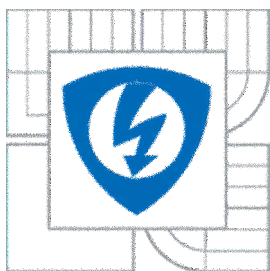




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH
TECHNOLOGIÍ
ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION
DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

MECHANICKÉ VLASTNOSTI GELOVÝCH APROTICKÝCH ELEKTROLYTŮ

MECHANICAL PROPERTIES GEL POLYMER APROTIC ELEKTROLYTES

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

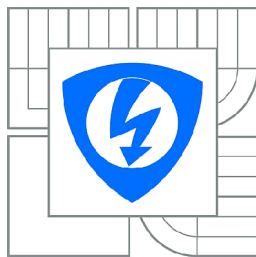
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. VLADIMÍR BÁRTA

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

doc. Ing. MARIE SEDLAŘÍKOVÁ, CSc.

BRNO 2011



VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky
a komunikačních technologií

Ústav elektrotechnologie

Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor
Elektrotechnická výroba a management

Student: Bc. Vladimír Bárta

ID: 78171

Ročník: 2

Akademický rok: 2010/2011

NÁZEV TÉMATU:

Mechanické vlastnosti gelových aprotických elektrolytů

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Prostudujte literaturu týkající se mechanických vlastností gelových polymerních elektrolytů. Připravte aprotické gelové elektrolyty ze směsi monomeru a roztoku lithiumtetrafluoroborátu v ethylenkarbonátu/dimethylkarbonátu. Jako monomer použijte trimethoxysilyl propyl methakrylát a ethoxyethyl methakrylát s různými síťovadly. Změřte elektrickou vodivost těchto gelů a jejich mechanické vlastnosti.

Výsledky vyhodnoťte a navrhnete nejvhodnější složení gelového elektrolytu pro použití v lithno-iontových akumulátorech.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucí práce.

Termín zadání: 7.2.2011

Termín odevzdání: 26.5.2011

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

prof. Ing. Jiří Kazelle, CSc.
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 práce se zabývá měřením el. vodivosti a mechanických vlastností gelových polymerních elektrolytů, obsahujících lithné ionty a jejich přípravou. Teoretická část se zabývá vývojem gelových polymerních elektrolytů, jejich využití a metodami měření el. vodivosti a mechanických vlastností. V experimentální části je popsána příprava gelových elektrolytů, měření jejich el. vodivosti a její teplotní závislost a měření mechanických vlastností.

Abstract:

This work deals with the measurement of electrical conductivity and mechanical properties of gel polymer electrolyte containing Lithium ion and their preparation. The theoretical part deals with the development of gel polymer electrolyte, their use and methods of measurement of electrical conductivity and mechanical properties. In the experimental part describes the preparation of gel electrolyte, the measurement of electrical conductivity, temperature dependence and the measurement of mechanical properties.

Klíčová slova:

Gelový elektrolyt, elektrická vodivost, mechanické vlastnosti, TGA, DMTA.

Keywords:

Gel polymer electrolyte, electrical conductivity, mechanical properties, TGA, DMTA.

Bibliografická citace díla:

BÁRTA, V. *Mechanické vlastnosti gelových aprotických elektrolytů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2011. 47 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc..

Prohlášení autora o původnosti díla:

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

V Brně dne 26. 5. 2011

.....

Poděkování:

Děkuji vedoucí diplomové práce Doc. Ing. Marii Sedlaříkové, CSc. a Ing. Michalovi Musilovi za účinnou odbornou pomoc a cenné rady při plnění úkolů diplomové práce. Dále děkuji Ing. Tomášovi Mlčochovi z Ústavu chemie materiálů Fakulty chemické VUT v Brně za poskytnutí měřicího zařízení.

1	ÚVOD	7
2	POLYMERNÍ ELEKTROLYTY.....	8
2.1	Příprava gelových elektrolytů.....	8
2.2	Výzkum gelů.....	8
2.3	Využití gelových elektrolytů.....	9
3	OČEKÁVANÝ VÝVOJ	11
4	MĚŘENÍ VODIVOSTI ELEKTROLYTŮ	11
4.1	Vodivost elektrolytů	11
4.1.1	Vodivost silných elektrolytů	13
4.1.2	Vodivost slabých elektrolytů.....	14
4.2	Impedanční spektroskopie	15
5	MECHANICKÉ VLASTNOSTI	18
5.1	Zkouška tahem (trhací).....	18
5.2	Testovací stroje pro měření mechanických vlastností materiálu	19
5.2.1	Pevnost v tahu	20
5.2.2	Relativní prodloužení.....	21
5.3	Dynamicko-mechanická termická analýza – DMTA.....	21
5.3.1	Princip měření	22
5.4	Termogravimetrie – TGA	22
6	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	25
6.1	Použité chemikálie.....	25
6.2	Použité přístroje a zařízení	25
6.3	Příprava formy.....	26
6.4	Osvitová komora	27
6.5	Příprava vzorků	28
6.5.1	Sada 1	28
6.5.2	Sada 2	30
6.5.3	Sada 3	31
6.5.4	Příprava 1M roztoku LiBF ₄ v DMC/EC.....	31

6.6	Měření elektrické vodivosti.....	32
6.7	TGA analýza.....	34
7	VZORKY S TEPELNĚ INICIOVANOU POLYMERACÍ.....	35
7.1	Měření měrné elektrické vodivosti.....	36
7.2	Měření mechanických vlastností – DMTA.....	36
7.3	TGA analýza.....	38
8	ZHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ.....	39
9	ZÁVĚR	41
10	LITERATURA.....	43
11	PŘÍLOHA A – TGA ANALÝZA	44

1 Úvod

V současné době se vývoj moderních chemických zdrojů elektrické energie – sekundárních lithiových (lithno-iontových) baterií a superkondenzátorů zaměřuje na hledání nových materiálů, které by nahradily nebo již nahrazují používané dražší nebo nebezpečné látky. Tyto nové materiály často mají vlastnosti, které umožňují jejich aplikaci i v jiných oblastech, jako je konstrukce elektrochemických senzorů nebo elektrochromních zařízení.

Hlavní nevýhodou u baterií s kapalnými elektrolyty je nebezpečí mechanického poškození obalu zařízení vedoucí k vytloučení či vypaření rozpouštědla. Jako rozpouštědla se obvykle používají hořlavé nebo jedovaté organické látky (acetonitril, *N,N*-dimethylformamid, dimethoxyethan apod.). Proto je snaha nahradit kapalné elektrolyty pevnými.

Nyní probíhající výzkumné práce jsou věnovány tzv. 3. generaci polymerních elektrolytů. Tyto polymerní gelové elektrolyty lze popsat jako roztok elektrolytu v aprotickém rozpouštědle ukotvený ve struktuře polymeru. Použití aprotických rozpouštědel, především karbonátů (propylen-karbonát PC, ethylen-karbonát EC, diethylkarbonát DEC či dimethylkarbonát DMC) a jejich směsí, výrazně zvyšuje vodivost připravených látek při laboratorní teplotě na $0,5 - 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$. Elektrochemická stabilita polymerních gelových elektrolytů je obvykle vysoká, využitelné potenciálové okno je 3,5 až 4,5 V.

Příprava těchto gelových elektrolytů spočívá v kombinaci tří složek: polymerní síť vhodného složení, chemických vlastností a míry síťování (např. polyvinylchlorid, polyvinylalkohol, polyvinylidenfluorid), aprotického rozpouštědla (deriváty tetrahydrofuranu, karbonáty, γ -butyrolakton, 2-methoxyethylether) a lithné soli s objemným aniontem (chloristan, tetrafluoroboritan, hexafluorofosforečnan, trifluormethansulfonát).

Jako polymerní síť se využívá PMMA (polymethylmethakrylát). Dobré elektrochemické vlastnosti tohoto polymeru, dobrá kompatibilita s různými rozpouštědly a nízká toxicita monomeru i polymeru umožňují přípravu řady nových materiálů. Kromě čistého PMMA se používají v elektrochemických zařízeních jeho kopolymery a deriváty (PVC-PMMA, poly(glycidyl-methakrylát) apod.). Kromě homogenních materiálů jsou připravovány gelové elektrolyty s obsahem nanostrukturních oxidů, např. Al_2O_3 pro zvýšení vodivosti materiálu.

[1]

2 Polymerní elektrolyty

2.1 Příprava gelových elektrolytů

Gelové elektrolyty je možné připravit dvěma způsoby:

- a) tzv. casting metodou, kdy je polymer rozpuštěn v roztoku anorganické soli s nízkou a vysokovroucím rozpouštědlem. Tento roztok je vylit na teflonovou desku a rozpouštědlo je odpařeno ve vakuu. U této metody se výchozí směs nemusí polymerizovat, avšak není zaručena úplná homogenita takto vzniklého elektrolytu
- b) přímou polymerací monomeru, do kterého je přidána sůl, iniciátor polymerizace a síťovadla v aprotickém rozpouštědle. Po smíchání a následném odstranění kyslíku proudem dusíku je tepelně nebo UV zářením iniciována polymerizace a výsledkem je gelový elektrolyt. U této metody odpadá mnohahodinové rozpouštění polymeru.

Dále lze do struktury gelového elektrolytu přidat volitelnou složku (různé anorganické a organické látky). Ty společně s poměrem polymeru a rozpouštědla určují mechanické vlastnosti. S rostoucím obsahem polymeru a mírou síťování klesá elasticita gelu. Elektrolyt tak může být ve formě elastického gelu až tzv. organického skla.

Pro zpolymerování elektrolytu se používají tyto metody: a) pomocí komerčně vyráběného přípravku SUPERAERYLU (částice polymeru o průměru 10 – 200 μm , na nichž je zakotven dibenzoylperoxid), b) polymeračním činidlem AIBN, c) UV zářením.

Rozdíl mezi způsobem a) a způsoby b) a c) spočívá v tom, že polymer připravený pomocí Superaerylu se skládá z pevných částic a prostor mezi nimi je vyplněn kapalným elektrolytem. Gely připravené metodou b) nebo c) jsou homogenní a obsahují samostatné makromolekuly.

Elektrolyty jsou připravovány v podobě průhledných elastických fólií, jsou dobře přilnavé a nezanechávají žádné stopy. Nevylučují žádnou kapalinu, jsou mechanicky stálé. Protože neobsahují zbytkový monomer, jsou bez zápachu. Gely lze vyrobit v různých tloušťkách i tvarech.

[1]

2.2 Výzkum gelů

Základním měřením gelových elektrolytů je měření vodivosti pomocí impedanční spektroskopie, která vyhodnocuje vodivost elektrolytů a vyhodnocuje dielektrické vlastnosti. Vodivostní měření u gelových elektrolytů s obsahem různých anorganických solí ukázalo, že vodivost gelu s kationtem o větším iontovém poloměru (Na^+ , Ca^{2+}) je vyšší než u gelu s kationtem menším (Li^+ , Mg^{2+}). Tento rozdíl je patrný u dvojice $\text{Na}^+ - \text{Li}^+$, kdy vodivost

polymerních elektrolytů s LiClO_4 a NaClO_4 je 0,13 a 0,70 mS cm^{-1} při stejné koncentraci soli.

Protože jsou gelové elektrolyty používány v širokém měřítku, studuje se vliv teploty na vodivost, dále mechanická a chemická stabilita. Polymerní elektrolyty na bázi methakrylátů vykazují některé společné znaky. V celém rozsahu teplot od -70 do 70 $^{\circ}\text{C}$ je gelový elektrolyt obsahující NaClO_4 více vodivý. Vodivost s klesající teplotou klesá a v oblasti cca -25 $^{\circ}\text{C}$ dochází k výraznému poklesu vodivosti, který je způsoben strukturní změnou polymeru. Při této teplotě se struktura reverzibilně mění z méně uspořádané (více vodivé) elastomerní na více uspořádanou (méně vodivou) krystalickou formu. Při nízkých teplotách se začne výrazně uplatňovat dielektrické chování mikroskopické kapalné fáze. Při teplotách pod -55 $^{\circ}\text{C}$ (teplota tání propylen-karbonátu) dojde k dalšímu poklesu vodivosti v důsledku tuhnutí ukotveného rozpouštědla. Při těchto teplotách je vodivost elektrolytů přibližně stejná, 10^{-4} až 10^{-5} mS cm^{-1} , což je hodnota blízká hodnotě zjištěné při 20 $^{\circ}\text{C}$ u binárního elektrolytu PMMA-PC, který neobsahuje anorganickou sůl. Z těchto výsledků vyplývá, že polymer ani ukotvené rozpouštědlo nepřispívají významně k vodivosti materiálu a polymerní gelový elektrolyt na bázi methakrylátu je čistě iontovým vodičem. Při teplotách nad -25 $^{\circ}\text{C}$ jsou připravené elektrolyty dobře vodivé ($\sigma > 0,1$ mS cm^{-1}).

Stárnutí gelu jsou změny, které ovlivňují především vodivost. Hlavní příčiny jsou: nedokonalá polymerizace, vylučování soli nebo rozpouštědla z polymeru nebo uvolňování rozpouštědla těkáním.

Dále je kladen nárok na vysokou optickou propustnost. Použité monomery i roztoky anorganických solí jsou bezbarvé a připravené polymerní elektrolyty vykazují propustnost nad 85 % v oblasti 320 až 900 nm, ve viditelné oblasti spektra mezi 90 a 93 %. Limitujícím faktorem v oblasti krátkých vlnových délek je absorpce záření polymerem.

[1]

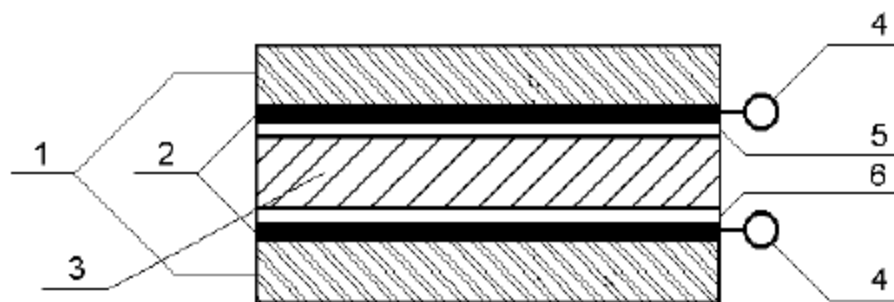
2.3 Využití gelových elektrolytů

Gelové elektrolyty se využívají ve všech aplikacích jako kapalné. Nahrazení kapalných elektrolytů gely přináší řadu výhod: Polymerní elektrolyty jsou odolnější objemovým změnám elektrod při nabíjení a vybíjení, díky dobré přilnavosti brání snižování kapacity baterie a zamezují vnitřnímu zkratu, jsou odolnější na mechanické namáhání, díky nižší hustotě jsou baterie lehčí.

Významné využití nacházejí gely v oblasti lithiových a lithno-iontových bateriích, které se uplatňují v širokém spektru elektroniky a v současné době také v elektrických vozidlech (EV) a hybridních-elektrických vozidlech (HEV), kde je požadována nízká cena, ekologie a platí přísné bezpečnostní normy.

Polymerní elektrolyty nacházejí další využití v superkondenzátorech, které mají vysokou kapacitu 10^2 – 10^4 F. Polymerní gelové elektrolyty na bázi akrylátů a PEO byly úspěšně použity v superkondenzátorech fungujících na principu nabíjení elektrické dvojvrstvy (EDLCs – electric doublelayer capacitors). Tato elektrická dvojvrstva vzniká na rozhraní gelový elektrolyt – uhlík, který má vysoký měrný povrch (až $2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Akumulace energie (nabíjení) tudíž probíhá bez jakýchkoliv chemických změn elektrod a elektrolytu, jde čistě o fyzikální proces, který probíhá velice rychle, v řádu sekund. Pokud jsou jako elektrolyty použity protické systémy, je dostupné napětí omezeno elektrochemickou stabilitou vody, tedy cca 1,1–1,2 V. Nahrazení protických systémů aprotickými (acetonitril, organické karbonáty) vede ke zvýšení dostupného napětí na 2,5–4,0 V. Použití polymerních elektrolytů s elektrochemicky stabilními solemi (chloristany nebo tetrafluoroboritany tetraalkylamonné) je spojeno s výhodou vysoké flexibility designu, vyšší mechanické odolnosti a eliminace hořlavých a často jedovatých rozpouštědel.

