nanočásticemi byly: oxid hlinitý (Al_2O_3) ve formě jehliček a kuliček, další nanočástice byly pouze kulové, a to oxid wolframový (WO_3), oxid zirkoničitý (ZrO_2) a oxid lanthanitý (La_2O_3).

Shrnutím této části dizertační práce je v první řadě tabulkové porovnání měrných vodivostí všech gelových elektrolytů modifikovaných nanočásticemi, viz tabulka 8. Tato tabulka porovnává všechny zpolymerované vzorky s vybranými typy nanočástic (Al_2O_3 , WO_3 , ZrO_2 a La_2O_3). Buňky v tabulce obsahující křížky znamenají, že gelové elektrolyty s daným procentuálním přídatkem hmotnosti nanočástic nebyly vytvořeny a měřeny.

Tabulka 8: Srovnání měrných vodivostí všech gelových elektrolytů s hmotnostním přídatkem všech vybraných druhů nanočástic

Přidaná hmotnost NČ [%]	Měrná vodivost - γ [mS/cm]				
	Al_2O_3 jehličky	Al_2O_3 kulové	WO_3	ZrO_2	La_2O_3
0,5	2,32	2,38	2,52	2,05	0,56
1	4,70	2,05	x	4,74	3,07
2,5	1,80	4,31	1,98	2,08	1,45
5	1,46	2,01	2,59	1,03	2,75
7,5	2,23	6,17	2,02	x	0,69
10	4,13	3,69	2,36	3,27	x
12,5	x	1,43	2,12	1,89	1,44
15	x	1,26	1,83	2,63	1,82
17,5	x	2,49	x	x	x

Pozn.: „x“ toto složení vzorků nebylo realizováno

Nejlepší elektrické a mechanické vlastnosti měly gelové elektrolyty s přídatkem nanočástic typu Al_2O_3 (zelený sloupec tabulky). Především se vyznačují nejvyššími hodnotami měrné vodivosti, kde je dosaženo nejvyšší hodnoty 6,17 mS/cm a výbornými mechanickými vlastnostmi a dobrou manipulací se vzorky. Naopak elektrochemická stabilita, respektive hodnoty potenciálových oken nebyly příliš vysoké a pohybovaly se v průměru v rozmezí 2 až 4 V. Měrná vodivost ostatních gelových elektrolytů se zbylými nanočásticemi se pohybovala v rozmezí 1,6 až 3 mS/cm. Hodnoty měrných vodivostí všech měřených vzorků nevykazují žádnou pravidelnost nebo závislost, vyznačují se značným rozptylem. Jak již bylo zmíněno v dílčích kapitolách disertační práce, tak je to pravděpodobně způsobeno nehomogenním uspořádáním nanočástic v polymerní síti a jejich shluky, které ovlivňovaly pohyb lithných iontů. Elektrochemicky nejstabilnější byly gelové elektrolyty modifikované nanočásticemi typu La_2O_3 , kde hodnoty potenciálových oken překračovaly i nastavený měřicí

rozsah zvolené analýzy 5,1 V. Nicméně vzorky modifikované těmito nanočásticemi vykazovaly nejnižší hodnoty měrných vodivostí (červený sloupec tabulky). Z hlediska mechanických vlastností byly všechny vzorky dostatečně pevné i elastické a manipulace s nimi byla dobrá až vynikající. Některé nanočástice v určitém přidaném množství výrazně zlepšovaly mechanické vlastnosti oproti gelovým elektrolytům bez modifikace nanočásticemi.

U vybraných gelových elektrolytů modifikovaných každým typem nanočástic byla provedena termická analýza v argonové atmosféře. V této části je porovnání z hlediska termické analýzy a cílem bylo zjištění a srovnání vlivu nanočástic na teplotní stabilitu a vlastnosti gelových elektrolytů. Pro termickou analýzu byly vybrány vzorky od každého použitého typu nanočástic, u nichž bylo dosaženo největší měrné vodivosti. Jednalo se o vzorky modifikované typem nanočástic a množstvím 7,5 % hm. Al_2O_3 , 5 % hm. WO_3 , 1 % hm. ZrO_2 a 1 % hm. La_2O_3 .

Následující tabulka 9 porovnává tři parametry, které v tabulce představují jednotlivé sloupce, a to teplota nejvyššího úbytku hmotnosti, nejvyšší úbytek hmotnosti při odpaření rozpouštědla a celkový úbytek hmotnosti. Veškeré srovnání bylo provedeno i vůči gelovému elektrolytu bez modifikace nanočásticemi.

Tabulka 9: Srovnání vybraných vzorků s hmotnostním přídavkem nanočástic z hlediska parametrů termické analýzy

Odečtené vlastnosti z termické analýzy				
Přidaná hmotnost NČ	Nanočástice	Teplota nejvyššího úbytku hm.	Nejvyšší úbytek hm. při odpaření rozp.	Celkový úbytek hmotnosti
[%]	[typ]	[°C]	[%]	[%]
0	bez přídavku	152	12,99	98,09
7,5	Al_2O_3	159	48,01	89,17
5	WO_3	160	30,65	98,05
1	ZrO_2	162	37,44	97,85
1	La_2O_3	161	57,76	97,31

Závěrem lze říct, že teploty nejvyššího úbytku hmotnosti se u vzorků s nanočásticemi lišily pouze v řádech jednotek (od 159 °C do 162 °C). Teplota, při níž dochází k prvnímu poklesu hmotnosti (oxidační teplota) v argonu se pohybuje většinou kolem 155–160 °C. Nejnižší celkový úbytek hmotnosti byl zaznamenán u vzorku s nanočásticemi Al_2O_3 (89,17 %). Pravděpodobně to bylo způsobeno nevyhořením nanočástic Al_2O_3 . U základního gelu bez modifikace a ostatních vzorků s nanočásticemi byl zaznamenán celkový úbytek hmotnosti mezi 97-98 %. Z termické analýzy, vzhledem k vzorku bez modifikace vyplývá, že přidané množství nanočástic výrazně neovlivňuje, dalo by se i říct, že vůbec neovlivňuje celkovou teplotní stabilitu všech připravených gelových elektrolytů.

