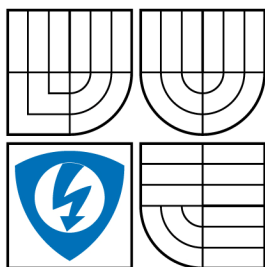


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH
TECHNOLOGIÍ
ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE



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

MECHANICKÉ VLASTNOSTI GELOVÝCH POLYMERNÍCH ELEKTROLYTŮ

MECHANICAL PROPERTIES OF GEL POLYMER ELEKTROLYTES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

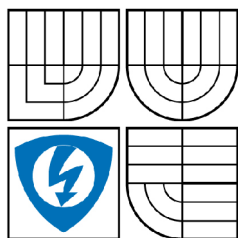
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

VLADIMÍR BÁRTA

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Doc. Ing. MARIE SEDLAŘÍKOVÁ, CSc.

BRNO 2009



VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky
a komunikačních technologií

Ústav elektrotechnologie

Bakalářská práce

bakalářský studijní obor
Mikroelektronika a technologie

Student: Vladimír Bárta

ID: 78171

Ročník: 3

Akademický rok: 2008/2009

NÁZEV TÉMATU:

Mechanické vlastnosti gelových polymerních elektrolytů

POKyny PRO VYPRACOVÁNÍ:

Prostudujte literaturu, zabývající se gelovými polymerními elektrolyty. Připravte sadu zkušebních vzorků a proměřte vlastnosti gelových polymerních elektrolytů se zaměřením na optimalizaci stupně polymerace a s tím souvisejících mechanických a elektrických vlastností. Zjistěte vliv přídavku nanočástic na tyto vlastnosti.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání: 9.2.2009

Termín odevzdání: 3.6.2009

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

prof. Ing. Radimír Vrba, CSc.
Předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

Autor bakalářské práce nesmí při vytváření bakalářské 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 § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

Abstrakt:

Tato práce se zabývá měřením el. vodivosti a mechanických vlastností gelových polymerních elektrolytů, obsahujících lithné ionty, jejich přípravou a závislostí jejich vlastností na koncentraci nanočástic Al_2O_3 v nich obsažených. 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. Their preparation and performance depends on the concentration of nanoparticles Al_2O_3 contained therein. 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, nanočástice, elektrická vodivost, mechanické vlastnosti, Youngův modul pružnosti.

Keywords:

gel polymer electrolyte, nanoparticles, electrical conductivity, mechanical properties, Young's modulus of elasticity.

Bibliografická citace díla:

BÁRTA, V. Mechanické vlastnosti gelových polymerních elektrolytů. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2009. 36 s. Vedoucí bakalářské 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 3. 6. 2009

.....

Poděkování:

Děkuji vedoucí diplomové práce Doc. Ing. Marii Sedlaříkové, CSc. a Ing. Ondřejovi Krejzovi za účinnou odbornou pomoc a cenné rady. Dále děkuji Ing. Tomášovi Nováčkovi za technickou pomoc při přípravě vzorků a Ing. Jiřímu Kotkovi Dr. za poskytnutí měřícího zařízení.

Obsah

1	Úvod.....	6
2	Polymerní elektrolyty	7
2.1	Příprava gelových elektrolytů	7
2.2	Výzkum gelů	7
2.3	Využití gelových elektrolytů	8
3	Očekávaný vývoj	10
4	Měření vodivosti elektrolytů	10
4.1	Vodivost elektrolytů	10
4.1.1	<i>Vodivost silných elektrolytů</i>	<i>12</i>
4.1.2	<i>Vodivost slabých elektrolytů</i>	<i>13</i>
4.2	Nízkofrekvenční konduktometrie	14
4.3	Impedanční spektroskopie.....	17
5	Mechanické vlastnosti.....	21
5.1	Zkouška tahem (trhací).....	21
5.2	Testovací stroje pro měření mechanických vlastností materiálu	22
5.3	Pracovní diagram	23
5.4	Pevnost v tahu.....	24
5.5	Relativní prodloužení.....	24
5.6	Youngův modul pružnosti	24
5.7	Tuhost	26
6	Experimentální část.....	27
6.1	Příprava vzorků	27
6.2	Měření elektrické vodivosti	29
6.3	Měření mechanických vlastností.....	33
7	Zhodnocení výsledků	34
8	Závěr	35
9	Literatura.....	36

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 $0,5\text{--}1,0 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$. 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 nízko 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]

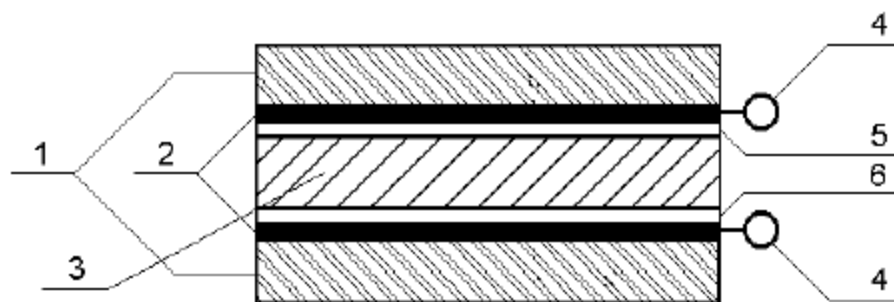
2.3 Využití gelových elektrolytů

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 vysokonapětových spínačích vlivem částečného rozkladu fluoridu sírového. Ten slouží jako izolant a zhasací 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

$$\Delta U = RI, \quad (2)$$

kde ΔU je úbytek napětí (V), R je odpor (Ω) a I je protékající proud (A). Celkový odpor lze určit ze vztahu

$$R = r \frac{l}{S}, \quad (3)$$

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:

$$G = \frac{1}{R} = g \frac{S}{l}, \quad (4)$$

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:

$$L = \frac{g}{c} \quad (5)$$

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:

$$L = L^0 - \text{konst.} \cdot \sqrt{c} \quad (6)$$

U slabých elektrolytů je koncentrace iontů dána stupněm disociace α :

$$\alpha = \frac{c_d}{c}, \quad (7)$$

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.

$$L_0 = \lim_{c \rightarrow 0} L \quad (8)$$

[3]

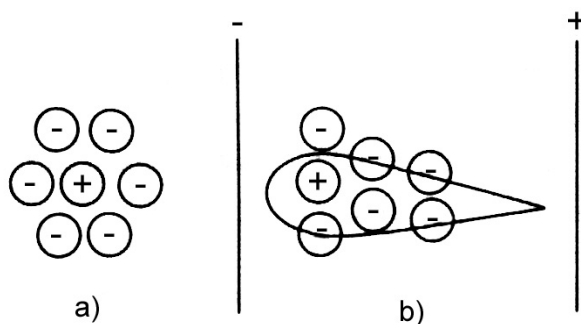
4.1.1 Vodivost silných elektrolytů

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 el. 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 el. pole, b) asymetrický oblak okolo iontu vlivem el. 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 třecího 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

$$\Lambda = \Lambda_0 - (A\Lambda_0 + B)\sqrt{c}, \quad (9)$$

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:

$$L = k \cdot a, \quad (10)$$

kde k je konstanta.

Při vysokém zředění mizí rozdíl mezi slabými a silnými elektrolyty.

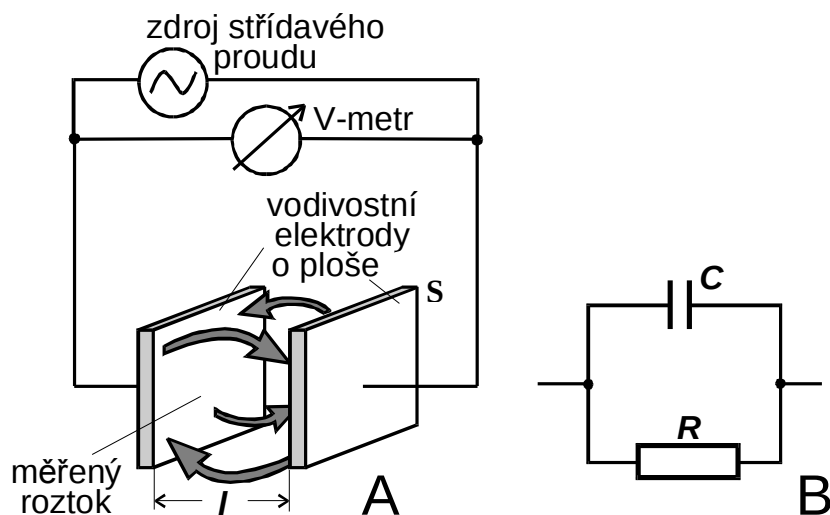
[3]

4.2 Nízkofrekvenční konduktometrie

Nf konduktometrie se používá k měření vodivosti kapalných elektrolytů. Na vodivosti se více či méně podílí všechny analyzované látky v roztoku a jejich jednotlivé příspěvky tedy nelze rozlišit. Konduktometrie je proto neselektivní analytickou metodou, poskytující informace o totálním obsahu látek v analyzovaném roztoku.