Další významné uplatnění nacházejí polymerní elektrolyty v elektrochromních prvcích. Jsou to elektrochemické články, ve kterých probíhají na jedné nebo obou elektrodách reakce s barevnou změnou. Tyto články se využívají při konstrukci vícesegmentových zobrazovacích jednotek a displejů. Nejčastější konstrukcí je rovinné uspořádání zobrazené na obr.1. Elektrochemicky vyloučené lithium reaguje na elektrodě s WO_3 za vzniku modré sloučeniny Li_xWO_3 . Tato reakce je vratná a umožňuje plynule měnit optickou propustnost elektrochromního prvku v rozsahu 15-90 %.



Obr.1 **Schéma elektrochromního prvku** (tloušťka cca 3 mm); 1 – skleněná deska, 2 – vrstvy ITO (oxid ciničitý dopovaný indiem; elektricky vodivá vrstva), 3 – PMMA-PC- LiClO_4 polymerní elektrolyt, 4 – elektrický kontakt, 5 – vrstva WO_3 (pracovní elektroda), 6 – vrstva V_2O_5 (protielektróda) [1]

Díky elektrochemickému a materiálovému výzkumu našly elektrolyty využití v solid-state elektrochemických senzorech. Byl např. vyvinut provozně nenáročný senzor citlivý

na plynný fluorovodík, který vzniká ve vysokonapěťových spínačích vlivem částečného rozkladu fluoridu sírového. Ten slouží jako izolant a zhášecí činidlo elektrických výbojů.

Senzor je tvořen upraveným gelovým elektrolytem na bázi PMMA. Samotná detekce fluorovodíku je realizována neutralizací volitelné složky gelu, v tomto případě je použit dibutylamin (C_4H_9)₂NH.

[1]

3 Očekávaný vývoj

Současný vývoj se zaměřuje na zlepšování parametrů polymerních elektrolytů: zvýšení iontové vodivosti, rozšíření dostupného potenciálového okna a zlepšení dlouhodobé chemické i elektrochemické stability polymeru i ukotveného rozpouštědla. Velmi perspektivní se jeví kombinace elektrochemicky stabilních polymerů a tzv. iontových kapalin, což jsou látky, které sestávají z organického kationtu a objemného anorganického nebo organického aniontu, s bodem tání nižším než 100°C. Jejich vysoká iontová vodivost, téměř nulová tenze par, nehořlavost a výborná elektrochemická stabilita předurčuje iontové kapaliny mj. jako vhodné elektrolyty pro nové 5V lithno-iontové baterie a superkondenzátory.

Z hlediska dalšího vývoje lithiových baterií bude třeba hledat systémy iontových sloučenin, jejichž převodové číslo tLi je co nejbližší jedničce. Nadějně by mohly být iontové kapaliny, což jsou soli s velkými aniony, často makromolekulárními, které jsou za normální teploty kapalné. I když jejich elektrochemické vlastnosti jsou zajímavé, vytvoření gelů s jejich obsahem dosud brání malá rozpustnost v monomerním prekursoru nebo výsledném gelu.

[1, 2]

4 Měření vodivosti elektrolytů

4.1 Vodivost elektrolytů

Podobně jako v jiných (elektronových) vodičích, i v elektrolytech platí Ohmův zákon

$$\Delta U = RI, \quad (1)$$

kde ΔU je úbytek napětí (V), R je odpor (Ω) a I je protékající proud (A).

Celkový odpor lze určit ze vztahu:

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

kde r je měrný odpor neboli rezistivita (Ωm), l je délka cesty (m) a S je průřez, kterým proud protéká (m^2). V elektrochemii je však výhodné počítat s konduktancí a měrnou konduktancí či konduktivitou:

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

kde G je celková konduktance (S) a g konduktivita (měrná elektrická vodivost; S/m). Poměr S/l nazýváme konstanta článku a značíme ji K_c .

U kovových vodičů je měrná vodivost konstantou, charakterizující schopnost daného materiálu při určité teplotě a elektrickém napětí vést elektrický proud. U roztoků elektrolytů je závislá na koncentraci c ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$). Zavádí se proto veličina, nazvaná molární měrná vodivost L ($\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$) a daná vztahem:

$$A = \frac{g}{c} \quad (4)$$

Při zředňování roztoků se molární měrná vodivost mění, protože dochází ke změnám v disociaci a v interakci mezi ionty a molekulami rozpouštědla.

U silných elektrolytů, které jsou zcela disociovány (koncentrace disociovaných molekul c_d je stejná jako analytická koncentrace c původních nedisociovaných molekul), molární měrná vodivost klesá s rostoucí koncentrací a závislost je téměř lineární. Pro dostatečně zředěné roztoky ji lze vyjádřit empirickým vztahem:

$$A = A^0 - \text{konst} \cdot \sqrt{c} \quad (5)$$

U slabých elektrolytů je koncentrace iontů dána stupněm disociace α :

$$a = \frac{c_d}{c}, \quad (6)$$

který se ředěním zvětšuje.

Proto molární měrná vodivost výrazně vzrůstá s klesající koncentrací. Konstantou charakterizující schopnost daného elektrolytu přenášet elektrický proud je až limitní hodnota molární měrné vodivosti L_0 při nulové koncentraci.

$$A_0 = \lim_{c \rightarrow 0} A \quad (7)$$

[3]

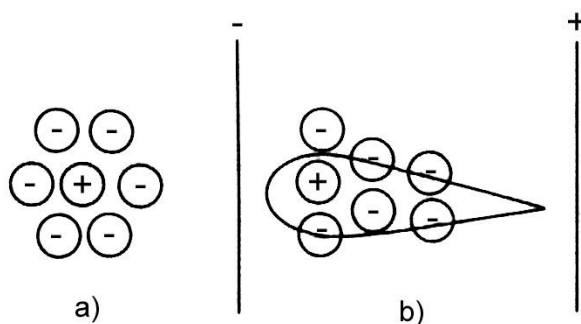
4.1.1 Vodivost silných elektrolytů

Problémy s klesající vodivostí jsou způsobeny zejména elektrostatickým silovým působením mezi ionty v roztocích těchto elektrolytů. Toto silové působení je hlavní příčinou poklesu molární vodivosti silných elektrolytů se stoupající koncentrací.

Uvažujme v roztoku silného elektrolytu jediný iont, např. kationt. Jeho kladný elektrický náboj způsobuje to, že ostatní kationty odpuzuje, anionty přitahuje. Proti této tendenci působí neuspořádaný tepelný pohyb, který naopak vede ke zcela náhodnému rozdělení částic, ať už nabitých či nenabitých. Výsledkem je určité statistické rozdělení nabitých částic v okolí uvažovaného kationtu (centrálního iontu), jemuž se říká iontová atmosféra.

Tato atmosféra nezná ovšem žádné pevné hranice a je tudíž časově a prostorově proměnná; lze však očekávat, že v okolí centrálního iontu nalezneme spíše ionty opačného znaménka, a že hustota iontové atmosféry se zvětšující se vzdáleností klesá. Na jakýkoli roztok silného elektrolytu je tedy možno pohlížet jako na velký soubor centrálních iontů a iontových atmosfér. Atmosféra se přitom přimyká k centrálnímu iontu tím více, čím jsou vyšší koncentrace a náboje v roztoku.

V elektrickém poli se jednotlivé ionty začnou pohybovat ke kladné či záporné elektrodě, podle znaménka svého náboje. Tento pohyb ovšem v mikroskopickém měřítku není přímočarý, neboť ionty cestou narážejí do molekul rozpouštědla a ostatních částic v roztoku. Trvalý potenciálový rozdíl však způsobuje to, že ionty migrují k příslušné elektrodě určitou průměrnou rychlostí. Této rychlosti je v ustáleném stavu úměrný odpor prostředí, nazývaný viskózní efekt. Další tzv. relaxační či symetrický efekt má následující původ: v klidové poloze je iont obklopen ze statistického hlediska souměrnou kulovou iontovou atmosférou (obr. 2a). Přechází-li iont pod vlivem elektrického pole do nové polohy, nemůže se jeho pohybu současně přizpůsobit celá jeho atmosféra, zejména v důsledku setrvačnosti a elektrostatických sil. Dochází tedy k nesymetrii, schématicky vyznačené v obr. 2b.



Obr.2 Iontová atmosféra a) bez účinku elektrického pole, b) asymetrický oblak okolo iontu vlivem elektrického pole [3]

Za centrálním iontem se vytváří efektivní přebytek opačného náboje, který vyvolává elektrostatické brzdění a tím i zpomalení postupu centrálního iontu ve směru pole. Kromě toho zde vzniká elektroforický efekt. Ionty vytvářející atmosféru kolem centrálního iontu se pohybují v průměru opačným směrem, a protože jsou solvatovány, odnášejí svůj solvátový obal s sebou. Tím dochází k výslednému toku rozpouštědla v opačném směru, než v jakém se pohybuje rovněž solvatovaný centrální iont (který je tedy nucen plout proti proudu).

Stacionární stav pohybu iontů v roztoku silného elektrolytu lze tedy vystihnout tak, že hnací síla v důsledku vnějšího pole se položí rovna součtu třetího odporu prostředí a asymetrického a elektroforického brzdění. Norský chemik Lars Onsager tímto postupem odvodil teoretickou rovnici pro molární vodivost zředěných roztoků silných elektrolytů ve tvaru

$$\Lambda = \Lambda_0 - (A\Lambda_0 + B)\sqrt{c}, \quad (8)$$

kde konstanty A a B zahrnují viskozitu rozpouštědla, jeho relativní permitivitu, typ elektrolytu, teplotu a některé univerzální konstanty.

Při vyšším potenciálovém rozdílu molární vodivost roztoků silných elektrolytů dále stoupá (Wienův efekt). Je to způsobeno tím, že centrální iont se pohybuje dostatečně rychle a je schopen vymanit se z vlivu své atmosféry. Pak se neuplatní ani asymetrický, ani elektroforický efekt. K odlišnému jevu dochází při vysokých kmitočtech nad 10 MHz, kdy doba jednoho kmitu je menší, než doba relaxační. Centrální iont pak prokmitává svou atmosférou, která pro nedostatek času neztrácí ani svou symetrii. Tím se vyloučí brzdící vliv asymetrického efektu a uplatní se jen efekt elektroforický.

[3]

4.1.2 Vodivost slabých elektrolytů

Vodivost slabých elektrolytů závisí na koncentraci iontů vzniklých disociací; je tedy zřejmé, že za jinak konstantních podmínek (teplota, tlak) bude tato vodivost úměrná disociačnímu stupni daného elektrolytu:

$$L = k \cdot a, \quad (9)$$

kde k je konstanta.

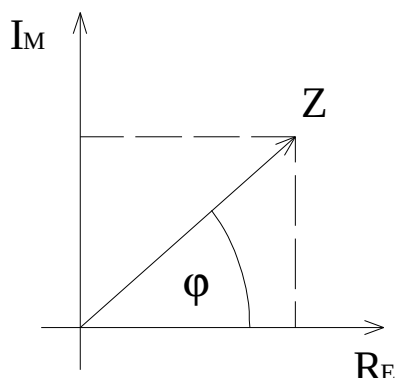
Při vysokém zředění mizí rozdíl mezi slabými a silnými elektrolyty.

[3]

4.2 Impedanční spektroskopie

Elektrické vlastnosti gelů je vhodné studovat pomocí kmitočtové závislosti impedance (impedanční spektroskopie).

Impedance je komplexní číslo složené z reálné části R_E (rezistance) a imaginární části I_M (reaktance). Je dána jejich vektorovým součtem (obr. 3).



Obr.3 Reálná a imaginární složka impedance [3]

Lze ji vyjádřit také ve tvaru:

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

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

Na obr. 4 jsou zobrazena impedanční spektra některých základních obvodů.

Na obr. 4a vidíme sériovou kombinaci rezistoru a kapacitoru. Hodnota elektrického odporu rezistoru leží na reálné ose spektra a je na kmitočtu nezávislá. Grafem kapacitní reaktance je polopřímka, rovnoběžná s imaginární osou Z'' . Pro $f \rightarrow \infty$ je $\bar{X}_c = 0$.

Obr. 4b zobrazuje paralelní kombinaci $R \parallel C$. Grafem obvodu je polovina kružnice, jejíž průměr na reálné ose zobrazuje hodnotu elektrického odporu rezistoru. Pro $f \rightarrow \infty$ je $\bar{Z} = 0$, pro $f \rightarrow 0$ je $\bar{Z} = R$.

Obvod na obr. 4c je složen z rezistoru a prvku CPE , který se nazývá element s konstantní fází. Je to prvek s konstantním fázovým posuvem a jeho hodnotu lze vyjádřit rovnicí:

$$CPE = Q(j\omega)^n, \quad (11)$$

kde Q je absolutní hodnota a n vyjadřuje sklon polopřímky. Pro $n = 1$ se prvek chová jako kapacitor, pro $n = 0$ jako rezistor. Pokud je úhel α roven 45° ($n = 0,5$), jedná se

o Warburgovu impedanci (viz dále). Graf zobrazuje 3 situace pro různé hodnoty n (s klesajícím n se α zmenšuje).

Tento obvod lze považovat za náhradní obvod gelového elektrolytu při kladných teplotách. Odpor R vyjadřuje vlastnosti elektrolytu a CPE jevy na rozhraní elektroda – elektrolyt, které mohou být různé. Například se zde může vytvořit kapacita dvojvrstvy, jako důsledek změny hustoty nábojů na rozhraní elektroda – elektrolyt při změně potenciálu elektrody. Tato kapacita je nezávislá na frekvenci.

Dále zde může proběhnout retardace difuze. Při připojení zdroje ss proudu dojde u elektrod ke změně koncentrace jednotlivých složek elektrolytu a jejich koncentrace se tedy stává nerovnoměrnou. Tento proces trvá až do ustálení. Při připojení střídavého proudu má rozdělení koncentrací periodický charakter; vzniká tzv. koncentrační vlna, kterou matematicky popisuje Warburgova impedance. Ta je složena z odporu R_w a kapacity C_w , závislých na frekvenci a spojených do série.

$$R_w = \frac{A_w}{\sqrt{\omega}}, \quad (12)$$

$$C_w = \frac{1}{A_w \sqrt{\omega}}, \quad (13)$$

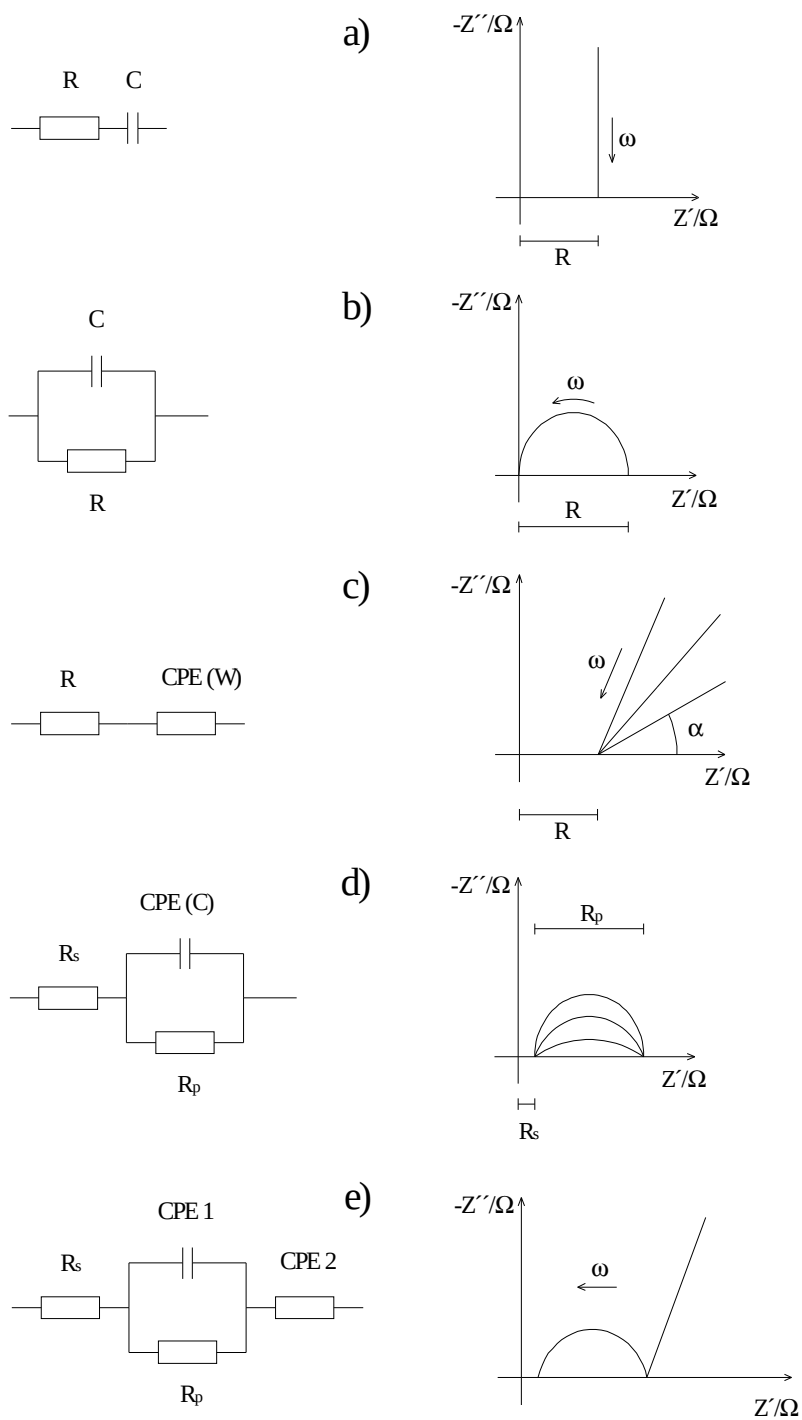
kde A_w je Warburgova konstanta.