Na základě všech měřených a zkoumaných elektrických, elektrochemických, mechanických a teplotních vlastností lze konstatovat, že modifikace vybranými nanočásticemi měla pouze pozitivní vliv na mechanické vlastnosti, jež ovlivňovaly mechanickou pevnost a elasticitu gelových elektrolytů. Nanočástice měly negativní vliv na elektrochemickou

stabilitu, kterou snižovaly a ve většině případů snižovaly i elektrickou měrnou vodivost. U teplotních analýz se neprokázala výrazná změna nebo vliv nanočástic na teplotní stabilitu celého gelového elektrolytu. Z uvedených faktů, lze konstatovat, že nanočástice jako aditivum pro gelové elektrolyty jsou nevhodné.

7.9 Modifikace procesu polymerace vlivem elektrických a magnetických polí

Zvláštní kapitolou této práce je tato část, kde je zkoumán vliv fyzikálních polí na průběh tepelné polymerace a vliv těchto polí na všechny sledované parametry zpolymerovaných gelových elektrolytů. V tomto případě bylo použito magnetické a elektrické pole.

V prvním případě bylo výchozí chemické složení modifikováno nanočásticemi oxidů kovů a ve druhém případě byl vytvořen kopolymer s kombinací polymerů na bázi akrylátu. Vodivostní část byla tvořena lithnou solí LiPF_6 a kombinací rozpouštědel EC/DEC (hmotnostním poměr 1:1). Molární koncentrace soli v rozpouštědle byla 0,5 mol/l. Polymerní část byla tvořena methyl methakrylátem, jako síťovací činidlo byl použit ethylen glykol dimethakrylát s iniciátorem tepelné polymerace (AIBN). Molární podíl monomeru (kopolymeru) vůči vodivostní složce (sůl, rozpouštědlo a popřípadě nanočástice) byl 20 mol%. Molární podíl iniciátoru tepelné polymerace vůči monomeru byl 1,0 mol% a současně molární podíl síťovacího činidla vůči monomeru byl 3,5 mol%.

Pro polymeraci byly použity formy pro tepelnou polymeraci (viz příslušná kapitola), kde v případě polymerace v elektrickém poli byla ještě z každé strany formy přiložena měděná elektroda. Na tyto elektrody bylo během procesu polymerace přivedeno napětí z vysoko napěťového zdroje s různými intenzitami elektrického pole, a to 133,3 kV/m a 622,2 kV/m. V případě polymerace v magnetickém poli byla forma s nezpolymerovaným gelem vložena mezi dva kruhové neodymové magnety o průměru 8 cm a tloušťce 3 cm. Změřená intenzita magnetického pole ve středu vzduchové mezery mezi magnety a ve středu magnetů měla 150 mT a na okrajích magnetů 105 mT.

Hlavním cílem této části bylo prokázat vliv fyzikálních polí během procesu polymerace gelových elektrolytů na jejich výsledné vlastnosti.

První část tohoto výzkumu byla zaměřena na vliv těchto polí na polymeraci gelů s nanočásticemi. Měřením elektrických a elektrochemických vlastností nebyl prokazatelný vliv působení zmíněných fyzikálních polí na tyto vlastnosti. Nanočástice samy o sobě měly nejvíce pozitivní vliv jen na mechanické vlastnosti gelových elektrolytů, které většinou zlepšovaly mechanickou pevnost v závislosti na přidaném množství nanočástic. V tomto případě nebyl rovněž prokazatelný vliv fyzikálních polí na mechanické vlastnosti.

V druhé části byl výzkum zaměřen na vliv fyzikálních polí na vlastnosti kopolymerů. Na základě porovnání se vzorky, které nebyly polymerovány v těchto polích, nebyl vliv na elektrické, elektrochemické a mechanické vlastnosti prokazatelný.

V dalším výzkumu v této oblasti by bylo dobré použít větší elektrické nebo magnetické pole. Následně upravit i technologii způsobu polymerace a formy pro polymeraci, aby aktivní oblast těchto polí byla co nejbližší polymerovanému elektrolytu.

8 Zhodnocení naměřených výsledků

Tato dizertační práce se v úvodní části zabývala gelovými polymerními elektrolyty hlavně z hlediska optimalizace vhodného chemického složení. Na základě literárních rešerší a dříve provedených experimentů na UETE, bylo výchozí chemické složení stanoveno v následujících poměrech: 20 mol% monomeru MMA vůči vodivostní složce (sůl LiClO_4 + rozpouštědlo PC), 3,5 mol% síťovacího činidla EDMA vůči monomeru a 1 mol% iniciátoru polymerace BEE vůči monomeru (pro polymeraci pomocí UV záření). U těchto vzorků byla průměrná hodnota měrné vodivosti 2,75 mS/cm. Při optimalizaci poměru jednotlivých složek byl brán zřetel hlavně na měrnou vodivost, elektrochemickou stabilitu a mechanické vlastnosti gelových elektrolytů.

Další část práce byla věnována výběru jak vhodné vodivostní složky, tak i polymerní složky, které měly zlepšovat již zmíněné vlastnosti gelových elektrolytů. Bylo porovnáno několik solí v kombinaci s vybranými aprotickými rozpouštědly, či jejich směsí. Zde se jako nejvhodnější jevila kombinace rozpouštědla etylen karbonátu a diethyl karbonátu (hmotností poměr 1:1) s lithnou solí LiPF_6 . Gelové elektrolyty s touto kombinací vodivé složky měly velké potenciálové okno, dobré mechanické vlastnosti a měrnou vodivost 3,06 mS/cm. Tato kombinace byla následně zvolena i pro další experimenty v této práci. Nejlepších výsledků měrných elektrických vodivostí i velkých potenciálových oken dosahovaly gelové elektrolyty s amonnou solí TEA BF_4 v kombinaci etylen karbonátu a diethyl karbonátu (hmotností poměr 1:1), kde měrná vodivost dosahovala hodnot až 52,74 mS/cm. Dále byla prováděna optimalizace složení síťovacích činidel a vybraných monomerů. Na začátku bylo porovnáno několik síťovacích činidel a zároveň byl měněn i jejich molární podíl vůči monomeru i molární podíl iniciátorů polymerace BEE. Jako referenční vzorky sloužily gelové elektrolyty, kde bylo použito síťovací činidlo EDMA, a to v poměru 3,5 mol% vůči monomeru a 1 mol% iniciátoru polymerace BEE vůči monomeru. Gelové elektrolyty tohoto složení měly dobré elektrické, elektrochemické a mechanické vlastnosti. Vyšších hodnot měrné vodivosti dosahovaly vzorky se síťovacím činidlem DEDMA, až 8,27 mS/cm, nicméně nebyly vhodné z hlediska mechanických vlastností a elektrochemické stability. Naopak v této oblasti vynikaly vzorky se síťovacím činidlem BEDMA, ale nejvyšší naměřená měrná vodivost byla pouze 2,27 mS/cm. Z tohoto důvodu nebyly dále používány. Další zkoumanou složkou byl monomer. Byly připraveny gelové elektrolyty s různými monomery, porovnán byl i vliv podílu jejich množství a vodivostní složky na výsledné vlastnosti. Téměř totožné vlastnosti jako gelové elektrolyty s monomerem MMA měly i vzorky s monomerem EMA a TSPMA. Všechny tři zmíněné monomery jsou vhodné pro použití v gelových elektrolytech, v této práci je používán nadále monomer MMA v poměru 20 mol% vůči vodivostní složce. Tento monomer byl vybrán z důvodu vhodných elektrických, elektrochemických a mechanických vlastností.

