



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Fakulta mechatroniky, informatiky
a mezioborových studií ■

NANOSTRUKTUROVANÉ MATERIÁLY PRO UCHOVÁVÁNÍ ELEKTRICKÉ ENERGIE

Diplomová práce

Studijní program: N3942 – Nanotechnologie
Studijní obor: 3942T002 – Nanomateriály
Autor práce: **Bc. Luděk Nejedlo**
Vedoucí práce: Ing. Michal Komárek, Ph.D.





TECHNICAL UNIVERSITY OF LIBEREC
Faculty of Mechatronics, Informatics
and Interdisciplinary Studies ■

NANOSTRUCTURED MATERIALS FOR ELECTRIC ENERGY STORAGE

Diploma thesis

Study programme: N3942 – Nanotechnology
Study branch: 3942T002 – Nanomaterials
Author: **Bc. Luděk Nejedly**
Supervisor: Ing. Michal Komárek, Ph.D.



ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Luděk Nejedlo**
Osobní číslo: **M12000006**
Studijní program: **N3942 Nanotechnologie**
Studijní obor: **Nanomateriály**
Název tématu: **Nanostrukturované materiály pro uchovávání elektrické energie**
Zadávací katedra: **Ústav nových technologií a aplikované informatiky**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Z doporučené literatury a vlastní rešerší prostudujte možnosti uplatnění nanovláknenných materiálů v elektrochemických aplikacích. Zaměřte se na metody přípravy a funkcionalizace nanovláknenných vrstev.
2. Na základě rešerše navrhnete vhodné parametry technologie přípravy nanovláknenných vrstev, zejména vhodný systém polymer-rozpouštědlo, případně navrhnete možnosti modifikace připravovaných materiálů.
3. Proveďte experimentální testování navržených metodik. Experimentálně vytvořené vzorky nanovláknenných materiálů dostupnými metodami hodnotte.
4. Na základě experimentálních výsledků navrhnete možnosti optimalizací metod.
5. Výsledky shrňte a definujte doporučení dalšího postupu výzkumu dané problematiky.

Rozsah pracovní zprávy:

60-80 stran

Forma zpracování diplomové práce: tištěná/elektronická

Seznam odborné literatury:

- [1] Ramakrishna, S. An Introduction to Electrospinning and Nanofibers; World Scientific, 2005.
- [2] Andradý, A. L. Science and Technology of Polymer Nanofibers; John Wiley & Sons, 2008.
- [3] Haghi, A. K. Electrospinning of Nanofibers in Textiles; CRC Press, 2011.
- [4] Martin, C. R. Membrane-Based Synthesis of Nanomaterials. Chem. Mater. 1996, 8, 1739?1746.
- [5] Jang, J.; Bae, J.; Choi, M.; Yoon, S.-H. Fabrication and characterization of polyaniline coated carbon nanofiber for supercapacitor. Carbon 2005, 43, 2730?2736.
- [6] Choi, S.-S.; Lee, Y. S.; Joo, C. W.; Lee, S. G.; Park, J. K.; Han, K.-S. Electrospun PVDF nanofiber web as polymer electrolyte or separator. Electrochimica Acta 2004, 50, 339?343.
- [7] Ji, L.; Yao, Y.; Toprakci, O.; Lin, Z.; Liang, Y.; Shi, Q.; Medford, A. J.; Millns, C. R.; Zhang, X. Fabrication of carbon nanofiber-driven electrodes from electrospun polyacrylonitrile/polypyrrole bicomponents for high-performance rechargeable lithium-ion batteries. Journal of Power Sources 2010, 195, 2050?2056.
- [8] Kim, B. C.; Kwon, J. S.; Ko, J. M.; Park, J. H.; Too, C. O.; Wallace, G. G. Preparation and enhanced stability of flexible supercapacitor prepared from Nafion/polyaniline nanofiber. Synthetic Metals 2010, 160, 94?98.
- [9] Kim, B.-H.; Kim, C. H.; Yang, K. S.; Rahy, A.; Yang, D. J. Electrospun vanadium pentoxide/carbon nanofiber composites for supercapacitor electrodes. Electrochimica Acta 2012, 83, 335?340.

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Michal Komárek, Ph.D.

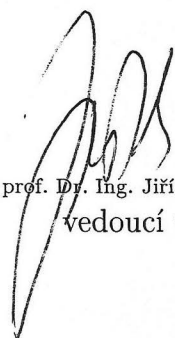
Ústav nových technologií a aplikované informatiky

Datum zadání diplomové práce: 20. října 2014

Termín odevzdání diplomové práce: 16. května 2015


prof. Ing. Václav Kopecký, CSc.
děkan




prof. Dr. Ing. Jiří Maryška, CSc.
vedoucí ústavu

V Liberci dne 20. října 2014

Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li diplomovou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Diplomovou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé diplomové práce a konzultantem.

Současně čestně prohlašuji, že tištěná verze práce se shoduje s elektronickou verzí, vloženou do IS STAG.

Datum: 15.5.2015

Podpis: 

Poděkování

Tímto bych chtěl poděkovat vedoucímu mé diplomové práce, panu Ing. Michalu Komárkovi, PhD. za cenné rady, připomínky a trpělivé vedení. Zároveň děkuji panu Ing. Ondřeji Čechovi za provedení elektrochemických analýz a telefonické konzultace a panu prof. Petru Syslovi za syntézu prekurzoru pro přípravu polyimidu.

Abstrakt

Tato diplomová práce se zabývá možnostmi aplikace nanostrukturovaných materiálů v problematice uchovávání elektrické energie. Z širokého portfolia aplikačních směrů je práce zaměřena zejména na uplatnění nanovláknenných materiálů v elektrochemických článcích a superkapacitorech s elektrickou dvojvrstvou. Tyto dvě oblasti byly zvoleny z důvodu jejich konstrukční a materiálové podobnosti.

V teoretické části byla uskutečněna recenze vědeckých článků a publikací zabývajících se přípravou a aplikací nanostruktur, zejména pak nanovláknenných vrstev a porézních uhlíkových nanovláken v lithium iontovém článku a superkapacitoru s elektrickou dvojvrstvou. V návaznosti na tuto rešeršní činnost byly v praktické části práce připraveny nanovláknenné materiály pro separátory a modifikovaná uhlíková nanovláknena jako potenciální materiály elektrod. Morfologie takto připravených materiálů byla studována metodou skenovací i transmisní elektronové mikroskopie a energiově disperzní rentgenové spektroskopie. Měrný povrch vzorků byl stanoven metodou dusíkové adsorpce. Pro studium termicko-chemických vlastností byly použity metody infračervené spektroskopie, diferenční skenovací kalorimetrie a termogravimetrická analýza. Dále byly testovány elektrochemické vlastnosti materiálů elektrod a separátorů metodami galvanostatického cyklování a cyklické voltametrie ve spolupráci s VUT v Brně.

Vývoj nanovláknenných vrstev pro separátory vedl k výrazné optimalizaci a zkrácení procesu přípravy polyimidových nanovláken s chemickou odolností nutnou pro tuto aplikaci. Na připravených separátorech bylo provedeno 30 nabíjecích cyklů v modelovém článku a jejich vlastnosti byly porovnány s komerčními separátory. Jako materiály elektrod byly připraveny dva typy modifikovaných uhlíkových nanovláken. První z nich se vyznačuje relativně velkým aktivním povrchem $93 \text{ m}^2/\text{g}$, druhý pak rovnoměrným rozptýlením křemíku v nanovláknenné vrstvě. Provedené experimenty nabízí několik potenciálních směrů výzkumu, které jsou definovány v závěru práce.

Klíčová slova: elektroda, elektrochemický článek, imidizace, polyimid, separátor, uhlíková nanovláknena, superkapacitor

Abstract

This diploma thesis deals with possibilities of application of nanostructured materials in energy storage. From this wide field of potential applications is focused mainly on the use of nanofibrous materials in electrochemical cells and electric double-layer capacitors. These two fields were chosen because of their similarities in construction as well as material requirements.

The theoretical part of this thesis contains a review of scientific articles and publications dealing with preparations and applications of nanostructures, especially nanofibers and porous carbon nanofibers in lithium-ion cells and electric double layer capacitors. Following this review, nanofibrous structures for separators and porous carbon nanofibers for electrodes were prepared in the experimental part of this thesis. The morphology of these materials was studied using transmission electron microscopy and scanning electron microscopy coupled with energy-dispersive X-ray spectroscopy. The surface area of these samples was studied using nitrogen adsorption. Thermal and physical properties were analyzed using infrared spectroscopy, differential scanning calorimetry and thermogravimetric measurements. Furthermore, electrochemical properties of samples were studied using galvanostatic cycling and cyclic voltammetry in cooperation with Brno University of Technology.

The process of imidization was greatly optimized during the preparation of nanofibrous layers for separators made from polyamic acid, because of the key effect of this process on the resulting material polyimide. 30 discharge cycles were performed in a model cell with the sample separators and their performance was compared with commercial products. Two types of modified carbon nanofibers were produced as potential materials for electrodes. The first of them exhibited a relatively high surface area of $93 \text{ m}^2/\text{g}$ while the second had silicon evenly dispersed throughout its volume. The conducted experiments open several potential research possibilities, which are discussed at the end of the thesis.

Keywords: electrode, electrochemical cell, imidization, polyimide, separator, carbon nanofiber, supercapacitor

Obsah

Seznam zkratk a termínů	9
Úvod.....	10
Teoretická část	11
1. Nanomateriály	12
1.1. Příprava nanovláken elektrostatickým zvlákňováním	13
2. Elektrochemický článek	14
2.1. Fyzikálně – chemické principy a pojmy	15
2.2. Komponenty elektrochemického článku.....	18
2.3. Lithium-iontový článek.....	22
2.4. Aplikace nanomateriálů v lithium-iontovém článku	24
3. Kapacity a Superkapacity.....	41
3.1. Fyzikálně chemické principy a pojmy	43
3.2. Superkapacity s elektrickou dvojvrstvou	44
3.3. Aplikace nanomateriálů v elektrodách superkapacitorů	45
4. Metody charakterizace připravených materiálů	49
Experimentální část.....	52
Seznam použitých chemických látek	54
Seznam použité přístrojové techniky	54
5. Příprava materiálů pro separátory	55
5.1. Příprava roztoků pro elektrostatické zvlákňování	55
5.2. Elektrostatické zvlákňování připravených roztoků	57
6. Příprava materiálů elektrod.....	58
6.1. Stabilizace nanovláknenných struktur	58
6.2. Karbonizace nanovláknenných struktur.....	59
7. Charakterizace morfologie a měrného povrchu	60
7.1. Charakterizace morfologie materiálů pomocí SEM	60
7.2. Charakterizace materiálů elektrod pomocí TEM	65
7.3. Charakterizace prvkového složení metodou EDX.....	68
7.4. Stanovení měrného povrchu metodou BET	69
7.5. Měření smáčivosti nanovláknenné vrstvy.....	71
8. Charakterizace termicky-chemických vlastností	72
8.1. Charakterizace nanovláken metodou FTIR.....	72
8.2. Charakterizace nanovláken metodou DSC.....	76
8.3. Charakterizace nanovláken metodou TGA	77
9. Charakterizace elektrochemických vlastností.....	80
9.1. Postup přípravy měřících cel z nanovláknenných materiálů.....	80
9.2. Analýza elektrod metodou cyklické voltametrie	81
9.3. Analýza elektrod metodou galvanostatického cyklování.....	84
9.4. Porovnání vlastností připravených separátorů	86
10. Shrnutí výsledků.....	87
Závěr	92
Seznam použité literatury.....	94

Seznam zkratek

Polymery

CA	Acetát celulózy
PAA	Polyamid karboxylová kyselina
PAN	Polyakrylonitril
PE	Polyethylen
PI	Polyimid
PMMA	Polymethylmetakrylát
PP	Polypropylen
PVDF	Polyvinylidenfluorid

Další chemické látky

DMAc	N,N' - Dimethylacetamid
DMC	Dimethylkarbonát
DMF	N,N' - Dimethylformamid
EC	Ethylenkarbonát
EMC	Ethyl-methyl-karbonát
HF	Kyselina fluorovodíková
ODA	4,4' – Oxydianilin
ODPA	4,4' – Oxydi(ftalanhydrid)
PMDA	Dianhydrid kyseliny pyromellitové
TEOS	Tetraethylorthosilikát

Analytické metody

BET	Analýza měrného povrchu dusíkovou adsorpcí
CV	Cyklická voltametrie
DSC	Diferenční skenovací kalorimetrie
EDX	Energiově disperzní rentgenová spektroskopie
GSC	Galvanostatické cyklování
FTIR	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
SAED	Elektronová difrakce na zvolené oblasti
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie
TEM	Transmisní elektronová mikroskopie
TGA	Termogravimetrická analýza

Úvod

Rychlost rozvoje využití obnovitelných zdrojů elektrické energie, zejména pak solárních a větrných elektráren energie, je komplikována řadou faktorů. Za jeden ze závažných technologických faktorů lze považovat kolísání množství dodávané elektrické energie, které je v těchto případech závislé na aktuálním stavu meteorologických podmínek. Vlivem nekonstantnosti výkonu představují tyto zdroje energie významnou zátěž pro přenosovou soustavu. Možnost uchovávání elektrické energie z obnovitelných zdrojů pomocí elektrochemických článků a superkapacitorů je považována za jedno z možných řešení problému kolísajícího výkonu. První komerční produkt, který má potenciál pro rozšíření mezi spotřebitele, byl představen společností Tesla v květnu 2015. Jedná se o lithium iontový článek s kapacitou deseti kilowatthodin, určený jako záložní zdroj pro domácnosti.

Další z významných aplikací elektrochemických článků a superkapacitorů jsou hybridní automobily a elektromobily. V tomto případě by plošné rozšíření technologií pro uchovávání elektrické energie přispělo k omezení spotřeby fosilních paliv a snížení emise skleníkových plynů. Hlavními omezujícími faktory pro rozvoj těchto způsobů uchovávání elektrické energie jsou nízká výkonová hustota v případě elektrochemických článků, nízká specifická energie v případě superkapacitorů a vysoká cena obou zařízení. Aplikace nanostrukturovaných materiálů v komponentách zmíněných zařízení pro uchovávání elektrické energie vykazuje potenciál pro zlepšení jejich vlastností a odstranění problematických faktorů.

Je vhodné zmínit, že elektrochemické články nejsou doménou pouze špičkových vývojových systémů, ale přicházíme s nimi do styku i v každodenním životě. Tato zařízení jsou zdrojem elektrické energie pro spotřební elektroniku, například mobilní telefony a laptopy. Zdokonalení vlastností aplikací nanostruktur v těchto člancích umožňuje snižovat jejich velikost a hmotnost, prodloužit možnou dobu jejich využívání a nepřímo také zvyšování jejich výpočetního výkonu, s jehož nárůstem se zvyšuje i spotřeba elektrické energie.

Cílem předkládané práce je definování možných směrů budoucího výzkumu této problematiky na Technické univerzitě v Liberci s ohledem na možnosti, dostupné přístrojové vybavení a dosavadní výzkum zaměřený na přípravu nanovlákných struktur.

Teoretická část

V teoretické části práce je čtenář seznámen se základními principy uchovávání elektrické energie v elektrochemických článcích a superkapacitorech, následně pak s konkrétními publikovanými přístupy k aplikaci nanostruktur a nanovlákných vrstev v elektrodách a separátorech. Přestože se od sebe elektrochemické články a superkapacitory liší ve způsobu uchování elektrické energie i v aplikaci, konstrukčně jsou si podobné a mnohdy využívají totožné materiály. Nelze předpokládat, že jedna tato technologie v budoucnosti nahradí druhou, naopak jejich kombinace umožňuje dosahovat vysokých výkonů i specifické energie. Z tohoto důvodu se tato práce zaměřuje na tyto dvě oblasti a její struktura je dělena do dvou tematických celků.

Po úvodu do problematiky nanomateriálů a přípravy nanovlákných struktur následuje kapitola zaměřená na elektrochemické články, ve které jsou nejprve popsány fyzikálně-chemické procesy nutné k porozumění dané problematice. Následuje rozbor jednotlivých komponent elektrochemických článků z materiálového hlediska a z hlediska funkce v daném článku. Tyto informace jsou poté prakticky ilustrovány na komerčně nejrozšířenějším druhu elektrochemických článků – lithium iontové baterii. Tato část je uzavřena detailní rešeršní studií zaměřenou na aplikaci nanostruktur v jednotlivých komponentách tohoto elektrochemického článku s důrazem na nanovlákné materiály. V každé kapitole jsou popsány publikované metody přípravy materiálů, jejich vlastnosti a vliv na elektrochemický článek jako celek. Samostatná kapitola je věnována procesu imidizace kyseliny polyamid karboxylové, který je klíčový pro dosažení optimální chemické odolnosti polyimidu nezbytné pro použití v elektrochemickém článku.

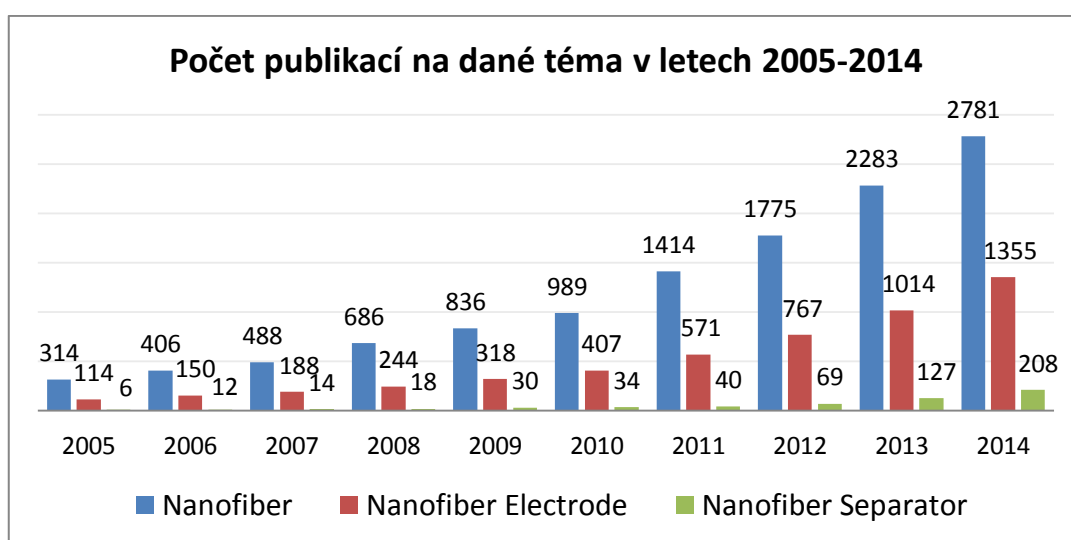
Členění druhé části, zabývající se superkapacitory, je obdobné. Po představení příslušných fyzikálně chemických principů a porovnání superkapacitoru s elektrochemickým článkem se práce zaměřuje na superkapacitory s elektrickou dvojvrstvou, které jsou v současnosti komerčně nejrozšířenějším typem superkapacitorů. Podobně jako v předchozím případě je tato část práce uzavřena rešeršní studií publikovaných vědeckých článků zaměřených na přípravu a aplikaci nanovlákných struktur v elektrodách superkapacitoru.

1. Nanomateriály

Nanomateriál je podle definice Evropské unie z roku 2011 „*Přirodní materiál, materiál vzniklý jako vedlejší produkt nebo materiál vyrobený obsahující částice v nesloučeném stavu nebo jako agregát či aglomerát, ve kterém je u 50 % nebo více částic ve velikostním rozdělení jeden nebo více vnějších rozměrů v rozmezí velikosti 1 nm - 100 nm.*“ Ve výzkumné praxi je na nanomateriály a nanotechnologie obecně kladen další důležitý požadavek – nanomateriál musí mít odlišné vlastnosti od totožného materiálu v běžné formě. Právě těchto unikátních vlastností nanomateriálů je cíleně využíváno v nanotechnologiích. [1] [2]

Historicky nejstarší průmyslová aplikace nanomateriálů využívala velký aktivní povrch těchto látek v katalýze a v pigmentech. S rozvojem analytických metod a metod přípravy nanomateriálů se z nanotechnologií stalo jedno z nejrychleji se rozvíjejících výzkumných odvětví, které v současnosti zasahuje snad do všech oblastí výzkumu i průmyslu. [2]

Významná část výzkumné činnosti probíhající na Technické univerzitě v Liberci se zaměřuje na využití nanovláknenných materiálů. Tyto materiály nachází aplikaci například ve filtraci, ve tkáňovém inženýrství a zdravotnictví obecně, v akustice, optice a v problematice uchovávání elektrické energie, na které se zaměřuje tato práce. Obrázek 1, který uvádí množství publikovaných článků s klíčovými slovy „nanofiber“, „nanofiber electrode“ a „nanofiber capacitor“ podle databáze Sciencedirect, ilustruje rychlý rozvoj této výzkumné oblasti.

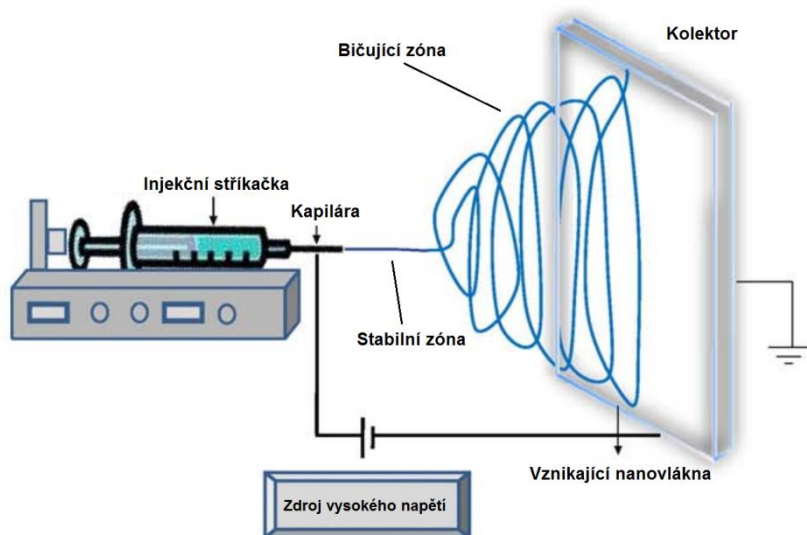


Obrázek 1: Počet publikovaných článků na témata “Nanofiber”, “Nanofiber Electrode” a “Nanofiber Separator” v letech 2005 - 2014. Zdrojem dat je databáze Sciencedirect.

1.1. Příprava nanovláken elektrostatickým zvlákňováním

Nejrozšířenějším způsobem přípravy nanovláknenných struktur je metoda elektrostatického zvlákňování. Schéma zařízení pro přípravu nanovláknenných materiálů touto metodou je ilustrováno na obrázku 2. Tato metoda je založena na vytvoření elektrického potenciálu mezi dvěma elektrodami, z nichž jedna má funkci kolektoru a na druhou je přiveden polymerní roztok, popřípadě polymerní tavenina.

Vlivem silného elektrického pole dochází na elektrodě s polymerním roztokem ke tvorbě tzv. Taylorova kuželu. Tento útvar se skládá ze stabilní a bičovací zóny. V bičovací zóně dochází ke dloužení polymerních vláken, která jsou unášena ke kolektoru. Během přesunu ke kolektoru dochází k odpaření rozpouštědla a na substrát umístěný před kolektorem jsou zachytávána nanovláknna. Zvlákňovací elektroda může být tvořena vodivou kapilárou, která je zásobená polymerním roztokem. Toto uspořádání je nejrozšířenější pro experimentální přípravu nanovláken. Pro přípravu většího množství nanovláken je zvlákňování prováděno z volné hladiny polymeru na elektrodě ve tvaru válce, popřípadě drátu. Mezi další metody přípravy nanovláken patří například force spinning, při kterém dochází ke dloužení vláken odstředivou silou. V závislosti na vlastnostech polymerního roztoku a parametrech zvlákňování lze připravovat vlákna o průměru od jednotek nanometrů. [3][4][5][6][7][8]

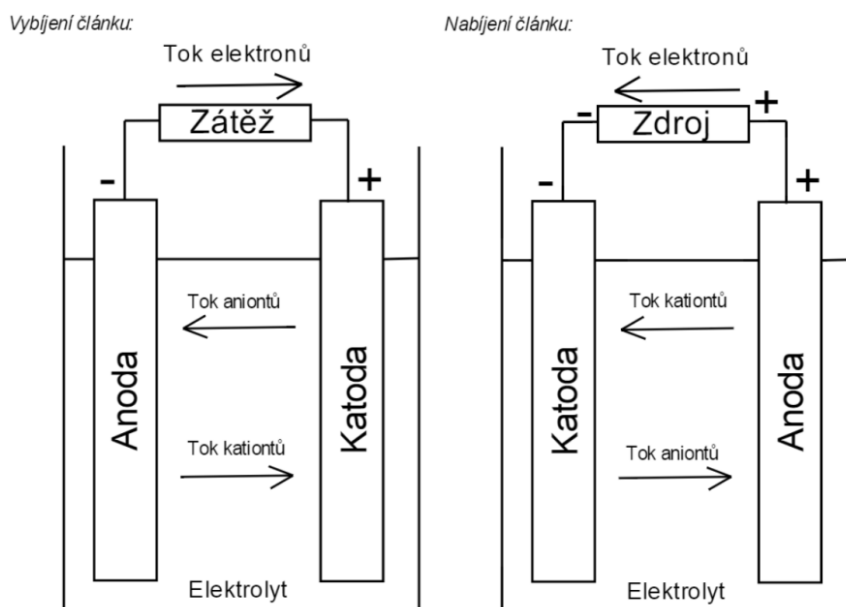


Obrázek 2: Schéma zařízení pro elektrostatické zvlákňování z kapiláry | Převezato z [8], přeloženo a doplněno

2. Elektrochemický článek

Elektrochemický článek je zařízení, které přeměňuje chemickou energii obsaženou v aktivním materiálu přímo na elektrickou energii pomocí oxidačně redukčních reakcí. Tyto reakce zahrnují přesun elektronů z jednoho materiálu do druhého přes elektrický obvod. Vzhledem k tomu, že u elektrochemického článku dochází k převodu chemické energie na elektrickou přímo, není jeho účinnost omezena Carnotovým cyklem jako například u spalovacích motorů a proto umožňuje dosahovat vyšších účinností přeměny. V případě sekundárních článků je dále možné článek znovu nabíjet obrácením reakce připojením k vnějšímu zdroji. [9]

Schéma elektrochemického článku a dějů v něm probíhajících je znázorněno na obrázku 3. Elektrony v anodě se nachází na vyšší energetické hladině než elektrony v katodě. Během vybíjení článku se elektrony z anody přesouvají vnějším obvodem do katody a dostávají se tak na nižší energetickou hladinu. Během tohoto přesunu mohou ve vnějším obvodu konat práci. Důsledkem tohoto přesunu ale dochází ke vzniku kladně nabitých iontů v anodě, které ve snaze vyrovnat svůj elektronový deficit proudí elektrolytem ke katodě, kde dochází k jejich interkalaci. Ve chvíli, kdy nemůže katoda pojmout další kationty, je kapacita článku vyčerpána. Připojením vnějšího zdroje dochází k obrácení procesu a kapacita článku se vrací na původní úroveň. [9]



Obrázek 3: Schéma zobrazující princip funkce elektrochemického článku při vybíjení a nabíjení |

Převzato z [9], přeloženo a překresleno

2.1. Fyzikálně – chemické principy a pojmy

Vzhledem k cíli a rozsahu diplomové práce není záměrem této kapitoly čtenáře obeznámit s komplexními fyzikálně-chemickými závislostmi a matematickým aparátem pro popis elektrochemických článků. Vztahy a pojmy uvedené v této kapitole jsou ale nezbytné k porozumění problematice elektrochemických článků.

Standardní redukční potenciál

Standardní redukční potenciál dané látky je potenciál, který vznikne mezi touto látkou a standardní vodíkovou elektrodou, pokud jsou spojeny v elektrochemický článek. Všechny komponenty této látky musí být ve standardních stavech. Ve standardní vodíkové elektrodě je vodík ve stavu ideálního plynu za standardního tlaku při jednotkové aktivitě vodíkových iontů. Konvencí je standardní vodíkové elektrodě přiřazena hodnota potenciálu $E^0 = 0$. [10]

Teoretické napětí

Teoretické napětí článku E^0 je funkcí aktivních materiálů článku a je dáno součtem jejich dílčích potenciálů, přičemž platí, že oxidační potenciál je zápornou hodnotou redukčního potenciálu pro danou látku. [9]

Teoretická kapacita

Určující charakteristikou článku pro celkovou teoretickou kapacitu jsou použité aktivní materiály a jejich množství. Amper-hodinová kapacita je přímo závislá na množství elektrické energie obsažené v aktivním materiálu. [9]

Měrná energie a výkonová hustota

Měrná (někdy také „specifická“) energie udává poměr množství uchované energie a hmotnosti článku. Jednotkou je v soustavě SI J/kg, v problematice elektrochemických článků se často vyskytuje také Wh/kg. Výkonová hustota je poměr maximálního výkonu a hmotnosti akumulátoru. V problematice elektrochemických článků je obvykle udávána ve W/kg. [9]

Volná energie

Změna volné energie je definována jako maximální množství práce, kterou může systém odevzdat do okolí:

$$\Delta G = -W_{max}$$

Elektrická energie generovaná elektrochemickým článkem je energií, která koná tuto práci. Potenciál článku je měřen ve voltech. Volt odpovídá joulu energie na coulomb náboje. Proto energie vytvořená článkem je produktem potenciálu článku E^0 a množství náboje C , který projde obvodem.

$$W_{max} = C \cdot E^0$$

Změna volné energie je dána stechiometrickou chemickou rovnicí dané reakce. Proto celkové množství přeneseného náboje C musí odpovídat stechiometrické rovnici elektrochemického procesu, konkrétněji počtu molů přenesených elektronů n . Pro převod počtu molů elektronů na jejich náboj se používá Faradayova konstanta, F , daná součinem elementárního náboje a Avogadrovy konstanty.

$$C = n \cdot F$$

Substitucí $n \cdot F$ namísto C do předchozí rovnice získáme vztah:

$$W_{max} = n \cdot F \cdot E^0$$

A substitucí tohoto vztahu do výchozí rovnice pro volnou energii získáme:

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E^0$$

Pokud je volná energie měřena za standardních podmínek, platí pro její změnu při oxidačně redukční reakci:

$$\Delta G^0 = -n \cdot F \cdot E^0$$

Kde F = Faradayova konstanta ($\approx 95\,000$ C/mol)

n = počet molů elektronů účastnících se stechiometrické reakce

E^0 = Standardní redukční potenciál článku [9][11][12]

V případě, že se článek nachází v jiném než standardním stavu, je napětí dáno Nernstovou rovnicí:

$$E = E^0 - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$$

Kde a_i^l = aktivita příslušného prvku

R = univerzální plynová konstanta ($\approx 8,314 \text{ J/k}$)

T = Termodynamická teplota [9][11]

Cyklická odolnost a životnost článku

Cyklická odolnost je odolnost článku vůči degradaci v průběhu nabíjecích a vybíjecích cyklů. Vlastnosti článku se mohou měnit již po prvním cyklu, obvykle se ustálí během prvních několika cyklů a následně pomalu degradují v průběhu několika stovek i tisíců cyklů. Životnost článku je počet nabíjecích a vybíjecích cyklů, které je možno na článku provést před výrazným omezením jeho kapacity. V závislosti na zdroji je uváděna hodnota v rozmezí od 60 % do 80 % kapacity oproti původnímu maximu. [9]

Nabíjecí proud

Nabíjecí proud je veličina udávající rychlost nabíjení a vybíjení článku. Pokud je článek nabíjen proudem 1 C, projde do něho náboj o velikosti 1 coulombu za 1 sekundu. Obdobné platí pro vybíjení – Většina údajů v publikacích je platná právě pro rychlost nabíjení 1C, což znamená, že článek s kapacitou 1 000 mAh vybíjený při rychlosti 1C by v ideálních podmínkách dodával proud 1 000 mA po dobu jedné hodiny. Stejný článek by při rychlosti 0,5C dodával proud 500 mA po dobu dvou hodin nebo 2000 mA po dobu 30 minut při rychlosti 2C. Pro článek s kapacitou 1,5 Ah se $C=1,5A$, $2C=3A$ apod. [13]

2.2. Komponenty elektrochemického článku

Každý elektrochemický článek se principiálně skládá ze tří komponent – kladné a záporné elektrody a elektrolytu, jenž zajišťuje iontovou výměnu. Elektrolyt může být v pevném nebo tekutém stavu podle typu akumulátoru. V závislosti na specifické konfiguraci článku se zde dále nachází další komponenty, například separátor oddělující elektrody, proudové kolektory nebo řídící a ochranná elektronika. [9][14]

- **Anoda, záporná elektroda** – redukční elektroda, která odevzdává elektrony do vnějšího obvodu a je během elektrochemické reakce oxidována
- **Katoda, kladná elektroda** – oxidační elektroda, která přijímá elektrony z vnějšího obvodu a je během elektrochemické reakce redukována.
- **Elektrolyt** – iontový vodič, který je médiem pro přenos náboje a iontů uvnitř článku mezi elektrodami.
- **Separátor** – odděluje anodu a katodu a zabraňuje vzniku vnitřního zkratu. Je elektricky nevodivý, ale propustný pro elektrolyt zajišťující iontovou vodivost.