Obvod na obr. 4d je složen z paralelní kombinace $CPE \parallel R_p$ a k nim sériově připojeného rezistoru R_s . Hodnota odporu R_s způsobuje posun grafu po reálné ose o konstantu, R_p vyjadřuje šířku oblouku. Tvar oblouku určuje hodnota CPE (graf zobrazen pro 3 různé hodnoty n), pokud tvoří oblouk polovinu kružnice ($n = 1$), chová se CPE jako kapacitor.

Obvod na obr. 4e vznikne z obvodu na obr. 4d sériovým připojením dalšího prvku CPE a lze jej považovat za náhradní obvod gelového elektrolytu při záporných teplotách. $CPE 2$ zobrazuje jevy na rozhraní elektroda – gel, zbytek obvodu vyjadřuje vlastnosti gelu. Cílem při určování vodivosti gelu je zjistit součet $R_s + R_p$.

Měření impedančních spekter probíhá pomocí potenciostatu, připojeného k počítači. K měření se používá střídavý signál, odebírá se zvolený počet vzorků během 1 periody a z nich se počítá reálná a imaginární složka $\text{Re}(Y)$, $\text{Im}(Y)$.

$$\begin{aligned} \text{Re}(Y) &= \int_0^{2p} X \cos(\omega t) dt \\ \text{Im}(Y) &= \int_0^{2p} X \sin(\omega t) dt \end{aligned}, \quad (14)$$



Obr.4 Impedanční spektra různých obvodů [3]

[3]

5 Mechanické vlastnosti

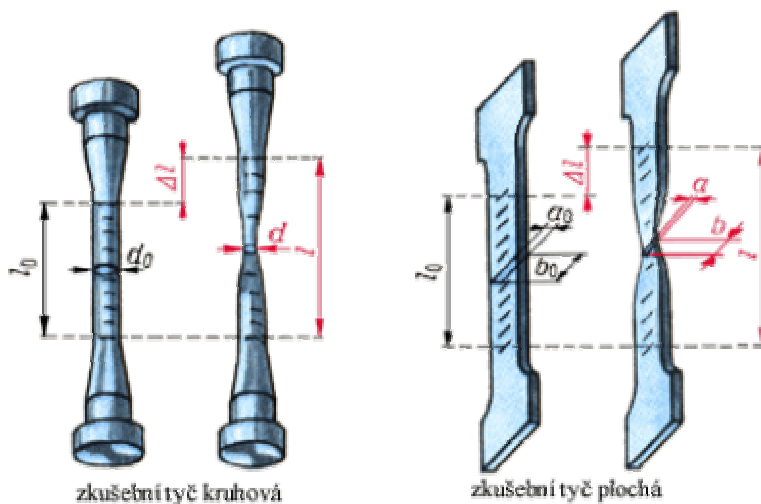
Pro průmyslové využití gelových polymerních elektrolytů, např. při aplikaci elektrolytu na elektrody akumulátorů, musí být dobře popsány jejich mechanické vlastnosti, změřeny vhodnou metodou co nejpřesněji. Zkoušky mechanických vlastností lze rozdělit podle způsobu působení síly na vzorek materiálu na:

- Krátkodobé statické působení síly – zkouška zjišťuje reakci materiálu na napětí, deformaci, teplotu a čas. Tato zkouška je vhodná pro rychlé určení jakosti materiálu
- Dlouhodobé statické působení síly – podobně jako u krátkodobé zkoušky se zjišťuje reakce na napětí, deformaci a teplotu, ale v podstatně delším časovém úseku.
- Cyklicky nebo acyklicky se měnící působení síly – zkouškou se zjišťuje vliv opakovaně aplikované síly na vzorek a změnu jeho vlastností. Doba trvání zkoušky je závislá na odolnosti materiálu proti únavě.

[9]

5.1 Zkouška tahem (trhací)

Je nejrozšířenější statickou zkouškou. Provádí se téměř u všech materiálů, poskytuje základní hodnoty potřebné pro výpočet konstrukčních prvků a volbu vhodného materiálu. Nedělají se přímo na vyrobené součásti, ale na zkušebních tyčích, jejichž tvary a rozměry jsou normalizovány (obr. 5). Vlastní měřená délka l_0 závisí na průřezu zkušební tyče a je při kruhovém průřezu u dlouhé tyče $10d_0$ a u tyče krátké $5d_0$ (d_0 =průměr zkušební tyče).



Obr.5 Tvary zkušebních tyčí pro zkoušku tahem [6]

Trhací zkouškou se zjišťuje pevnost v tahu, poměrné prodloužení, tažnost a zúžení (kontrakce) zkoušeného materiálu.

Ze vzorků určených ke zkoušce se vyříznou normalizované proužky. U každého proužku se stanoví tloušťka s přesností na 1 μm na každém konci a uprostřed, z naměřených hodnot se vypočte aritmetický průměr a směrodatná odchylka a průřez vzorku [mm^2]. Poté se jeden pásek upne do trhacího zařízení, které začne vzorek natahovat.

V průběhu trhací zkoušky je zaznamenáván pracovní diagram (obr. 10), udávající závislost poměrného prodloužení ε na napětí σ (nebo změny délky Δl na zatěžující síle F). V pružnosti a pevnosti má význam jen diagram ε - σ .

[6]

5.2 Testovací stroje pro měření mechanických vlastností materiálu

Nejpoužívanějšími jsou univerzální zkušební stroje, které provádějí zkoušky v ohybu, v tahu a v tlaku. Po provedení zkoušky a zaznamenání pracovního diagramu vypočítají mez kluzu, Youngův modul pružnosti, pevnost v tahu či celkové protažení.

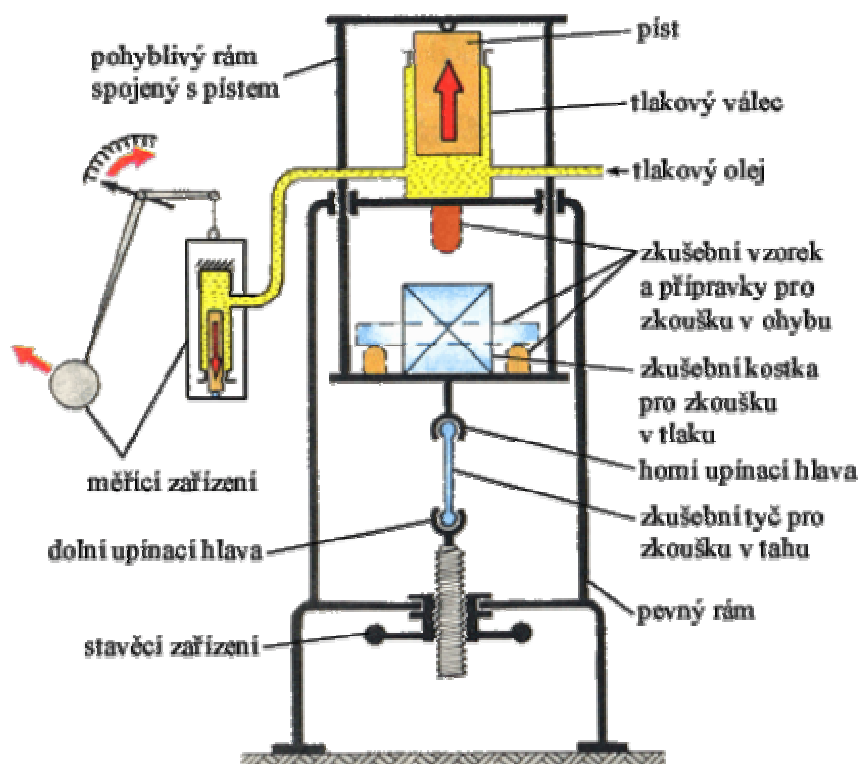
Zkušební stroje se vyrábí buď jako elektromechanické, nebo jako hydraulické. Hlavním rozdílem je způsob, jakým je generována síla na zkušební vzorek.

Elektromechanické stroje jsou vybaveny elektromotorem s převodovkou, který pohybuje šrouby upevněnými ke zkušební hlavě. Tím je zajištěn pohyb buď pro zkoušku tlakem, nebo tahem. Pro snímání aktuální polohy zkušební hlavy se používá servomotor, který snímá otáčky pohonu.

Hydraulické stroje mají jednočinný nebo dvojčinný hydraulický válec, který pohybuje zkušební hlavou. Tlak v hydraulickém oleji může být regulován manuálně pomocí ventilu. Je-li třeba dosáhnout přesné kontroly tlaku, používá se servoventil řízení počítačem. Schematické znázornění univerzálního hydraulického zkušebního stroje je na obrázku č.6.

Elektromechanické stroje mají možnost dosáhnout širokého spektra rychlostí a délky posuvu, hydraulické stroje zase dosáhnou lépe vysoké hodnoty tlaku (tahu).

[7]



Obr.6 Schéma univerzálního hydraulického zkušebního stroje pro zkoušku tahem, tlakem a ohybem [6]

5.2.1 Pevnost v tahu

Pevnost v tahu je jednou ze základních mechanických vlastností materiálů, charakterizujících jejich odolnost vůči mechanickému namáhání.

Je-li vzorek gelového elektrolytu namáhán silou (F) působící ve směru rovnoběžném s jeho povrchem, dochází k protahování vzorku. Jestliže se tato síla působící na materiál vztáhne na plochu příčného průřezu testovaného vzorku (S), hodnota tahového napětí (σ) lze vyjádřit vztahem:

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad (15)$$

kde σ je tahové napětí (MPa), F je síla působící na vzorek rovnoběžně s povrchem (N) a S je plocha příčného průřezu vzorku (mm^2), tj. ve směru kolmém na směr působící síly.

Jako pevnost v tahu se označuje maximální hodnota tahového napětí, při které obvykle dojde k přetržení vzorku.

[4]

5.2.2 Relativní prodloužení

Změny tvaru testovaného vzorku při namáhání, tj. jeho deformaci, charakterizuje tzv. relativní prodloužení (ε) charakterizované vztahem:

$$e = \frac{\Delta l}{l_0} \cdot 100 \quad (16)$$

kde ε je relativní prodloužení (%), l_0 je délka vzorku (mm) ve směru působení síly na počátku zkoušky a Δl je rozdíl délky na počátku měření a délky během protahování (mm).

Pokud jde o relativní prodloužení, jsou z hlediska gelových elektrolytů významné dvě hodnoty, a to je maximální prodloužení, tj. deformace odpovídající pevnosti v tahu (prodloužení v okamžiku přetržení), a prodloužení na mezi elasticity, tj. maximální prodloužení, při kterém je deformace (prodloužení) vzorku vratná.

[4]

5.3 Dynamicko-mechanická termická analýza – DMTA

V praxi není většina materiálů namáhána pouze staticky, ale vlivem různých vibrací a rázů dochází k opakovaným deformacím. Proto je vhodné tělesa vystavovat dynamickým zkouškám. Z hlediska časového namáhání se zkoušky rozdělují na cyklické a necyklické. Většinou se používá cyklická metoda se sinusovým průběhem deformace.

Při dynamickém namáhání je hodnota napětí potřebné k porušení materiálu menší, než napětí při statickém namáhání. Nebezpečné je namáhání frekvencí, která se blíží nebo je rovna rezonančnímu kmitočtu materiálu.

Dynamicko-mechanická analýza (DMA) je jedna z nejcitlivějších technik schopná charakterizovat a interpretovat mechanické chování materiálu. Podstata metody DMA je založena na sledování viskoelastické odezvy materiálu podrobeného malému oscilačnímu napětí. Metoda odděluje viskoelastickou odezvu materiálu na dvě komponenty modulu (E^*): reálná část, která reprezentuje dynamický modul (E') a imaginární část, která představuje útlumovou nebo viskozitní složku – ztrátový modul (E''). Celkový tzv. komplexní modul je $E^* = E' + iE''$. Tato separace měření do dvou komponent popisuje dva nezávislé procesy uvnitř materiálu: elasticitu (vratná složka) a viskozitu (ztrátová, disipační energie). Toto je základní princip DMA, který ji charakterizuje na rozdíl do ostatních metod testování mechanických vlastností látek.

Dynamicko-mechanická termická analýza – DMTA probíhá podobně jako DMA, vlastnosti materiálu se měří jako funkce teploty. Velikost napětí, kterému je vzorek vystaven, je nastavena tak, aby v průběhu měření nedošlo k poškození nebo změnám struktury

materiálu. Z výsledné naměřené závislosti lze stanovit přechodové vlastnosti amorfního polymeru, teplotu tavení a teplotu krystalizace semikrystalického polymeru.

[10]

5.3.1 Princip měření

Základem přístroje jsou dvě vyvážená rovnoběžná ramena, uložená na speciálních čepech, umístěných blízko středu ramen. Čepy jsou vysoce přesné torzní pružiny. Mezi ramena se do speciálního držáku upíná vzorek, který vytváří rezonanční systém. Rezonančním systémem je myšlena rezonanční frekvence závislá na modulu a geometrii vzorku. Celé zařízení je umístěno v termostatovaném prostředí, což umožňuje jak izotermní měření tak měření při změně teploty, obvykle od -150 do 500 °C.

Deformace vzorku je způsobena dvěma protichůdnými momenty stejné velikosti, které působí na protilehlé konce vzorku upnutého do svorek. K určení průběhu modulu a ztrátového činitele $\tan \delta$ je možno aplikovat dvě různé metody. První metoda je přímé určení modulu z amplitudy kladné a záporné půlvlny síly a deformace. Druhá metoda je založena na zcela odlišném principu – data se zpracují pomocí Fourierovi transformace a výsledkem je průběh modulu a ztrátového úhlu v závislosti na teplotě nebo čase pro každou harmonickou složku.