Při nf-konduktometrii je podle vodivosti analyzovaného roztoku měření optimalizováno volbou frekvence střídavého proudu (řádově desetiny až jednotky kHz), jeho amplitudou a konstrukcí vodivostní nádoby tak, aby dominantní složkou impedance byl ohmický odpor.

Princip měření vodivosti roztoku je patrný na obr. 3a. Analyzovaný roztok je ve vodivostní (konduktometrické) nádobce mezi dvěma elektrodami, jimiž, aby nedocházelo k polarizaci elektrod, prochází střídavý elektrický proud. Vodivostní nádobku lze velice zjednodušeně znázornit náhradním elektrickým obvodem (obr. 3b), v němž R je ohmický odpor nádoby a C kapacita mezi elektrodami. Průchod střídavého proudu vodivostní nádobkou je charakterizován impedancí Z (Ω) tohoto obvodu, která je rovna vektorovému součtu ohmického odporu nádoby R a kapacitní reaktance X_c .



Obr.3 Schéma měření vodivosti roztoku (A) a zjednodušený elektrický náhradní obvod vodivostní elektrochemické nádoby (B) [3]

Ohmický odpor je na frekvenci střídavého proudu nezávislá složka impedance a kapacitní reaktance, představující příspěvek kapacity nádoby, je složka impedance

frekvenčně závislá, $X_C = 1/2\pi fC$, kde f je frekvence střídavého proudu. Vztah mezi napětím měřeným voltmetrem a zjišťovanou impedancí je dán vztahem:

$$U = I \cdot Z \quad (11)$$

Je-li střídavý proud konstantní, je měřené napětí přímo úměrné impedanci vodivostní nádoby s analyzovaným roztokem.

Odpor ve vodivostní nádobce mezi elektrodami o ploše S (cm²) ve vzdálenosti l (cm) od sebe je dán vztahem (3):

$$R = r \frac{l}{S}$$

Jelikož odpor mezi elektrodami je nepřímo úměrný koncentraci iontů, je z analytického hlediska výhodnější měřit vodivost G (S) podle vztahu (4):

$$G = \frac{1}{R} = g \frac{S}{l}$$

kde g (S/cm) je měrná vodivost. Ta charakterizuje analyzovaný roztok, zatímco podíl S/l charakterizuje experimentální zařízení, vodivostní nádobku.

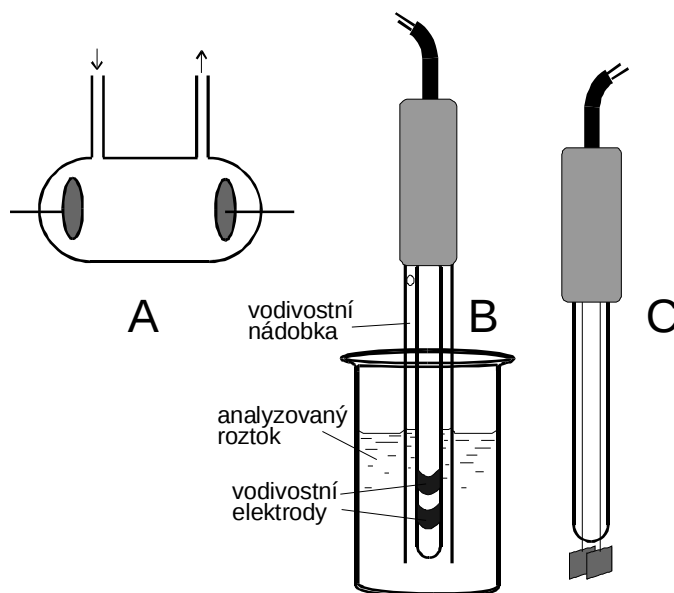
$$g = G \frac{l}{S} = G \cdot K_C \quad (12)$$

K_C (cm⁻¹) je tzv. konstanta vodivostní nádoby. Aby bylo možno ze změřené vodivosti G v dané vodivostní nádobce určit měrnou vodivost analyzovaného roztoku, musí být její hodnota známa. Ve většině případů ji nelze určit z geometrických rozměrů. Elektrody v nádobkách nejsou přesně planární a paralelní, elektrické pole mezi nimi není přesně ohraničeno jejich rozměry. Proto se danou nádobkou změří vodivost standardního roztoku o známé měrné vodivosti a konstanta K_C se vypočítá z rov. (12). Základní standardní roztoky pro tato měření jsou v tab. 1. Při řádně optimalizovaném vodivostním měření se nesmí konstanta vodivostní nádoby měnit s frekvencí střídavého proudu. Vhodné geometrické uspořádání nádoby je obvykle zajištěno výrobcem, optimální frekvenci a amplitudu střídavého proudu je třeba nastavit při analýze. Moderní konduktometry provádí tuto optimalizaci automaticky.

Tab. 1: Standardní roztoky KCl pro zjišťování konstant vodivostních nádobek

koncentrace [mol.l ⁻¹]	příprava [g KCl/l]	T [°C]	γ [μ S/cm]
1	74,2460	0	65176
		18	97838
		25	111342
0,1	7,4365	0	65176
		18	11167
		25	12856
0,01	0,7440	0	773,6
		18	1220,5
		25	1408,8

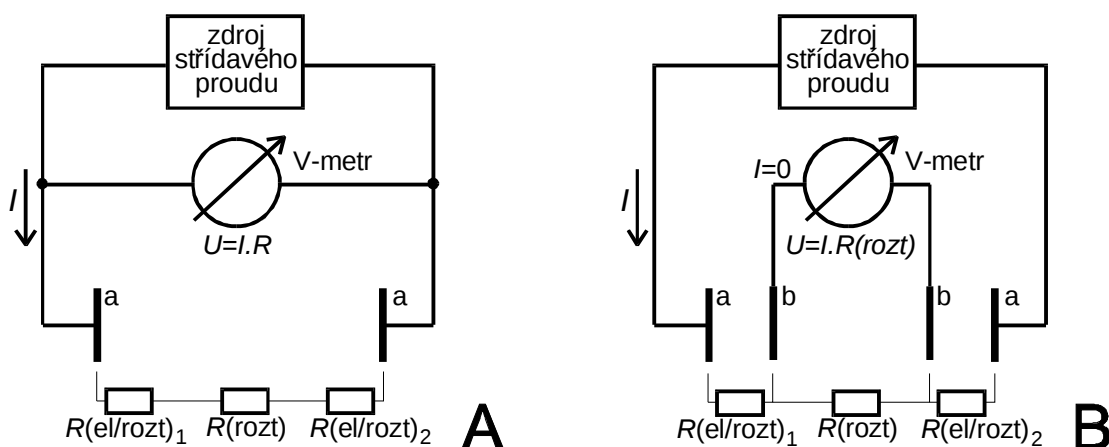
Vodivostní nádoby k měření vodivosti jsou různých konstrukcí podle účelu, ke kterému mají sloužit. Pro jednorázová měření vodivosti se používají nádoby ponorné, pro kontinuální monitorování vodivosti různé typy nádobek průtokových; příklady jsou na obr. 4. Vodivostní elektrody jsou zpravidla elektrolyticky pokrývány platinovou černí pro zvětšení povrchu a tím ke snížení možnosti jejich polarizace. Pro přesná měření se používají nádoby termostatované, protože vodivost závisí na teplotě. V moderních konduktometrech jsou teplotní změny vodivosti analyzovaného roztoku korigovány automaticky, teplota roztoku je měřena teplotním čidlem integrovaným ve vodivostní nádobce.



