

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava  
Univerzitní studijní programy

## **Bakalářská práce**

Polymerní nanokompozity na bázi jílových minerálů pro lithium-  
iontové baterie

Polymer nanocomposites based on clay minerals for lithium-ion  
batteries

Student:

Matouš Hřivna

Vedoucího bakalářské práce:

Ing. Marianna Hundáková, Ph.D.

Ostrava 2020

VŠB - Technická univerzita Ostrava  
Univerzitní studijní programy  
Centrum nanotechnologií

## Zadání bakalářské práce

Student: **Matouš Hřivna**

Studijní program: B3942 Nanotechnologie

Studijní obor: 3942R001 Nanotechnologie

Téma: **Polymerní nanokompozity na bázi jílových minerálů pro lithium-iontové baterie**  
**Polymer nanocomposites based on clay minerals for lithium-ion batteries**

Jazyk vypracování: čeština

### Zásady pro vypracování:

Cílem bakalářské práce je příprava nanokompozitních elektrolytů pro lithiové baterie. Pevné polymerní elektrolyty budou připraveny na bázi jílových minerálů pro zlepšení jejich funkčních vlastností. V teoretické části bude zpracovaná literární rešerše na téma polymerních elektrolytů a jejich plniv pro lithiové baterie. V rámci experimentální části budou připraveny modifikované jílové minerály, které budou následně využity pro polymerní elektrolyty. Materiály budou charakterizovány analytickými metodami a budou testovány jejich funkční vlastnosti. Bude sledován vliv různých jílových minerálů a polymerů na výsledné vlastnosti elektrolytu.

### Seznam doporučené odborné literatury:

YUE, Iiping aj. All solid-state polymer electrolytes for high-performance lithium ion batteries, *Energy Storage Materials*. 2016, roč. 5, s. 139-164. Dostupné z doi: 10.1016/j.ensm.2016.07.003

DEKA, Madhuryya a Ashok Anil KUMAR. Electrical and electrochemical studies of poly(vinylidene fluoride)-clay nanocomposite gel polymer electrolytes for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*. 2011, roč. 196, s. 1358-1364. Dostupné z doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.09.035

WEISS, Zdeněk a Miloš KUŽVART. Jílové minerály: jejich nanostruktura a využití. Praha: Karolinum, 2005, ISBN 80-246-0868-5.

Formální náležitosti a rozsah bakalářské práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Marianna Hundáková, Ph.D.**

Datum zadání: 02.12.2019

Datum odevzdání: 08.05.2020

---

prof. Ing. Jaromír Pištora, CSc.  
*vedoucí katedry*

---

Ing. Zdeňka Chmelíková, Ph.D.  
*prorektorka pro studium*

# Zásady pro vypracování bakalářské práce

## I.

Bakalářskou prací (dále jen BP) se ověřují vědomosti a dovednosti, které student získal během studia, a jeho schopnosti využívat je při řešení teoretických i praktických problémů.

## II.

### Uspořádání bakalářské práce:

- |  |  |
|--|--|
| 1. Titulní list  | 6. Abstrakt + klíčová slova česky a anglicky |
| 2. Originál zadání BP  | 7. Obsah BP                                  |
| 3. Zásady pro vypracování BP                                       | 8. Textová část BP                           |
| 4. Prohlášení + místopřísežné prohlášení                           | 9. Seznam použité literatury                 |
| 5. Prohlášení zástupce spolupracující právnické nebo fyzické osoby | 10. Přílohy                                  |

ad 1) Titulní list je koncipován podle požadavků příslušné oborové katedry.

ad 2) Originál zadání BP obdrží student na oborové katedře.

ad 3) Tyto „Zásady pro vypracování bakalářské práce“ následují za originálem zadání BP.

ad 4) Prohlášení + místopřísežné prohlášení napsané na zvláštním listu a vlastnoručně podepsané studentem s uvedením data odevzdání BP.

ad 5) V případě, že BP vychází ze spolupráce s jinými právnickými a fyzickými osobami a obsahuje citlivé údaje, je na zvláštním listě vloženo prohlášení spolupracující právnické nebo fyzické osoby o souhlasu se zveřejněním BP.

ad 6) Abstrakt a klíčová slova jsou uvedena na zvláštním listu česky a anglicky v rozsahu max. 1 strany pro obě jazykové verze.

ad 7) Obsah BP se uvádí na zvláštním listu. Zahrnuje názvy všech číslovaných kapitol, podkapitol a statí textové části BP, odkaz na seznam příloh a seznam použité literatury s uvedením příslušné stránky. Předpokládá se desetinné číslování.

ad 8) Textová část BP obvykle zahrnuje:

- Úvod, obsahující charakteristiku řešeného problému a cíle jeho řešení v souladu se zadáním BP;
- Vlastní rozpracování BP (včetně obrázků, tabulek, výpočtů) s dílčími závěry vhodně členěné do kapitol a podkapitol podle povahy problému;
- Závěr, obsahující celkové hodnocení výsledků BP z hlediska stanoveného zadání.

BP bude zpracována v rozsahu min. 35 stran (včetně obsahu a seznamu použité literatury).

Text musí být napsán vhodným textovým editorem počítače po jedné straně bílého nelesklého papíru formátu A4 při respektování následující doporučené úpravy - písmo Times New Roman 12b; řádkování 1,5; okraje – horní, dolní – 2,5 cm, levý – 3 cm, pravý 2 cm. Fotografie, schémata, obrázky, tabulky musí být očíslovány a musí na ně být v textu poukázáno. Budou zařazeny průběžně v textu, pouze je-li to nezbytně nutné, jako přílohy (viz ad 10).

Odborná terminologie práce musí odpovídat platným normám. Všechny výpočty musí být přehledně uspořádány tak, aby každý odborník byl schopen přezkoušet jejich správnost. Matematické vzorce musí být číslovány (v kulatých závorkách). U vzorců, údajů a hodnot převzatých z odborné literatury nebo z praxe musí být uveden jejich pramen - u literatury citován číselným odkazem (v hranatých závorkách) na seznam použité literatury. Nedostatky ve způsobu vyjadřování, nedostatky gramatické, neopravené chyby v textu mohou snížit klasifikaci práce.

ad 9) BP bude obsahovat alespoň 10 literárních odkazů, z toho nejméně 3 v některém ze světových jazyků. Seznam použité literatury se píše na zvláštním listě. Citaci literatury je nutno uvádět důsledně v souladu s ČSN ISO 690. Na práce uvedené v seznamu použité literatury musí být uveden odkaz v textu BP.

ad 10) Přílohy budou obsahovat jen ty části (speciální výpočty, zdrojové texty programů aj.), které nelze vhodně včlenit do vlastní textové části, např. z důvodu ztráty srozumitelnosti.

### III.

Bakalářskou práci student odevzdá ve dvou knihařsky svázaných vyhotoveních, pokud katedra garantující studijní obor neurčí jiný počet. Vnější desky budou označeny takto:

nahore: *Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava*

uprostřed: *BAKALÁŘSKÁ PRÁCE*

dole: *Rok* *Jméno a příjmení*

Kromě těchto dvou knihařsky svázaných výtisků odevzdá student kompletní práci také v elektronické formě do IS EDISON. Práce vložená v elektronické formě do IS EDISON se musí zcela shodovat s prací odevzdanou v tištěné formě. Po vložení BP do IS EDISON bude provedena její kontrola na plagiátorství.

### IV.

Nesplnění výše uvedených zásad pro vypracování bakalářské práce může být důvodem nepřijetí práce k obhajobě. O nepřijetí práce k obhajobě rozhoduje v tomto případě garant příslušného studijního oboru. Tyto zásady jsou závazné pro studenty bakalářského studijního programu Nanotechnologie Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava od akademického roku 2019/2020.

Ostrava 25. 11. 2019

Ing. Zdeňka Chmelíková, Ph.D.  
prorektorka pro studium  
VŠB-TU Ostrava

**Místopřísežné prohlášení**

Prohlašuji, že jsem celou bakalářskou práci vypracoval samostatně pod vedením vedoucí bakalářské práce a uvedl jsem všechny použité podklady a literaturu.

V Ostravě dne

podpis .....

## Prohlášení o využití výsledků práce

Prohlašuji, že:

- jsem byl seznámen, že na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména § 35 – užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního a § 60 – školní dílo.
- beru na vědomí, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen „VŠB – TUO“ má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě bakalářskou práci užít (§ 35 odst. 3).
- souhlasím s tím, že bakalářská práce bude v elektronické podobě uložena v Ústřední knihovně VŠB – TUO k nahlédnutí a jeden výtisk bude uložen u vedoucího bakalářské práce. Souhlasím s tím, že údaje o kvalifikační práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB – TUO.
- bylo sjednáno, že s VŠB – TUO v případě zájmy z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona.
- bylo sjednáno, že užít své dílo – bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB – TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB – TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše).
- beru na vědomí, že odevzdáním své práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1988 Sb., o vysokých školách ve znění pozdějších předpisů, bez ohledu na výsledek její obhajoby.

V Ostravě dne: .....

Podpis: .....

Jméno a příjmení autora práce: Matouš Hřivna

Adresa trvalého pobytu autora práce: U zahrádek 1779, 739 34 Šenov

## **Poděkování**

Velmi rád bych poděkoval hlavně vedoucí mé bakalářské práce Ing. Marianně Hundákové Ph.D. za velkou ochotu při konzultacích a za její cenné rady při vypracování mé bakalářské práce.

Chtěl bych také poděkovat za pomoc při analyzování vzorků. Jmenovitě Ing. Lucii Chlebíkové Ph.D. za pomoc s DSC analýzou, Ing. Sylvii Holešové Ph.D. za pomoc u FTIR spektroskopie a Marii Heliové za pomoc se SEM.

Velké díky patří také celému centru nanotechnologií a všem vyučujícím za jejich vstřícnost při předávání jejich znalostí nutných k vypracování této práce

Tento výzkum je financován Ministerstvem školství, mládeže, tělovýchovy a sportu ČR SGS: SP2019/50 a SP2020/72.



## **Abstrakt**

Tato bakalářská práce se zabývá přípravou práškového elektrolytu pro lithium iontové baterie. Pro přípravu práškového elektrolytu bylo využito jílových minerálů vermikulitu a montmorillonitu jako matrice. Do těchto matric byla interkalována lithná sůl lithium trifluormethansulfonát (LITFMS) a následně jeden z dvojice polymerů polyvinylidenfluorid (PVDF) a polyethylen oxid (PEO). K charakterizaci připravených materiálů bylo využito rentgenové difrakční (XRD) analýzy, infračervená (IR) spektroskopie, skenovací elektronové mikroskopie (SEM) a diferenční skenovací kalorimetrie (DSC). XRD analýza potvrdila interkalaci lithné soli i polymerů u obou jílových minerálů. Pomocí IR spektroskopie byly zjištěny jednotlivé vazby v směsích jílových minerálů. Pomocí SEM byla hodnocena struktura a morfologie částic jednotlivých vzorků. DSC analýza následně potvrdila pozitivní vliv jílové matrice jako bariéry hoření.

## **Klíčová slova**

práškový elektrolyt, PVDF, PEO, polymer, lithium-iontové baterie, jílové minerály, vermikulit, montmorillonit, lithium trifluormethansulfonát

## **Abstract**

This bachelor thesis deals with the preparation of electrolyte powder for lithium-ion batteries. Clay minerals vermiculite and montmorillonite were used as matrices for preparation of powder electrolyte. The lithium salt of lithium trifluoromethanesulfonate (LITFMS) was intercalated into these matrices. Last part of electrolyte were the polymers. The polymers used here were polyvinylidenfluoride (PVDF) and polyethylene oxide (PEO). For characterization of prepared materials were used X-ray diffraction (XRD) analysis, Infrared (IR) spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) and differential scanning calorimetry (DSC). XRD analysis confirmed the successful intercalation of lithium salt and polymers into both clay minerals. Individual bonds in mixtures of clay minerals were determined by IR spectroscopy. The structure and morphology of individual samples was studied by SEM. DSC analysis subsequently confirmed the positive effects of the clay matrix as a flame barrier.

## **Keywords**

powder electrolyte, PVDF, PEO, polymer, lithium-ion batteries, clay minerals, vermiculite, montmorillonite, lithium trifluoromethanesulfonate

# Obsah

1	Úvod.....	1
2	Teoretická část.....	2
2.1	Lithium-iontové baterie .....	2
2.1.1	Anoda .....	3
2.1.2	Katoda.....	4
2.1.3	Elektrolyt .....	5
2.2	Jíly a jílové minerály.....	6
2.2.1	Struktury jílových minerálů.....	7
2.2.2	Vermikulit.....	10
2.2.3	Montmorillonit .....	11
2.3	Možnosti přípravy a složení elektrolytů, jejich vlastnosti .....	12
3	Experimentální část.....	20
3.1	Metody přípravy .....	20
3.1.1	Příprava jílové frakce.....	20
3.1.2	Příprava monoionní Na <sup>+</sup> -formy .....	20
3.1.3	Příprava jílových minerálů s lithnou solí.....	21
3.1.4	Příprava nanokompozitů polymer/Li/jílový minerál .....	21
3.2	Metody a přístroje použité k charakterizaci.....	21
4	Výsledky a diskuze.....	23
4.1	Rentgenová difrakční analýza.....	23
4.2	Infračervená spektrometrie .....	27
4.3	DSC analýza .....	33
4.4	SEM .....	36
5	Závěr.....	40
6	Literatura .....	41
7	Seznam obrázků .....	46
8	Seznam tabulek .....	46
9	Seznam použitých zkratk a symbolů .....	47

# 1 Úvod

Největším problémem současné energetiky je nedokonalý proces úschovy vyrobené energie. Pro uchování energie v malých a středních spotřebičích i dopravních prostředcích neexistuje v současné době lepší způsob než galvanické články. U baterie, jenž je tvořena několika galvanickými články, je nutno sledovat několik důležitých parametrů a snažit se ať jsou co možno nejvíce vyvážené. Mezi tyto parametry patří kapacita, tepelná odolnost, maximální počet nabíjecích cyklů, toxicita, cena a mnoho dalších. Z momentálně dostupných článků na trhu jsou nejpoužívanější ty lithiové. Hlavním důvodem je poměr vysoké kapacity a nízké ceny s toxicitou. Lithiové články ovšem stále nedosahují ideální efektivity, a proto se zkoumá, jak ji dále zvyšovat. Jedním z problémů je přehřívání článku po více dobíjecích cyklech a následná ztráta kapacity. Z tohoto důvodu je důležité zvyšovat u elektrolytu jeho teplotu vznícení a celkově tepelnou odolnost. Jednou z možností, jak tento parametr zlepšit jsou aditivní směsi v elektrolytech. Velmi záleží, v jakém skupenství se elektrolyt v baterii nachází. Existují totiž v kapalném, pevném a gelovém stavu. Pro každé skupenství je více vhodných materiálů jako bariéra hoření. U všech se dá ovšem využít fylosilikátů v různých formách. Ty jsou jako bariéra hoření dobře známy a používány i v jiných odvětvích. Má práce se zabývá uplatněním fylosilikátů v pevných práškových elektrolytech, kde jsou jednou ze tří složek. Dále musí mít každý elektrolyt zdroj lithných iontů, které přenášejí elektrický náboj v článku. Používá se mnoho lithných solí a jejich výběr záleží na ceně a na volbě ostatních komponentů článku. Elektrolyt musí také obsahovat vodivé plnivo. Nejpoužívanější jsou polymery a jejich směsi u pevných elektrolytů, kyseliny a estery u kapalných elektrolytů.

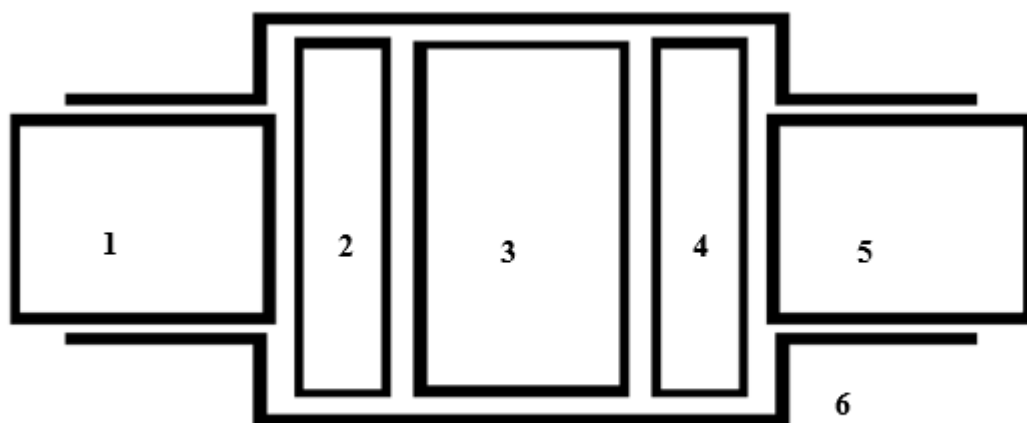
Tato práce se zabývá přípravou práškového elektrolytu pro lithné články s fylosilikátovou maticí a interkalovanou lithnou solí a polymerem. Tato kombinace je poměrně nově zkoumaná a zvyšuje teplotu, ve které může bez problémů článek fungovat.

## 2 Teoretická část

### 2.1 Lithium-iontové baterie

Galvanický neboli sekundární článek je typ baterie, jenž je možno opakovaně nabíjet. Galvanický článek, který se skládá ze dvou různých elektrod se nazývá chemický galvanický článek. Jeho napětí se určuje podle dvou chemických reakcí na elektrodách. Tento typ je častější. Příkladem může být třeba lithiový článek, nebo jednodušší vodíkovo chlorový galvanický článek, kde se používá vodíková a chlorová elektroda a společný elektrolyt (roztok kyseliny chlorovodíkové). Rovnovážné napětí článku určuje rozdíl galvanického potenciálu mezi elektrodami. Druhým typem je koncentrační galvanický článek, který funguje na principu změny koncentrací elektrolytu mezi dvěma stejnými elektrodami [1].

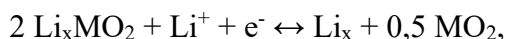
Lithiový článek se skládá z šesti základních komponentů (Obr. 1). Elektrolyt se nachází mezi dvěma elektrodami, které nabíjejí a vybíjejí kladný a záporný kolektor. Tyto kolektory dokáží uchovat energii a následně ji odevzdat zařízení připojenému na tuto baterii. Všechny tyto součástky musí být uloženy v nevodivém materiálu nejčastěji v plastové nádobě, která má za úkol ochranu baterie.



Obrázek 1: Schéma lithného článku, které se skládá z: 1 - záporný kolektor, 2 - katoda, 3 - elektrolyt, 4 - anoda, 5 - kladný kolektor, 6 - hermetická plastová nádoba.

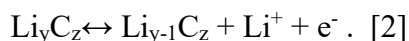
Princip Li-iontových baterií je založen na iontech přecházejících přes elektrolyt ze záporné elektrody na kladnou elektrodu a přenáší tak elektrický náboj. Proces nabíjení a vybíjení popisují elektrochemické reakce na kladné a záporné elektrodě.

Elektrochemická reakce na kladné elektrodě:



(Kde M je kov tvořící aktivní sloučeninu na kladné elektrodě.)

Elektrochemická reakce na záporné elektrodě:



### 2.1.1 Anoda

Jedná se o elektrodu, na které dochází k oxidaci. U lithium-iontových baterií se nejčastěji používají elektrody z uhlíku, konkrétně grafit a v poslední době i dražší, ale lepší grafen. Další možností jsou slitiny na bázi lithia s jiným kovem, např. Si, Mg, Al, Sb, Sn a Ca. Tyto kovy jsou nejpoužívanější kvůli jejich nízké ceně a nízké zátěži na životní prostředí.