Ve světových publikacích se najde velmi málo údajů o možnostech modifikace gelových polymerních elektrolytů iontovými kapalinami, retardéry hoření a nanočásticemi.

Při modifikaci iontovými kapalinami byly použity dvě varianty. V první byly gelové elektrolyty modifikovány iontovými kapalinami, které byly přidávány jako aditivum k aprotickému rozpouštědlu (EC/DEC v hm. poměru 1:1). Vybrané iontové kapaliny (EMIM

TFSI, EMIM BF₄, EMIM PF₆, EMIM DCA) v určitém přidaném procentuálním množství zlepšovaly všechny sledované parametry. Hodnoty měrných vodivostí byly až 4x větší než u vzorků bez modifikace iontovou kapalinou. Nejvyšší naměřené měrné vodivosti dle použité iontové kapaliny byly pro EMIM TFSI 11,70 mS/cm, EMIM BF₄ 9,48 mS/cm, EMIM PF₆ 7,59 mS/cm a EMIM DCA 6,64 mS/cm. Nejlepší vlastnosti pro použití v gelových elektrolytech má iontová kapalina EMIM PF₆. Tyto naměřené hodnoty měrných vodivostí jsou srovnatelné s kapalnými elektrolyty.

V druhé variantě byla modifikace provedena způsobem náhrady aprotického rozpouštědla iontovou kapalinou, která měla zároveň zastat také funkci aprotického rozpouštědla. K již zmíněným iontovým kapalinám byly ještě použity BMIM BF₄ a EMIM ESO₄, které v kombinaci s lithnou solí LiPF₆ tvořily vodivostní složku gelového elektrolytu. Na základě provedených experimentů se tento způsob modifikace ukázal jako nevhodný, protože snižoval měrnou vodivost, elektrochemickou stabilitu a mechanickou pevnost gelových elektrolytů. U většiny vzorků nedošlo k rozpuštění použité soli LiPF₆ iontovou kapalinou, ani při zvýšené teplotě. Jako vhodná náhrada aprotického rozpouštědla byla pouze iontová kapalina EMIM TFSI, avšak tato kombinace snižovala měrnou elektrickou vodivost a elektrochemickou stabilitu, naopak mechanické vlastnosti byly výborné.

Na základě získaných výsledků se vybrané iontové kapaliny jeví jako vhodná součást vodivostní složky každého elektrolytu, ať už kapalného, nebo gelového pro moderní elektrochemické zdroje proudu, protože především zvětšovaly hodnoty měrných vodivostí. Tento způsob modifikace s vybranými iontovými kapalinami nebyl ve světě ještě publikován.

Stejně tak jako u modifikace iontovými kapalinami, byly gelové elektrolyty modifikovány retardéry hoření, kde byl kladen důraz především na teplotní stabilitu a požární bezpečnost. Vybrané retardéry hoření (TEP, TMP, TPP a TBP) byly přidávány jako aditivum k aprotickému rozpouštědlu (EC/DEC v hm. poměru 1:1). Nejlepší elektrické a elektrochemické vlastnosti měly gelové elektrolyty s přídavkem retardéru hoření TEP. Hodnoty měrných vodivostí s tímto retardérem byly srovnatelné s gelovými elektrolyty bez modifikace, v některých případech (přídavek 90 % TEP vůči objemu zvoleného rozpouštědla) byly dokonce o cca 30 % lepší. Nejvyšší naměřená měrná vodivost gelu s retardérem TEP byla 4,48 mS/cm, ale pro jeho špatné mechanické vlastnosti nebyl pro další použití vhodný. Jako nejvhodnější retardéry hoření pro modifikaci gelových elektrolytů byly TMP a TBP. Vzorky s těmito retardéry hoření vynikaly výbornými mechanickými vlastnostmi, dobrou elektrochemickou stabilitou a u některých vzorků byla naměřena i vysoká elektrická vodivost. Nejvyšší měrná vodivost byla naměřena u TMP 4,15 mS/cm a u TBM 6,05 mS/cm (2x více než u gelového elektrolytu bez modifikace). Rozptyl naměřených hodnot měrných vodivostí byl však desítky procent. U vzorků s největší měrnou vodivostí s každým uvedeným typem retardéru hoření byla provedena termická analýza. Provedené termické analýzy neprokazovaly jednoznačný vliv na teplotní stabilitu gelového elektrolytu. Závěrem této části bylo aprotické rozpouštědlo EC/DEC nahrazeno retardérem hoření. Místo retardéru hoření TPP byl použit DMMP. Retardéry hoření TEP, TMP a DMMP se ukázaly jako vhodná náhrada za aprotické rozpouštědlo, a to především z hlediska elektrických a elektrochemických vlastností, které byly srovnatelné s gelovými elektrolyty bez modifikace. Mechanické vlastnosti těchto gelů byly

výrazně lepší než u vzorků bez modifikace retardéry hoření. Nejvyšší měrné vodivosti měly vzorky s obsahem soli 1,0 mol/l LiPF_6 rozpuštěnou v retardéru hoření, a to s použitím TEP 3,46 mS/cm, TMP 4,19 mS/cm a DMMP 4,50 mS/cm. Vzorek s retardérem hoření TBP měl pouze srovnatelnou elektrochemickou stabilitu s ostatními vzorky, jinak je pro jeho nízkou měrnou vodivost a špatné mechanické vlastnosti nevhodný. Následný výzkum by měl být zaměřen i na jiné typy retardéru hoření a detailněji na termické analýzy a teplotní stabilitu. Především z důvodu požární bezpečnosti, která by měla hrát klíčovou roli u gelových elektrolytů a jedna z cest, jak ji zvyšovat, se ukázala použitím retardérů hoření.