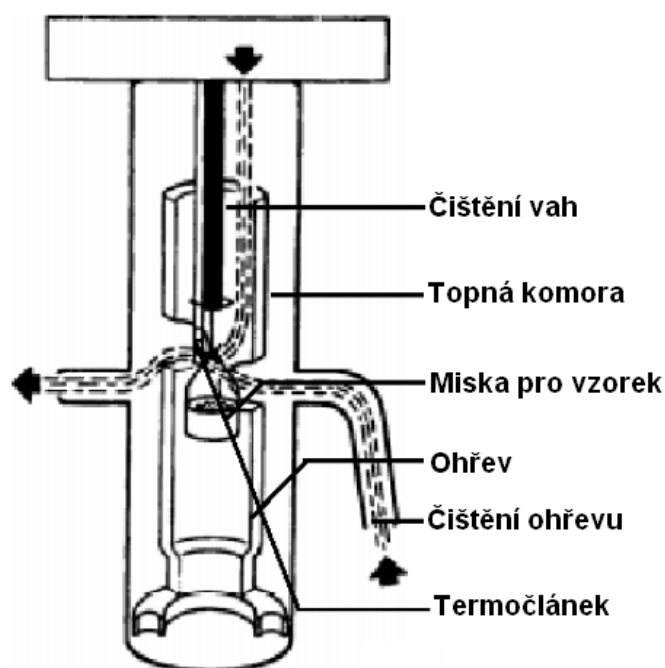
[10]

5.4 Termogravimetrie – TGA

TGA je metoda materiálové termické analýzy, která měří úbytek či přírůstek hmotnosti zkoumaného vzorku v závislosti na teplotě. Lze ji rozdělit na statickou, kdy je vzorek vystaven konstantní teplotě po určitou dobu, a dynamickou, kdy je vzorek vystaven stoupající nebo klesající teplotě.

Přístroj pro TGA (tzv. termováhy) se skládá z velmi přesných vah, které jsou založeny na kompenzačním principu – změna hmotnosti vzorku je vyrovnávána elektromagneticky a tak je i snadno zaznamenávána.

Konstrukční uspořádání termováh může být v principu dvojího typu, horizontální nebo vertikální (častější). Každé má své výhody i konstrukční komplikace. Konstrukce přístroje musí umožňovat práci pod definovanou atmosférou. Příklad konstrukce vertikálního přístroje pro TGA je na obrázku č. 7.

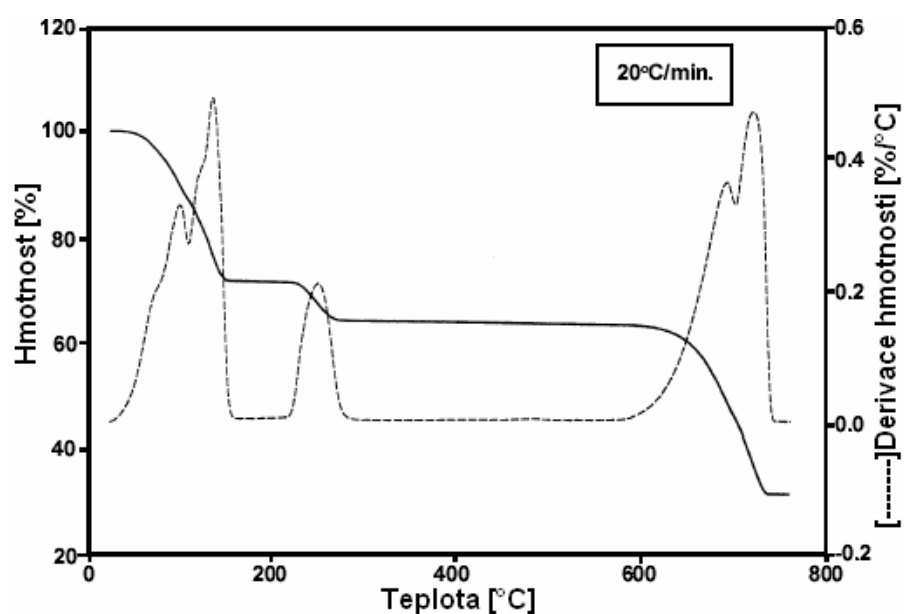


Obr.7 Schéma konstrukce vertikálního přístroje pro TGA [10]

Výsledkem měření je TGA křivka zachycující změnu hmotnosti vzorku v závislosti na čase nebo teplotě. Z křivky lze odečíst informace o termické stabilitě, postupném rozkladu vzorku a tuhém zbytku, který se neodpaří odpařit.

U dynamické metody má rychlost ohřevu podstatný vliv na průběh křivky, kdy při velké rychlosti ohřevu nemusejí být zaznamenány některé změny materiálu.

Některé přístroje zaznamenávají vedle termogravimetrické křivky také její první derivaci (DTG), která umožní lepší rozlišení jednotlivých procesů. Příklad termogravimetrické křivky a její derivace je na obrázku č. 8.



Obr.8 Průběh termogravimetrické křivky (plná čára) a její první derivace (čárkovaná čára) [10]

Průběh měření ovlivňuje konstrukce termováh, nastavení parametrů zkoušky (rychlost ohřevu, přenos tepla, atmosféra reakčního prostoru a proudění plynu, způsob měření teploty) a fyzikální a chemické vlastnosti vzorku.

[10]

6 Experimentální část

Úkolem této práce byla příprava gelových polymerních elektrolytů ze směsi monomerů a s různými síťovadly a změřit jejich elektrickou vodivost a některé mechanické vlastnosti.

Experimentální část je rozdělena na tři části. V první části je popsána příprava gelových elektrolytů, ve druhé části je popsáno měření elektrické vodivosti a ve třetí části je popsáno měření mechanických vlastností.

6.1 Použité chemikálie

- 3-(Trimethoxysilyl)propyl methakrylát (TSPMA), predestilovaný
- 2-Ethoxyethyl methakrylát (EOEMA), predestilovaný
- Methylmetakrylát (MMA), predestilovaný
- Ethylen glykol dimetakrylát (EGDMA)
- Diethylen glykol dimetakrylát (2EGDMA)
- Triethylen glykol dimetakrylát (3EGDMA)
- Tetraethylen glykol dimetakrylát (4EGDMA)
- Benzoineethylether (BEE)
- Azobisisobutyronitril (AIBN)
- Ethylenkarbonát (EC)
- Dimethylkarbonát (DMC)
- Propylenkarbonát (PC)
- Lithiumtetrafluoroborát LiBF_4
- Chloristan lithný LiClO_4

Chemikálie byly uchovávány v utěsněných nádobách, které byly umístěny v chladničce nebo v Glove Boxu. Monomery (TSPMA a EOEMA) byly predestilovány, neboť obsahovaly látky zabraňující polymeraci.

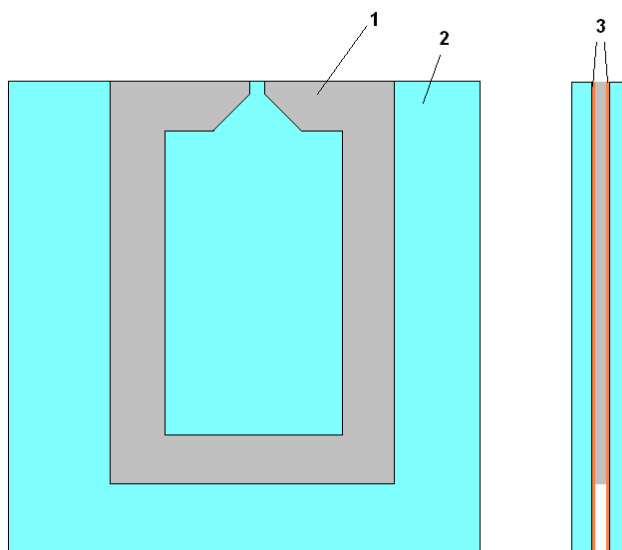
6.2 Použité přístroje a zařízení

1. Potenciostat Biologic VSP vybavený softwarem EC Lab
2. Elektrochemická testovací cela ECC-STD od firmy EL-CELL
3. Termogravimetrický analyzátor TGA Q500 TA Instruments (Fakulta chemická VUT Brno, Ústav polymerů)
4. Přístroj pro měření DMTA AR-G2, TA Instruments (Fakulta chemická VUT Brno, Ústav polymerů)

5. Glove Box typ Labmaster SP od firmy Braun
6. Mikropipety s nastavitelným objemem
7. Skleněné lahvičky s uzávěry o objemu 10 ml
8. Laboratorní vak pro přípravu v ochranné dusíkové atmosféře
9. Magnetická míchačka
10. Fólie PET, tloušťka 0,01 mm
11. Silikonová pryž, tloušťka 1 mm
12. Sklo, tloušťka 5 mm
13. Truhlářské svěrky
14. Jehly a stříkačky pro plnění forem připraveným elektrolytem
15. Osvětová UV lampa, viz obr. 10
16. Laboratorní sušárna Memmert
17. Polyethylenová fólie na uchovávání vzorků
18. Svářečka fólií ETA FS 663
19. Výsečník průměru 18 mm.
20. Mikrometr SOMET, rozsah 0-25 mm, ČSN 251420

6.3 Příprava formy

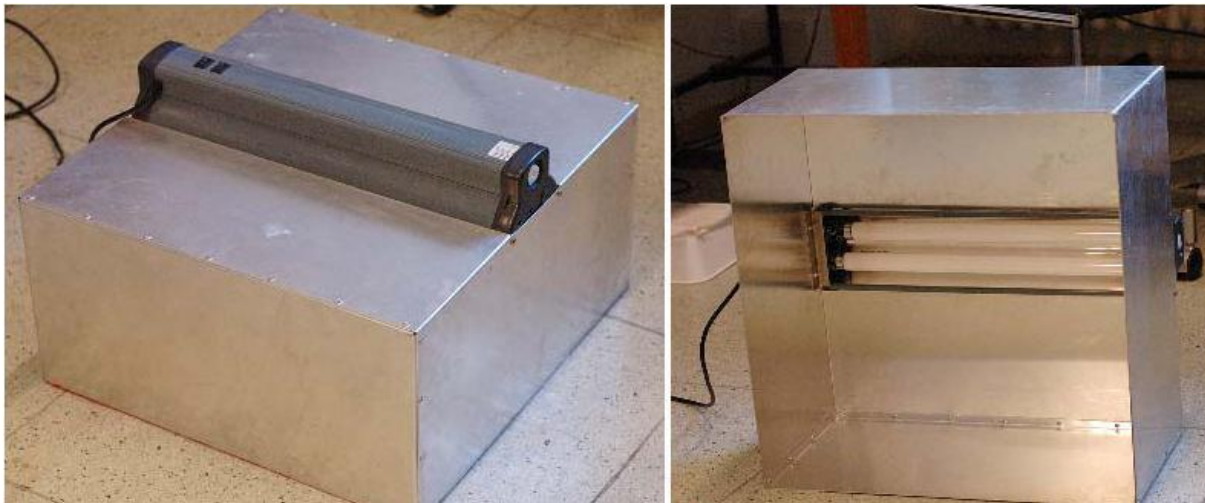
Forma se skládá ze dvou skel o rozměrech 100x100x5 mm. Aby se hotový vzorek lépe oddělil od formy, byla na sklo umístěna PET fólie. Mezi skla s fólií byl vložen rámeček ze silikonové pryže o tloušťce 1 mm. Ten určoval tvar a tloušťku vzorku a dále zamezoval uniknutí roztoku z formy dokud nezpolymeroval. Na jedné straně rámečku byl otvor pro plnění formy. Celá sestava byla zajištěna tlakem dvou svorek. Schéma formy je na obr. 9.



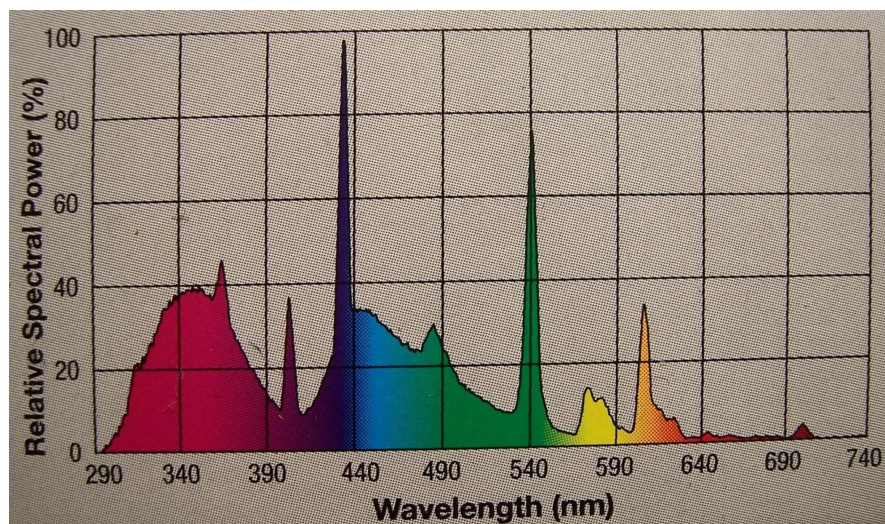
Obr.9 Schéma formy: 1 – rámeček ze silikonu, 2 – sklo, 3 – PET fólie

6.4 Osvětlová komora

Pro osvit byla použita osvětlovací komora o velikost 50x50x30 cm, ve které byly umístěny dvě UV trubice ReptiGlo 5.0 o délce 45 cm a výkonu 15 W, viz obr. 10. Vyzařované spektrum trubic udávané výrobcem je na obr. 11.



Obr.10 Osvětlovací komora [8]



Obr.11 Vyzařované spektrum trubic

6.5 Příprava vzorků

6.5.1 Sada 1

Tato sada byla připravena pro posouzení vlivu použitých síťovadel a poměru monomerů na mechanické vlastnosti gelových elektrolytů. Vzorky obsahovaly v různém poměru monomery 3-(Trimethoxysilyl)propyl methakrylát (TSPMA) a 2-Ethoxyethyl methakrylát (EOEMA). Iniciátor polymerizace byl zvolen Benzoinethylether (BEE). U vzorků s označením A bylo použito síťovací činidlo ethylen glykol dimetakrylát (EGDMA), pro vzorky B diethylen glykol dimetakrylát (2EGDMA), pro vzorky C triethylen glykol dimetakrylát (3EGDMA) a pro vzorky D tetraethylen glykol dimetakrylát (4EGDMA).

Při přípravě bylo nejprve v Glove Boxu do skleněných lahvíček naváženo potřebné množství BEE. Poté byly lahvičky společně s potřebnými chemikáliemi a pomůckami přeneseny do laboratorního vaku s dusíkovou atmosférou, viz obr. 12.



Obr.12 Laboratorní vak pro přípravu v ochranné dusíkové atmosféře

Ve vaku bylo do lahviček pomocí pipet přidáno odpovídající množství TSPMA, EOEMA a různých síťovadel. Směsi byly zamíchány pomocí magnetické míchačky a poté injekční stříkačkou vstříknuty do formy, která je znázorněna na obr. 9. Poté byly formy umístěny do osvitové komory na dobu $t = 4$ hodiny, vzdálenost trubic od vzorků byla 10 cm.

Po vyjmutí byly všechny vzorky dostatečně tuhé, oddělení vzorků z formy bylo bezproblémové. Poté byly vzorky společně s PET fólií z formy zataveny do polyethylenové fólie, aby se zamezil styk s okolní atmosférou.

Složení 1. sady vzorků je uvedeno v tabulce č. 1.