Nejčastějším komerčně využívaným materiálem pro výrobu anod v dobíjecích člancích je grafit. Grafit je základním stavem uhlíku v přírodě. Vzniká přeměnou organické hmoty pomocí tzv. grafitizace. Dělí se podle míry krystalizace na makrokrystalický (vločkový) a mikro-krystalický (amorfní). V bateriích se využívá amorfní forma, jenž má díky své struktuře lepší elektrické vlastnosti. Grafit se využívá jako materiál anody z důvodu své nízké pořizovací ceny a velkého počtu možných dobíjecích cyklů bez velké ztráty kapacity článku. Jeho největší nevýhodou je ovšem maximální mez specifické kapacity 372 mAh<sup>g</sup> odpovídající struktuře LiC<sub>6</sub> [3, 4].

Mnohem lepším materiálem pro výrobu anod, než grafit je grafen. Jedná se o monovrstvu nebo dvouvrstvu sp<sup>2</sup>-vazebných atomů uhlíku, které jsou uspořádány do pravidelných šestiúhelníků. Tento materiál byl poprvé objeven v roce 2004 profesorem Gaimem jenž za ni obdržel Nobelovu cenu. Čistý grafen ovšem není zcela vhodný pro anody z důvodu možného trhání a narušování struktury během cyklů. Používají se tedy jeho modifikace a sloučeniny. Čistý grafen má teoretickou maximální specifickou kapacitu až 744 mAh/g. Přidáním vhodného kovu se dá ovšem tato kapacita ještě navýšit. Vhodnými materiály jako doplněk ke grafenu jsou Si, Mg, Al, Sb, Sn, Ca, Ge, Pb a další. Nejvíce se zkoumá Si/grafen z důvodu nízké pořizovací ceny křemíku a velmi dobrých vlastností [5, 6].

Od objevení kompozitů na bázi cínových oxidů v roce 1997 se začaly objevovat anody z kovů a intermetalických fází skládající se z více kovů, které se využívají kvůli jejich obrovské

kapacitě oproti uhlíkatým sloučeninám. Nevýhodou těchto článků je, že se u nich často vyskytuje takzvané úmrtí článku. To znamená, že se článek vybije přes mez, u které se již nedokáže vrátit do použitelné hladiny kapacity. Nejčastěji se tento jev objevuje u pokovovaných lithiových anod. Kapacita je ovšem tak vysoká, že se tyto články stejně začínají vyrábět čím dál více. Například teoreticky může mít InSb maximální kapacitu  $1904 \text{ mAh/cm}^3$  (za předpokladu stálé hustoty elektrolytu  $5,6 \text{ g/cm}^3$  při nabíjení i vybíjení). K porovnání grafit má  $818 \text{ mAh/cm}^3$  (s hustotou  $2,2 \text{ g/cm}^3$ ) [7].

Slitiny mají mnohem vyšší kapacitu, než ji má uhlík. Jejich objemová roztažnost je však tak vysoká, že omezuje baterii ve velikosti a snižuje maximální možný počet cyklů. Problému s počtem cyklů se dá ovšem zabránit přidáním látky do katody, která nebude reagovat s lithiem a pomůže tak stabilitě katody a celého článku. Sloučeniny Sn-Cu jsou ukázkou materiálu, který je možný využít jako alternativní anodový materiál. Připravená sloučenina  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  jako nanokompozit pomocí chemické redukce prokázala mnohem vyšší odolnost vůči cyklickému nabíjení než stejná sloučenina připravená běžným sléváním. Tyto materiály se nedají dělat ve velkém měřítku jako ty slévané, ale na druhou stranu je jejich výroba velice levná [7].

### 2.1.2 Katoda

Katoda je elektroda, na které dochází k redukci. Pro lithium-iontové články bylo testováno mnoho druhů materiálů, které byly potenciálně vhodné pro katodu. Tyto materiály musí mít velice vysokou hustotu energie, což znamená, že mají vysokou kapacitu na jednotku objemu nebo hmotnosti. Zároveň pokud použijeme uhlíkovou anodu, musí katoda obsahovat lithium jako zdroj iontů. Mezi nejvhodnější materiály patří vrstevné oxidy kovů, metalofosfáty, lithiové spinelidy nebo metalofosfáty ( $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiCoPO}_4$ ) s olivínovým typem struktury (olivíny). Tyto materiály jsou vhodné kvůli jejich ideální interakci s ionty lithia. Nejvíce se vědci zaměřují na lithium-železo fosfát kvůli jeho napětí při vybití, které činí  $3,6 \text{ V}$  a také kvůli jeho nízké zátěži na životní prostředí [6,7].

Nejčastěji používaným metalofosfátem olivínového typu je  $\text{LiFePO}_4$ . Využívá se především kvůli nízké ceně, vysoké stabilitě a nízkému dopadu na životní prostředí. Jedinou nevýhodou oproti nejvíce používanému materiálu pro katody  $\text{LiCoO}_2$  je nižší vodivost. Problém s vodivostí se dá ovšem odstranit převedením materiálu do nanostruktur s příměsí vodivé složky. Pro tyto účely je vhodný například amorfni uhlík nebo polyanilín. Další možností, jak vyřešit problém s vodivostí je dopování struktury pomocí vícemocných iontů kovů. Další důležitá vlastnost je vysoká teplotní stabilita.  $\text{LiFePO}_4$  je až do teploty přibližně  $350^\circ$

v atmosféře  $O_2$  nebo  $N_2$  zcela stabilní. A i po tisíci cyklů nedochází k poklesu kapacity článku. Takto vysoký počet cyklů je způsoben strukturou olivínového typu.  $FePO_4$  má totiž stejnou strukturu jako  $LiFePO_4$  a dochází pouze k 7% objemové změně. Tato objemová změna je vyrovnávána změnou grafitu při reakci s lithiem. Celkový objem tedy zůstává zachován. Další výhodou je příprava, jelikož se jedná o přírodní minerál trifylín. Stačí tento minerál vytěžit a vyčistit. Z tohoto důvodu jsou náklady na výrobu velmi nízké [8].

Nejpoužívanějším zástupcem skupiny vrstevnatých oxidů kovů i nejpoužívanějším materiálem pro katody lithium-iontové baterie obecně je  $LiCoO_2$ . Tato skupina se obecně používá u baterií s uhlíkovou anodou a funguje jako donor potřebného lithia. Používají se hlavně kvůli velmi nízké ceně a dostupnosti. Největší nevýhodou baterií s těmito katodami je malý počet cyklů a velmi nízká teplotní kapacita. Článek se při vyšším, než pro článek vhodném napětí začne přehřívat a snižuje tak svou kapacitu. Konkrétně pro  $LiCoO_2$  se používá výkon při nabití a vybití 2400 mA. Výhodou je naopak velmi rychlé dobíjení článku a rovněž nabíjení při nízkých teplotách. U článku také hrozí takzvané úmrtí článku. To znamená, že se vybije pod mez, kdy se může vrátit do použitelné hladiny kapacity [9].

Spinely jsou minerály patřící do skupiny spinelidů. Nejčastější vzorec je  $MgAl_2O_4$ . Ovšem často je ve vzorci izomorfní podíl jiných koncových členů spinelové skupiny, jako je železo, zinek či chrom. Zároveň se do spinelové struktury dají přeměnit některé vrstevnaté lithné struktury. Nejčastěji se používá  $LiMn_2O_4$  nebo  $Li_2MnO_3$ , jelikož se dají jednoduše vyrobit a vydrží teploty, kdy vrstevnaté struktury jako  $LiCoO_2$  nebo  $LiNiO_2$  již hoří. Velkou nevýhodou spinelových materiálů je ovšem rychlá ztráta kapacity. Tento problém je řešen pomocí úpravy povrchu nanesením anorganické vrstvy například  $Al_2O_3$  nebo  $AlPO_4$  [10].

### 2.1.3 Elektrolyt

Nejčastěji se v průmyslu pro výrobu elektrolytu využívá různých směsí ethylen karbonátu, diethyl karbonátu a dimethyl karbonátu s lithium-hexafluorfosfátem ( $LiPF_6$ ) jako solí. Tento typ elektrolytu nabízí možnost velice vysokého počtu nabíjecích a vybíjecích cyklů bez ztráty kapacity. I přes tyto skvělé vlastnosti se stále hledají nové elektrolyty hlavně s lepší tepelnou stabilitou.

Polymerní elektrolyty a poly-lithiové komplexní soli jsou dalšími kandidáty na elektrolyty vhodné do lithiových článků. Jsou to materiály s vysokou vodivostí, dobrou mezifázovou stabilitou s lithium-kovovou anodou a dobrými mechanickými vlastnostmi. Lithiové soli se

kvůli velkým aniontům, které jsou schopné brzdit krystalizaci polymerových řetězců mohou využívat ve specializovaných elektrolytech. Polymerní elektrolyty mají také tu vlastnost, že mohou být částečně amorfní a těmito fázemi lépe vést proud. Příkladem využití těchto sloučenin s velkými anionty můžou být soli s iontem  $N(SO_2CF_2CF_3)_2^-$ . Ukázalo se, že tyto elektrolyty mají velmi stabilní rozhraní s lithium-kovovými anodami jak za plného výkonu, tak v klidu [7].

Alternativní cestou pro elektrolyty je vytváření polymerních materiálů s lepšími elektrochemickými a mechanickými vlastnostmi pomocí polymer silikátových nanokompozitů. Tyto materiály jsou tvořeny nanočásticemi jílu dispergovanými do polymerní matrice. Takto připravené materiály vykazují zajímavé vlastnosti jako zvýšení pevnosti při tahových zkouškách, lepší teplotní odolnost, velkou odolnost vůči rozpouštědlům a snížení propustnosti plynů [7].

## 2.2 Jíly a jílové minerály

Jasná definice pro jíly neexistuje, ale již od středověku se jedná o materiál, který má tyto rysy: plasticita, malá velikost částic a kvalitu keramického střepu po vypálení. Jedná se o agregáty různých částic jílových minerálů s různými příměsemi. Jíly jsou plastické podle obsahu vody a ztvrdnou po vypálení. Velikost frakce je definována v každém oboru jinak, v mineralologii má mít frakce velikost pod  $2\mu\text{m}$ , u sedimentologie pak pod  $4\mu\text{m}$  a koloidní chemie zavedla limit  $1\mu\text{m}$ . Míra plasticity je ještě hůře definovatelná. Je to způsobeno mnoha faktory jako složením jílu, typem a velikostí částic, agregací nebo hydratační úrovní. Dalším problémem jsou jílové materiály, jenž mají velmi nízkou plasticitu, jako třeba kaolinit. Jíly s vysokým obsahem kaolinitu tedy rovněž vykazují velmi nízkou plasticitu. Nejlepší definice jílu byla vydána v roce 1995 spojenou nomenklaturní komisí AIPEA a CMS. Podle této komise je jíl přírodní materiál složený z jemnozrnných minerálů, který je plastický při určitém množství vody a tvrdne při vysušování nebo žháním. Ačkoliv obsahuje většinou fylosilikáty, může obsahovat i jiné materiály, které dodávají plasticitu a tuhnou po vysušení. Přidružené fáze jílu mohou obsahovat i materiály, které nejsou plastické a neobsahují organickou hmotu [11].

Jílové minerály nelze obecně označit za minerály obsažené v jílu. Proto komise AIPEA a CSM vydala v roce 1995 definici, která obecně popisuje jílový materiál. Jako minerály a fylosilikátové minerály, které dodávají jílu plasticitu a po vysušení či vypálení tvrdnou. Jílové minerály lze rozdělit do dvou skupin, a to jílových minerálů a doprovodných minerálů.



Doprovodné minerály jsou pak ty, které jsou v jílech obsaženy, ale nesplňují výše zmíněné podmínky. Hlavní skupinou jsou ovšem fylosilikáty tvořené spojitými dvourozměrnými periodickými sítěmi tetraedrů a dvourozměrných oktaedrů. Tyto sítě jsou propojeny skupinami kationtů s koordinační sférou nebo pouze jednotlivými kationty [11, 12].

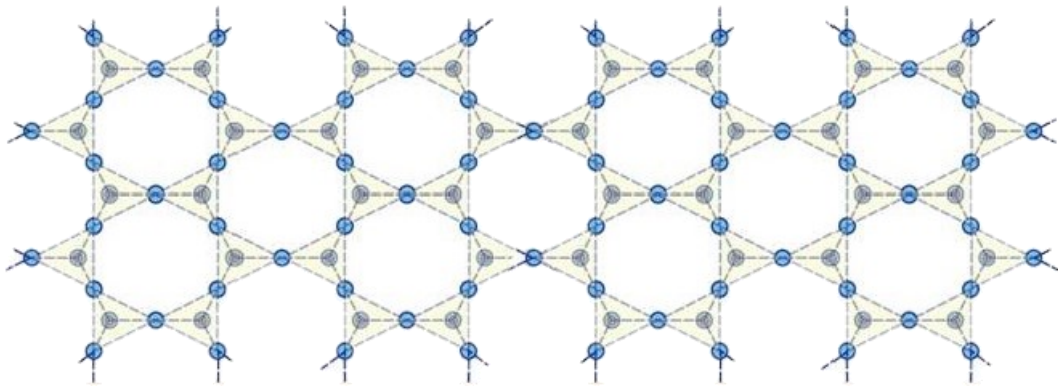
Jílové minerály je možno využít v lithium-iontových bateriích jako součást matrice elektrolytu. Do polymerní matrice se obvykle přidávají jako plnivo. Jílový materiál však musí být interkalován či exfoliován. Polymery mají skvělé vodivé vlastnosti, ale začínají hořet při poměrně nízkých teplotách. Jílové minerály proto slouží jako bariéra proti hoření.

Retardanty hoření jsou látky, které snižují hořlavost kompozitů fyzikální nebo chemickou cestou. Buďto snižují rychlost hoření látky nebo hoření zcela zastaví pomocí endotermní chemické reakce. Další možností je, že pomocí pyrolýzy snižují množství hořlavé těkavé látky za vzniku méně hořlavé látky, která slouží jako bariéra hoření [13].

### 2.2.1 Struktury jílových minerálů

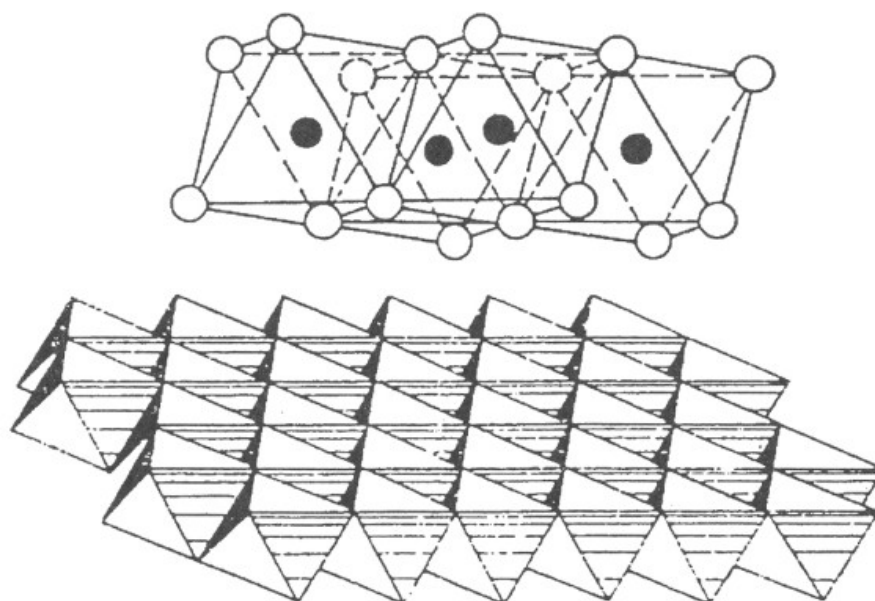
Základními jednotkami jílových minerálů jsou oktaedry  $[MO_6]^{n-}$  a tetraedry  $[TO_4]^{m-}$ . Tetraedry a oktaedry tvoří sítě, kde M znázorňuje centrální kationt oktaedru a T centrální kationt tetraedru. Nejčastějšími kationty v oktaedrech jsou pak  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$  či  $Mg^{2+}$  a v tetraedrech  $Si^{4+}$ ,  $Al^{3+}$ , nebo  $Ge^{4+}$ . U některých oktaedrů může být aniont nejen kyslík, ale také  $OH^-$  nebo  $F^-$ . Horní indexy jsou pak záporné náboje koordinačních polyedrů a závisí na typu centrálních kationtů [11].

Tetraedrální síť (Obr. 2) je 2D periodická síť tetraedrů, jenž jsou navzájem spojeny třemi vrcholy a čtvrtý vrchol je orientován na libovolnou stranu kolmo na rovinu sítě. V ideálním případě je symetrie hexagonální  $P(6)mm$ . V tetraedrálních sítích se vyskytují různé tetraedry. Nejčastěji se jedná o  $[SiO_4]^{4-}$ , ale velmi často také  $[AlO_4]^{5-}$  a  $[FeO_4]^{5-}$ . Tyto tetraedry mají poměrně rozdílné velikosti a substituce těchto tetraedrů bude doprovázena silným pnutí ve struktuře. Zjistilo se, že substituce hliníku za křemík v silikátových strukturách nepřesáhne 50%. Z toho vyplývá, že alespoň jeden ze dvou sousedních tetraedrů, které mají společný kyslík, musí obsahovat křemíkový kationt. Toto pravidlo splňují téměř všechny fylosilikáty [11].



Obrázek 2: Tetraedrání síť  $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$  [11].

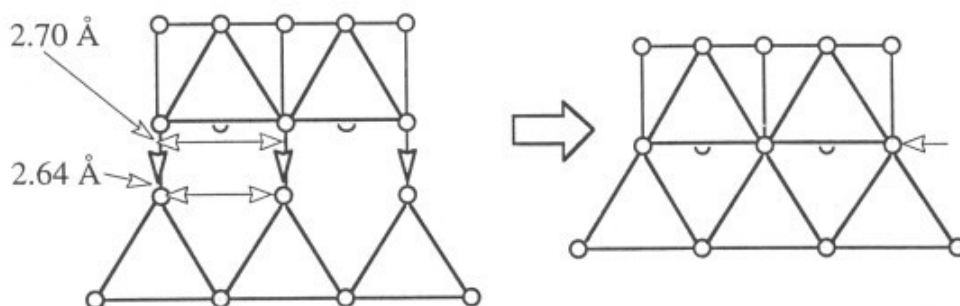
Oktaedrická síť má jako základní jednotku  $[\text{MO}_6]^n$ . Tyto oktaedry spolu sdílí nejen vrcholy, ale rovněž polovinu hran (Obr. 3). Oktaedry jsou poskládány tak, že společná hrana je tvořena sousedními anionty oktaedrů. Jeden aniont pak patří spodní trojici a jeden horní trojici. Trojice pak tvoří roviny a uprostřed mezi nimi se nachází kationt. Centrální pozice pak mohou být rozděleny na homooktaedrické, mesooktaedrické a heterooktaedrické. Rovněž může dojít k situaci, kde centrální pozice není obsazena žádným kationtem. Homooktaedrická síť je ta, kde jsou všechny sousední trojice obsazeny stejným způsobem. Mesooktaedrické sítě mají dvě pozice stejné a třetí se liší, u heterooktaedrické se pozice liší v rámci celé sítě. Dále se dají oktaedrické struktury dělit podle počtu vakancí v struktuře. Pokud jsou všechny tři oktaedrické pozice obsazeny, jedná se o trioktaedrické uspořádání. Pokud dojde k jedné vakanci, mluvíme o dioktaedrické a pokud jsou dvě vakance v struktuře, pak se jedná o monooktaedrickou síť. V přírodních minerálech je poměrně mnoho vakancí a jiných poruch, proto se zavedl průměrný počet kationtů na tři oktaedrické pozice. Pro trioktaedrickou síť musí být průměrně 2,5 a více kationtu na tři pozice. Pokud je jich méně než 2,5 jedná se o dioktaedrickou síť. Monooktaedrická síť se pak až na výjimky nevyskytuje [11].