V poslední části byla provedena modifikace gelových elektrolytů vybranými oxidy ve formě nanočástic (Al_2O_3 , WO_3 , ZrO_2 , La_2O_3). Tento výzkum neprokázal přínos z hlediska zlepšení sledovaných elektrických a elektrochemických vlastností ani z hlediska teplotní stability. Nejlepší elektrické a mechanické vlastnosti vykazovaly gelové elektrolyty s přidavkem nanočástic La_2O_3 , ale naopak elektrochemická stabilita byla nízká. U těchto vzorků bylo dosaženo největší měrné vodivosti 6,17 mS/cm. Celkově hodnoty měrných vodivostí u modifikace přidavkem nanočástic nevykazovaly pravidelnost, závislost a opakovatelnost, naopak se vyznačovaly značným rozptylem, což je s největší pravděpodobností způsobeno nehomogenním uspořádáním nanočástic a jejich shluky v polymerní síti. Elektrochemicky nejstabilnější byly gelové elektrolyty s přidavkem nanočástic La_2O_3 . Prokazatelně lze pouze říct, že od určitého množství přidávaných nanočástic se výrazně zlepšovaly jen mechanické vlastnosti gelových elektrolytů oproti gelovým elektrolytům bez modifikace nanočásticemi. U vybraných vzorků s největší měrnou vodivostí od každého typu použitých nanočástic byla provedena termická analýza. Tato analýza prokázala, že přidávané množství vybraných nanočástic neovlivňuje výrazně teplotní stabilitu vzorků. Přidané nanočástice pouze zlepšovaly mechanické vlastnosti, naopak elektrické a elektrochemické zhoršovaly.

Další etapa výzkumu byla věnována možnosti ovlivnit proces polymerace a uspořádání polymerní sítě působením magnetického a elektrického pole během procesu polymerace gelových elektrolytů, které byly modifikovány nanočásticemi nebo kombinací dvou monomerů. Na základě měrné elektrické vodivosti, potenciálových oken a mechanických vlastností nebyl ani v jednom případě prokazatelný vliv těchto polí.

Závěrem této práce byl sestaven poločlánek s elektrodou LiFePO_4 . Z několika zkoušených technologických postupů se jevil jako nejvhodnější s použitím separátoru, který byl přímo na elektrodě napuštěn nezpolymerovaným gelovým elektrolytem a následně byl zpolymerován. Stejným způsobem byl sestaven celý článek s grafitovou anodou a katodou LiFePO_4 . Takto složený kompletní článek prokázal funkčnost použití s vybraným polymerním gelovým elektrolytem. Další výzkum by měl být zaměřen na ověření všech dosažených výsledků v této práci, kde bude gelový elektrolyt použit v sestavě celého článku s komerčně používanými elektrodami.

Tato práce může sloužit jako stavební kámen pro další výzkum v oblasti gelových polymerních elektrolytů a jejich modifikace. Následný výzkum se může větvit různými směry, např. se zaměřením na použití dalších iontových kapaliny nebo retardérů hoření, kde je velký potenciál v modifikaci gelových elektrolytů.

9 Závěr

Gelové polymerní elektrolyty se stávají významnou součástí konvenčních akumulátorů, a proto výzkum a vývoj v tomto odvětví elektrochemie je vyhledávaný především pro výhody, které gelové elektrolyty mají oproti kapalným elektrolytům. V současné době již akumulátory zasahují do všech odvětví průmyslu od elektroniky po automobilový průmysl, proto jsou akumulátory velice aktuálním tématem, kde je kladen největší důraz na bezpečnost provozu akumulátorů, jejich kapacitu, rychlost nabití a cyklovatelnost.

Prokázalo se, že je reálné z hlediska použitelnosti v elektrochemických zdrojích proudu, i v superkondenzátorech vytvořit gelový polymerní elektrolyt s vhodnými mechanickými, elektrickými a elektrochemickými vlastnostmi. Nejvhodnější kombinace chemických látek vodivostní složky je směs rozpouštědel etylen karbonátu a diethyl karbonátu (hmotnostní poměr 1:1) s lithnou solí LiPF_6 , alternativně se solí TEA BF_4 . Z hlediska polymerní složky byly jako nejvhodnější monomery MMA, EMA a TSPMP v kombinaci se síťovacími činidly EDMA, nebo DEDMA.

Pro zlepšení všech sledovaných vlastností gelových elektrolytů byly použity iontové kapaliny. V kombinaci s aprotickým rozpouštědlem je nejvhodnější iontová kapalina EMIM PF_6 . Vhodná náhrada za aprotické rozpouštědlo v gelových elektrolytech byla pouze iontová kapalina EMIM TFSI. Iontové kapaliny jsou vhodné jako aditivum do gelových elektrolytů, protože především zvyšují měrnou elektrickou vodivost.

Z hlediska zvýšení bezpečnosti je reálné využití navržených retardérů hoření. Jako aditivum k aprotickému rozpouštědlu je nejvhodnější retardér hoření TMP a TBP. Naopak jako náhrada za aprotické rozpouštědlo je nejvhodnější retardér hoření TEP, DMMP a rovněž i TMP.

Použití vybraných nanočástic zlepšilo pouze mechanické vlastnosti gelových elektrolytů, naopak elektrické a elektrochemické vlastnosti byly nevyhovující. Rovněž se neprokázal ani kladný účinek elektrického a magnetického pole během polymerace na výsledné gelové elektrolyty s obsahem nanočástic nebo kopolymerů.

Závěrem se prokázala funkčnost použitého gelového polymerního elektrolytu sestavením funkčního vzorku Li-ion článku.

