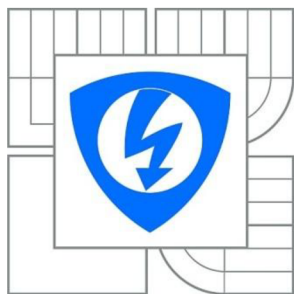


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH
TECHNOLOGIÍ

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

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

APROTICKÉ ELEKTROLYTY S RETARDÉRY HOŘENÍ

APROTIC ELECTROLYTES WITH FIRE RETARDANT

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Mgr. KAMIL HLAVA

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. MARIE SEDLAŘÍKOVÁ, CSc.



VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky
a komunikačních technologií
Ústav elektrotechnologie

Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor
Elektrotechnická výroba a management

Student: Mgr. Kamil Hlava

ID: 165840

Ročník: 2

Akademický rok: 2014/2015

NÁZEV TÉMATU:

Aprotické elektrolyty s retardéry hoření

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Prostudujte literaturu, týkající se elektrolytů pro lithno-iontové akumulátory. Připravte aprotické kapalně elektrolyty na bázi sulfolanu s přídavkem retardéry hoření a proměřte jejich vlastnosti (konduktivitu a bod hoření). Výsledky vyhodnoťte.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucí práce.

Termín zadání: 10.2.2015

Termín odevzdání: 28.5.2015

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

doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.

Předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

Autor diplomové práce nesmí při vytváření diplomové práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

ABSTRAKT

Tato práce se zabývá kapalnými aprotickými elektrolyty na bázi sulfolanu s přidavkem retardéru hoření. Teoretická část práce obsahuje vysvětlení pojmů, především se zaměřením na aprotické elektrolyty, retardéry hoření a jejich použitelnost v praxi. Rovněž je zde rozebrána problematika lithno-iontového akumulátoru a používané materiály v akumulátoru se zaměřením na funkci elektrolytu. V praktické části si práce klade za úlohu proměření vlastností aprotických elektrolytů, tzn. konduktivitu, potenciálové okno a bod vzplanutí, součástí praktické části je vyhodnocení výsledků měření.

KLÍČOVÁ SLOVA:

Aprotické elektrolyty; retardéry hoření; trifenyl-fosfát; dimethyl methylfosfonát; rozpouštědla; sulfolan; lithná sůl; bod vzplanutí; vodivost elektrolytů; potenciálové okno, lithno-iontové akumulátory.

ABSTRACT

This thesis deals with liquid aprotic electrolytes based on sulfolane with added flame retardant. The theoretical part of the thesis explains concepts - mainly aprotic electrolytes, flame retardants, and their practical use. It also discusses lithium - ion accumulators and materials used in them while focusing on the electrolyte function. The practical part of the thesis aims to measure the properties of aprotic electrolytes: their conductivity, potential window and flashpoint. It also contains a review of the measurement results.

KEY WORDS:

Aprotic electrolytes; flame retardants; triphenyl phosphate; dimethyl methylphosphonate; sulfolane; lithium salt; flashpoint; electrolyte conductivity; potential window; lithium – ion accumulators.

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE:

Bibliografická citace práce:

HLAVA, K. *Aprotické elektrolyty s retardéry hoření*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2015. 71 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.

PROHLÁŠENÍ:

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci na téma „*Aprotické elektrolyty s retardéry hoření*“ vypracoval samostatně pod vedením vedoucí diplomové práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této diplomové práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brně dne 27.5.2015

.....

(podpis autora)

PODĚKOVÁNÍ:

Děkuji vedoucí diplomové práce paní doc. Ing. Marii Sedlaříkové, CSc., prof. Ing. Jiřímu Vondrákovi, DrSc., za účinnou metodickou a pedagogickou pomoc, odborné vedení a další cenné rady při zpracování práce. Rovněž chci poděkovat za podporu trpělivé manželce, svým dvěma dětem, bez jejichž pomoci by práce vznikla za poloviční dobu. Velký dík za podporu patří mým kamarádům Marko Klůzovi, Josefu Pavlátovi a Janu Kuželovi. V neposlední řadě bych chtěl poděkovat svému zaměstnavateli, bez něhož by tato práce zřejmě nikdy nevznikla.

OBSAH

SEZNAM OBRÁZKŮ.....	8
SEZNAM TABULEK	10
SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	11
ÚVOD	13
1 ELEKTROLYTY	14
1.1 PEVNÉ ELEKTROLYTY	14
1.2 KAPALNÉ ELEKTROLYTY	14
1.3 GELOVÉ ELEKTROLYTY	15
2 VEDENÍ ELEKTRICKÉHO PROUDU V ELEKTROLYTECH.....	15
2.1 VODIVOST ELEKTROLYTU	16
2.1.1 IONTOVÁ VODIVOST.....	17
2.1.2 ELEKTROFORETICKÁ VODIVOST	18
2.1.3 ELEKTRONOVÁ VODIVOST	18
2.2 DYNAMICKÁ VISKOZITA KAPALNÉHO ELEKTROLYTU	18
3 LITHNO-IONTOVÉ AKUMULÁTORY	20
3.1 KONSTRUKCE LITHNO-IONTOVÝCH AKUMULÁTORŮ	22
3.2 BEZPEČNOST LITHIOVÝCH AKUMULÁTORŮ.....	23
3.3 OCHRANA PROTI VZNIKU POŽÁRU U LITHIOVÝCH AKUMULÁTORŮ.....	23
4 RETARDÉRY HOŘENÍ	24
4.1 ROZDĚLENÍ RETARDÉRŮ HOŘENÍ	25
4.2 MECHANISMY RETARDACE HOŘENÍ	26
4.3 DĚLENÍ RETARDÉRŮ PODLE SLOŽENÍ.....	26
4.4 POPIS POUŽITÝCH RETARDÉRŮ HOŘENÍ.....	28
5 HOŘENÍ.....	31
5.1 HOŘLAVOST MATERIÁLU	31
5.2 HOŘLAVOST ROZPOUŠTĚDEL PRO LITHNO-IONTOVÉ AKUMULÁTORY	32
6 ROZPOUŠTĚDLA.....	32
6.1 DĚLENÍ ROZPOUŠTĚDEL	32
6.1.1 POLÁRNÍ ROZPOUŠTĚDLA	32
6.1.2 NEPOLÁRNÍ ROZPOUŠTĚDLA	33
6.2 VLASTNOSTI ROZPOUŠTĚDEL.....	33
6.2.1 DIPÓLOVÝ MOMENT.....	33
6.2.2 RELATIVNÍ PERMITIVITA.....	34
6.2.3 ELEKTRICKÁ VODIVOST	34
6.3 APROTICKÁ ROZPOUŠTĚDLA PRO LITHNO-IONTOVÉ AKUMULÁTORY.....	34
6.4 POPIS POUŽITÝCH ROZPOUŠTĚDEL.....	35