Obrázek 3: Uspořádání oktaedrické sítě [11].

Propojení fylosilikátových sítí může být realizováno více způsoby. Prvním je propojení dvou tetraedrických sítí pomocí vrstev bazálních kyslíků přes slabé van der Waalsovy mezimolekulární síly, nebo prostřednictvím mezivrstevních kationtů v případě, že vrstva vykazuje záporný náboj [11].

Další možností propojení sítí je propojení oktaedrické a tetraedrické sítě přes apikální kyslíky zobrazeno na obr. 4, možné propojení je také mezi bazálními kyslíky tetraedrické sítě s oktaedrickými hydroxidovými skupinami pomocí vodíkových vazeb [14].



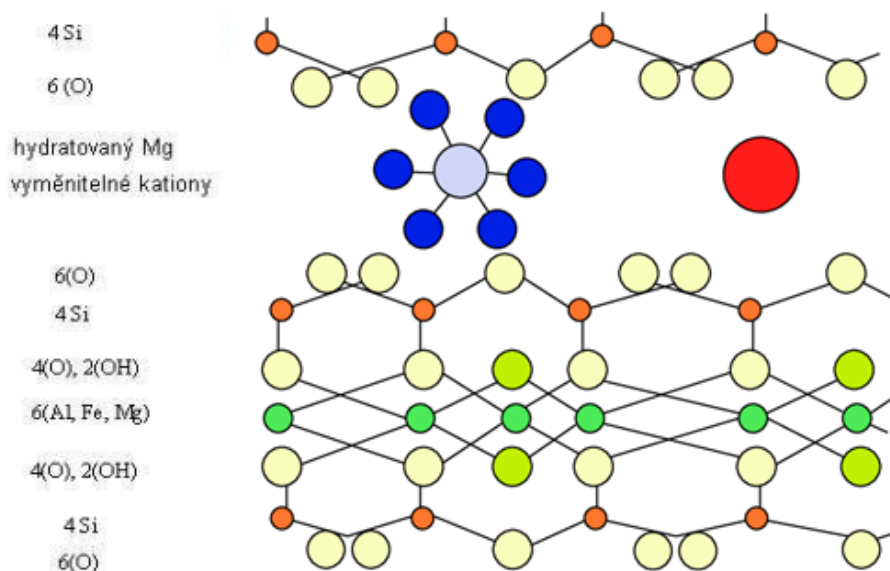
Obrázek 4: Schéma propojení oktaedrické a tetraedrické sítě přes společné anionty [14].

Podle způsobu propojení se dělí fylosilikáty na dvě skupiny podle vrstev. První je rozložení vrstev 1:1, kde je jedna oktaedrická a jedna tetraedrická síť. Tyto dvě sítě mají jednu společnou vrstvu kyslíkových atomů, skrze kterou jsou propojeny. Druhou možností je

rozložení vrstev 2:1. Jedná se o spojení jedné oktaedrické a dvou tetraedrických sítí. Tetraedrické sítě jsou s opačnou polaritou a připojují se každá z jedné strany svými apikálními kyslíky k oktaedrické síti. Prostor mezi jednotlivými vrstvami se jmenuje mezivrstvi a podle kladení vrstev a mezivrstvi se fyllosilikáty definují. Jednotlivé vrstvy mohou být elektricky neutrální anebo díky substitucím centrálních kationtů mohou získat negativní elektrický náboj. Velikost náboje určuje mechanismus vazby mezi jednotlivými vrstvami. V případě, kdy je náboj malý jsou vrstvy vázány mezimolekulovými silami anebo vodíkovými můstky. Když je náboj vrstev větší dochází k propojení vrstev skrze hydratované mezivrstevní kationty, které kompenzují záporní náboj vrstev [14].

### 2.2.2 Vermikulit

Jedná se o Mg minerál vzniklý alterací flogopitu či biotitu. Obvykle výměnou  $K^+$  iontů za  $Mg^{2+}$  a za současného vytvoření hydratačních obalů u mezivrstevnatých kationtů (Obr. 5). Tento přírodní proces probíhá postupně a dlouho, i proto se často objevuje smíšená struktura vermikulit/flogopit či vermikulit/biotit. U smíšených struktur je kationtová výměna jen u některých slídových vrstev. Další možnou cestou vzniku vermikulitu je alterace hořečnatých chloridů. Ideální vzorec pro vermikulit je pak  $(Mg_{0,4} \cdot 5,0H_2O)(Mg_{2,6} (Fe, Al)_{0,4})(Si_{2,8} Al_{1,2}) O_{10} (OH)_2$ . V přírodě se často objevuje jako šupinkový agregát zelené, žluté či hnědé barvy. Jeho krystaly jsou tvořeny vrstvami 2:1 a mezivrstvi je obsazeno hydratovanými výměnnými kationty. Vrstvy jsou trioktaedrické a jako hlavní kationt je zde Mg [11].

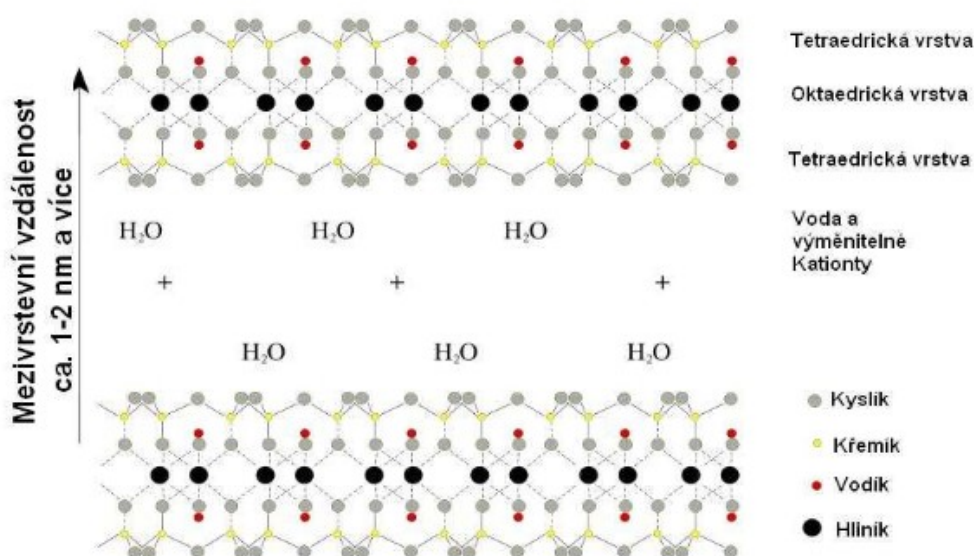


Obrázek 5: Struktura sítě vermikulitu [15]

Vermikulit má největší uplatnění jako protipožární materiál. Díky své struktuře je ideálním retardérem hoření a využívá se tak v mnoha prvcích stavebních materiálů jako třeba omítky, tvárnice či do betonů. V průmyslu se používá nejčastěji jako těsnění, sorbent či forma ve sklářství [16].

### 2.2.3 Montmorillonit

Patří do skupiny smektitů, konkrétně do dioctaedrických smektitů. Montmorillonit nevykazuje téměř žádnou substituci  $Al^{3+}$  za  $Si^{4+}$ . Náboj vrstvy je tedy vyvolán hlavně oktaedrickou substitucí. Ideální vzorec je  $(Na,Ca)_{0,3}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 n(H_2O)$ . Tvoří jemně zrnité agregáty tvořené destičkami. Nejčastěji se vyskytuje v šedé, bělavé a nažloutlé barvě. Vzniká zvětráváním tufitických hornin a vulkanických skel. Dále se objevuje při zvětrávání serpentinitů na hydrotermálních žilách [17].



Obrázek 6: Struktura montmorillonitu [18].

Montmorillonit se často používá v chemickém průmyslu. Nejčastěji pak v katalýzách, a to nejen jako katalyzátor samotný, ale také jako jeho nosič. Převážné využití má pro organické syntézy a pro ropný průmysl, kde se používá například u výroby benzínu, syntetického alkoholu, kaučuku či u dehydrogenace parafinových uhlovodíků. V potravinářském průmyslu má využití u rafinace, odbourávání a stabilizaci živočišných tuků a olejů. Další využití má při filtraci moštů či piva. Využití nachází také ve farmacii a kosmetickém průmyslu, kde se využívá jako nosič léčivých látek [19].

## 2.3 Možnosti přípravy a složení elektrolytů, jejich vlastnosti

Elektrolyty se mohou vyrábět v kapalných, keramických, kompozitních a gelových struktuře. Volba vhodné struktury záleží na volbě elektrod v článku. Další dělení elektrolytů je podle využitého materiálu. V poslední době se čím dál častěji v lithium-iontových bateriích využívají polymery, kvůli jejich prostupnosti lithných iontů. Nevýhodou polymerních elektrolytů je jejich přehřívání a hoření. Tento problém se dá řešit více způsoby. Buďto změnou struktury, přidáním aditiv anebo snížením napětí v článku. Častěji se využívá přidání aditiv [6].

Jedním z polymerů používaných pro elektrolyty je polyvinilidenfluorid (PVDF). PVDF je částečně rozpustný v kapalinách a má vysokou krystalinitu což způsobuje nižší vodivost iontů. Tyto problémy se dají odstranit přidáním aditiv. Nejčastěji se používají  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  nebo nanostrukturované jílové minerály. Aditiva rovněž zlepšují interakci Lewisovy kyseliny mezi separátorem a elektrolytem. Díky této skutečnosti nedochází k tvorbě iontových párů a je tedy lepší vodivost mezi elektrodami. Nanostrukturovaný jíl může být přidán do polymerní matrice v různých hmotnostních procentech (hm.%). Na základě podílu jílu v struktuře má výsledný kompozit rozdílnou strukturu ale i porozitu, krystalitu či konduktivitu. Dále záleží na struktuře PVDF, to se může vyskytovat v různých fázích a to alfa, beta, gama a omega fázích. Alfa fáze se tvoří při krystalizaci taveniny a příliš se nevyužívá. Gama fáze je se vyskytuje jen při teplotách nad  $170^\circ\text{C}$ . Gama fáze se objevuje pouze v extrémně silných elektrických polích. Beta fáze je pak nejhojněji využívána nejčastěji díky svým vodivostním a piezoelektrickým vlastnostem. Beta fáze se rovněž vyskytuje u interkalace PVDF/jílového nanokompozitu, kde dochází ke krystalizaci nanokompozitu při procesu výroby. Příprava nanokompozitu v beta fázi lze provést smícháním různých hm.% jílového minerálu s PVDF. Následně se míchají 10 minut při 80 otáčkách za minutu při teplotě  $200^\circ\text{C}$ . Tato směs se následně nechá ochladit na vzduchu při pokojové teplotě. Pro zjištění struktury se využívá metod FTIR a XRD. Dále má PVDF piezoelektrické a skvělé mechanické vlastnosti [20].

Další možností je využití modifikovaných aditiv. Jílové minerály se dají modifikovat pomocí organických sloučenin, které se interkalují do mezivrstev místo vody a následně se takto upravené jíly použijí v matrici elektrolytu pro zlepšení vlastností a jako retardér hoření. V publikované studii [20] byla jako základ matrice vybrána směs PVDF:PP14TFSI:LiTFSI:MMA v poměrech 1:1:1:1. Každá z těchto látek má specifické vlastnosti vhodné pro elektrolyt. Tato matrice byla připravena rozpuštěním jednotlivých sloučenin a homogenizací po dobu 6 hod. Následně se do této směsi přimíchal organicky modifikovaný jíl v různých poměrech od 4 do 10 hm. %. Po přidání jílu se celá směs míchala

12 hod do úplné homogenizace při pokojové teplotě. Následně byla směs umístěna ve vakuové sušárně při 80 °C 10 hod. Struktura s přidáním jílovým minerálem pak měla výrazně nižší odpor, a to až o 93 % při 8 hm.% jílu. Dále se ukazuje, že při vyšší hustotě elektrického proudu se elektrolyty s jílem ukazují jako látky s vyšší kapacitou. Při napětí mezi 2,7 až 4,2 V a s jmenovitou kapacitou od 0,2 do 2 C při nabíjení a vybíjení se hodnota kapacity výrazně liší, a to z hodnoty 129,1 mAh/g s aditivem a 120,1 mAh/g bez aditiv při 0,2 C. Hodnoty při 2 C jsou pak 96,2 a 71,3 mAh/g. Elektrolyty s aditivy jsou rovněž i stabilnější, kompatibilnější a reverzibilnější [21].

Zcela odlišný způsob je interkalace polymeru do mezivrstev matrice jílového minerálu. V tomto případě byl jako nosný jílový minerál zvolen montmorillonit (MMT) a interkaloval se nejen polymer PVDF, ale také lithná sůl LiClO<sub>4</sub>. Takto připravený nanokompozit může díky velkému objemu mezivrstev být v pevné i gelové struktuře. Jílová matrice zde zlepšuje teplotní stabilitu, mechanické vlastnosti a funguje jako molekulární bariéra i retardér hoření. Jako aditivum byla dodána pro lepší plasticitu směs (PC a DEC), tato směs zároveň zvyšuje iontovou výměnu a elektrochemickou mezifázovou stabilitu. Kompozit se připravuje smícháním různých hm. % MMT (1, 2,5 a 4 hm. %) s PVDF za stálého míchání při 50 °C. To vše je doprovázeno ultrazvukem a proces trvá 30 min. Směs byla odlita jako film a ve vakuu za pokojové teploty vysušena. Následně byly filmy vloženy do roztoku LiClO<sub>4</sub> v PC:DEC(1:1) a nechali se růst po dobu 10 hod. Po deseti hodinách byly připraveny nanokompozitní gelové elektrolyty s různým obsahem MMT [22].

Další směsí polymerů pro elektrolyt může být PVDF-HFP. Polymery byly rozpuštěny rozpouštědlem DMAc a míchány při 45 °C hodinu v magnetické míchačce. Do roztoku PVDF-HFP/DMAc byly vloženy nanočástice MMT v různých hmotnostních procentech od 0 % do 8 % jílu. MMT byl přidán do roztoku při intenzivním míchání po dobu jedné hodiny a následně byl roztok vložen do ultrazvuku na třicet minut. Následně byl do roztoku přidán další polymer a to PMIA, který byl míchán ve směsi čtyři hod [23].

K polyetylen oxidu (PEO) se většinou přidává další polymer jako například PMMA nebo PEI. K této směsi polymerů nebo polymeru samotnému se následně dodává lithná sůl pro zlepšení iontové vodivosti a nanostrukturované sloučeniny. Používané nanočástice mohou být jílové materiály anebo oxidy (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZNO nebo SnO<sub>2</sub>). Nanoplňivo se do směsi přidává v 1 až 5 hm. % a má značný dopad na celkové vlastnosti elektrolytu. Obrovské rozdíly v iontové vodivosti může dělat i rozdílné změkčovadlo při použití PEO a lithné soli. Například rozdíl mezi PEO-LiTf s rozdílným změkčovadlem může udělat rozdíl ve vodivosti i jednoho řádu při

stejně teplotě. Nejčastějšími používanými solemi v směsi s PEO jsou LiTf, LiClO<sub>4</sub> a LiPF<sub>6</sub>. Iontová vodivost při užití různých změkčovadel je uvedena v tabulce 1 [24].

Tabulka 1: Vlastnosti a konduktivita lithiových solí s polymery [24].

Polymerová matrice	Li sůl	Změkčovadlo	Teplota (°C)	Iontová konduktivita (S cm <sup>-1</sup> )
PEO	LiTf	PEG	40	1,0×10 <sup>-4</sup>
PEO	LiTFSI	PEGDME	60	3,8×10 <sup>-4</sup>
PEO	LiTf	MC3	25	5,0×10 <sup>-5</sup>
PEO	LiTf	TEG	30	6,5×10 <sup>-5</sup>
PEO	LiTf	EC	60	9,0×10 <sup>-4</sup>
PEO	LiTf	PC	60	5,2×10 <sup>-5</sup>
PEO/P(VDF-HFP)	LiCl <sub>4</sub>	EC/PC	30	1,25×10 <sup>-3</sup>
PEO/PDMAEMA	LITFSI	Tetraglyme	25	4,7×10 <sup>-4</sup>
PEO	LiTf	EC	25	1,5×10 <sup>-4</sup>
PEO	LiTf	EC/PC	25	1,2×10 <sup>-4</sup>
PEO	LiTf	EC	30	1,6×10 <sup>-4</sup>
PEO	LiTf	LIITSI/DEP	20	4,6×10 <sup>-5</sup>
PEO	LiClO <sub>4</sub>	DOP	25	9,76×10 <sup>-5</sup>
PEO	LiClO <sub>5</sub>	DRP	25	1,0×10 <sup>-5</sup>
PEO	LiClO <sub>6</sub>	DMP	25	1,0×10 <sup>-5</sup>
PEO	LiTf	DRP	25	6,0×10 <sup>-4</sup>
PEO	LiTFSI	CP	25	1,0×10 <sup>-4</sup>
PEO	LiTFSI	SN	30	1,0×10 <sup>-3</sup>
PEO	LiTFSI	SN	25	2,9×10 <sup>-3</sup>
PEO	LiBOB	SN	20	1,0×10 <sup>-4</sup>
PEO	LiTFSI	EMITFSI	25	3,2×10 <sup>-4</sup>
PEO	LiTFSI	BMITFSI	40	2,67×10 <sup>-4</sup>
PEO	LiTFSI	PP13TFSI	40	1,0×10 <sup>-4</sup>
PEO	LiTf	EMITFSI	25	3,8×10 <sup>-4</sup>
PEO	LiTFSI	PP13TFSI	60	5,0×10 <sup>-5</sup>
PEO	LiTFSI	Py <sub>r24</sub> TFSI	35	6,5×10 <sup>-5</sup>
PEO	LiBE <sub>4</sub>	MMPIBF <sub>4</sub>	25	9,0×10 <sup>-4</sup>
PEO	LiPF <sub>6</sub>	MMPIPF <sub>6</sub>	25	5,2×10 <sup>-5</sup>

Elektrolyt byl připraven pomocí metody „lití roztoku“ („solution casting technique“) z polymeru PEO a SN (succinonitrile) v poměru 16:10 a soli LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>. Sůl byla před použitím po dobu 24 hod sušena při 50 a 120 °C. Jako rozpouštědlo byl použit bezvodý acetonitril. Směs byla rozpuštěna za stálého míchání při 30°C. Směs byla dále odlita na teflonovou desku a nechána 24 hod sušit. K charakterizaci vzorku byly využity metody XRD



pro zjištění struktury vzorku, iontová vodivost byla stanovena pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie. Směs byla připravena s různými hm.% soli. Nejlepší vodivost měl kompozit s 25 hm. % soli, a to  $7.0 \times 10^{-4}$  S/cm při 293 K. PEO-SN-25 hm. %  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  elektrochemickou stabilitu překračuje 5,2 V proti Li. Takto vysoké rozkladné napětí umožňuje tento materiál použít jako elektrolytový materiál [25].