2.2.1. Kladná elektroda – Katoda

Jak již bylo zmíněno, katoda musí být účinné oxidační činidlo. Dále musí být chemicky stabilní v kontaktu s elektrolytem a vykazovat použitelný potenciál oproti druhé elektrodě. V článku může být použit i atmosférický kyslík jako v případě článku zinek-vzduch, ale nejběžnější materiály katody jsou oxidy kovů. Pro speciální články se používají například halogenidy nebo síra a její oxidy. Příklady materiálů jsou uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 1: Přehled materiálů katody a jejich vlastností | Převzato z [9]

Materiál	Stand. red. pot. [V]	Ah/g	g/Ah	Ah/cm ³
O ₂	1,23	3,35	0,30	-
MnO ₂	1,28	0,308	3,24	1,54
PbO ₂	1,69	0,224	4,45	2,11
Li _x CoO ₂	2,7	0,137	7,29	-

2.2.2. Záporná elektroda – Anoda

Pro aplikaci v elektrochemickém článku je materiál anody volen dle těchto požadavků: musí jít o účinné redukční činidlo s vysokým coulombickým výkonem (Ah/g), elektricky vodivý, chemicky stabilní materiál nenáročný na přípravu. Atraktivním materiálem by byl například vodík, který ale musí být nějakým způsobem uchován, což značně komplikuje jeho využití. Příklady typicky užívaných materiálů a jejich vlastností jsou uvedeny v tabulce 2.[9]

Tabulka 2: Přehled materiálů anody a jejich vlastností | Přejato z [9]

Materiál	Stand. red. pot. [V]	Ah/g	g/Ah	Ah/cm ³
H ₂	0	26,59	0,037	-
Zn	-0,76	0,82	1,22	5,8
Cd	-0,4	0,48	2,10	4,1
Pb	-0,13	0,26	3,87	2,9
LiC ₆	-2,8	0,37	2,68	0,84

Nejvýhodnější kombinace materiálů elektrod jsou takové, které budou mít nejmenší hmotnost, nejvyšší napětí a kapacitu. V mnoha případech ale nemusí být takové kombinace praktické, například kvůli reaktivitě s jinými komponenty článku, polarizaci, obtížnému zpracování nebo vysoké ceně. Konkrétní příklady materiálů, reakčních mechanismů a elektrochemických vlastností komerčních článků jsou uvedeny v tabulce 3. [9][13]

Tabulka 3: Přehled složení, reakcí a elektrochemických parametrů vybraných článků | Přejato z [9]

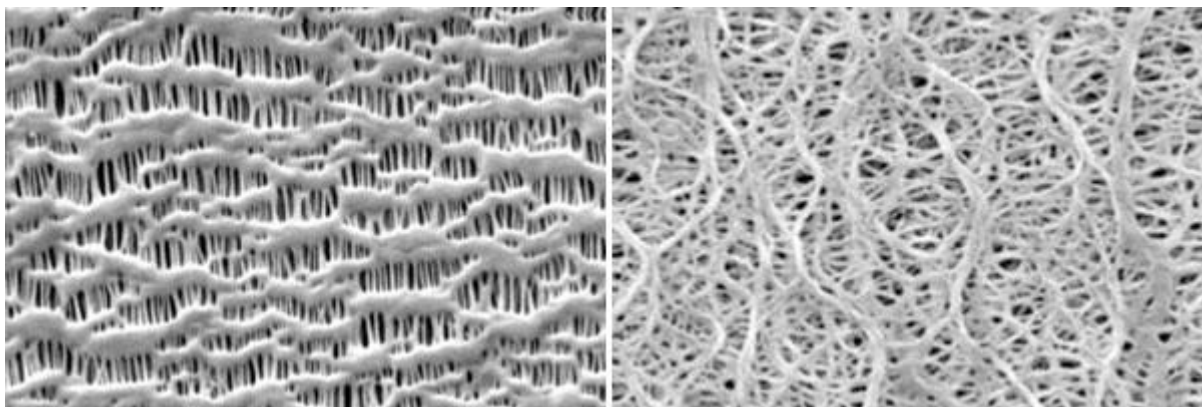
Typ článku	Anoda	Katoda	Reakční mechanismus	Napětí [V]	Spec. energie [Wh/kg]
<i>Primární články</i>					
Zn-air	Zn	Atm. O ₂	$\text{Zn} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{ZnO}$	1,5	370
Alkalický	Zn	MnO ₂	$\text{Zn} + 2\text{MnO}_2 \rightarrow \text{ZnO} + \text{Mn}_2\text{O}_3$	1,5	145
Hořčičový	Mg	MnO ₂	$\text{Zn} + 2\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{Mg}(\text{OH})_2$	1,7	100
<i>Sekundární články</i>					
Ni-Cd	Cd	Ni ₂ O ₃	$\text{Cd} + 2\text{NiOOH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{Cd}(\text{OH})_2$	1,2	35
Ni-MH	MH*	Ni oxid	$\text{MH} + \text{NiOOH} \rightarrow \text{M} + \text{Ni}(\text{OH})_2$	1,2	75
Pb	Pb	PbO ₂	$\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	2,0	35
Li-Ion	Li _x C ₆	Li _{1-x} CoO ₂	$\text{Li}_x\text{C}_6 + \text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 \rightarrow \text{LiCoO}_2 + \text{C}_6$	3,6	150

* MH označuje kovovou slitinu tvořenou směsí hydridů kovů

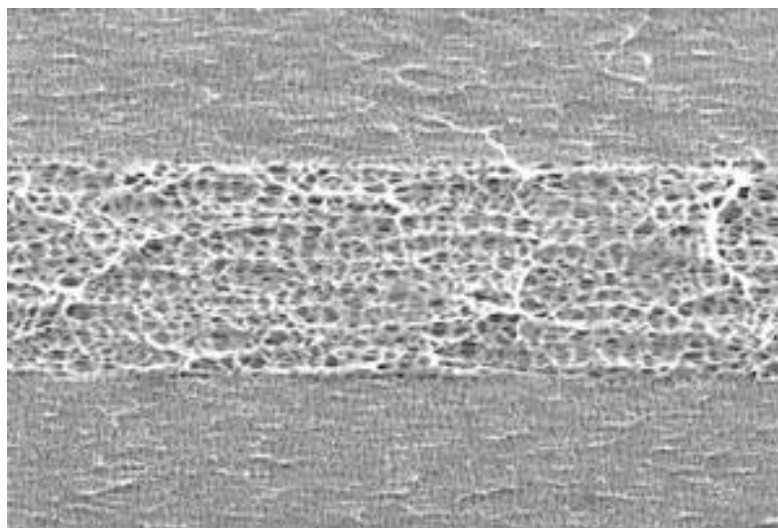
2.2.3. Elektrolyt a Separátor

První olověné a nikl-kadmiové baterie byly zaplavené a pro svou funkci nevyžadovaly použití separátoru. Se zvyšováním bezpečnosti a snižováním nároků na údržbu se později začaly používat systémy, ve kterých byl elektrolyt absorbován porézním separátorem a stal se pevnou součástí článku, což zamezilo riziku „vytékání“ elektrolytu. První separátory byly vyrobeny z pryže, skelných vláken, celulózy nebo polymerní látky. V současnosti se používají zejména polymerní separátory v závislosti na typu článku. [13]

Předním světovým výrobcem separátorů pro lithium iontové a další články je společnost Celgard se sídlem v USA. Její produkty nachází uplatnění v primárních i sekundárních elektrochemických člancích a je možné je rozdělit do čtyř kategorií – jednovrstvé polyethylenové (PE), jednovrstvé polypropylenové (PP), třívrstvé sendvičové membrány tvořené kombinací PP/PE/PP a membrány pro zvláštní aplikace. Struktury PP a PE membrán jsou zobrazeny na obrázku 4. Obrázek 5 zobrazuje sendvičové uspořádání PP/PE/PP. Podle údajů výrobce jsou polyethylenové vrstvy vyráběny odléváním, zatímco polypropylenové a sendvičové struktury kontrolovanou deformací folie v tahu za sucha. Celková tloušťka separátoru je obvykle 25 μm . [15]



Obrázek 4: Nalevo – PP separátor CelgardTM, Napravo PE separátor CelgardTM | Převzato z [15]



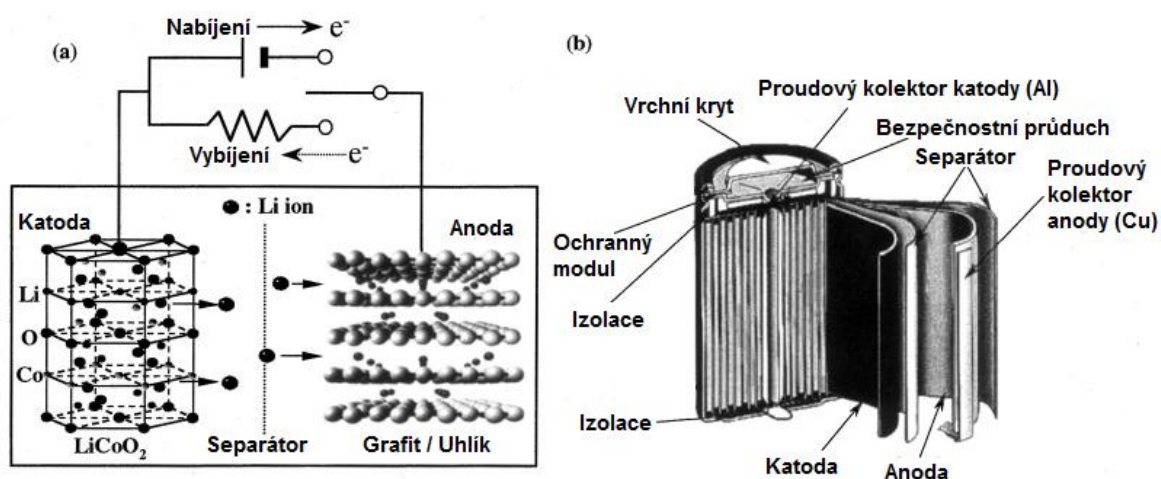
Obrázek 5: Sendvičová struktura PP/PE/PP separátoru CelgardTM. Kombinace polymerů s odlišnou teplotou tání snižuje riziko vzplanutí | Převzato z [15]

Separátor má v elektrochemickém článku zásadní vliv na jeho funkci. Z hlediska elektrické vodivosti musí jít o izolant z toho důvodu, aby oddělil obě elektrody a zabránil zkratu článku. Malá, ale nezanedbatelná elektronová propustnost každého separátoru, se projevuje samovolným vybíjením, které znemožňuje dlouhodobé skladování. Další nezbytnou vlastností separátoru je jeho iontová propustnost, klíčová pro jeho funkčnost. Mezi další sledované parametry patří porozita a velikost pórů, absorpce a zadržení elektrolytu a také chemická, mechanická i termická stabilita. [16]

Nelze také opomenout bezpečnostní funkci separátoru. Přestože je většina sekundárních baterií vybavena vlastní elektronikou, která chrání článek před hloubkovým vybíjením, přebíjením a podobnou nežádoucí zátěží, nedokáže tato pojistka zajistit bezpečnost článku například při nevhodném skladování, popřípadě náhodnému vystavování článku vysoké teplotě, mechanickému poškození a dalším jevům, při kterých může dojít ke vzniku vnitřního zkratu a nekontrolovanému růstu teploty. V extrémním případě mohou tyto jevy vést až ke vzplanutí, popřípadě explozi článku. Toto riziko je zcela reálné - firma Sony stála za velkou svolávkou baterií z její produkce v roce 2006 kvůli bezpečnostním rizikům. K podobnému kroku přistoupily o rok později také Nokia, Lenovo a Sanyo. [17][18]

2.3. Lithium-iontový článek

Lithium-iontové akumulátory představují aktuálně nejrozšířenější skupinu akumulátorů vyráběných v množství miliard kusů ročně. Aplikaci nachází nejčastěji ve spotřební elektronice, jako jsou mobilní telefony, laptopy a tablety. K jejich rozšíření přispěl zejména fakt, že na jednotku hmotnosti uchovávají největší množství energie – lithium má nejmenší hustotu ze všech pevných prvků – při zachování nepříliš vysoké ceny. Mezi elektrochemickými články se vyznačují vysokou výkonovou hustotou a specifickou energií. Konvenční sekundární lithium-iontový akumulátor pracující při nominálním napětí 3,6V a specifické energii 100 – 150 Wh/kg má ve srovnání s nikl-kadmiovými nebo nikl-metalhydridovými a olověnými články 2 až 3 krát větší specifickou energii, 5 až 6 krát větší výkonovou hustotu, je celkově bezpečnější a naprosto bezúdržbový. Obrázek 6 zobrazuje schematický princip funkce lithium iontového článku a praktické uspořádání jeho komponent. [13][19][20]



Obrázek 6: a) Princip funkce lithium-iontového článku, b) Schéma konstrukce lithium iontového článku | Převzato z [20], přeloženo

Katoda li-iontové baterie je tvořena oxidem přechodného kovu s vrstevnatou strukturou. Obvykle se jedná o oxid lithno kobaltitý (LiCoO_2). Dalšími používanými materiály jsou například lithium-železo-fosfát (LiFePO_4) a oxid dimangano-lithný (LiMn_2O_4). Provedení katody má zásadní vliv na kapacitu a životnost článku. [21]

Anoda lithium iontového článku je tvořena uhlíkem v různých formách, z nichž nejběžnější je grafit. Aktivní materiál elektrody je fixován polymerním pojivem, například polyvynilendifluoridem nebo polytetrafluorethylenem. Přítomnost pojiva má za následek separaci aktivního materiálu a elektrolytu vedoucí ke snížení efektivního rozhraní elektrolyt/elektroda a zhoršení reakční kinetiky zejména při vysokých proudových hustotách. Možnost vytvoření nanostrukturovaného materiálu v požadovaném makroskopickém tvaru, který si zachová tvar bez použití aditiv, by proto samo o sobě vedlo ke zlepšení elektrochemických vlastností. Za potenciální vhodné náhrady grafitu je považován grafen, uhlíkové nanotrubičky a uhlíková nanovlákna. Alternativou uhlíku je například lithium titanát ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$). [19][21]

Ideální separátor pro lithium iontový článek by měl mít póry o velikosti v rozmezí 30 až 100 nm a porositu 30-50 %. Z materiálového hlediska se jedná nejčastěji o sendvičovou strukturu PP/PE/PP popsanou výše. Elektrolyt je obvykle roztok lithné soli, nejčastěji LiPF_6 ve směsi rozpouštědel ethylenkarbonát–dimethylkarbonát v ekvimolárním poměru. [13][21][22]

Lithium-polymerový akumulátor se od akumulátoru lithium-iontového liší v použitém typu elektrolytu a s tím související konstrukcí, která u lithium-polymerních článků dovoluje větší flexibilitu v návrhu tvaru akumulátoru. Zatímco v li-ion článku je elektrolyt ve formě roztoku, zde se jedná o pevnou polymerní látku, gel nebo polymerní kompozit. Polymerní elektrolyty jsou typicky tvořeny lithnou solí a polymerem, který je donorem elektronů, v praxi se jedná například o polyethylenoxid. Přestože jsou li-pol akumulátory mladší technologií a polymerní elektrolyty nabízejí i další výhody - například absenci vnitřního zkratu, celkově větší odolnost vůči mechanickému poškození a odstranění rizika úniku elektrolytu, k předpokládanému nahrazení lithium-iontových článků nedošlo. Mezi jejich hlavní nevýhody totiž patří nižší hustota energie, kratší životnost a vyšší náklady na výrobu. [9][16][23]

Výzkumným trendem je v současnosti zejména snaha o zvýšení specifické energie, výkonu a bezpečnosti článku. Specifickou energii i výkon je možné zvýšit snížením hmotnosti použitých materiálů nebo použitím nových nanostrukturovaných elektrod s vyšší kapacitou. Bezpečnost článku je možné zvýšit nahrazením elektrolytu v podobě nebezpečných organických karbonátů bezpečnějším a spolehlivějším systémem. Mezi další vlastnosti, na které je kladen důraz, patří životnost článku a délka nabíjení. [22][24]

2.4. Aplikace nanomateriálů v lithium-iontovém článku

Použití nanomateriálů v lithium-iontovém článku může přinést významný pokrok ve dvou směrech. Prvním z nich je vytvoření nanostruktur standardně používaných materiálů, což umožní zlepšení a optimalizaci vlastností těchto materiálů. Druhým je pak možnost cílené změny vlastností materiálů, které ve své běžné podobě nejsou pro tento účel vhodné. Toho je možné dosáhnout kontrolou jejich krystalické formy, velikosti částic a dalších parametrů.

V následující části práce je představen výběr z publikovaných prací zabývajících se aplikací nanostruktur v lithium-iontovém článku. V anodách se jedná zejména o aplikaci modifikovaných uhlíkových nanovláken, jejichž prekurzory jsou například polyakrylonitril (PAN) nebo polyimidy (PI). Pro aplikaci v katodách je představeno několik způsobů přípravy nanostrukturovaných oxidů kovů, například LiCoO_2 a LiFePO_4 a jejich elektrochemických vlastností. V oblasti separátorů jsou prezentovány publikace zabývající se nahrazením PE a PP struktur polymerními nanovláknami – například PAN a jeho modifikacemi nebo různými druhy polyimidů, které se vyznačují vysokou chemickou i termickou odolností. Pro dosažení těchto vlastností je v případě PI vláken klíčovým procesem jejich imidizace, tedy přeměna kyseliny polyamid karboxylové na polyimid. Tomuto procesu je věnována samostatná kapitola. [22][25]

2.4.1. Aplikace nanomateriálů v anodách

Nejpoužívanějším materiálem pro anody lithium-ionových článků je grafit, který je ovšem limitován svojí teoretickou maximální specifickou kapacitou (372 mAh/g) a nepříliš dobrou cyklickou odolností. Z tohoto důvodu je věnováno velké úsilí modifikacím, popřípadě nahrazení grafitu jako materiálu elektrody. Porézní uhlíkové nanostruktury poskytují kratší vzdálenost pro přenos Li^+ iontů, lepší schopnost jejich akomodace během interkalace, dlouhodobou stabilitu při nabíjecích cyklech a větší aktivní plochu na rozhraní elektrolyt – elektroda umožňující transport iontů. Doposud byla ovšem aplikace těchto materiálů limitována jejich vysokou cenou. [22][26]

Uhlíková vlákna našla široké uplatnění v mnoha průmyslových odvětvích zejména jako výztuž kompozitních materiálů. S klesající cenou těchto vláken rostla jejich dostupnost a z velmi drahého materiálu určeného pro kosmický výzkum se během několika desítek let stala běžná výztuž kompozitů. Výroba tohoto materiálu je prováděna z polymerních vláken. Nejčastějším prekurzorem je polyakrylonitril, z něhož je vyráběno 70 – 80 % všech komerčně dostupných uhlíkových vláken. Dalším používaným prekurzorem je například viskóza. Transformace vláken prekurzoru na uhlíková vlákna je prováděna v několika po sobě jdoucích krocích, z nichž nejpodstatnější je stabilizace a karbonizace, doplněná dalšími - například grafitizací – podle požadavků na vlastnosti vláken. Obdobným postupem je možné připravovat také uhlíková nanovlákna z nanovláknenného prekurzoru, u kterých se dá také předpokládat postupný nárůst vyráběného objemu a snížení ceny. [27]

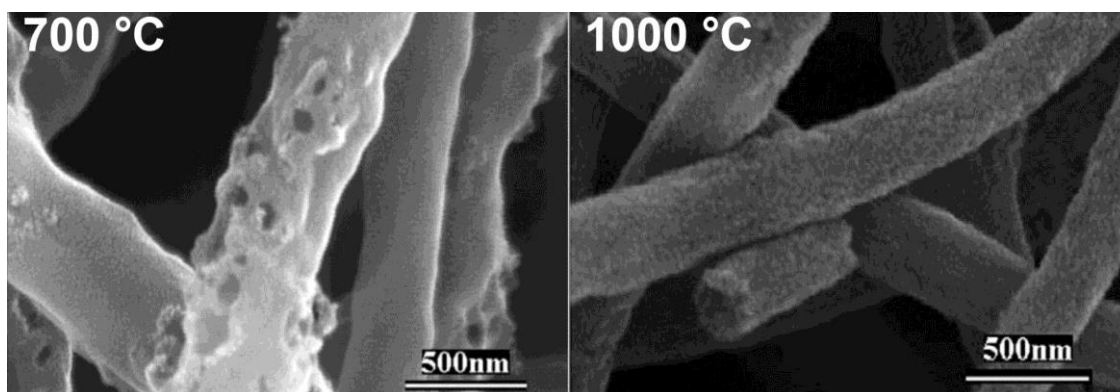
Ke zlepšení elektrochemických vlastností uhlíkových nanovláken pro aplikaci v lithium iontových člancích má podle provedené literární rešerše napomoci vytvoření pórů v jejich objemu. Tvorby pórů může být dosaženo zvlákněním roztoku obsahujícího polymery s různými vlastnostmi. Jeden z těchto polymerů má poté funkci šablony a během procesu přeměny polymerního vlákna na uhlíkové odchází produkty jeho tepelného rozkladu spolu s inertním plynem z karbonizační pece a na jeho místě vznikají ve struktuře nanovláknena póry. Další obdobnou metodou je zvláknění polymeru obsahující dispergovanou pevnou frakci, která je následně odstraněna chemicky. V některých publikacích je zmíněna příprava porézních nanovláken elektrostatickým zvlákněním polymeru ze směsi rozpouštědel s výrazně odlišnou teplotou varu. Tyto procesy výroby a následnou charakterizaci připravených materiálů popisuje nemalé množství vědeckých publikací z posledních let, z nichž některé budou prezentovány v této části práce. [19] [25] [26]

Uhlíkové anody lithium iontových článků z polyakrylonitrilového prekurzoru

Metodu přípravy porézních uhlíkových vláken z polyakrylonitrilu a oxidu křemičitého pro materiály anody lithium iontového článku popisuje například Ji a kol. [19]

Pro zvláknění byl použit 7% roztok PAN s přídavkem a 0, 5, 10, a 20 hm. % nanočástic SiO_2 . Jako substrát pro zvláknění byla použita hliníková folie usnadňující provedení stabilizace na vzduchu při teplotě 280°C a následné karbonizace při 700 nebo 1000°C . Následně byl vzniklý materiál na dobu 24 h umístěn do 35% roztoku HF a poté pročištěn deionizovanou vodou. Takto připravený materiál byl bez dalších úprav a přídavků poživ použit jako elektroda v modelovém článku. Obrázek 7 zobrazuje připravená vlákna a nejzajímavější výsledky této práce jsou shrnuty v následujících bodech.

- Vzorky karbonizované při 1000°C mají vyšší prvotní kapacitu, která ale klesá rychleji než u vzorků karbonizovaných při 700°C
- Po desátém cyklu se hodnota kapacity vzorku PAN/20% SiO_2 ustálí na 380 mAh/g, což je srovnatelné s teoretickou maximální kapacitou grafitu (372 mAh/g), ale výrazně větší než hodnota pro neporézní uhlíková vlákna (200mAh/g)
- Vzorky porézních vláken dosahovaly lepších výsledků než vlákna neporézní



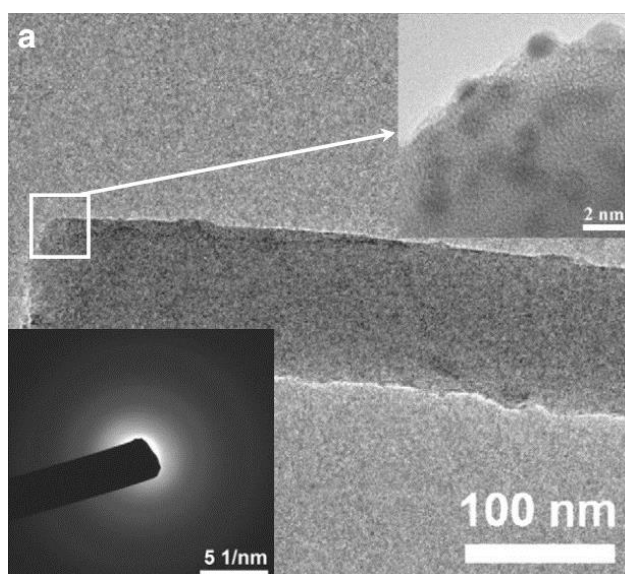
Obrázek 7: Porézní uhlíková vlákna připravená ze stejných roztoků, ale karbonizovaných při odlišných teplotách | Převzato z [19]

Publikovány jsou také postupy, při kterých jsou elektrochemické vlastnosti uhlíkových nanovláken modifikovány polypyrolem. V případě fabrikace uhlíkových nanovláken z PAN prekurzoru je možné polypyrol přidat do zvláknovacího roztoku. Takto připravená nanovlákna nejsou po provedení karbonizace porézní, jejich povrch je ovšem značně zdrsňen, což podle autorů zlepšuje elektrochemické vlastnosti při aplikaci v lithium iontovém článku. [28]

Uhlíkové anody lithium iontových článků z polyimidového prekurzoru

Velice podobnou přípravu vysoce porézních uhlíkových vláken představuje o tři roky později Nan a kol. [26], ovšem s použitím kyseliny polyamid karboxylové namísto PAN a tetraethylorthosilikátu (TEOS) namísto pevné frakce oxidu křemičitého. Uhlíková vlákna z prekurzoru polyimidu mají podle autorů oproti vláknům z PAN až o 30 % vyšší výtěžnost a lepší mechanické vlastnosti zlepšující cyklickou odolnost. Zvláknovací roztok kyseliny polyamid karboxylové (z prekurzorů 4,4' – oxydianilinu (ODA) a dianhydridu kyseliny pyromellitové (PMDA)) o koncentraci 15 hm.% byl před zvlákněním doplněn 10 objemovými procenty TEOS. Po zvláknění a karbonizaci při 700 °C následovalo odstranění částic SiO₂ kyselinou fluorovodíkovou. Získaná porézní vlákna s aktivním povrchem 750 m²/g jsou zobrazena na snímku z TEM na obrázku 8. Výsledná kapacita materiálu byla stanovena na 730 mAh/g. Modelový článek pracoval při nízkých i vysokých nabíjecích proudech. Autoři zdůvodňují výsledky následovně:

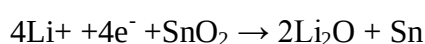
- Velký aktivní povrch a plocha rozhraní elektrolyt/elektroda zlepšují transport iontů, zatímco nanopóry tvoří kanály pro jejich difuzi a mohou také fungovat jako rezervoáry pro jejich uchovávání.
- Vodivá nanovláknenná síť zlepšuje transport elektronů a usnadňuje přenos náboje.
- Nanovláknna mohou zkrátit vzdálenost iontového transportu.
- Velký objem nezaplněného prostoru může efektivně zmírnit změnu objemu během procesu interkalace lithia a mechanické vlastnosti vláken z PI zabraňují mechanickému poškození elektrody [26]



Obrázek 8: Porézní uhlíková nanovláknna po působení HF a SAED obrazec vlákna| Převezato z [26]

Anody lithium iontových článků na bázi oxidu cíničitého

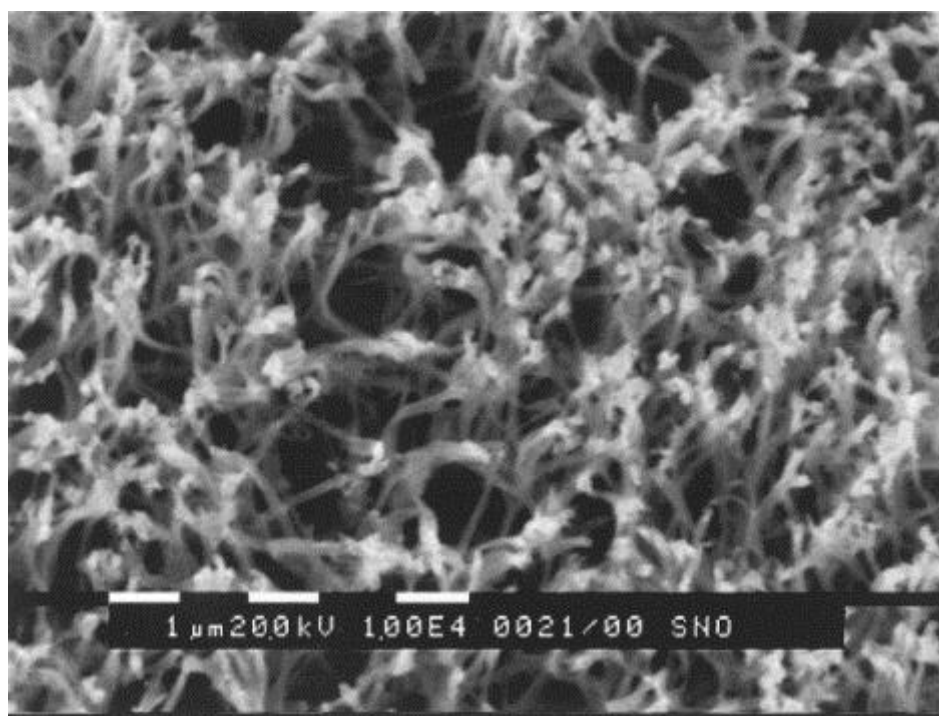
Zcela odlišný přístup ke zvýšení kapacity anody li-iontové baterie představil v roce 2000 Li a kol. [25] Na rozdíl od ostatních zde prezentovaných prací byla v tomto případě použita syntéza šablonou pro přípravu nanovláken, respektive nanodrátků oxidu cíničitého. Jako substrát pro syntézu byla použita platina, která následně plní úlohu proudového kolektoru v článku. Morfologie této struktury je zobrazena na obrázku 9. Za hlavní přednost oxidu cíničitého je považována jeho schopnost vázat až 4,4 lithné kationty na jeden atom cínu, což odpovídá maximální teoretické kapacitě 781 mAh/g. Vázání iontů je v tomto případě řízeno touto nereverzibilní rovnicí:



A následným reversibilním tvořením/rozkladem slitiny cínu a lithia:



Velký problém pro aplikaci tohoto materiálu v běžné podobě ovšem představuje výrazný nárůst objemu této slitiny při cyklování, dosahující až 300 %, který prakticky znehodnotí elektrodu po prvních několika cyklech. Tento problém byl vyřešen právě použitím nanodrátků, které mohou expandovat do volného prostoru v objemu materiálu a nezpůsobují mechanické poškození článku. [25]



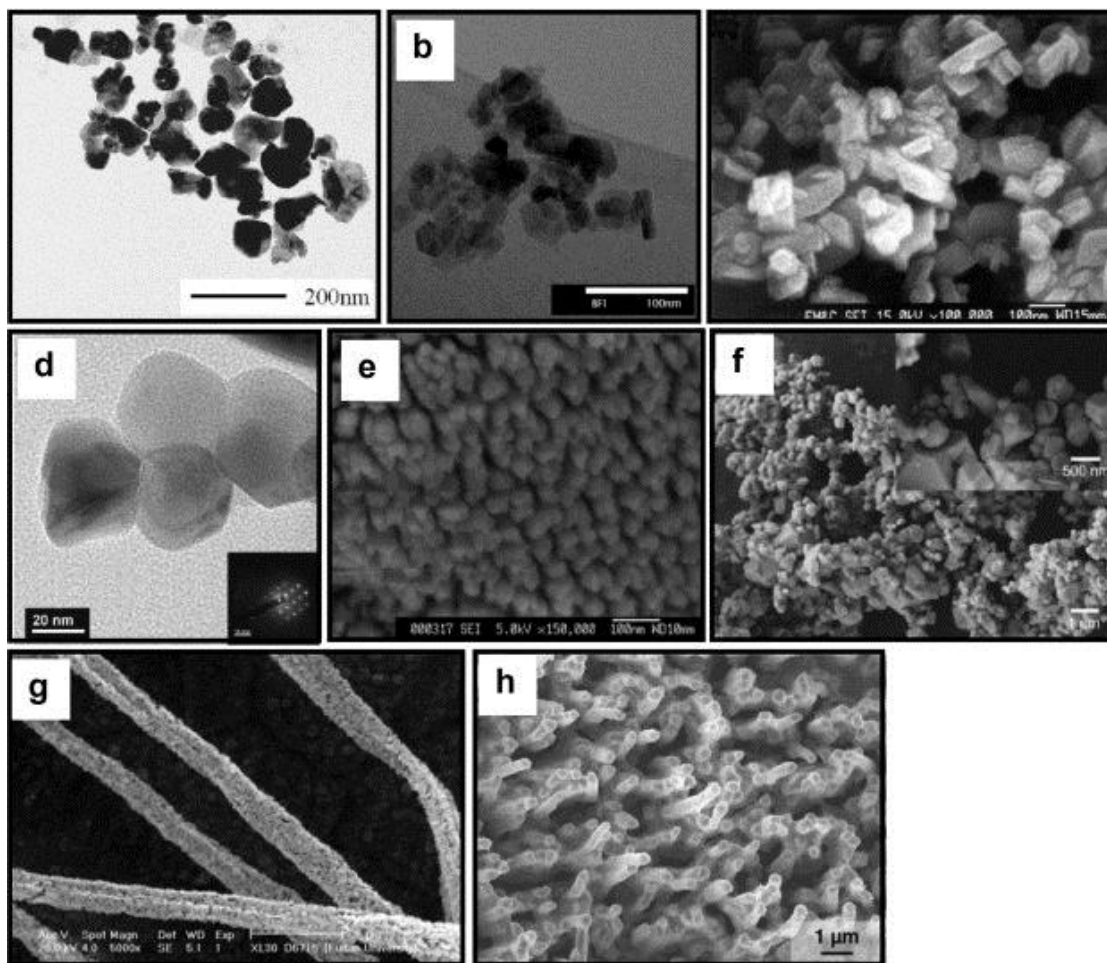
Obrázek 9: Nanodrátky SiO₂ jako materiál elektrody | Převzato z [25]

2.4.2. Aplikace nanomateriálů v katodách

Za nedostatek lithium-iontových baterií v aplikacích vyžadujících vysoký výkon lze považovat relativně malou výkonovou hustotu způsobenou malou kapacitou katody pro interkalaci lithných iontů a z toho důvodu je materiálový výzkum v této oblasti zaměřen zejména na nalezení materiálů s vyšší kapacitou nebo s větším provozním napětím. Zvyšování dostupnosti a rozvoj metod přípravy nanostrukturovaných materiálů umožňuje připravit materiály s kratší difuzní drahou pro Li^+ ionty a s tím spojenou aplikací materiálů, které jsou v běžné formě nevyhovující. Jako příklady materiálů můžeme uvést LiCoO_2 , LiFePO_4 , LiMnPO_4 a $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$. Metody přípravy nanostruktur těchto oxidů budou představeny v této kapitole. [29]

Katody lithium iontových článků na bázi LiCoO_2

Oxid lithno kobaltitý je již od svého představení v roce 1980 považován za jeden z nejvhodnějších materiálů pro katody díky své vysoké specifické energii, vysokému provoznímu napětí a kapacitní stabilitě. Velkou výhodou je také jeho technologicky snadná syntéza, která je obvykle prováděna při vysoké teplotě z pevných látek. Tento materiál je běžně používán v současných elektrochemických článcích, ale za vysoké teploty, při které je připravován, dochází k odpařování části přítomného lithia, popřípadě ke vzniku velkých shluků částic. Z tohoto důvodu je věnována pozornost přípravě nanostrukturovaných materiálů metodami, mezi které patří sol-gel, vypařování, rychlé tepelné žíhání, templátová metoda, spalování, ultrazvukové záření, elektrospinning a mnoho dalších. Aplikací těchto metod je možné připravit nanomateriály s různou morfologií a s různými vlastnostmi. Použití těchto metod nevyžaduje dlouhodobě vysoké teploty, což zabraňuje tvorbě aglomerátů a odpařování lithia. Při nabíjecích/vybíjecích cyklech se množství lithia pohybuje mezi plným stavem LiCoO_2 a přibližně polovinou Li_xCoO_2 (kde $x = 0,5 - 0,6$), při napětí 4,3V a použitelnou kapacitou přibližně 140 mAh/g, která je ale silně závislá na krystalinitě, přičemž materiál s vyšší mírou krystalinity vykazuje vyšší kapacitu. Vysoká míra krystalinity je také důležitá pro stabilitu během nabíjecích/vybíjecích cyklů. Nevýhodou nanostrukturovaného LiCoO_2 je v tomto případě zvýšení rizika vzplanutí ve srovnání s materiálem v běžné formě, které lze ale odbourat použitím nehořlavého elektrolytu. Materiály připravené výše jmenovanými a dalšími metodami jsou zobrazeny na obrázku 10. [30]



Obrázek 10: TEM a SEM snímky nanokrystalického LiCoO₂ připraveného metodou: rychlého tepelného žíhání (a), hydrotermální (b), reflux (destilace se zpětným tokem) (c), spalováním (d), tavnou solí (molten salt method) (e,f) nanovláknna připravená vysokofrekvenčním elektrostatičným zvláknňováním (g) a nanodrátčy připravené anodickou oxidací (h) | Převzato z [30]

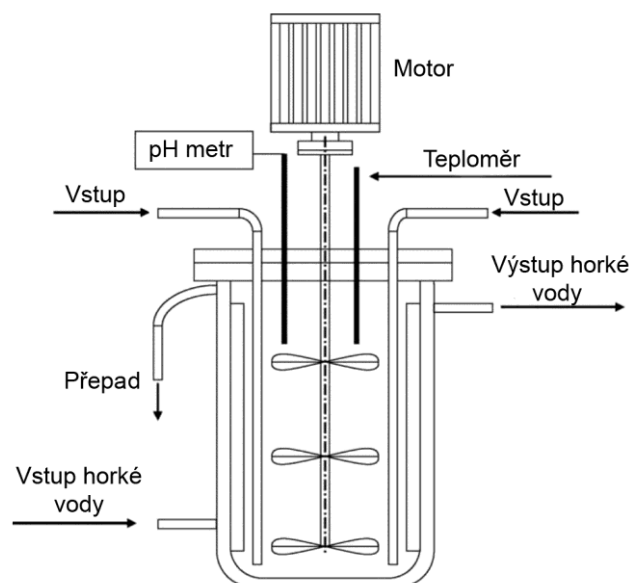
Katody lithium iontových článků na bázi LiFePO₄

Dalším atraktivním materiálem je elektrochemicky aktivní lithium-železo-fosfát. Již od jeho objevení v roce 1997 je populární díky své nízké ceně, dostupnosti a vysoké kapacitě dosahující 170 mAh/g. Jeho velkou nevýhodou představuje špatná stabilita během nabíjecích/vybíjecích cyklů způsobená nízkou elektrickou vodivostí tohoto materiálu – prakticky se jedná o izolant. Tento problém byl vyřešen povrstvením částic této látky uhlíkem v roce 2001 pomocí uhlíkového xerogelu z prekursoru formaldehyd/resorcinol. Obdobně jako v případě LiCoO₂, zmenšení částic materiálu katody zlepšuje elektrochemické vlastnosti (zejména cyklickou odolnost), ale v případě tohoto materiálu přináší nežádoucí snížení sypné hustoty. [30][31]

Řešením tohoto nedostatku je vytvoření mikrogranulí LiFePO_4 s přidavkem chromu, složených z nanočástic této látky. Výsledkem je poté porézní nanostrukturovaná mikrogranule, v některých případech dále modifikovaná například dopanty nebo již zmíněným povrstvením uhlíkem. Příprava tohoto materiálu se řídí rovnicemi (1) a (2) a zahrnuje nejprve syntézu hydrátu fosforečnanu železitého kontrolovanou krystalizací z dusičnanu železitého, kyseliny fosforečné a amoniaku za stálého míchání při kontrolované teplotě a pH a jeho následné vysušení při teplotě 520°C na vzduchu. V dalším kroku je prášek FePO_4 homogenicky mísen s uhličitanem lithným, dusičnanem chromitým a sacharózou a sintrován při 800°C v dusíkové atmosféře. Posledním krokem přípravy je termická redukce uhlíkem. Takto vzniká elektrochemicky aktivní prášek tvořený sférickým olivínem $\text{Li}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{FePO}_4/\text{C}$. Příklad reaktoru pro provedení této krystalizace je znázorněn na obrázku 11. [30][32][33]



Pozoruhodné je další zlepšení elektrochemických vlastností této látky nanesením druhé vrstvy uhlíku, která zlepšuje stabilitu při větších rychlostech nabíjení a vybíjení. Zatímco materiály s jednovrstvým povlakem rychle degradovaly při nabíjecích proudech 5C a vyšších, materiály s dvojitým povlakem byly relativně stabilní i při proudech 20C a zachovaly si svoji funkčnost i při teplotách -20°C . [30][34]

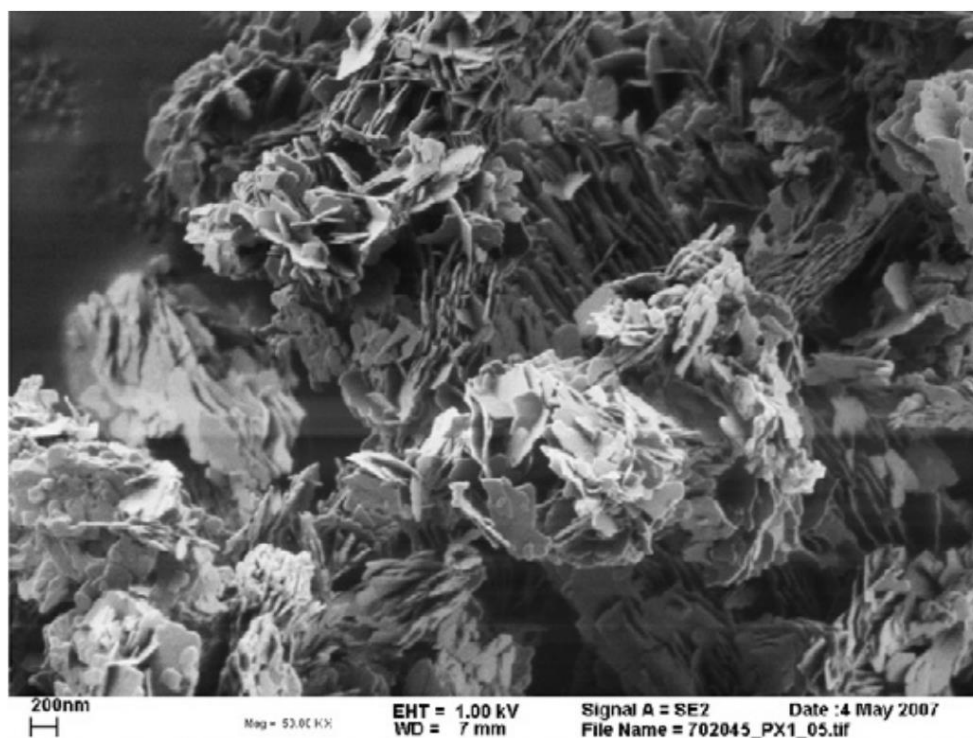


Obrázek 11: Schéma reaktoru pro kontrolovanou krystalizaci FePO_4 | Převzato z [33], přeloženo

Katody lithium iontových článků na bázi LiMnPO_4

Ještě vyšší specifické energie a výkonové hustoty je teoreticky možné dosáhnout použitím Lithium-mangan fosfátu, který vykazuje redoxní potenciál 4,1 V. To je o 0,65 V více než v případě LiFePO_4 , ale podobně jako v předchozím případě, tento materiál má malou iontovou a elektrickou vodivost, kterou je možné zvýšit použitím nanočástic, což má opět za následek snížení difuzní délky iontů a elektronů a zvýšení vodivosti. [35]

Velice nenáročnou a levnou metodu přípravy nanostrukturovaného LiMnPO_4 s dobrými elektrochemickými vlastnostmi představuje Wang a kol. v článku publikovaném v roce 2009. [35] Příprava vychází z reakce vodného roztoku tetrahydrátu octanu manganatého ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) a diethylen glykolu při intenzivním míchání a teplotě 100°C doplněného o lithium dihydrogen fosforečnan (LiH_2PO_4). Diethylen glykol má v této reakci úlohu chelačního činidla a zároveň zabráňuje aglomeraci a vzniku velkých částic. Po 4 hodinách je roztok zchlazen na laboratorní teplotu a produkt reakce LiMnPO_4 ve formě krystalů následně centrifugálně separován, pročištěn ethanolem a vysušen při 120°C . Výsledkem reakce jsou šupinky o tloušťce 30 nm zobrazené na SEM snímku na obrázku 12. Autoři uvádí kapacitu 145 mAh/g a stabilní vlastnosti i po 200 cyklech v modelovém článku.