6.4.1 SULFOLAN.....	35
6.4.2 PROPYLENKARBONÁT.....	36
6.4.3 ETHYLENKARBONÁT.....	37
7 SOLI POUŽITELNÉ PRO ELEKTROLYTY AKUMULÁTORŮ	38
8 POUŽITÉ MĚŘÍCÍ METODY.....	39
8.1 CLEVELANDOVA METODA OTEVŘENÉHO KELÍMKU	39
8.2 VOLTAMETRIE S LINEÁRNÍM SKENEM.....	40
8.3 MĚŘENÍ ELEKTRICKÉ VODIVOSTI.....	41
9 PRAKTICKÁ ČÁST.....	41
9.1 PŘÍPRAVA VZORKŮ	41
9.2 MĚŘENÍ VODIVOSTI ELEKTROLYTU VODIVOSTNÍ CELOU	44
9.2.1 VÝPOČET KONSTANTY VODIVOSTNÍ NÁDOBKY	46
9.2.2 VÝPOČET MĚRNÉ VODIVOSTI JEDNOTLIVÝCH VZORKŮ	47
9.3 MĚŘENÍ BODU VZPLANUTÍ.....	51
9.4 MĚŘENÍ POTENCIÁLOVÉHO OKNA	57
9.5 ZHODNOCENÍ NAMĚŘENÝCH VÝSLEDKŮ	65
10 ZÁVĚR.....	66
POUŽITÁ LITERATURA	67
PŘÍLOHY	70

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obrázek 1 - Vedení elektrického proudu v elektrolytu [5]</i>	16
<i>Obrázek 2 - Druhy proudění [3]</i>	19
<i>Obrázek 3 - Schéma chemických dějů v Li-ion baterii [2]</i>	20
<i>Obrázek 4 - Vybijecí křivky akumulátoru Li-ion [12]</i>	21
<i>Obrázek 5 - Průběh napětí, proudu a stupně nabití akumulátoru Li-ion [13]</i>	21
<i>Obrázek 6 - Struktura lithno-iontového akumulátoru</i>	23
<i>Obrázek 7 - Molekula dimethyl-methylfosfonátu [19]</i>	29
<i>Obrázek 8 - Vzorec molekuly dimethyl methylfosfonátu [19]</i>	29
<i>Obrázek 9 - Molekula trifenyl-fosfátu [20]</i>	30
<i>Obrázek 10 - Vzorec molekuly trifenyl-fosfátu [20]</i>	30
<i>Obrázek 11 – Molekula sulfolanu [25]</i>	35
<i>Obrázek 12 - Vzorec sulfolanu [25]</i>	36
<i>Obrázek 13 - Molekula propylenkarbonátu [26]</i>	36
<i>Obrázek 14 - Vzorec propylenkarbonátu [26]</i>	37
<i>Obrázek 15 - Molekula ethylenkarbonátu [27]</i>	38
<i>Obrázek 16 - Vzorec ethylenkarbonátu [27]</i>	38
<i>Obrázek 17 - Molekula chloristanu lithného [28]</i>	39
<i>Obrázek 18 - Vzorec chloristanu lithného [28]</i>	39
<i>Obrázek 19 - Vzorčky namíchaných elektrolytů</i>	44
<i>Obrázek 20 - Vodivostní cela KC 503 [32]</i>	45
<i>Obrázek 21 – Ukázka grafického rozhraní programu EC-Lab</i>	46
<i>Obrázek 22 – Grafické zobrazení vodivosti elektrolytu 1M LiClO₄ + S + PC + DMMP</i>	48
<i>Obrázek 23 – Grafické zobrazení vodivosti elektrolytu 1M LiClO₄ + S + PC + TPP</i>	48
<i>Obrázek 24 – Grafické zobrazení vodivosti elektrolytu 1M LiClO₄ + S + EC + DMMP</i>	49
<i>Obrázek 25 – Grafické zobrazení vodivosti elektrolytu 1M LiClO₄ + S + EC + TPP</i>	50
<i>Obrázek 26 – Grafické zobrazení srovnání vodivosti elektrolytů</i>	50
<i>Obrázek 27 - Grafické zobrazení srovnání vodivosti elektrolytů – DP Bajer</i>	51
<i>Obrázek 28 - Přístroj SETAFLASH SERIES 3</i>	52
<i>Obrázek 29 - Grafické zobrazení bodů vzplanutí elektrolytu 1M LiClO₄ + S + PC + DMMP</i>	53
<i>Obrázek 30 - Grafické zobrazení bodů vzplanutí elektrolytu 1M LiClO₄ + S + PC + TPP</i>	54
<i>Obrázek 31 - Grafické zobrazení bodů vzplanutí elektrolytu 1M LiClO₄ + S + EC + DMMP</i>	55