PEO je brán jako nejslibnější polymerová matrice, a to díky velmi vysoké iontové vodivosti a amorfní fázi. Ovšem při smíchání PEO a LiX se struktura změní na semikrystalický materiál a směs má sníženou vodivost zhruba na hodnotu řádově  $10^{-7}$  S/cm. Z tohoto důvodu se krystalinita musí snižovat a ideálně zachovat amorfní stav směsi. Velmi dobré výsledky mají směsi PEO s PEI, kde společně s  $\text{LiClO}_4$  činí iontová vodivost přibližně hodnoty  $10^{-4}$  S/cm při 30°C. Dále pak směs PAN-PEO-  $\text{LiClO}_4$  dosahuje hodnot až  $6,79 \times 10^{-4}$  S/cm při teplotě 25°C a elektrolyt je stabilní až do napětí článku 4,8 V. Následně se pro zvýšení iontové výměny může využít nanokompozitů s jíly. MMT je obzvláště vhodný kvůli své vysoké kationtové výměnné kapacitě a díky svým vlastnostem se interkalovat a bobtnat. Jílový minerál může v nízkém množství ve struktuře také zlepšovat iontovou výměnu, a to i o jeden řád v poměru se strukturou bez přidaných hm.% jílu za stejných podmínek. Při přidání 10 hm. % MMT k směsi PEO-LiTFSI vykazoval elektrolyt iontovou vodivost  $3,22 \times 10^{-4}$  S/cm při 60°C a  $2,75 \times 10^{-5}$  S/cm při 25°C. Zároveň se jednalo o elektrolyt v pevném skupenství s opakovatelnými cykly bez poruch v struktuře [26].

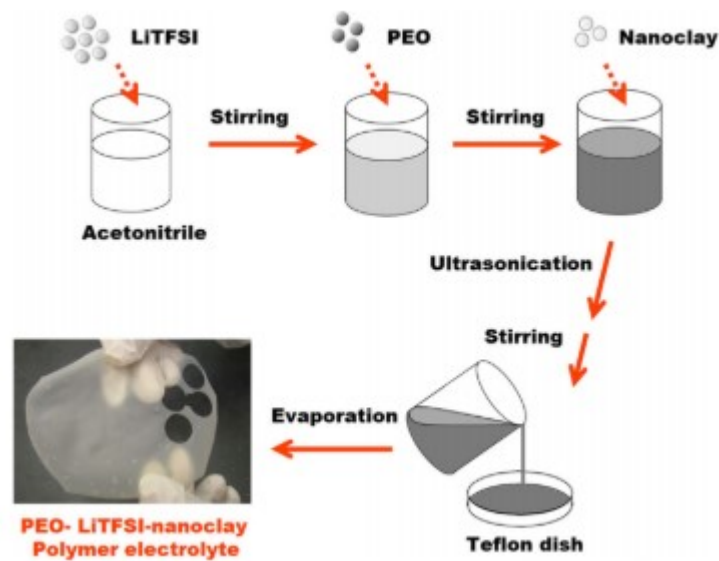
Při přípravě elektrolytu PEO-Bentolinit- $\text{Li}^+$  se jako první připravil bentolinit. Jíl se musel převést na lithnou formu a následně sedimentovat. K iontové výměně byl použit 1M chlorid lithný. Přebytečná sůl byla oddělena dialýzou. Po filtraci přes membránu byla velikost částic kompozitu MMT s bentonitem pod 2  $\mu\text{m}$ . 5 g bentolinitu bylo mícháno v 500 ml PEO po dobu 3 dnů. Poté byla směs v ultrazvuku po dobu 8 hod a pevná část byla odstředěna. Pevný extrahovaný bentolinit- $\text{Li}^+$ -PEO byl následně promyt 6x destilovanou vodou pro vymytí přebytečného PEO a byl sušen ve vakuu 3 dny při pokojové teplotě. SPE filmy se připravili mixováním při teplotě 130 °C a 75 otáčkách za minutu po dobu 15 min a slisované na tloušťku 2 mm. Vodivost čistého PEO s molekulární hmotností  $6 \times 10^5$  g/mol a  $4 \times 10^6$  g/mol je  $1,2 \times 10^{-9}$  S  $\text{cm}^{-1}$  a  $2,5 \times 10^{-9}$  S  $\text{cm}^{-1}$ . Po přidání jílových kompozitů se tato vodivost zvýšila na  $3,89 \times 10^{-8}$  S  $\text{cm}^{-1}$  a  $1,79 \times 10^{-8}$  S  $\text{cm}^{-1}$  při 25°C [27].

Wang a kol. studovaly efekt upraveného organického MMT na vodivost a tepelnou stabilitu v PVDF-PEG polymerových elektrolytech. Na-MMT byl míchán v destilované vodě při pokojové teplotě. Za stálého míchání byla přidána organická složka imidazolium. Vzorek byl

odstředěný, promytý od přebytečných iontů a vysušený při teplotě 60 °C. Kompozitní film PVDF/PEG/MMT byl následně připraven metodou fázové inverze, kde směs polymerů a jílu byla rozpuštěna pomocí směsi DMF a glycerinu v poměru 10:1. Po míchání po dobu 2 hod při 80 °C byl výsledný roztok umístěn do pece při 120 °C na 36 hod. Rozpouštědla se podle TG odpařila a vznikl film směsi PVDF/PEG/ x% MMT. Stabilita směsi s organickým MMT byla měřena DTA a TG. V obou případech byla směs s organickou složkou stabilnější [28].

Další možnou kombinací polymerů pro pevný elektrolyt je směs PVDF a PVC rozpuštěných v DMF. K těmto polymerům se přidala lithná sůl LiTFSI a jílová organická složka MMT. Na-MMT byl dispergován při 85-90 °C ve vodě, smíchán s cetyltrimethylamoniumbromidem a ponechán zrát 24 hod na tmavém a chladném místě. Vzorek byl promytý a sušený 48 h při 90 °C. Směs PVDF a PVC rozpuštěných v roztoku DMF a LiTFSI a org-MMT byla míchána 10 hod a následně vložena do vodní lázně při 60 °C na 1 hod. Po vyjmutí z lázně byl vzorek vylit na sklo a sušen při 110 °C 6 hod. Připravené filmy byly charakterizovány pomocí metod SEM a IR spektroskopie. Jednalo se o zjištění morfologie a funkčních skupin elektrolytu. Kvůli organické složce v MMT se vyskytuje ve vzorku vazba  $\text{Li}^+ \cdots \text{O-Si}$ , která umožňuje jednoduchý přenos  $\text{Li}^+$  iontů. Díky těmto iontům má elektrolyt vysokou iontovou vodivost, a to  $1,67 \times 10^{-4}$  S/cm. Kapacita prvního cyklu byla 117,8 mAh/g a držela se po 55 nabitích na 91,9 mAh/g [29].

PEO/MMT elektrolyt byl připraven dle schématu na Obr. 7. V 99,8 % acetonitrilu byla postupně rozpuštěna sůl, PEO i jíl za stálého míchání. Polymer byl rozpuštěn při 60 °C po 12 hod společně se solí v poměru 20:1. Následně bylo přidáno 5 hm. % MMT, ten byl míchán a dán do ultrazvuku. Výsledná směs byla sušena jako film v sušárně při 120 °C 2 hod. Stejným postupem byly připraveny i vzorky s různými hm. % jílu. Nejlepší výsledky měl elektrolyt s 10 hm. % MMT. Po sto cyklech měl stále 634 mAh/g při 0,1 °C s počáteční hodnotou 905 mAh/g [30].



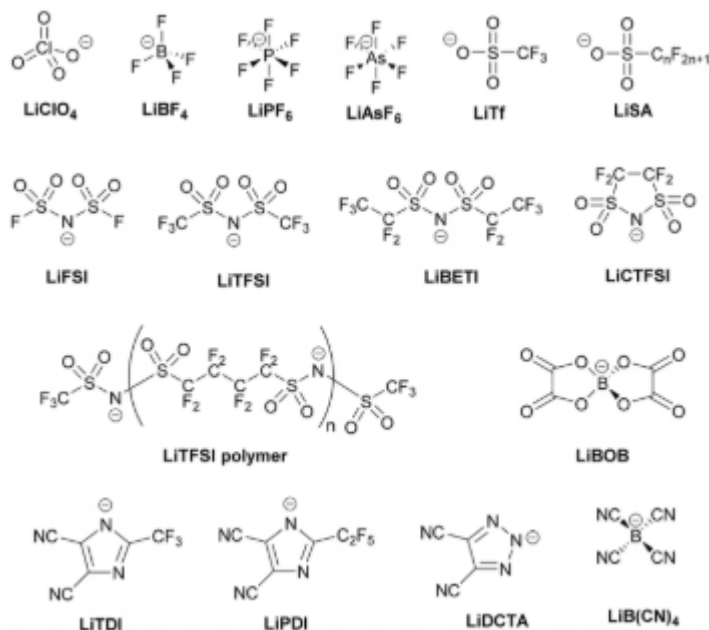
Obrázek 7: Postup přípravy PEO-LiTFSI elektrolytu [30].

Matrice u elektrolytu byla připravena z PEO o molární hmotnosti  $6 \times 10^6$  g/mol a lithné soli LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>. Sůl byla před použitím sušena 24 hod na 50 °C a následně na 80 °C na odstranění vlhkosti před použitím. Elektrolyt byl připraven suchou cestou metodou mletím kulovým mlýnem a následným lisováním za tepla. Sůl byla přidána v množství od 5-20 hm. %. Mletí trvalo 24 hod a následné lisování proběhlo při 135 °C při tlaku 1800 psi. U vzorků byly dále testovány tepelné, strukturní a vodivostní vlastnosti. Pro tepelné změny byla zvolena metoda TGA, která odhalila pokles teploty tání s přidáním soli. Struktura elektrolytu byla zjištěna pomocí XRD. Nejlepší vodivost měl vzorek s 15 hm. % soli u něž byla naměřena iontová vodivost  $1 \times 10^{-6}$  cm<sup>-1</sup> [31].

#### Soli používané v elektrolytech

Mezi nejdůležitější parametry lithiových solí patří: cena (pokud možno co nejlevnější zdroj soli), ekologická stránka (při těžbě soli a následném získávání čisté látky musí být brán ohled na životní prostředí), toxicita (v ideálním případě nemá být sůl vůbec toxická), tepelná stabilita (sůl musí být stabilní do co nejvyšší teploty při zahřívání baterie), konduktivita (snažíme se dosáhnout co nejvyšší konduktivity). Sůl se vybírá podle dříve uvedených parametrů v co nejlepším poměru [6]. V tabulce 2 jsou uvedeny výhody a nevýhody vybraných lithiových solí. Na obr. 8 jsou zobrazeny vybrané aniontové struktury lithných solí.

V lithiových bateriích se nedají používat běžné a nejlevnější lithné soli jako třeba LiF nebo LiCl. Tyto soli se se nemohou používat kvůli silné elektrostatické interakci mezi aniontem a kationem, protože jsou díky ní málo rozpustné. K nejpoužívanějším solím vhodných pro lithiové baterie patří  $\text{LiMF}_6$  ( $M=\text{kov}$ ),  $\text{LiClF}_6$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_4$  a další [6, 32].



Obrázek 8: Struktura aniontů lithných solí [24].

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

Jedná se o bílou krystalickou látku, která je velmi rozpustná. Používá se převážně v kapalných elektrolytech, kvůli své rozpustnosti ve velkém množství rozpouštědel, nízkou cenu, vysokou vodivost a velmi dobrou anodickou stabilitu. Tato sůl se vyrábí chemickou reakcí chloristanu sodného a chloridu lithného. Nevýhodami této soli jsou vysoká reaktivita s organickými látkami a zároveň je tato látka silný oxidant [33].

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

$\text{LiPF}_6$  je v tuto chvíli nejpoužívanější z důvodu nejvyváženějšího mixu vlastností. Problémem této soli je její reakce s vodou, kde i malé množství vody způsobí hydrolyzu a sůl se rozloží na  $\text{LiF}$  a  $\text{PF}_5$ .  $\text{PF}_5$  následně s vodou uvolní fluorovodík a dojde k nafouknutí baterie.  $\text{LiPF}_5$  se také rozkládá při poměrně nízké teplotě, a to už při  $85\text{ }^\circ\text{C}$ . Navzdory všem problémům je tato sůl stále nejpoužívanější ze všech v elektrolytech [33].

$\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  (Lithium trifluormethansulfonát)

Jedná se o bílou krystalickou látku. Tato sůl je velmi hydrofilní a při kontaktu s vodou bobtná. Teplota tání soli je přibližně  $300^\circ\text{C}$ . Molární hmotnost je  $156,01 \text{ g/mol}$ . Hlavní využití soli je v pevných elektrolytech lithiových článků. Při elektrolýze se rozkládá na lithný iont a  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  [34].

Tabulka 2: Výhody a nevýhody použití vybraných lithiových solí [32]

Lithiová sůl	Teplota tání ( $^\circ\text{C}$ )	Výhody	Nevýhody
$\text{LiClO}_4$	236	Nízká cena Střední iontová konduktivita,	Nebezpečná Výbušná
$\text{LiPF}_6$	200	Vysoká iontová konduktivita,	Velmi hygroscopické a teplotně nestabilní
$\text{LiAsF}_6$	300	Vysoká iontová konduktivita,	Toxická
$\text{LiCF}_3\text{SO}_3$		Dobrá teplotní stabilita Netoxická Vysoká iontová konduktivita,	Nízká iontová konduktivita
$\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$	234	Dobrá iontová konduktivita  Netoxická	Vysoká cena

### 3 Experimentální část

V této práci byly vybrány dva různé jílové minerály, a to vermikulit z lokality Belitsa, Bulharsko a montmorillonit z lokality Ivančice, CZ. Z těchto minerálů byla připravena frakce o velikosti pod 40  $\mu\text{m}$ .

Prvkové složení s obsahy jednotlivých oxidů, naměřeno rengenovou fluorescenční analýzou (XRFS), je pro MT: 0,49 hm. %,  $\text{Na}_2\text{O}$ , 1,596 hm. %  $\text{MgO}$ , 14,775 hm. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 56,743 hm. %  $\text{SiO}_2$ , 0,800 hm. %  $\text{K}_2\text{O}$ , 2,292 hm. %  $\text{CaO}$ , 0,299 hm. %  $\text{TiO}_2$  a 4,559 hm. %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a pro VT: 0,019 hm. %  $\text{Na}_2\text{O}$ , 21,148 hm. %  $\text{MgO}$ , 7,115 hm. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 39,078 hm. %  $\text{SiO}_2$ , 0,716 hm. %  $\text{K}_2\text{O}$ , 1,426 hm. %  $\text{CaO}$ , 0,925 hm. %  $\text{TiO}_2$  a 11,267 hm. %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Dále byla připravena monoionní  $\text{Na}^+$  forma pomocí kationtové výměny sycením roztokem  $\text{NaCl}$ . Následně byly vzorky Na-forem modifikovány lithnou solí. Byla zvolena sůl lithium trifluoromethanosulfát, LiTFMS (Sigma Aldrich, CZ) vzhledem k jejím vlastnostem. Takto upravené vzorky byly použity k přípravě polymerních nanokompozitů pro využití v Li-iontových bateriích jako elektrolytů. Pro přípravu polymerních nanokompozitů byly použity polymery polyvinylidenefluoride, PVDF,  $534 \times 10^3$  g/mol a polyethyleneoxide, PEO,  $600 \times 10^3$  g/mol, které patří mezi nejčastěji využívané k tomuto účelu.

#### 3.1 Metody přípravy

##### 3.1.1 Příprava jílové frakce

Oba jílové minerály byly pomlety v planetárním mlýně Fritsch pulversette při 300 otáčkách za min po dobu 15 min. Pomleté vzorky se následně přesítovaly pomocí sítovačky Retch VE 1000. Velikost ok síta byla 40  $\mu\text{m}$ , amplituda byla nastavena na 1,4 mm, čas sítování byl 5 min. Výsledkem byla získaná frakce vzorků pod 40  $\mu\text{m}$ . Vzorky byly označeny MT a VT.

##### 3.1.2 Příprava monoionní $\text{Na}^+$ -formy

Pro přípravu Na-formy jílových minerálů bylo naváženo 5 g jílu. Navážené množství jílových minerálů se smíchalo se 100 ml vodního roztoku  $\text{NaCl}$  o koncentraci 2 mol/dm<sup>3</sup>. Suspenze byla v Erlenmayerově baňce míchaná na magnetické míchačce při 80 °C po dobu 2 hod a odstředěna. Byl doplněn čerstvý roztok  $\text{NaCl}$ . Postup byl opakován celkem 3krát. Pevná část byla odstředěna a promývána destilovanou vodou do vymytí přebytečných chloridových

iontů, kontrola indikátorovým papírkem (QUANTOFIX). Vzorky byly vysušeny v sušárně při 70 °C 24 hod a označeny jako NaMT a NaVT. Na-forma byla následně zkontrolována rtg difrakcí.

### 3.1.3 Příprava jílových minerálů s lithnou solí

Na-MT, Na-VMT a LiTFMS byly před použitím sušeny při 100 °C 18 hod k odstranění vlhkosti. Bylo naváženo 5 g Na-MT či Na-VMT a 15hm.% LiTFMS. Směs byla promíchána a přesypána do achátových mlecích nádob a byly vloženy 3 achátové mlecí kuličky. Směs byla mleta v kulovém mlýnu (Fritsch Pulverisette) 25 min při 700 otáčkách/min. Vzorky byly označeny jako LiTFMS-NaMT a LiTFMS-NaVT.

### 3.1.4 Příprava nanokompozitů polymer/Li/jílový minerál

LiTFMS-NaMT a LiTFMS-NaVT byly před použitím sušeny v sušárně při 100 °C 18 hod k odstranění vlhkosti. Bylo naváženo 5 g LiTFMS-NaMT a LiTFMS-NaVT a k nim bylo přidáno 25 hm. % polymeru PEO nebo PVDF. Před vložením do kulového mlýnu byla směs homogenizována a v mlýně byla mleta po dobu 30 minut (PEO) a 45 min (PVDF) na 700 otáček. Vzorky byly následně místěny do sušárny při 120 °C po dobu 3 hod. Vzorky byly označeny jako PEO/LiTFMS-NaMT, PEO/LiTFMS-NaVT a PVDF/LiTFMS-NaMT, PVDF/LiTFMS-NaVT.

## 3.2 Metody a přístroje použité k charakterizaci

Rentgenová difrakční (XRD) analýza byla použita ke stanovení změn ve struktuře jílových minerálů, potvrzení správné přípravy Na-formy a zjištění možné interkalace lithné soli či polymeru do mezivrstvi jílového minerálu. XRD záznamy byly pořízeny na rentgenovém difraktometru RIGAKU Miniflex600 (scintilační detektor, Cu-lampa, NiK $\beta$  filtr, Bragg-Brentanovo uspořádání). Vzorky byly umístěny v automatickém 6-místném měniči vzorků, podmínky měření: 30 kV, 15 mA, rozsah měření 2-40° 2 $\theta$ , rychlost měření 2 °/min.

Infračervená (IR) spektrometrie byla použita ke studiu změn ve vazbách funkčních skupin v připravených materiálech. IR spektra byly naměřeny Infračerveným spektrometrem NICOLET iS50 měřicí technikou ATR, v rozsahu 4000 cm<sup>-1</sup> - 400 cm<sup>-1</sup>.