Obrázek 12: Struktura LiMnPO_4 , který byl připraven nepříliš náročnou reakcí | Převzato z [35]

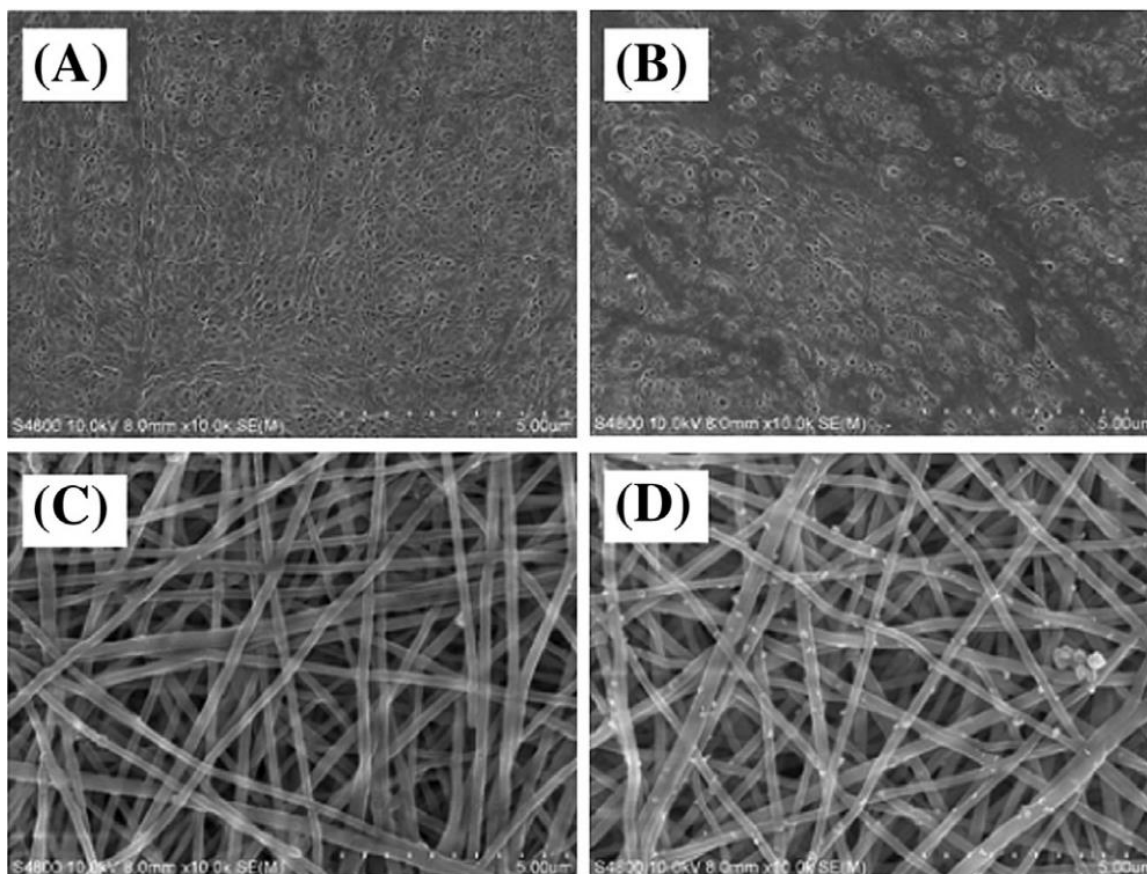
2.4.3. Aplikace nanomateriálů v separátorech

Jedním z problémů spojených s používáním běžných li-ion baterií je jejich nestabilita při teplotách vyšších než 90 °C. Tato nestabilita může být v případě spotřebních článků žádoucí a má ochrannou funkci, představuje ale komplikaci při použití velkých elektrochemických článků ve vysokovýkonových aplikacích, které pracují při vyšších teplotách. Komerčně rozšířené separátory tvořené mikroporézními membránami polyethylenu a polypropylenu totiž při vyšších teplotách zmenšují svůj objem řádově o desítky procent a dochází u nich k morfologickým změnám, které dále zhoršují vlastnosti celého článku. Separátor ve formě nanovláken musí mít dostatečnou termickou i chemickou odolnost, iontovou propustnost a nasákavost elektrolytu a nesmí docházet k jeho degradaci během cyklování. Mezi polymery pro tuto aplikaci, na které je zaměřován výzkum, patří například polyethylen, polypropylen, polyimidy, polyethylenoxid, polyakrylonitril, polymethylmetakrylát, polyvinylidenfluorid a jeho kopolymery. [21]

Separátory na bázi polyakrylonitrilu

Jedním z potenciálních materiálů s vlastnostmi vhodnými pro separátor je polyakrylonitril ve formě nanovláknenné struktury. Velice důkladnou studii zabývající se výhodami, ale také technologickými a materiálovými nedostatky tohoto materiálu, publikoval Kim a kol. [36] V této studii byla elektrostaticky zvlákněná PAN vlákna porovnávána s komerčním PE separátorem o podobné celkové tloušťce (25 μm pro PAN a 26 μm pro PE) a podrobena důkladné analýze elektrochemických a termických vlastností. Pro vytvoření vrstvy PAN o této tloušťce byla po dokončení elektrostatického zvláknování vrstva lisována při teplotě 70 °C.

Obrázek 13 zobrazuje výsledek analýzy metodou SEM zaměřené na morfologické změny materiálu po 100 nabíjecích cyklech při laboratorní a zvýšené teplotě. U komerčního separátoru se při vyšších teplotách projevila degradace vrstvy a zmenšení porozity snižující životnost článku. Morfologie PAN nanovláken se výrazně neměnila. [36]



Obrázek 13: Změna morfologie komerčního PE separátoru (A, B) a nanovlákně PAN vrstvy (C, D) po 100 cyklech. A, D – 100 cyklů při laboratorní teplotě, B, D 100 cyklů při teplotě 45°C, PE separátor vykazuje znatelnou změnu morfologie a zmenšení porozity, PAN separátor pouze drobné změny způsobené potažením organickým filmem | Převzato z [36]

Také v dalším porovnání dosahovala PAN nanovlákná lepších výsledků než PE separátor:

- Naměřená porosita byla vyšší o 10%
- Vyšší iontová vodivost při teplotě 25 °C ($7,6 \times 10^{-1}$ S/cm oproti $6,3 \times 10^{-1}$ S/cm)
- Lepší nasákavost elektrolytu (174 % oproti 116 %), menší tepelná roztažnost PAN
- Při prvním vybíjecím cyklu se oba materiály chovají podobně, PAN ale rychleji dosáhne 99% vratné účinnosti

Velkým nedostatkem PAN separátoru je zejména tvorba kovových komplexů na rozhraní anody a separátoru, ke které při použití PE separátoru nedochází. Podle autorů je toto spojeno s velikostí pórů, kterou lze na jednu stranu považovat za výhodu, na druhou stranu je ovšem nutné těmto procesům zabránit optimalizací jejich velikosti. Další nevýhodou oproti PE separátoru je nižší pevnost v tahu komplikující sestavení článku. [36]

Vlastnosti PAN lze modifikovat změnou parametrů zvláknování, ale také aditivy. Použití modifikovaných kompozitních vláken PAN/SiO₂ publikovali Jung (2009) a Yanilmaz (2015). V novější studii byla použita metoda force spinningu pro zvláknění roztoku PAN, který obsahoval nanočástice oxidu křemičitého o střední velikosti 7 nm. Takto připravené vrstvy byly porovnávány s polypropylenovou membránou. Výsledky opět prokázaly lepší vlastnosti PAN/SiO₂ membrány – lepší smáčivost elektrolytu, vyšší iontovou vodivost, nižší mezifázový odpor a lepší stabilitu během cyklů. Nejlepších výsledků bylo dosahováno u vzorků s nejvyšším obsahem oxidu křemičitého. Část výsledků této práce je zobrazena v tabulce 4. [37] Velice obdobných výsledků dosáhl také Jung [38], v jehož práci byly použity elektrostaticky zvlákněné vrstvy PAN/SiO₂. Pro přípravu byl použit silanol (Si-OH) o střední velikosti částic 14 nm. Nejlepší výsledky opět vykazovala vrstva se 12 % oxidu křemičitého. Velice podobné materiály s další úpravou – karbonizací a rozpouštěním SiO₂ v HF byly popsány v kapitole 2.4.1 s potenciální aplikací v elektrodách lithium iontových článků.

Tabulka 4: Výsledky studie zaměřené na aplikaci PAN/SiO₂ vláken jako separátoru | Převzato z [37]

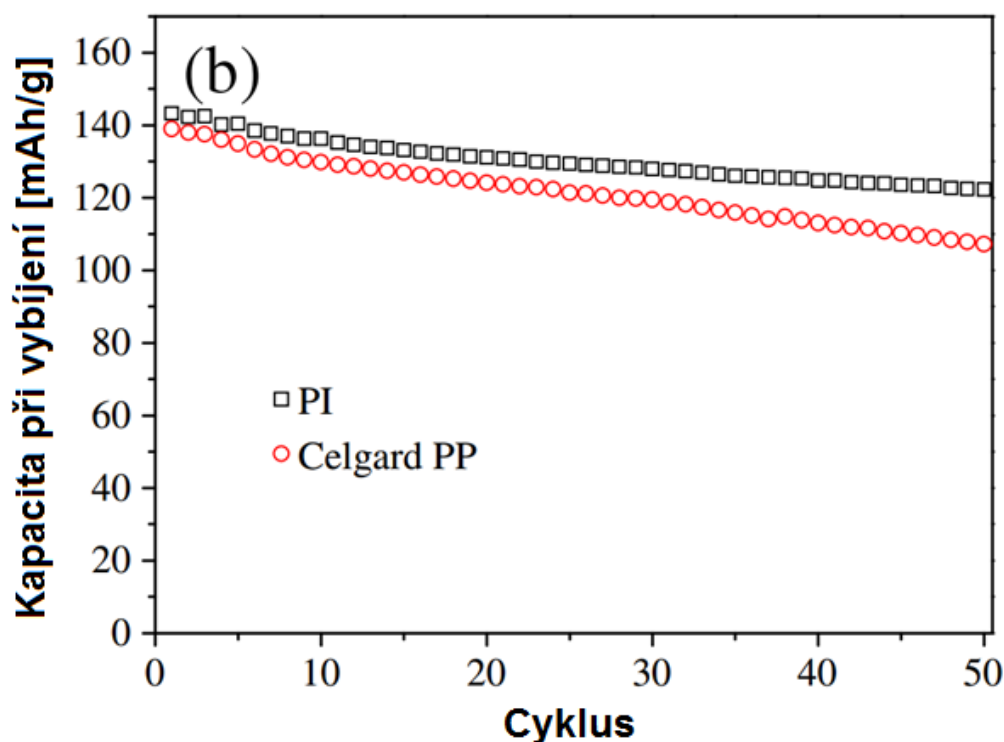
Složení	Porosita (%)	Absorpce elektrolytu (%)	Iontová vodivost (mS / cm)
0 wt.% SiO ₂ /PAN	68	270	2,8
3 wt.% SiO ₂ /PAN	69	278	3,0
6 wt.% SiO ₂ /PAN	70	290	3,2
9 wt.% SiO ₂ /PAN	71	290	3,4
12 wt.% SiO ₂ /PAN	72	370	3,6
Mikroporézní PP membrána	41	158	0,8

Separátory na bázi polyvinylidenfluoridu

Další polymerní látkou, na kterou je zaměřen výzkum pro aplikaci v separátoru lithium iontového článku, je polyvinylidenfluorid (PVDF) ve formě nanovlákněné struktury. Tento polymer se v elektrochemických člancích v současnosti používá jako pojivo a podobně jako ostatní polymerní látky představené v této kapitole se vyznačuje chemickou a termickou odolností a vysokou iontovou vodivostí. Kontrolou parametrů elektrostatického zvláknování je možné upravovat porositu nanovlákněné sítě a zahřátí na teplotu 160 °C vede ke zlepšení mechanických vlastností, zejména pevnosti v tahu. Toto zlepšení mechanických vlastností je způsobeno zvýšením krystalinity vláken. Funkci separátoru PVDF vláken lze dále zdokonalit plasmatickým povrstvením nanovlákněné struktury polyethylenem, který má následně funkci termické pojistky, podobně jako v případě komerčních separátorů. [39]

Separátory na bázi polyimidu

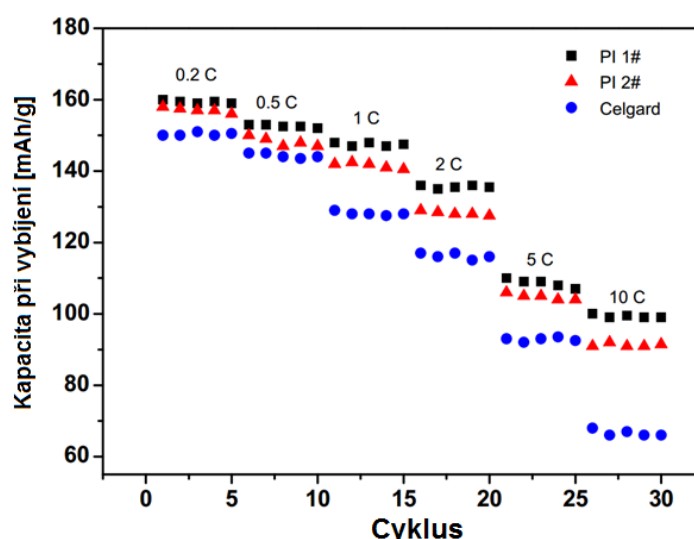
Potenciální řešení problému termické stability separátorů ve vysokovýkonových aplikacích spočívá v nahrazení polyethylenu a polypropylenu lisovanou strukturou z polyimidových nanovláken nesoucí elektrolyt. Takový postup publikoval například Jiang. [40] Použitý polyimid byl v této práci elektrostaticky zvlákněn z vodivé kapiláry z 20 % (hm.) roztoku dianhydridu kyseliny pyromellitové (PMDA) a 4,4' – oxydianilinu (ODA) v dimethyl acetamidu (DMAc). Imidizace byla provedena ve třech krocích v rozmezí teplot 100 – 200 – 300 °C s výdrží 30 minut na každé teplotě. Vrstva byla poté lisována pod tlakem 1 – 5 MPa za účelem zlepšení mechanických vlastností a zmenšení pórů. Elektrochemické vlastnosti separátoru byly testovány s použitím směsi propylenkarbonátového elektrolytu. Experimentální články s tímto separátorem pracovaly i při teplotě 150 °C bez poškození a při teplotě 120 °C vykazovaly stabilní nabíjecí/vybíjecí profil a vynikající stabilitu kapacity při vzrůstajícím počtu cyklů, viz obrázek 14. Připravená vrstva by podle autorů mohla nalézt uplatnění v člancích se zvýšenými požadavky na výkon nebo provozní teplotu.



Obrázek 14: Kapacita experimentálního článku v závislosti na vybíjecím cyklu v porovnání s článkem obsahujícím komerční separátor | Převzato z [40], přeloženo

Potenciál polyimidových nanovláken jako nosiče elektrolytu v lithiu iontových článcích představuje také Wang a kol. [41] Nanovláknenná vrstva PI byla v tomto případě připravena obdobně jako v předchozím případě – 20% roztok PMDA/ODA v DMAc byl zvlákněn z vodivé kapiláry při napětí 21 kV. Imidizace byla provedena opět při teplotních krocích 100, 200, a 300 °C, avšak s výdrží 2 hodiny na každé teplotě. Takto připravená vrstva nebyla dále mechanicky upravována. Jako elektrolyt byla použita směs $\text{LiPF}_6/(\text{EC}+\text{EMC}+\text{DMC})$ – ethylenkarbonát, ethyl-methyl karbonát a dimethyl karbonát v objemovém poměru 1:1:1. Výsledkem práce byla membrána tvořená vlákny o středním průměru 800 nm s porositou 65,9 % a vynikajícími elektrochemickými vlastnostmi.

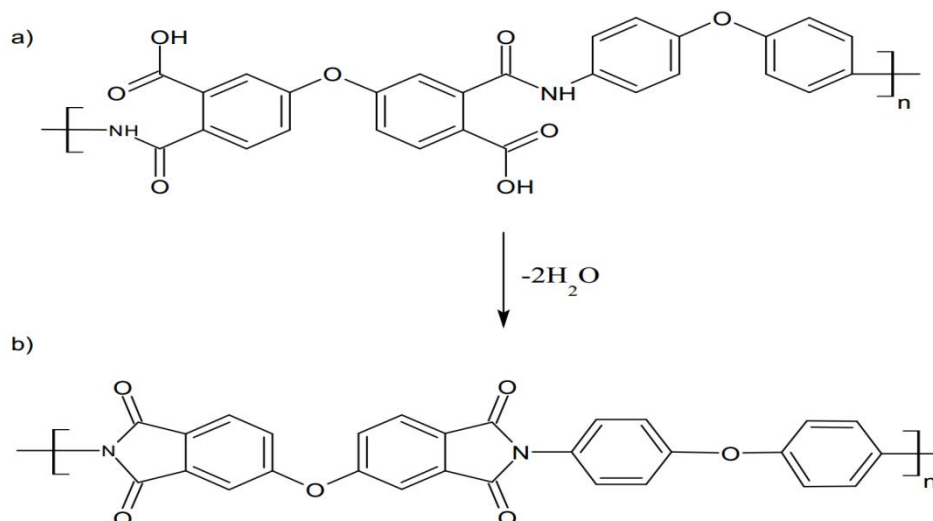
Termickou stabilitu téhož polymeru při teplotě až 500 °C potvrzuje také Miao a kol. [42] Vrstvu připravenou zvláknováním z kapiláry z 15 hm. % roztoku v DMAc při napětí 18-25 kV, imidizovanou programem 100, 200, 300 °C s výdrží 30 minut na každé teplotě a zahříváním 3°C/min dále porovnává s komerčně dostupným separátorem CelgardTM. Provedená měření poukázala na lepší vlastnosti PI vrstvy ve všech ohledech – od vyšší tepelné odolnosti přes lepší smáčivost elektrolytem až po elektrochemické vlastnosti – vyšší kapacitu, vyšší iontovou vodivost a cyklickou odolnost. Provnání PI vláken a komerčního separátoru je znázorněno na obrázku 15. Vzhledem k citlivosti kyseliny polyamid karboxylové na správně provedený proces imidizace s klíčovým efektem na vlastnosti materiálu, bude tomuto procesu a způsobům jeho sledování věnována samostatná kapitola.



Obrázek 15: Porovnání kapacitní stability během cyklů při zvyšujících se nabíjecích proudech. PI 1 označuje vrstvu o tloušťce 40 μm , PI2 vrstvu o tloušťce 100 μm v porovnání s komerčním separátorem. | Převzato z [42]

2.4.4. Proces imidizace polyimidových vláken

Pro úspěšnou aplikaci PI nanovláken jako separátoru je nezbytné provedení procesu imidizace v takové míře, která zajistí chemickou odolnost PI vrstvy vůči agresivnímu prostředí elektrolytu. Imidizace je proces, během kterého dochází k odštěpení molekuly vody a uzavření struktury, jak je znázorněno na obrázku 16.



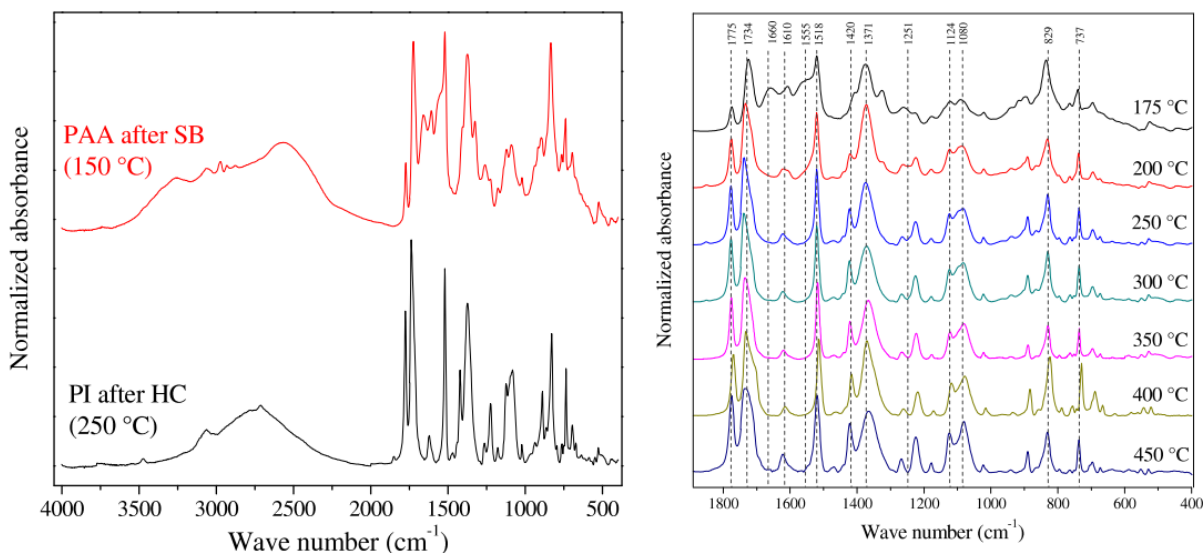
Obrázek 16: Proces imidizace – Kyselina polyamid karboxylová se přeměňuje na polyimid odštěpením molekuly vody a uzavřením řetězce | Převzato z [43], upraveno

Kyselina polyamid karboxylová, která je prekurzorem polyimidů, je snadno rozpustná v organických polárních rozpouštědlech a kontakt nanovláken PAA s takovými rozpouštědly vede u nedokonale imidizovaných vrstev k destrukci vrstvy. U vrstev s částečnou imidizací by v případě použití v elektrochemickém článku mohla postupná, pomalá degradace vést po určité době ke vzniku vnitřního zkratu a ohrožení uživatele článku. V literatuře jsou dostupná data pro imidizaci polymerů ve velkých objemech - nejčastěji se jedná o termické programy zahrnující zvyšování teploty a výdrže na vysokých teplotách. Celkové trvání těchto programů může přesahovat i 10 hodin. Lze předpokládat, že vzhledem k velkému měrnému povrchu a naopak malé hmotnosti nanovláknenných materiálů, postačí pro dosažení dostatečného stupně imidizace kratší termický program.

Imidizaci lze provádět také chemicky za použití vhodného dehydratačního činidla, například anhydridem kyseliny octové, pyridinem nebo triethylaminem, ale tento přístup není tak rozšířený kvůli nebezpečnosti těchto reaktantů, přestože je energeticky méně náročný. [44][45]

Vlivem teploty během imidizačního procesu na průběh a rozsah imidizace tenké vrstvy PAA se zabývá například Diaham a kol. [46] V této práci byl použit polyimid z prekurzorů biphenyltetrakarboxylového dianhydridu a para-phenylen diaminu. Roztok těchto sloučenin v N-methyl-2-pyrrolidonu byl nanesen na substrát z ušlechtilé korozivzdorné oceli pro vytvoření vrstvy o tloušťce 1,3 – 2,2 μm . Takto vytvořené vzorky byly následně vystaveny teplotám v rozsahu 175 – 450 $^{\circ}\text{C}$ pod dusíkovou atmosférou po dobu 60 minut s rychlostí zahřívání 2,5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ a ochlazování 4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Vzorky byly následně analyzovány různými metodami za účelem objasnění průběhu imidizačního procesu.

Analýza pomocí infračervené spektroskopie byla provedena pro stanovení míry imidizace vzorků po působení teplot od 175 $^{\circ}\text{C}$ do 450 $^{\circ}\text{C}$. Se zvyšující se teplotou dochází k nárůstu absorpčních peaků charakteristických pro PI. K tomuto nárůstu dochází až do teploty 350 $^{\circ}\text{C}$, po které dochází ke stabilizaci. Toto naznačuje, že až do této teploty dochází k přeměně zbytkových molekul PAA na PI. Autoři dále uvádějí, že imidizace probíhá nejrychleji s přeměnou 70 – 80 % při teplotě 250 $^{\circ}\text{C}$ a stále pokračuje až do teploty 400 $^{\circ}\text{C}$. Proces je ovšem náchylný na následnou degradaci PI, na kterou poukazuje zmenšování peaků odpovídajícím PI, v tomto případě až o 20 %. Výsledky analýzy pomocí FTIR jsou znázorněny na obrázku 17 a příslušné hodnoty absorbancí pro rozlišení polyimidu a polyamidkarboxylové kyseliny v tabulce 5. [46]



Obrázek 17: Výsledky FTIR analýzy – Nalevo: červeně znázorněné spektrum odpovídá vzorku před procesem imidizace, černé spektrum vzorku po imidizaci. Napravo: Normalizovaná spektra získaná analýzou vzorků vystavených různým teplotám | Převzato z [46]

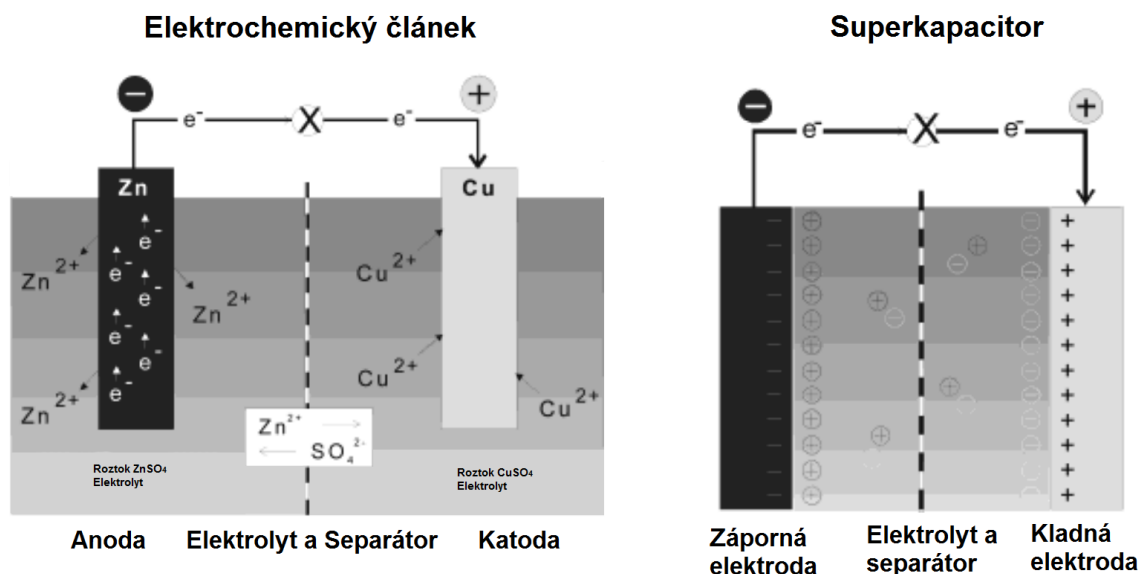
Tabulka 5: Typické vazby a jejich absorpční frekvence spektra pro polyimidy a kyselinu polyamid karboxylovou. | Převzato z [46]

	Skupina	Absorpční frekvence [cm^{-1}]	Vibrační mód
Polyimid		2900-3100	C-H valenční
	Imid I	1770-1780	C=O sym. valenční
		1720-1740	C=O asym. valenční
	Aromatický kruh	1500-152	C=C valenční
	Imid II	1360-1380	C-N valenční
	Imid III	1070-1090 (and/or) 1120-1140	C-H nůžková
	Imid IV	720-740	C=O nůžková
	Etherová vazba	1240-1270	C-O-C valenční
PAA		2900-3200	COOH a NH_2
	Karbonyl z karboxylové kyseliny	1710-1720	C=O (COOH) valenční
	Amid I	1660-1665	C=O (CONH) valenční
	Karboxylátový iont	1600-1605	COO^- asym. valenční
	Amid II	1540-1565	C-NH
	Karboxylátový iont	1330-1415	COO^- sym. valenční
	Etherová vazba	1240-1270	C-O-C stretch
	Amid IV	830-890	O=C-O nebo O=C-N

3. Kapacitory a Superkapacitory

Kapacitor je zařízení, které podobně jako elektrochemický článek uchovává elektrickou energii s tím rozdílem, že zde je náboj uchován elektrostaticky, přičemž v elektrochemickém článku je energie uchována chemicky. Zatímco ionty jsou v elektrochemickém článku chemicky vázány do aktivní hmoty elektrod, v kapacitoru jsou elektrostaticky drženy na jejich povrchu. Každý kapacitor se skládá ze dvou vodivých materiálů, které mají funkci elektrod, oddělených nevodivým materiálem – dielektrikem. Při připojení elektrod k vnějšímu zdroji dojde na jedné elektrodě k vytvoření kladného náboje a na druhé k vytvoření záporného náboje. Takto vzniklý potenciál je následně možné využít. Proces nabití zahrnuje pouze přeskupení nosičů náboje a je proto o mnoho rychlejší než průběh oxidačně-redukční reakce. Oproti elektrochemickému článku dosahuje kapacitor nižší specifické energie, ale několikanásobně větší výkonové hustoty, a proto nachází aplikaci v oblastech vyžadujících rychlé dodání velkého množství energie - například ve fotografických blescích nebo pulzních laserech. [47][48]

Pomyslnou mezeru mezi kapacitory a elektrochemickými články vyplňují superkapacitory, někdy též označované ultrakapacitory. Tato zařízení kombinují výhody elektrochemických článků a kapacitorů a vyznačují se krátkou dobou nabíjení, velkou životností a vysokou výkonovou hustotou. Mezi jejich nevýhody naopak patří nízká specifická energie a nízké provozní napětí, které je omezeno odolností elektrolytu vůči elektrolýze. Nezanedbatelným faktorem je také jejich vysoká cena. Hlavním konstrukčním rozdílem superkapacitoru oproti kapacitoru je velký povrch elektrod, které jsou odděleny velice tenkým separátorem. I zde se z materiálového hlediska jedná např. o polymerní folii nebo celulózu. [14][49]



Obrázek 18: Srovnání elektrochemického článku (zde Danielův článek) a Superkapacitoru s elektrickou dvojvrstvou | Převzato z [47], přeloženo

Podle způsobu uchování elektrického náboje se superkapacitory dělí na superkapacitory s elektrickou dvojvrstvou, pseudokapacitory a hybridní kapacitory. V případě elektrické dvojvrstvy je náboj akumulován na rozhraní elektrolytu a elektrody. V případě pseudokapacitorů dochází k přenosu náboje vratnou redoxní reakcí do redoxního materiálu na povrchu elektrody. V tomto případě se jedná o pseudo-kapacitanci a příkladem redoxního materiálu jsou nanočástice oxidů kovů. Hybridní kapacitory cíleně kombinují oba tyto způsoby použitím různých materiálů pro každou z elektrod, kde na jedné elektrodě dochází ke tvorbě elektrické dvojvrstvy a na druhé k interkalaci iontů elektrochemicky. V reálných superkapacitorech se ve většině případů uplatňují v určité míře oba tyto způsoby uchování náboje. Konstrukce elektrochemického článku a superkapacitoru jsou porovnány na obrázku 18 a jejich vlastnosti v tabulce 6. [47][50][51]

Tabulka 6: Srovnání vlastností superkapacitoru a lithium-iontové baterie | Převzato z [13]

Vlastnost	Superkapacitor	Lithium-ion baterie
Doba nabíjení	1–10 sekund	10–60 minut
Životnost	1 million cyklů nebo 30 000h	500 a více cyklů
Napětí článku	2.3 to 2.75V	3.6 to 3.7V
Specifická energie (Wh/kg)	5	100–200
Výkonová hustota (W/kg)	Až 10,000	1,000 až 3,000
Cena za Watthodinu	500 Kč	15 až 30 Kč
Životnost v automobilu	10 až 15 let	5 až 10 let
Teplota při nabíjení	–40 až 65°C	0 až 45°C
Teplota při vybíjení	–40 až 65°C	–20 až 60°C

3.1. Fyzikálně chemické principy a pojmy

Elektrochemické vlastnosti superkapacitorů se měří pomocí cyklické voltametrie a galvanostatickým nabíjením a vybíjením. Množství elektrického náboje, které je možné uložit na desku kapacitoru označujeme kapacitou C a platí:

$$C = \frac{I}{dV/dt}$$

kde I je vybíjecí proud a dV/dt se určuje ze sklonu vybíjecí křivky. Jednotkou kapacity je Farad [$F=C/V$]. Pokud má kondenzátor kapacitu 1 F, pak náboj o velikosti 1C vytvoří na elektrodách napětí 1V. [50]

Specifická kapacita jedné elektrody se dále určí podle vzorce:

$$C_{SP} = \frac{4C}{m}$$

kde C je naměřená kapacita pro článek s oběma elektrodami a m je celková hmotnost aktivních materiálů obou elektrod. Takto je určena kapacita ve F/g, nahrazením hmotnosti plochou, popřípadě objemem je možné určit kapacitu ve F/m^2 nebo F/m^3 . [50]

Množství uchované energie E a výkonová hustota P mohou být určeny podle rovnic:

$$E = \frac{(C \cdot V^2)}{2}$$

$$P = \frac{V^2}{4R_s}$$

kde C [F/g] je celková kapacita, V je napětí kapacitoru a R_s je ekvivalentní sériový odpor obvodu. [50]

3.2. Superkapacitory s elektrickou dvojvrstvou

Superkapacitory s elektrickou dvojvrstvou jsou v současnosti komerčně nejrozšířenější skupinou superkapacitorů. Nejpoužívanější konstrukcí je navinutí uhlíkových elektrod oddělených separátorem do válcovitého tvaru a umístění do hliníkového pouzdra. Komerčně jsou dostupné superkapacitory s kapacitou v řádu tisíců faradů. Superkapacitor na obrázku 19 dosahuje srovnatelné specifické energie s alkalickým AA článkem, avšak při hmotnosti 0,52 kg. Podle údajů výrobce jsou elektrody tvořeny aktivním uhlím o specifickém povrchu $2000 \text{ m}^2/\text{g}$. Další detaily výrobce neuvádí, vzhledem k bezpečnostním listům produktu lze ovšem usuzovat na elektrolyt v podobě směsi acetonitrilu a tetrafluoroboritanu amonného. [52]



Obrázek 19: Komerčně dostupný superkapacitor s kapacitou 3400 Farad při hmotnosti 520 gramů, pracující při napětí 2,85 V | Převzato z [52]

Vzhledem k tomu, že vznik elektrické dvojvrstvy i pseudokapacita, jsou povrchové jevy, lze předpokládat, že zvýšení aktivního povrchu elektrod využitím nanomateriálů povede ke zvýšení kapacity. Z tohoto důvodu je výzkum zaměřen na vytvoření meso-porézních uhlíkových materiálů s velkým aktivním povrchem, čehož je možné dosáhnout použitím nanomateriálů. Uhlíková elektroda s aktivním povrchem $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ disponuje teoretickou kapacitou 200-500 F/g. V laboratorních podmínkách připravené materiály vykazují spíše desítky F/g, avšak publikovány byly i výsledky dosahující vyšších hodnot, například 130,2 F/g při povrchu $245 \text{ m}^2/\text{g}$. [50][53]

3.3. Aplikace nanomateriálů v elektrodách superkapacitorů

Srovnatelné množství publikací, které se zabývají aplikací porézních uhlíkových materiálů v elektrodách lithium iontových článků, je vydáváno také pro aplikaci v superkapacitorech. Obzvláště velká pozornost je věnována polyakrylonitrilu jako hlavnímu prekurzoru s přídavkem dalších polymerů (PMMA, CA, Nafion), nebo aditiv, které následně zajišťují porositu – opět například tetraethylorthosilikát, ale také chlorid zinečnatý, kobalt nebo ruthenium. U obou přístupů je možné ovlivňovat morfologii a porositu velikostí, resp. molekulovou hmotností a množstvím přidaných částic. Výsledky publikací, zabývajících se aplikací nanostrukturovaných materiálů v elektrodách superkapacitorů budou prezentovány v této části práce. Zde prezentované materiály jsou metodou přípravy i vlastnostmi podobné materiálům popisovaným v kapitole 2.4.1, liší se ale v cílové aplikaci. [54]

Porézní materiály elektrod z prekurzoru PAN/CA

Technologicky snadný postup přípravy aktivovaných porézních uhlíkových nanovláken zvlákněním směsi polyakrylonitrilu a acetátu celulózy (CA) v různých poměrech byl představen v roce 2009. [54] Zvláknovací roztok byl v tomto případě vytvořen vzájemným mísením 10% roztoků PAN a CA v DMF v poměrech PAN:CA 90:10, 85:15 a 80:20. Po elektrostatickém zvláknění těchto materiálů, jehož parametry autoři neuvádí, následovala stabilizace při 280 °C a karbonizace při 800°C. Výsledky práce jsou shrnuty v tabulce 7.