<i>Obrázek 32 - Grafické zobrazení bodů vzplanutí elektrolytu 1M LiClO₄ + S + EC + TPP</i>	<i>55</i>
<i>Obrázek 33 - Grafické zobrazení srovnání bodů vzplanutí elektrolytů.....</i>	<i>56</i>
<i>Obrázek 34 - Grafické zobrazení srovnání bodů vzplanutí elektrolytů – DP Bajer.....</i>	<i>56</i>
<i>Obrázek 35 – Sestavená cela se vzorkem elektrolytu pro měření potenciálového okna</i>	<i>57</i>
<i>Obrázek 36 – Potenciostat VMP3 BioLogic.....</i>	<i>57</i>
<i>Obrázek 37 – Grafické zobrazení potenciálového okna 1M LiClO₄ + S + EC</i>	<i>59</i>
<i>Obrázek 38 – Grafické zobrazení potenciálového okna 1M LiClO₄ + S + PC</i>	<i>59</i>
<i>Obrázek 39 – Grafické zobrazení potenciálového okna 1M LiClO₄ + S + EC + 3% DMMP</i>	<i>59</i>
<i>Obrázek 40 – Grafické zobrazení potenciálového okna 1M LiClO₄ + S + EC + 10% DMMP</i>	<i>60</i>
<i>Obrázek 41 – Grafické zobrazení potenciálového okna 1M LiClO₄ + S + EC + 15% DMMP</i>	<i>60</i>
<i>Obrázek 42 – Grafické zobrazení potenciálového okna 1M LiClO₄ + S + EC + 20% DMMP.....</i>	<i>60</i>
<i>Obrázek 43 – Grafické zobrazení potenciálového okna 1M LiClO₄ + S + EC + 3% TPP</i>	<i>61</i>
<i>Obrázek 44 – Grafické zobrazení potenciálového okna 1M LiClO₄ + S + EC + 10% TPP</i>	<i>61</i>
<i>Obrázek 45 – Grafické zobrazení potenciálového okna 1M LiClO₄ + S + EC + 15% TPP</i>	<i>61</i>
<i>Obrázek 46 - Grafické zobrazení potenciálového okna 1M LiClO₄ + S + EC + 20% TPP</i>	<i>62</i>
<i>Obrázek 47 - Grafické zobrazení potenciálového okna 1M LiClO₄ + S + PC + 3% DMMP.....</i>	<i>62</i>
<i>Obrázek 48 - Grafické zobrazení potenciálového okna 1M LiClO₄ + S + PC + 10% DMMP.....</i>	<i>62</i>
<i>Obrázek 49 - Grafické zobrazení potenciálového okna 1M LiClO₄ + S + PC + 15% DMMP</i>	<i>63</i>
<i>Obrázek 50 - Grafické zobrazení potenciálového okna 1M LiClO₄ + S + PC + 20% DMMP</i>	<i>63</i>
<i>Obrázek 51 - Grafické zobrazení potenciálového okna 1M LiClO₄ + S + PC + 3% TPP.....</i>	<i>63</i>
<i>Obrázek 52 - Grafické zobrazení potenciálového okna 1M LiClO₄ + S + PC + 10% TPP.....</i>	<i>64</i>
<i>Obrázek 53 - Grafické zobrazení potenciálového okna 1M LiClO₄ + S + PC + 15% TPP.....</i>	<i>64</i>
<i>Obrázek 54 - Grafické zobrazení potenciálového okna 1M LiClO₄ + S + PC + 20% TPP.....</i>	<i>64</i>
<i>Obrázek 55 - Ukázka grafického rozhraní programu EC-Lab (měření potenciálového okna).....</i>	<i>71</i>

SEZNAM TABULEK

<i>Tabulka 1 - Vlastnosti DMMP</i>	29
<i>Tabulka 2 - Vlastnosti TPP</i>	30
<i>Tabulka 3 - Třídění nebezpečnosti u teploty vzplanutí</i>	31
<i>Tabulka 4 - Vlastnosti sulfolanu</i>	35
<i>Tabulka 5 - Vlastnosti propylenkarbonátu</i>	37
<i>Tabulka 6 - Vlastnosti ethylenkarbonátu</i>	37
<i>Tabulka 7 - Parametry váhy DENVER INSTRUMENT SL-324</i>	42
<i>Tabulka 8 - Koncentrace elektrolytů s DMMP</i>	42
<i>Tabulka 9 - Koncentrace elektrolytů s TPP</i>	43
<i>Tabulka 10 - Vodivostní cela typu KC 503</i>	45
<i>Tabulka 11 - Vodivost elektrolytu 1M LiClO₄ + S + PC + DMMP</i>	47
<i>Tabulka 12 - Vodivost elektrolytu 1M LiClO₄ + S + PC + TPP</i>	48
<i>Tabulka 13 - Vodivost elektrolytu 1M LiClO₄ + S + EC + DMMP</i>	49
<i>Tabulka 14 - Vodivost elektrolytu 1M LiClO₄ + S + EC + TPP</i>	49
<i>Tabulka 15 - Parametry přístroje SETAFLASH SERIES 3</i>	51
<i>Tabulka 16 - Body vzplanutí elektrolytu 1M LiClO₄ + S + PC + DMMP</i>	53
<i>Tabulka 17 - Body vzplanutí elektrolytu 1M LiClO₄ + S + PC + TPP</i>	53
<i>Tabulka 18 - Body vzplanutí elektrolytu 1M LiClO₄ + S + EC + DMMP</i>	54
<i>Tabulka 19 - Body vzplanutí elektrolytu 1M LiClO₄ + S + EC + TPP</i>	55
<i>Tabulka 20 - Velikost potenciálových oken 1M LiClO₄ + S + PC + DMMP</i>	58
<i>Tabulka 21 - Velikost potenciálových oken 1M LiClO₄ + S + PC + TPP</i>	58
<i>Tabulka 22 - Velikost potenciálových oken 1M LiClO₄ + S + EC + DMMP</i>	58
<i>Tabulka 23 - Velikost potenciálových oken 1M LiClO₄ + S + EC + TPP</i>	58
<i>Tabulka 24 - Velikost potenciálových oken 1M LiClO₄ + S + PC; 1M LiClO₄ + S + EC</i>	58
<i>Tabulka 25 - Poměr namíchaných vzorků elektrolytů</i>	70

SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK

ZKRATKA	VÝZNAM
Li-ion	lithno-iontová
H ₂ SO ₄	kyselina sírová
NaCl	chlorid sodný
KOH	hydroxid draselný
KCL	chlorid draselný
Li	lithium
Na	sodík
K	draslík
ρ [$\Omega \cdot m$]	rezistivita
G [S]	elektrická vodivost
γ [$S \cdot m^{-1}$]	konduktivita
M [$kg \cdot mol^{-1}$]	molární hmotnost
V _m [$m^3 \cdot mol^{-1}$]	molární objem
Θ [m^{-1}]	konstanta vodivostní cely
F [N]	síla
U [V]	napětí
I [A]	proud
R [Ω]	elektrický odpor
m [kg]	hmotnost
n [kg]	látkové množství
c [$mol \cdot liter^{-1}$]	koncentrace
V [litr]	objem
ρ [$kg \cdot m^{-3}$]	měrná hustota
ϵ_r [-]	permitivita
D [-]	Debye
T [K]	termodynamická teplota
t [$^{\circ}C$]	teplota
C [F]	kapacita
S	sulfolan
PC	propylenkarbonát
EC	etylenkarbonát

TPP	triphenyl-phosphate (trifenyl-fosfát)
DMMP	dimethyl methylphosphonate (dimethyl-methylfosfonát)
TEP	triethylfosfát
LiClO ₄	chloristan lithný (lithná sůl)
C ₄ H ₈ O ₂ S	sulfolan
C ₄ H ₆ O ₃	propylenkarbonát
C ₃ H ₄ O ₃	ethylenkarbonát

ÚVOD

Současný vývoj na trhu se spotřební elektronikou tvoří přenosné přístroje s vlastním napájením, které mají na trhu s elektronikou velký podíl. Je velmi pravděpodobné, že podíl těchto přístrojů s vlastním napájením bude vyšší, než u přístrojů nepřenosných. Tyto mobilní elektronické přístroje jsou v současné době velice oblíbené. Lithno-iontové akumulátory napájí na trhu dostupné netbooky, notebooky, tablety, mobilní telefony, MP3 přehrávače, fotoaparáty a další přenosnou elektroniku.

Všechna mobilní zařízení spojuje napájení z přenosného zdroje napětí. Náročnost a vyspělost elektronických zařízení klade požadavky na stále vyšší výkon a výdrž zdrojů napětí. V dnešní době jsou stále více používaným zdrojem energie pro mobilní zařízení především lithno-iontové akumulátory, které nahrazují dříve používané typy elektrochemických zdrojů. Tento typ baterií prochází velkým rozvojem. Lithno-iontové baterie se vyznačují vysokou hustotou energie, delší životností a vyšším pracovním napětím, mají však problémy s teplem, zejména s přehříváním článků a problémy při nadměrném vybití či nabití. Při nadměrném vybití vznikne v článku teplo, což má za následek porušení ochranné vrstvy vznikající samovolně na styku elektrody a elektrolytu v oblasti mezifází. Následně dochází k přímému styku elektrodového materiálu a elektrolytu bez přítomnosti ochranné mezivrstvy. To má za následek zvyšování tlaku a hromadění plynů. Toto může vést k úniku plynů, jejich zapálení v kontaktu se vzduchem, případně k zapálení plynů v článku. Z tohoto důvodu jsou bezpečnější elektrolyty, které mají vyšší tepelnou odolnost. Jednou z možností jak hořlavost a riziko vznícení omezit je použití látek omezujících hoření - retardérů hoření.

Práce se skládá z teoretické a praktické části. Teoretická část popisuje vlastnosti aprotických elektrolytů, princip funkce lithno-iontového akumulátoru, retardérů hoření, chemikálií a metody měření elektrolytů. Dále popisuje rozpouštědla a sůl použitou k přípravě elektrolytů. Praktická část obsahuje postupy a výsledky měření bodu vzplanutí, vodivosti a potenciálového okna. Z výsledků měření se vyhodnotí vhodnost poměrů namíchaných směsí, případně možnost použití vybraných roztoků v lithno-iontových akumulátorech. Praktická část rovněž obsahuje pro doplnění a přehlednost příslušné grafy a tabulky.