Tab. 1: Složení směsí vzorků gelových elektrolytů, sada 1

vzorek	EOEMA	TSPMA	BEE	EGDMA
kód	(ml)	(ml)	(g)	(ml)
1A1	7	0	0,053	0,044
1A2	6	1,047	0,053	0,042
1A3	5	1,963	0,052	0,039
1A4	4,2	2,826	0,053	0,038
1A5	3,5	3,664	0,054	0,037
vzorek	EOEMA	TSPMA	BEE	2EGDMA
kód	(ml)	(ml)	(g)	(ml)
1B1	7	0	0,053	0,054
1B2	6	1,047	0,053	0,051
1B3	5	1,963	0,052	0,048
1B4	4,2	2,826	0,053	0,046
1B5	3,5	3,664	0,054	0,045
vzorek	EOEMA	TSPMA	BEE	3EGDMA
kód	(ml)	(ml)	(g)	(ml)
1C1	7	0	0,053	0,064
1C2	6	1,047	0,053	0,06
1C3	5	1,963	0,052	0,057
1C4	4,2	2,826	0,053	0,055
1C5	3,5	3,664	0,054	0,053
vzorek	EOEMA	TSPMA	BEE	4EGDMA
kód	(ml)	(ml)	(g)	(ml)
1D1	7	0	0,053	0,074
1D2	6	1,047	0,053	0,07
1D3	5	1,963	0,052	0,066
1D4	4,2	2,826	0,053	0,063
1D5	3,5	3,664	0,054	0,061

6.5.2 Sada 2

Tato sada byla připravena pro posouzení vlivu použitých síťovadel a poměru monomerů na mechanické vlastnosti a elektrickou vodivost gelových elektrolytů. Vzorky obsahovaly Lithiumtetrafluoroborát (LiBF_4) smíchaný se směsí DMC/EC. Dále vzorky obsahovaly monomery 3-(Trimethoxysilyl)propyl methakrylát (TSPMA) a 2-Ethoxyethyl methakrylát (EOEMA) smíchané v různém poměru, iniciátor polymerizace Benzoinethylether (BEE). U vzorků s označením A bylo použito síťovací činidlo ethylen glykol dimetakrylát (EGDMA), pro vzorky B diethylen glykol dimetakrylát (2EGDMA), pro vzorky C triethylen glykol dimetakrylát (3EGDMA) a pro vzorky D tetraethylen glykol dimetakrylát (4EGDMA).

Vzorky obsahovaly přibližně stejné množství 1M roztoku LiBF_4 , lišily se poměrem použitých monomerů.

Příprava probíhala jako u předešlých vzorků, pouze LiBF_4 smíchaný se směsí DMC/EC byl navážen společně s BEE v Glove Boxu. Doba osvitů vzorků v osvitové komoře byla z důvodu nedostatečné polymerace zvýšena na 6 hodin.

Složení vzorků druhé sady je uvedeno v tabulce č. 2.

Tab. 2: Složení směsí vzorků gelových elektrolytů, sada 2

vzorek	EOEMA	TSPMA	BEE	EGDMA	1M roztok LiBF_4
kód	(ml)	(ml)	(g)	(ml)	(g)
2A1	7	0	0,053	0,044	3,019
2A4	4,2	2,826	0,053	0,038	3,026
vzorek	EOEMA	TSPMA	BEE	2EGDMA	1M roztok LiBF_4
kód	(ml)	(ml)	(g)	(ml)	(g)
2B1	7	0	0,053	0,054	3,023
2B4	4,2	2,826	0,053	0,046	3,031
vzorek	EOEMA	TSPMA	BEE	3EGDMA	1M roztok LiBF_4
kód	(ml)	(ml)	(g)	(ml)	(g)
2C1	7	0	0,053	0,064	3,027
2C4	4,2	2,826	0,053	0,055	3,035
vzorek	EOEMA	TSPMA	BEE	4EGDMA	1M roztok LiBF_4
kód	(ml)	(ml)	(g)	(ml)	(g)
2D1	7	0	0,053	0,074	3,031
2D4	4,2	2,826	0,053	0,063	3,038

Po polymeraci v osvitové komoře byly vzorky bez TSPMA (2A1, 2B1, 2C1, 2D1) dostatečně tuhé, mírně lepkavé, vyjmutí z formy bylo bezproblémové. Vzorky s TSPMA byly

křehké, k vyjmutí z formy bylo třeba velké opatrnosti. Vzorek 2C4 zpolymeroval nedostatečně do kašovitě hmoty, z formy nešel vyjmout.

6.5.3 Sada 3

Tato sada vzorků byla připravena pro porovnání měrné elektrické vodivosti se vzorky druhé sady. Složení vzorků, které je v tabulce 3, bylo použito podle Cafourka [11].

Vzorky obsahovaly chloristan lithný (LiClO_4) rozpuštěný v propylenkarbonátu (PC), u vzorku C1 byl použit monomer 3-(Trimethoxysilyl)propyl methakrylát (TSPMA), u vzorku C2 byl použit monomer methylmethakrylát (MMA). Dále vzorky obsahovaly síťovací činidlo ethylen glykol dimetakrylát (EGDMA) a iniciátor polymerizace Benzoinethylether (BEE).

Příprava probíhala jako u předešlých vzorků, doba osvitů vzorků v osvitové komoře byla 4 hodiny.

Tab. 3: Složení směsí vzorků gelových elektrolytů, sada 3

vzorek	MMA	TSPMA	BEE	EGDMA	PC	LiClO_4
kód	(ml)	(ml)	(g)	(ml)	(ml)	(g)
C1	-	1,75	0,053	0,039	1	0,053
C2	1,75	-	0,053	0,039	1	0,053

Po vyjmutí z osvitové komory byly vzorky dostatečně tuhé, oddělení vzorků z formy bylo bezproblémové.

6.5.4 Příprava 1M roztoku LiBF_4 v DMC/EC

Roztok DMC/EC byl připraven v poměru 50:50 hm. %. Nejprve bylo třeba zahřát EC na 40 °C, aby přešel do kapalného stavu. V Glove Boxu bylo pomocí injekční stříkačky do skleněné lahvičky odváženo potřebné množství DMC a EC a následně byl tento roztok zamíchán pomocí magnetické míchačky.

Do odměrného válce o objemu 100 ml bylo naváženo potřebné množství LiBF_4 a následně byl do 100ml dolit roztok DMC/EC.

Výpočet množství LiBF_4 v 1M roztoku

Molární hmotnost LiBF_4 93,746 g/mol

Hmotnost LiBF_4 ve 100 ml 1M roztoku:

$$M_r \cdot V \cdot M = 93,746 \cdot 0,1 \cdot 1 = \underline{\underline{9,3746 \text{ g}}}$$

M_r – molekulová relativní hmotnost LiBF_4

V – objem roztoku

M – molární zastoupení LiBF_4

6.6 Měření elektrické vodivosti

Cílem bylo změřit měrnou elektrickou vodivost připravených vzorků gelových elektrolytů v rozsahu 20 °C až 80 °C. Měření probíhalo na vzorcích druhé a třetí sady.

V Glove Boxu bylo pomocí raznice o průměru 18 mm vyseknuto kolečko z připravených vzorků. Vyseknutý vzorek gelového elektrolytu byl vložen mezi dvě elektrody zhotovené z hliníkové fólie o průměru 18 mm a tloušťce 0,05 mm. Tento elektrodový systém byl pak vložen do elektrochemické testovací cely ECC-STD firmy EL-CELL, která byla dvouelektrodově připojena k přístroji Potenciostat Biologic VSP a následně byl spuštěn měřicí program EC-Logic.

Měření probíhalo v rozsahu 1 MHz – 0,5 Hz po 64 krocích.

Při měření byl vzorek temperován na zvolené teplotě přibližně 20 minut a pak bylo v programu EC-Lab zobrazeno impedanční spektrum vzorku.

Po ukončení měření byla testovací cela rozebrána a mikrometrem změřena tloušťka elektrod se vzorkem, vlivem přitlačné pružiny došlo ke zploštění vzorku. Ze známých rozměrů elektrod byla vypočtena tloušťka vzorku podle vztahu (17).

Výsledky naměřených hodnot měrné elektrické vodivosti druhé sady jsou uvedeny v tabulce 4, výsledky třetí sady pro teplotu 22°C jsou v tabulce 5 a čtvrté sady pro teplotu 22°C jsou v tabulce 6. Teplotní závislosti měrné elektrické vodivosti druhé sady jsou na obr. 13.

Měrná elektrická vodivost byla určena ze vztahu:

$$g = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S} \quad (17)$$

R – odpor zjištěný z impedančního spektra

l – tloušťka gelu

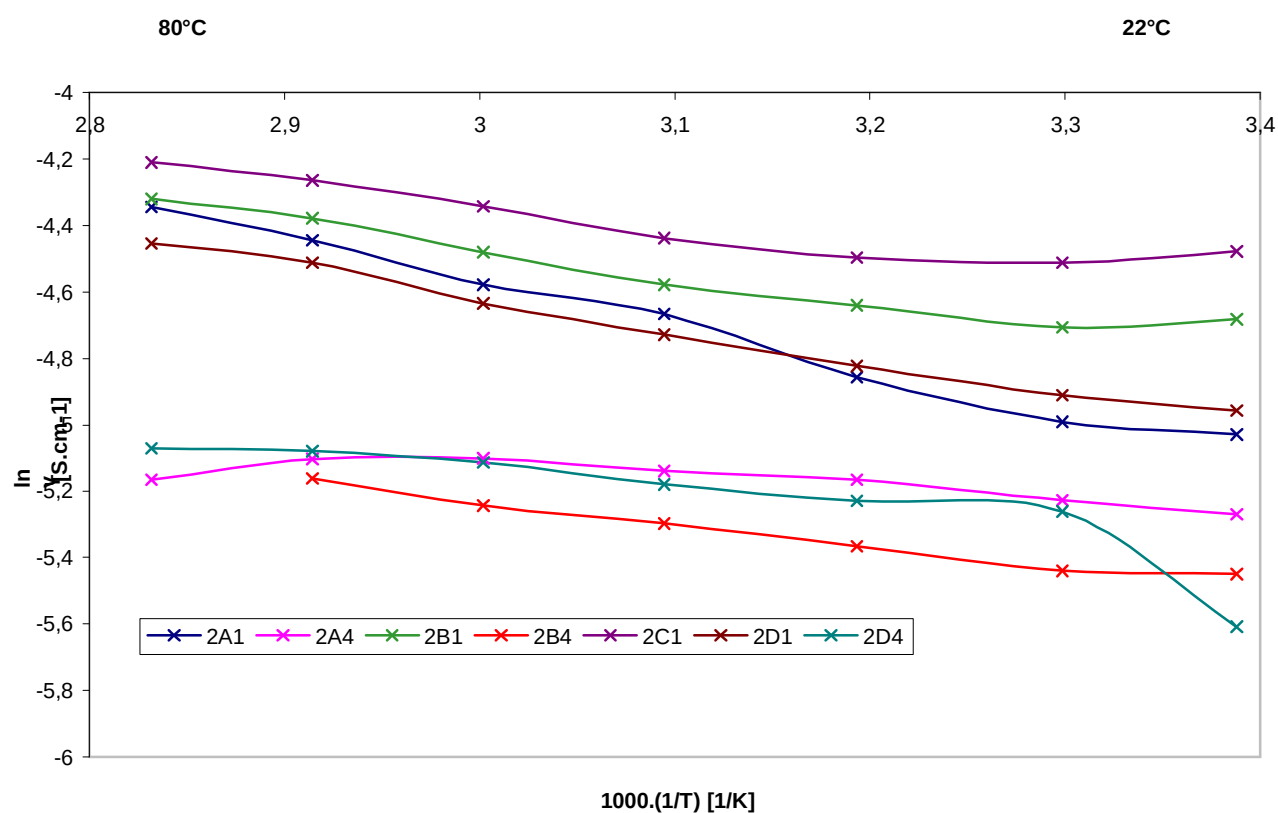
S – plocha elektrod

Příklad výpočtu:

$$\text{Vzorek 2D1: } g = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S} = \frac{1}{1067} \cdot \frac{0,095}{2,54} = \underline{\underline{3,51 \cdot 10^{-5} \text{ S/cm}}}$$

Tab. 4: Naměřené hodnoty měrné elektrické vodivosti, 2. sada

	2A1 EGDMA	2A4 TSPMA EGDMA	2B1 2EGDMA	2B4 TSPMA 2EGDMA	2C1 3EGDMA	2D1 4EGDMA	2D4 TSPMA 4EGDMA
T [°C]	γ [S/cm]	γ [S/cm]	γ [S/cm]	γ [S/cm]	γ [S/cm]	γ [S/cm]	γ [S/cm]
80	4,52E-05	6,85E-06	4,78E-05	-	6,15E-05	3,51E-05	8,48E-06
70	3,60E-05	7,89E-06	4,19E-05	6,89E-06	5,44E-05	3,07E-05	8,35E-06
60	2,64E-05	7,91E-06	3,30E-05	5,71E-06	4,54E-05	2,32E-05	7,70E-06
50	2,16E-05	7,27E-06	2,64E-05	5,04E-06	3,65E-05	1,87E-05	6,62E-06
40	1,39E-05	6,82E-06	2,29E-05	4,30E-06	3,20E-05	1,50E-05	5,91E-06
30	1,02E-05	5,94E-06	1,97E-05	3,64E-06	3,07E-05	1,23E-05	5,48E-06
22	9,36E-06	5,39E-06	2,08E-05	3,56E-06	3,32E-05	1,11E-05	2,47E-06



Obr.13 Teplotní závislost měrné elektrické vodivosti gelů, 2. sada

Tab. 5: Naměřené hodnoty měrné elektrické vodivosti, 3.sada

	C1 TSPMA	C2 MMA
γ [S/cm]	2,57E-04	1,62E-05

6.7 TGA analýza

Cílem měření bylo změřit vzorky gelových polymerních elektrolytů pomocí TGA analýzy. Měření probíhalo na pracovišti Ústavu chemie materiálů Fakulty chemické VUT v Brně, kde bylo k dispozici zkušební zařízení. Byla změřena první i druhá sada vzorků.

Ze vzorků gelových elektrolytů byly vyříznuty proužky o rozměrech 10x30x1 mm. Ty byly pak vloženy do zkušebního zařízení Q500 firmy TA Instruments. Rychlost ohřevu byla 5°C za minutu v dusíkové atmosféře. Zkušební stroj byl připojen k PC a ten zaznamenával hmotnost vzorků.

Vyhodnocené vlastnosti z průběhů TGA analýz jsou v tabulkách č. 6 a 7, průběhy TGA analýz vzorků gelových elektrolytů jsou uvedeny v příloze A.

Tab. 6: Vlastnosti zjištěné z TGA analýz, 1. sada

Vzorek	Nespálený podíl při T=600°C [%]	Teplota nejvyššího úbytku hmotnosti [°C]	Nejvyšší úbytek hmotnosti [%/°C]
1A1	0,09	283	1,2
1A2	2,63	288	1,07
1A3	3,09	296	0,9
1A4	5,59	296	0,78
1A5	11,01	333	0,65
1B1	0,52	289	1,14
1B2	1,99	288	0,97
1B3	3,73	290	0,87
1B4	3,6	284	0,86
1B5	5,74	301	0,85
1C1	0,13	292	1,35
1C2	2,46	289	1,03
1C3	3,47	296	1,04
1C4	4,7	299	0,97
1C5	5,18	308	0,89
1D1	0,26	269	1,07
1D2	4,1	296	0,86
1D3	4,56	290	0,8
1D4	10,18	319	0,54
1D5	11,41	320	0,62

Tab. 7: Vlastnosti zjištěné z TGA analýz, 2. sada

Vzorek	Nespálený podíl při $T=600^{\circ}\text{C}$ [%]	Teplota nejvyššího úbytku hmotnosti [$^{\circ}\text{C}$]	Nejvyšší úbytek hmotnosti [%/ $^{\circ}\text{C}$]
2A1	0,91	354	0,9
2A4	14,23	282	0,62
2B1	1,07	337	0,89
2B4	14,94	288	0,53
2C1	0,86	330	0,82
2D1	0,96	352	0,78
2D4	13,73	290	0,65

7 Vzorky s tepelně iniciovanou polymerací

Byla připravena sada vzorků gelových elektrolytů, které obsahovaly chloristan lithný (LiClO_4) smíchaný s propylenkarbonátem (PC) tvořící elektrolyt, jako monomer byl použit methylmetakrylát (MMA), síťovací činidlo ethylen glykol dimetakrylát (EGDMA), iniciátor polymerizace Azobisisobutyronitril (AIBN) a nanočástice Al_2O_3 .