Obr.4 Příklady konstrukčních uspořádání vodivostních nádobek pro kontinuální měření průtoku (A) a nádobek ponorných (B, C) [3]

Vodivost lze měřit ve dvoelektrodovém uspořádání vodivostní nádoby nebo, s výhodou, v uspořádání čtyřelektrodovém. Rozdíl v zapojení je na obr. 5.

Ve dvoelektrodovém uspořádání se v důsledku procházejícího proudu mohou na elektrodách vytvářet různé povlaky, které přispívají k celkovému odporu v nádobce, může se projevit i ne zcela eliminovaná polarizace elektrod. Velikost měřeného napětí proto závisí na celkovém odporu v nádobce, tj. nejen na odporu roztoku $R(\text{rozt})$, který je analytickým signálem, ale i na stavu elektrod a na odporech na rozhraní elektroda/roztok $R(\text{el/rozt})$.



Obr.5 Schéma dvoelektrodové (A) a čtyřelektrodové (B) vodivostní nádoby [3]

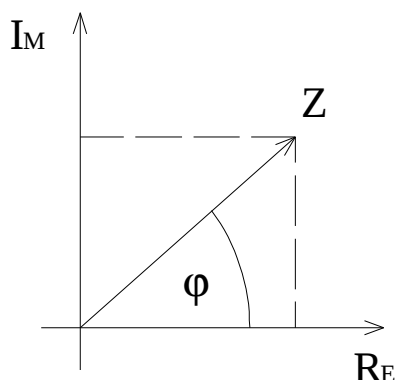
Ve čtyřelektrodovém uspořádání prochází proud jednou dvojicí elektrod, mezi něž je vložena další dvojice elektrod, na nichž je měřeno napětí za bezproudého stavu. Takto změřené napětí není ovlivněno jevy, k nimž dochází na elektrodách, jimiž teče proud a závisí proto pouze na odporu roztoku.

[3]

4.3 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. 6).



Obr.6 Reálná a imaginární složka impedance [3]

Lze ji vyjádřit také ve tvaru:

$$\bar{Z} = Z \cdot e^{jj\varphi}, \quad (13)$$

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

Na obr. 7 jsou zobrazena impedance spektra některých základních obvodů.

Na obr. 7a vidíme sériovou kombinaci rezistoru a kapacitoru. Hodnota el. 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. 14b zobrazuje paralelní kombinaci $R \parallel C$. Grafem obvodu je polovina kružnice, jejíž průměr na reálné ose zobrazuje hodnotu el. odporu rezistoru. Pro $f \rightarrow \infty$ je $\bar{Z} = 0$, pro $f \rightarrow 0$ je $\bar{Z} = R$.

Obvod na obr. 7c je složen z rezistoru a prvku *CPE*, který se nazývá konstantní fázový element. Je to prvek s konstantním fázovým posuvem a jeho hodnotu lze vyjádřit rovnicí:

$$CPE = Q(j\omega)^n, \quad (14)$$

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.

$$R_w = \frac{A_w}{\sqrt{\omega}}, \quad (15)$$

$$C_w = \frac{1}{A_w \sqrt{\omega}}, \quad (16)$$

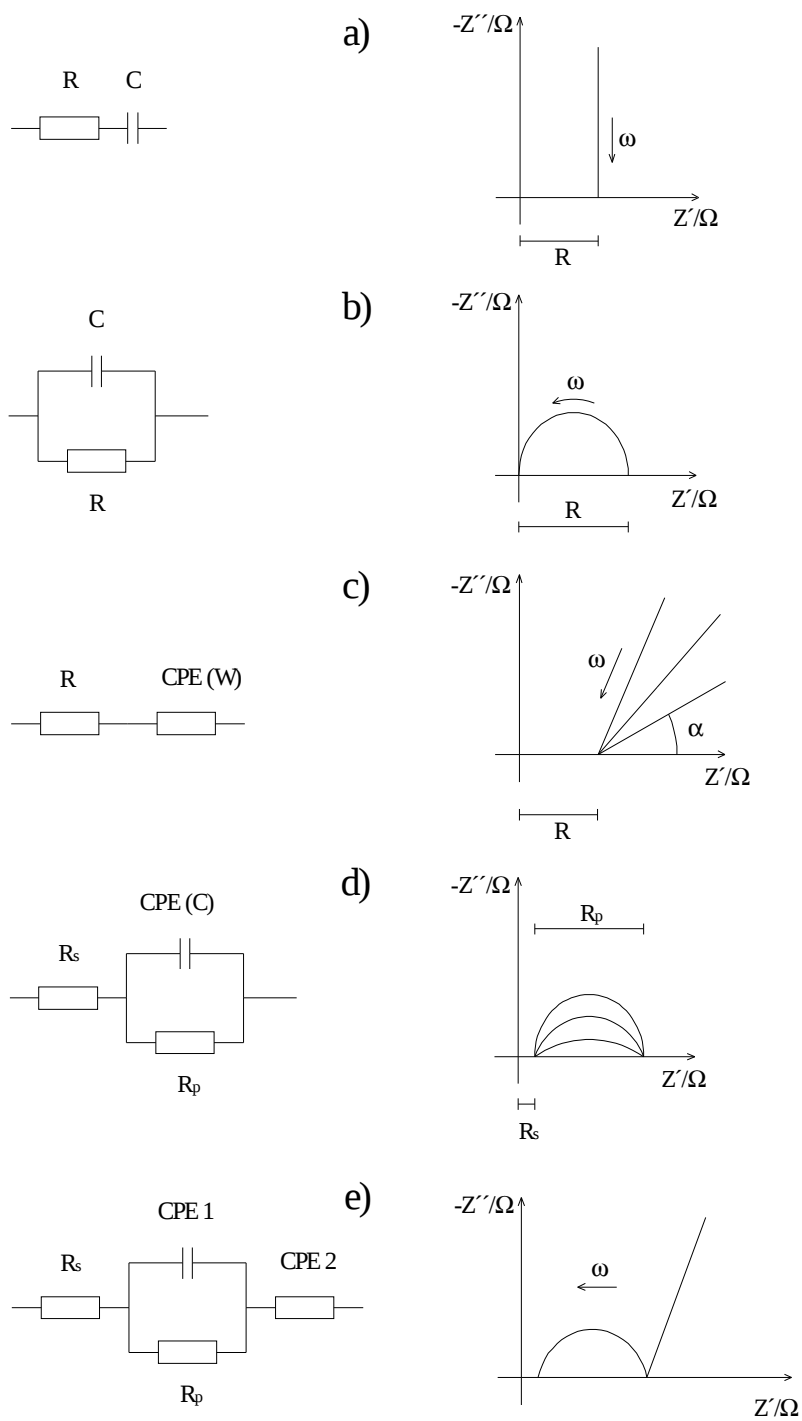
kde A_w je Warburgova konstanta.

Obvod na obr. 7d 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. 7e vznikne z obvodu na obr. 7d 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 $\text{Re}(Y)$, $\text{Im}(Y)$.

$$\begin{aligned} \text{Re}(Y) &= \int_0^{2p} X \cos(\omega t) dt \\ \text{Im}(Y) &= \int_0^{2p} X \sin(\omega t) dt \end{aligned}, \quad (17)$$



Obr. 7 Impedanční spektra různých obvodů [3]

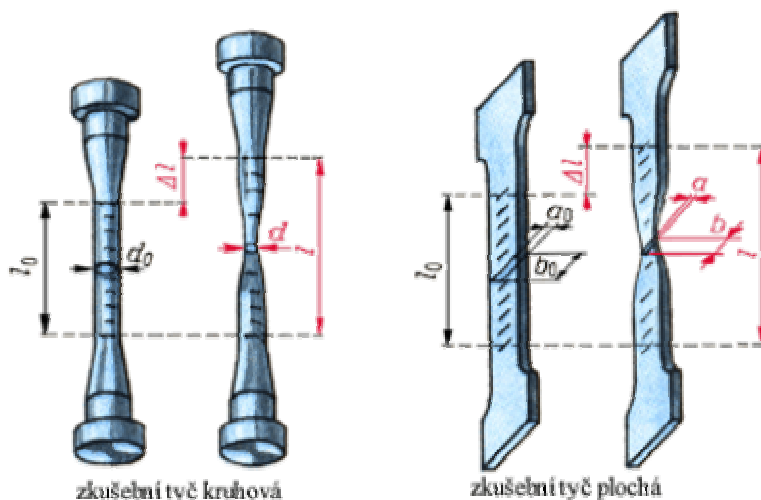
[3]

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.