Diferenciální kompenzační kalorimetrie (DSC) byla použita ke studování změn ve vzorcích během zahřívání. DSC spektra byly naměřeny pomocí přístroje DSC131 evo firmy SETARAM. Měření probíhalo v rozsahu teplot 25 °C – 400 °C.

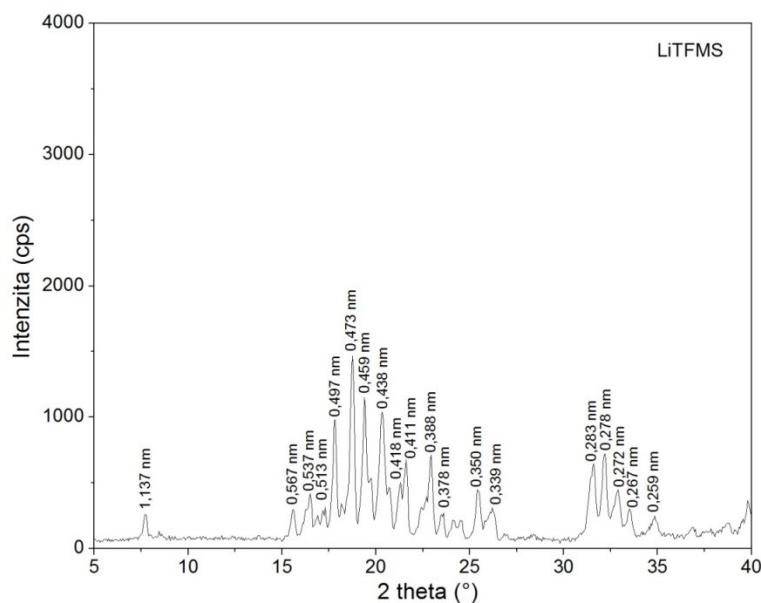
Skenovací elektronové mikroskopie (SEM) byla použita k pořízení SEM snímku vybraných vzorků za účelem hodnocení změn morfologie částic. SEM snímky byly pořízeny pomocí skenovacího transmisní elektronového mikroskopu JEOL JSM-7610F Plus. Vzorky byly předem naprášeny za účelem zvýšení vodivosti.



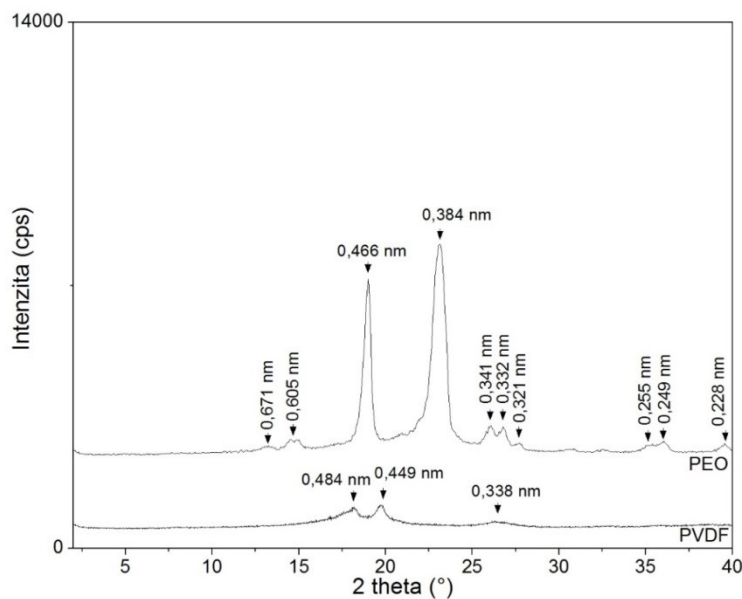
## 4 Výsledky a diskuze

### 4.1 Rentgenová difrakční analýza

Na obr. 9 je zobrazen naměřený XRD záznam lithné soli LITMFS s uvedenými  $d$ -hodnotami, která byla použita za účelem obohacení matric jílových minerálů lithnou solí s ohledem na potenciální využití připravených vzorků jako elektrolytů v Li- iontových bateriích. Na obr. 10 jsou zobrazeny naměřené XRD záznamy použitých vstupních polymerů PEO a PVDF s uvedenými  $d$  hodnotami.



Obrázek 9: XRD záznam LITFMS.



Obrázek 10. XRD záznam PEO a PVDF.

Naměřené XRD záznamy připravených vzorků s MT jsou zobrazeny na obr. 11.

Vzorek MT byl měřený po vysušení při 100 °C kvůli srovnání se vzorky NaMT a NaMT-Li, které byly před dalším použitím sušené na 100 °C kvůli odstranění volně vázané vody. Mezivrstevní vzdálenost bazální difrakce při  $6^\circ 2\theta$  je u tohoto vzorku  $d = 1,237$  nm a odpovídá hodnotě pro částečně dehydratovaný Ca-MT [11], a to s hodnotami  $d$  pro MT:  $d = 0,449$  nm,  $d = 0,406$  nm,  $d = 0,379$  nm,  $d = 0,334$  nm,  $d = 0,311$  nm a  $d = 0,254$  nm. Difrakce při  $8,8^\circ 2\theta$  s  $d = 1,002$  nm odpovídá slídkě (ICCD PDF karta č. 01-073-9317), jenž je v MT vzorku obsažena. Následné difrakce slídy se překrývají s difrakcemi MT. Další obsaženou složkou ve vzorku MT je kaolinit ((ICCD PDF karta č. 01-089-6538), který se objevuje při  $12,3^\circ 2\theta$  a  $25^\circ 2\theta$  s mezivrstevní vzdáleností  $d = 0,721$  nm a  $d = 0,357$  nm, což odpovídá kladu vrstev 1:1.

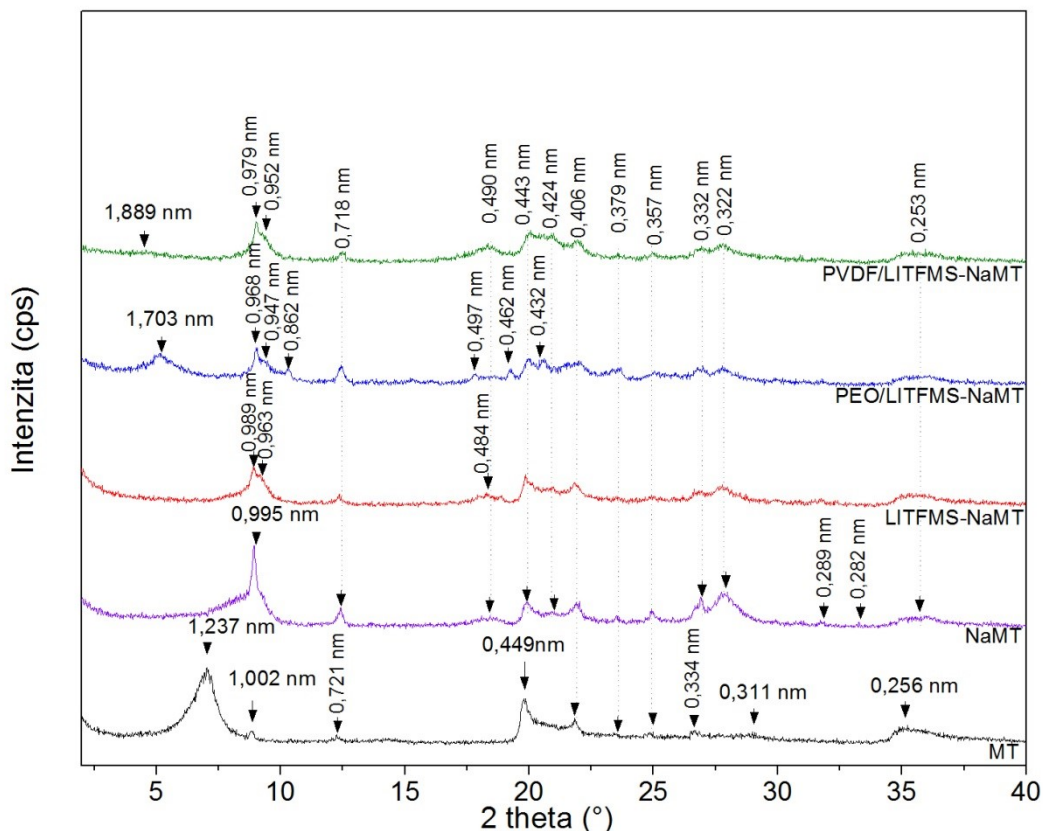
Pokles mezivrstevní vzdálenosti u bazální difrakce ve vzorku NaMT na  $d = 0,995$  nm ( $9,5^\circ 2\theta$ ) ukazuje u NaMT na kationtovou výměnu  $\text{Na}^+$ -iontů v mezivrsteví jílového minerálu za současné dehydratace struktury při 100 °C, vzhledem k tomu, že hydratovaná forma NaMT má charakteristickou hodnotu  $d \sim 1,20$  nm. K posunu dochází rovněž u zbylých difrakčních píků MT.

Ve vzorku LITFMS-NaMT došlo k malému rozšíření bazální difrakce na hodnoty  $d = 0,989$  nm a  $d = 0,963$  nm. Po interkalaci lithné soli ve vzorku LITFMS-NaMT nedochází k výraznému posunu bazální difrakce, pravděpodobně z důvodu malé velikosti molekuly lithné soli, které se do mezivrsteví mohou navázat bez výraznější změny. Na XRD záznamu vzorku LITFMS-NaMT se neobjevují výrazné difrakční píky lithné soli, tedy je předpoklad, že došlo k interkalaci do mezivrsteví MT a hodnota  $d = 0,963$  nm by mohla tuto interkalaci potvrzovat.

Na XRD záznamu vzorku PEO/LITFMS-NaMT došlo pouze k nepatrným posunům bazálních difrakcí na hodnoty  $d = 0,968$  nm a  $d = 0,947$  nm, co znamená zachování LITFMS-NaMT struktury. Objevily se zde také nové difrakční píky při  $5,2^\circ 2\theta$ ,  $10,3^\circ 2\theta$  a  $20,5^\circ 2\theta$ , kterým odpovídají hodnoty  $d = 1,703$  nm,  $d = 0,862$  nm a  $d = 0,432$  nm. Tyto potvrzují interkalaci PEO v mezivrsteví MT. Na XRD záznamu se však vyskytují i méně intenzivní difrakce s  $d = 0,462$  nm a  $0,380$  nm (překryv s MT), které potvrzují přítomnost PEO mimo či na povrchu částic MT.

Na XRD záznamu vzorku PVDF/LITFMS-NaMT došlo podobně jako u vzorku s PEO pouze k nepatrným posunům k hodnotám  $d = 0,979$  nm a  $d = 0,952$  nm, což značí zachování

LITFMS-NaMT struktury. Objevuje se zde pouze velice málo intenzivní široký profil difrakce při  $5^\circ 2\theta$  s hodnotou  $d = 1,889$  nm, který značí interkalaci PVDF pouze velice malého podílu MT struktury. PVDF bude pravděpodobně přítomný převážně mimo nebo na povrchu MT, což by potvrzovali také SEM snímky. Difrakční píky PVDF se v tomto případě překrývají s difrakcemi MT.



Obrázek 11: XRD záznamy vzorků s MT.

Na obr. 12 jsou zobrazeny XRD záznamy vzorků připravených s VT. Vzorek VT byl měřený po vysušení při  $100^\circ\text{C}$  kvůli srovnání se vzorky NaVT a LITFMS-NaVT, které byly před dalším použitím sušené na  $100^\circ\text{C}$  kvůli odstranění volně vázané vody. Toto nemělo na strukturu VT výrazný vliv, pouze ve snížení intenzity bazálních difrakcí. Čistá forma VT má typický intenzivní bazální pík při  $6^\circ 2\theta$  a odpovídá mezivrstevní vzdálenosti  $d = 1,420$  nm. Tato hodnota je charakteristická pro VT s obsahem  $\text{Mg}^{2+}$  hydratovaných mezivrstevních kationtů obklopených dvěma vrstvami molekul vody. Následující pík při  $d = 1,237$  nm pochází ze smíšené struktury 1:1 vrstvy biotitu s vermikulitem [35]. Následné bazální difrakce VT jsou při úhlech  $2\theta$   $12,2^\circ$ ,  $19,5^\circ$ ,  $24,6^\circ$ ,  $31,7^\circ$  a  $37,8^\circ$  a odpovídají hodnotám  $d = 0,715$  nm,  $d = 0,477$  nm,  $d = 0,358$  nm,  $d = 0,287$  nm a  $d = 0,239$  nm a nebazální při  $31,8^\circ 2\theta$  s  $d =$

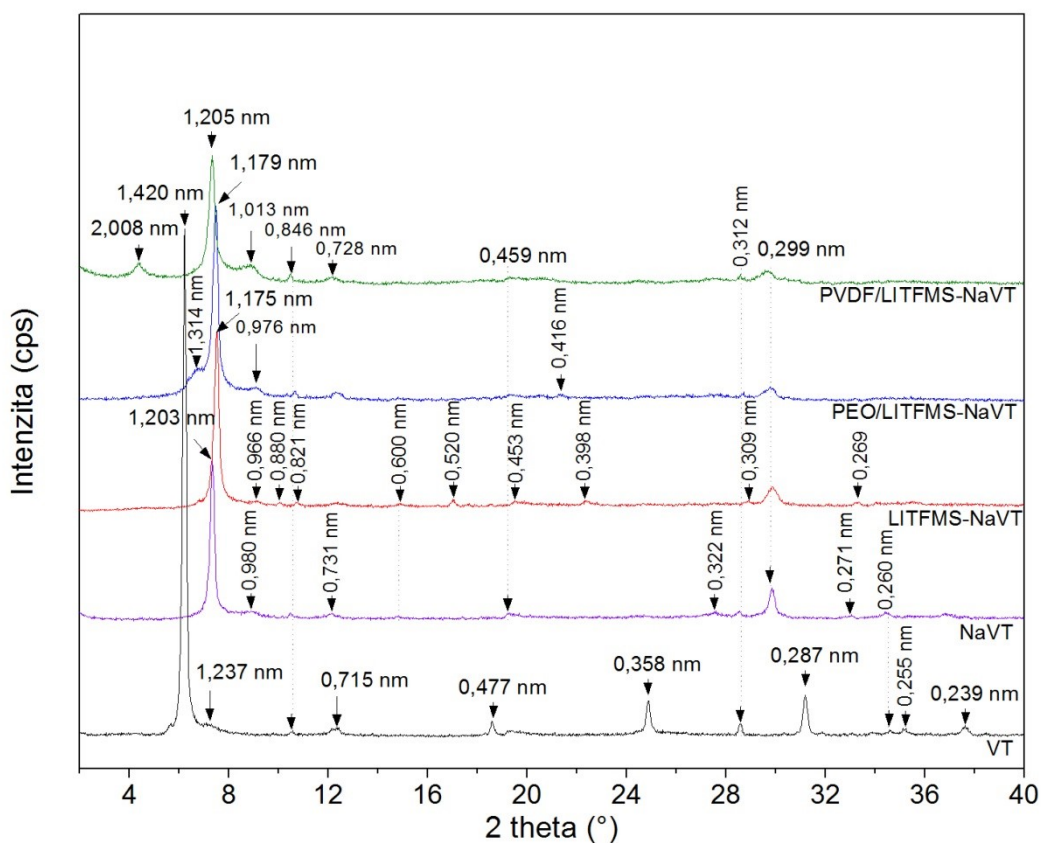
0,255 nm. Difrakční píky při  $10,5^\circ$ ,  $28,5^\circ$  a  $33^\circ$   $2\theta$  s hodnotami  $d = 0,836$  nm,  $d = 0,312$  nm a  $d = 0,260$  nm patří příměsi amfibolového minerálu ve VT.

Na XRD záznamu NaVT můžeme sledovat pokles mezivrstevné vzdálenosti na  $d = 1,203$  nm. Tento pokles odpovídá interkalaci  $\text{Na}^+$  iontů do mezivrství. Dochází také k poklesu relativní intenzity všech difrakcí. Nově se objevuje difrakce při  $8,7^\circ$   $2\theta$  s  $d = 0,980$  nm, která může patřit dehydratované struktuře VT.

XRD záznam LITFMS-NaVT ukazuje pouze malý posun mezivrstevné vzdálenosti na  $7,8^\circ$   $2\theta$  s  $d = 1,175$  nm. Stejně jako MT, i tady mohlo dojít k interkalaci lithné soli do mezivrství bez výrazných změn vzhledem k malé velikosti molekuly. Na XRD záznamu se objevují i málo intenzivní difrakce s  $d$ -hodnotami 0,520 nm, 0,453 nm a 0,396 nm, které by mohli patřit LITFMS na povrchu VT.

XRD záznam PEO/LITFMS-NaVT ukazuje zachování mezivrstevní struktury LITFMS-NaVT s  $d = 1,179$  nm. Navíc se objevuje rozšířený difrakční profil při  $6,72^\circ$   $2\theta$  s  $d = 1,314$  nm, který naznačuje interkalaci PEO v mezivrství VT.

XRD záznam PVDF/LITFMS-NaVT ukazuje posun na hodnotu  $d = 1,205$  nm. Kromě toho se objevili také dvě nové difrakce při  $6,7^\circ$   $2\theta$  a  $8,8^\circ$   $2\theta$  s  $d = 2,08$  nm a  $d = 1,013$ , které značí částečnou interkalaci PVDF.



Obrázek 12: XRD záznamy vzorků s VT.

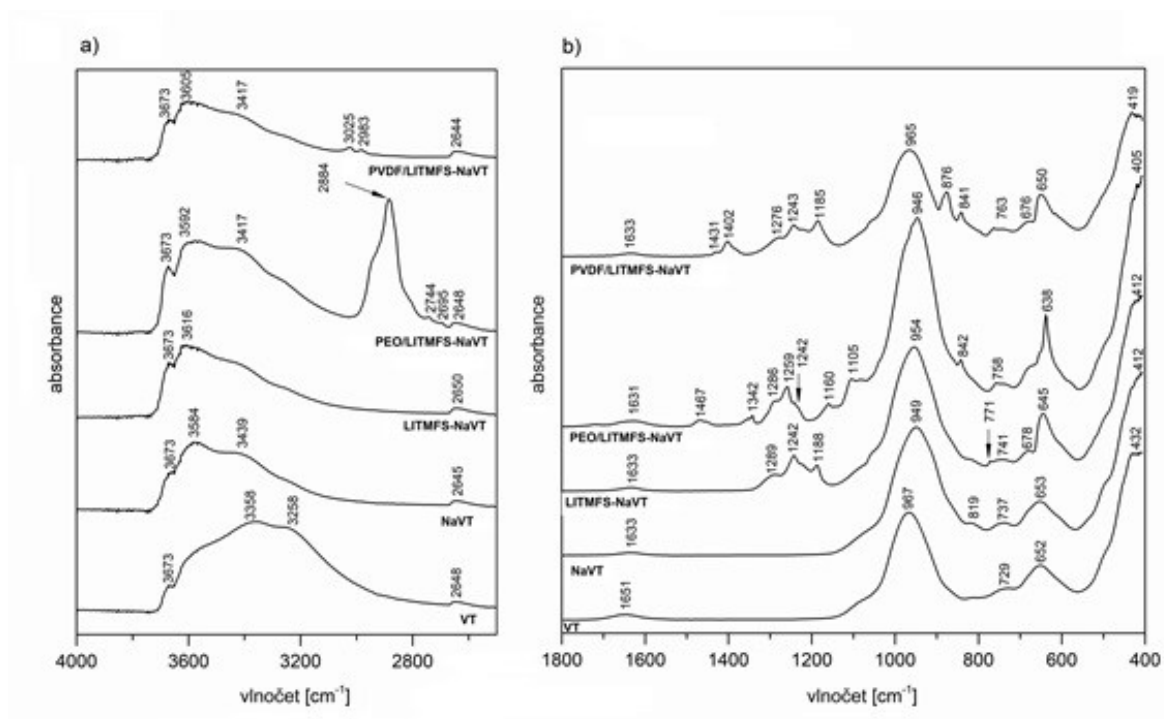
## 4.2 Infračervená spektrometrie

Na obr. 13 se nachází IR spektra vzorků připravených s VT. Vermikulit má oblast otisku prstu v rozmezí  $1000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ . V této oblasti se nachází vibrace vazeb typické pro hliník, hořčík a křemík. Si-O-Si deformační vibrace je při vlnočtu  $432 \text{ cm}^{-1}$ . Valenční vibrace při vlnočtu  $652 \text{ cm}^{-1}$  náleží Mg-OH. Při hodnotách  $729 \text{ cm}^{-1}$  a  $967 \text{ cm}^{-1}$  se nachází deformační a valenční vibrace Si-O skupin. Mimo oblast otisku prstu se nachází při  $3673 \text{ cm}^{-1}$  vibrační pás skupiny Mg-Mg-OH. Zbylé pásy odpovídají valenčním a deformačním vibracím OH skupin vody [36,37].