Tabulka 7: Výsledky studie vlivu obsahu CA na povrchové vlastnosti vzorku | Převzato z [54]

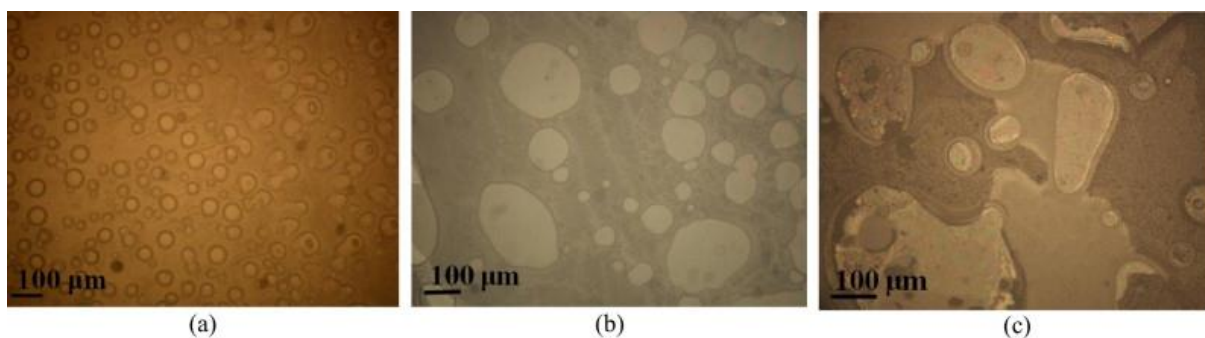
Obsah CA ve vzorku [hm. %]	Zůstatek po karbonizaci [hm. %]	Povrch mikropórů [m ² /g]	Povrch mesopórů [m ² /g]	Celkový povrch [m ² /g]	Objem pórů [cm ³ /g]	Střední průměr pórů [nm]	Kapacita [F/g]
0	35,1	631	111	742	0,375	2,0	141
10	34,8	758	126	884	0,517	2,5	177
15	33,9	919	241	1160	0,807	2,8	245
20	32,2	781	130	911	0,542	2,3	210

- Celková výtěžnost z nanovláknenného prekurzoru po provedení karbonizace klesá s rostoucím obsahem CA a pohybuje se v rozmezí 30 % - 40 %
- Zvyšování obsahu aditivního polymeru zlepšuje elektrochemické vlastnosti do určité koncentrace, při jejímž překročení dochází k jejich zhoršování.
- Nejlepších výsledků bylo dosaženo přídavkem 15% CA – Kapacita 245 F/g při povrchu 1160 m²/g [54]

Porézní materiály elektrod z prekursoru PAN/PMMA

Vliv molekulové hmotnosti aditivního polymethylmetakrylátu (PMMA) ve směsi PAN/PMMA na morfologii a elektrochemické vlastnosti uhlíkových vláken prezentuje Lai a kol. [55] V jeho práci použité zvláknovací roztoky obsahují stejný hmotnostní podíl polyakrylonitrilu a polymethylmetakrylátu, mění se však střední molekulová hmotnost polymethylmetakrylátu (97 000, 350 000 a 996 000 g/mol). Ve srovnání s PAN nanovlákný bez obsahu PMMA dochází ke snížení průměru vláken ze 369 nm pro PAN na 215 nm pro vlákna s nejmenší molekulovou hmotností PMMA. Průměr vláken poté roste se střední molekulovou hmotností PMMA. Dále dochází s přidavkem PMMA ke zdrsnění povrchu vláken, což vede k dalšímu zvětšení aktivního povrchu.

Při teplotě v okolí 400 °C je pyrolyticky odstraněn polymethylmetakrylát a vznikají uhlíková vlákna primárně z polyakrylonitrilu. Na výslednou morfologii má tedy vliv zejména dispergace PMMA v roztoku před zvlákněním. Toto bylo studováno pod optickým mikroskopem, kde byla pozorována fázová separace obou polymerů, zobrazená na obrázku 20. Autoři uvádí, že při zvláknování se kapičky PMMA prodlužují a formují tubulární strukturu, přičemž PAN tvoří obal vlákna a PMMA jeho jádro. Při karbonizaci poté u PMMA s větší molekulární hmotností dochází ke tvorbě dutých vláken, při použití PMMA s nižší molekulovou hmotností vznikají porézní vlákna. Nejvyšší kapacity 210 F/g bylo dosaženo u vláken, při jejichž přípravě byl použit polymethylmetakrylát s nejmenší molekulovou hmotností. Kapacita materiálu byla stabilní a nedocházelo k jejímu snižování ani po 2000 cyklech. [55]



Obrázek 20: Fázová separace PAN/PMMA v DMF pro molekulové hmotnosti PMMA 97 000 g/mol (a) 350 000 g/mol (b) a 996 000 g/mol (c) | Převzato z [55]

Porézní materiály elektrod z prekursoru PAN/PMMA+TEOS

Další publikovanou modifikací uhlíkových vláken vyrobených z PAN/PMMA je přidání grafenu, popřípadě tetraethylorthosilikátu (TEOS). Přidání grafenu do roztoku PAN/PMMA v DMF před zvlákněním vedlo k dalšímu zvýšení specifického povrchu a zlepšení elektrické vodivosti. Autoři uvádí výslednou kapacitu 128 F/g a výkonovou hustotu 400 – 20 000 W/kg. [56]

V případě přidání směsi TEOS/PMMA do roztoku polyakrylonitrilu před zvlákněním jde podle autora o metodu syntézy dvojí šablonou, která umožňuje přesnější úpravu porosity uhlíkových vláken. PMMA slouží jako porositu zajišťující „měkká šablona“, která je z materiálu termicky odstraněna při teplotě 400 °C, zatímco TEOS jako „tvrdá šablona“, kterou je nutno odstranit lázní v HF. Postup práce byl obdobný výše popsáným - 7% roztok PAN v DMF byl před zvlákněním obohacen o směs PMMA/TEOS v poměrech 5/5 až 25/25 hm. % vzhledem k sušině PAN. Po stabilizaci, karbonizaci, leptání v HF a promytí destilovanou vodou byly vzorky ve formě práškového materiálu rozptýleny ve směsi PVDF, acetylenových sazí a N-methyl-2-pyrrolidonu v poměrech 80:12:8 a nanесeny na ocelový plíšek, sloužící jako proudový kolektor. Výsledky práce jsou shrnuty v tabulce 8. Jako nejvhodnější materiál se jeví PAN obsahující 15/15 hm. % PMMA/TEOS vzhledem k sušině PAN v DMF vykazující kapacitu 160 F/g stabilní i po 8 000 cyklech. [57]

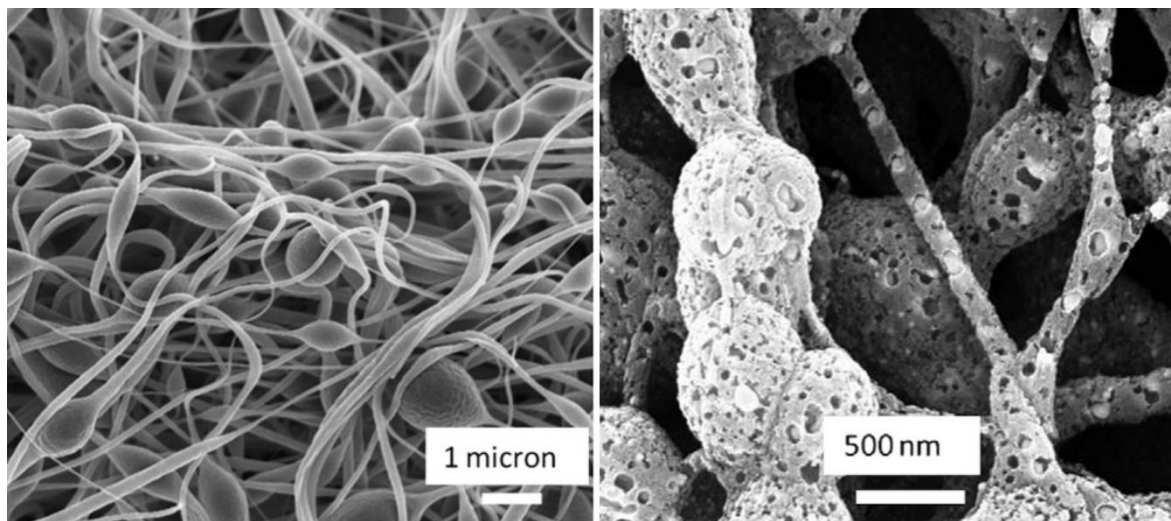
Tabulka 8: Vliv obsahu PMMA/TEOS na povrchové vlastnosti vzorku | Převzato z [57]

Obsah PMMA/TEOS ve vzorku [hm. %]	BET aktivní povrch [m ² /g]	Objem pórů [cm ³ /g]	Střední průměr póru [nm]
0	59,4	0,014	1,765
5	294,02	0,256	3,846
10	42,7	0,022	3,827
15	698,85	0,212	3,797
20	233,9	0,106	3,778
25	152,85	0,064	3,832

Publikováno je také úspěšné vytvoření elektrody superkapacitoru ze směsi PAN/TEOS bez vyleptávání TEOS v HF. Práce poukazuje také na vliv teploty karbonizace na výslednou kapacitu materiálu. Ohebné elektrody vytvořené v této publikaci byly použity bez dalších úprav. Podle autorů jsou přítomné heteroatomy křemíku, které se zúčastňují redoxních reakcí, důležitější pro zlepšení elektrochemických vlastností (zejména kapacity) než vysoký měrný povrch. Vzorky karbonizované při teplotě 800 °C vykazovaly kapacitu 60 F/g, zatímco karbonizace při 900°C vedla ke vzniku vzorků s kapacitou 160 F/g. [58]

Porézní materiály elektrod z prekursoru PAN/Nafion

Další publikace zabývající se vytvořením porézních uhlíkových nanovláken jako materiálů elektrod superkapacitorů, která bude v této části práce představena, je zaměřena na kontrolu velikosti pórů množstvím polymerního aditiva. Autoři práce použili polymer Nafion, což je derivát tetrafluoroethyleny, který je používán jako membrána v experimentálních palivových článcích. Díky tomu, že k jeho degradaci dochází až při vysoké teplotě, opouští tento polymer strukturu PAN vlákna až po jeho stabilizaci a zabraňuje tak nežádoucím deformacím vláken. Mísení Nafionu a PAN v DMF v různých poměrech autorům dále umožnilo kontrolovat velikost pórů vznikajících během karbonizace. Při poměru Nafion: PAN 80:20 a celkové koncentraci 20 hm. % ve zvláknovacím roztoku autoři uvádí kapacitu 210 F/g a aktivní plochu 1600 m²/g. Obrázek 21 zobrazuje vlákna, která dosahovala těchto výsledků. Pozoruhodný je fakt, že tato vlákna oproti ostatním vláknům v článku prezentovaným, nesou velké množství korálkových defektů. Porozitu vláken je možné pozorovat až při velmi vysokém zvětšení. [59][60]



Obrázek 21: Porézní uhlíková vlákna připravená karbonizací směsi Nafion: PAN v poměru

Nafion také zlepšuje elektrochemické vlastnosti materiálu, pokud je použit jako obal elektrod z polyanilinových nanovláken. Zapouzdření elektrod do Nafionu bylo provedeno nánosem roztoku Nafionu v ethanolu na jejich povrch a následným vysušením. Sendvičovým uspořádáním dvou takto vytvořených nanovláknenných elektrod oddělených pozlaceným PVDF separátorem byl vytvořen ohebný superkapacitor s kapacitou 95 F/g. [61]

4. Metody charakterizace připravených materiálů

V této kapitole bude čtenář seznámen s experimentálními metodami charakterizace materiálů, které budou následně prakticky využity při charakterizaci připravených materiálů. Účelem kapitoly je představení základních principů, na kterých jsou metody založeny. Čtenář bude seznámen s obvyklými požadavky na vlastnosti vzorku, jeho přípravou pro provedení analýzy a s charakteristikou vzorku, kterou je možné danou metodou studovat.

Skenovací elektronová mikroskopie

Skenovací (označovaná také jako rastrovací) elektronová mikroskopie (SEM) je analytická metoda umožňující studium morfologie vzorků. Tato metoda využívá vlnový charakter urychlených elektronů ke studiu povrchu vzorku a umožňuje proto dosahovat vyšších zvětšení než optická mikroskopie, která je limitována vlnovou délkou světelného záření. Analýza je prováděna ve vakuované komoře, kde dochází při interakci elektronového svazku s povrchem vzorku ke vzniku sekundárních a zpětně odražených elektronů, které spolu s dalšími vznikajícími signály a fyzikálními jevy nesou informaci o morfologii, ale i prvkovém (v případě metody energiově disperzní rentgenové spektroskopie) složení vzorku. Před provedením analýzy je na povrch vzorků obvykle nanese vodivá vrstva kovu nebo uhlíku, která zabraňuje nabíjení povrchu a vzniku nežádoucích jevů. Výsledkem obvyklého měření jsou snímky zobrazující reálný povrch vzorku. [62]

Transmisní elektronová mikroskopie

Transmisní elektronová mikroskopie využívá experimentální zařízení velmi podobné skenovací elektronové mikroskopii, ale slouží ke stanovení odlišných charakteristik. Hlavním rozdílem oproti skenovací elektronové mikroskopii je umístění detektorů signálu. Zatímco v případě SEM jsou detektory umístěny v komoře se vzorkem, v případě TEM je velmi tenký vzorek paprskem elektronů prozařován. Z toho důvodu jsou detektory umístěny pod vzorkem. Interakce elektronů s tenkým vzorkem umožňuje studium krystalografické struktury vzorku založené na difrakci elektronů na atomárních vrstvách, vzorek může být prozařován a následně pozorován fázový kontrast nebo defekty v krystalografické mřížce. Příprava vzorku pro analýzu metodou TEM je náročný proces vzhledem k požadované tloušťce analyzované vrstvy v rozmezí několika desítek nanometrů do stovek nanometrů. [62][63]

Stanovení měrného povrchu metodou BET

Analýza měrného povrchu materiálu metodou BET (Brunauer, Emmett a Teller) vychází z fyzikální adsorpce plynu na povrch materiálu vzorku van der Waalsovými silami. Během metody je stanovena adsorpční isoterma udávající závislost množství adsorbovaného plynu na rovnovážném tlaku při určité teplotě. Množství adsorbovaného plynu je měřeno a následný přepočet na měrný povrch vzorku vychází z úvahy, že je plyn adsorbovaný v několika atomárních vrstvách, což umožňuje kromě povrchu stanovit také velikost pórů a další vlastnosti. Jako inertní plyn se nejčastěji používá dusík, v některých případech také krypton a další. Před měřením je prováděno odplynění každého vzorku tak, aby přítomné kontaminanty neovlivňovaly průběh měření. Tento proces je časově náročný a může trvat i desítky hodin. [64]

Diferenční skenovací kalorimetrie

Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) je analytická metoda sloužící k měření energetických změn materiálu v závislosti na teplotě, při které k těmto změnám dochází. Vzorek je v průběhu měření udržován na určité teplotě, zahříván nebo ochlazován za současného sledování tepelného toku. Výsledkem měření je tedy graf závislosti tepelného toku na teplotě. Tato metoda je velmi rozšířená a používá se například při stanovení tepelných kapacit materiálu, při určování teplot fázových přechodů nebo při určování teplotní stability materiálů. Tato metoda nemá zvláštní požadavky na přípravu vzorků a je relativně rychlá v závislosti na programu měření. Pro provedení analýzy je postačující velmi malé množství vzorku v řádu jednotek miligramů. [65]

Termogravimetrická analýza

Termogravimetrická analýza (TGA) je metoda sloužící ke stanovení změny hmotnosti vzorku jako funkce teploty nebo času. Při provedení analýzy je vzorek rovnoměrně zahříván, popřípadě udržován na konstantní teplotě během sledování jeho hmotnosti. Výsledkem měření je křivka udávající závislost hmotnosti na teplotě, popřípadě na čase. Tato analytická metoda je často využívána ve spojení s další metodou, která umožňuje charakterizaci látek, které se při zahřívání ze vzorku uvolňují, obvykle s hmotnostní spektroskopií nebo infračervenou spektroskopií. Používá se například při stanovení termické stability a teploty fázových přechodů. Pro provedení TGA analýzy je nutné malé množství vzorku v řádu jednotek miligramů a na přípravu vzorku pro měření nejsou kladeny zvláštní nároky. [65]

Infračervená spektroskopie

Infračervená spektroskopie (FTIR) je analytická metoda využívající elektromagnetické záření v infračerveném spektru k analýze vzorku. Během interakce tohoto záření se vzorkem může v případě, že je frekvence záření stejná s vibrační frekvencí chemické vazby ve vzorku (tzv. rezonanční frekvence), dojít k absorpci tohoto záření. Výsledkem měření je graf závislosti transmitance nebo absorbance na vlnočtu. Podle pozic peaků a jejich intenzity je možné stanovit složení vzorku. Analýza touto metodou může být provedena na vzorcích v jakémkoliv stavu a skupenství s použitím adekvátně modifikovaného analyzátoru. [66]

Cyklická voltametrie

Během analýzy cyklickou voltametrií (CV) je na elektrodu přiveden potenciál, který je měněn v předem stanoveném intervalu. Výsledkem měření je závislost proudu na přiloženém napětí (tzv. voltammogram), která podává informace o elektrochemických dějích probíhajících v analytu. Pokud dochází k oxidaci nebo redukci analytu při daném napětí, protéká elektrodou měřitelný proud. V průběhu měření je na pracovní elektrodu přiveden potenciál, který je postupně zvyšován až na předem stanovenou hodnotu (dopředný sken), následně je tento proces obrácen a potenciál se plynule vrací na výchozí hodnotu (zpětný sken). Tato dvě měření tvoří ve výsledném voltaqramu jeden cyklus. Provedení analýzy může být časově náročné v závislosti na množství prováděných cyklů a příprava cel pro měření může vyžadovat inertní atmosféru v suchém boxu, neboť potenciální přítomnost vody může způsobit zkrat a znehodnocení měření. [9] [67]

Galvanostatické cyklování

Galvanostatické cyklování (GSC), někdy též nazýváno chronopotenciometrie nebo galvanostatická voltametrie, je základní analýzou umožňující předpověď chování elektrochemicky aktivního materiálu v reálných podmínkách. Během této analýzy proudí článkem proud o konstantní velikosti a je zaznamenávána závislost napětí na čase v předem stanoveném intervalu napětí. Nabíjecí, respektive vybíjecí proud je volen jako podíl ($C/2$), popřípadě násobek ($2C$) vybíjecí kapacity článku. Provedení této analýzy poskytuje informaci o kapacitě aktivního materiálu v závislosti na vybíjecím proudu, změnu napětí jako funkci aktuálního napětí článku a cyklické odolnosti článku vůči degradaci. Příprava vzorků pro provedení analýzy je totožná jako v případě cyklické voltametrie. [9][67]

Experimentální část

Experimenty provedené v této části práce byly zvoleny s ohledem na získané rešeršní poznatky, dostupné měřicí metody na TUL a předcházející výzkum v oblasti nanomateriálů, který se sice nezabýval jejich aplikací v elektrochemických článcích nebo superkapacitorech, ale svými výsledky položil dobrý základ pro zahájení výzkumu v této oblasti.

V rámci provedených experimentů byly připraveny nanovláknenné struktury pro separátory a elektrody lithium-iontových článků a superkapacitorů s elektrickou dvojvrstvou. Jako materiály separátorů byly voleny látky s vysokou termickou a chemickou odolností. Pro přípravu materiálů elektrod na bázi modifikovaných uhlíkových vláken byly jako prekurzory zvoleny tytéž nanovláknenné vrstvy jako pro separátory, ale provedenou karbonizací bylo docíleno vhodné změny jejich morfologie i vlastností. Tyto materiály byly následně testovány širokou škálou analytických metod za účelem charakterizace jejich morfologie a chemického složení. Pro ověření elektrochemických vlastností připravených materiálů byla navázána spolupráce s Vysokým učením technickým v Brně, kde výzkum této problematiky probíhá a tamní pracoviště disponují nezbytnou přístrojovou technikou.

V prvních kapitolách experimentální části práce jsou popsány metody přípravy materiálů. Následují kapitoly zabývající se jejich charakterizací, které prezentují výsledky provedených měření. Získané poznatky jsou shrnuty a prezentovány v diskuzi a na základě těchto poznatků je definováno několik potenciálních směrů budoucího výzkumu.

Průběh přípravy vzorků a analýz prováděných na těchto vzorcích během jejich vývoje je znázorněno na schématu 1.

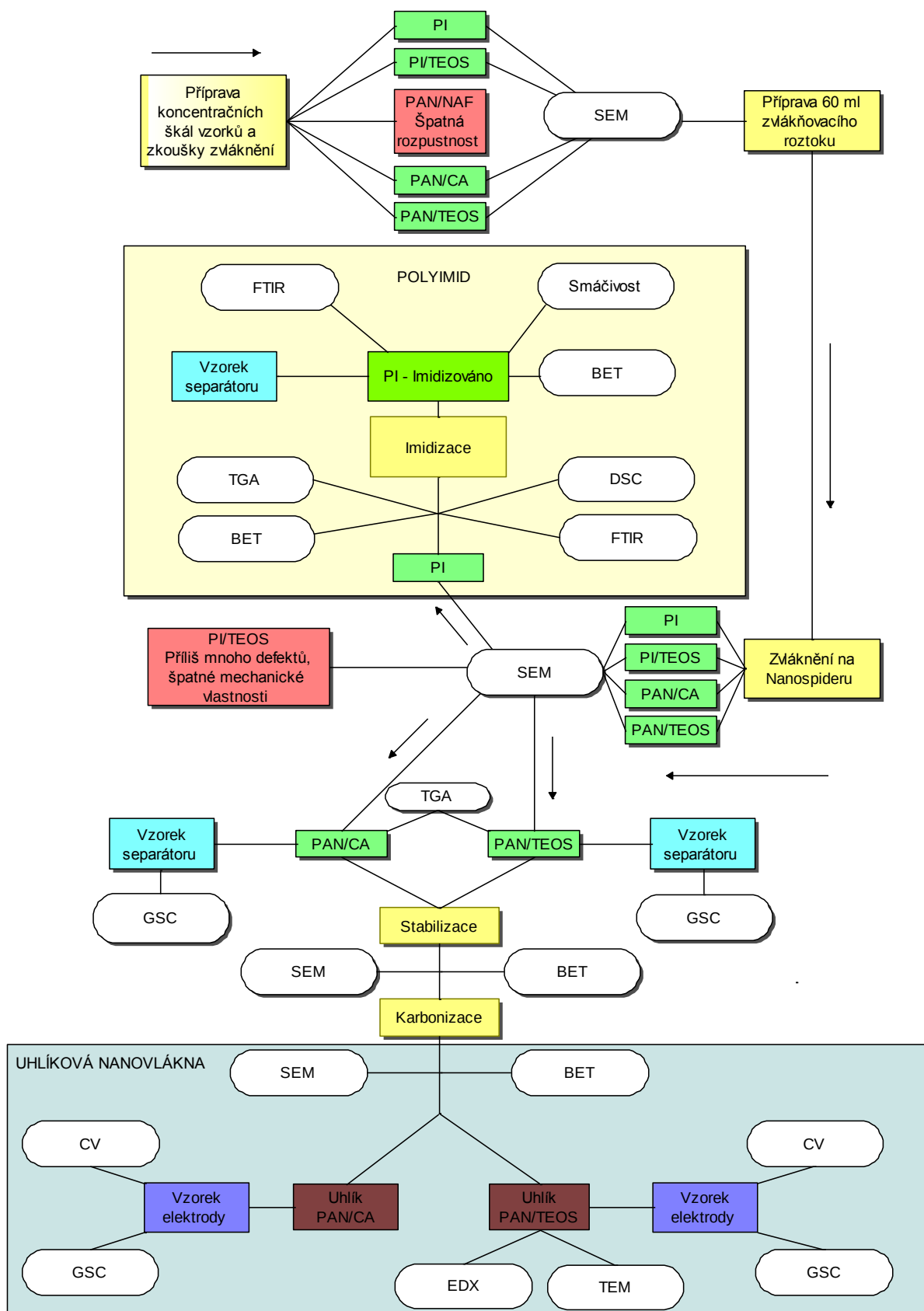


Schéma 1: Průběh přípravy materiálů a provedených analýz

Seznam použitých chemických látek

Seznam použitých chemických látek je uveden v tabulce 9. Všechny tyto látky byly použity bez dalších úprav nebo čištění, pokud není uvedeno jinak.

Tabulka 9: Seznam použitých chemických látek

Chemická látka	Střední M.W. / Koncentrace	Výrobce	Katalogové číslo	Číslo šarže
Acetát celulózy	MW = 100 000	Acrós Organics	177785000	A0342924
Ethylen karbonát	98 %	Aldrich	E26258-500G	STBD7110V
N,N-Dimethylformamid	>99,5 %	Penta s.r.o.	616-001-00-X	1702060613
Nafion NR50	-	Aldrich	309389-25G	MKBP8349V
4,4'-Oxydi(ftalanhydrid)	>97 %	Aldrich	524492	-
4,4'-Oxydianilin	>97 %	Aldrich	516805	-
Polyakrylonitril	MW = 150 000	Aldrich	181315 - 50 G	MKBN2648V
Propylen karbonát	99,7 %	Aldrich	310328-500ML	SHBF5976V
Tetraethyl orthosilikát	>99 %	Aldrich	56878-1L	BCBM1319V

Seznam použité přístrojové techniky

Seznam přístrojového vybavení, které bylo použito v této práci, je uveden v tabulce 10.

Tabulka 10: Seznam použitého přístrojového vybavení

Přístroj	Výrobce	Typ
Adsorpční sušící jednotka	Munters	MCS300E
Analytická váha	Kern	EW620-3NM
Analytické váh	Kern	ABJ220-4NM
Analyzátor tvaru kapky	Krüs	DSA30E
Diferenční skenovací kalorimetr	Perkin Elmer	DSC-6
Digitální multimetr	Newport	True RMS Supermeter
Elektromagnetické míchadlo	Heidolph	MR Hei-Standard
Elektronový mikroskop	Tescan	Vega 3SB
Elektronový mikroskop	Carl Zeiss	UHR FE-SEM ULTRA Plus
Karbonizační pec	TUL	-
Laboratorní sušárna/pícka	Binder	ED240
Nanospider	Elmarco	NS1WS500U
Přístroj pro dusíkovou adsorpci	Quantachrome	Autosorb iQ2
Plasmatická naprašovačka	Quorum	SC7620
Spektroskop pro FTIR	Fisher Scientific	Nicolet iZ10
Teploměr/vlhkoměr	Greisinger	GFTH 95
Termogravimetrický analyzátor	TA Instruments	Q500
Transmisní elektronový mikroskop	JEOL	2100 F
Vysokonapěťový zdroj	Matusada	AU-80P3.75

5. Příprava materiálů pro separátory

Jako potenciální separátory byly připraveny nanovláknenné struktury na bázi polyakrylonitrilu a polyimidu s přidavky dalších polymerů. Tyto materiály se následně staly výchozí surovinou pro přípravu materiálů elektrod.

5.1. Příprava roztoků pro elektrostatické zvlákňování

Tato kapitola popisuje pouze postup přípravy roztoků, které byly následně použity pro přípravu většího množství vzorku a nepopisuje přípravu koncentračních škál roztoků použitých pro ověření zvlákňovitosti vzorků na experimentálním vybavení.

Příprava roztoku PAN/CA

Polymerní roztok pro přípravu vláken polyakrylonitrilu s obsahem acetátu celulózy (PAN/CA) byl připraven smísením 10% roztoků CA a PAN v DMF, při poměru roztoků PAN:CA 85:15. Pro přípravu 10 hm. % roztoku CA v DMF bylo nejprve odváženo 0,948 g CA a rozpuštěno v 9 ml DMF při zahřívání ve vodní lázni na teplotu 60 °C. Roztok PAN o koncentraci 10 hm. % byl připraven obdobně – navážka 5,260 gramů PAN byla rozpuštěna v 51 ml DMF. Po rozpuštění polymerů v DMF následovalo smísení těchto dvou roztoků. Obsah nádoby se směsí obou polymerních roztoků byl bez zahřívání míchán při laboratorní teplotě 21°C po dobu 24 hodin, poté byl roztok zvlákněn.

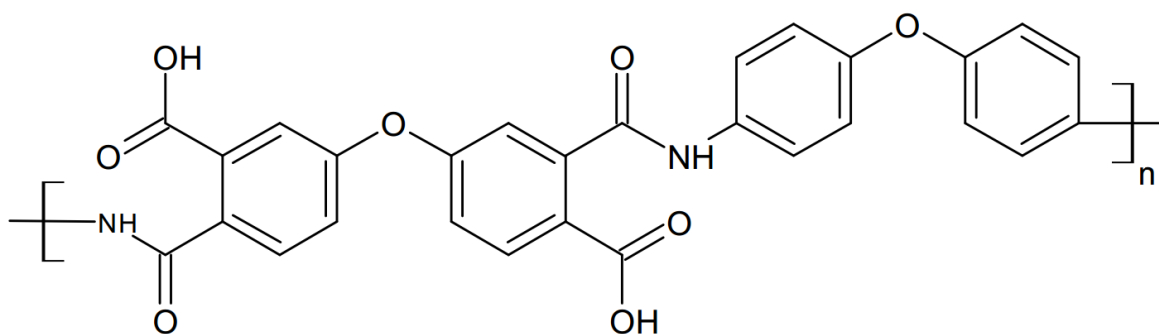
Příprava roztoku PAN/CA a PAN/TEOS

Roztok obsahující polyakrylonitril a tetraethylorthosilikát (PAN/TEOS) byl připraven odpipetováním TEOS do roztoku PAN v DMF tak, aby množství TEOS odpovídalo 30 hm. % sušiny PAN. Navážka 6,321 g PAN byla rozpuštěna v 60 ml DMF při mírném zahřívání ve vodní lázni. Následně bylo do tohoto roztoku za stálého míchání odpipetováno 2,05 ml TEOS. Tento krok je pro přípravu roztoku klíčový a byl prováděn po odstranění vodní lázně, aby nedocházelo k nežádoucímu zvyšování vlhkosti prostředí a reakci TEOS s vodou. Při nesprávném provedení tohoto kroku je možné ihned pozorovat formování sraženin v roztoku. Ihned po odpipetování celého množství TEOS byla nádoba uzavřena a roztok v ní byl míchán při laboratorní teplotě po dobu 24 hodin, poté byl roztok zvlákněn.

V závislosti na literární rešerši bylo také přistoupeno k vytvoření kompozitních vláken PAN/Nafion. Vzhledem k problémům s rozpouštěním nafionu v DMF a jeho dispergací v roztoku, se ale nepodařilo připravit vhodný roztok pro zvlákňování ani při rozpouštění za zvýšené teploty po dobu 48 hodin.

Příprava roztoků kyseliny polyamid karboxylové

Roztok PAA, prekurzor polyimidových nanovláken, byl připraven ve spolupráci s VŠCHT. V průběhu přípravy byl nejprve 4,4'-Oxydi(ftalanhydrid) (ODPA) vystaven působení teploty 170°C ve vakuu po dobu pěti hodin. DMF byl predestilován ve vakuu přes oxid fosforečný a uchován v inertní atmosféře. 4,4'-Oxydianilin byl použit bez dalšího čištění. Roztok kyseliny polyamid karboxylové s nekontrolovanou střední molekulovou hmotností byl připraven za stálého míchání v 1000 ml destilační baňce se dvěma postraními tubusy pod dusíkovou atmosférou. Po rozpuštění ODA v části DMF bylo přidáno ekvimolární množství ODPA spolu se zbytkem DMF pro vytvoření roztoku o výsledné koncentraci 28 %. Reakce probíhala po dobu 24 hodin při laboratorní teplotě. Struktura takto připravené kyseliny polyamid karboxylové je zobrazena na obrázku 22.



Obrázek 22: Struktura kyseliny polyamid karboxylové (ODPA-ODA), která byla použita v této práci

Roztok PI/TEOS byl připraven naředěním zásobního roztoku PAA na koncentraci 23 % a jeho následným doplněním 10 objemovými procenty TEOS. Po naředění na požadovanou koncentraci 23% v množství 60 ml byl roztok ve 250 ml PE laboratorní lahvi po dobu dvou hodin míchán na elektromagnetickém míchadélku bez zahřívání. Následně bylo do tohoto roztoku za stálého míchání odpipetováno 6,65 ml DMF. Ihned po odpipetování byla nádobka uzavřena a její obsah míchán bez zahřívání do dalšího dne, kdy byl roztok zvlákněn.

Roztok PI byl připraven naředěním zásobního roztoku o koncentraci 28 hm. %, na požadovanou koncentraci 23 hm. %. Po naředění byl roztok umístěn na elektromagnetické míchadélko a míchán do dalšího dne, kdy byl zvlákněn.

Po elektrostatickém zvláknění byla nanovláknenná vrstva kyseliny polyamid karboxylové imidizována působením teploty 220 °C po dobu 60 minut v laboratorní peci.

5.2. Elektrostatické zvlákňování připravených roztoků

Prvním krokem před provedením elektrostatického zvlákňování na výrobní lince Nanospider ve větším množství bylo ověřování zvlákňovitosti připravených roztoků na laboratorním zařízení využívajícím tyčkovou a jehlovou zvlákňovací elektrodu. Pro tento účel byly připraveny koncentrační škály roztoků v množství 3 ml. V závislosti na struktuře vláken pozorované na SEM byly poté zvoleny koncentrace, které se jevily jako nejvhodnější a připraveny roztoky ve větším množství, které jsou popsány v předchozí kapitole. Při využití experimentálního vybavení bylo možné za relativně krátkou dobu otestovat zvlákňování většího množství vzorků v malém množství. Velkou nevýhodu ovšem představuje značná proměnlivost prostředí, zejména vlhkosti a teploty vzduchu, omezující reprodukovatelnost výsledků. Při použití kapiláry byly vzorky zvlákňovány při napětí 15kV, v případě kapky při napětí 35 kV. Relativní vlhkost vzduchu se pohybovala v rozmezí 25-40 % a teplota v rozmezí 18-22 °C.

Zvlákňování vzorků, které se podle předchozích experimentů jevily jako nejvhodnější, bylo provedeno na zařízení Nanospider NS 1WS500U. U všech vzorků bylo zpracováno přibližně 60 ml zvlákňovacího roztoku. Vzdálenost elektrod byla nastavena na 175 mm. Jako substrát byl použit antiadhezivní silikonovaný papír. Rychlost posuvu substrátu byla nastavena na nejnižší možnou hodnotu 15 mm/min s cílem vytvoření co nejsilnější nanovlákněné vrstvy. Ve všech případech byl vzduch vstupující do zvlákňovacího zařízení upravován adsorpční sušicí jednotkou.

Roztoky PAN/CA a PAN/TEOS byly zvlákňovány při napětí -10 / 40 kV. Při zvlákňování těchto roztoků docházelo k usazování nanovláken po stranách nosiče zvlákňovací hlavy, na hlavě samotné a na sítku chránícím odtah vzduchu. Vznikající vrstvy byly ale v obou případech homogenní po celé ploše substrátu, bez okem viditelných kapek a defektů. Vrstvy bylo možné bez mechanického poškození sejmut ze substrátu. Plošná hmotnost vláken byla stanovena na 4,86 g/m² pro PAN/CA a 8,63 g/m² pro PAN/TEOS.

Roztoky PI a PI/TEOS byly zvlákňovány při napětí -10/60 kV. Při zvlákňování roztoku PI dochází k usazování nanovláken na komponentách zvlákňovacího zařízení podobně jako v případě roztoků obsahujících PAN, ale v menší míře. V případě roztoku PI vznikala homogenní vrstva bez okem viditelných defektů. V případě roztoku PI/TEOS byly pozorovány kapičky a vrstvu nebylo možné ze substrátu sejmut. Plošná hmotnost vrstev byla stanovena na 1,72 g/m² pro PI a 4,47 g/m² pro PI/TEOS.

6. Příprava materiálů elektrod

Jako výchozí materiály pro tuto kapitolu byly použity nanovláknenné struktury, jejichž příprava je popsána v kapitole 5. Tyto materiály byly následně podrobeny stabilizaci a karbonizaci, což vedlo ke vzniku uhlíkových nanovláken. U vzorku PAN/CA bylo cílem dosažení co možná nejvyššího měrného povrchu. Vzorek PAN/TEOS byl připraven za účelem testování elektrochemické aktivity přítomného křemíku.

6.1. Stabilizace nanovláknenných struktur

Před provedením stabilizace byla nanovláknenná struktura vzorků PAN/CA a PAN/TEOS vcelku sejmuta ze substrátu pro zvlákňování a sendvičově překládána na velikost přibližně 15x15 centimetrů a tloušťku 1 cm. Následně byla tato struktura umístěna na hliníkovou folii a vložena do laboratorní pece.

Stabilizace vzorků byla provedena na vzduchu bez inertní atmosféry termickým programem. Teplota byla pro kontrolu sledována multimetrem jehož senzor byl umístěn do prostoru píčky. Prvním krokem programu byl pomalý ohřev na 280 °C během jedné hodiny. Následovala výdrž na této teplotě po dobu 5 hodin a pomalé chladnutí na laboratorní teplotu 20 °C. Překládaná vrstva nanovláken se během stabilizace transformovala na pevnou látku černé barvy, která byla značně deformovaná oproti původnímu tvaru. Během procesu stabilizace ztrácejí vlákna téměř 50 % původní hmotnosti, například hmotnost PAN/CA se během stabilizace snížila z 5,530 g na 2,652 g. Vzhled vzorku před stabilizací a po jejím provedení je zobrazen na obrázku 23.