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. 8). 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.8 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 $1\text{ }\mu\text{m}$ 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.

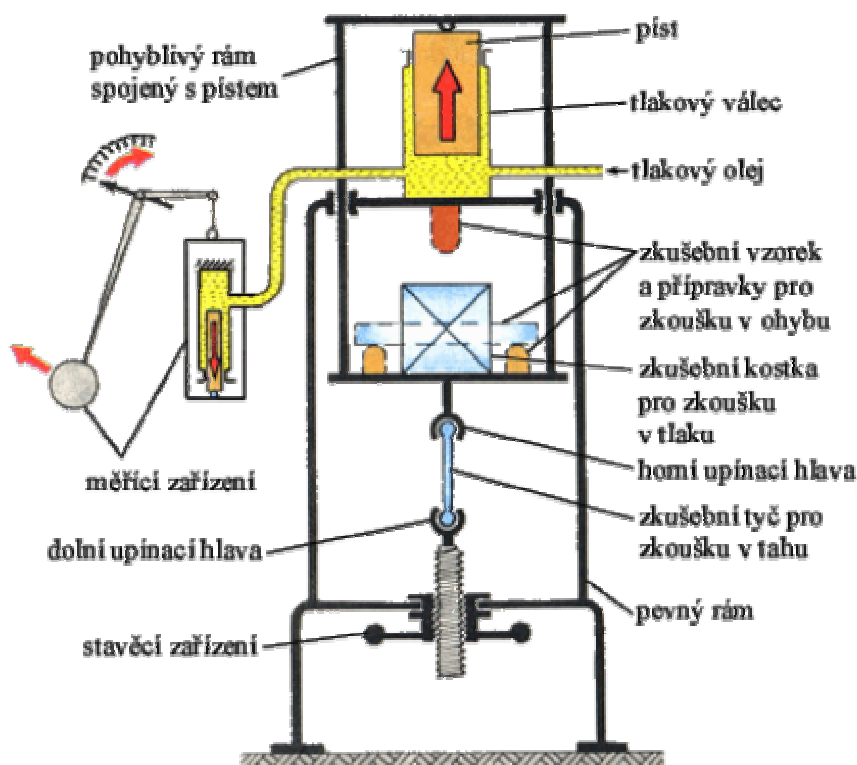
Zkušební stroje se vyrábí buď jako elektromechanické, nebo jako hydraulické. Hlavním rozdílem je způsob, jakým je generována síla na zkušební vzorek.

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.9.

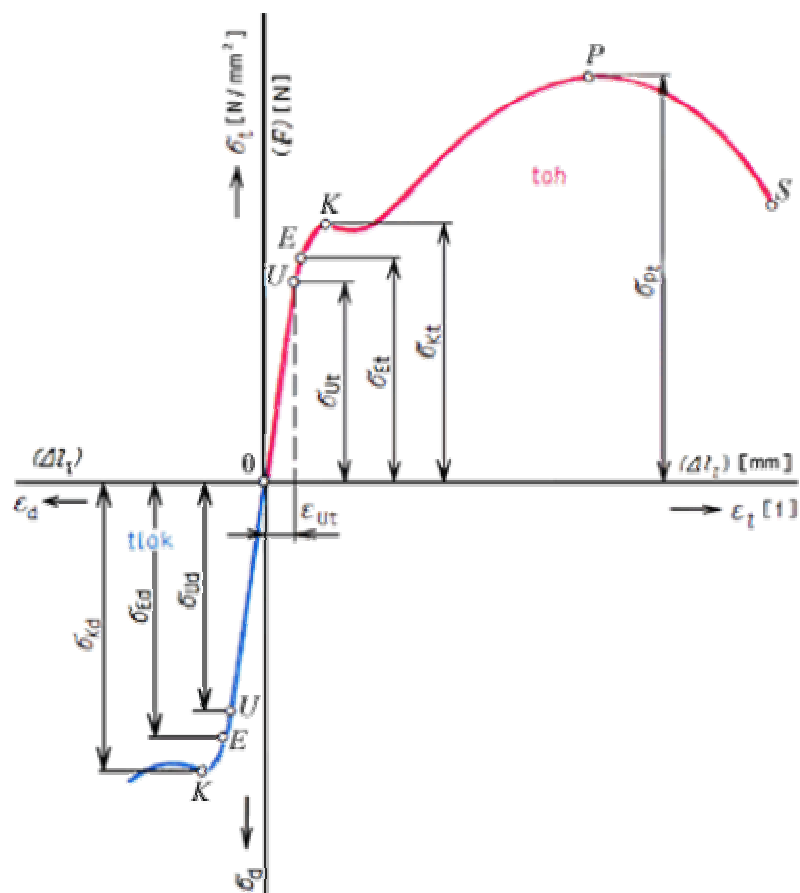
Elektromechanické stroje mají možnost dosáhnout širokého spektra rychlostí a délky posuvu, hydraulické stroje zase dosáhnou lépe vysoké hodnoty tlaku (tahu).

[7]



Obr.9 Schéma univerzálního hydraulického zkušebního stroje pro zkoušku tahem, tlakem a ohybem [6]

5.3 Pracovní diagram



Obr.10 Příklad pracovního diagramu zkoušky tahem a tlakem [6]

Pracovní diagram je průběh napětí σ působícího na materiál v závislosti na prodloužení materiálu ϵ . Nacházejí se na něm body, které charakterizují materiál:

Mez úměrnosti – odpovídá napětí σ_U v bodě U, při kterém je ještě prodloužení vzorku úměrné napětí.

Mez pružnosti – odpovídá napětí σ_E v bodě E, které po odlehčení vzorku nevyvolá trvalé deformace. Až po bod E je protažení pružné.

Při dalším působení zatížení již nastanou trvalé změny a vzorek se nevrátí do původní délky.

Mez kluzu v tahu – odpovídá napětí σ_K v bodě K, při kterém začíná docházet ve zkoušeném vzorku k trvalým deformacím.

Mez pevnosti v tahu – odpovídá napětí σ_P v bodě P, při které dochází k přetržení zkoušeného vzorku.

[6]

5.4 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:

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad (18)$$

kde σ je tahové napětí (MPa), F je síla působící na vzorek rovnoběžně s povrchem (N) a S je plocha příčného průřezu vzorku (mm²), 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]

5.5 Relativní prodloužení

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

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \cdot 100 \quad (19)$$

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]

5.6 Youngův modul pružnosti

Při namáhání těles, ať už tahem, smykem nebo všestranným tlakem, napětí, tj. síla přepočtená na jednotkovou plochu, v nich vyvolává deformaci, kterou chápeme jako relativní změnu tvaru.

Napětí a deformace jsou vzájemně úměrné až po mez úměrnosti. Konstanta úměrnosti se nazývá modul pružnosti. Modul pružnosti pro tahové namáhání vzorku se nazývá Youngův

modul nebo modul pružnosti v tahu a užívá se pro něj symbol E . Vyjadřuje odolnost materiálu vůči deformaci.