1 ELEKTROLYTY

Elektrolyty jsou roztoky nebo taveniny, které vedou elektrický proud. Vznikají rozpuštěním iontových sloučenin v polárních rozpouštědlech. V elektrolytech nepřenášejí proud elektrony jako u kovů, což jsou vodiče I. třídy, ale proud přenášejí ionty. Ionty jsou proti elektronům větší, jejich pohyblivost je menší, takže vodivost je u elektrolytů nižší než u kovů. Z tohoto důvodu jsou elektrolyty označovány jako vodiče II. třídy. Elektrolyty jsou spolu s elektrodami zásadní složkou různých baterií. Krystalické iontové sloučeniny – soli, rovněž mohou vést elektrický proud, a to přenosem iontů například přes neobsazené uzly (vakance) jejich krystalové mřížky [1].

Elektrolyty se dělí do třech základních skupin. Jedná se o kapalnou, pevnou a gelovou polymerní.

1.1 Pevné elektrolyty

Pevné elektrolyty jsou iontové krystaly, kde dochází k transportu iontů z důvodu poruch v krystalické mřížce, což má za následek jejich vyšší elektrickou vodivost. Jedná se o Schottkyho nebo Frenkelovu poruchu. Schottkyho porucha spočívá v pravidelném uspořádání iontů v krystalu a vzniká přenesením iontu na povrch krystalu. Tato neobsazená mřížková poloha se nazývá vakance. Frenkelova porucha spočívá v přesunu částice od intersticiální polohy. Tato částice je navíc v takovém místě krystalové mřížky, ve které by za normálních podmínek žádná částice být neměla. Zpravidla jde o částici, která se uvolnila ze své normální polohy v mřížce [1,2].

1.2 Kapalnou elektrolyty

Pro kapalnou elektrolyty platí základní členění na silné, středně silné a slabé. Silné elektrolyty obsahují pouze ionty a proběhla v nich zcela disociace, což je rozpad látky na ionty opačných znamének (disociace je větší než 30%). Středně silné elektrolyty a slabé elektrolyty obsahují jak ionty, tak nedisociované molekuly (disociace středních elektrolytů je v mezích 2 až 30%) a ve slabých elektrolytech dokonce menší než 2%). Disociace znamená štěpení polárních molekul elektrolytu na ionty pod vlivem polárních molekul vody (rozpuštědla). V roztoku se z daného množství látky na ionty štěpí jen část molekul, ostatní zůstávají nedisociované. Poměr počtu disociovaných molekul látky k jejich celkovému počtu ve vodném roztoku je stupeň disociace.

Kapalnou elektrolyty můžeme dále dělit na:

- **vodné roztoky**: jedná se o klasické elektrolyty (např. kyselina sírová H_2SO_4 , roztok chloridu sodného NaCl , hydroxid draselný KOH).
- **bezvodé roztoky (aprotické)**: tyto jsou zpravidla tvořeny směsí organických rozpouštědel, ve kterých je disociovaná vhodná sůl. Tyto bezvodé roztoky jsou

používány s materiály, které vlivem působení vody degradují, nebo u nich nastává prudká reakce, jako jsou lithiové články. Mezi výhody aprotických elektrolytů patří velké potenciálové okno, dobrá smáčivost elektrod a velký rozsah pracovních teplot. Oproti vodným roztokům mají však o něco nižší vodivost.

- **roztavené soli**: jsou nejkoncentrovanější elektrolytické kapaliny. Mezi roztavené soli se řadí např. fluoridy, bromidy, chloridy, oxidy lithia, oxidy sodíku, oxidy draslíku [3].
- **iontové kapaliny**: jsou zvláštní případ roztavených solí, které jsou kapalné dokonce v okolí pokojové teploty. Obvykle jsou to soli organických kationtů, například heterocyklických a jednoduchých anorganických aniontů.

1.3 Gelové elektrolyty

Jedná se o tekuté elektrolyty, do kterých je přidána polymerní složka tak, aby vznikla gelová struktura. Aprotické polymerní elektrolyty se dají uplatnit všude tam, kde se používá kapalný elektrolyt. Mezi jednu z výhod gelových elektrolytů patří odstranění rizika vylití elektrolytu, zamezení vnitřního zkratu, nižší samovybíjení, lepší odolnost proti vibracím a mechanickému poškození. Mohou pracovat v libovolné poloze. Nevýhodou gelových elektrolytů je nižší vodivost, většinou o jeden řád, oproti vodivosti kapalného elektrolytu [4].

2 VEDENÍ ELEKTRICKÉHO PROUDU V ELEKTROLYTECH

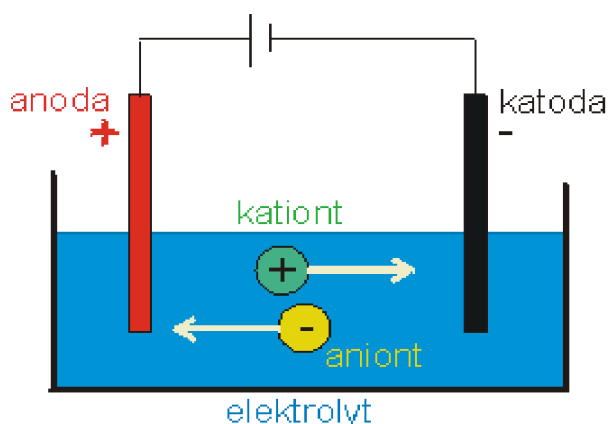
V samotném elektrolytu existuje pouze nahodilý tepelný pohyb částic. Pokud se k elektrolytu přivede vnější zdroj napětí pomocí dvou elektrod (katoda a anoda), prochází elektrolytem elektrický proud. V tomto případě se jedná o uspořádaný pohyb iontů. Anoda je spojena s kladným pólem zdroje, katoda se záporným pólem zdroje. Kationty se pohybují ke katodě (-), anionty k anodě (+), viz. obrázek 1. Na ionty působí elektrická síla o velikosti,

$$F=Q \cdot E \quad [N] \quad (1)$$

$Q [C]$ – náboj iontu

$E [V \cdot m^{-1}]$ - intenzita elektrického pole

která je uvádí do uspořádaného pohybu. Uspořádaný pohyb iontů v elektrickém poli mezi elektrodami tvoří elektrický proud v elektrolytu [4].