Nejprve byl připraven 1M kapalný elektrolyt rozmícháním LiClO_4 v PC pomocí magnetického míchátka. Poté byl tento elektrolyt pomocí pipety rozdělen do osmi skleněných odměrek a zředěn PC, aby byla dosažena potřebná koncentrace. Dále bylo přidáno odpovídající množství MMA, EGDMA, AIBN a nanočástice Al_2O_3 . Směsi byly zamíchány pomocí magnetické míchačky a poté injekční stříkačkou vstříknuty do formy, která je znázorněna na obr. 9. Vzorky byly vloženy do sušícího boxu na dobu 120 minut při teplotě 80°C , kde zpolymerovaly.

Po vyjmutí ze sušícího boxu byly vzorky dostatečně tuhé, z formy šly dobře oddělit. Vzorky bez nanočástic byly průhledné, vzorky s nanočásticemi D2B a D2C měly bílou barvu.

Tab. 8: Složení směsí vzorků gelových elektrolytů na bázi methylmetakrylátu

	1M LiClO_4 v PC	PC	MMA	EGDMA	AIBN	Al_2O_3
	ml	ml	ml	ml	g	g
D0 (1M LiClO_4)	2	-	2,986	0,14	0,048	-
D1 (0,1M LiClO_4)	0,2	1,8	2,986	0,14	0,048	-
D2A (0,2M LiClO_4)	0,4	1,6	2,986	0,14	0,048	-
D2B (0,2M LiClO_4)	0,4	1,6	2,986	0,14	0,048	0,278
D2C (0,2M LiClO_4)	0,4	1,6	2,986	0,14	0,048	0,586
D3 (0,3M LiClO_4)	0,6	1,2	2,986	0,14	0,048	-
D4 (0,5M LiClO_4)	1	1	2,986	0,14	0,048	-
D5 (0,8M LiClO_4)	1,6	0,4	2,986	0,14	0,048	-

7.1 Měření měrné elektrické vodivosti

Cílem bylo změřit měrnou elektrickou vodivost připravených vzorků gelových elektrolytů. Měření probíhalo při 22°C.

Vyseknutý vzorek gelového elektrolytu byl vložen mezi dvě elektrody zhotovené z hliníkové fólie o průměru 18 mm a tloušťce 0,05 mm. Tento elektrodový systém byl pak vložen do elektrochemické testovací cely ECC-STD firmy EL-CELL, která byla dvouelektrodově připojena k přístroji Potenciostat Biologic VSP a následně byl spuštěn měřicí program EC-Logic.

V programu EC-Lab bylo zobrazeno impedanční spektrum vzorku. Měření probíhalo v rozsahu 100Hz – 1MHz po 25 krocích.

Po ukončení měření byla mikrometrem změřena tloušťka elektrod se vzorkem, vlivem přítlačné pružiny došlo ke zploštění vzorku. Ze známých rozměrů elektrod byla vypočtena tloušťka vzorku.

Výsledky naměřených hodnot měrné elektrické vodivosti jsou uvedeny v tabulce č. 9.

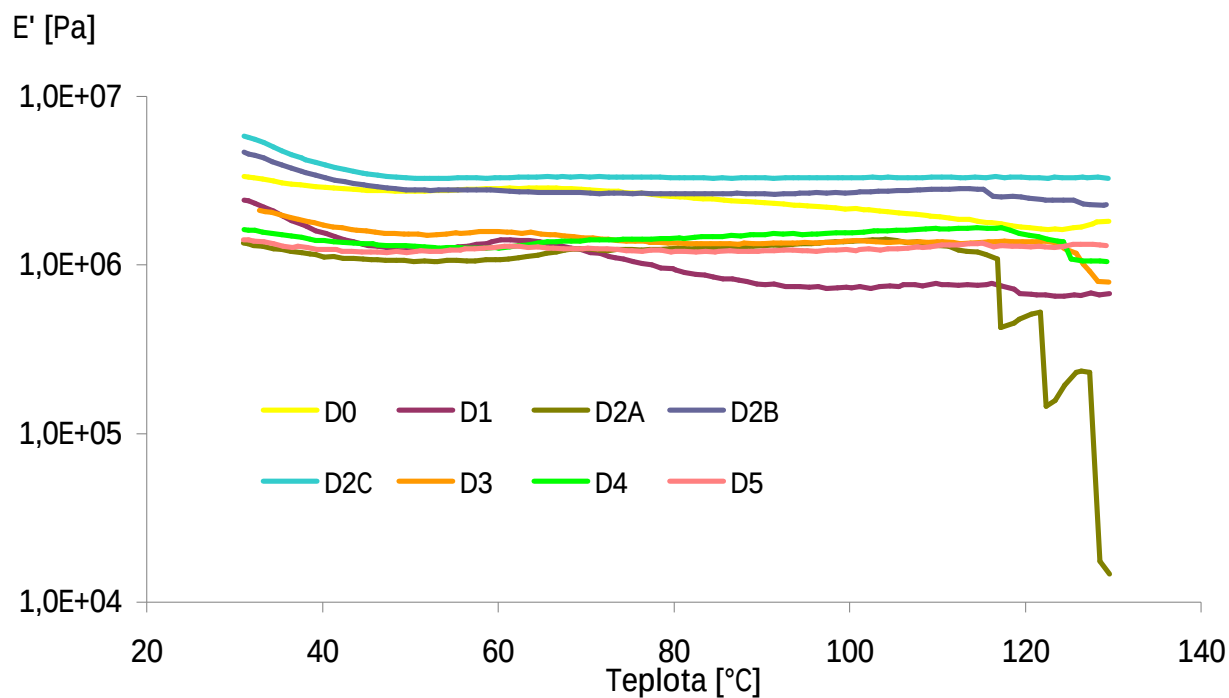
Tab. 9: Naměřené hodnoty měrné elektrické vodivosti, 2. sada

	Měrná el. vodivost
vzorek	γ [S/cm]
D0	4,92E-05
D1	7,18E-06
D2A	1,30E-05
D2B	1,72E-05
D2C	1,01E-05
D3	1,96E-05
D4	3,22E-05
D5	4,05E-05

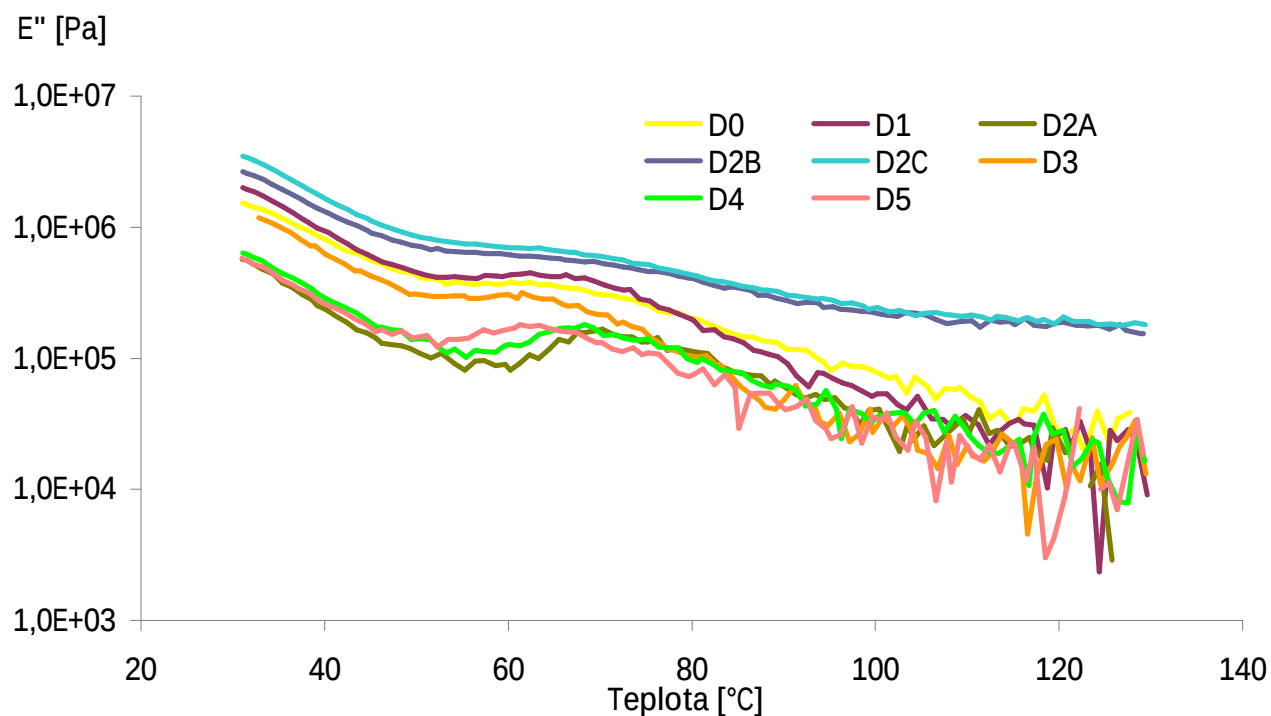
7.2 Měření mechanických vlastností – DMTA

Cílem měření bylo zjistit mechanické vlastnosti gelových elektrolytů. Měření probíhalo na pracovišti Ústavu chemie materiálů Fakulty chemické VUT v Brně, kde bylo k dispozici zkušební zařízení.

Ze vzorků gelových elektrolytů byly vyříznuty proužky o rozměrech 10x30x1mm. Ty byly pak vloženy do zkušebního zařízení ARG2 firmy TA Instruments. Rychlost ohřevu byla 5°C za minutu, frekvence 1Hz. Zkušební stroj byl připojen k PC a ten zaznamenával hodnoty modulů E' a E'' .



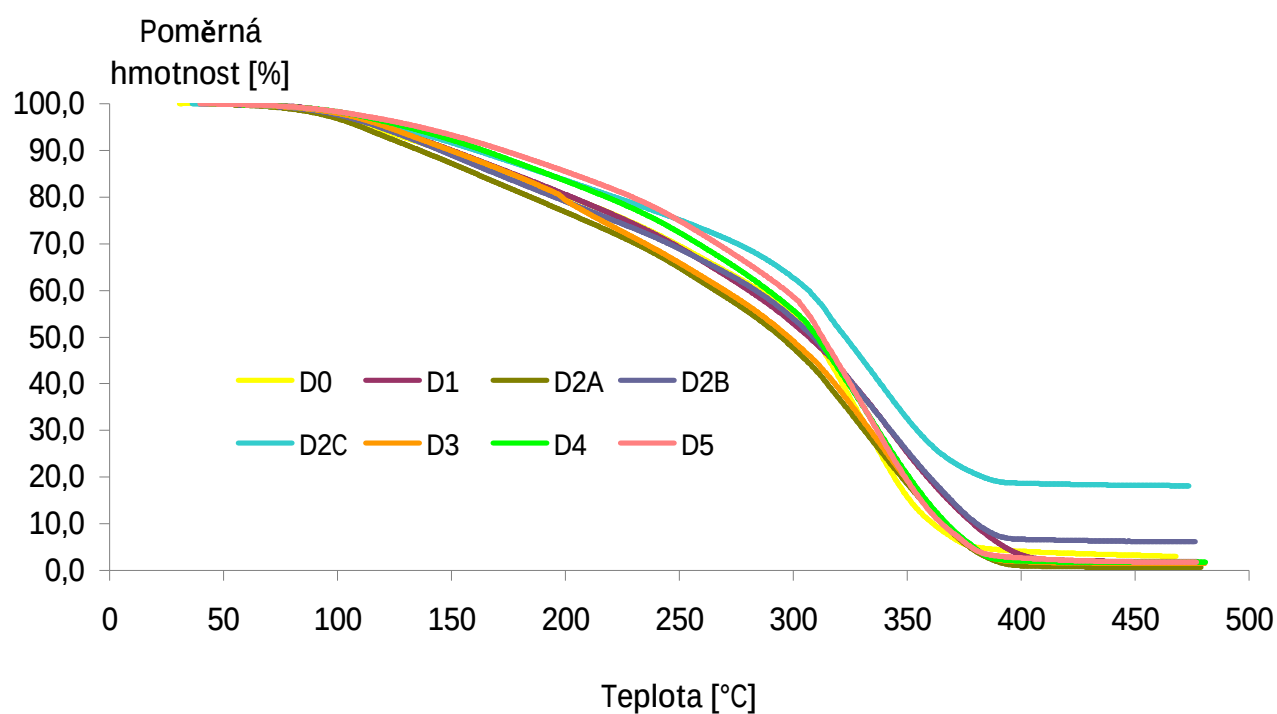
Obr.14 Teplotní závislost dynamického smykového modulu E' vzorků 4. sady



Obr.15 Teplotní závislost ztrátového smykového modulu E'' vzorků 4. sady

7.3 TGA analýza

Ze vzorků gelových elektrolytů byly vyříznuty proužky o rozměrech 10x30x1mm. Ty byly pak vloženy do zkušebního zařízení Q500 firmy TA Instruments. Rychlost ohřevu byla 10°C za minutu ve vzduchové atmosféře. Zkušební stroj byl připojen k PC a ten zaznamenával hmotnost vzorků.



Obr.16 Průběh TGA analýzy vzorků polymerovaných teplem

8 Zhodnocení výsledků

Cílem této práce bylo připravit gelové polymerní elektrolyty a změřit jejich elektrickou vodivost a mechanické vlastnosti.

Byly připraveny gelové polymerní elektrolyty ze směsi monomerů, s různými síťovadly a s obsahem lithných iontů. Gely byly připraveny do forem popsanych v kapitole 1.3.

Vzorky první sady, jejichž složení je v tabulce č. 1, byly průhledné, jejich povrch byl rovný a na dotek se téměř nelepil. Vzorky byly elastické a šly dobře vyjmout z formy. Tato sada gelů, která neobsahovala lithné ionty, byla připravena za účelem posouzení vlivu použitých síťovadel a poměru monomerů na mechanické vlastnosti gelových elektrolytů.

Průběhy TGA analýzy vzorků první sady jsou na obrázcích 17 až 20 v příloze A, vlastnosti vzorků zjištěné z této analýzy jsou uvedeny v tabulce č. 6. Z naměřených hodnot je patrné, že s narůstající koncentrací TSPMA roste nespálený podíl hmotnosti vzorků. Nejvyšší nespálený podíl měly vzorky 1D5 (11,41% původní hmotnosti) a 1A5 (11,01% původní hmotnosti).

Rovněž je patrné, že s koncentrací TSPMA roste i teplota, při níž dochází k nejvyššímu úbytku hmotnosti vzorků. Největší rozdíl těchto teplot byl u sady 1D (síťovadlo 4EGDMA), kdy u vzorku 1D1 (bez TSPMA) byla teplota nejvyššího úbytku hmotnosti 269°C a u vzorku 1D5 (40% hm. TSPMA) byla tato teplota již 320°C, hodnota se tedy zvýšila o 51°C. Podobné zvýšení teploty úbytku hmotnosti nastalo u sady vzorků 1A (EGDMA), u vzorku 1A1 (bez TSPMA) byla tato teplota 283°C, u vzorku 1A5 (40% hm. TSPMA) byla teplota již 333 °C, tedy nárůst o 50 °C.

Ze zjištěných vlastností z TGA je dále patrné, že s rostoucí koncentrací TSPMA klesá i nejvyšší rychlost úbytku hmotnosti vzorku. Tento pokles je nejvyšší u vzorků sady 1A, kdy u vzorku 1A1 byl nejvyšší úbytek hmotnosti 1,2 %/°C, u vzorku 1A5 byl tento úbytek již 0,65 %/°C.

Dále je patrné, že u vzorků se síťovadly EGDMA a 4EGDMA jsou průběhy TGA analýz podobné, to samé pak platí i u vzorků se síťovadly 2EGDMA a 3EGDMA.

Vzorky druhé sady, jejichž složení je v tabulce č. 2, byly průhledné, jejich povrch byl rovný. Vzorky bez TSPMA (2A1, 2B1, 2C1, 2D1) byly dostatečně tuhé, mírně lepkavé, vyjmutí z formy bylo bezproblémové. Vzorky s TSPMA byly křehké, k vyjmutí z formy bylo třeba velké opatrnosti. Vzorek 2C4 zpolymeroval nedostatečně do kašovitě hmoty, z formy nešel vyjmout.