U Na formy VT se nachází oproti čistému VT pouze slabý vibrační pás při  $819 \text{ cm}^{-1}$  odpovídající valenční vibraci Al-O. Po přidání lithné soli do směsi se ukázali ve spektru pásy  $\text{CH}_2$ , CF a  $\text{SO}_2$  vazeb. Vlnočet  $678 \text{ cm}^{-1}$  patří deformační vibraci vazby  $\text{SO}_2$ .  $\text{CH}_2$  vazbě odpovídá deformační vibrace při vlnočtu  $771 \text{ cm}^{-1}$ . Vazbám CF odpovídají deformační vibrace o vlnočtu  $1188$  a  $1242 \text{ cm}^{-1}$  a valenční vibrace při  $1289 \text{ cm}^{-1}$  [36, 37, 38].

Ve vzorku PEO/LITFMS-NaVT přibyly po interkalaci PEO na spektru pásy vibrací C-C-, C-O-C, CH a CH<sub>2</sub> skupin. Vlnočet 842 cm<sup>-1</sup> patří deformační vibraci C-C-. Následují dva vibrační pásy při 1105 a 1160 cm<sup>-1</sup> odpovídají deformační vibraci C-O-C. Všechny ostatní hodnoty jsou deformační vibrace skupiny CH a CH<sub>2</sub> [39].

Posledním spektrem je PVDF/LITFMS-NaVT. Po interkalaci PVDF přibylo několik pásů CH a CF společně s SO<sub>2</sub>. Deformační vibrace SO<sub>2</sub> skupiny má vlnočet 676 cm<sup>-1</sup>. Následuje společný pás při 841 cm<sup>-1</sup> pro deformační vibrace CH<sub>2</sub> s dalšími při 1402 cm<sup>-1</sup> a 1431 cm<sup>-1</sup> a pro valenční vibrace CF<sub>2</sub> s další valenční při 876 cm<sup>-1</sup> a deformační při 1185 cm<sup>-1</sup>. Zbylé dva vlnočty 2983 cm<sup>-1</sup> a 3025 cm<sup>-1</sup> patří valenční vibraci CH. Všechny přiřazené funkční skupiny a vazby jsou zapsány v tabulce 3 [40].



Obrázek 13: IR spektra (a) od 4000 do 2500 cm<sup>-1</sup> a b) od 1800 do 400 cm<sup>-1</sup>) připravených vzorků s VT.

Tabulka 3. Přiřazené vibrace funkčních skupin k vlnočtům IR spekter vzorků s VT.

přiřazení		VT	NaVT	LITFMS- NaVT	PEO/LITF MS-NaVT	PVDF/LIT FMS-NaVT
Vibrace	vazba	vlnočty (cm <sup>-1</sup> )				
Deformační	Si-O-Si	432	412	412	405	419
Valenční	Mg-OH	652	653	645	638	650
Deformační	SO <sub>2</sub>			678		676
Valenční	Si-O	729	737	741	758	763
Deformační	C-H <sub>2</sub>			771		
Valenční	Al-O		819			
deformační a valenční	CH <sub>2</sub> a CF <sub>2</sub>					841
Deformační	C-C-				842	
Valenční	CF <sub>2</sub>					876
Valenční	Si-O	967	949	954	946	965
Deformační	C-O-C				1105	
Deformační	C-O-C				1160	
Deformační	C-F <sub>2</sub>			1188		1185
Deformační	CH <sub>2</sub>				1242	
Deformační	C-F <sub>3</sub>			1242	1259	1243
Valenční	C-F <sub>3</sub>			1289		1276
Binding	C-O-C				1286	
Deformační	CH <sub>2</sub>				1342	1402
Deformační	CH <sub>2</sub>					1431
Deformační	CH <sub>2</sub>				1467	
Deformační	OH	1651	1633	1633	1631	1633
Deformační	OH	2648	2645	2650	2648	2644
Deformační	C-H				2695	
Deformační	C-H				2744	
Deformační	C-H				2884	
Valenční	C-H					2983
Valenční	C-H					3025
Valenční	OH	3258	3439		3417	3417
Valenční	OH	3358	3584	3616	3592	3605
	MgOH	3673	3673	3673	3673	3673

Na obr. 14 jsou zobrazena IR spektra vzorků MT. Na prvním spektru MT lze vidět klasické pásy pro montmorilonit v oblasti vlnočtu od 400 po 1200  $\text{cm}^{-1}$  kde je takzvaná oblast otisku prstu. V této oblasti se vyskytují vibrace odpovídající vazbám mezi křemíkem, hliníkem, a hořčíkem. Tato část spektra je charakteristická pro každý fylosilikát. Pásy s vlnočty 417  $\text{cm}^{-1}$  a 913  $\text{cm}^{-1}$  odpovídají valenčním vibracím Si-O skupin. Pás s vlnočtem 440  $\text{cm}^{-1}$  patří deformační vibraci Si-O-Si. Pásy o vlnočtu 517 a 694  $\text{cm}^{-1}$  byly přiřazeny Si-O-Al skupině. Skupina Al-Mg-OH se nachází v oblasti 795  $\text{cm}^{-1}$ . Deformační vibrace Al-Al-OH skupiny je při 913  $\text{cm}^{-1}$ . V oblasti od 1200 do 4000  $\text{cm}^{-1}$  se pak objevují valenční a deformační vibrace OH skupin klasické pro vodu jak na povrchu, tak ve struktuře MT [37].

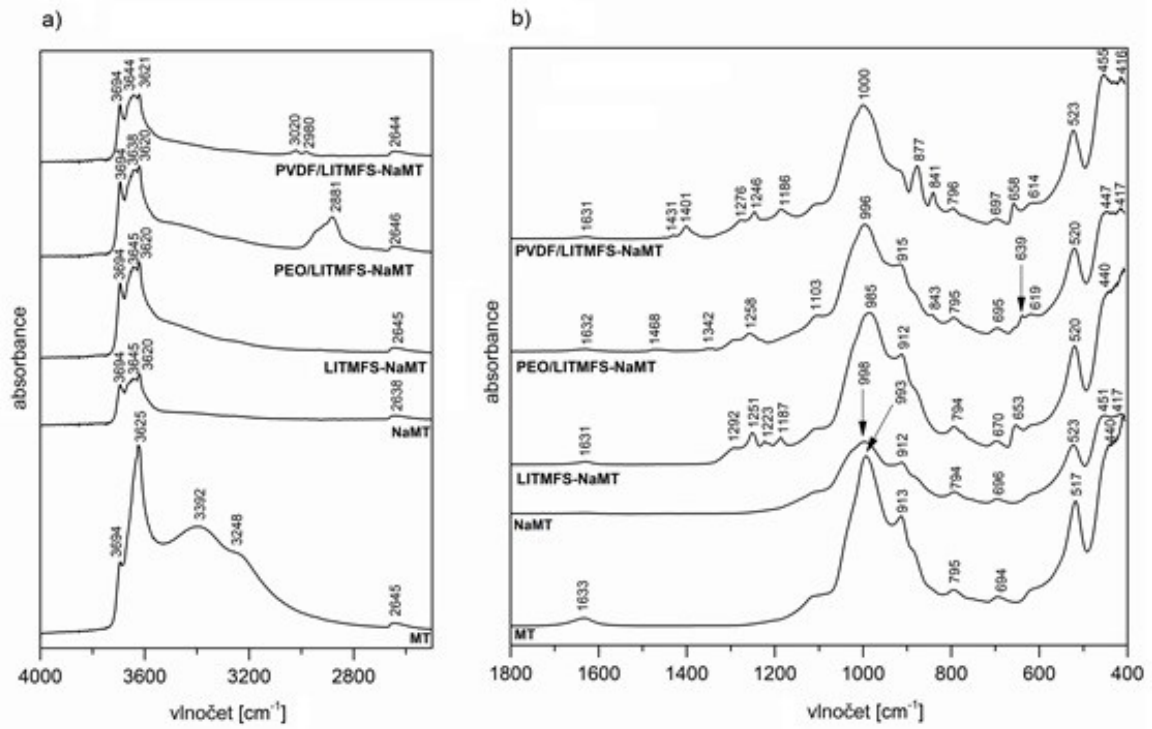
U druhého spektra se jedná o Na formu MT. Intenzita píků v oblasti vlnočtu mezi 400-1200  $\text{cm}^{-1}$  se snížila, ale píky se téměř neposouvají. U oblasti s vyšším vlnočtem dochází ke ztrátě povrchové vody a můžeme sledovat vyšší počet pásů s nižší intenzitou. Jedná se o vodu navázanou na  $\text{Na}^+$  ionty v mezivrstvi a důkazem je pás při 3645  $\text{cm}^{-1}$ , který odpovídá vibracím OH a potvrzuje kationtovou výměnu za  $\text{Na}^+$  ionty [37].

Ve vzorku LITFMS-NaMT přibyly po interkalaci lithné soli pásy patřící skupinám  $\text{SO}_2$ , CF a CH. Deformační vibrace  $\text{SO}_2$  je při vlnočtu 652  $\text{cm}^{-1}$ . Následně se objevuje několik pásů deformačních vibrací CF a to při vlnočtech 1187  $\text{cm}^{-1}$  a 1223  $\text{cm}^{-1}$  a pak valenční vibrace při 1251  $\text{cm}^{-1}$ . Poslední je deformační vibrace CH při 1292  $\text{cm}^{-1}$ .

Ve vzorku PEO/LITFMS-NaMT vzniká po interkalaci PEO vazba mezi polymerem a Mg o vlnočtu 619  $\text{cm}^{-1}$ . Následuje deformační vibrace C-C- skupiny při 843  $\text{cm}^{-1}$ . Vazba C-O-C se ve spektru ukazuje při vlnočtu 1103  $\text{cm}^{-1}$ . Deformační vibrace  $\text{CH}_2$  jsou následně při vlnočtech 1258  $\text{cm}^{-1}$ , 1342  $\text{cm}^{-1}$ , 1468  $\text{cm}^{-1}$  a CH při 2881  $\text{cm}^{-1}$  [38, 39].

Poslední spektrum je pro vzorek PVDF/ LITFMS-NaMT. První pík je CCC deformační vibrace o vlnočtu 614  $\text{cm}^{-1}$ . Následuje pás o vlnočtu 841  $\text{cm}^{-1}$ , který tvoří společně skupiny  $\text{CH}_2$  a  $\text{CF}_2$  a odpovídá deformační a valenční vibraci. Další valenční vibrace  $\text{CF}_2$  je při 877  $\text{cm}^{-1}$ . Poslední pás vazby CF je deformační vibrace při 1186  $\text{cm}^{-1}$ . v rozmezí 1248 až 1431  $\text{cm}^{-1}$  odpovídají deformačním vibracím  $\text{CH}_2$  skupiny a zbylé nové pásy na spektru jsou vibrace CH [40]. Všechny přiřazené funkční skupiny a vazby jsou zapsány v tabulce 4.





Obrázek 14: IR spektra (a) od 4000 do 2500 cm<sup>-1</sup> a b) od 1800 do 400 cm<sup>-1</sup>) připravených vzorků s MT.

Tabulka 4: Přiřazené vibrace funkčních skupin k vlnočtům IR spekter vzorků s MT.

		MT	NaMT	LITFMS- NaMT	PEO/LITF MS-NaMT	PVDF/LITF MS-NaMT
vibrace	vazba	vlnočet (cm <sup>-1</sup> )				
valenční	Si-O	417			417	416
deformační	Si-O-Si	440	451	440	455	455
deformační	Si-O-Al	517	523	520	520	523
	Mg-PEO				619	
deformační	CCC					614
deformační	SO <sub>2</sub>			653	639	658
deformační	Si-O-Al	694	696	670	695	697
deformační	Al-Mg-OH	795	794	794	795	796
deformační	C-C-				843	
deformační a vibrační	CH <sub>2</sub> a CF <sub>2</sub>					841
valenční	CF <sub>2</sub>					877
deformační	Al-Al-OH	913	912	912	915	
valenční	Si-O	993	998	985	996	1000
deformační	C-O-C				1103	
deformační	C-F <sub>2</sub>					1186
deformační	C-F <sub>3</sub>			1187		
deformační	C-F <sub>3</sub>			1223		
valenční	C-F <sub>3</sub>			1251		
deformační	CH <sub>2</sub>				1258	1246
deformační	CH <sub>2</sub>			1292		1276
deformační	CH <sub>2</sub>				1342	
deformační	CH <sub>2</sub>					1401
deformační	CH <sub>2</sub>					1431
deformační	-CH <sub>2</sub>				1468	
deformační	OH	1633		1631	1632	1631
deformační	OH	2645	2638	2645	2646	2644
deformační	C-H				2881	
valenční	C-H					2980
valenční	C-H					3020
valenční	OH	3284				
valenční	OH	3392				
valenční	OH	3625	3620	3620	3620	3621
	OH		3645	3645	3638	3644
	Mg <sub>3</sub> OH	3694	3694	3694	3694	3694

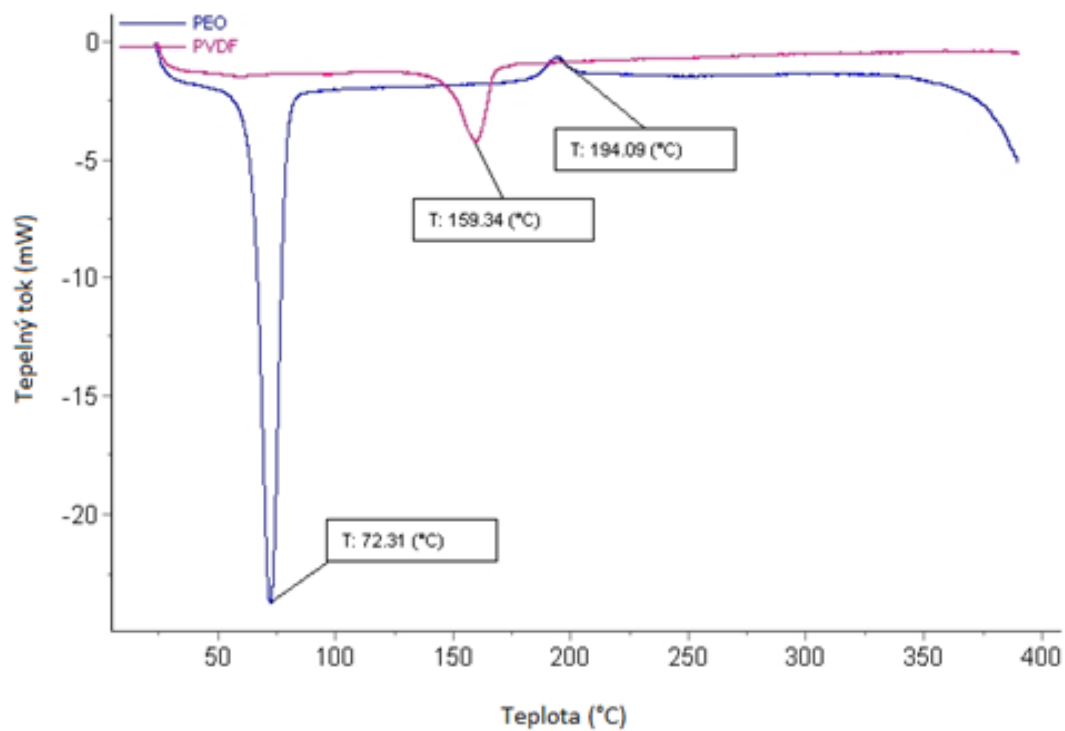
### 4.3 DSC analýza

Naměřená DSC spektra vzorků čistého PEO a PVDF jsou pro srovnání s připravenými vzorky s MT a VT znázorněny na obr. 15. Na obr. 16 jsou znázorněny naměřená DSC spektra vzorků s MT.

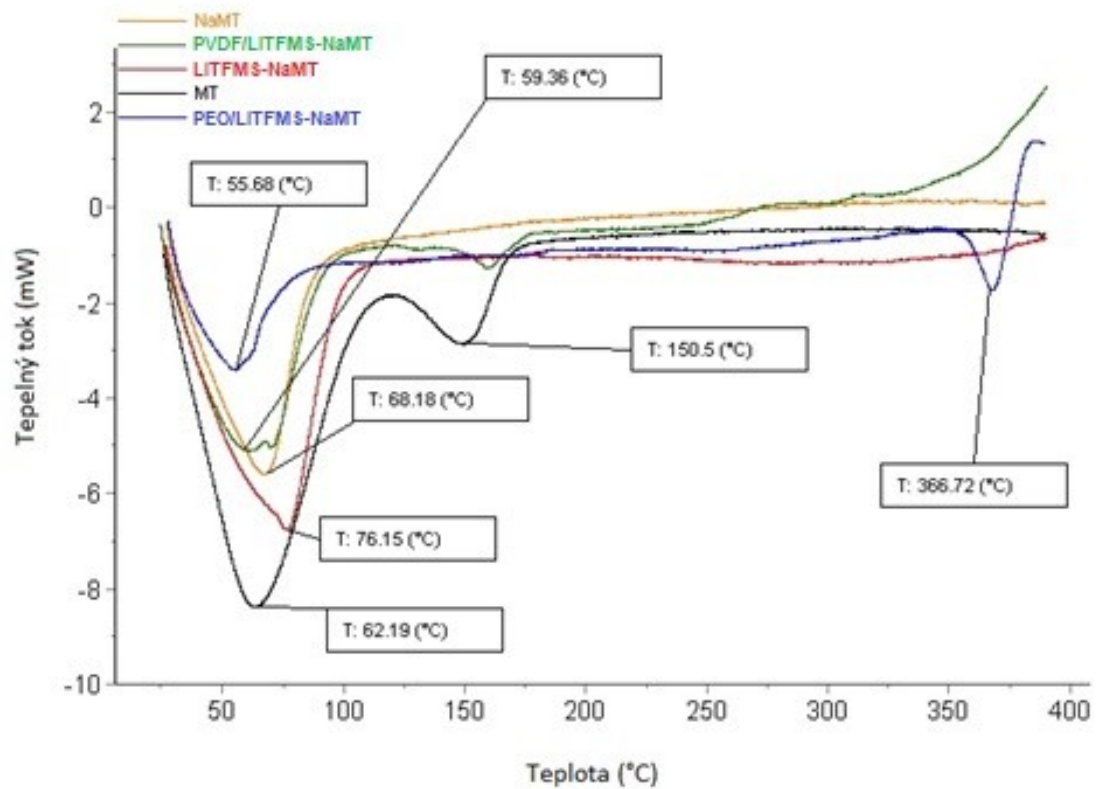
U čistého MT dochází k první endotermické reakci při 62,19°C. Tato reakce je způsobena uvolněním slabě vázaných molekul vody obsažených na vnějším či vnitřním povrchu částic MT. Druhá endotermická reakce nastává při 150,5 °C a tato reakce je způsobena dehydratací molekul vody vázaných s mezivrstevními kationty. MT je po zbytek měření stabilní a k dehydroxylaci vzorku by dle tabulek mělo dojít až při teplotách okolo 800 °C [37].