Obrázek 1 - Vedení elektrického proudu v elektrolytu [5]

2.1 Vodivost elektrolytu

Na pohybu elektrického náboje závisí vedení elektrického proudu roztokem. Pohyb tohoto náboje je umožněn usměrněným pohybem částic vlivem působení *elektrického pole* nebo *polarizací*.

- **působení elektrického pole:**

při působení elektrického pole je podmínkou, že velikost pole nesmí být tak velká, aby v době mezi jednotlivými srážkami iontů s okolními částicemi byla kinetická energie srovnatelná nebo větší, než je energie tepelných kmitů $v = \frac{3}{2} k \cdot T$, v tom případě platí Ohmův zákon [6]. Měrná vodivost se poté určí součinem koncentrace nosičů, nábojem a pohyblivostí:

$$\sigma = n_i \cdot q \cdot \mu \quad (2)$$

σ – měrná vodivost [$S \cdot m^{-1}$]

n_i – koncentrace iontů [m^{-3}]

q – elektrický náboj [C]

μ – pohyblivost nosičů – iontů [$m^2 V^{-1} s^{-1}$]

V chemii a elektrochemii kapalných elektrolytů jsou místo koncentrace nosičů n_i používány koncentrace chemické, jako je např. koncentrace v molech na liter. Tato koncentrace udává, jaké látkové množství je obsaženo v určitém objemu. Také pohyblivost iontů se vyjadřuje v chemických veličinách získávaných jako podíl měrné vodivosti a jeho koncentrace v molech na jednotku objemu. Ta je označována jako molární vodivost a je jen málo závislá na koncentraci iontů.

- **působení polarizace:**

za působení polarizace dochází k pohybu náboje v závislosti na druhu polarizace. Při elektronové polarizaci se vychylují obaly atomů ve směru působícího elektrického pole. Takto jsou vytvořeny elektrické dipóly. Pokud je látka vystavena působení elektrického pole, jsou její dipóly natáčeny ve

směru působení. V tomto případě se jedná o orientační polarizaci. K pohybu náboje vlivem polarizace dochází pouze při změnách působení elektrického pole. U kapalných elektrolytů jsou známy tři typy vodivostních mechanismů – *vodivost iontová, elektronová a elektroforetická*.

Elektrická vodivost $[G]$ je fyzikální veličina, která popisuje vedení elektrického proudu látkou. Základní jednotkou je Siemens $[S]$, její velikost je dána převrácenou hodnotou elektrického odporu, tzn.

$$G = \frac{1}{R} \quad [S] \quad (3)$$

Pro vyjádření vodivosti se u roztoků používá konduktivita $[\gamma]$. Jedná se o vodivost vztažená na jednotku plochy, jednotkou konduktivity je $[S \cdot m^{-1}]$, tzn.

$$\gamma = \frac{1}{\rho} \quad [S \cdot m^{-1}] \quad (4)$$

kde ρ $[\Omega m]$ značí rezistivitu.

2.1.1 Iontová vodivost

Jedná se o samotný pohyb iontů. Přenos iontů a nabitých částic v elektrolytech probíhá jako nahodilý Brownův pohyb. Brownův pohyb je příčinou opakovaného srážení rozpouštěných částic. Bez působení vnějšího pole je pohyb iontů neuspořádaný. Po připojení pole dojde k jeho usměrnění a proud začne procházet elektrolytem. Na stejném principu je založena vodivost elektronová. V elektrolytech se rozlišují dva základní druhy iontové vodivosti:

- vlastní vodivost způsobená pohybem iontů vzniklých při disociaci molekul
- nevlastní vodivost způsobená pohybem iontů příměsí a nečistot

Vodivost elektrolytů závisí s teplotou, neboť s rostoucí teplotou roste driftová pohyblivost iontů. Viskozita elektrolytu klesá se vzrůstající teplotou. Nižší viskozita umožňuje snadnější pohyb iontů, což má za následek vyšší vodivost. Vodivost lze spočítat podle zjednodušeného vztahu:

$$\gamma = A \cdot e^{-\frac{b}{T}} \quad (5)$$

γ – konduktivita $[S \cdot m^{-1}]$

A, b – materiálové konstanty, které jsou charakteristické pro konkrétní kapalinu

T $[K]$ – termodynamická teplota

2.1.2 Elektroforetická vodivost

Při elektroforetické vodivosti jsou nositeli náboje koloidní částice. Koloidní částice se neustále neuspořádaně pohybují a mají rozměr 1 – 1000 nm. Mechanismus elektroforetické vodivosti se vyskytuje u kapalin, které se skládají z více fází. Z koloidních soustav se u kapalných izolantů vyskytují:

- **emulze:** jedná se o kapalně koloidní soustavy, které vznikají ze dvou kapalných fází, které se navzájem kompletně nesloučí, nebo se vůbec nemísí, přičemž jedna fáze je v druhé koloidně rozptýlena.
- **suspenze:** je tvořena pevnou, nerozpustnou látkou, která je rozptýlena v kapalném disperzním prostředí. [7]