Napíná-li se těleso délky l_0 a průřezu S do meze úměrnosti materiálu silou F ve směru jeho osy, pak pro jeho prodloužení Δl platí:

$$\Delta l = kl_0 \frac{F}{S} \quad (20)$$

Konstantu k nahradíme její převrácenou hodnotou:

$$E = \frac{1}{k} \quad (21)$$

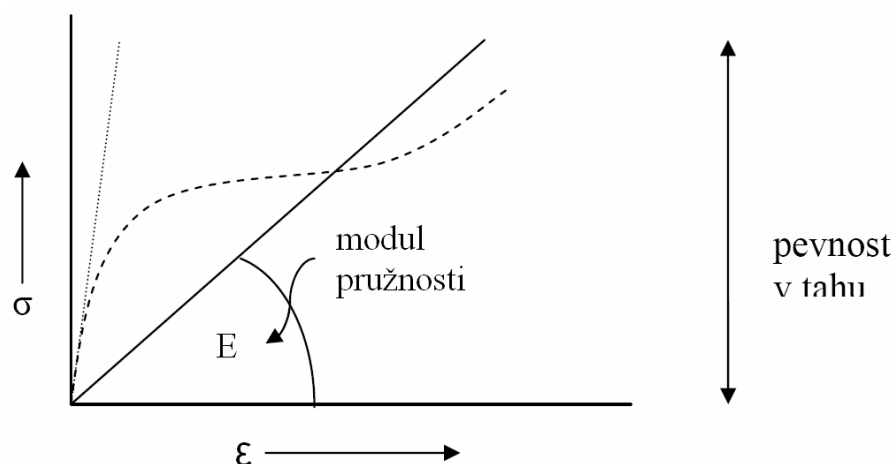
Konstanta E se nazývá modul pružnosti v tahu (Youngův modul pružnosti). Je to konstanta, která vyjadřuje pružnost materiálu při namáhání v tahu. Číselná hodnota modulu pružnosti v tahu je rovna velikosti napětí, které by danou délku prodloužilo na dvojnásobek původní délky. Hookův zákon, který říká, že relativní prodloužení je přímo úměrné normálovému napětí, pokud namáhání nepřekročí mez úměrnosti, zní:

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \frac{s}{E} = e \quad (22)$$

Po úpravě a dosazení do vztahu (20) vyplyne vztah pro stanovení modulu pružnosti:

$$E = \frac{F}{S} \cdot \frac{l_0}{\Delta l} \quad (23)$$

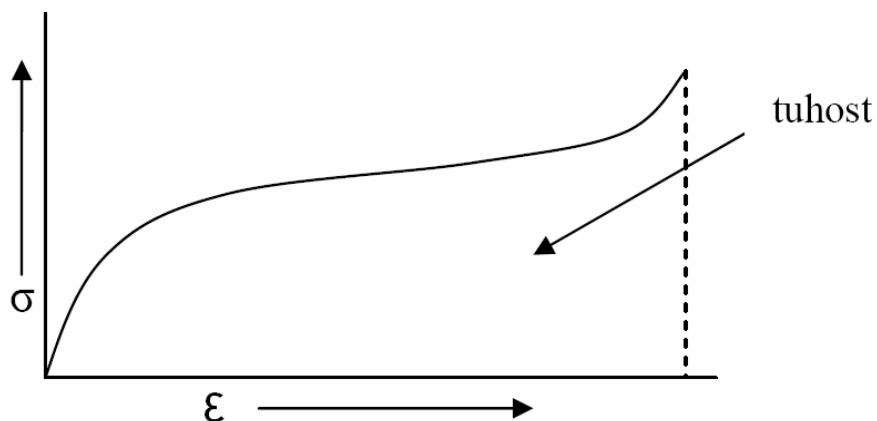
Pro většinu polymerních materiálů není deformační křivka lineární a podobá se spíše závislosti znázorněné čárkovanou čarou, tj. hodnota tažného modulu není konstantní a je závislá na napětí, viz. obr. 11. V těchto případech se modul pružnosti obvykle stanoví jako směrnice tečny k deformační křivce v počátku (tečkovaná přímka).



Obr.11 Modul pružnosti [4]

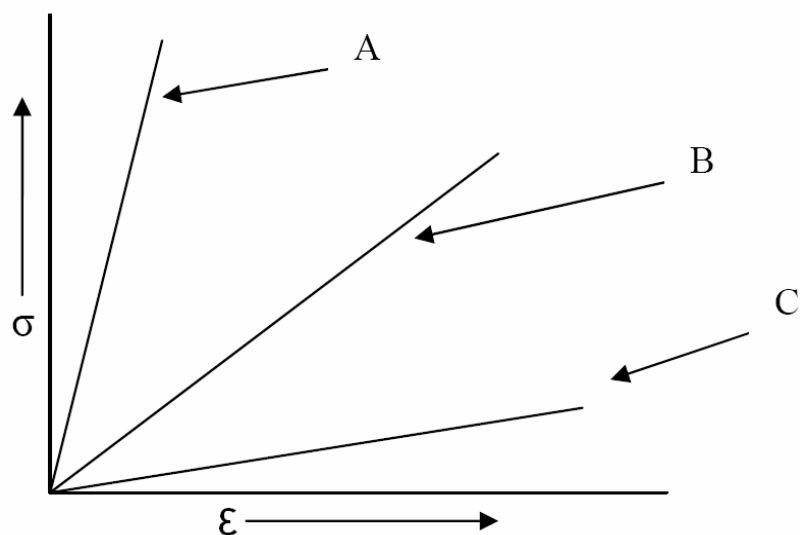
5.7 Tuhost

Další významnou charakteristikou, kterou lze z deformační závislosti vzorku získat, je tuhost W , která je vyjádřením práce, energie nezbytné k deformaci, respektive přetržení testovaného vzorku. Tuhost je dána plochou pod deformační křivkou, viz. obr. 12.



Obr.12 Tuhost materiálu [4]

Podle pevnosti v tahu a tuhosti lze rozlišit několik případů znázorněných na obrázku 13. Čára A znázorňuje deformační čáru materiálu křehkého, tj. pevného ale ne tuhého, čára B tělesa dostatečně pevného i tuhého a čára C tělesa málo pevného i tuhého.



Obr.13 Různé typy materiálů [4]

[4, 5]

6 Experimentální část

Úkolem této práce bylo připravit vzorky gelových elektrolytů s různou koncentrací elektrolytu a nanočástic Al_2O_3 , změřit jejich elektrickou vodivost v závislosti na teplotě a některé mechanické vlastnosti.

6.1 Příprava vzorků

Sada A

Byly připraveny 2 stejné sady vzorků gelových elektrolytů (jedna sada pro měření vodivosti, druhá pro měření mechanických vlastností). Vzorky obsahovaly chloristan lithný (LiClO_4) smíchaný s propylenkarbonátem (PC) tvořící elektrolyt, jako monomer byl použit methylmetakrylát (MMA), monomer 2-ethoxyethyl metakrylát (EOEMA), iniciátor polymerizace 2,2'-azobis(isobutyronitril) (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 EOEMA, AIBN, nanočástice Al_2O_3 a MMA. Směsi byly zamíchány pomocí ultrazvukové míchačky a poté rozděleny pipetou po 4ml do Petriho misek o průměru 60mm a zakryty víčkem. Vzorky byly vloženy do sušicího boxu na dobu 120 minut při teplotě 80°C , kde zpolymerovaly.

Po vyjmutí ze sušicího boxu nebyly vzorky dostatečně tuhé. Oddělení vzorků z Petriho misky bylo obtížné, tahaly se a ulpívaly na misce. Vzorek A3 a A5 nebylo možné oddělit vůbec. Proto u těchto vzorků nebylo možné provést měření mechanických vlastností.

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

	1M LiClO_4 v PC	PC	MMA	EOEMA	AIBN	Al_2O_3
	ml	ml	ml	ml	g	g
A0 (1M LiClO_4)	4	-	5,972	0,028	0,096	-
A1 (0,1M LiClO_4)	0,4	3,6	5,972	0,028	0,096	-
A2A (0,2M LiClO_4)	0,8	3,2	5,972	0,028	0,096	-
A2B (0,2M LiClO_4)	0,8	3,2	5,972	0,028	0,096	0,554
A2C (0,2M LiClO_4)	0,8	3,2	5,972	0,028	0,096	1,169
A3 (0,3M LiClO_4)	1,2	2,8	5,972	0,028	0,096	-
A4 (0,5M LiClO_4)	2	2	5,972	0,028	0,096	-
A5 (0,8M LiClO_4)	3,2	0,8	5,972	0,028	0,096	-

Sada B

Dále byly připraveny další dvě sady vzorků. Ty obsahovaly chloristan lithný (LiClO_4) smíchaný s propylenkarbonátem (PC) tvořící elektrolyt, jako monomer byl použit methylmetakrylát (MMA), síťovací činidlo ethylen-dimetakrylát (EDMA), iniciátor polymerizace 2,2'azobis(isobutyronitril) (AIBN) a nanočástice Al_2O_3 .

Příprava probíhala jako u předešlých vzorků.

Po vyjmutí ze sušícího boxu byly vzorky dostatečně tuhé, povrch byl hladký, z misky šly dobře oddělit. Vzorky bez nanočástic byly průhledné, vzorky s nanočásticemi B2B a B2C měly bílou barvu.