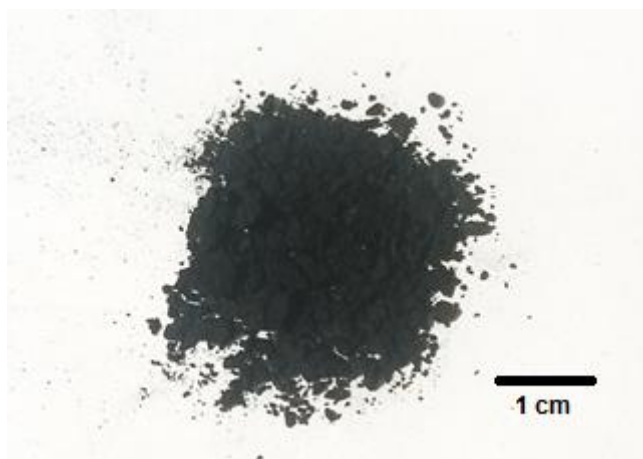


Obrázek 23: Porovnání vzhledu vláken před provedením stabilizace (vlevo) a po dokončení stabilizace (vpravo)

6.2. Karbonizace nanovláknenných struktur

Oba vzorky PAN/TEOS a PAN/CA byly po provedení stabilizace podrobeny karbonizaci v peci s inertní atmosférou. Před vložením do otevřené cely z křemičitého skla bylo nutné vzorky nadrtit pro docílení co nejefektivnějšího využití omezeného prostoru. Karbonizace obou vzorků byla provedena současně, ale oba vzorky byly do cely uloženy odděleně a důkladně označeny, aby nedošlo k jejich záměně.

Jako inertní médium pro karbonizaci byl použit dusík. Před zahájením ohřevu proudil celou se vzorkem inertní plyn po dobu 30 minut za účelem odstranění vzduchu. Po celou dobu karbonizace až do vyjmutí vzorků byl průtok dusíku udržován na $40 \text{ cm}^3 / \text{min}$. Prvním krokem karbonizace byl pomalý ohřev na teplotu 900°C rychlostí 5°C za minutu. Následovala výdrž na teplotě 900°C po dobu jedné hodiny a pomalé ochlazování na laboratorní teplotu během 4 hodin. Vzhled takto připravených materiálů po vyjmutí z karbonizační pece je ilustrován na obrázku 24.



Obrázek 24: Vzhled vzorku uhlíkových nanovláken po provedení karbonizace

7. Charakterizace morfologie a měrného povrchu

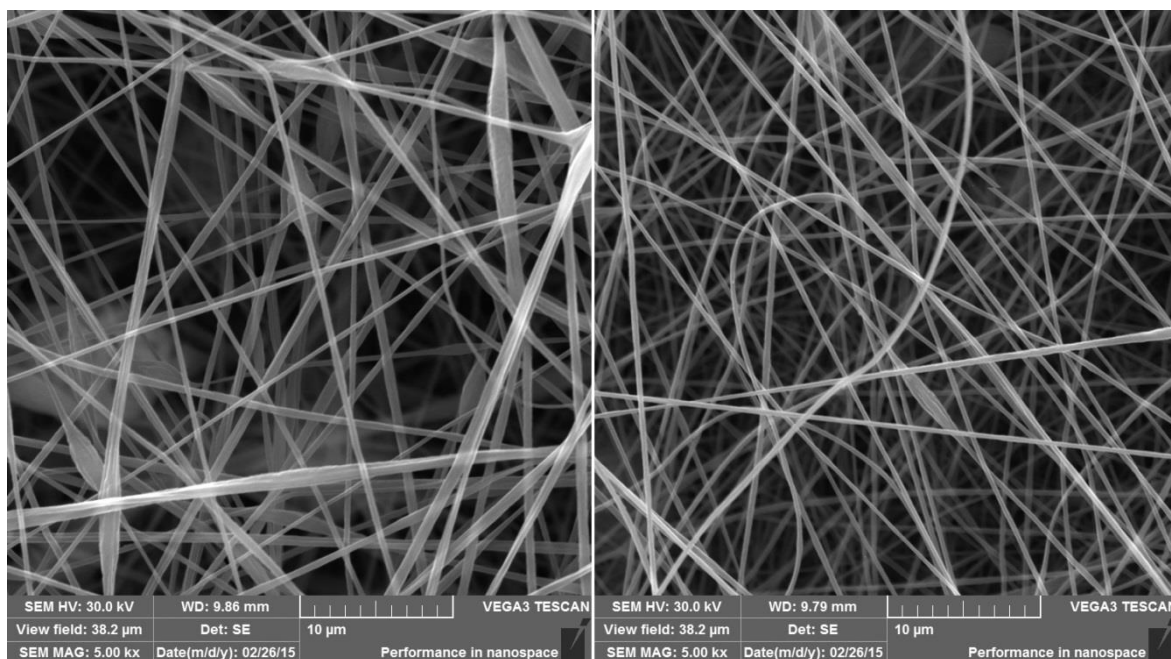
Morfologie připravených materiálů byla charakterizována pomocí skenovací a transmisní elektronové mikroskopie. Měrný povrch vzorků byl stanoven metodou dusíkové adsorpce. U vzorku PAN/TEOS byla dále provedena analýza metodou energiově disperzní rentgenové spektroskopie.

7.1. Charakterizace morfologie materiálů pomocí SEM

Morfologie připravených nanovláknenných struktur byla pozorována pomocí skenovacího elektronového mikroskopu Tescan Vega 3SB a Carl Zeiss UHR FE-SEM ULTRA Plus.

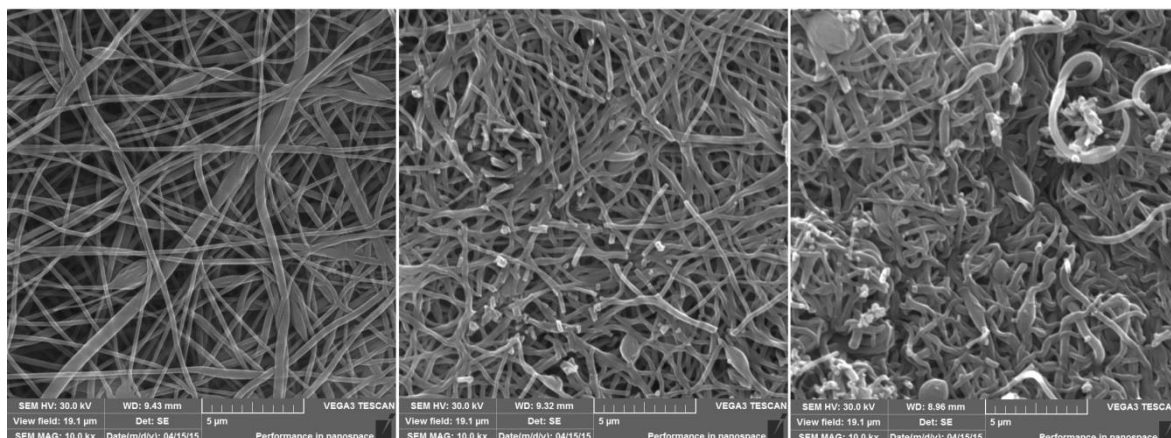
Před provedením měření byla na vzorky plasmaticky nanесena vrstva Au/Pd pomocí naprašovačky Quorum SC7620. Naprašování bylo prováděno při proudu 25 mA po dobu jedné minuty, čímž byla vytvořena vrstva o tloušťce 6 nm.

Obrázek 25 zobrazuje porovnání nanovláknenné struktury PAN/CA při zvláknění z kapiláry (při napětí 15 kV) a při zvláknění z volné hladiny (při napětí 35 kV) na laboratorním zvláknovacím zařízení. Nanovláknna zvlákněná z volné hladiny vykazují menší množství defektů. Dobrá zvláknitelnost tohoto materiálu při lišících se podmínkách byla jedním z důvodů volby tohoto materiálu pro provedení dalších experimentů.

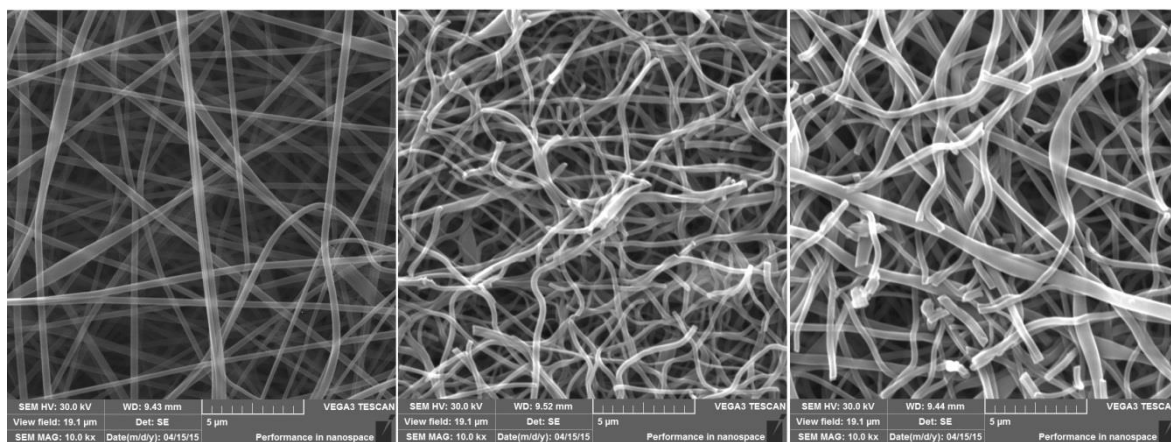


Obrázek 25: Struktura vláken PAN/CA zvlákněných z kapiláry (vlevo) a z volné hladiny (vpravo)

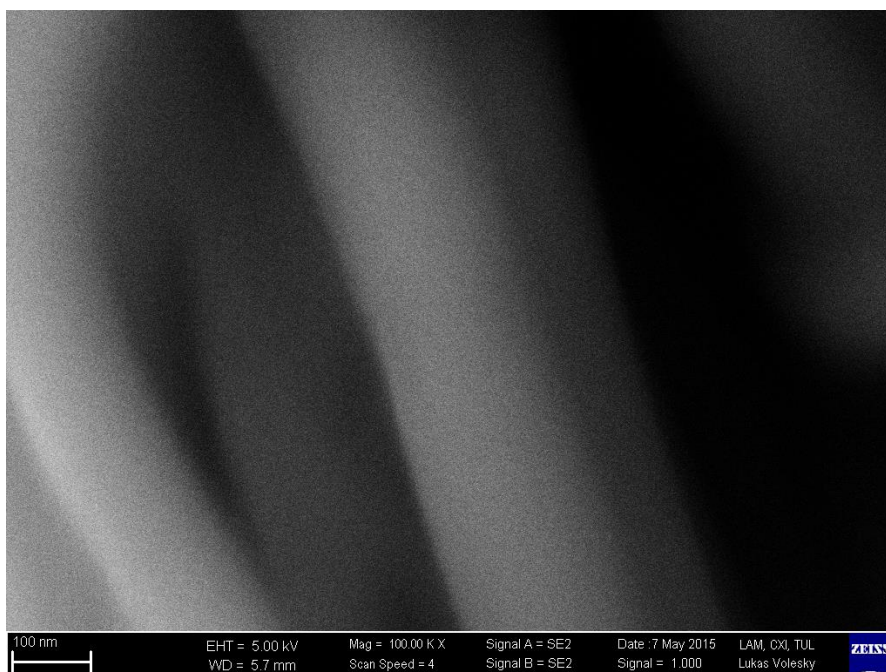
Obrázky 26 a 27 zobrazují porovnání struktury nanovláken v průběhu jejich přípravy po zvláknění, po provedení stabilizace a po provedení karbonizace. V obou případech přípravy uhlíkových vláken ze vzorků PAN/CA i PAN/TEOS byla zachována vláknenná struktura materiálu. V případě obou vzorků dochází k pozorovatelné změně morfologie vláken, pravděpodobně způsobené smršťováním vláken při procesu stabilizace a karbonizace, kdy strukturu vlákna opouští produkty termického rozkladu. Struktura PAN/TEOS vykazuje ve srovnání s PAN/CA vyšší homogenitu a menší množství defektů vzniklých během karbonizace. Nelze vyloučit, že přítomnost křemíku ve vláknech PAN/TEOS zlepšuje odolnost vláken vůči termické degradaci. V obou případech byla pozorována nanovláknna o průměru ≈ 320 nm. Obrázek 28 zobrazuje detail karbonizovaného vlákna PAN/CA. Ani při vysokém zvětšení nejsou pozorovány póry v objemu vlákna.



Obrázek 26: PAN/CA Vláknna po zvláknění (vlevo), po stabilizaci (uprostřed) a po karbonizaci (vpravo).

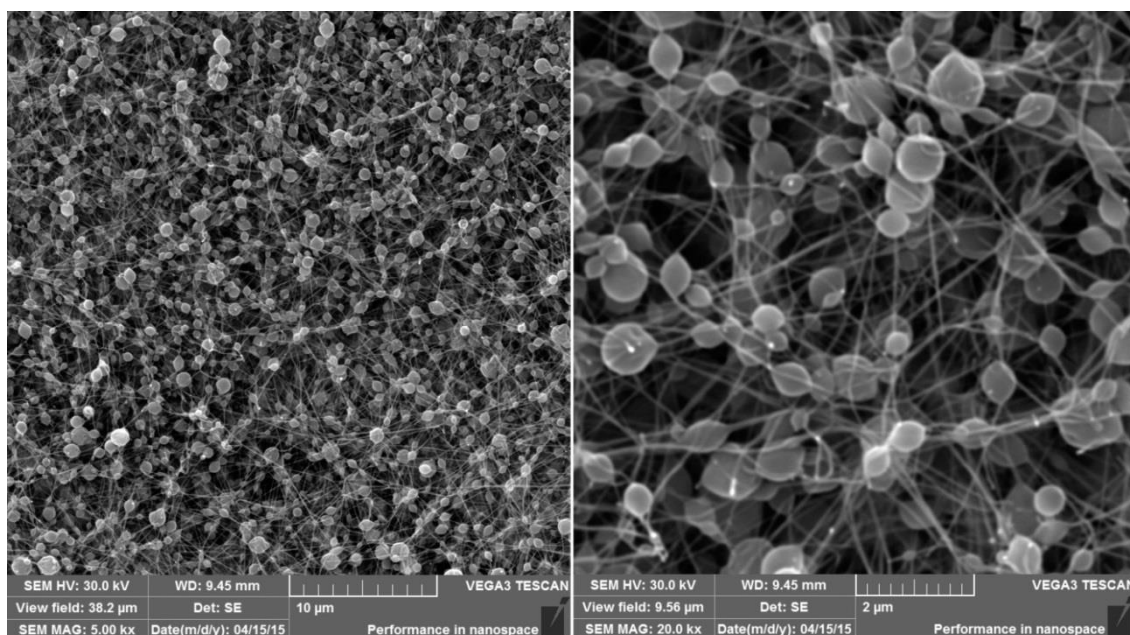


Obrázek 27: PAN/TEOS Vláknna po zvláknění (vlevo), po stabilizaci (uprostřed) a po karbonizaci (vpravo)



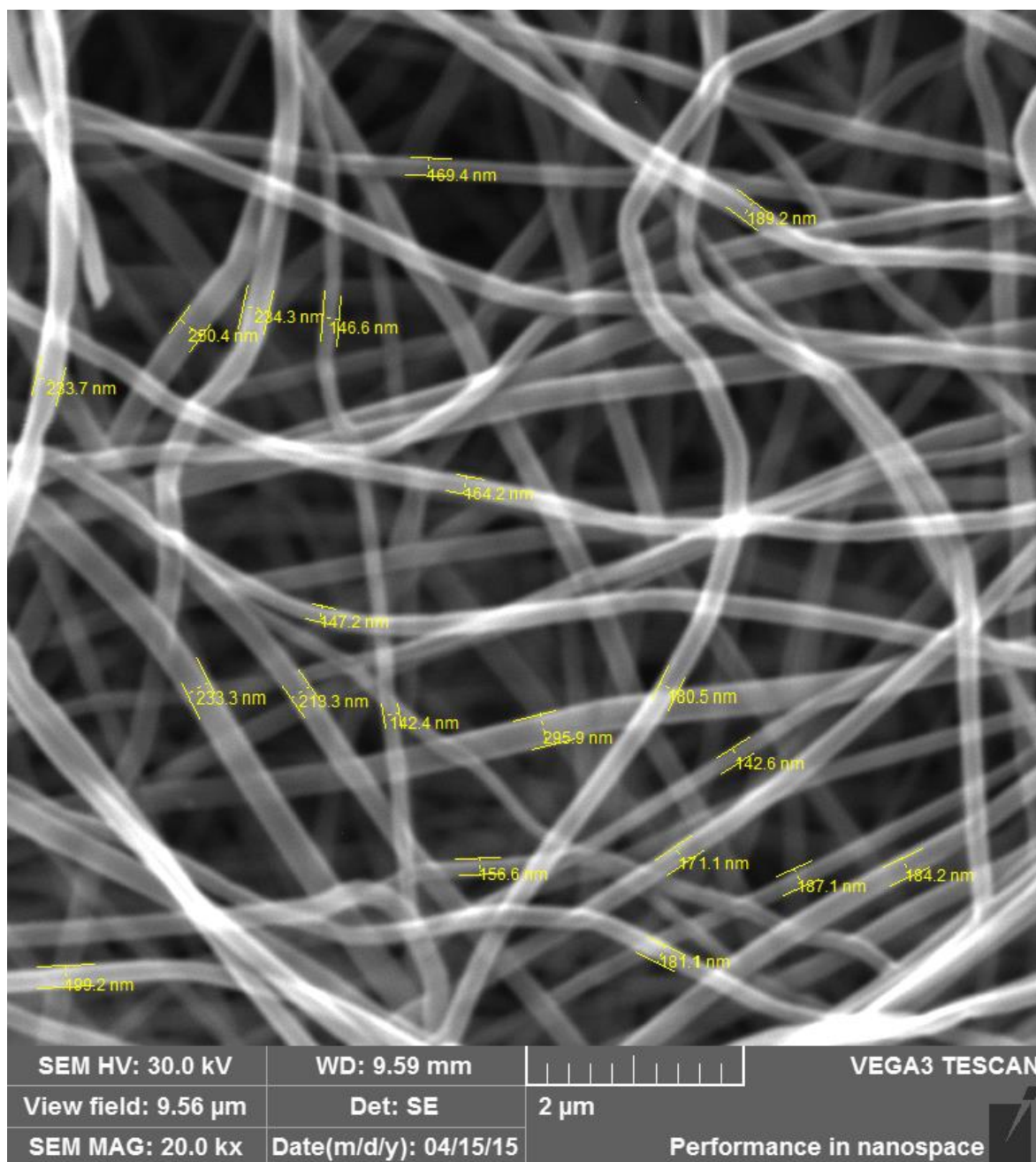
Obrázek 28: Snímek vláken PAN/CA po provedení karbonizace. Ani při vysokém zvětšení nebyly ve struktuře vláken pozorovány póry.

Analýza vrstvy připravené ze zvláknovacího roztoku PI/TEOS, jejíž struktura je zobrazena na obrázku 29, poukázala na velké množství korálkových defektů rovnoměrně rozložených po celé ploše. Zvlákněním byla vytvořena nanovláknna o velmi malém průměru ≈ 60 nm. Mechanické vlastnosti této vrstvy byly ale velmi špatné a nebylo možné ji bez poškození sejmut z zvláknovacího substrátu pro provedení dalších experimentů.



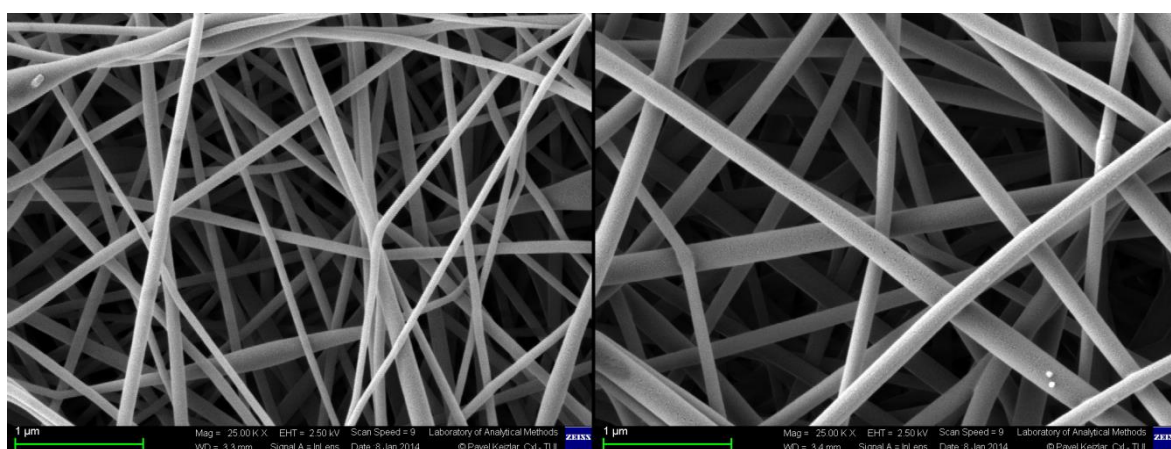
Obrázek 29: PI/TEOS Vláknna s velkým množstvím defektů

Obrázek 30 zobrazuje strukturu nanovláken PI zvlákněných z roztoku o koncentraci 23 hm.% . Struktura je homogenní bez defektů, střední průměr vláken přibližně 200 nm.

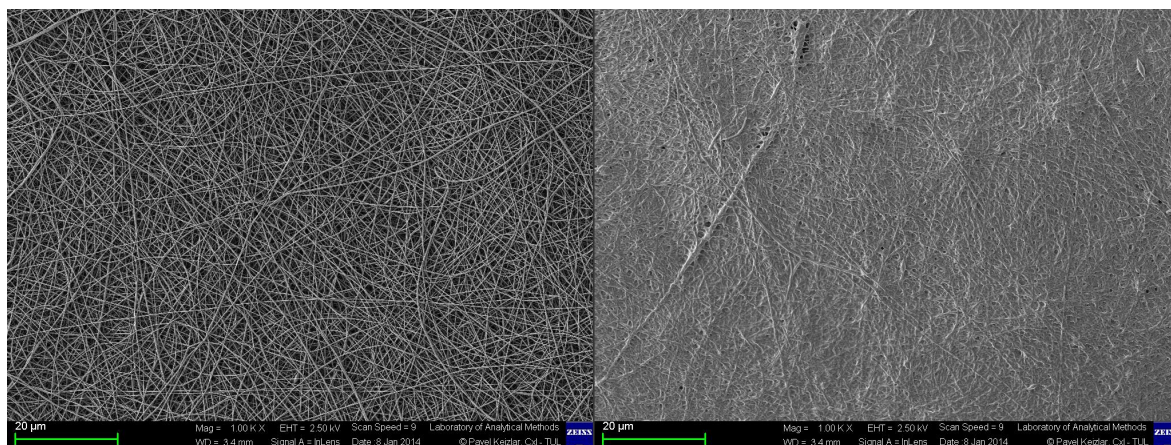


Obrázek 30: Struktura PI nanovláknenné vrstvy po zvláknění

Obrázek 31 porovnává strukturu PI vláken před provedením imidizace a po jejím dokončení. Během procesu nedochází ke změně morfologie nanovláknenné struktury. Ke změně morfologie vláken nedochází ani po působení DMF, pokud jsou nanovláknena dostatečně imidizovaná. Toto je znázorněno na obrázku 32, který porovnává dva vzorky polyimidových nanovláken po 15 minutovém působení DMF. Vláknena nalevo, která byla imidizovaná po dobu 60 minut při teplotě 220 °C, nevykazují žádnou změnu po působení DMF. U vláken napravo, imidizovaných při teplotě 250 °C po dobu jedné hodiny, dochází působením rozpouštědla k destrukci nanovláknenné struktury slinutím do neporézní membrány.



Obrázek 31: Porovnání struktury PI nanovláken před provedení imidizace a po jejím dokončení.

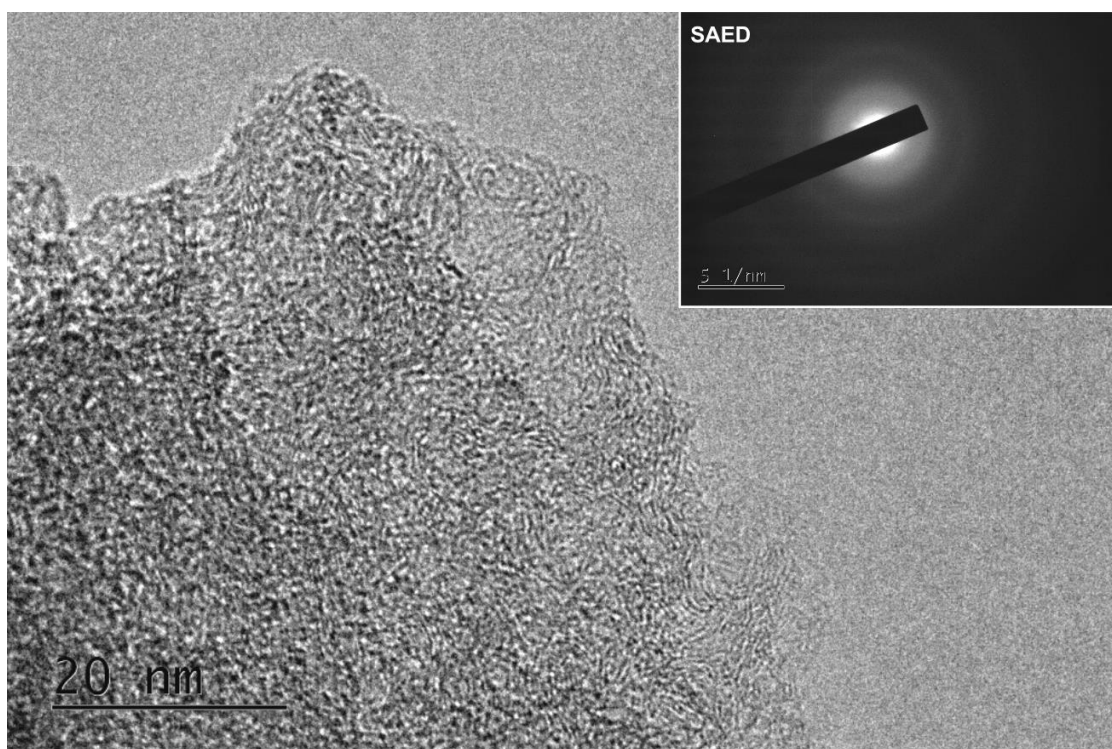


Obrázek 32: Struktura PI nanovláken po 15 minutovém působení DMF. Nanovláknena na levé straně, která byla dostatečně imidizovaná, odolávají působení rozpouštědla. Vláknena napravo degradují.

7.2. Charakterizace materiálů elektrod pomocí TEM

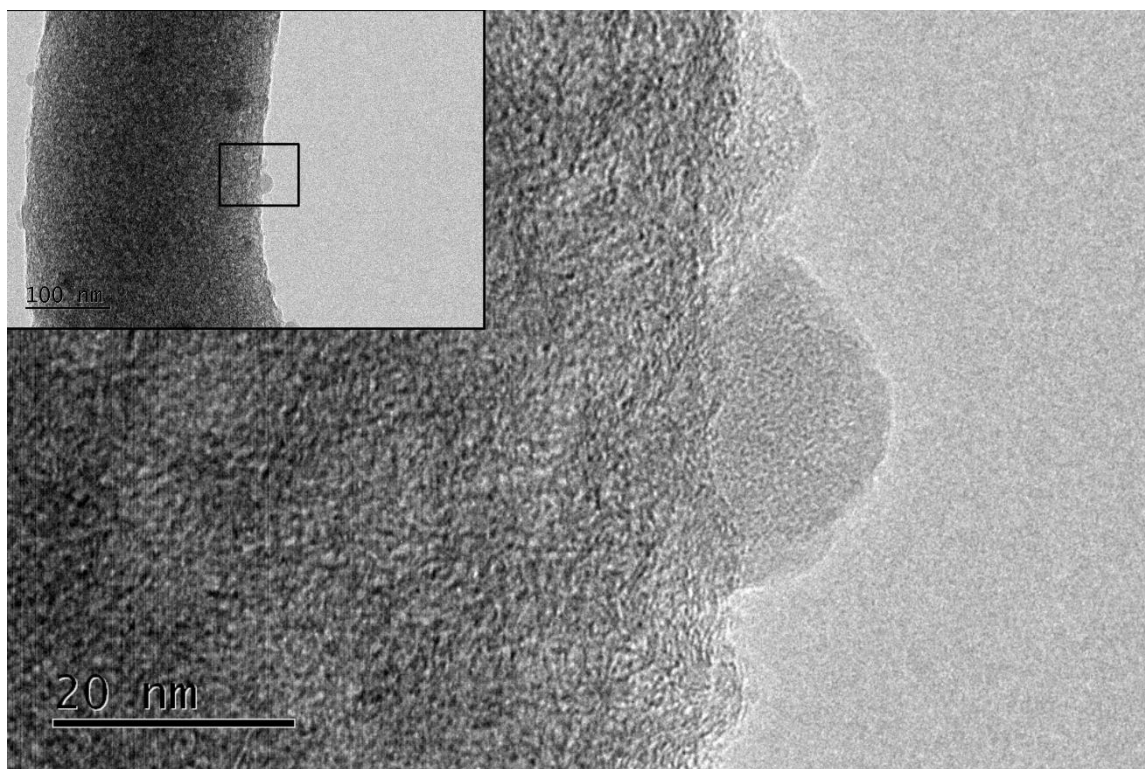
Vzorek PAN/TEOS byl podroben analýze na transmisním elektronovém mikroskopu JEM-2100F od společnosti JEOL, USA za účelem objasnění krystalické struktury přítomného křemíku a potvrzení obsahu SiO_2 .

Na snímcích pořízených při velmi vysokém zvětšení byla typicky pozorována amorfnní uhlíková vlákna bez dalších částic. Provedení analýzy elektronovou difrakcí dále potvrdilo, že z tohoto pohledu je struktura uhlíkových vláken obvyklá. Příslušný snímek a snímek obrazce pořízeného elektronovou difrakcí na zvolené oblasti jsou uvedeny na obrázku 33.

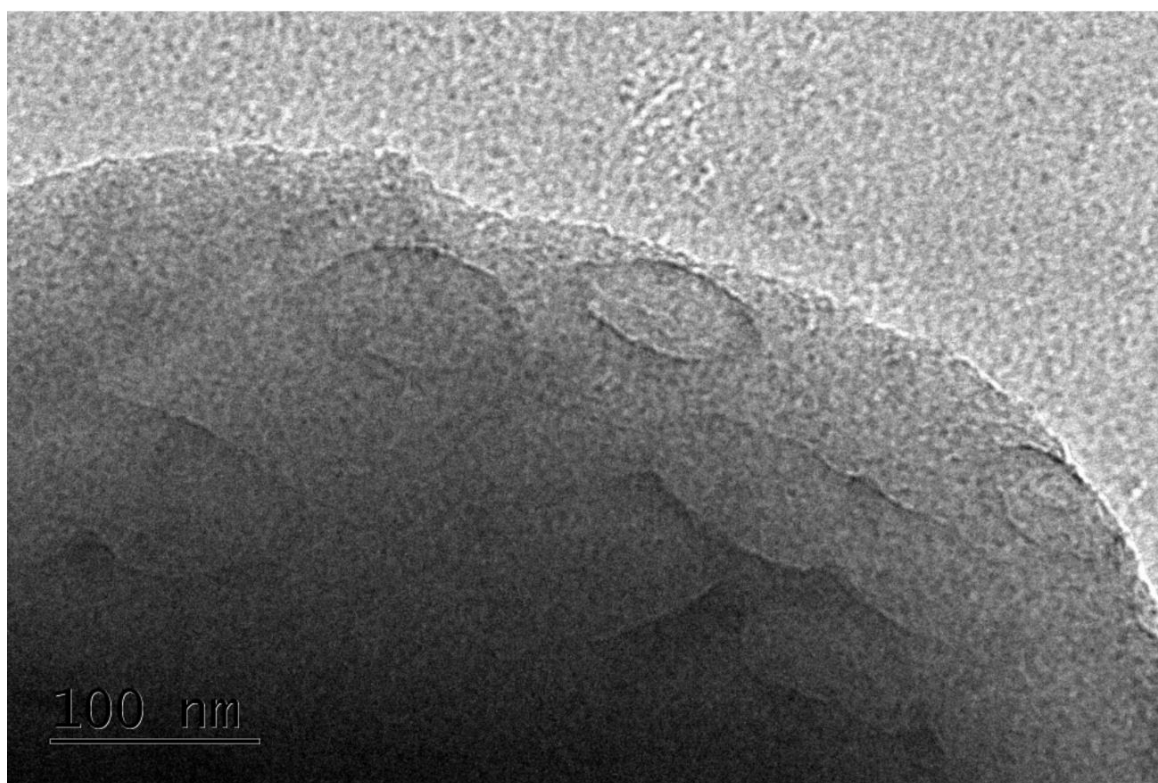


Obrázek 33: HRTEM snímek amorfnní struktury uhlíkových vláken a typický difrakční obrazec uhlíkových vláken pořízený metodou SAED

Na několika vláknech byly pozorovány dva druhy amorfnních částic. V prvním případě se zdá, že částice vystupují z povrchu vláken, jak je znázorněno na obrázku 34. Obrázek 35 ilustruje případ, kdy byly pozorovány formace vstupující do objemu vlákna. V prvním případě se může jednat o amorfnní oxid křemičitý, nelze to ale tvrdit s absolutní jistotou a pro potvrzení této teorie by bylo nutné provedení dalších analýz.

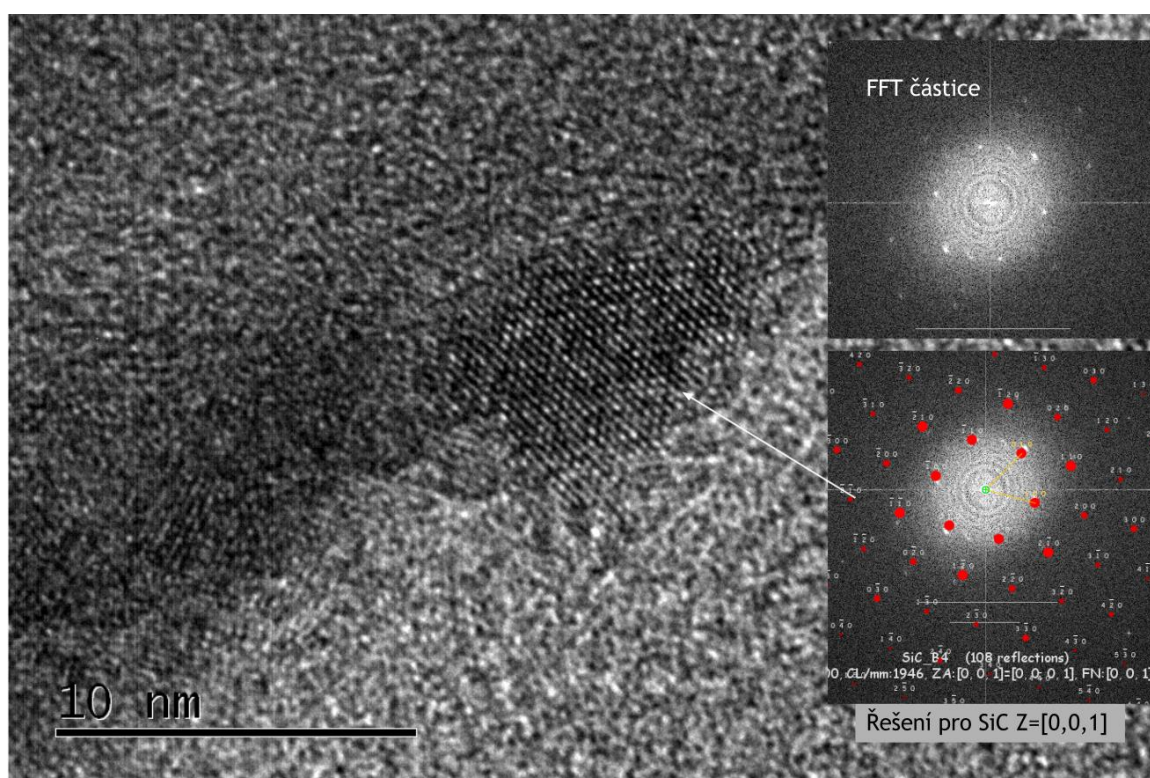


Obrázek 34: Snímek zobrazuje amorfni strukturu uhlíkového vlákna a potvrzuje přítomnost amorfních částic na povrchu vláken



Obrázek 35: Amorfni částice ve struktuře uhlíkového vlákna

Neočekávaným výsledkem bylo nalezení krystalických fází na povrchu uhlíkových nanovláken, které jsou zobrazeny na obrázku 36. Analýza difrakčního vzoru této oblasti metodou rychlé Fourierovy transformace neodpovídala krystalické struktuře SiO_2 , vyhovovala by ovšem difrakční struktuře karbidu křemíku SiC , jehož přítomnost nebyla před provedením této analýzy předpokládána. Křemík musí pocházet z tetraethylorthosilikátu, jeho obvyklou reakcí při vysoké teplotě, které byl vzorek vystaven během karbonizace, je ale přeměna na oxid křemičitý. K tvorbě karbidů mohlo dojít již při elektrostatickém zvlákňování vlivem silného elektrického pole, popřípadě během karbonizace. Tento experimentální poznatek by bylo vhodné ověřit dalšími experimenty.

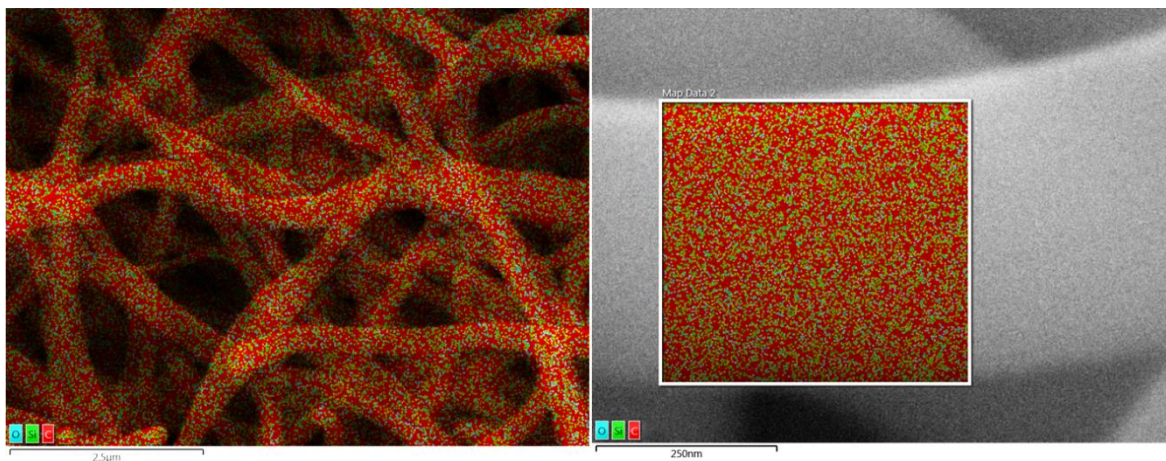


Obrázek 36: TEM Snímek amorfního uhlíkového vlákna s krystalickou oblastí. Analýza difrakčního vzoru metodou FFT vyhovuje řešení pro SiC .