Všechny dosažené výsledky v rámci této práce byly průběžně publikovány v recenzovaných časopisech v databázi SCOPUS jako jsou např. ECS Transaction a rovněž na národních i mezinárodních konferencích jako NZEE nebo ABAF.

10 Použitá literatura

- [1] ARBIZZANI, Catia, Giulio GABRIELLI a Marina MASTRAGOSTINO. Thermal stability and flammability of electrolytes for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*. 2011, 196(10), 4801-4805. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.01.068. ISSN 03787753.
- [2] ARBIZZANI, C., M. MASTRAGOSTINO a L. MENEGHELLO. Characterization by impedance spectroscopy of a polymer-based supercapacitor. *Electrochimica Acta*. 1995, 40(13-14), 2223-2228. DOI: 10.1016/0013-4686(95)00167-D. ISSN 00134686.
- [3] BABUSHOK, V.I., G.T. LINTERIS, V.R. KATTA a F. TAKAHASHI. Influence of hydrocarbon moiety of DMMP on flame propagation in lean mixtures. *Combustion and Flame*. 2016, 171, 168-172. DOI: 10.1016/j.combustflame.2016.06.019. ISSN 00102180.
- [4] CAFOUREK, Martin. Nové gelové polymerní elektrolyty. Brno, 2010. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Vedoucí práce doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.
- [5] CAILLON-CARAVANIER, M. Conductive properties of polymer diacrylates incorporating solutions of lithium salts Part I. Solvent-polymer and salt-solvent interactions. *Solid State Ionics*. 149(3-4), 275-284. DOI: 10.1016/S0167-2738(02)00293-X. ISSN 01672738.
- [6] CIOSEK HÖGSTRÖM, Katarzyna, Henrik LUNDGREN, Susanne WILKEN, et al. Impact of the flame retardant additive triphenyl phosphate (TPP) on the performance of graphite/LiFePO₄ cells in high power applications. *Journal of Power Sources*. 2014, 256, 430-439. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.01.022. ISSN 03787753.
- [7] CLARK, Kevin D., Omprakash NACHAM, Jeffrey A. PURSLOW, Stephen A. PIERSON a Jared L. ANDERSON. Magnetic ionic liquids in analytical chemistry: A review. *Analytica Chimica Acta*. 2016, 934, 9-21. DOI: 10.1016/j.aca.2016.06.011. ISSN 00032670.
- [8] CROCE, F., G. B. APPETECCHI, L. PERSI a B. SCROSATI. Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries. DOI: 10.1038/28818. ISBN 0028-0836.
- [9] DAIGLE, Jean-Christophe, Ashok VIJH, Pierre HOVINGTON, et al. Lithium battery with solid polymer electrolyte based on comb-like copolymers. *Journal of Power Sources*. 2014, 2015(279), 372-383.
- [10] DALY, Christopher. Ionic Liquids and their Applications in Lithium Batteries. Literature Seminar. [online]. The Department of Chemistry at University of Illinois, 2013.
- [11] DVORÁK, Petr. Materiály pro superkondenzátory. Brno, 2014. Disertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Vedoucí práce doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.
- [12] FIGENBAUM, Erik, Terje ASSUM a Marika KOLBENSTVEDT. Electromobility in Norway: Experiences and Opportunities. *Research in Transportation Economics*. 2015, 50, 29-38. DOI: 10.1016/j.retrec.2015.06.004. ISSN 07398859.
- [13] HANUSEK, Jiří. Iontové Kapaliny – Nový Směr v "Zelené" Chemii. *Chemické listy*. 2005, 2005(99), 263-294.
- [14] HAYYAN, Maan, Farouq S. MJALLI, Mohd Ali HASHIM, Inas M. ALNASHEF a Tan Xue MEI. Investigating the electrochemical windows of ionic liquids. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2013, 19(1), 106-112. DOI: 10.1016/j.jiec.2012.07.011. ISSN 1226086X.

- [15] HIRSCHLER, M. M. Safety, health and environmental aspects of flame retardants. Handbook of fire resistant textiles. Manchester: Textile Institute, 2013. Woodhead Publishing series in textiles. ISBN 978-085-7091-239.
- [16] HYUNG, Yoo E, Donald R VISSERS a Khalil AMINE. Flame-retardant additives for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*. 2003, 119-121, 383-387. DOI: 10.1016/S0378-7753(03)00225-8. ISSN 03787753.
- [17] Ionic Liquids for Electrochemical Applications. Sigma-Aldrich ChemFiles. 2005, 5(6), 10-12. Dostupné také z: https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigmaaldrich/docs/Aldrich/Brochure/al_chemfile_v5_n6.pdf
- [18] ISKEN, P., M. WINTER, S. PASSERINI a A. LEX-BALDUCCI. Methacrylate based gel polymer electrolyte for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*. 2013, 225, 157-162. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.09.098. ISSN 03787753.
- [19] JAROSIK, Anna, Sebastian R. KRAJEWSKI, Andrzej LEWANDOWSKI a Przemysław RADZIMSKI. Conductivity of ionic liquids in mixtures. *Journal of Molecular Liquids*. 2006, 123(1), 43-50. DOI: 10.1016/j.molliq.2005.06.001. ISSN 01677322.
- [20] JIRÁK, Tibor. Materiály a komponenty pro lithno-iontové zdroje proudu. Brno, 2010. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Vedoucí práce prof. Ing. Jiří Vondrák, CSc.
- [21] KAMBE, Yu, Christopher G. ARGES, Shrayesh PATEL, Mark P. STOYKOVISH a Paul F. NEALEY. Ion Conduction in Microphase-Separated Block Copolymer Electrolytes. *The Electrochemical Society Interface* [online]. 2017, 26(1), 61-67 [cit. 2018-10-22]. DOI: 10.1149/2.F07171if. ISSN 1064-8208.
- [22] KIM, Seokwoo, Taeyeong HAN, Jiseon JEONG, Hoogil LEE, Myung-Hyun RYOU a Yong Min LEE. A Flame-Retardant Composite Polymer Electrolyte for Lithium-Ion Polymer Batteries. *Electrochimica Acta*. 2017, 241, 553-559. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.04.129. ISSN 00134686.
- [23] KREJZA, Ondřej. Gel polymer electrolytes for electrochromic device. Brno, 2009. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Vedoucí práce prof. Ing. Jiří Vondrák, DrSc.
- [24] KUO, Ping-Lin, Chih-Hao TSAO, Chun-Han HSU, Szu-Ting CHEN a Huang-Ming HSU. A new strategy for preparing oligomeric ionic liquid gel polymer electrolytes for high-performance and nonflammable lithiumion batteries. *Journal of Membrane Science*. 2015, 2016(499), 462-469.
- [25] LALIA, Boor Singh, Nobuko YOSHIMOTO, Minato EGASHIRA a Masayuki MORITA. A mixture of triethylphosphate and ethylene carbonate as a safe additive for ionic liquid-based electrolytes of lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*. 2010, 195(21), 7426-7431. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.05.040. ISSN 03787753.
- [26] MACA, J., K. HLAVA, J. VONDRAK a M. SEDLARIKOVA. Application of Fire Retardants in Electrolytes for Lithium Ion Batteries. *ECS Transactions*. 2015, 70(1), 105-111. DOI: 10.1149/07001.0105ecst. ISSN 1938-6737.
- [27] MUSIL, Michal, Jiří MICHÁLEK, Sabina ABBRENT, Jana KOVÁŘOVÁ, Martin PŘÁDNÝ, Lucie DOUBKOVÁ, Jiří VONDRÁK a Marie SEDLAŘÍKOVÁ. New type of gel polyelectrolytes based on selected methacrylates and their characteristics. Part I. Copolymers with (3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate). DOI: 10.1016/j.electacta.2014.12.154. ISSN 0013-4686.