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

	1M LiClO_4 v PC	PC	MMA	EDMA	AIBN	Al_2O_3
	ml	ml	ml	ml	g	g
B0	4	-	5,972	0,028	0,096	-
B1	0,4	3,6	5,972	0,028	0,096	-
B2A	0,8	3,2	5,972	0,028	0,096	-
B2B	0,8	3,2	5,972	0,028	0,096	0,554
B2C	0,8	3,2	5,972	0,028	0,096	1,169
B3	1,2	2,8	5,972	0,028	0,096	-
B4	2	2	5,972	0,028	0,096	-
B5	3,2	0,8	5,972	0,028	0,096	-

Postup výpočtu složení vzorků:

Měrná hmotnost	PC	1,189 g/ml
	LiClO_4	2,428 g/ml
	MMA	0,936 g/ml
	EDMA	1,051 g/ml

Hmotnost LiClO_4 ve 30 ml 1M roztoku:

$$M_r \cdot V \cdot M = 106,39 \cdot 0,03 \cdot 1 = \underline{\underline{3,192}} \text{ g}$$

M_r – molekulová relativní hmotnost LiClO_4

V – objem roztoku

M – molární zastoupení LiClO_4

Hmotnost přispaných nanočástic Al_2O_3 :

Hmotnost LiClO_4 v 0,8 ml 1M roztoku:

$$M_r \cdot V \cdot M = 106,39 \cdot 0,0008 \cdot 1 = \underline{\underline{0,085}} \text{ g}$$

V 0,8 ml roztoku je $\frac{0,085}{2,428} = \underline{\underline{0,035}}$ ml LiClO_4 .

Složení roztoku je tedy 0,035 ml LiClO_4 + 0,765 ml PC

Hmotnost roztoku $0,085 + 0,765 \cdot 1,189 = 0,995\text{g}$

Hmotnost gelu: $3,2 \cdot 1,189 + 0,995 + 5,972 \cdot 0,936 + 0,028 \cdot 1,051 + 0,096 = \underline{\underline{10,52}}$ g

Hmotnost nanočástic: 5% wt: $10,52 \cdot \frac{5}{95} = \underline{\underline{0,554}}$ g

 10% wt: $10,52 \cdot \frac{10}{90} = \underline{\underline{1,169}}$ g

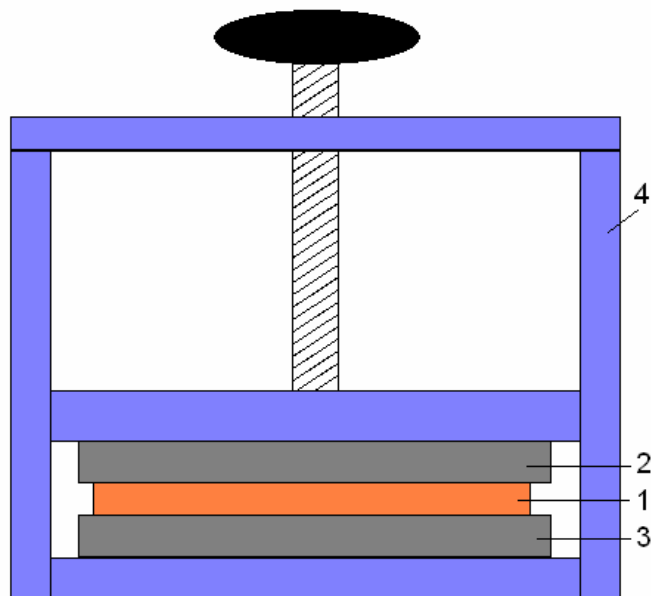
6.2 Měření elektrické vodivosti

Cílem měření bylo zjistit tepelnou závislost měrné elektrické vodivosti gelových elektrolytů v rozsahu -50 až $+70^\circ\text{C}$. Měření probíhalo zvlášť pro záporné teploty (-50 až $+20^\circ\text{C}$) a kladné teploty ($+25^\circ\text{C}$ až $+70^\circ\text{C}$).

Vyříznutý čtvereček vzorku gelového elektrolytu byl umístěn mezi dvě čtvercové elektrody o rozměrech 1x1 cm a celý systém byl zajištěn svorkou jak je znázorněno na obr.14.

Rozměry elektrod: Elektroda 1: 1x1x0,96 mm

Elektroda 2: 1x1x0,94 mm



Obr.14 Schéma upevnění vzorku: 1 – vzorek gelového elektrolytu, 2- elektroda č. 1, 3 – elektroda č. 2, 4 - svorka

Při měření el. vodivosti v záporných teplotách byla použita soustava elektrod s gelem upevněná ve svorce, zobrazená na obr. 14. Do skleněné nádoby byl umístěn tento elektrodový systém se vzorkem gelu a teplotní sonda k monitorování teploty. K utěsnění byla použita buničina. Tato nádoba byla pak vložena do nádoby vyrobené z polystyrénu, aby byla zajištěna tepelná izolace od okolí. Elektrodový systém byl dvojvodičově připojen k přístroji EC-Logic a následně byl spuštěn měřicí program.

Přisypáváním suchého ledu do polystyrénové nádoby byla dosažena potřebná teplota a v programu EC-logic bylo zobrazeno impedanční spektrum vzorku. Měření probíhalo v rozsahu 100Hz – 1MHz po 25 krocích.

Po ukončení měření byla mikrometrem změřena tloušťka celého systému. Ze známých rozměrů elektrod byla vypočtena tloušťka vzorku.

Měrná elektrická vodivost byla určena ze vztahu:

$$g = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S} \quad (24)$$

R – odpor zjištěný z impedančního spektra

l – tloušťka gelu

S – plocha elektrod

Příklad výpočtu:

$$\text{Vzorek A2A při } -15^{\circ}\text{C: } g = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S} = \frac{1}{78325} \cdot \frac{0,084}{1} = \underline{\underline{1,07 \cdot 10^{-6} \text{ S/cm}}}$$

Při měření el. vodivosti v kladných teplotách byla opět použita soustava elektrod vyobrazená na obr. 14. Svěrka s elektrodami a gelovým elektrolytem byla umístěna do skleněné nádoby spolu s teplotní sondou a utěsněna. Tato skleněná nádoba byla vložena do větší nádoby s vodou umístěnou na ohřívači. Elektrody byly připojeny dvojvodičově k přístroji EC-Logic.

Při měření byl vzorek temperován na zvolené teplotě přibližně 2 minuty a pak bylo měřicím programem zobrazeno impedanční spektrum vzorku.

Po ukončení měření byla opět změřena tloušťka systému elektrod a gelu a vypočtena tloušťka gelu.

Měrná el. vodivost byla vypočítána podle vztahu (24).

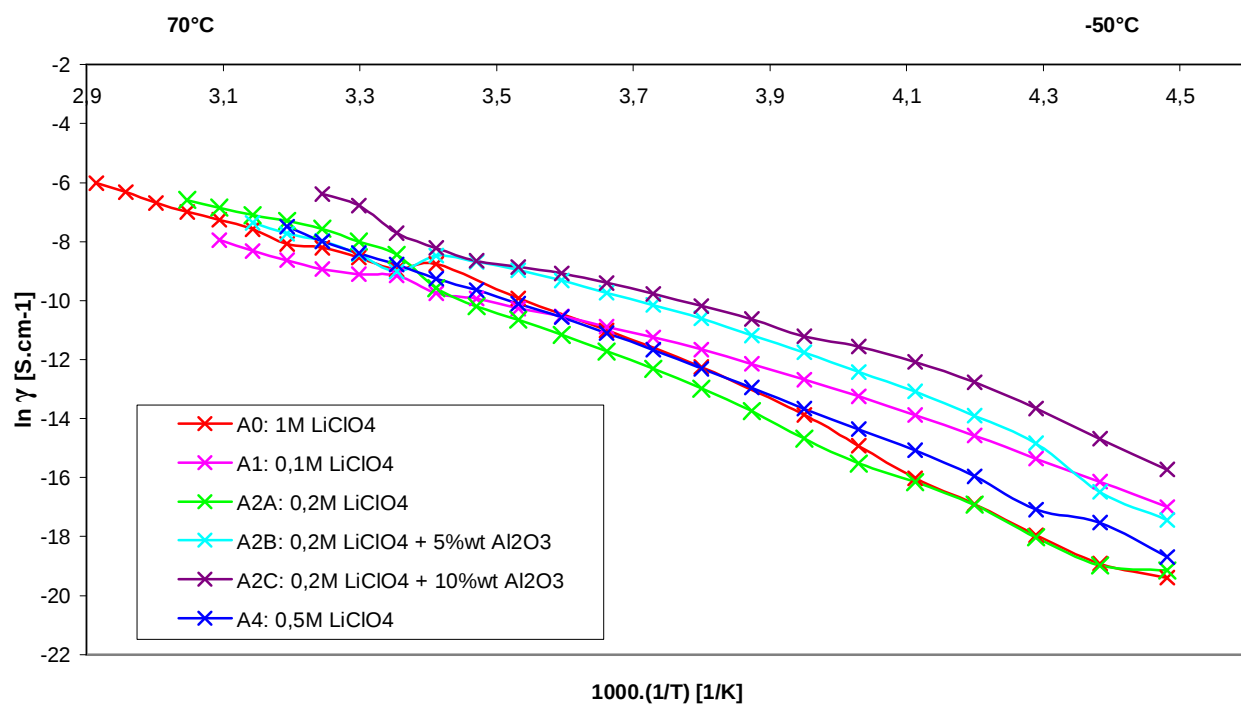
Výsledky naměřených hodnot měrné el. vodivosti jsou uvedeny v tabulkách 4 a 5. Teplotní závislosti měrné el. vodivosti jsou na obr. 15 a 16.