7.3. Charakterizace prvkového složení metodou EDX

Analýza metodou energiově disperzní rentgenové spektroskopie byla provedena pomocí elektronového mikroskopu Carl Zeiss UHR FE-SEM ULTRA Plus v návaznosti na analýzu TEM, jejíž výsledky by bylo možné interpretovat tak, že vzorek PAN/TEOS obsahuje zanedbatelné množství křemíku omezené na několik amorfních a krystalických oblastí. Mapa prvkového rozložení na nanovláknenné struktuře a ve struktuře jednoho vlákna je zobrazena na obrázku 37. Výsledky této analýzy prokazují velmi rovnoměrné rozložení křemíku ve vzorku.

Podle výsledků analýzy vzorek obsahuje 88 hmotnostních % uhlíku, 4,5 % dusíku, 4,5 % kyslíku a 2,9 % křemíku. Přítomnost dusíku lze odůvodnit nedostatečným stupněm karbonizace vláken, během které nedošlo k úplnému odstranění nitrilových skupin z PAN. Pro budoucí výzkum by tedy bylo vhodné prodloužit dobu karbonizace nebo ji provádět za vyšší teploty. Přítomný kyslík může mít původ v tetraethylorthosilikátu, bohužel ale není z těchto výsledků možné určit, zda je vázán na křemík v oxidu křemičitém nebo na uhlík v karbidu křemíku. V případě kyslíku i dusíku nelze rovněž vyloučit kontaminaci vzorku z okolního prostředí.



Obrázek 37: Vlevo: Mapa prvkového rozložení na karbonizované nanovláknenné vrstvě PAN/TEOS. Vpravo: Detail jednoho vlákna s rovnoměrně rovnoměrným prvkovým rozložením. Červeně je zobrazen uhlík, modře kyslík a zeleně křemík

7.4. Stanovení měrného povrchu metodou BET

Pro stanovení měrného povrchu byl použit přístroj Autosorb IQ-MP firmy Quantachrome Instruments, USA. Byl zvolen standardní postup podle firmware přístroje pro stanovení měrného povrchu adsorpcí dusíku, popřípadě kryptonu vícebodovou metodou BET. Měrný povrch byl vyhodnocen na základě teorie BET alespoň z pěti bodů. Vyhodnocení bylo provedeno pomocí software AsiQwin od dodavatele přístroje. Měrné povrchy jsou vztaženy na hmotnost vzorků po odplynění, bez adsorbované vlhkosti a dalších těkavých nečistot.

Vzorky byly použity po sejmutí ze zvláknovacího substrátu (popř. po vyjmutí ze stabilizační nebo karbonizační pícky) bez dalších úprav. Po vložení do měřicí cely byly vzorky odplyněny v odplyňovací stanici přístroje ve vakuu podle programů uvedených v tabulce 11. Výsledky měření jsou přehledně shrnuty v tabulce 12.

Tabulka 11: Parametry odplynění vzorků před stanovením měrného povrchu

Vzorky	Program
PAN/CA	60 °C – výdrž 1 hod
	80 °C - výdrž 1 hod
	105 °C - výdrž 12 hod
	Teplota byla zvyšována rychlostí 2 °C/min.
PAN/TEOS	60 °C – výdrž 1 hod
	80 °C - výdrž 1 hod
	100 °C - výdrž 1 hod
	120 °C – výdrž 1 hod
	150 °C - výdrž 1 hod
	250 °C - výdrž 10 hod
PI po zvláknění	Teplota byla zvyšována rychlostí 2 °C/min.
	60 °C - výdrž 12 hod
PI po imidizaci	Teplota byla zvyšována rychlostí 1 °C/min
	200 °C - výdrž 5 hod
	Teplota byla zvyšována rychlostí 2 °C/min

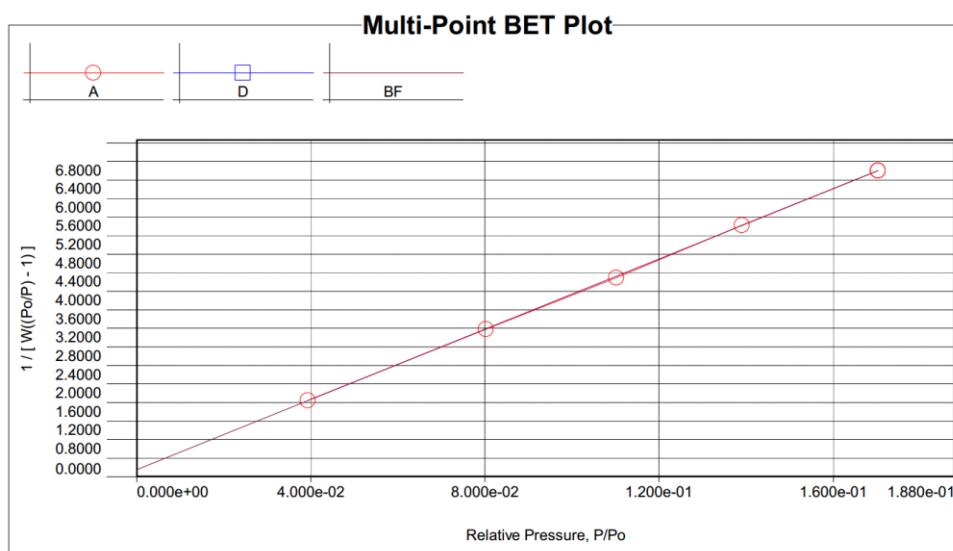
U vzorků PAN/CA došlo během stabilizace ke snížení měrného povrchu téměř o 45 %. Toto snížení povrchu nebylo před provedením analýzy předpokládáno a pro jeho detailní objasnění by bylo nutné provedení dalších experimentů. Lze se domnívat, že během stabilizace došlo ke změně morfologie povrchu, což je částečně pozorovatelné na snímcích ze SEM. Zmenšení povrchu mohlo být způsobeno malým, ale ne zanedbatelným navýšením objemu vláken, popřípadě změnou povrchové morfologie jednotlivých nanovláken.

Po provedení karbonizace došlo k výraznému nárůstu měrného povrchu ze 4,8 m² na 93 m². O velké přesnosti provedeného měření vypovídá vysoká hodnota korelačního koeficientu interpolace měřených hodnot na grafu zobrazeném na obrázku 38. Toto téměř dvacetinásobné zvětšení povrchu bylo přisuzováno vzniku pórů ve vláknech po degradaci acetátu celulózy – na SEM však nebyly žádné póry pozorovány ani při vysokém zvětšení.

U vzorků PAN/TEOS nedocházelo k výrazným změnám měrného povrchu. Porovnáním hodnot měrného povrchu polyimidových nanovláken před imidizačním procesem a po něm lze tvrdit, že tento proces nemá na velikost měrného povrchu PI nanovláken zásadní vliv.

Tabulka 12: Výsledky stanovení měrného povrchu metodou BET

Vzorek	Měrný povrch	Použitý plyn
PAN/CA Po zvláknění	10,8 m ² /g	Krypton
PAN/CA Po stabilizaci	4,8 m ² /g	Krypton
PAN/CA Po Karbonizaci	93 m ² /g	Dusík
PAN/TEOS Po zvláknění	10,2 m ² /g	Krypton
PAN/TEOS Po stabilizaci	9,5 m ² /g	Krypton
PAN/TEOS po karbonizaci	9,8 m ² /g	Krypton
PI po zvláknění	27 m ² /g	Dusík
PI po imidizaci	24,1 m ² /g	Dusík

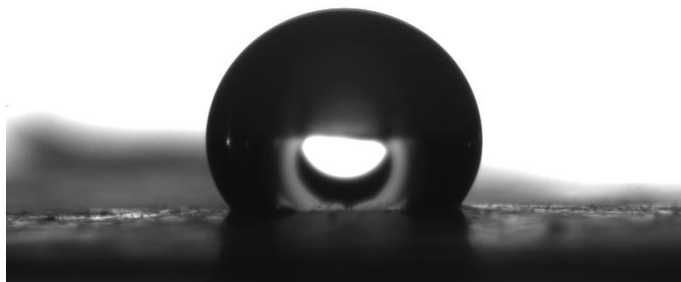


Obrázek 38: Graf rozložení bodů při měření měrného povrchu vzorku PAN/CA po karbonizaci. Korelační koeficient $R=0,999955$ vypovídá o vysoké přesnosti provedeného měření.

7.5. Měření smáčivosti nanovlákněné vrstvy

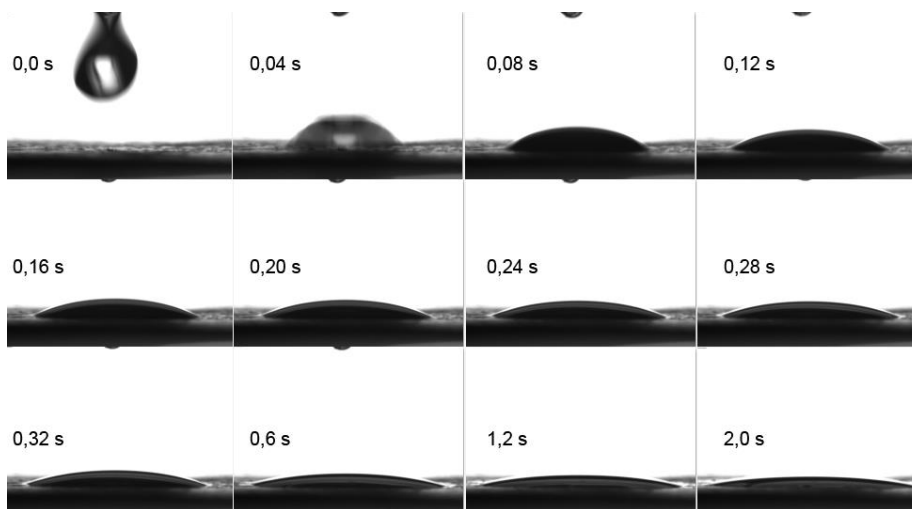
Smáčivost imidizované nanovlákněné vrstvy byla studována pomocí analyzátoru tvaru kapky DSA30E výrobce Krüs (Německo). Pro aplikaci v separátoru musí být povrch nanovlákněné vrstvy velmi dobře smáčen elektrolytem. Analýza byla provedena pouze na vzorku polyimidových nanovláken z důvodu degradace PAN vrstev s použitím neideálního modelového elektrolytu. Modelový elektrolyt byl připraven smísením ethylen karbonátu a propylen karbonátu v ekvimolárních poměrech.

Nejprve byla provedena analýza pomocí deionisované vody, která prokázala, že povrch polyimidových nanovláken je silně hydrofobní, viz obrázek 39. Průměrný kontaktní úhel z pěti vzorků byl stanoven na 126° . Kapka zobrazená na obrázku neměnila svůj tvar ani po uplynutí 15 minut.



Obrázek 39: Kapka deionisované vody na povrchu polyimidových nanovláken

Analýzu smáčivosti modelovým elektrolytem nebylo možné realizovat, protože došlo k velmi rychlému vsáknutí modelového elektrolytu. Průběh tohoto procesu je znázorněn na obrázku 40. Z výsledku tohoto měření lze usuzovat na dobrou využitelnost PI nanovláken pro separátory baterií využívající uvedené typy elektrolytů



Obrázek 40: Průběh nasákávání elektrolytu do PI nanovláken

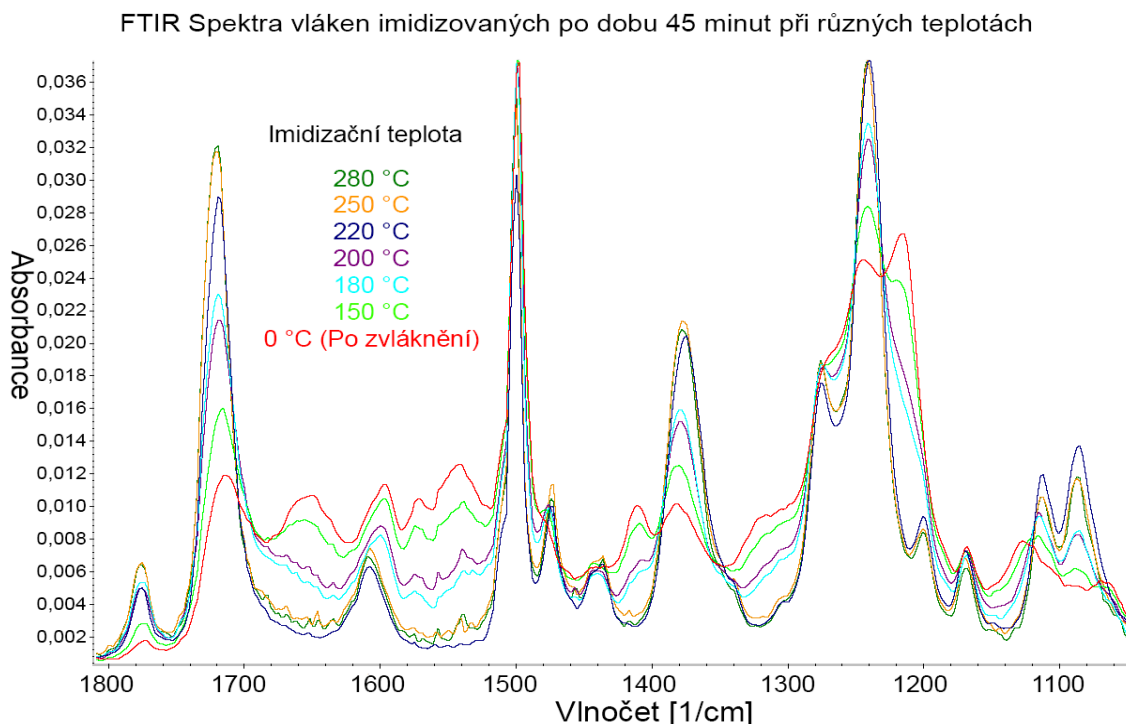
8. Charakterizace termicky-chemických vlastností

Analýzy provedené v této kapitole byly uskutečněny za účelem objasnění dějů, které probíhají během procesu imidizace a během karbonizace nanovláknenných vrstev. Byla provedena analýza metodou FTIR, DSC a TGA.

8.1. Charakterizace nanovláken metodou FTIR

Analýza metodou infračervené spektroskopie byla provedena na polyimidových nanovlákních za účelem optimalizace imidizačního procesu. Byly provedeny dvě série experimentů – jedna pro určení optimální imidizační teploty a druhá pro určení optimální délky tohoto procesu. Analýza byla provedena spektrometrem Nicolet iZ10 (Fischer Scientific - USA) s použitím metody zeslabeného úplného odrazu a krystalu Germania. Spektrum každého vzorku bylo snímáno osmkrát.

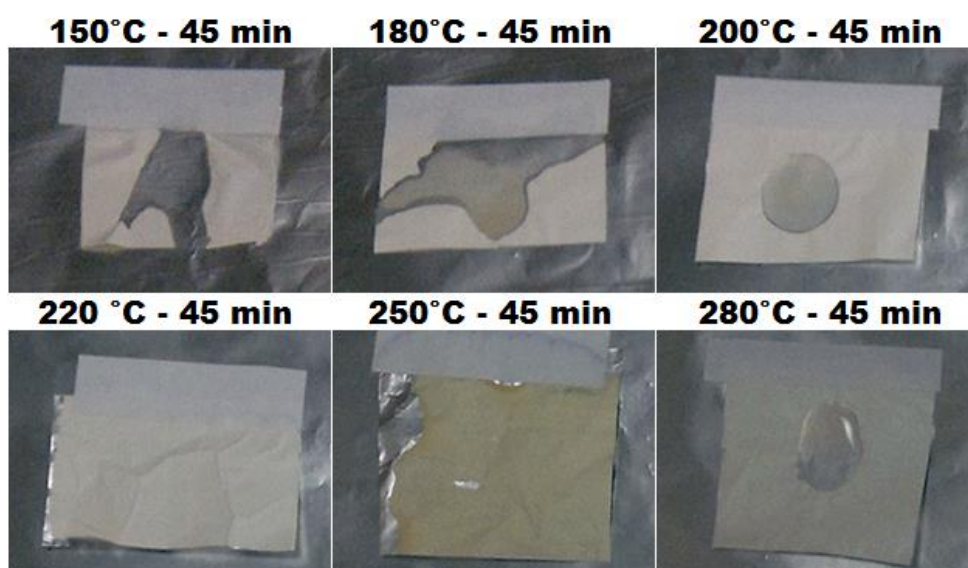
Během první série experimentů bylo připraveno 5 vzorků polyimidových nanovláken. Každý vzorek byl následně imidizován při odlišné teplotě po dobu 45 minut. Teploty byly nastaveny na 150 °C, 180 °C, 200 °C, 220 °C, 250 °C a 280 °C. Před vložením každého vzorku do pícky byla pícka držena na nastavené teplotě po dobu 20 minut pro eliminaci teplotních výkyvů. Příslušná spektra jsou zobrazena na obrázku 41.



Obrázek 41: FTIR Spektra vzorků imidizovaných při různých teplotách

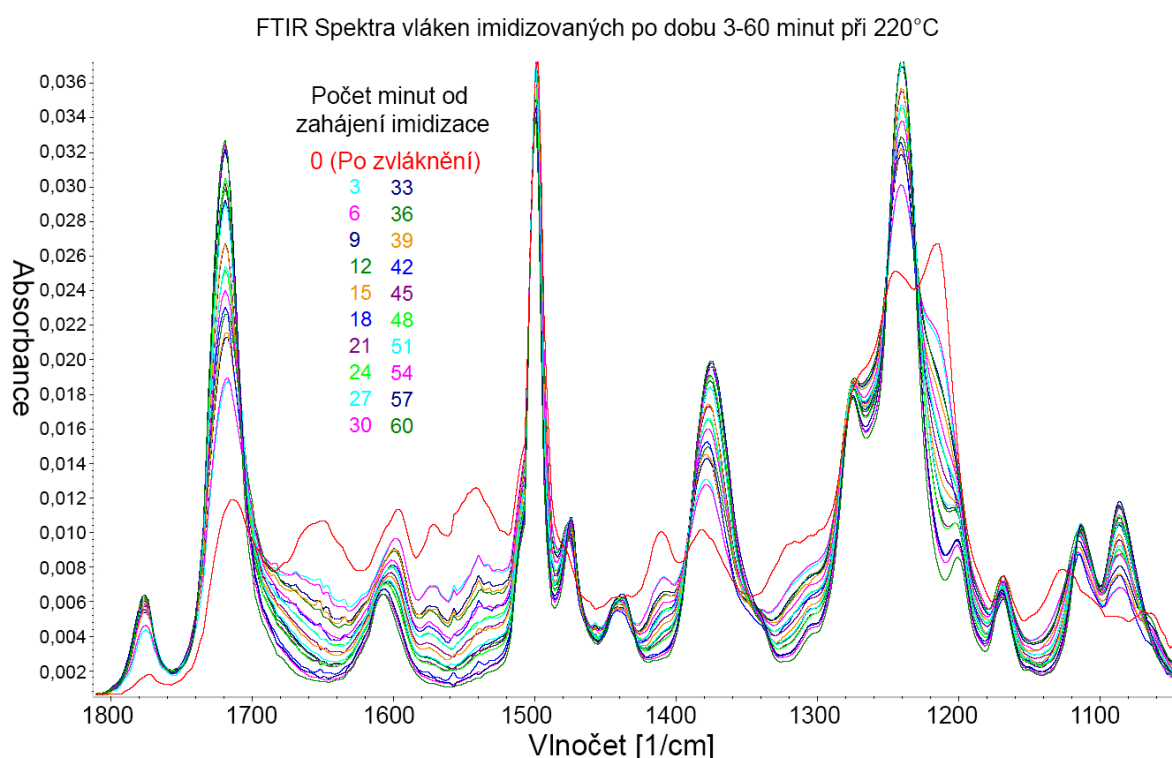
Spektra příslušící kyselině polyamid karboxylové a polyimidu jsou popsána v tabulce 5 v teoretické části práce. V průběhu imidizačního procesu dochází na vlnočtu 1770-1780 cm^{-1} k vytvoření peaku, který odpovídá symetrické valenční vibraci $\text{C}=\text{O}$ v polyimidu. Dále se objevuje peak na hodnotě 1720-1740 cm^{-1} odpovídající asymetrické valenční vibraci v polyimidu. V oblasti vlnočtu 1660-1665 cm^{-1} dochází naopak k útlumu peaku, který má původ ve vazbě CONH v kyselině polyamid karboxylové. K podobnému útlumu dochází i na vlnočtu 1540-1565 cm^{-1} , který pochází z vazby C-NH v kyselině polyamid karboxylové. Další nový peak je možné pozorovat na vlnočtu 1360-1380 cm^{-1} , kde výrazně narůstá peak polyimidu z vazby C-N . Na vlnočtu 1230 je možné pozorovat tzv. isosbestický bod vznikající na průsečíku spekter PAA a PI. V průběhu imidizace se původní dvojitý peak přeměňuje na jeden vysoký peak v oblasti vlnočtu 1250 cm^{-1} . Další výrazná změna podobného charakteru se objevuje na vlnočtech 1070-1090 cm^{-1} a 1120-1140 cm^{-1} . Tato změna pochází z nůžkové vibrace vazby C-H v polyimidu. Všechny tyto změny jsou pozorovatelné i na dalších spektrech zobrazených v této kapitole.

Rychlý test pro ověření dosažení dostatečného stupně imidizace je vystavení vláken působení DMF. V případě, že imidizace neproběhla v dostatečné míře, dochází k degradaci vláken, jak je znázorněno na obrázku 42. Vlákná, která byla imidizována při nižší teplotě než 220°C, podléhají degradaci a zcela se rozpouští. Vlákná imidizovaná při vyšších teplotách neodolávají DMF, což naznačuje degradaci vrstvy při vyšších teplotách.



Obrázek 42: Porovnání PI nanovláken imidizovaných při různých teplotách po působení DMF

Druhá série experimentů byla zaměřena na sledování vlivu trvání imidizace na její průběh. V tomto experimentu bylo připraveno 20 vzorků nanovláken, které byly podrobeny teplotě 220 °C v třiminutových intervalech. Do laboratorní pícky bylo vloženo 20 vzorků najednou a následně byly postupně vyndávány, vždy po uplynutí tří minut. Nedostatkem tohoto experimentu je výměna atmosféry a teplotní fluktuace způsobené otevíráním pícky, proto byl tento krok prováděn co nejrychleji. Po zhotovení všech 20 vzorků byla následně analyzována jejich spektra pomocí FTIR. Výsledek této analýzy je znázorněn na obrázku 43.

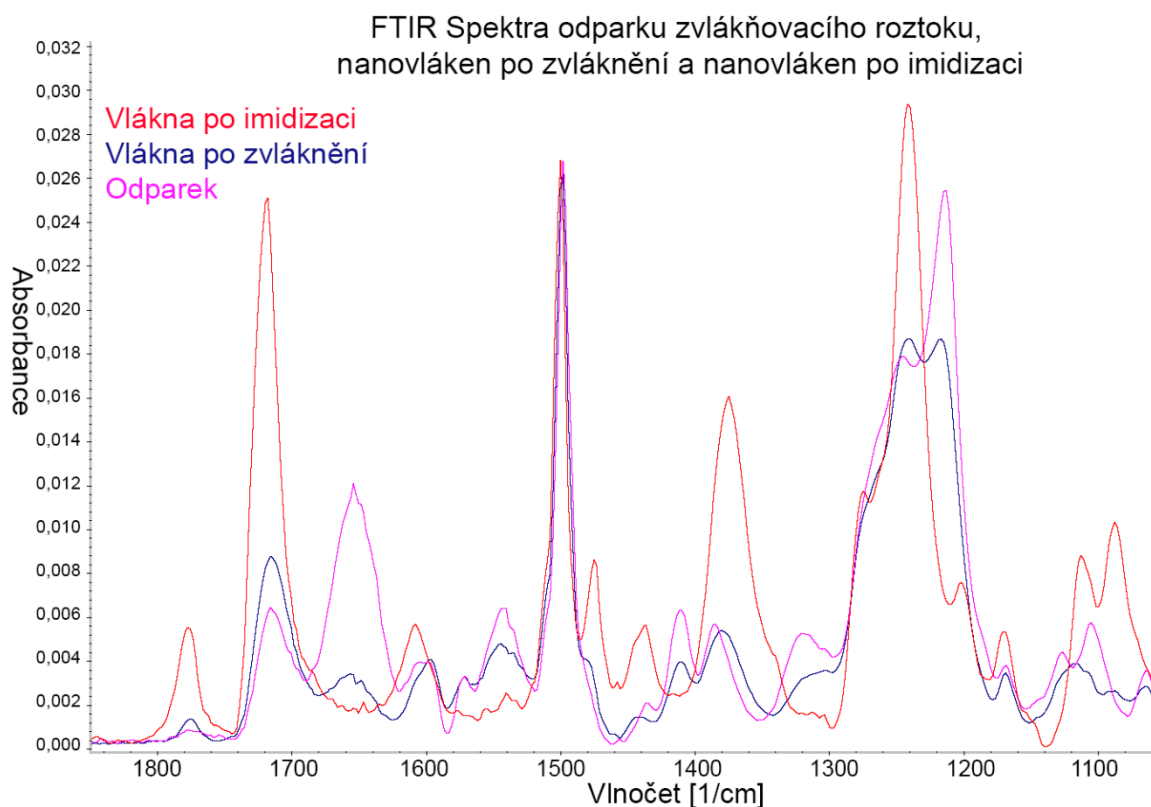


Obrázek 43: FTIR Spektra vzorků imidizovaných při teplotě 220°C v časových intervalech 3-60 minut

Změny ve spektru jsou obdobné jako v případě prvního experimentu. Pozoruhodný je fakt, že tyto změny jsou zřetelné již při porovnání vzorku po zvláknění a vzorku, který byl po dobu 3 minut vystaven teplotě 220°C. Ze spekter na obrázku 43 vyplývá, že imidizační proces má zpočátku rychlý průběh a k pozorovatelným změnám dochází již během prvních minut imidizačního procesu. V dalším experimentu byl zhotoven vzorek, který byl imidizován při teplotě 220 °C po dobu 6 hodin. Spektrum tohoto vzorku bylo prakticky totožné se vzorkem imidizovaným 60 minut, z čehož lze usuzovat, že doba 60 minut je pro provedení imidizace při 220 °C dostatečná.

Dále bylo provedeno měření spektra odparku zvlákňovacího roztoku a jeho porovnání se spektrem nanovláknenné vrstvy ihned po zvláknění. Tento experiment odhalil zajímavou skutečnost. K určitému stupni imidizace dochází již v průběhu elektrostatického zvlákňování. Rozdíly ve spektrech je možné pozorovat například na vlnočtech 1770-1780 cm^{-1} , 1660 cm^{-1} a 1230 cm^{-1} . Příslušná spektra jsou zobrazena na obrázku 44.

Částečná imidizace během elektrostatického zvlákňování může být způsobena několika faktory a pro její objasnění by bylo nutné provést výzkum zaměřený na sledování parametrů elektrostatického zvlákňování a následné porovnání absorpčních spekter těchto vzorků. Tato částečná imidizace může být způsobena lokálním zvýšením teploty v místě vznikajícího vlákna vlivem molekulárního tření polymerních řetězců během dloužení vlákna. Množství vznikajícího tepla v průběhu tohoto procesu by bylo velmi obtížné měřit.

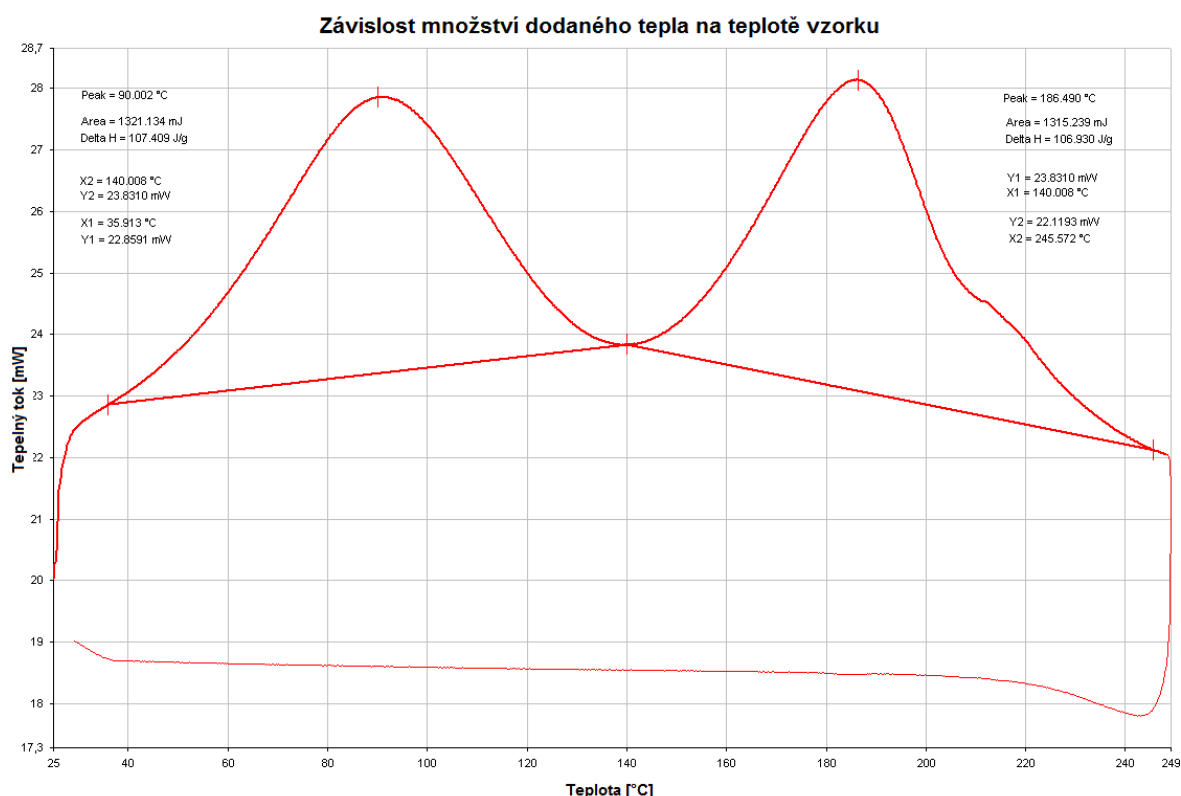


Obrázek 44: Porovnání spekter odparku zvlákňovacího roztoku, nanovláknenné vrstvy ihned po zvláknění a po provedení imidizace

8.2. Charakterizace nanovláken metodou DSC

Na vzorku polyimidových nanovláken byla provedena analýza metodou diferenční skenovací kalorimetrie za účelem objasnění průběhu imidizačního procesu. Vzorek byl použit po sejmutí ze zvlákňovacího substrátu bez dalších úprav. Analýza byla provedena použitím kalorimetru DSC-6 výrobce PERKIN ELMER. Vzorek byl postupně zahříván z laboratorní teploty 25 °C na teplotu 250 °C rychlostí 10 °C za minutu a následně opět ochlazen na 25 °C stejnou rychlostí. Analýza byla provedena v inetrní dusíkové atmosféře.

Výsledky analýzy jsou zobrazeny na obrázku 45. Z tohoto grafu jsou patrné dva peaky na teplotě 90 °C a 186,5 °C. První peak odpovídá odpaření vlhkosti a zbytkového množství rozpouštědla. Peak na teplotě 186,5 °C odpovídá imidizačnímu procesu. Podle analýzy na FTIR jsou ale teploty 180 °C a 200 °C nedostatečné pro provedení imidizace v čase 60 minut. Spodní křivka na grafu odpovídá procesu ochlazování a potvrzuje, že proces imidizace je nereverzibilní.

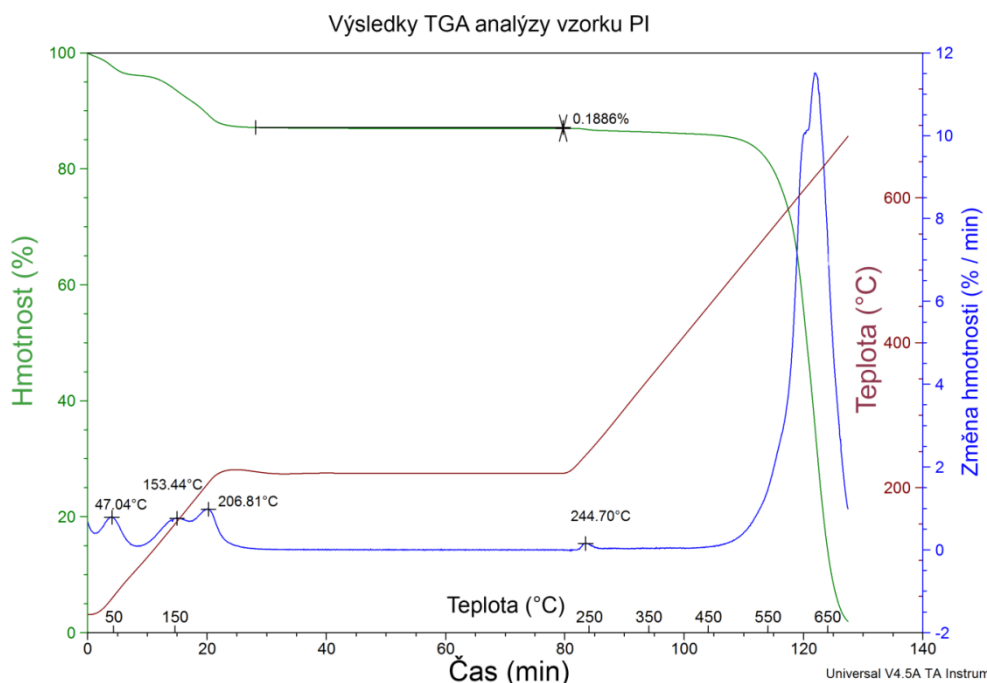


Obrázek 45: Výsledky analýzy DSC polyimidových nanovláken

8.3. Charakterizace nanovláken metodou TGA

Termogravimetrická analýza byla provedena pomocí přístroje Q500 (TA Instruments, USA) na nanovláknenných vzorcích za účelem objasnění dějů probíhajících během stabilizace a imidizačního procesu.

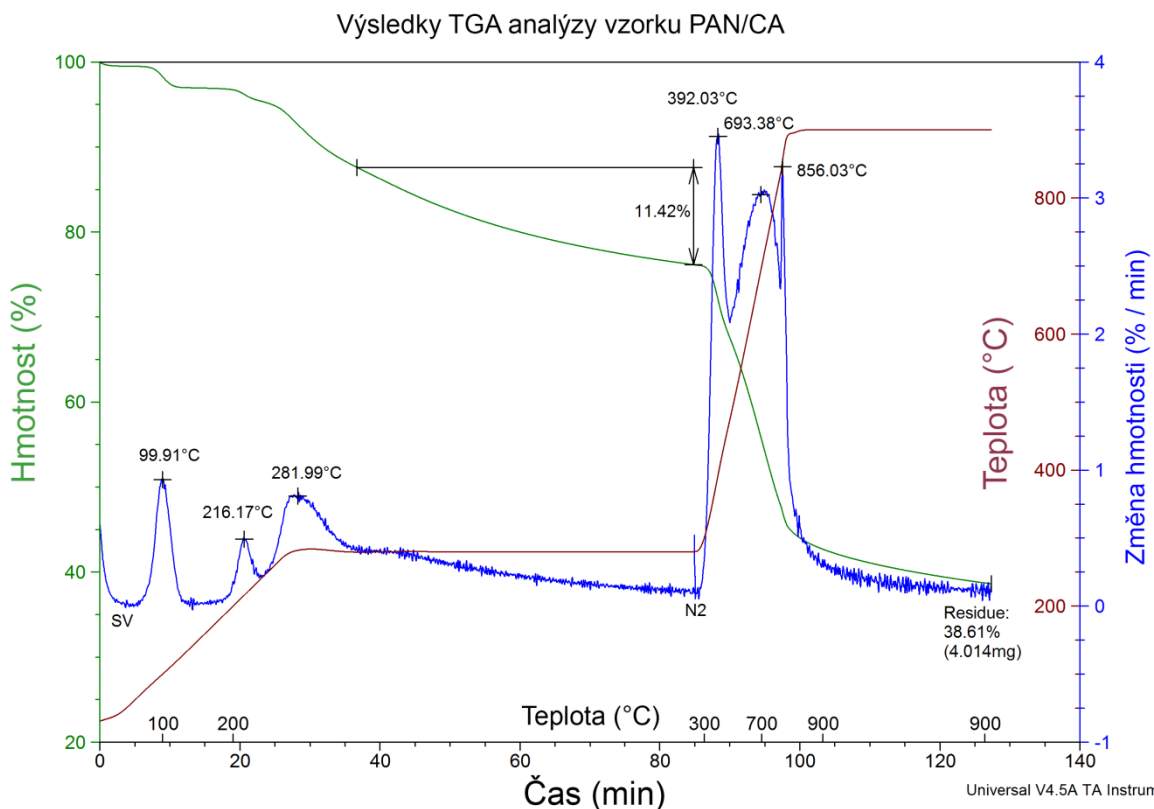
Vzorek PI o hmotnosti 10,4860 mg byl zahříván na teplotu 220 °C rychlostí 10 °C/min. Během tohoto ohřevu jsou na křivce časové změny hmotnosti patrné tři peaky. První peak na teplotě 47 °C typicky odpovídá odpaření adsorbované vlhkosti. Peak na teplotě 153,44 odpovídá odpařování zbytkového množství DMF, jehož teplota varu je 152 °C. Peak na teplotě 206,81 °C nasvědčuje započetí procesu imidizace, během něhož jsou z makromolekulárních řetězců odstraňovány molekuly vody, viz obrázek 16. Na teplotě 220 °C byl vzorek 60 minut udržován pro napodobení imidizačního procesu. Z grafu je zřejmé, že během isothermní části procesu ztratil pouze 0,19 % své hmotnosti a že významné změny se odehrávají spíše na počátku této isothermní fáze. Tento výsledek je v dobré shodě s výstupy FTIR analýzy, která rovněž poukázala na značnou intenzitu změn v prvních minutách imidizačního procesu. Následoval nárůst teploty na 700 °C rychlostí 10 °C/min pro ověření tepelné stability materiálu. Během teplotního nárůstu se objevuje další peak na teplotě 244,7 °C, který může mít původ v dokončení imidizačního procesu, popřípadě může naznačovat začátek degradace vrstvy. K výraznému hmotnostnímu úbytku dochází při teplotě 450 °C, kdy nanovláknena degradují. Tato hodnota je očekávatelná vzhledem k degradaci C-C vazby v organickém polymeru. Výsledek je uveden na obr. 46.