Vzorky NaMT a LITFMS-NaMT jsou stabilní po celou dobu měření až na endotermický pík při 76,15 °C respektive 68,18 °C, který je způsoben uvolněním slabě vázaných molekul vody ze vzorku.

U ve vzorku PEO/LITFMS-NaMT dochází k tání krystalitu polymeru při 55,68 °C, což způsobuje endotermickou reakci. Další endotermický pík se na DSC křivce nachází při 366,72 °C. U vzorku PEO/LITFMS-NaMT nedochází do 400 °C k hoření směsi, což ukazuje na pozitivní účinky jílové matrice jako retardéru hoření. Čistý PEO má teplotu vznícení v rozmezí 187-286 °C. DSC křivka vzorku PVDF/LITFMS-NaMT ukazuje dvě endotermické reakce. První reakce odpovídá uvolněním slabě vázaných molekul vody při 59,36 °C. Druhou endotermickou reakci vidíme při tání krystalitu polymeru při teplotě 161,15°C. Ani u vzorku PVDF/LITFMS-NaMT nedochází k hoření a jílová matrice funguje jako retardér hoření. Čisté PVDF má teplotu vzplanutí okolo 380 °C, přičemž záleží na molární hmotnosti [40, 41].

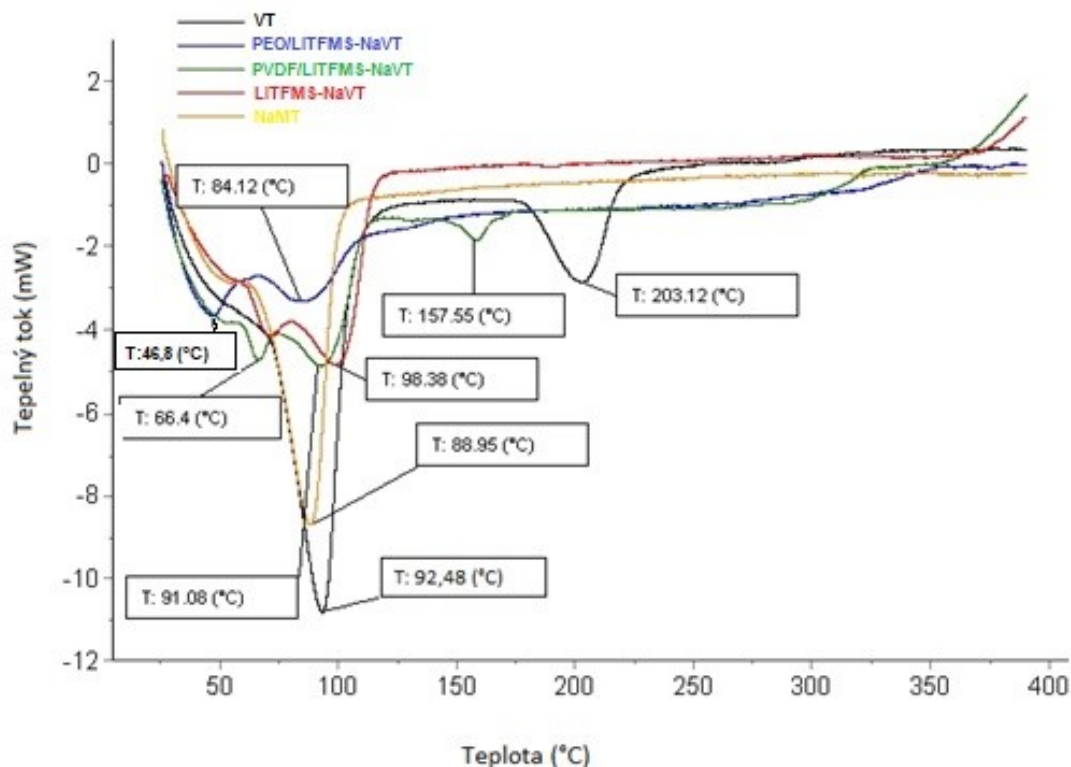


Obrázek 15: DCS křivky vzorků PEO a PVDF.



Obrázek 16: DCS křivky vzorků s MT.

Na obr. 17 jsou znázorněny naměřená DSC spektra vzorků s VT. Na DSC křivce pro čistý VT lze sledovat dva endotermické píky. Při teplotě 92,48 °C dochází k uvolňování méně stabilních molekul vody, které nejsou v kontaktu s mezivrstevními kationty. Druhý endotermický pík při 203,12 °C ukazuje na ztrátu molekul vody volně koordinovaných a s mezivrstevními kationty vermikulitu [37]. Po zbytek měření je VT stabilní. K další dehydrataci a dehydroxylaci vermikulitu obvykle dochází až při teplotách nad 550 °C. U vzorků NaVT a LITFMS-NaVT dochází stejně jako u VT k endotermické reakci při teplotě okolo 90 °C a dochází při ní k uvolnění málo stabilních molekul vody. U vzorků s polymerem dochází první k tání krystalitu, a to u PEO/LITFMS-NaVT při 48 °C a u PVDF/LITFMS-NaVT při 157,55°C. Oba vzorky jsou po zbytek měření stabilní a ukazují účinnost jílové matrice jako bariéry hoření. Čistý PVDF má teplotu vzplanutí okolo 380 °C a PEO 187-286 °C, přičemž záleží na molární hmotnosti polymerů [40].



Obrázek 17: DCS křivky vzorků s VT.

Na základě naměřené hodnoty entalpie můžeme stanovit relativní krystalinitu jednotlivých polymerů ve vzorcích podle vztahu  $X_c = \Delta H_c / \Delta H_p$ , kde  $X_c$  je krystalinita polymeru (%),  $\Delta H_c$  je naměřená tepelná entalpie (J/g) a  $\Delta H_p$  je entalpie čistého polymeru (J/g). Hodnota  $\Delta H_p$  pro 100% krystalický PVDF je 104,7 J/g [20] a  $\Delta H_p$  pro 100% krystalický PEO 204 J/g [42].

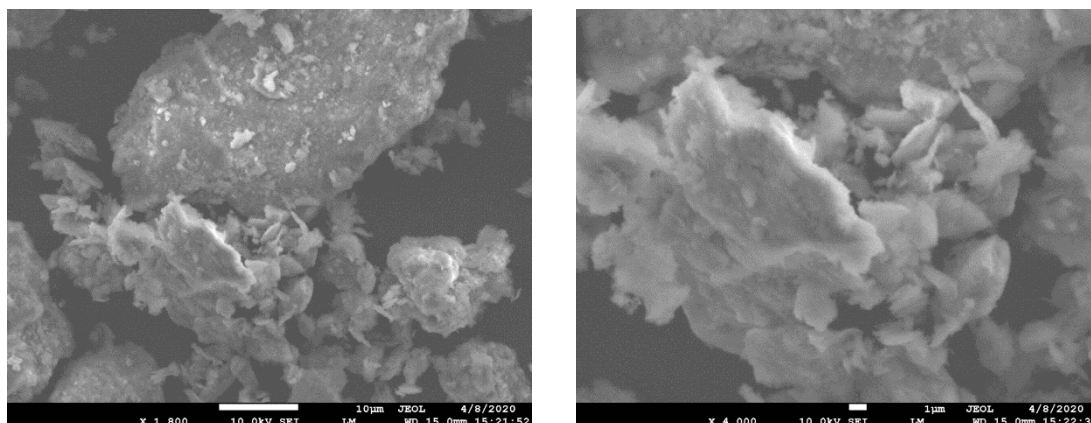
Vypočítané hodnoty krystalinity polymerů jsou uvedeny v tab. 5. Výsledky ukázaly pokles krystalinity polymerů v průběhu zahřívání při DSC analýze.

Tabulka 5: Vypočtené hodnoty krystalinity PEO a PVDF vstupních a ve vzorcích s MT a VT.

vzorek	teplota (°C)	tepelná entalpie $\Delta H_c$ (J/g)	Krystalinita $X_c$ (%)
PEO	72,31	203,163	99,59
PEO/LITFMS-NaMT	55,61	48,549	23,92
PEO/LITFMS-NaMT	368,22	26,218	12,92
PEO/LITFMS-NaVT	46,87	110,728	54,55
PVDF	159,68	40,045	38,28
PVDF/LITFMS-NaMT	60,82	163,105	155,78
PVDF/LITFMS-NaMT	160,07	7,397	7,07
PVDF/LITFMS-NaVT	92,75	193,691	185,00
PVDF/LITFMS-NaVT	158,82	7,507	7,17

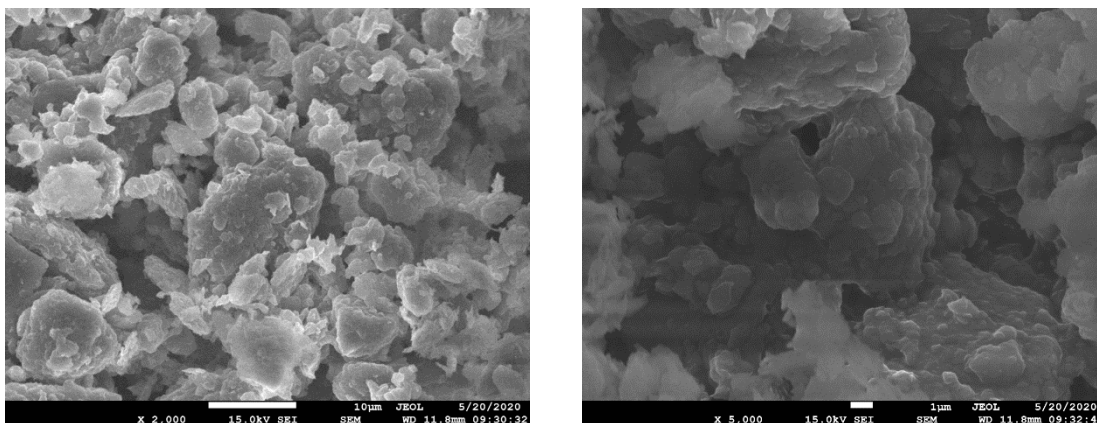
#### 4.4 SEM

Na obr. 18 můžeme vidět SEM snímek LITFMS-NaMT s interkalovanou lithnou solí se zvětšením 1800 a 4000x. Velikost MT částic je v řádu jednotek až desítek mikrometrů. I na snímku se zvětšením 4000x lze vidět nepravidelný tvar a velikost částic a sledovat, že nedošlo k exfoliaci vrstev u jílové matrice.



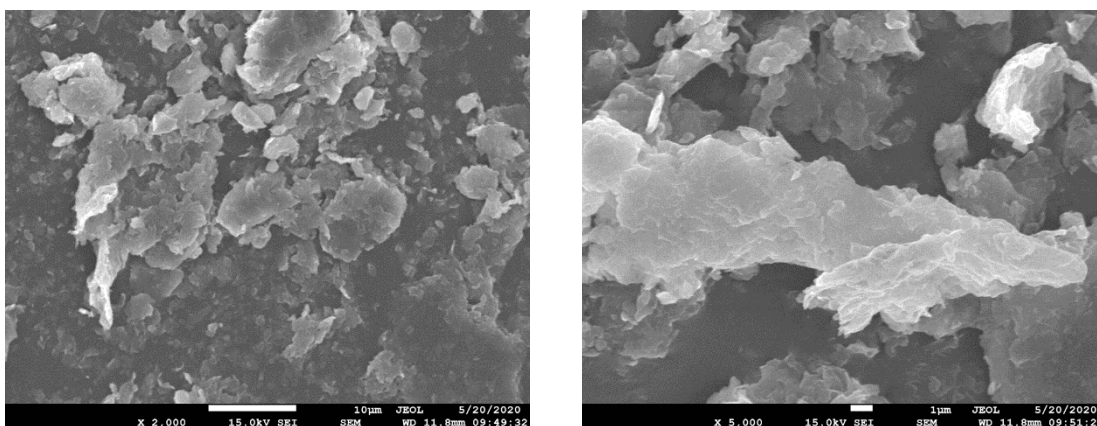
Obrázek 18: SEM snímky LITFMS-NaMT při zvětšení 1800x a 4000x.

Na obr. 19 můžeme vidět SEM snímky PEO/LITFMS-NaMT se zvětšením 2000x a 5000x. Tyto snímky ukazují změnu ve struktuře oproti LITFMS-NaMT. Částice dosahují maximální velikosti 10 mikrometrů. Dále se dá pozorovat, že vzorek s PEO vytváří na povrchu jílové matrice drobné šupinky a povrch těchto šupinek je jednotlivý. Dochází tedy ke změně morfologie vzorku a částice jsou oblejší dají se vidět jednotlivé vrstvy matrice.



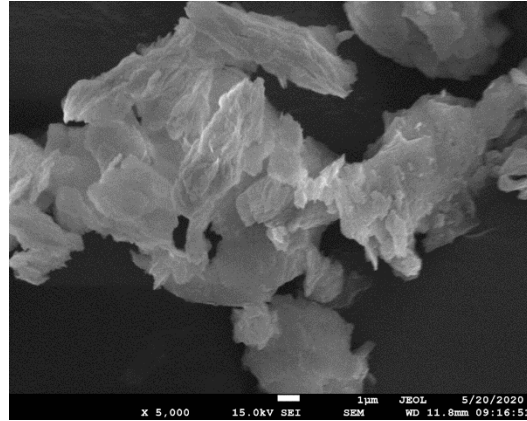
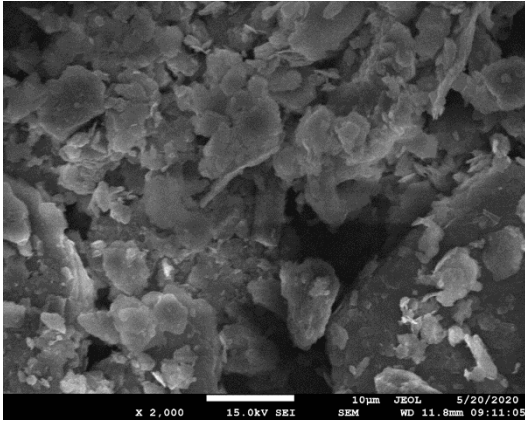
Obrázek 19: SEM snímky PEO/LITFMS-NaMT při zvětšení 2000x a 5000x.

Na obr. 20 jsou zobrazeny SEM snímky PVDF/LITFMS-NaMT při zvětšení 2000x a 5000x. PVDF stejně jako PEO bylo interkalováno do jílové matrice. Na snímku je vidět narušené hrany MT částice s jednotlivými vrstvami jílového minerálu. Velikost částic se v důsledku mletí snížila.



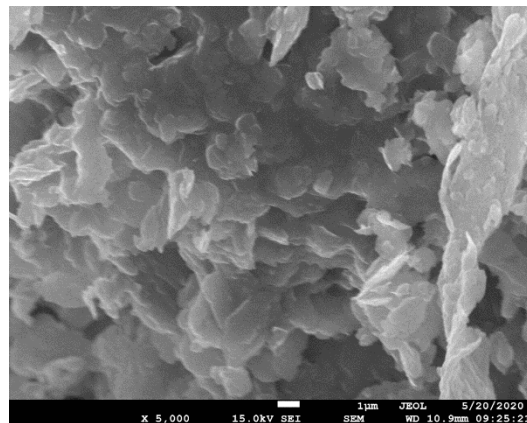
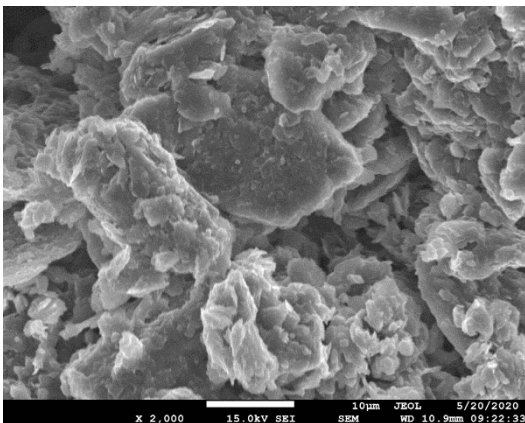
Obrázek 20: SEM snímky LITFMS-NaMT při zvětšení 1800x a 4000x.

Na obr. 21 můžeme vidět SEM snímky LITFMS-NaVT se zvětšením 2000x a 5000x. U tohoto vzorku lze vidět charakteristickou šupinkovou strukturu VT. Struktura se jeví homogennější ve srovnání s LITFMS-NaMT. Velikost částic je v řádu jednotek až desítek mikrometrů.



Obrázek 21: SEM snímky LITFMS-NaVT při zvětšení 2000x a 5000x.

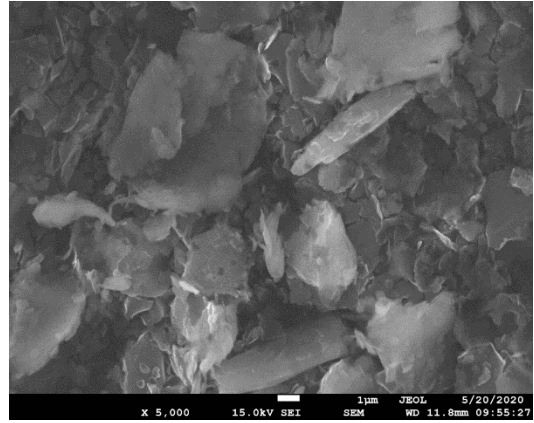
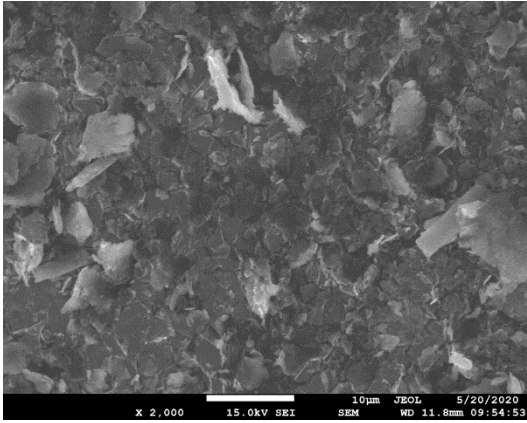
Na obr. 22 se nachází SEM snímky PEO/LITFMS-NaVT 2000x a 5000x zvětšené. Po přidání PEO ke vzorku lze sledovat změnu morfologie matrice. Můžeme sledovat narušení struktury po mletí směsi hlavně při přiblížení 5000x. a otevřenější vrstvy VT struktury. Velikost částic se po mletí s PEO nezměnila.



Obrázek 22: SEM snímky PEO/LITFMS-NaVT při zvětšení 2000x a 5000x.