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

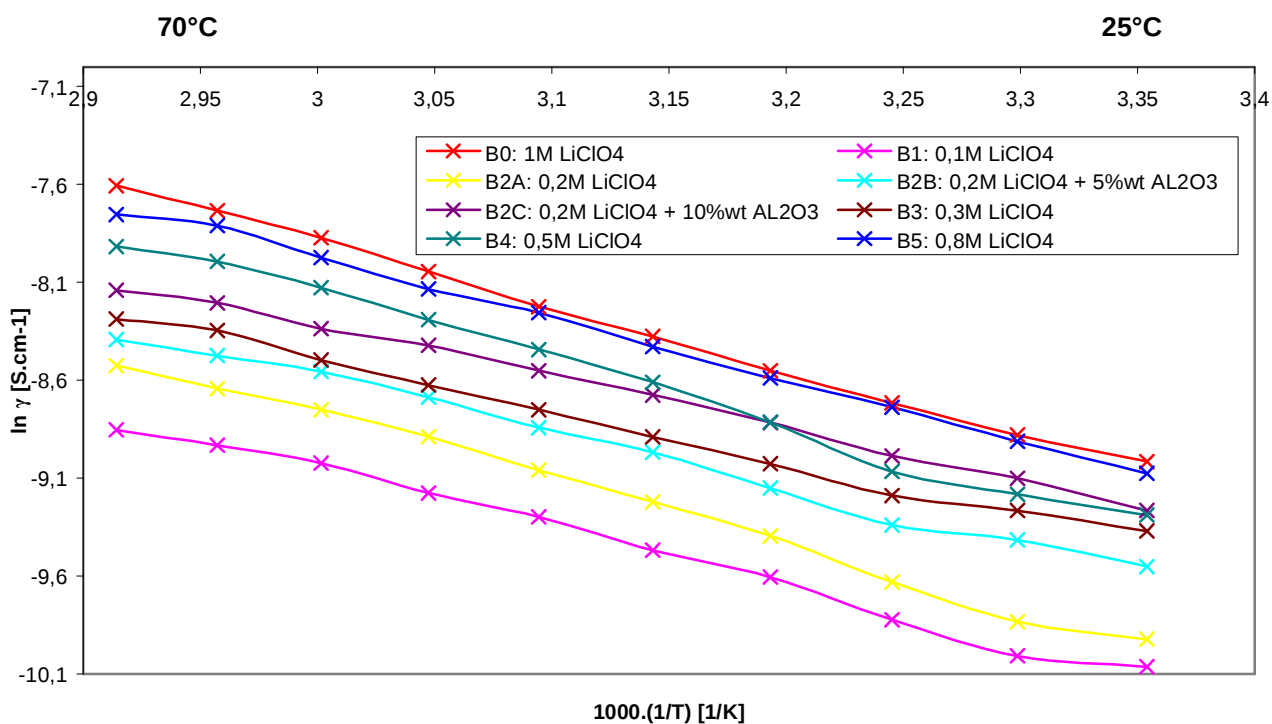
	A0 1M LiClO ₄	A1 0,1M LiClO ₄	A2A 0,2M LiClO ₄	A2B 0,2M LiClO ₄ + 5%wt Al ₂ O ₃	A2C 0,2M LiClO ₄ + 10%wt Al ₂ O ₃	A4 0,5M LiClO ₄
T [°C]	γ [S/cm]	γ [S/cm]	γ [S/cm]	γ [S/cm]	γ [S/cm]	γ [S/cm]
70	2,44E-03	-	-	-	-	-
65	1,79E-03	-	-	-	-	-
60	1,25E-03	-	-	-	-	-
55	9,22E-04	-	1,37E-03	-	-	-
50	7,04E-04	3,54E-04	1,06E-03	-	-	-
45	5,14E-04	2,45E-04	8,24E-04	6,37E-04	-	-
40	3,09E-04	1,79E-04	6,77E-04	4,39E-04	-	5,59E-04
35	2,73E-04	1,31E-04	5,19E-04	3,41E-04	1,69E-03	3,39E-04
30	1,94E-04	1,10E-04	3,33E-04	2,18E-04	1,14E-03	2,28E-04
25	1,30E-04	1,07E-04	2,15E-04	1,22E-04	4,50E-04	1,53E-04
20	1,58E-04	5,86E-05	6,95E-05	2,07E-04	2,70E-04	9,51E-05
15	-	4,86E-05	3,75E-05	1,69E-04	1,74E-04	6,48E-05
10	4,90E-05	3,47E-05	2,37E-05	1,28E-04	1,43E-04	4,08E-05
5	-	2,69E-05	1,43E-05	8,98E-05	1,15E-04	2,58E-05
0	1,65E-05	1,87E-05	8,06E-06	5,88E-05	8,29E-05	1,51E-05
-5	-	1,31E-05	4,49E-06	3,90E-05	5,72E-05	8,51E-06
-10	4,78E-06	8,67E-06	2,31E-06	2,48E-05	3,80E-05	4,50E-06
-15	-	5,31E-06	1,07E-06	1,40E-05	2,42E-05	2,39E-06
-20	9,43E-07	3,13E-06	4,24E-07	7,87E-06	1,35E-05	1,16E-06
-25	3,29E-07	1,77E-06	1,82E-07	4,04E-06	9,57E-06	5,79E-07
-30	1,10E-07	9,38E-07	9,66E-08	2,09E-06	5,63E-06	2,84E-07
-35	4,56E-08	4,66E-07	4,46E-08	9,14E-07	2,86E-06	1,17E-07
-40	1,59E-08	2,14E-07	1,49E-08	3,58E-07	1,17E-06	3,79E-08
-45	6,08E-09	9,83E-08	5,68E-09	6,90E-08	4,18E-07	2,45E-08
-50	3,76E-09	4,14E-08	4,86E-09	2,66E-08	1,48E-07	7,62E-09

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

	B0 1M LiClO ₄	B1 0,1M LiClO ₄	B2A 0,2M LiClO ₄	B2B 0,2M LiClO ₄ +5%wt Al ₂ O ₃	B2C 0,2M LiClO ₄ +10%wt Al ₂ O ₃	B3 0,3M LiClO ₄	B4 0,5M LiClO ₄	B5 0,8M LiClO ₄
T [°C]	γ [S/cm]	γ [S/cm]	γ [S/cm]	γ [S/cm]	γ [S/cm]	γ [S/cm]	γ [S/cm]	γ [S/cm]
70	4,97E-04	1,43E-04	1,98E-04	2,27E-04	2,91E-04	2,52E-04	3,64E-04	4,29E-04
65	4,38E-04	1,32E-04	1,76E-04	2,09E-04	2,74E-04	2,38E-04	3,38E-04	4,06E-04
60	3,81E-04	1,21E-04	1,59E-04	1,92E-04	2,40E-04	2,04E-04	2,95E-04	3,44E-04
55	3,21E-04	1,04E-04	1,38E-04	1,69E-04	2,20E-04	1,80E-04	2,51E-04	2,93E-04
50	2,68E-04	9,17E-05	1,16E-04	1,45E-04	1,93E-04	1,59E-04	2,15E-04	2,60E-04
45	2,30E-04	7,74E-05	9,90E-05	1,28E-04	1,71E-04	1,38E-04	1,82E-04	2,19E-04
40	1,93E-04	6,74E-05	8,32E-05	1,06E-04	1,48E-04	1,20E-04	1,49E-04	1,86E-04
35	1,64E-04	5,42E-05	6,58E-05	8,79E-05	1,25E-04	1,02E-04	1,16E-04	1,60E-04
30	1,39E-04	4,51E-05	5,37E-05	8,15E-05	1,12E-04	9,46E-05	1,03E-04	1,35E-04
25	1,22E-04	4,27E-05	4,91E-05	7,12E-05	9,47E-05	8,53E-05	9,25E-05	1,14E-04