Obrázek 46: Výsledky TGA analýzy vzorku PI

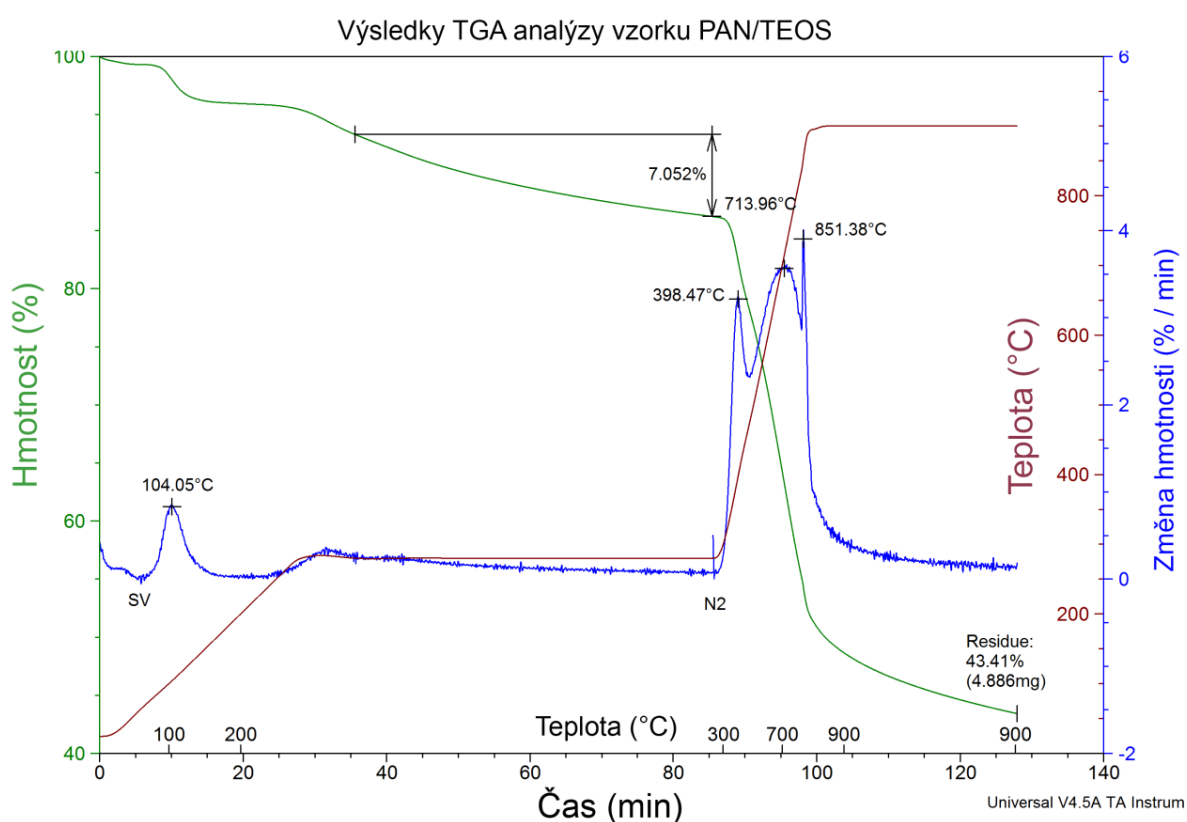
Program TGA analýzy vzorků PAN/CA a PAN/TEOS napodoboval proces jejich stabilizace a karbonizace. Nejprve byly oba vzorky zahřáty na 280 °C rychlostí 10°C/min v syntetickém vzduchu (SV), kde byly 60 minut udržovány. Tato doba byla oproti použité pětihodinové stabilizaci zkrácena z důvodu nákladnosti analýzy, zejména pak spotřeby médií (SV). Následoval ohřev na teplotu 900 °C v dusíkové atmosféře, při které byly vzorky opět 60 minut izotermicky udržovány, obdobně jako v případě jejich karbonizace.

Obrázek 47 uvádí výsledky analýzy vzorku PAN/CA o hmotnosti 10,395 mg. Z výsledků je patrný peak na teplotě 99,9 °C, který odpovídá odpařování adsorbované vlhkosti. Tento peak je v případě PI vláken pozorován při nižší teplotě z důvodu jejich hydrofobity. Peak na teplotě 216,17 °C odpovídá změnám v acetátu celulózy, který má teplotu tání 240 °C a při teplotě 280 °C dochází k jeho degradaci. Během 60 minut stabilizace na 280 °C ztrácí vzorek 11,5 % své hmotnosti. V této fázi dochází již k částečnému odstranění organické složky materiálu, jak je rovněž patrné z obrázku 23. Zbytková hmotnost analytu po dokončení analýzy je 38,6 %. Toto množství relativně dobře odpovídá navážkám vzorků po provedení karbonizace.



Obrázek 47: Výsledky TGA analýzy vzorku PAN/CA

Výsledky analýzy vzorku PAN/TEOS v množství 11,255 mg jsou uvedeny na obrázku 48. Tyto výsledky jsou zvláště zajímavé v porovnání s výsledky vzorku PAN/CA. V případě PAN/TEOS nejsou pozorovány peaky na teplotě 216 °C a 282 °C, což dále potvrzuje, že tyto peaky jsou způsobeny rozpadem acetátu celulózy. Během stabilizace tohoto vzorku dochází k hmotnostnímu úbytku ve výši 7 %. V případě vzorku PAN/CA byla naměřena vyšší hodnota, která naznačuje, že k degradaci acetátu celulózy dochází již v průběhu stabilizace. Tento jev by mohl vysvětlovat morfologickou změnu vzorku PAN/CA pozorovanou na snímcích ze SEM. Vyšší procentuální výtěžnost v případě vzorku PAN/TEOS také odpovídá degradaci acetátu celulózy.



Obrázek 48: Výsledky TGA analýzy vzorku PAN/TEOS

9. Charakterizace elektrochemických vlastností

Elektrochemické vlastnosti materiálů byly analyzovány na vzorcích modifikovaných uhlíkových nanovláken pro ověření jejich potenciální aplikace v elektrodě lithium iontového článku a na nanovlákněných strukturách pro separátory.

9.1. Postup přípravy měřících cel z nanovlákněných materiálů

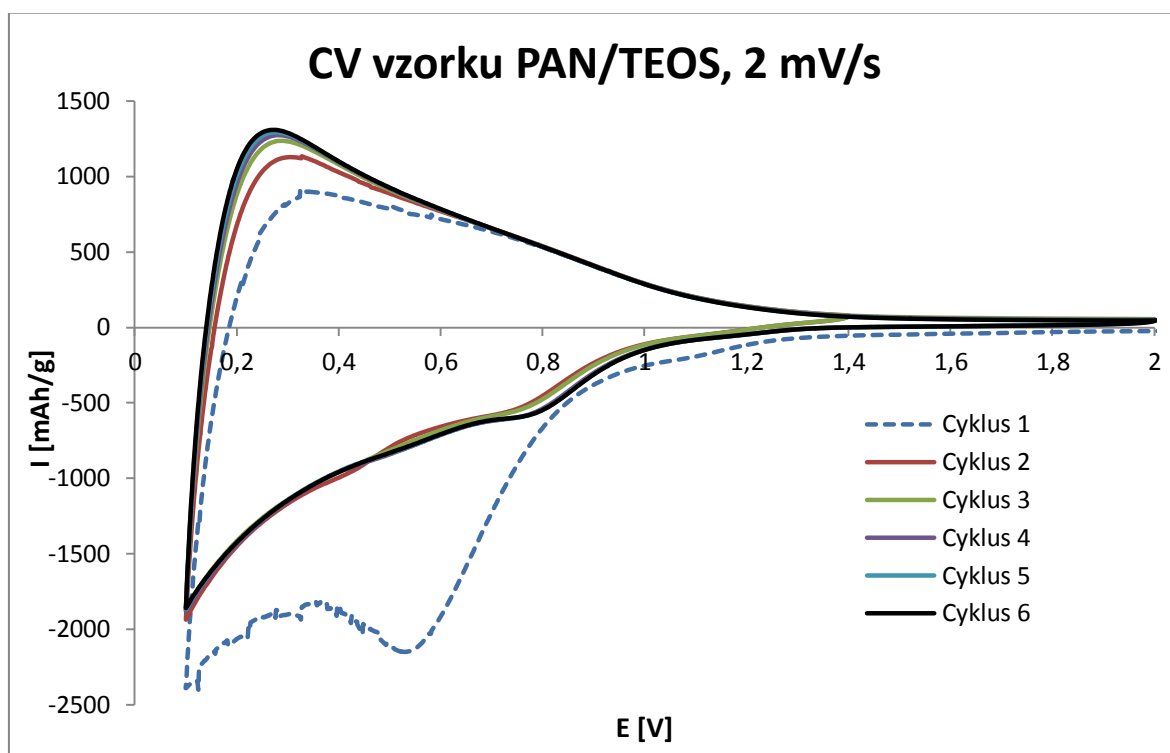
Z připravených karbonizovaných materiálů PAN/TEOS a PAN/CA byly vytvořeny elektrodové pasty. Po důkladném mechanickém rozmělnění byl testovaný materiál smísen s vodivým uhlíkem super P a polyvinilidenfluoridem v hmotnostním poměru 8:1:1. Elektrody byly následně připraveny nánosem připravené elektrodové pasty na měděnou folii, která plní účel proudového kolektoru. Nános byl proveden tyčovým coaterem pro vytvoření rovnoměrné vrstvy o tloušťce 100 μm .

Pro každý takto připravený testovaný materiál byla provedena analýza ve dvou modelových elektrochemických člancích. První modelový článek byl sestaven dvouelektrodovým zapojením do cely El-Cell std. o průměru 18 mm při množství aktivní hmoty 5,76 mg. Jako protielektroda bylo použito kovové lithium. Druhý modelový článek byl sestaven tříelektrodovým zapojením v cele Swagelog T-Cell o průměru 12 mm při množství aktivní hmoty 2,8 mg, kovové lithium bylo použito opět jako protielektroda a také jako referenční elektroda. Ve tříelektrodových celách byla provedena analýza metodou cyklické voltametrie i galvanostatického cyklování. V dvouelektrodovém zapojení bylo prováděno pouze galvanostatické cyklování pro ověření správnosti měření v tříelektrodové cele. V obou typech měřících cel byl použit separátor Whatman ze skleněných vláken a elektrolyt v podobě 1 molárního roztoku LiPF_6 ve směsi ethylenkarbonát:dimethylkarbonát v hmotnostním poměru 1:1.

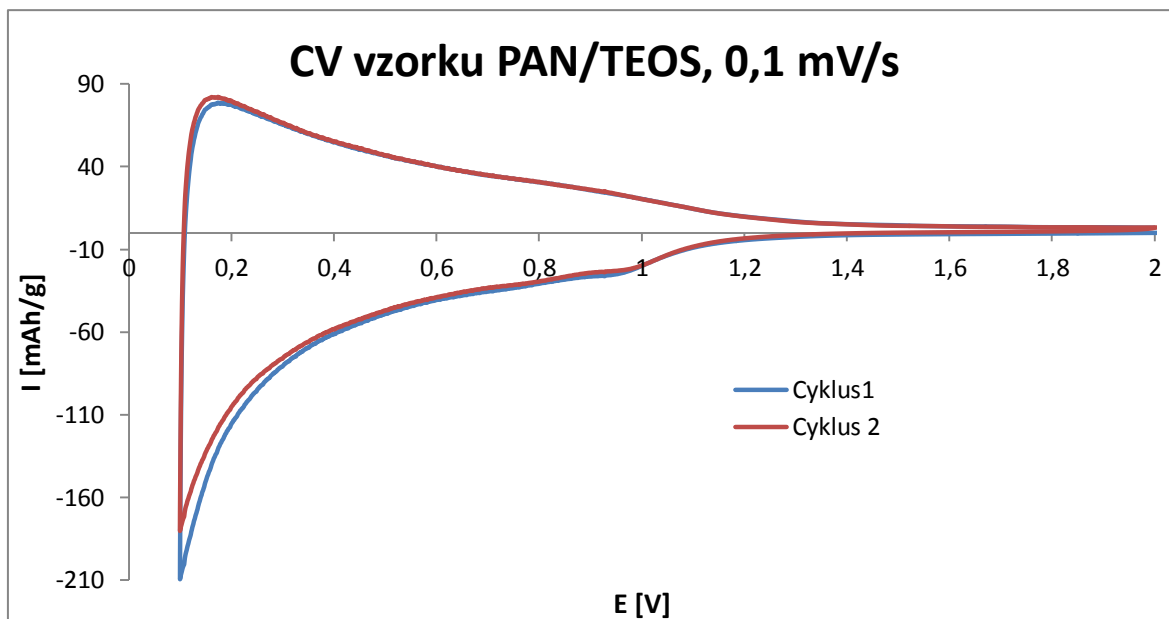
9.2. Analýza elektrod metodou cyklické voltametrie

Analýza metodou cyklické voltametrie (CV) byla provedena v celách v tříelektrodovém zapojení za účelem stanovení potenciálu, při kterém dochází k elektrochemické reakci, tzn. o napěťovém pracovním okně elektrody.

Výsledky analýzy metodou cyklické voltametrie pro vzorky PAN/TEOS jsou zobrazeny na obrázcích 49 a 50. Cyklická voltametrie při rychlosti přeběhu 2 mV/s prokázala odlišnost prvního cyklu od dalších. Tento cyklus je pro snazší orientaci v grafu znázorněn čárkovaně. Na prvním cyklu je patrná značná nevratná kapacita a šum/zvlnění. Nevratná kapacita vzniká v důsledku formování pevné vrstvy na rozhraní elektrody a elektrolytu a část lithných iontů je v této první vrstvě nevratně vázána a snižuje celkovou kapacitu systému. Šum lze zdůvodnit přítomností nečistot. Přestože byl materiál elektrody sušen na horkém vzduchu při teplotě 130 °C a následně ponechán přes noc ve vakuu, může být přítomna zbytková vlhkost. Dále může být toto vlnění způsobeno zbytky organických polutantů z prekursoru materiálu elektrody.

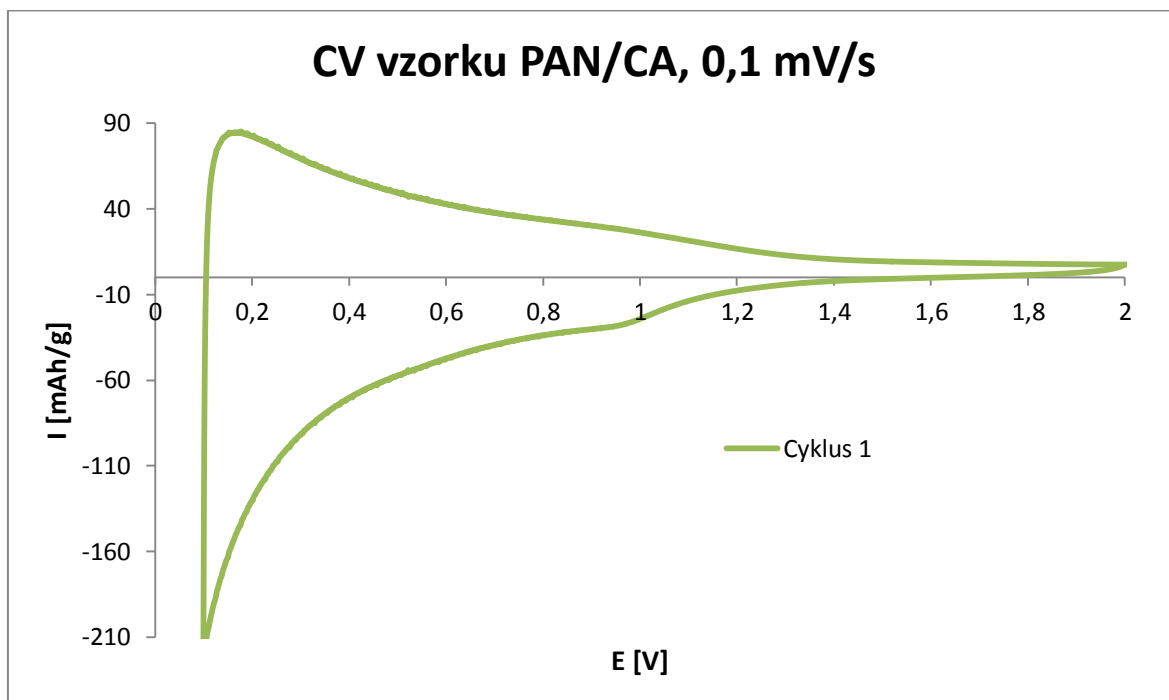


Obrázek 49: Cyklická voltametrie vzorku PAN/TEOS při rychlosti přeběhu 2 mV/s

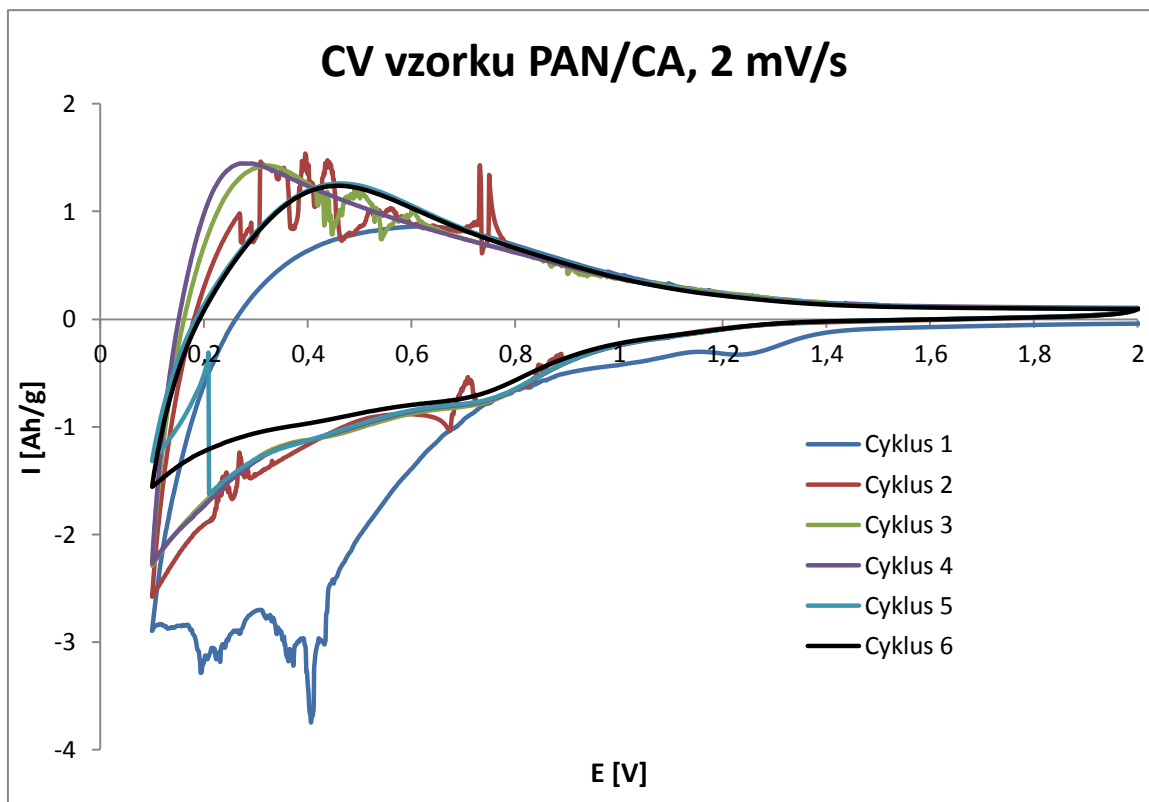


Obrázek 50: Cyklická voltametrie vzorku PAN/TEOS při rychlosti přeběhu 0,1 mV/s

Obrázek 50 zobrazuje voltammogram téhož vzorku při nižší rychlosti přeběhu. K tomuto experimentu bylo přistoupeno za účelem odlišení elektrochemické aktivity křemíku a uhlíku. Vzhledem k faktu, že stejné měření na vzorku PAN/CA, jehož výsledek je uveden na obrázku 51, dosahovalo prakticky totožných výsledků, lze téměř s jistotou tvrdit, že se přítomný křemík neúčastní elektrochemického procesu a k interkalaci dochází pouze v uhlíku.



Obrázek 51: Cyklická voltametrie vzorku PAN/CA při rychlosti přeběhu 0,1 mV/s

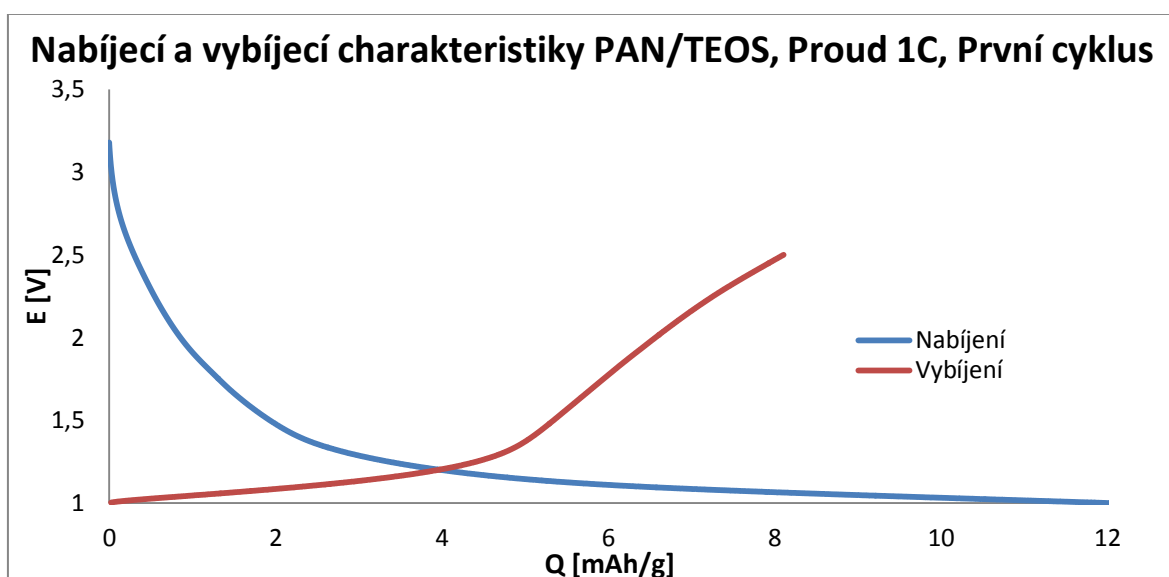


Obrázek 52: Výsledky cyklické voltametrie vzorku PAN/CA pro prvních 6 cyklů

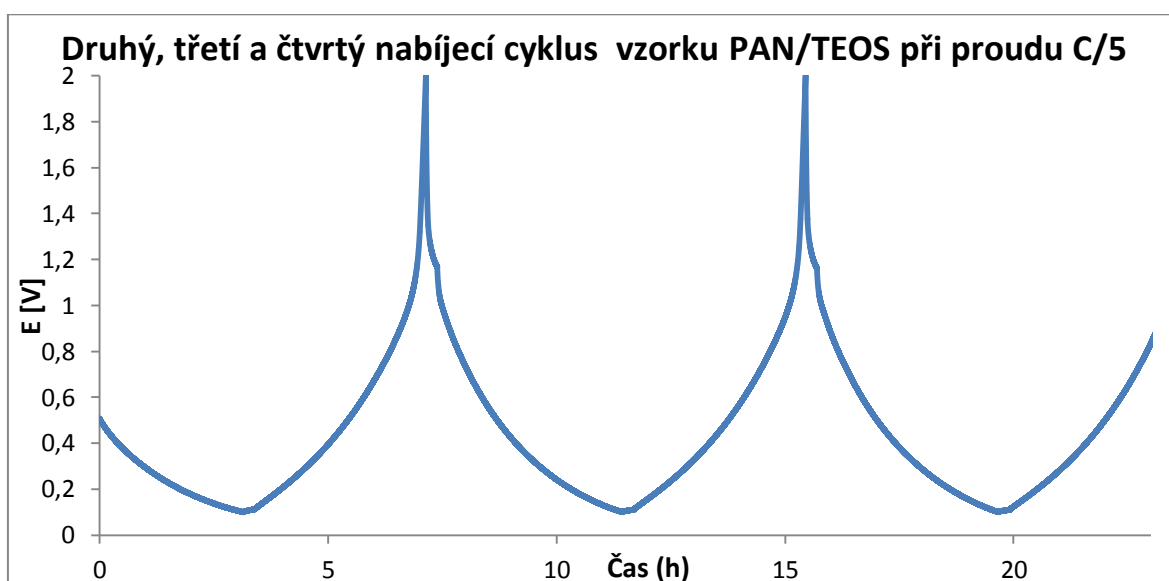
Obrázek 52 zobrazuje výsledek cyklické voltametrie vzorku PAN/CA v průběhu prvních 6 cyklů při rychlosti přeběhu 2 mV/s. Opět je pozorovatelná odlišnost prvního cyklu způsobená tvorbou pevné vrstvy na rozhraní elektrody a elektrolytu a šum. Šum je v tomto případě intenzivnější než u vzorku PAN/TEOS a přetrvává až do 4. Cyklu. V tomto případě by se dala tato skutečnost vysvětlit přítomností zbytkového množství acetátu celulózy, který nepodstoupil termický rozklad během karbonizace, a jeho degradací v průběhu nabíjecích cyklů. Tento předpoklad by bylo možné ověřit prodloužením karbonizační doby vzorků se stejným složením a jejich následnou analýzou.

9.3. Analýza elektrod metodou galvanostatického cyklování

Analýza metodou galvanostatického cyklování byla provedena v celách v tříelektrodovém zapojení za účelem stanovení měrné ampérhodinové kapacity daného materiálu. Výsledky tohoto měření jsou zobrazeny na obrázcích 53, 55 a 56. Analýza při vybíjecím proudu 1C byla provedena po dokončení cyklické voltametrie na témže vzorku. V tomto případě byla naměřena velmi malá kapacita 8 mAh/g. Tento výsledek může být ovlivněn předchozím provedeným experimentem. Vybíjecí proud 1C je navíc poměrně vysoký a materiál může vykazovat změny kapacity v závislosti na měrném povrchu. Proto byla provedena tato analýza znovu s použitím nižšího proudu v dvouelektrodové cele.

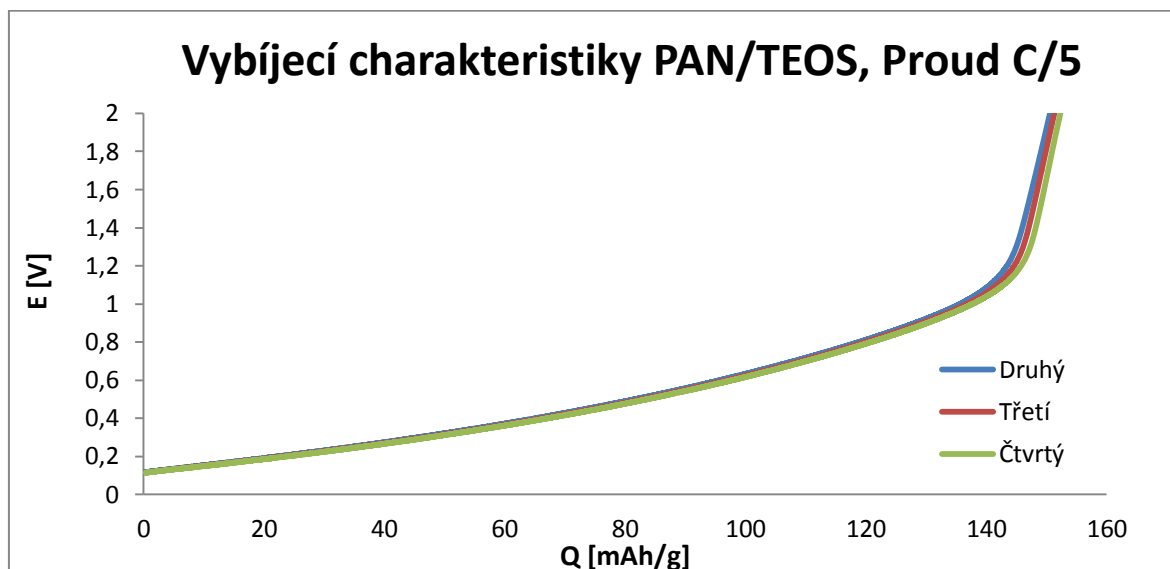


Obrázek 53: Výsledky galvanostatického cyklování vzorku PAN/TEOS – 1. Cyklus



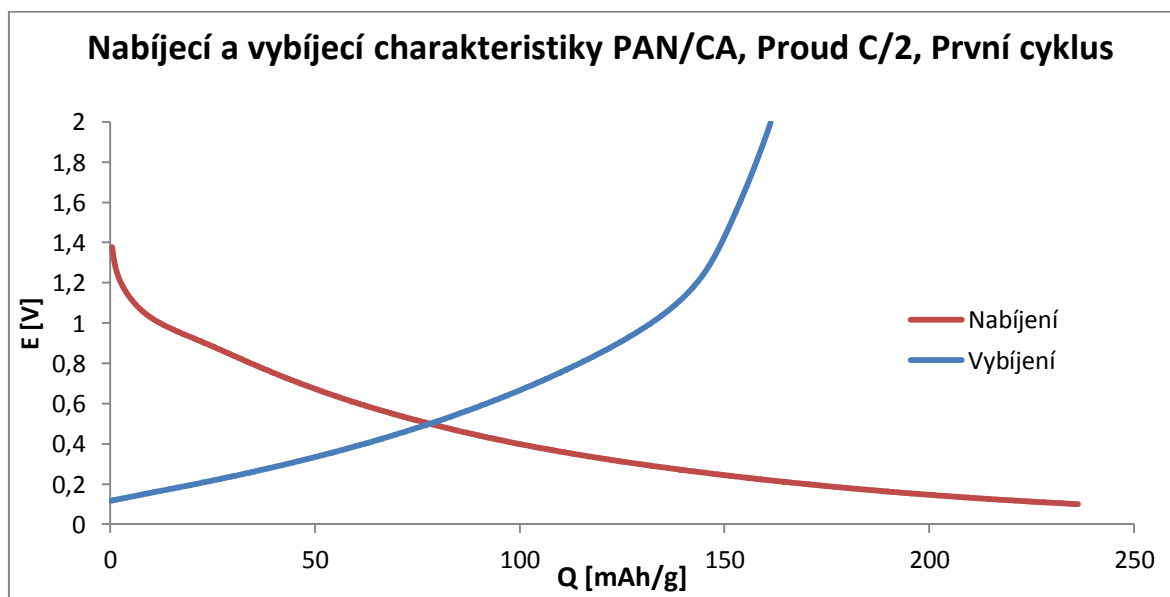
Obrázek 54: Další nabíjecí a vybíjecí cykly vzorku PAN/TEOS při proudu C/5

Po provedení galvanostatického cyklování na témže vzorku při nižším proudu byla naměřena řádově odlišná hodnota kapacity materiálu, přibližně 140 mAh/g. Napětíové křivky v průběhu těchto nabíjecích a vybíjecích cyklů, které jsou zobrazeny na obrázku 54, jsou obvyklé. Důvod řádově odlišné hodnoty v prvním měření se nepodařilo objasnit.



Obrázek 55: Výsledky Galvanostatického cyklování vzorku PAN/TEOS – 3. 4. a 5. Cyklus

Obrázek 56 zobrazuje nabíjecí a vybíjecí křivku vzorku PAN/CA. Analýza byla provedena po dokončení cyklické voltametrie na témže vzorku. Materiál dosahuje kapacity 160 mAh/g. V rámci přesnosti vážení hmot elektrod pro oba vzorky lze tvrdit, že kapacity vzorků PAN/TEOS (140 mAh/g) a PAN/CA (160 mAh/g) jsou přibližně shodné.

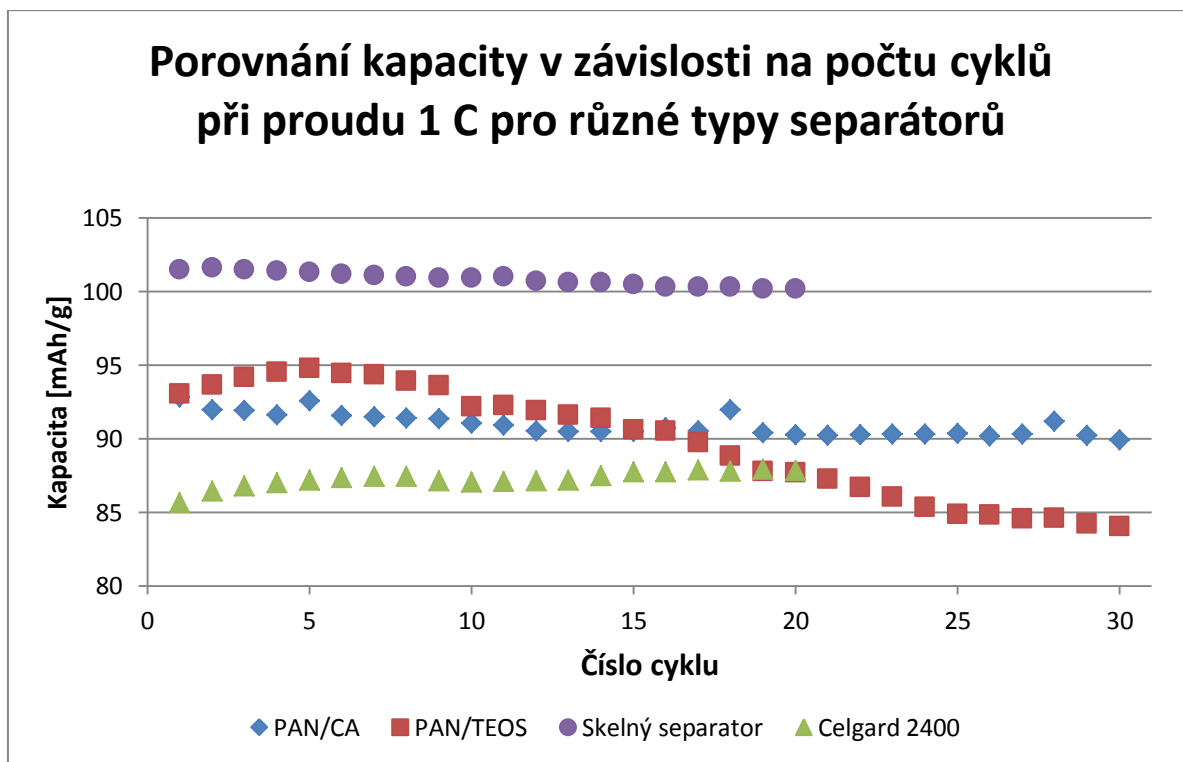


Obrázek 56: Nabíjecí a vybíjecí křivky vzorku PAN/CA

9.4. Porovnání vlastností připravených separátorů

Analýza nanovláknenných separátorů PAN/CA a PAN/SiO₂ byla provedena metodou galvanostatického cyklování pro prvních 30 nabíjecích a vybíjecích cyklů. Měření bylo provedeno v celách s elektrodou tvořenou 10% Super P, 10% PVDF a 80 % LiMn₂O₄ (hm.%). Jako protielektroda bylo použito kovové lithium. Během každého cyklu byla sledována kapacita článku s daným separátorem. Vzorky nanovláken byly následně porovnány se dvěma druhy komerčně dostupných separátorů. Prvním z nich je separátor Celgard 2400, který je tvořen PP folií a druhým separátor Whatman tvořený skelnými vlákny.

Výsledky analýzy jsou uvedeny na obrázku 57. Během prvních 15 cyklů vykazoval z připravených vzorků nejvyšší kapacitu separátor PAN/TEOS, ale po tomto cyklu došlo k postupnému zhoršení. Celkově dobrých výsledků bylo dosaženo se separátorem PAN/CA, jehož vlastnosti zůstaly po ustálení na 12. cyklu prakticky neměnné. Připravený vzorek PAN/CA vykazuje lepší vlastnosti, než komerčně dostupný Celgard. Pro další studium těchto separátorů je nutné provést více cyklů a následně pozorovat morfologické změny pomocí SEM.



Obrázek 57: Porovnání připravených separátorů PAN/CA a PAN/TEOS s komerčně dostupnými produkty Celgard 2400 a skleněných vláken Whatman

10. Shrnutí výsledků

V průběhu experimentální části této práce byly připraveny nanostrukturované materiály pro aplikaci v elektrochemických článcích a superkapacitorech. Podařilo se připravit nanovláknenné materiály pro separátory a vhodně provedeným procesem karbonizace je přeměnit na modifikovaná uhlíková nanovláknna, která jsou atraktivním materiálem anody lithium iontového článku, popřípadě elektrod superkapacitorů s elektrickou dvojvrstvou.