- [28] NETO, M.J., R. LEONES, F. SENTANIN, J.M.S.S. ESPERANÇA, M.J. MEDEIROS, A. PAWLICKA a M.M. SILVA. Ionic liquids for solid-state electrolytes and electrosynthesis. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2014, 714-715, 63-69. DOI: 10.1016/j.jelechem.2013.12.013. ISSN 15726657.
- [29] RAVI, M., Shenhua SONG, Jingwei WANG, Ting WANG a Reddeppa NADIMICHERLA. Ionic liquid incorporated biodegradable gel polymer electrolyte for lithium ion battery applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2016, 27(2), 1370-1377. DOI: 10.1007/s10854-015-3899-x. ISSN 0957-4522.
- [30] REITER, Jakub, Jiří MICHÁLEK, Jiří VONDRÁK, Dana CHMELÍKOVÁ, Martin PŘÁDNÝ a Zdeněk MIČKA. Poly(ethyl methacrylate) and poly(2-ethoxyethyl methacrylate) based polymer gel electrolytes. *Journal of Power Sources*. 2006, 158(1), 509-517. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.07.075. ISSN 03787753.
- [31] SEDLAŘÍKOVÁ, Marie. Polymerní gelové elektrolyty a jejich využití v elektrotechnice. Brno, 2003. Habilitační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií.
- [32] SEQUEIRA, César a Diogo SANTOS. *Polymer electrolytes: fundamentals and applications*. Cambridge: Woodhead Publishing, [2010]. ISBN 978-184-5697-723.
- [33] SIL, A., R. SHARMA a S. Mechanical and thermal characteristics of PMMA-based nanocomposite gel polymer electrolytes with CNFs dispersion. *Surface & Coatings Technology*. 2014, 2015(271), 201-206.
- [34] SONG, DaYu, Chen XU, YuanFu CHEN, JiaRui HE, Yan ZHAO, PingJian LI, Wei LIN a Fei FU. Enhanced thermal and electrochemical properties of PVDF-HFP/PMMA polymer electrolyte by TiO₂ nanoparticles. *Solid State Ionics*. 2015, 2015(282), 31-36.
- [35] SPERLINK, L. H. *Introduction to physical polymer science*. Wiley 2006. ISBN 13 978-0-471-70606-9.
- [36] SUN, Ping, Youhao LIAO, Xueyi LUO, Zihao LI, Tingting CHEN, Lidan XING a Weishan LI. The improved effect of co-doping with nano-SiO₂ and nano-Al₂O₃ on the performance of poly(methyl methacrylate-acrylonitrile-ethyl acrylate) based gel polymer electrolyte for lithium ion batteries. *RSC Advances*. 2015, 5(79), 64368-64377. DOI: 10.1039/C5RA10409B. ISSN 2046-2069.
- [37] SWIDERSKA-MOCEK, Agnieszka a Ewelina RUDNICKA. Lithium–sulphur battery with activated carbon cloth-sulphur cathode and ionic liquid as electrolyte. *Journal of Power Sources*. 2015, 273, 162-167. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.09.020. ISSN 03787753.
- [38] TAFUR, Juan, Florencio SANTOS a Antonio ROMERO. Influence of the Ionic Liquid Type on the Gel Polymer Electrolytes Properties. *Membranes*. 2015, 5(4), 752-771. DOI: 10.3390/membranes5040752. ISSN 2077-0375.
- [39] VINCENT, C. A. *Polymer electrolytes*. *Progress in Solid State Chemistry*. 1987, 17(3), 145-261. ISSN 0872-1904.
- [40] WAGNER, Jochen, Peter DEGLMANN, Sabine FUCHS, Michael CIESIELSKI, Christoph A. FLECKENSTEIN a Manfred DÖRING. A flame retardant synergism of organic disulfides and phosphorous compounds. *Polymer Degradation and Stability*. 2016, 129, 63-76. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2016.03.023. ISSN 01413910.
- [41] WOOTHKANOKKHAN, Jatuphorn, Manisara PHIRIYAWIRUT a Orrawan PONGCHUMPON. Effects of Electrospinning Parameters and Nanofiller Content on Morphology and Gel Electrolyte Properties of Composite Nanofibers Based on La₂O₃ - Filled PVDF-HFP. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric*