Obr.15 Teplotní závislost měrné elektrické vodivosti gelů, sada A



Obr.16 Teplotní závislost měrné elektrické vodivosti gelů, sada B

6.3 Měření mechanických vlastností

Cílem měření bylo zjistit mechanické vlastnosti gelových elektrolytů. Měření probíhalo na pracovišti ústavu Makromolekulární chemie Akademie věd v Praze, kde bylo k dispozici zkušební zařízení.

Ze vzorků gelových elektrolytů byla vyseknuta zkušební tělesa ve tvaru oboustranných lopatek, typ 5B dle normy ISO 527. Po změření rozměrů bylo pak těleso upevněno do čelistí zkušebního stroje Instron 5800 a poté začalo být natahováno. Počáteční vzdálenost čelistí byla 18 mm a rychlost natahování byla 10 mm/min. Zkušební stroj byl připojen k PC a ten zaznamenával pracovní diagram. Měření probíhalo při teplotě 23°C.

Po přetržení vzorku byly zpracovány hodnoty napětí a prodloužení a z nich vypočítány hodnoty Youngova modulu pružnosti.

Tab. 6: Naměřené hodnoty Youngova modulu pružnosti, napětí a poměrného prodloužení při přetržení

Vzorek	E [kPa]	σ_b [kPa]	ε_b [%]
B0 (1M LiClO ₄)	138 ± 26	238 ± 45	234 ± 39
B1 (0,1M LiClO ₄)	62 ± 9	112 ± 25	265 ± 65
B2A (0,2M LiClO ₄)	66 ± 20	144 ± 45	302 ± 34
B2B (0,2M LiClO ₄ + 5%wt. Al ₂ O ₃)	71 ± 20	189 ± 63	393 ± 63
B2C (0,2M LiClO ₄ + 10%wt. Al ₂ O ₃)	86 ± 46	238 ± 135	389 ± 40
B3 (0,3M LiClO ₄)	53 ± 5	94 ± 18	239 ± 51
B4 (0,5M LiClO ₄)	75 ± 20	161 ± 43	305 ± 86
B5 (0,8M LiClO ₄)	57 ± 18	115 ± 32	278 ± 35

E – Youngův modul pružnosti

σ_b – napětí při přetržení (mez pevnosti σ_{Pt})

ε_b – poměrné prodloužení při přetržení

7 Zhodnocení výsledků

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

Byly připraveny gelové elektrolyty s různou koncentrací lithných iontů a nanočástic Al_2O_3 . Gely byly připraveny do Petriho misek o průměru 60 mm.

Vzorky bez nanočástic sady A byly průhledné, vzorky s nanočásticemi měly bílou barvu, byly neprůhledné a nanočástice byly rovnoměrně rozloženy. Jejich povrch byl rovný a lepkavý. Celková mechanická pevnost vzorků byla velmi malá. Oddělení od dna misky bylo velmi obtížné. Vzorky A3 a A5 nešly oddělit vůbec, gel se tahal a trhal. U této sady vzorků nebylo možné změřit jejich mechanické vlastnosti, byla změřena pouze tepelná závislost měrné el. vodivosti.

Na obr. 15 je zobrazena teplotní závislost měrné elektrické vodivosti vzorků sady A. Mezi teplotami 20 a 25°C vznikl zásadní posun průběhů. Ten může být způsoben stárnutím vzorků, protože mezi měřeními v kladných a záporných teplotách byla prodleva 15 dní. Dále mohla být odchylka způsobena objemovou změnou vzorku, která mohla nastat při zahřívání. Gel tak mohl začít vytékat z prostoru mezi elektrodami. Protože vzorky A3 a A5 nemohly být vyjmuty z Petriho misky, nebyly změřeny jejich měrné el. vodivosti. Vodivost některých vzorků nebyla proměřena až do 70°C, protože již při nižších teplotách docházelo k jejich znehodnocení. S narůstající teplotou začaly vzorky měknout a vytékat z prostoru mezi elektrodami.

Nejvyšší měrnou elektrickou vodivost má vzorek A2C s obsahem 10% wt. Al_2O_3 a dále vzorek A2B s obsahem 5% wt. Al_2O_3 . Nejnižší vodivost má naopak vzorek A2A. Měření bylo pravděpodobně ovlivněno špatnou mechanickou pevností vzorků.

Vzorky sady B měly stejné zabarvení jako sada A. Jejich povrch byl rovný, téměř se nelepil. Vzorky byly elastické a šly dobře oddělit od dna misky.

Na obr. 16 je zobrazena teplotní závislost měrné el. vodivosti vzorků sady B. Vzorky byly proměřeny v teplotách 25 - 70°C. Oproti vzorkům sady A byly tyto vzorky dostatečně mechanicky pevné a měření probíhalo bez problémů.

Z naměřených hodnot je patrné, že se zvětšujícím se množstvím soli LiClO_4 roste velikost měrné el. vodivosti. Vliv na její velikost má také množství nanočástic Al_2O_3 . Vzorek B2C s obsahem 10% wt. Al_2O_3 má přibližně dvakrát větší vodivost než vzorek B2A stejného složení bez nanočástic.

Prokázalo se tedy, že nanočástice mají zásadní vliv na měrnou el. vodivost. „Důvodem by mohlo být rozbití párů kationt – aniont, které jsou navenek elektricky neutrální a k vodivosti nepřispívají. Anionty ClO_4^- jsou vázány na povrch nanočástic, tím se zvýší koncentrace pohyblivých kationtů Li^+ a vodivost gelu vzroste.“ [3]

Měřením mechanických vlastností byly zjištěny hodnoty Youngova modulu pružnosti vzorků a dále hodnoty napětí σ_b odpovídající mezi pevnosti a poměrného prodloužení ε_b při přetržení vzorku. Největší Youngův modul pružnosti má vzorek B0, nejmenší naopak B3. Vzhledem k poměrně velkým tolerančním odchylkám lze usuzovat, že se zvětšujícím se množstvím soli LiClO_4 roste i velikost modulu pružnosti. Na jeho velikost má vliv i množství nanočástic Al_2O_3 .

8 Závěr

Úkolem této práce bylo připravit vzorky gelových polymerních elektrolytů, změřit jejich měrnou el. vodivost a mechanické vlastnosti a prozkoumat vliv nanočástic Al_2O_3 na tyto vlastnosti.

Měření vodivosti gelových elektrolytů probíhalo metodou impedanční spektroskopie. Z mechanických vlastností byl změřen Youngův modul pružnosti a mez pevnosti.

Hodnoty měrné elektrické vodivosti byly větší u sady A, největší hodnoty byla zjištěna u vzorku A2C obsahující 10% wt. Al_2O_3 , ale mechanické vlastnosti této sady byly velmi špatné. Vzorky sady B měly sice nižší hodnoty měrné elektrické vodivosti, ale jejich mechanické vlastnosti byly dobré. Nejlepších hodnot dosáhl vzorek B0.

Z naměřených hodnot vyplývá, že nanočástice výrazně zvyšují měrnou elektrickou vodivost gelových elektrolytů i Youngův modul pružnosti. Tyto vlastnosti zvyšuje i molární množství lithné soli v elektrolytech.

Je třeba experimentovat s vyšším množstvím nanočástic, které by nesnižovalo mechanické vlastnosti. Dále je nutné zkusit připravit gely s jinými monomery a porovnat jejich vlastnosti.

9 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