Vzorky materiálů byly v průběhu přípravy testovány širokou škálou analytických metod za účelem objasnění komplexních probíhajících dějů, které mají vliv na vlastnosti výsledného materiálu a jejich optimalizaci. Po dokončení přípravy a charakterizace materiálů pro separátory a elektrody byly testovány elektrochemické vlastnosti těchto materiálů v modelových elektrochemických článcích. Všechny výsledky, které jsou shrnuty v této kapitole, jsou spolu s příslušnými grafy a snímky detailně popsány v příslušných kapitolách.

Příprava materiálů pro separátory navazovala na předchozí zkušenosti přípravy nanovláknenných struktur na Technické univerzitě v Liberci. Za ideální materiál separátoru byla považována polyimidová nanovláknna, která se vyznačují vysokou termickou a chemickou odolností nezbytnou pro danou aplikaci. Klíčovým procesem jejich přípravy je přeměna jejich prekurzoru, polyamid karboxylové kyseliny, na polyimid termálním programem. Část experimentů provedených v této práci byla zaměřena na optimalizaci tohoto procesu, zejména detailní analýza metodou infračervené spektroskopie. Kromě nanovláknenných vrstev polyimidu byly připraveny modifikované nanovláknenné struktury z prekurzoru polyakrylonitrilu. Nanovláknenná struktura polyakrylonitrilu byla v jednom případě obohacena o acetát celulózy (tento materiál bude dále označován „PAN/CA“) a v druhém o křemík („PAN/TEOS“).

Při přípravě materiálu elektrod byla jako výchozí surovina použita modifikovaná nanovláknna PAN/CA a PAN/TEOS. Tyto materiály byly podrobeny stabilizaci při teplotě 280 °C na vzduchu a následně karbonizaci při teplotě 900 °C v inertní dusíkové atmosféře. Těmito procesy došlo k vytvoření modifikovaných uhlíkových nanovláken vhodných pro elektrody.

Morfologie všech připravených materiálů byla studována metodou skenovací elektronové mikroskopie. Tato analýza potvrdila nanovláknennou strukturu modifikovaných uhlíkových nanovláken a poukázala na morfologické změny, které se objevily u vzorku PAN/CA v průběhu jeho stabilizace a karbonizace. U vzorků PAN/TEOS nebyla výrazná změna morfologie v průběhu tohoto procesu pozorována. Tato analýza dále potvrdila, že morfologie polyimidových nanovláken zůstává při provedení procesu imidizace neměnná a k její degradaci nedochází při působení rozpouštědla na nanovláknennou vrstvu v případě, že byl správně proveden proces imidizace.

Na karbonizovaném vzorku PAN/TEOS byla provedena analýza metodou transmisní elektronové mikroskopie s cílem objasnit krystalickou formu přítomného křemíku. Na snímcích byla typicky pozorována amorfnní uhlíková nanovláknna obsahující další odlišné amorfnní oblasti. V tomto případě se mohlo jednat o amorfnní oxid křemičitý. Pozoruhodným výsledkem byl nález krystalických oblastí ve struktuře vláken. Elektronová difrakce této oblasti nepotvrdila oxid křemičitý, difrakční obrazec by ovšem odpovídal karbidu křemíku. Tento poznatek by bylo vhodné dále studovat na vzorcích připravených z roztoků s odlišným složením a s odlišnými parametry karbonizace.

V návaznosti na tuto analýzu byla na vzorku PAN/TEOS provedena analýza prvkového složení metodou energiově disperzní rentgenové spektroskopie. Výsledná mapa poukázala na rovnoměrné rozložení křemíku, ale také na přítomnost dusíku a kyslíku. Přítomný dusík pravděpodobně pochází z nitrilových skupin a naznačuje nedostatečný stupeň karbonizace. Kyslík může mít původ v použitém tetraethylorthosilikátu. V obou případech by bylo vhodné měnit v dalším výzkumu parametry karbonizace a studovat množství těchto prvků.

Měrný povrch materiálů elektrod i separátorů byl stanoven metodou dusíkové adsorpce. Výsledky prokazují, že proces imidizace nemá zásadní vliv na povrch polyimidových nanovláken. Dále byl stanoven povrch nanovláknenných prekurzorů po elektrostatickém zvláknění, po provedení stabilizace a po provedení karbonizace. V případě prekurzoru PAN/CA došlo během stabilizace k poklesu měrného povrchu na téměř 50 % původní hodnoty. Procesem karbonizace tohoto materiálu následně měrný povrch vzrostl téměř dvacetinásobně, na hodnotu 93 m²/g. Vzhledem k tomu, že tento vzorek byl připraven s cílem dosažení co největšího aktivního povrchu, byla vysoká hodnota očekávána. Na detailních snímcích na SEM nebyly pozorovány póry ani další struktury, které by zdůvodnily takto velký povrch. Hodnotu by bylo do budoucna vhodné ověřit provedením

dalších analýz na vzorcích obsahujících odlišné množství acetátu celulózy. Povrch nanovláken PAN/TEOS byl stanoven na $9,8 \text{ m}^2/\text{g}$ po karbonizaci. V případě polyimidových nanovláken byla naměřena hodnota $24,1 \text{ m}^2/\text{g}$ po provedení imidizace.

Na polyimidových nanovlákních byl také proveden test smáčivosti deionisovanou vodou a modelovým elektrolytem. Výsledky prokázaly, že je nanovláknenná vrstva silně hydrofobní, ale modelový elektrolyt ji smáčí velice dobře.

Proces imidizace byl detailně studován metodou infračervené spektroskopie a diferenciální skenovací kalorimetrie. Optimalizací parametrů tohoto procesu bylo dosaženo významného zkrácení jeho trvání. Výsledky analýz prokazují, že pro dosažení dostatečného stupně imidizace je postačující působení teploty $220 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu jedné hodiny. Velice zajímavým experimentálním poznatkem je fakt, že k částečné imidizaci dochází již v průběhu elektrostatického zvlákňování. Toto bylo zjištěno porovnáním spektra odparku zvlákňovacího roztoku, nanovláknenné vrstvy po provedení zvlákňování a nanovláknenné vrstvy po provedení imidizace. Možným zdůvodněním této částečné imidizace je vznik tepla tvořeného molekulárním třením polymerních řetězců během dloužení vlákna. Toto teplo by bylo ovšem velmi obtížné měřit a hypotézu potvrdit experimentálními důkazy. Prvním krokem při budoucím studiu tohoto procesu by mělo být pečlivé sledování parametrů elektrostatického zvlákňování a jejich vliv na spektra takto připravených materiálů.

Další provedeným měřením byla termogravimetrická analýza polyimidových nanovláken a nanovláken PAN/CA a PAN/TEOS. Parametry této analýzy modelovaly parametry imidizačního procesu, popřípadě stabilizace a karbonizace. Výsledky analýzy potvrzují teorii o průběhu imidizace v teplotní oblasti $220 \text{ }^\circ\text{C}$. Při porovnání výsledků PAN/CA a PAN/TEOS lze pozorovat vliv rozpadu acetátu celulózy na grafu teplotního úbytku. Srovnání dále potvrzuje vyšší celkovou výtěžnost z materiálu obsahujícího křemík.

Elektrochemické vlastnosti materiálů elektrod byly charakterizovány metodou cyklické voltametrie a metodou galvanostatického cyklování. Cyklická voltametrie poukázala na značnou odlišnost prvního nabíjecího cyklu od ostatních v případě PAN/TEOS i PAN/CA. Pozorována byla v obou případech nevratná kapacita způsobená tvořením pevné vrstvy na rozhraní elektrody a elektrolytu, ve které je nevratně vázána část lithných iontů. Dále byl pozorován šum na grafu vybíjecích a nabíjecích cyklů. Odlišnost byla výraznější u vzorku PAN/CA a přetrvávala až do 4. cyklu. Tento šum lze odůvodnit přítomností nečistot, které

jsou v průběhu prvních cyklů odbourávány. Porovnáním voltammogramů vzorku PAN/CA a PAN/TEOS při velmi malé rychlosti přeběhu byly pozorovány prakticky totožné průběhy, čímž byla vyloučena elektrochemická aktivita křemíku ve vzorku PAN/TEOS.

Kapacita materiálů PAN/CA a PAN/TEOS byla stanovena metodou galvanostatického cyklování. V průběhu prvního měření, které navazovalo na cyklickou voltametrii, byla u vzorku PAN/TEOS velice nízká hodnota kapacity, provedením dalších měření a snížením vybíjecího proudu bylo dosaženo lepších výsledků. Výsledná kapacita obou vzorků se pohybuje v rozmezí 140 – 160 mAh/g. Tento výsledek činí přibližně 50 % kapacity komerčně dostupných materiálů, vzhledem k počátku tohoto výzkumu na Technické univerzitě v Liberci je zde ale velký potenciál pro zlepšení všech uvedených vlastností.

Připravené materiály separátorů PAN/CA a PAN/TEOS byly testovány metodou galvanostatického cyklování v modelovém článku a porovnávány s vlastnostmi komerčně dostupných separátorů. V průběhu 30 cyklů se jako nejlepší materiál separátoru jevil vzorek PAN/CA, který svými výsledky předčil komerční Celgard. Je ale nutné poznamenat, že provedení 30 cyklů nemá dostatečnou výpovědní hodnotu a k problémům se separátory dochází až po provedení stovek cyklů. Pro další výzkum v této oblasti je nutné otestování vlastností polyimidu, které nebylo dokončeno z časových důvodů, a následná analýza morfologie nanovláknenných vrstev po provedení většího množství cyklů.

V případě dalšího výzkumu v oblasti elektrod je žádoucí opakovat přípravu uhlíkových materiálů s využitím polyimidu jako prekursoru a následně porovnat vlastnosti těchto materiálů s materiály, jejichž příprava je popsána v této práci. Příprava modifikovaných materiálů na bázi polyimidu se může projevit jako problematičtější, ale na základě literární rešerše by mohla vést k materiálům s lepšími vlastnostmi. V návaznosti na výzkum provedený v této práci lze doporučit několik dalších výzkumných směrů. Vzhledem k podobným elektrochemickým vlastnostem materiálů PAN/CA a PAN/TEOS nelze jeden z těchto materiálů označit za vhodnější pro aplikaci v elektrochemickém článku, lze ale navrhnout optimalizaci jejich přípravy, zejména procesu karbonizace a následné měření elektrochemických vlastností. V případě materiálu PAN/TEOS je do budoucna také vhodné stanovit jejich měrný povrch po lázni v kyselině fluorovodíkové. U připravených materiálů elektrod je dále nutné stanovit jejich kapacitu pro aplikaci v superkapacitorech.

Obecně lze tvrdit, že tato výzkumná oblast je velice atraktivní a rostoucí množství publikací, které se danou problematikou zabývají, naznačuje velký potenciál pro budoucí rozvoj. Pro zahájení systematického výzkumu této problematiky na TUL je prvořadý nákup příslušného experimentálního vybavení, zejména pak vhodných typů potenciostatů a modelových cel elektrochemických článků, jejichž příprava vyžaduje suchý box s inertní atmosférou.

Závěr

V průběhu této práce byly připraveny a charakterizovány nanostrukturované materiály pro aplikaci v elektrochemických člancích a superkapacitorech s elektrickou dvojvrstvou. První skupinou připravených materiálů byly nanovlákné struktury na bázi polyimidu a polyakrylonitrilu, které nalézají uplatnění v separátorech. Druhou skupinou byla modifikovaná uhlíková nanovlákná s uplatněním v materiálech elektrod. Tyto materiály byly připraveny z prekursoru polyakrylonitrilu a dopantů v podobě acetátu celulózy a tetraethylorthosilikátu. Parametry technologie přípravy těchto materiálů jsou uvedeny v příslušných kapitolách experimentální části práce. V průběhu přípravy materiálů byla použita široká škála analytických metod.

Morfologie materiálů byla studována skenovací a transmisní elektronovou mikroskopií. Skenovací elektronová mikroskopie potvrdila zachování nanovlákné struktury karbonizovaných vláken. Transmisní elektronová mikroskopie odhalila přítomnost karbidu křemíku ve vzorku uhlíkových nanovláken z prekursoru obsahujícího tetraethylorthosilikát. Provedení energiově disperzní rentgenové spektroskopie na témže vzorku potvrdila rovnoměrné rozložení křemíku v celém jeho objemu. U připravených vzorků byl stanoven měrný povrch metodou dusíkové adsorpce. Uhlíková nanovlákná z prekursoru obsahujícího acetát celulózy připravená za účelem dosažení vysokého měrného povrchu vykazovala měrný povrch $93 \text{ m}^2/\text{g}$. Na polyimidových nanovláknách byla měřena smáčivost jejich povrchu deionizovanou vodou a modelovým elektrolytem. Přestože je povrch silně hydrofobní, elektrolyt smáčí velmi dobře.

Termicky chemické vlastnosti vzorků byly studovány s cílem porozumění procesů probíhajících při jejich přípravě. Aplikací infračervené spektroskopie a diferenční skenovací kalorimetrie bylo dosaženo významné optimalizace procesu termické imidizace kyseliny polyamid karboxylové, která je prekurzorem polyimidu. Studováním průběhu tohoto procesu bylo dokázáno, že pro imidizaci nanovlákné vrstvy je dostačující působení teploty 220°C po dobu 60 minut. Tato doba před optimalizací procesu přesahovala šestnáct hodin. Výsledky prokázaly, že k částečné imidizaci dochází již v průběhu elektrostatického zvlákňování, což je velmi zajímavý experimentální poznatek vhodný pro další studium.

Metodou termogravimetrické analýzy byly studovány procesy imidizace polyimidu a stabilizace a karbonizace polyakrylonitrilu. Výsledky poukazují na rozpad acetátu celulózy již v průběhu stabilizace, která může být důvodem morfologických změn pozorovaných na snímcích z elektronového mikroskopu. Pro přípravu dalších vzorků je nutné studovat parametry procesu karbonizace a jejich vliv na výsledný materiál.

Připravené materiály elektrod a separátorů byly testovány na Vysokém učení technickém v Brně. Elektrodové materiály byly studovány metodou cyklické voltametrie a metodou galvanostatického cyklování. Výsledky poukázaly na přítomnost nečistot v materiálu elektrody, které se projevíly šumem na voltamogrammu v průběhu prvních cyklů. Dále byla pozorována značná nevratná kapacita v průběhu prvního nabíjecího cyklu. Elektrochemická aktivita křemíku ve vzorku z prekursoru obsahujícího tetraethylorthosilikát byla vyloučena. Galvanostatické cyklování stanovilo kapacitu obou uhlíkových materiálů na přibližně 150 mAh/g. Tato hodnota je poloviční ve srovnání s komerčně používaným grafitem, ale vzhledem k prvopočátku tohoto výzkumu na Technické univerzitě v Liberci je zde velký potenciál pro další zlepšení.

Připravené materiály separátorů na bázi polyakrylonitrilu byly testovány metodou galvanostatického cyklování v modelovém článku. Byl studován vliv separátoru na kapacitu článku v průběhu 30 cyklů a výsledky porovnány se dvěma komerčně dostupnými separátory. Nejlepších výsledků z připravených materiálů dosahoval separátor obsahující acetát celulózy, který předčil jeden ze dvou komerčně dostupných separátorů. Pro potvrzení těchto výsledků je ale nutné provést stovky nabíjecích a vybíjecích cyklů na daném separátoru a sledovat morfologické změny na skenovacím elektronovém mikroskopu.

V dalším výzkumu je vhodné provést přípravu materiálů elektrod z prekursoru polyimidu a porovnat jejich vlastnosti s uhlíkovými nanovláknými připravenými v této práci. Dále je nutné otestovat polyimidová nanovlákná v roli separátorů a připravené uhlíkové materiály v elektrodách superkapacitorů. Výsledky provedených úvodních experimentů popsanych v předkládané práci poukazují na významný potenciál aplikovaného výzkumu problematiky využití nanostrukturovaných materiálů v oblasti uchovávání elektrické energie.

Seznam použité literatury

1. POTOČNIK, Janez. *DOPORUČENÍ KOMISE ze dne 18. října 2011 o definici nanomateriálu* [online]. B.m.: Úřední věstník Evropské Unie. 18. říjen 2011 [vid. 12. březen 2015]. Dostupné z: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/PDF/?uri=CELEX:32011H0696&from=EN>
2. EDELSTEIN, A. S. a R. C. CAMMARATRA. *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications, Second Edition*. B.m.: CRC Press, 1998. ISBN 9780750305785.
3. RAMAKRISHNA, Seeram, Kazutoshi FUJIHARA, Wee-Eong TEO, Teik-Cheng LIM a Zuwei MA. *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers* [online]. B.m.: WORLD SCIENTIFIC, 2005 [vid. 1. květen 2015]. ISBN 978-981-256-415-3, 978-981-256-761-1. Dostupné z: <http://www.worldscientific.com/worldscibooks/10.1142/5894>
4. ANDRADY, A. L. *Science and technology of polymer nanofibers*. Hoboken, N.J: Wiley, 2008. ISBN 9780471790594 0471790591.
5. HAGHI, A. K. *Electrospinning of nanofibers in textiles*. Toronto: Apple Acad. Press, 2012. ISBN 9781926895048 9781926895048.
6. SARKAR, Kamal, Carlos GOMEZ, Steve ZAMBRANO, Michael RAMIREZ, Eugenio DE HOYOS, Horacio VASQUEZ a Karen LOZANO. *Electrospinning to ForcespinningTM. Materials Today* [online]. 2010, roč. 13, č. 11, s. 12–14 [vid. 1. květen 2015]. ISSN 1369-7021. Dostupné z: doi:10.1016/S1369-7021(10)70199-1
7. HUANG, Chaobo, Shuiliang CHEN, Chuilin LAI, Darrell H. RENEKER, Haiyan QIU, Ying YE a Haoqing HOU. *Electrospun polymer nanofibres with small diameters. Nanotechnology* [online]. 2006, roč. 17, č. 6, s. 1558 [vid. 1. květen 2015]. ISSN 0957-4484. Dostupné z: doi:10.1088/0957-4484/17/6/004
8. BHARDWAJ, Nandana a Subhas C. KUNDU. *Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. Biotechnology Advances* [online]. 2010, roč. 28, č. 3, s. 325–347 [vid. 6. květen 2015]. ISSN 0734-9750. Dostupné z: doi:10.1016/j.biotechadv.2010.01.004
9. LINDEN, David a Thomas B. REDDY, ed. *Handbook of batteries*. 3rd ed. New York: McGraw-Hill, 2002. McGraw-Hill handbooks. ISBN 0071359788.
10. NOVÁK, Josef a VYSOKÁ ŠKOLA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ V PRAZE. *Fyzikální chemie: bakalářský a magisterský kurz*. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2008. ISBN 9788070806753.
11. ATKINS, Peter a Julio de PAULA. *Atkins' Physical Chemistry*. B.m.: Oxford University Press, 2010. ISBN 9780199543373.
12. PURDUE UNIVERSITY. *Equilibrium Constant and Free Energy Change for an Electrochemical Cell. Department of Chemistry - Purdue University* [online]. [vid. 3. březen 2015]. Dostupné z: http://www.chem.purdue.edu/gchelp/howtosolveit/Electrochem/Equilibrium_constant_free_energy.htm

13. BUCHMANN, Isidor. *Batteries in a Portable World: A Handbook on Rechargeable Batteries for Non-Engineers, Third Edition*. 3rd edition. Bristish Columbia: Cadex Electronics Inc., 2011. ISBN 9780968211830.
14. PERA, Marie-Cécile, Daniel HISSEL, Hamid GUALOUS a Christophe TURPIN. *Electrochemical Components*. B.m.: John Wiley & Sons, 2013. ISBN 9781118576922.
15. CELGARD. Celgard | Battery Separators. Battery Membranes. *Celgard* [online]. [vid. 2. únor 2015]. Dostupné z: <http://www.celgard.com/>
16. ABRAHAM, K.M. Directions in secondary lithium battery research and development. *Electrochimica Acta* [online]. 1993, roč. 38, č. 9, s. 1233–1248 [vid. 2. září 2013]. ISSN 0013-4686. Dostupné z: doi:10.1016/0013-4686(93)80054-4
17. 100,000 Sony Batteries Recalled. *InformationWeek* [online]. [vid. 3. březen 2015]. Dostupné z: <http://www.informationweek.com/hardware/desktop/100000-sony-batteries-recalled/211800559>
18. YEON, Daeyong, Yunju LEE, Myung-Hyun RYOU a Yong Min LEE. New flame-retardant composite separators based on metal hydroxides for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta* [online]. 2015, roč. 157, s. 282–289 [vid. 2. březen 2015]. ISSN 0013-4686. Dostupné z: doi:10.1016/j.electacta.2015.01.078
19. JI, Liwen, Zhan LIN, Andrew J. MEDFORD a Xiangwu ZHANG. Porous carbon nanofibers from electrospun polyacrylonitrile/SiO₂ composites as an energy storage material. *Carbon* [online]. 2009, roč. 47, č. 14, s. 3346–3354 [vid. 5. březen 2015]. ISSN 0008-6223. Dostupné z: doi:10.1016/j.carbon.2009.08.002
20. ENDO, M, C KIM, K NISHIMURA, T FUJINO a K MIYASHITA. Recent development of carbon materials for Li ion batteries. *Carbon* [online]. 2000, roč. 38, č. 2, s. 183–197 [vid. 1. květen 2015]. ISSN 0008-6223. Dostupné z: doi:10.1016/S0008-6223(99)00141-4
21. NUNES-PEREIRA, J., C. M. COSTA a S. LANCEROS-MÉNDEZ. Polymer composites and blends for battery separators: State of the art, challenges and future trends. *Journal of Power Sources* [online]. 2015, roč. 281, s. 378–398 [vid. 2. březen 2015]. ISSN 0378-7753. Dostupné z: doi:10.1016/j.jpowsour.2015.02.010
22. SCROSATI, Bruno a Jürgen GARCHE. Lithium batteries: Status, prospects and future. *Journal of Power Sources* [online]. 2010, roč. 195, č. 9, s. 2419–2430 [vid. 29. srpen 2013]. ISSN 0378-7753. Dostupné z: doi:10.1016/j.jpowsour.2009.11.048
23. MANUEL STEPHAN, A. Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries. *European Polymer Journal* [online]. 2006, roč. 42, č. 1, s. 21–42 [vid. 1. září 2013]. ISSN 0014-3057. Dostupné z: doi:10.1016/j.eurpolymj.2005.09.017
24. CEDER, G., G. HAUTIER, A. JAIN a S.p. ONG. Recharging lithium battery research with first-principles methods. *MRS Bulletin* [online]. 2011, roč. 36, č. 03, s. 185–191. Dostupné z: doi:10.1557/mrs.2011.31
25. LI, Naichao, Charles R. MARTIN a Bruno SCROSATI. Nanomaterial-based Li-ion battery electrodes. *Journal of Power Sources* [online]. 2001, roč. 97–98, Proceedings of

the 10th International Meeting on Lithium Batteries, s. 240–243 [vid. 4. březn 2015]. ISSN 0378-7753. Dostupné z: doi:10.1016/S0378-7753(01)00760-1

26. NAN, Ding, Jian-Gan WANG, Zheng-Hong HUANG, Lei WANG, Wanci SHEN a Feiyu KANG. Highly porous carbon nanofibers from electrospun polyimide/SiO₂ hybrids as an improved anode for lithium-ion batteries. *Electrochemistry Communications* [online]. 2013, roč. 34, s. 52–55 [vid. 1. únor 2015]. ISSN 1388-2481. Dostupné z: doi:10.1016/j.elecom.2013.05.010

27. DONNET, Jean-Baptiste a Roop Chand BANSAL. *Carbon Fibers, Third Edition*,. B.m.: CRC Press, 1998. ISBN 9780824701727.

28. JI, Liwen, Yingfang YAO, Ozan TOPRAKCI, Zhan LIN, Yinzhen LIANG, Quan SHI, Andrew J. MEDFORD, Christopher R. MILLNS a Xiangwu ZHANG. Fabrication of carbon nanofiber-driven electrodes from electrospun polyacrylonitrile/polypyrrole bicomponents for high-performance rechargeable lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* [online]. 2010, roč. 195, č. 7, s. 2050–2056 [vid. 30. duben 2015]. ISSN 0378-7753. Dostupné z: doi:10.1016/j.jpowsour.2009.10.021

29. JAYAPAL, Suganya, Ramalakshmi MARIAPPAN, Sasikala SUNDAR a Shakkthivel PIRAMAN. Electrochemical behavior of LiMn₂-X-YTiXFeYO₄ as cathode material for Lithium ion batteries. *Journal of Electroanalytical Chemistry* [online]. 2014, roč. 720–721, s. 58–63 [vid. 28. únor 2015]. ISSN 1572-6657. Dostupné z: doi:10.1016/j.jelechem.2014.03.016

30. MYUNG, Seung-Taek, Khalil AMINE a Yang-Kook SUN. Nanostructured cathode materials for rechargeable lithium batteries. *Journal of Power Sources* [online]. 2015, roč. 283, s. 219–236 [vid. 7. duben 2015]. ISSN 0378-7753. Dostupné z: doi:10.1016/j.jpowsour.2015.02.119

31. HUANG, H., S.-C. YIN a L.F. NAZAR. Approaching theoretical capacity of LiFePO₄ at room temperature at high rates. *Electrochemical and Solid-State Letters* [online]. 2001, roč. 4, č. 10, s. A170–A172. ISSN 1099-0062. Dostupné z: doi:10.1149/1.1396695

32. MYUNG, S.-T., K. AMINE a Y.-K. SUN. Surface modification of cathode materials from nano-to microscale for rechargeable lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry* [online]. 2010, roč. 20, č. 34, s. 7074–7095. ISSN 0959-9428. Dostupné z: doi:10.1039/c0jm00508h

33. YING, Jierong, Min LEI, Changyin JIANG, Chunrong WAN, Xiangming HE, Jianjun LI, Li WANG a Jianguo REN. Preparation and characterization of high-density spherical Li_{0.97}Cr_{0.01}FePO₄/C cathode material for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources* [online]. 2006, roč. 158, č. 1, s. 543–549 [vid. 10. duben 2015]. ISSN 0378-7753. Dostupné z: doi:10.1016/j.jpowsour.2005.08.045

34. OH, S.W., S-T. MYUNG, S-M. OH, K.H. OH, K. AMINE, B. SCROSATI a Y-K. SUN. Double carbon coating of LiFePO₄ as high rate electrode for rechargeable lithium batteries. *Advanced Materials* [online]. 2010, roč. 22, č. 43, s. 4842–4845. ISSN 0935-9648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.200904027

35. WANG, Deyu, Hilmi BUQA, Michael CROUZET, Gianluca DEGHENGI, Thierry DREZEN, Ivan EXNAR, Nam-Hee KWON, James H. MINERS, Laetitia POLETTTO a Michael GRÄTZEL. High-performance, nano-structured LiMnPO_4 synthesized via a polyol method. *Journal of Power Sources* [online]. 2009, roč. 189, č. 1, Selected Papers presented at the 14th INTERNATIONAL MEETING ON LITHIUM BATTERIES (IMLB-2008), s. 624–628 [vid. 11. duben 2015]. ISSN 0378-7753. Dostupné z: doi:10.1016/j.jpowsour.2008.09.077
36. KIM, Yeon-Joo, Hyun-Soo KIM, Chil-Hoon DOH, Seok Hong KIM a Sang-Min LEE. Technological potential and issues of polyacrylonitrile based nanofiber non-woven separator for Li-ion rechargeable batteries. *Journal of Power Sources* [online]. 2013, roč. 244, 16th International Meeting on Lithium Batteries (IMLB), s. 196–206 [vid. 2. březem 2015]. ISSN 0378-7753. Dostupné z: doi:10.1016/j.jpowsour.2013.01.166
37. JUNG, Hong-Ryun, Dong-Hyuk JU, Wan-Jin LEE, Xiangwu ZHANG a Richard KOTEK. Electrospun hydrophilic fumed silica/polyacrylonitrile nanofiber-based composite electrolyte membranes. *Electrochimica Acta* [online]. 2009, roč. 54, č. 13, s. 3630–3637 [vid. 5. březem 2015]. ISSN 0013-4686. Dostupné z: doi:10.1016/j.electacta.2009.01.039
38. YANILMAZ, Meltem, Yao LU, Ying LI a Xiangwu ZHANG. SiO_2 /polyacrylonitrile membranes via centrifugal spinning as a separator for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources* [online]. 2015, roč. 273, s. 1114–1119 [vid. 2. březem 2015]. ISSN 0378-7753. Dostupné z: doi:10.1016/j.jpowsour.2014.10.015
39. CHOI, Sung-Seen, Young Soo LEE, Chang Whan JOO, Seung Goo LEE, Jong Kyoo PARK a Kyoo-Seung HAN. Electrospun PVDF nanofiber web as polymer electrolyte or separator. *Electrochimica Acta* [online]. 2004, roč. 50, č. 2–3, Polymer Batteries and Fuel Cells: Selection of Papers from First International Conference, s. 339–343 [vid. 30. duben 2015]. ISSN 0013-4686. Dostupné z: doi:10.1016/j.electacta.2004.03.057
40. JIANG, Wen, Zhihong LIU, Qingshan KONG, Jianhua YAO, Chuanjian ZHANG, Pengxian HAN a Guanglei CUI. A high temperature operating nanofibrous polyimide separator in Li-ion battery. *Solid State Ionics* [online]. 2013, roč. 232, s. 44–48 [vid. 2. září 2013]. ISSN 0167-2738. Dostupné z: doi:10.1016/j.ssi.2012.11.010
41. WANG, QiuJun, Wei-Li SONG, Luning WANG, Yu SONG, Qiao SHI a Li-Zhen FAN. Electrospun polyimide-based fiber membranes as polymer electrolytes for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta* [online]. 2014, roč. 132, s. 538–544 [vid. 2. březem 2015]. ISSN 0013-4686. Dostupné z: doi:10.1016/j.electacta.2014.04.053
42. MIAO, Yue-E, Guan-Nan ZHU, Haoqing HOU, Yong-Yao XIA a Tianxi LIU. Electrospun polyimide nanofiber-based nonwoven separators for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* [online]. 2013, roč. 226, s. 82–86 [vid. 2. březem 2015]. ISSN 0378-7753. Dostupné z: doi:10.1016/j.jpowsour.2012.10.027
43. JIRSAK, Oldrich, Petr SYSEL, Filip SANETRNIK, Jakub HRUZA a Jiri CHALOUPEK. Polyamic Acid Nanofibers Produced by Needleless Electrospinning. *Journal of Nanomaterials* [online]. 2010, roč. 2010 [vid. 13. prosinec 2013]. ISSN 1687-4110. Dostupné z: doi:10.1155/2010/842831

44. RATTA, Varun. *Crystallization, Morphology, Thermal Stability and Adhesive Properties of Novel High Performance Semicrystalline Polyimides* [online]. 21. květen 1999 [vid. 2. duben 2015]. Dostupné z: <http://scholar.lib.vt.edu/theses/available/etd-051799-162256/>
45. KAILANI, Mohammed H. a Chong Sook Paik SUNG. Chemical Imidization Study by Spectroscopic Techniques. 1. Model Amic Acids. *Macromolecules* [online]. 1998, roč. 31, č. 17, s. 5771–5778 [vid. 2. duben 2015]. ISSN 0024-9297. Dostupné z: doi:10.1021/ma980095d
46. DIAHAM, S., M.L. LOCATELLI, T. LEBEY a D. MALEC. Thermal imidization optimization of polyimide thin films using Fourier transform infrared spectroscopy and electrical measurements. *Thin Solid Films* [online]. 2011, roč. 519, č. 6, s. 1851–1856 [vid. 6. prosinec 2013]. ISSN 0040-6090. Dostupné z: doi:10.1016/j.tsf.2010.10.031
47. WINTER, Martin a Ralph J. BRODD. What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors? *Chemical Reviews* [online]. 2004, roč. 104, č. 10, s. 4245–4270 [vid. 21. duben 2015]. ISSN 0009-2665, 1520-6890. Dostupné z: doi:10.1021/cr020730k
48. SCHULTZ, Laura I. a Nicholas P. QUERQUES. Tracing the ultracapacitor commercialization pathway. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. 2014, roč. 39, s. 1119–1126 [vid. 29. duben 2015]. ISSN 1364-0321. Dostupné z: doi:10.1016/j.rser.2014.07.145
49. HAHN, Matthias, Patrick RUCH, Roland GALLAY, Alfred SIGGEL a Rüdiger KÖTZ. Voltage limitation of supercapacitors by charge-induced strain and gas evolution. [online]. nedatováno [vid. 30. duben 2015]. Dostupné z: http://www.garmanage.com/cartable/Contacting/%26cache_%26biblio/ESSCAP06-16-Hahn-Gallay.pdf
50. CHEN, Tao a Liming DAI. Carbon nanomaterials for high-performance supercapacitors. *Materials Today* [online]. 2013, roč. 16, č. 7–8, s. 272–280 [vid. 21. duben 2015]. ISSN 1369-7021. Dostupné z: doi:10.1016/j.mattod.2013.07.002
51. SYAHIDAH, S. Nuur a S. R. MAJID. Super-capacitive electro-chemical performance of polymer blend gel polymer electrolyte (GPE) in carbon-based electrical double-layer capacitors. *Electrochimica Acta* [online]. 2013, roč. 112, s. 678–685 [vid. 29. duben 2015]. ISSN 0013-4686. Dostupné z: doi:10.1016/j.electacta.2013.09.008
52. Maxwell Technologies K2 2.85V/3400F Cell - High Capacity Cells. *Maxwell Technologies* [online]. [vid. 29. duben 2015]. Dostupné z: <http://www.maxwell.com/products/ultracapacitors/k2-2-85-series>
53. AN, Geon-Hyoung, Hyo-Jin AHN a Woong-Ki HONG. Electrochemical properties for high surface area and improved electrical conductivity of platinum-embedded porous carbon nanofibers. *Journal of Power Sources* [online]. 2015, roč. 274, s. 536–541 [vid. 21. duben 2015]. ISSN 0378-7753. Dostupné z: doi:10.1016/j.jpowsour.2014.10.086
54. JU, Y.-W., S.-H. PARK, H.-R. JUNG a W.-J. LEE. Electrospun activated carbon nanofibers electrodes based on polymer blends. *Journal of the Electrochemical Society* [online]. 2009, roč. 156, č. 6, s. A489–A494. ISSN 0013-4651. Dostupné z: doi:10.1149/1.3116245

55. LAI, Ching-Chang a Chieh-Tsung LO. Preparation of Nanostructural Carbon Nanofibers and Their Electrochemical Performance for Supercapacitors. *Electrochimica Acta* [online]. nedatováno [vid. 26. únor 2015]. ISSN 0013-4686. Dostupné z: doi:10.1016/j.electacta.2015.02.143
56. KIM, Bo-Hye, Kap Seung YANG a John P. FERRARIS. Highly conductive, mesoporous carbon nanofiber web as electrode material for high-performance supercapacitors. *Electrochimica Acta* [online]. 2012, roč. 75, s. 325–331 [vid. 29. březen 2015]. ISSN 0013-4686. Dostupné z: doi:10.1016/j.electacta.2012.05.004
57. WANG, Qiang, Qi CAO, Xianyou WANG, Bo JING, Hao KUANG a Ling ZHOU. Dual template method to prepare hierarchical porous carbon nanofibers for high-power supercapacitors. *Journal of Solid State Electrochemistry* [online]. 2013, roč. 17, č. 10, s. 2731–2739 [vid. 26. únor 2015]. ISSN 1432-8488, 1433-0768. Dostupné z: doi:10.1007/s10008-013-2166-4
58. KIM, Bo-Hye, Kap Seung YANG a Hee-Gweon WOO. Thin, bendable electrodes consisting of porous carbon nanofibers via the electrospinning of polyacrylonitrile containing tetraethoxy orthosilicate for supercapacitor. *Electrochemistry Communications* [online]. 2011, roč. 13, č. 10, s. 1042–1046 [vid. 26. únor 2015]. ISSN 1388-2481. Dostupné z: doi:10.1016/j.elecom.2011.06.024
59. TRAN, Chau a Vibha KALRA. Fabrication of porous carbon nanofibers with adjustable pore sizes as electrodes for supercapacitors. *Journal of Power Sources* [online]. 2013, roč. 235, s. 289–296 [vid. 1. únor 2015]. ISSN 0378-7753. Dostupné z: doi:10.1016/j.jpowsour.2013.01.080
60. ZHENG, Jifu, Qingyi HE, Chunli LIU, Ting YUAN, Suobo ZHANG a Hui YANG. Nafion-microporous organic polymer networks composite membranes. *Journal of Membrane Science* [online]. 2015, roč. 476, s. 571–579 [vid. 30. duben 2015]. ISSN 0376-7388. Dostupné z: doi:10.1016/j.memsci.2014.10.057
61. KIM, B. C., J. S. KWON, J. M. KO, J. H. PARK, C. O. TOO a G. G. WALLACE. Preparation and enhanced stability of flexible supercapacitor prepared from Nafion/polyaniline nanofiber. *Synthetic Metals* [online]. 2010, roč. 160, č. 1–2, s. 94–98 [vid. 30. duben 2015]. ISSN 0379-6779. Dostupné z: doi:10.1016/j.synthmet.2009.10.011
62. LYMAN, Charles E., Dale E. NEWBURY, Joseph GOLDSTEIN, David B. WILLIAMS, Alton D. Romig JR, John ARMSTRONG, Patrick ECHLIN, Charles FIORI, David C. JOY, Eric LIFSHIN a Klaus-Rüdiger PETERS. *Scanning Electron Microscopy, X-Ray Microanalysis, and Analytical Electron Microscopy: A Laboratory Workbook*. B.m.: Springer Science & Business Media, 2012. ISBN 9781461306351.
63. REIMER, Ludwig a Helmut KOHL. *Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation*. B.m.: Springer Science & Business Media, 2008. ISBN 9780387400938.
64. CONDON, James B. *Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption: Measurements and Theory*. B.m.: Elsevier, 2006. ISBN 9780080481265.
65. GABBOTT, Paul. *Principles and Applications of Thermal Analysis*. B.m.: John Wiley & Sons, 2008. ISBN 9780470698129.

66. STUART, Barbara H. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. B.m.: John Wiley & Sons, 2004. ISBN 9780470011133.
67. BEGUIN, Francois a Elzbieta FRACKOWIAK. *Carbons for Electrochemical Energy Storage and Conversion Systems*. B.m.: CRC Press, 2009. ISBN 9781420055405.