Na obr. 23 je SEM snímky PVDF/LITFMS-NaVT při zvětšení 2000x a 5000x. Při interkalaci PVDF do jílové matrice došlo k narušení částic VT a ke změně morfologie vzorku. Na snímku již není vidět typická šupinková struktura vermikulitu. Velikost částic po mletí je do deseti mikrometrů





Obrázek 23: SEM snímky PVDF/LITFMS-NaVT při zvětšení 2000x a 5000x.

## 5 Závěr

Cílem práce byla příprava a následná charakterizace práškového elektrolytu na bázi jílových minerálů s interkalovanou lithnou solí a polymerem. Cíl práce byl splněný, připraveny byly čtyři práškové elektrolyty. Jako první bylo nutno připravit  $\text{Na}^+$  formy vermikulitu a montmorillonitu. Do připravené  $\text{Na}^+$  formy byla interkalována lithná sůl. Jako poslední složka byly použity polymery PEO a PVDF, které byly rovněž interkalovány do jílové matrice.

Připravené elektrolyty PEO/LITFMS-NaMT, PVDF/LITFMS-NaMT, PEO/LITFMS-NaVT a PVDF/LITFMS-NaVT byly následně charakterizovány pomocí rentgenové difrakční analýzy, pomocí které byly zjištěny posuny v hodnotách mezivrstevních vzdáleností poukazující na změny ve struktuře jílových matric montmorillonitu a vermikulitu. Rentgenová difrakční analýza potvrdila postupně úspěšnou kationtovou výměnu mezivrstevní kationtů jílových minerálů a  $\text{Na}^+$  kationty a následně interkalaci lithné soli i polymerů PEO a PVDF v mezivrstevní montmorillonitu a vermikulitu. Infračervená spektroskopie poskytla informaci o vibračních stavech jednotlivých vazeb ve vzorcích.

Chování elektrolytu při tepelné zátěži simulovala diferenční skenovací kalorimetrická analýza. Pomocí této analýzy se zjistily strukturní změny během zahřívání elektrolytu. U jílových minerálů došlo k vysušení a případně k dehydrogenaci. U polymerů došlo k tání, ale analýza ukázala celkovou tepelnou odolnost elektrolytů. Elektrolyty byly stabilní i při teplotě 400 °C, což ukazuje na účinnost jílové matrice jako retardéru hoření, jelikož tato teplota je u obou polymerů až za teplotou vznícení. Součástí analýzy bylo také měření tepelné entalpie polymerů a následný výpočet krystalinity. Ukázalo se, že i když vlastnosti teplotní odolnosti se zlepšily, krystalinita polymerů v připravených vzorcích rapidně poklesla. Toto může být důsledkem mlecí techniky přípravy.

Skenovací elektronová mikroskopie byla využita pro zjištění morfologie jednotlivých práškových elektrolytů. U jednotlivých vzorků ukázala zmenšení velikosti částic v důsledku mletí a narušení morfologie částic jílových minerálů v důsledku interkalace polymerů.

Připravené práškové elektrolyty s nejlepším hodnocením analýz budou v pokračování práce podrobeny vodivostním zkouškám a na základě výsledků se bude pokračovat v optimalizaci přípravného procesu materiálu, který se bude jevit jako nejvhodnější volba pro následné testování pro využití v Li-iontových bateriích.

## 6 Literatura

- [1] ] KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody*. Druhé vydání. Šenov: Tiskárna Harok v Šenově, 2003. ISBN 80-86369-07-2.
- [2] Li - akumulátory: Hermetické akumulátory. Abeceda baterií a akumulátorů [online]. [cit. 2019-05-14]. Dostupné z: <http://www.battex.info/hermeticke-akumulatory/liakumulatory>.
- [3] KHEIRABADI, Narjes a Azizollah SHAFIEKHANI. *Graphene/Li-Ion battery* [online], 1-19 [cit. 2020-05-11]. Dostupné z: <https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1201/1201.2249.pdf>
- [4] PETRÁNEK, Jan, Jiří BŘEZINA, Eva BŘÍZOVÁ, Jan CHÁB, Jan LOUN a Přemysl ZELENKA. *Encyklopedie geologie*. Praha: Česká geologická služba, 2016. ISBN 978-80-7075-901-1.
- [5] WANG, Ming-Shan, Guo-Liang WANG, Shuai WANG, a kol. In situ catalytic growth 3D multi-layers graphene sheets coated nano-silicon anode for high performance lithium-ion batteries. *Chemical Engineering Journal*. 2019, 356, 895-903. DOI: 10.1016/j.cej.2018.09.110.
- [6] PAVLOVEC, Lukáš, Jan ŽITKA a Zbyněk PIENKA. Chemický pohled na lithium-iontové baterie. *Chemické listy*. 2018, 112, 508-516.
- [7] STURA, Enrico a Claudio NICOLINI. New nanomaterials for light weight lithium batteries. *Analytica Chimica Acta*. 2006, 1-2, 57-64.
- [8] CECH, O., M. SEDLARIKOVA a J. VONDRAK. Kobaltem dopované LiFePO<sub>4</sub> pro katody li-ion akumulátorů připravené metodou GAC. *Elektrorevue*. 2012, 1(14), 4-8.
- [9] BUCVHMANN, Isidor. BU-205: Types of Lithium-ion. *Batteryuniversity* [online]. Richmond, British Columbia: Cadex Electronics, 2018 [cit. 2020-03-28]. Dostupné z: [https://batteryuniversity.com/learn/article/types\\_of\\_lithium\\_ion](https://batteryuniversity.com/learn/article/types_of_lithium_ion).
- [10] HAN, Jiangtao, Hongfei ZHENG, Zhenyu HU, Xianrui LUO, Yating MA, Qingshui XIE, Dong-Liang PENG a Guanghui YUE. Facile synthesis of Li-rich layered oxides with spinel-structure decoration as high-rate cathode for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*. 2019, 299, 844-852. DOI: 10.1016/j.electacta.2019.01.078. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S001346861930091X>.
- [11] WEISS, Zdeněk a Miloš, KUŽVART. Jílové minerály - jejich nanostruktura a využití. Praha: Karolinum, 2005, 278s., ISBN 80-246-0868-5.

- [12] GUGGENHEIM, Stephen a R.T. MARTIN. Definition of clay and clay mineral: joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees. *Clays and Clay Minerals*. 1995, 2(43), 255-256.
- [13] PETROVÁ, Šárka, Petr SOUDEK a Tomáš VANĚK. Retardanty hoření, jejich použití a vliv na životní prostředí. *Chemické listy*. 2015, 109, 679-686.
- [14] VÁVRA, Václav a Zdeněk LOSOS. Multimediální studijní texty z mineralogie pro bakalářské studium. *Multimediální studijní texty z mineralogie pro bakalářské studium* [online]. Ústav geologických věd, Přírodovědecká fakulta Masarykova univerzita, Brno, 2006 [cit. 2020-05-11]. Dostupné z: <http://mineralogie.sci.muni.cz/index.htm>.
- [15] BHATTACHARYYA, K.G., GUPTA, S.S. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review. *Adv. Colloid. Interf. Sci.* 2020, 140(2), 114-131.
- [16] Grena. Grena.cz [online]. Veselí nad Lužnicí: <https://elearning.flexiedu.cz/>, 2015 [cit. 2020-05-20]. Dostupné z: <https://www.grena.cz/vlastnosti-4.html>.
- [17] Montmorillonit. [online]. Ústav geologických věd, Masarykova univerzita: Přírodovědecká fakulta, 2013 [cit. 2020-03-28]. Dostupné z: <http://mineralogy.sci.muni.cz/fylosilikaty/montmorillonit.html>.
- [18] Montmorillonite. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2020-03-31]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Montmorillonite>.
- [19] BOŠTÍKOVÁ, Karolína. Částice montmorillonitu a jiných silikátových materiálů, jejich využití v oblasti polymerní chemie a farmakochemie. Ústav organické chemie a technologie, 2018. Bakalářská práce. Univerzita Pardubice.
- [20] DYARTANTI, Endah, Agus, PURWANTO, I. Nyoman, WIDIASA a Heru, SUSANTO. Ionic Conductivity and Cycling Stability Improvement of PVDF/Nano-Clay Using PVP as Polymer Electrolyte Membranes for LiFePO<sub>4</sub> Batteries. *Membranes*. 2018, 8(3), 36. DOI: 10.3390/membranes8030036. ISSN 2077-0375. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/2077-0375/8/3/36>.
- [21] YANG, Shuo, Xuan, LI a Pei, YAO. Effect of Nano-ppy/OMMT on the Physical and Electrochemical Properties of an Ionic Liquid Gel Polymer Electrolyte. *Journal of Nanomaterials*, 2018, Article ID 8457670, Dostupné z: <https://doi.org/10.1155/2018/8457670>.

- [22] DEKA, M., A. KUMAR, Electrical and electrochemical studies of poly(vinylidene fluoride)-clay nanocomposite gel polymer electrolytes for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2011, 196, 1358-1364.
- [23] ZHAO, Huijuan, Weimin KANG, Nanping, DENG, Min, LIU a Bowen CHENG. A fresh hierarchical-structure gel poly-m-phenyleneisophthalamide nanofiber separator assisted by electronegative nanoclay-filler towards high-performance and advanced-safety lithium-ion battery. *Chemical Engineering Journal*. 2020, 384. DOI: 10.1016/j.cej.2019.123312. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S138589471932724X>.
- [24] XUE, Zhigang, Dan, HE a Xiaolin XIE. Poly(ethylene oxide)-based electrolytes for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*. 2015, 3(38), 19218-19253. DOI: 10.1039/C5TA03471J. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5TA03471J>.
- [25] YUE, L., MA, J., ZHANG, J., ZHAO, J., DONG, S., LIU, Z., CUI, G., CHEN, L. All solid-state polymer electrolytes for high-performance lithium ion batteries, *Energy Storage Materials*, 2016, 5, 139-164.
- [26] DHATARWAL, Priyanka, Shobhna, CHOUDHARY a R.J., SENGWA. Electrochemical performance of Li -ion conducting solid polymer electrolytes based on PEO–PMMA blend matrix incorporated with various inorganic nanoparticles for the lithium ion batteries. *Composites Communications*. 2018, 1(10), 11-17. DOI: 10.1016/j.coco.2018.05.004. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2452213918300378>.
- [27] Mabel, MORENO, Raúl, QUIJADA, María, A. SANTA, Ana, EGLANTINA BENAVENTE, Pedro, GOMEZ-ROMERO, Guillermo, GONZÁLEZ, Electrical and mechanical properties of poly(ethylene oxide)/intercalated clay polymer electrolyte, *Electrochimica Acta*, 2011, 58, 112-118, Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.08.096>.
- [28] WANG, Yun-Pu, Xiang-Hu, GAO, Rong-Min, WANG, Han-Gong, LIU, Chao, YANG a Yu-Bing, XIONG. Effect of functionalized montmorillonite addition on the thermal properties and ionic conductivity of PVDF–PEG polymer electrolyte. *Reactive and Functional Polymers*. 2008, 68(7), 1170-1177. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2008.04.002. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1381514808000606>.
- [29] XIE, Ming, Libo, LI, Kai, YUAN, Yue, MA a Bo, LIU. Preparation and performance evaluation of organophilic nano-montmorillonite conducting polymer electrolyte for all-solid-state lithium ion batteries. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*.

2019, 30(3), 2030-2036. DOI: 10.1007/s10854-018-0474-2. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10854-018-0474-2>.

[30] ZHANG, Yongguang, Yan, ZHAO, Denise, GOSSELINK a P. CHEN. Synthesis of poly(ethylene-oxide)/nanoclay solid polymer electrolyte for all solid-state lithium/sulfur battery. *Ionics*. 2015, 21(2), 381-385. DOI: 10.1007/s11581-014-1176-2. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11581-014-1176-2>.

[31] KLONKAN, S. a J., Pumchusak, Effects of the Addition of LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> Salt on the Conductivity, Thermal and Mechanical Properties of PEO-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> Solid Polymer Electrolyte, *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 2015, 6, 3. DOI: 10.7763/IJCEA.2015.V6.47.

[32] COSTA, Carlos M., Yong-Hyeok, LEE, Jung-Hwan, KIM, Sang-Young, LEE a Senentxu, LANCEROS-MÉNDEZ. Recent advances on separator membranes for lithium-ion battery applications: From porous membranes to solid electrolytes. *Energy Storage Materials*. 2019, 22, 346-375. DOI: 10.1016/j.ensm.2019.07.024. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2405829719308840>.

[33] BUKÁČKOVÁ, Ivana. Studie stability elektrolytů a elektrod pomocí elektrochemických metod. fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií ústav elektrotechnologie, 2016. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně.

[34] Merck [online]. Darmstadt, Germany, 2020 [cit. 2020-05-20]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/481548?lang=en@ion=CZ>.

[35] RITZ, Michal, Marta, VALÁŠKOVÁ. Infrared and Raman spectroscopy of three commercial vermiculites doped with cerium dioxide nanoparticles. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2018, 201, 39–45. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.04.053>.

[36] DANKOVÁ, Zuzana, Annamária, MOCKOVČIAKOVÁ a Silvia, DOLINSKÁ. Influence of ultrasound irradiation on cadmium cations adsorption by montmorillonite. *Desalination and Water Treatment* [online]. 2013, 52(28-30), 5462-5469 [cit. 2020-06-01]. DOI: 10.1080/19443994.2013.814006. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/19443994.2013.814006>.

[37] VALÁŠKOVÁ, Marta. Vybrané vrstevnaté silikáty a jejich modifikované nanomateriály. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2012. ISBN 978-80-7204-811-3.

- [38] TUTTOLOMONDO, M. E., A. NAVARRO, E. L. VARETTI a A. BEN ALTABEF. Infrared and Raman spectra of ethyl trifluoromethanesulfonate, CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>. An experimental and theoretical study. *Journal of Raman Spectroscopy*. 2005, 36(5), 427-434. DOI: 10.1002/jrs.1316. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/jrs.1316>.
- [39] CHOWDARI, B.V.R. *Solid State Ionics: Advanced Materials For Emerging Technologies*. Kandy, Sri Lanka: World Scientific, 2006. ISBN 981-256-877-8.
- [40] LANCEROS-MÉNDEZ, S.,J. F., MANO, A. M. COSTA a V. H. SCHMIDT. FTIR and DSC studies of mechanically deformed  $\beta$ -pvdf films. *Journal of Macromolecular Science, Part B* [online]. 2007, 40(3-4), 517-527 [cit. 2020-06-02]. DOI: 10.1081/MB-100106174. ISSN 0022-2348. Dostupné z: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1081/MB-100106174>.
- [41] GONÇALVES PUPE, Carolina, Michele, VILLARDI, Carlos Rangel, RODRIGUES, Helvécio Vinícius, ANTUNES ROCHA, Lucianne COPLE MAIA, Valeria, PEREIRA DE SOUSA, Lucio, MENDES CABRAL. Preparation and evaluation of antimicrobial activity of nanosystems for the control of oral pathogens *Streptococcus mutans* and *Candida albicans*. *International Journal of Nanomedicine*. 2011, 6, 2581-2590. DOI: 10.2147/IJN.S25667. Dostupné z: <http://www.dovepress.com/preparation-and-evaluation-of-antimicrobial-activity-of-nanosystems-fo-peer-reviewed-article-IJN>
- [42] ZHAOBIN, Qui a Takayuki, IKEHARA. Miscibility and crystallization in crystalline/crystalline blends of poly(butylene succinate)/poly(ethylene oxide). *Polymer*. 2003, 44(9), 2799-2806. DOI: 10.1016/S0032-3861(03)00149-6.

## 7 Seznam obrázků

Obrázek 1: Schéma lithného článku. ....	2
Obrázek 2: Tetraedrální síť $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$ . ....	8
Obrázek 3: Uspořádání oktaedrické sítě . ....	9
Obrázek 4: Schéma propojení oktaedrické a tetraedrické sítě přes společné anionty . ....	9
Obrázek 5: Struktura sítě vermikulitu . ....	10
Obrázek 6: Struktura montmorillonitu . ....	11
Obrázek 7: Postup přípravy PEO-LiTFSI elektrolytu . ....	17
Obrázek 8: Struktura aniontů lithných solí . ....	18
Obrázek 9: XRD záznam LITFMS. ....	23
Obrázek 10. XRD záznam PEO a PVDF. ....	23
Obrázek 11: XRD záznamy vzorků s MT. ....	25
Obrázek 12: XRD záznamy vzorků s VT. ....	27
Obrázek 13: IR spektra (a) od 4000 do 2500 $\text{cm}^{-1}$ a b) od 1800 do 400 $\text{cm}^{-1}$ ) připravených vzorků s VT. ....	28
Obrázek 14: IR spektra (a) od 4000 do 2500 $\text{cm}^{-1}$ a b) od 1800 do 400 $\text{cm}^{-1}$ ) připravených vzorků s MT. ....	31
Obrázek 15: DCS křivky vzorků PEO a PVDF. ....	34
Obrázek 16: DCS křivky vzorků s MT. ....	34
Obrázek 17: DCS křivky vzorků s VT. ....	35
Obrázek 18: SEM snímky LITFMS-NaMT při zvětšení 1800x a 4000x. ....	36
Obrázek 19: SEM snímky PEO/LITFMS-NaMT při zvětšení 2000x a 5000x. ....	37
Obrázek 20: SEM snímky LITFMS-NaMT při zvětšení 1800x a 4000x. ....	37
Obrázek 21: SEM snímky LITFMS-NaVT při zvětšení 2000x a 5000x. ....	38
Obrázek 22: SEM snímky PEO/LITFMS-NaVT při zvětšení 2000x a 5000x. ....	38
Obrázek 23: SEM snímky PVDF/LITFMS-NaVT při zvětšení 2000x a 5000x. ....	39

## 8 Seznam tabulek

Tabulka 1: Vlastnosti a konduktivita lithiových solí s polymery. ....	14
Tabulka 2: Výhody a nevýhody použití vybraných lithiových solí. ....	19
Tabulka 3. Přiřazené vibrace funkčních skupin k vlnočtům IR spekter vzorků s VT. ....	29
Tabulka 4: Přiřazené vibrace funkčních skupin k vlnočtům IR spekter vzorků s MT. ....	32
Tabulka 5: Vypočtené hodnoty krystalinity PEO a PVDF vstupních a ve vzorcích s MT a VT. ....	36



## 9 Seznam použitých zkratek a symbolů

AIPEA a CMS - Spojená nomenklaturní komise

BMITFSI - 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid

DEC - diethyl karbonát

DMAc - Dimethylacetamid

DMF - Dimethylformamid

DOP - Dioctyl phtalát

DSC - Diferenciální skenovací kalorimetrie

DTA - Diferenční termická analýza

EC - ethylen karbonát

EMITFSI - 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imid

IR -Infračervená spektroskopie

LiTf - Lithium trifluoromethanesulfonate

LiTFSI - Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imid

MMA - Methyl-methakrylát

MT, MMT - Montmorillonit

PC - propylen karbonát

PEGDME - poly(ethylen glycol) dimethyl ether

PEI - polyethylenimin

PEO (PEG) polyethylen oxid

PMMA - Polymethylmethakrylát

PP14TFSI - N-butyl-N- methylpyrrolidinium bis(trifluormethansulfonyl)imid

PVC - polyvinylchlorid

PVDF - polyvinilidenfluorid

TEG- Triethylenglykol

TG - Termogravimetrie

VT, VMT - Vermikulit

X<sub>c</sub> - Krystalinita

XRD - Rentgenová difrakční analýza

ΔH<sub>c</sub> - tepelná entalpie

ΔH<sub>p</sub> - Entalpie polymerace