Tato sada gelových polymerních elektrolytů byla připravena za účelem posouzení vlivu použitých síťovadel a poměru monomerů na jejich měrnou elektrickou vodivost a mechanické vlastnosti.

Na obr. 13 je zobrazena naměřená teplotní závislost měrné elektrické vodivosti vzorků druhé sady, naměřené hodnoty jsou v tabulce č. 4. Nejvyšší měrnou elektrickou vodivost má vzorek 2C1, který neobsahoval TSPMA, se síťovadlem 3EGDMA.

Přítomnost TSPMA ve vzorcích zapříčinila pokles jejich měrné elektrické vodivosti, nejvyšší pokles nastal u vzorku 2B4 (30% hm. TSPMA), kdy měrná elektrická vodivost byla přibližně pětikrát menší než u vzorku 2B1, který TSPMA neobsahoval.

Průběhy TGA analýzy vzorků druhé sady jsou na obrázcích č. 21. až 24 v příloze A, vlastnosti vzorků zjištěné z této analýzy jsou uvedeny v tabulce č. 7. Z naměřených hodnot je patrné, že s narůstající koncentrací TSPMA roste nespálený podíl hmotnosti vzorků, jako tomu je u vzorků první sady. Nejvyšší nespálený podíl měl vzorek 2B4 (14,94% původní hmotnosti).

Teplota nejvyššího úbytku hmotnosti je u vzorků obsahující TSPMA nižší, než u vzorků s obsahem TSPMA, což je opačný jev, než u vzorků první sady. Pravděpodobně se jedná o vypařování 1M roztoku LiBF_4 v EC/DMC. Tento roztok vzorky první sady neobsahovaly.

Dále bylo zjištěno, že s rostoucí koncentrací TSPMA klesá hodnota nejvyššího úbytku hmotnosti vzorků. Tento pokles je nejvyšší u vzorků 2B, kdy vzorek 2B1 dosahoval hodnoty 0,89 %/°C, vzorek 2B4 pak 0,53 %/°C, tedy pokles o 0,36 %/°C.

Vzorky třetí sady, jejichž složení je v tabulce č. 3, byly průhledné, jejich povrch byl rovný. Vzorek C1, který obsahoval TSPMA byl křehký, k vyjmutí z formy bylo třeba velké opatrnosti. Vzorek C2 byl dostatečně tuhý, mírně lepkavý, vyjmutí z formy bylo bezproblémové.

Tyto vzorky byly připraveny pro porovnání hodnot měrné elektrické vodivosti s druhou sadou.

Naměřené hodnoty měrné elektrické vodivosti vzorků třetí sady jsou v tabulce č. 5. Z naměřených výsledků vyplývá, že měrná elektrická vodivost vzorku C1 (s TSPMA) je přibližně o řád vyšší, než u vzorků druhé sady. To je pravděpodobně zapříčiněno použitím chloristanu lithného místo lithiumtetrafluoroborátu.

Vzorky gelových polymerních elektrolytů založené na methylmetakrylátu, jejichž složení je v tabulce č. 8, byly polymerovány teplem. Vzorky bez příměsi nanočástic Al_2O_3 byly průhledné, vzorky s nanočásticemi měly bílou barvu, byly neprůhledné a nanočástice

byly rovnoměrně rozloženy. Jejich povrch byl rovný, téměř se nelepil. Vzorky byly elastické, vyjmutí z formy bylo bezproblémové.

Naměřené hodnoty měrné elektrické vodivosti jsou v tabulce č. 9. Je patrné, že se zvětšujícím množstvím LiClO_4 roste velikost měrné elektrické vodivosti.

Teplotní závislost dynamického smykového modulu E' je na obr. 14. Z naměřených hodnot je patrné, že vzorky s nanočásticemi Al_2O_3 mají nejvyšší hodnoty modulu E' .

Teplotní závislost ztrátového smykového modulu E'' je na obr. 15. Z naměřených hodnot je patrné, že vzorky s nanočásticemi Al_2O_3 mají nejvyšší hodnoty modulu E' a závislost je plynulejší.

Průběhy TGA analýzy jsou na obr. 16. Z naměřených hodnot je patrné, že při dosažení teploty 375°C zůstaly ve vzorcích A2B a A2C nanočástice Al_2O_3 .

9 Závěr

Úkolem této práce bylo připravit vzorky gelových polymerních elektrolytů (dále gely), změřit jejich měrnou elektrickou vodivost a mechanické vlastnosti.

Gely byly založeny na kombinaci monomerů 3-(Trimethoxysilyl)propyl methakrylát (TSPMA) a 2-Ethoxyethyl methakrylát (EOEMA), se čtyřmi rozdílnými síťovadly (EGDMA – ethylen glykol dimetakrylát, 2EGDMA – diethylen glykol dimetakrylát, 3EGDMA – triethylen glykol dimetakrylát a 4EGDMA – tetraethylen glykol dimetakrylát). Pro přípravu gelů byl použit lithiumtetrafluoroborát rozpuštěný v roztoku DMC/EC. Polymerace gelů probíhala iniciací UV zářením pomocí Benzoinethyletheru (BEE).

Další vzorky gelů byly založené na MMA a TSPMA, které obsahovaly chloristan lithný. Polymerace probíhala také iniciací UV zářením.

Dále byly připraveny vzorky obsahující monomer methylmetakrylát (MMA), síťovadlo ethylen glykol dimetakrylát (EGDMA), chloristan lithný rozpuštěný v propylenkarbonátu a nanočástice Al_2O_3 . Polymerace probíhala tepelnou iniciací.

Měření měrné elektrické vodivosti probíhalo pomocí impedanční spektroskopie. Dále byla na vzorcích provedena TGA analýza.

Z naměřených hodnot byly zjištěny následující závěry:

- Se vzrůstajícím podílem TSPMA ve vzorcích gelů roste jejich tepelná odolnost. To bylo ověřeno na vzorcích bez soli i se vzorky s obsahem lithiumtetrafluoroborátu.
- Na vzorcích s obsahem lithiumtetrafluoroborátu bylo zjištěno, že měrná elektrická vodivost se vzrůstajícím podílem TSPMA klesala. Kombinace monomerů TSPMA a EOEMA se tedy z tohoto pohledu jeví jako nevhodná.

- Se vzrůstajícím podílem TSPMA ve vzorcích gelů se zhoršovala jejich mechanická pevnost – vzorky byly křehké a lámaly se.
- Vliv použitých síťovadel na měrnou elektrickou vodivost i na tepelnou odolnost se jeví jako zanedbatelný, nejvyšší měrnou elektrickou vodivost měl vzorek 2C1 se síťovadlem 3EGDMA.
- Vzorek s chloristanem lithným a TSPMA měl přibližně o řád vyšší měrnou elektrickou vodivost než vzorky s lithiumtetrafluoroborátem.
- Nanočástice Al_2O_3 zvyšují hodnotu dynamického smykového modulu E' i ztrátového smykového modulu E'' .

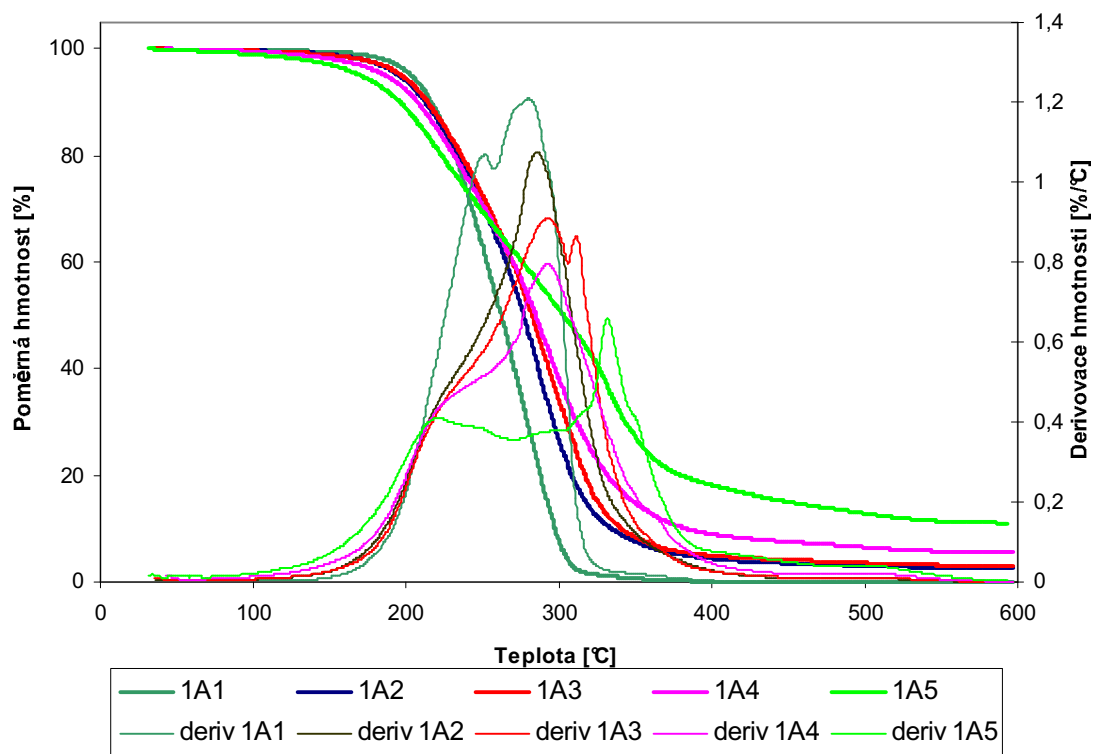
Na základě naměřených výsledků se pro použití v lithno-iontových akumulátorech jeví jako nejvhodnější vzorek, který obsahoval TSPMA a chloristan lithný rozpuštěný v propylenkarbonátu (vzorek C1).

Do budoucna by bylo vhodné experimentovat s různou kombinací monomerů a s různou koncentrací různých solí. Dále by bylo možné porovnávat měrnou elektrickou vodivost gelů a samotných monomerů se solí v tekutém stavu. Ke zvýšení měrné elektrické vodivosti by mohlo přispět použití nanočástic Al_2O_3 .

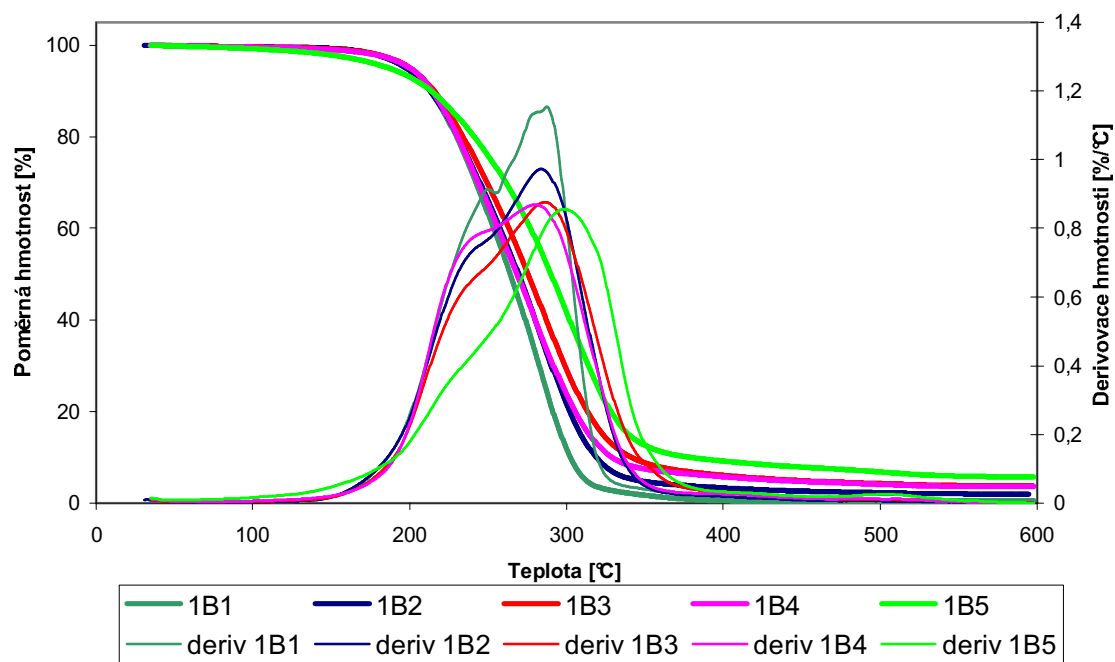
10 Literatura

- [1] REITER, J., VONDRÁK, J., VELICKÁ, J., MIČKA, Z., Nové elektrolyty nejen pro chemické zdroje elektrické energie, Chemické listy s.133–139, 2006
- [2] REITER, J., Nové materiály pro moderní zdroje elektřiny - palivové články a lithno-iontové baterie, [cit. 12-2-2007], Dostupné z WWW: http://technik.ihned.cz/c4-10015300-20387220-800000_d-nove-materialy-pro-moderni-zdroje-elekriny-palivove-clanky-a-lithno-iontove-baterie
- [3] ŠILHÁN, Z., Diplomová práce, VUT Brno, 2006
- [4] učební text VŠCHT Praha, Stanovení pevnosti v tahu u měkkých obalových materiálů, Dostupné z WWW: http://www.vscht.cz/ktk/www_324/lab/navody/oborI/textura03.pdf
- [5] MACHÁČOVÁ, A., učební text Ústavu fyziky a materiálového inženýrství, Modul pružnosti v tahu a ve smyku, Dostupné z WWW: http://fyzika.ft.utb.cz/ucebni/fyzika2/lab/12modul_pruznosti.pdf
- [6] HLUCHÝ M., KOLOUCH J., KOPEC R., MODRÁČEK O., Nauka o materiálu, SNTL, Praha 1978
- [7] GEDNEY, R., Guide to testing metals under tension In ADVANCED MATERIALS & PROCESSES, 2002, s. 29-31, ISSN: 0882-7958
- [8] KRATOCHVÍL, M., Diplomová práce, VUT Brno, Brno 2007
- [9] VÁCLAVKOVÁ, L., Diplomová práce, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Zlín, 2007
- [10] VANÍČEK, J., *Metody termické analýzy*, Elektronické studijní materiály, Liberec: Technická univerzita v Liberci, Liberec, 2005
- [11] CAFOUREK, M., Nové gelové polymerní elektrolyty - bakalářská práce, VUT Brno, Brno 2010