- Biomaterials. 2015, 64(8), 416-426. DOI: 10.1080/00914037.2014.958830. ISSN 0091-4037.
- [42] WU, Bingbin, Feng PEI, Yue WU, Rongjun MAO, Xinping AI, Hanxi YANG a Yuliang CAO. An electrochemically compatible and flame-retardant electrolyte additive for safe lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*. 2013, 227, 106-110. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.11.018. ISSN 03787753.
- [43] YANG, Shuang, Qiaoxin ZHANG a Yefa HU. Synthesis of a novel flame retardant containing phosphorus, nitrogen and boron and its application in flame-retardant epoxy resin. *Polymer Degradation and Stability*. 2016, 133, 358-366. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2016.09.023. ISSN 01413910.
- [44] YAO, X.L., S. XIE, C.H. CHEN, Q.S. WANG, J.H. SUN, Y.L. LI a S.X. LU. Comparative study of trimethyl phosphite and trimethyl phosphate as electrolyte additives in lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*. 2005, 144(1), 170-175. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2004.11.042. ISSN 03787753.
- [45] YARMOLENKO, O. V., A. V. YUDINA, A. A. MARININ, A. V. CHERNYAK, V. I. VOLKOV, N. I. SHUVALOVA a A. F. SHESTAKOV. Nanocomposite Network Polymer Gel-Electrolytes: TiO_2 -and Li_2TiO_3 -Nanoparticle Effects on Their Structure and Properties. *Russian Journal of Electrochemistry*. Pleiades Publishing, 2015, 5(51), 412-420. ISSN 1023-1935.
- [46] YARMOLENKO, O. V., A. V. YUDINA, E. Yu. EVSHCHIK, A. V. CHERNYAK, A. A. MARININ, V. I. VOLKOV a T. L. KULOVA. New Network-Gel-Electrolytes Consisting of Polyethylene Glycol Diacrylate, LiBF_4 , and 1-Buthyl-3-Methylimidazolium Tetrafluoroborate, Added with Alkylene Carbonates: the Ion Transfer Mechanism and Properties. *Russian Journal of Electrochemistry*. Pleiades Publishing, 2015, 5(51), 421-428. ISSN 1023-1935.
- [47] YEON, Daeyong, Yunju LEE, Myung-Hyun RYOU a Yong Min LEE. New flame-retardant composite separators based on metal hydroxides for lithium-ion batteries. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.01.078. ISBN 0013-4686.
- [48] YOSHIMOTO, Nobuko, Osamu SHIMAMURA, Takuya NISHIMURA, Minato EGASHIRA, Maiko NISHIOKA a Masayuki MORITA. A novel polymeric electrolyte based on a copolymer containing self-assembled stearyl moiety for lithium-ion batteries. *Electrochemistry Communications*. 2009, 11(2), 481-483. DOI: 10.1016/j.elecom.2008.12.030. ISSN 13882481.
- [49] 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][BF₄]. *Colloid and Polymer Science*. 2015, 293(3), 925-932. DOI: 10.1007/s00396-014-3466-7. ISSN 0303-402X.
- [50] YUAN, Chaosheng, Xiang ZHU, Lei SU, Dongyu YANG, Yongqiang WANG, Kun YANG a Xuerui CHENG. Preparation and characterization of a novel ionic conducting foam-type polymeric gel based on polymer PVdF-HFP and ionic liquid [EMIM][TFSI]. *Colloid and Polymer Science*. 2015, 293(7), 1945-1952. DOI: 10.1007/s00396-015-3590-z. ISSN 0303-402X.
- [51] ZENG, Ziqi, Bingbin WU, Lifen XIAO, Xiaoyu JIANG, Yao CHEN, Xinping AI, Hanxi YANG a Yuliang CAO. Safer lithium ion batteries based on nonflammable electrolyte. *Journal of Power Sources*. 2015, 279, 6-12. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.12.150. ISSN 03787753.

- [52] ZHANG, Ruisi. Advanced gel polymer electrolyte for lithium-ion polymer batteries. Iowa, 2013. Graduate theses and Dissertations. Iowa State University. Vedoucí práce Professor Reza Montazami.
- [53] ZHOU, Rui, Wanshuang LIU, Xiayin YAO, Yew Wei LEONG a Xuehong LU. Poly(vinylidene fluoride) nanofibrous mats with covalently attached SiO₂ nanoparticles as an ionic liquid host: enhanced ion transport for electrochromic devices and lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*. 2015, 3(31), 16040-16049. DOI: 10.1039/C5TA02154E. ISSN 2050-7488.

11 Seznam symbolů a zkratk

AIBN	azobisisobutyronitril
Al₂O₃	oxid hlinitý
BEDMA	1,4-butandiol dimethakrylát
BEE	benzoin ethyl ether
BF₄	tetrafluoroborát
BMA	butyl methakrylát
BMIM BF₄	1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborát
ClO₄	chloristan
DEC	dietyl karbonát
DEDMA	diethylen glykol dimethakrylát
DMC	dietyl karbonát
DMF	N,N dimethylformamid
DMMP	dimethyl methyl fosfát
DTA	termogravimetrická křivka
DTG	první derivace termogravimetrické křivky
EC	etylen karbonát
EDMA	ethylen glykol dimethakrylát
EMA	ethyl methakrylát
EMC	ethylmethyl karbonát
EMIM BF₄	1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborát
EMIM CF₃SO₃	1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethane sulfát
EMIM DCA	1-ethyl-3-methylimidazolium dicyanamid
EMIM ESO₄	1-ethyl-3-methylimidazolium ethyl sulfát
EMIM PF₆	1-ethyl-3-methylimidazolium hexafluorofosfát
EMIM TFSI	1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid
EOEMA	2-Ethoxyetyl methakrylát
γ	měrná vodivost
γ BL	γ -butyrolakton
GBA	γ -butyrolakton
I	proud
IBMA	isobutyl methakrylát
IK	iontová kapalina/iontové kapaliny
La₂O₃	oxid lanthanitý
Li	lithium
LiBF₄	lithium tetrafluoroborát
LiClO₄	chloristan lithný
LiPF₆	lithium hexafluorofosfát
LMA	lauryl methakrylát
m	hmotnost
M	koncentrace mol/l / molární hmotnost