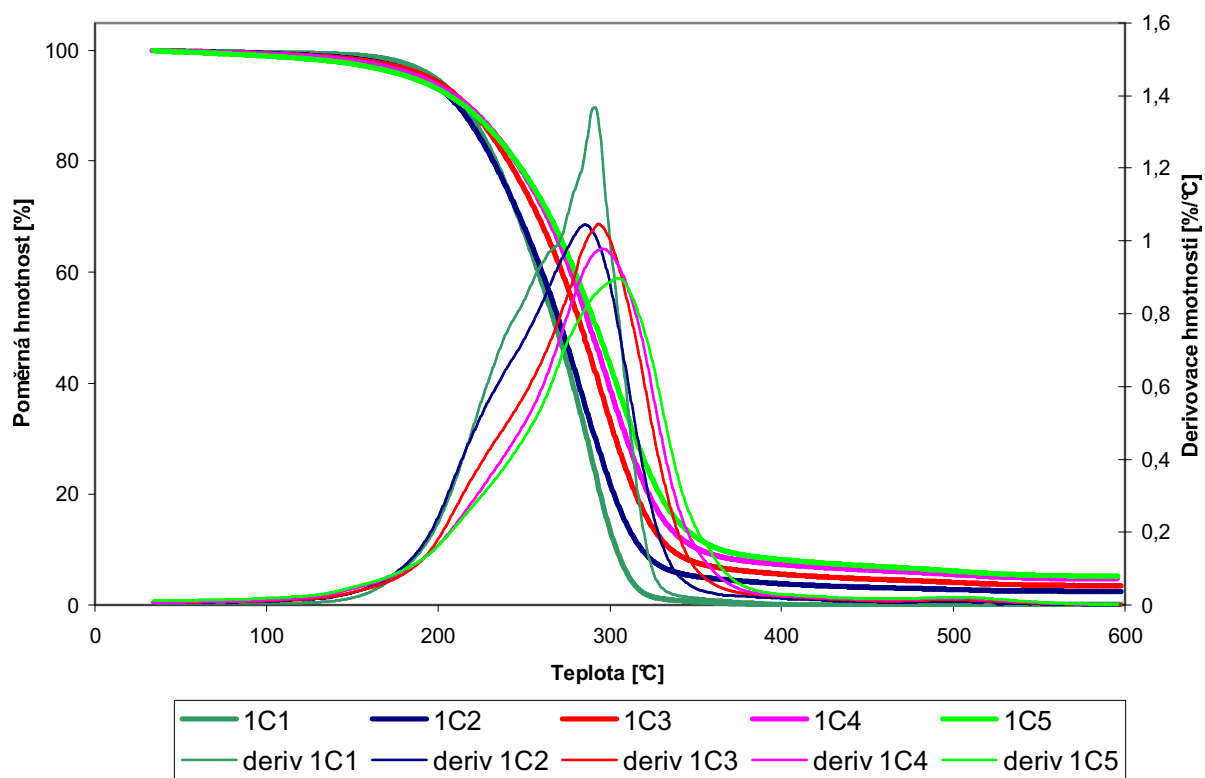
11 Příloha A – TGA analýza



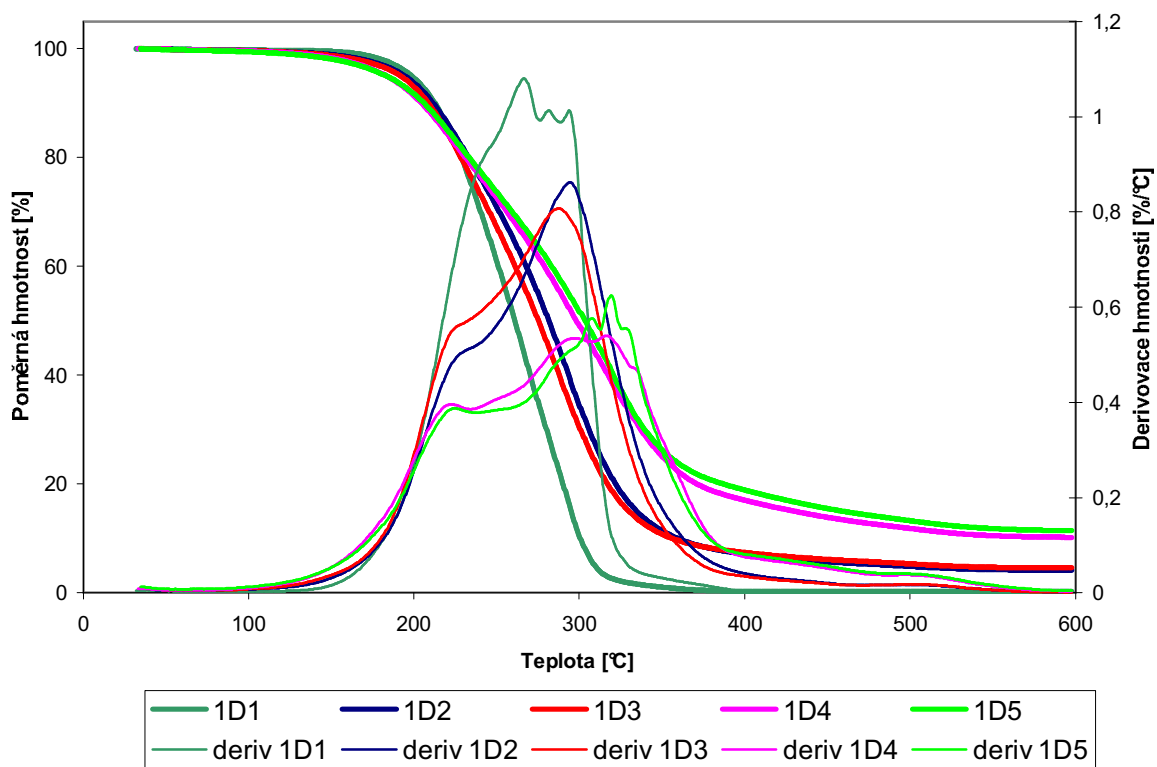
Obr.17 Průběh TGA analýzy vzorků 1Ax



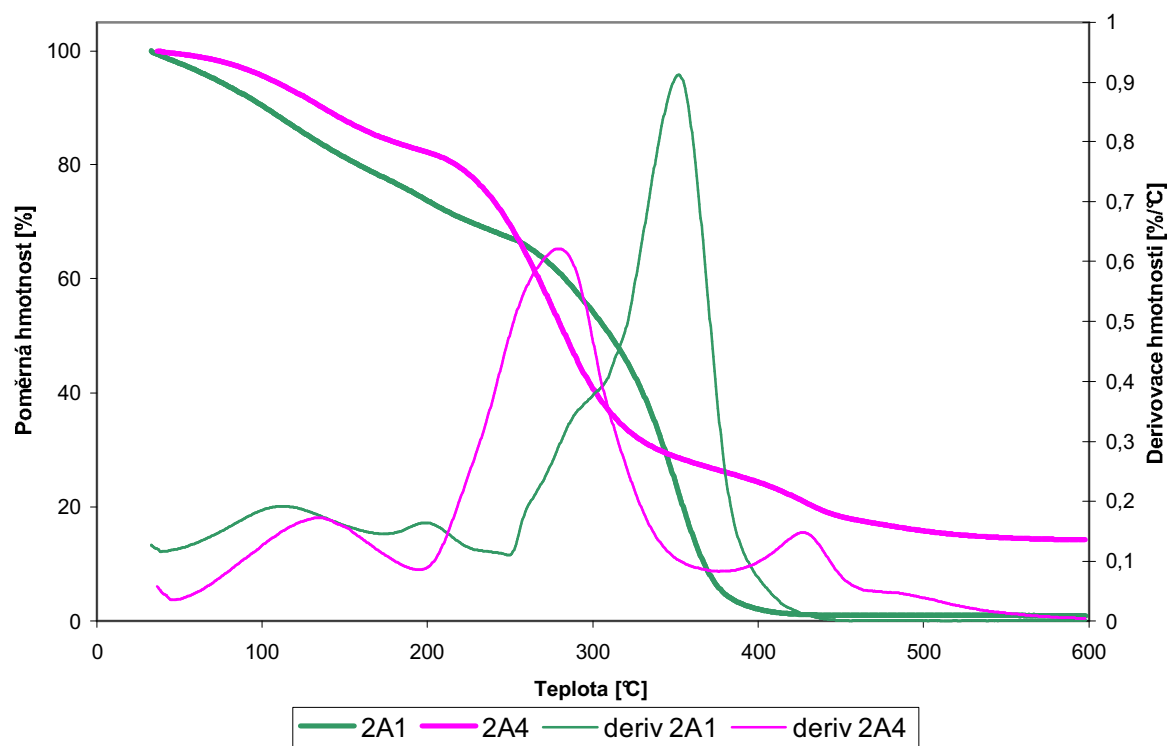
Obr.18 Průběh TGA analýzy vzorků 1Bx



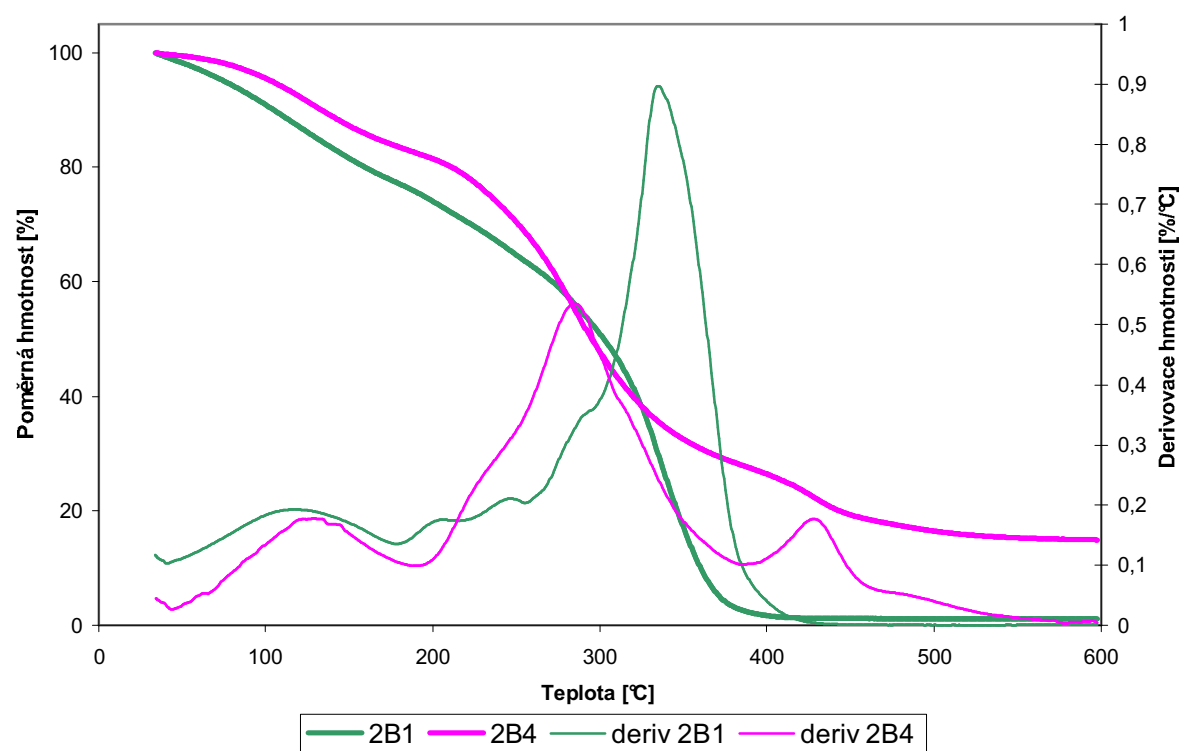
Obr.19 Průběh TGA analýzy vzorků 1Cx



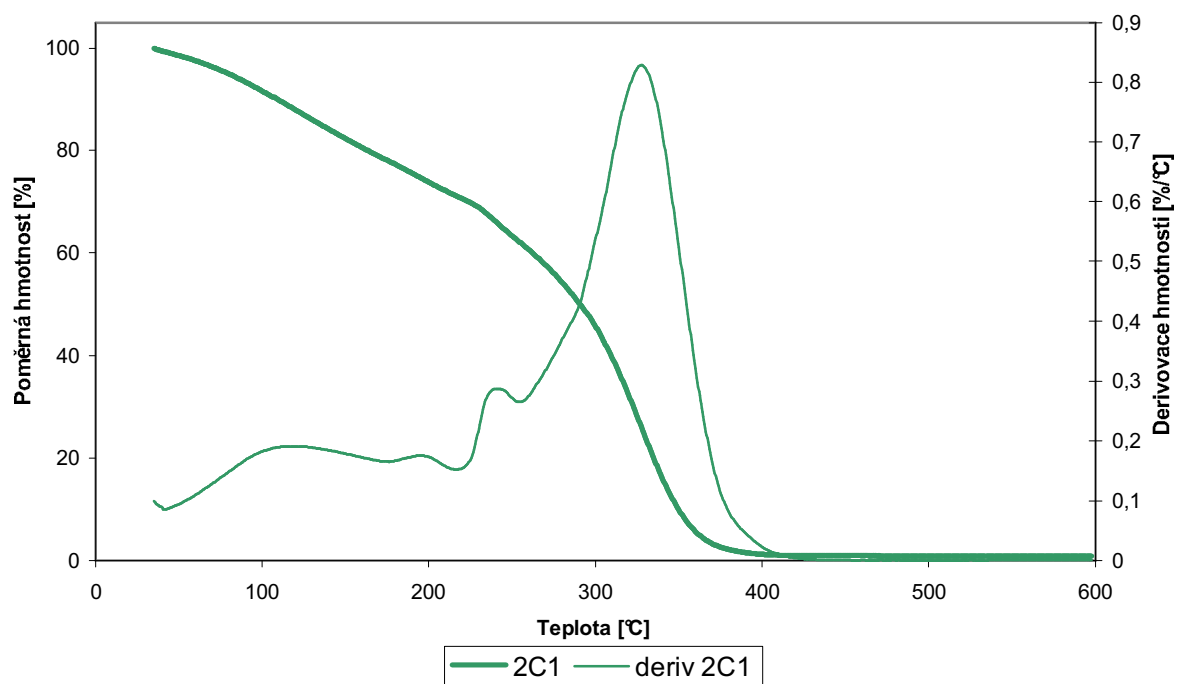
Obr.20 Průběh TGA analýzy vzorků 1Dx



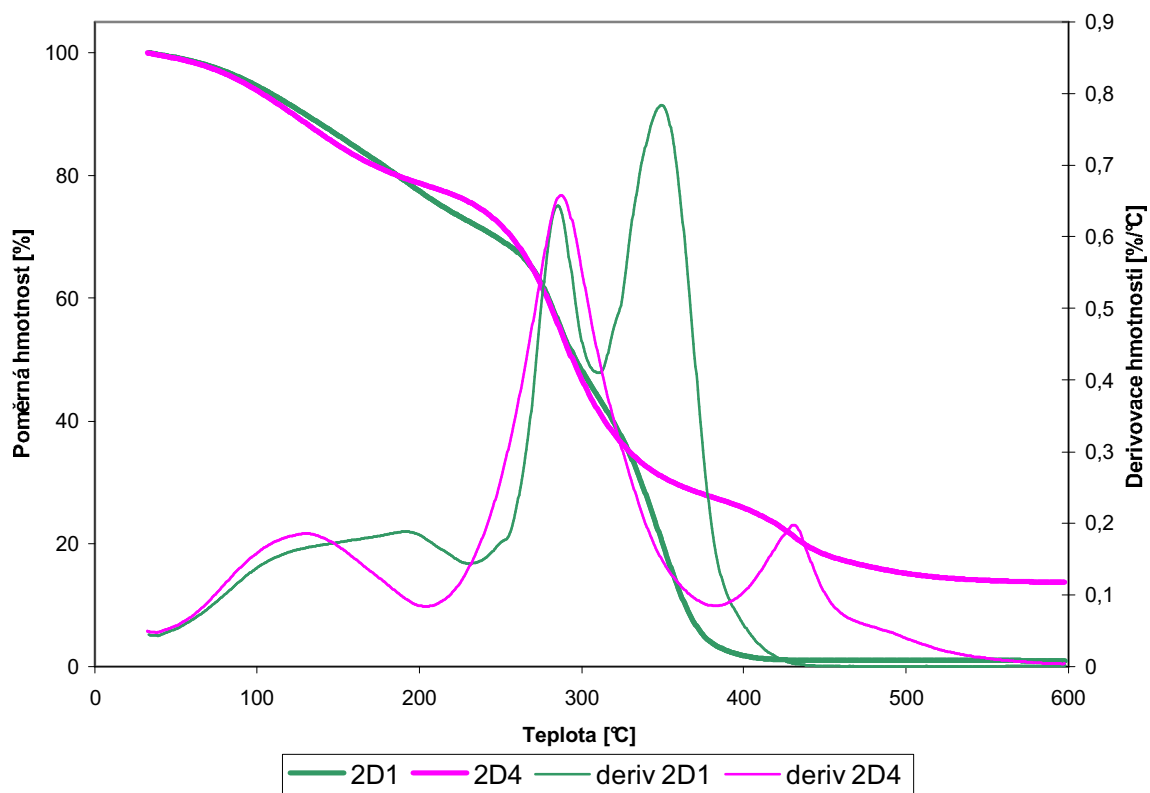
Obr.21 Průběh TGA analýzy vzorků 2A1 a 2A4



Obr.22 Průběh TGA analýzy vzorků 2B1 a 2B4



Obr.23 Průběh TGA analýzy vzorku 2C1



Obr.24 Průběh TGA analýzy vzorků 2D1 a 2D4