MMA	methyl methakrylát
NaBF₄	sodium tetrafluoroborát
NaClO₄	chloristan sodný
NaPF₆	sodium hexafluorofosfát
NaTiO₃	titanát sodný
NČ	nanočástice
NiO₂	oxid nikelnatý
PC	propylen karbonát
PMMA	polymethyl methakrylát
PEOEMA	poly(2-ethoxyethyl methakrylát)
PF₆	hexafluorofosfát
PVC	polyvinylchlorid
PVdF	polyvinylidenfluorid
PVdF-HFP	poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylen)
Q	celkový náboj
R	odpor
RH	retardér hoření/retardéry hoření
ρ	měrný elektrický odpor
ρ	hustota
S	plocha, průřez (plocha elektrod)
SAMA	stearyl methakrylát
SiO₂	oxid křemičitý
TBP	tributyl fosfát
TEA BF₄	tetraethylammonium tetrafluoroborát
TEDMA	triethylen glykol dimethakrylát
TEP	triethyl fosfát
TGA	termogravimetrie
TiO₂	oxid titaničitý
TMP	trimethyl fosfát
TPP	trifenil fosfát
TSPMA	3-(trimethoxysilyl)propyl methakrylát
TTEDMA	tetraethylen glykol dimethakrylát
U	napětí
UV	ultrafialové světlo (oblast spektra)
V	objem
VUT	Vysoké Učení Technická v Brně
WO₃	oxid wolframový
ZrO₂	oxid zirkoničitý

Curriculum vitae

Osobní informace

Jméno: Michal Jahn
Adresa: Merhautova 68, 613 00 Brno
E-mail: michal.jahn@email.cz
Telefon: +420 737 365 715
Narození: 11. července 1988 v Brně

Praxe

10/2021 – doposud **AVL Moravia s.r.o.**
Vedoucí kvality a laboratoře materiálů

01/2019 – 09/2021 **Moog Brno s.r.o.**
Vedoucí laboratoře materiálů
Inženýr kvality

04/2015 – 12/2017 **Vysoké učení technické v Brně**
Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií
Ústav elektrotechnologie
Technicko-hospodářský pracovník
Získán interní grant (rok 2016): Gelové polymerní elektrolyty pro Li-ion akumulátory

03/2007 – 01/2011 **OSVČ u firmy se zaměřením na finanční poradenství**
Zprostředkování obchodu a služeb z oblasti finančního trhu, finanční poradenství, práce v kolektivu, marketing

Vzdělání

09/2014 – doposud **Vysoké učení technické v Brně – doktorské studium**
Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií
Studijní obor: Mikroelektronika a technologie
Téma dizertační práce: Gelové polymerní elektrolyty pro elektrochemické zdroje proudu

06/2012 – 06/2014 **Vysoké učení technické v Brně – magisterské studium**
Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií
Studijní obor: Mikroelektronika
Téma diplomové práce: Dielektrické vlastnosti kapalných izolantů

06/2008 – 06/2012 **Vysoké učení technické v Brně – bakalářské studium**
Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií
Studijní obor: Mikroelektronika a technologie

Téma bakalářské práce: Analogový spínač pro aplikace v technice spínaných proudů
05/2004 – 05/2008 **Střední integrovaná škola – Centrum odborné přípravy**
Brno, Olomoucká 61
Studijní obor a zaměření: Mechanik elektronik – informační tech.

Jazykové znalosti

Anglický jazyk: středně pokročilý

Práce na PC

Získané certifikáty: ECDL Certifikát (balík programů MS Office)

Znalost operačních

systému: MS Windows, základní znalost Linux a OS Apple

Znalost programů: Cadence, Orcad, Pspice, Eagle, Pads Logic, Adobe Photoshop, Corel Draw, MS Visio, Autodesk Autocad, Solid Works PDM

Znalosti a dovednosti

Absolvované kurzy

a odborná školení: Manažer kvality ISO 9001 (certifikát)
Metrolog v organizaci (certifikát)

Řidičské oprávnění: Skupiny A, B, C, T, E

Zájmy: Odborná literatura, alternativní zdroje proudu, sporty, potápění, rybaření, automobily a motorky (lehké opravy), opravy a servis výpočetní techniky, elektronika, návrh a konstrukce DPS, fotografování, společenské a kulturní akce, cestování.

Abstrakt

Dizertační práce se zabývá studiem gelových polymerních elektrolytů pro elektrochemické zdroje proudu, ale i pro jiné aplikace. V práci byly měřeny elektrické, elektrochemické, mechanické a optické vlastnosti vzorků gelových elektrolytů. Hlavním cílem bylo připravit vzorky s velkou měrnou vodivostí a s co největšími potenciálovými okny. U některých vzorků byla sledována i teplotní stabilita pomocí termogravimetrických analýz. Byla provedena také optimalizace jejich chemického složení, množství a poměrů jednotlivých složek. Bylo provedeno srovnání vlastností vzorků připravených tepelnou polymerací a polymerací prostřednictvím UV záření. V první části práce byla zkoumána aprotická rozpouštědla a jejich směsi v kombinaci s lithnými a sodnými solemi a jednou amonnou solí. Dalším předmětem výzkumu byla různá síťovací činidla s monomery na bázi methylmethakrylátu. V druhé části práce byl zkoumán vliv iontových kapalin, retardérů hoření na bázi fosforu a nanočástic jako aditiv do gelových elektrolytů. V poslední části práce byl sledován vliv magnetického a elektrického pole na průběh polymerace gelových elektrolytů s obsahem nanočástic a vybraných kopolymerů. Závěrem byl sestaven Li-ion článěk s grafitovou anodou, katodou LiFePO_4 a vybraným gelovým elektrolytem.

Abstract

Doctoral thesis is focused on study of gel polymer electrolytes for electrochemical power sources, but also for other application. The electrical, electrochemical, mechanical and optical properties of gel electrolyte samples were measured in this work. The main goal was to prepare samples with high specific conductivity and with largest possible potential windows. Thermal stability of some samples was also monitored using thermogravimetric analyzes. The optimization of the chemical composition, quantities and ratios of individual chemicals has been made. Comparison of thermal polymerization and UV polymerization was performed. In the first part of the work, aprotic solvents and their mixtures in combination with lithium and sodium salts and one ammonium salt were investigated. Another subject of research was various crosslinking agents with methacrylate-based monomers. The second part of the work investigated the effect of ionic liquids, phosphor base flame retardants and nanoparticles as additives to gel electrolytes. In the last part of the work, the influence of the magnetic and electric field on the polymerization of gel electrolytes containing nanoparticles and selected copolymers was studied. Finally, a Li-ion cell with a graphite anode, LiFePO_4 cathode and selected gel electrolyte was assembled.