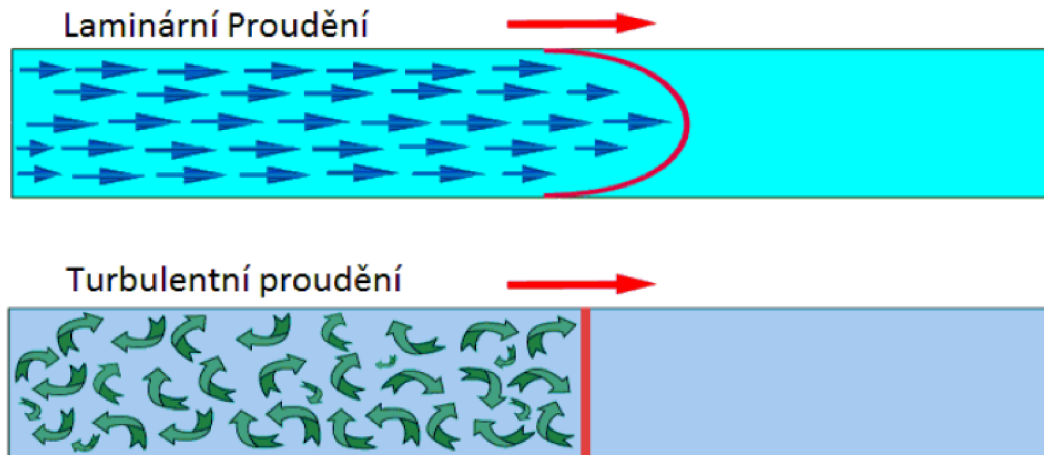
V případě přiložení elektrického pole se elektricky nabitě koloidní částice začnou pohybovat – dochází k elektroforéze. Oproti elektrolýze se elektroforéza liší tím, že se na elektrodách nevyučují nové látky, ale vznikají elektrochemickými ději při průchodu proudu elektrolytem. Elektroforetická vodivost se v praxi vyskytuje společně s iontovou vodivostí, obě vodivosti jsou řádově stejné, elektroforetická vodivost může být o něco větší [7,8].

2.1.3 Elektronová vodivost

Elektronová vodivost spočívá ve schopnosti elektronů volně se pohybovat krystalem a takto vytvářet tzv. „*elektronový plyn*“. Pokud na krystal nepůsobí vnější elektrické pole, pohybují se jednotlivé elektrony chaoticky. Za působení vnějšího elektrického pole, popř. napětí mezi dvěma elektrickými póly, dojde k usměrnění elektronů a dochází ke vzniku elektrického proudu. Tento typ vodivosti není v elektrolytech žádoucí [9].

2.2 Dynamická viskozita kapalného elektrolytu

Pohyb kapalin vlivem působení sil se nazývá *proudění*. Při tomto jevu dochází k přeskupování molekul kapalin ve směru proudění. Každá částice, která se pohybuje, má svůj směr a rychlost, které se mohou v závislosti na čase a místě měnit. Při menších rychlostech pohybujících se částic a současně při vyšších intenzitách mezimolekulových přitažlivých sil se směr pohybu částic příliš nemění a kapalina se pohybuje ve vrstvách. V tomto případě se jedná o laminární proudění (obrázek 2). Pokud se pohybují částice kapalin vyšší rychlostí a mezimolekulové přitažlivé síly nejsou silné, dochází ke změnám směru pohybu částic. Při proudění kapaliny vznikají víry. V tomto případě se jedná o turbulentní proudění (obrázek 2) [10].



Obrázek 2 - Druhy proudění [3]

Viskozita je teplotně závislá veličina, s rostoucí teplotou se snižuje viskozita. Dynamickou viskozitu lze vyjádřit vztahem:

$$\eta = \frac{\tau dv}{dy} \quad [Pa \cdot s] \quad (6)$$

τ [Pa] – tangenciální napětí na stykových plochách sousedících vrstev

v [$m \cdot s^{-1}$] – rychlost molekul

$\frac{dv}{dy}$ [s^{-1}] – gradient rychlosti definovaný v kolmém směru k jednotlivým vrstvám kapaliny

Jednotlivé vrstvy však mají různou rychlost proudění. Pokud se kapalina nachází mezi dvěma rovnoběžnými plochami, což by byl ideální případ, z nichž je spodní vrstva v klidu a na vrchní působí síla F , která uděluje kapalině rychlost v_0 , rychlost se stanoví:

$$v_0 = \frac{1}{\eta} \cdot F \cdot d \quad [m \cdot s^{-1}] \quad (7)$$

F [N] - síla působící na horní plochu

d [m] - vzdálenost mezi plochami

V tomto případě lze poté rychlost jednotlivých vrstev vyjádřit vztahem:

$$v = \frac{v_0}{d} \cdot y \quad [m \cdot s^{-1}] \quad (8)$$

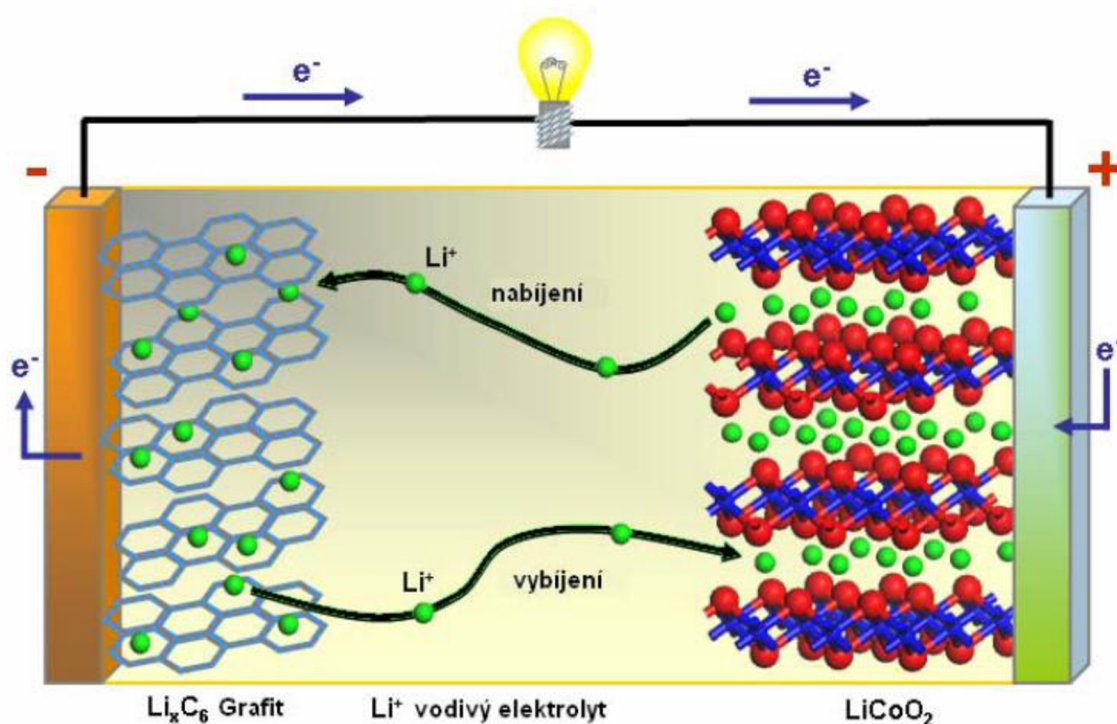
y [m] - vzdálenost od spodní plochy

v_0 [$m \cdot s^{-1}$] - rychlost vrstvy přiléhající ke spodní ploše

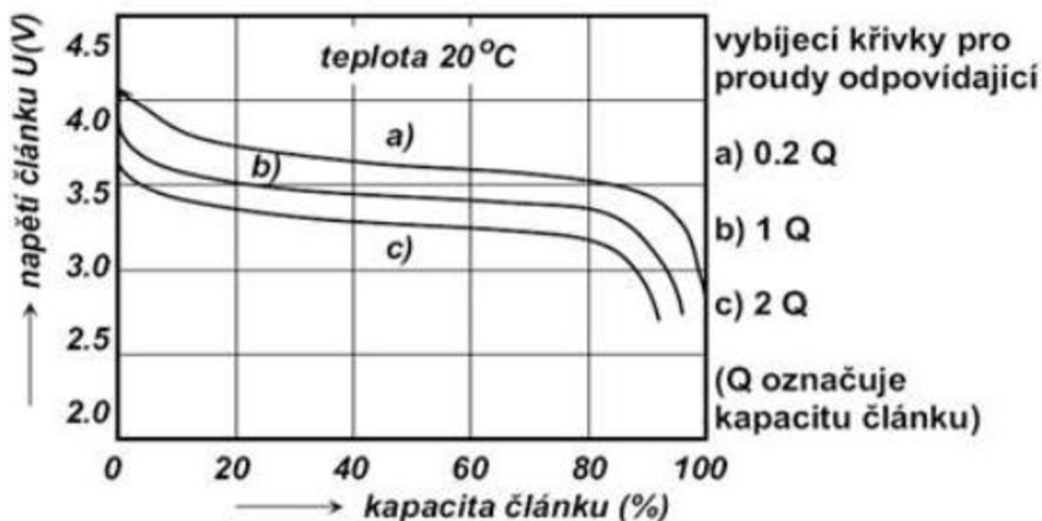
3 LITHNO-IONTOVÉ AKUMULÁTORY

Lithno-iontové akumulátory patří mezi zdroje elektrické energie zvláště vhodné pro mobilní účely. Tyto akumulátory jsou komerčně dostupné od roku 1993. Jsou malé, lehké, výkonné a mají malé samovybíjení. Nabitý článek obvyklého provedení má napětí naprázdno 3,6 – 3,7 V. Hustota energie je od 150 – 200 Wh/kg, což je hodnota vyšší než podobné elektrochemické zdroje energie, např. Ni-Cd. Během vybíjecího cyklu klesá napětí jen málo a nemění se příliš s teplotou, která je optimální v rozmezí od minus 20 do 50 °C. Ztráty samovybíjením jsou podstatně nižší než např. u Ni-Cd nebo Ni-MH. Tato ztráta činí asi 5 až 10% kapacity za měsíc. Vnitřní odpor je nízký, což umožňuje odběr větších proudů. Akumulátory se dále vyznačují vysokou životností, po 500 vybíjecích cyklech klesá jeho kapacita pouze 10 – 20%. Velká přednost akumulátorů je ta, že zde neexistuje paměťový efekt, tudíž je možno nabíjet článek z jakékoli úrovně vybití [11].

Chemický proces v článku spočívá v transportu iontů lithia. Během nabíjení se přemisťují kladně nabité ionty (viz. obrázek 3) k záporné elektrodě, kde se ukládají do volných míst v uhlíkové struktuře. Při vybíjení dochází k procesu opačnému s účinností 99% [2].

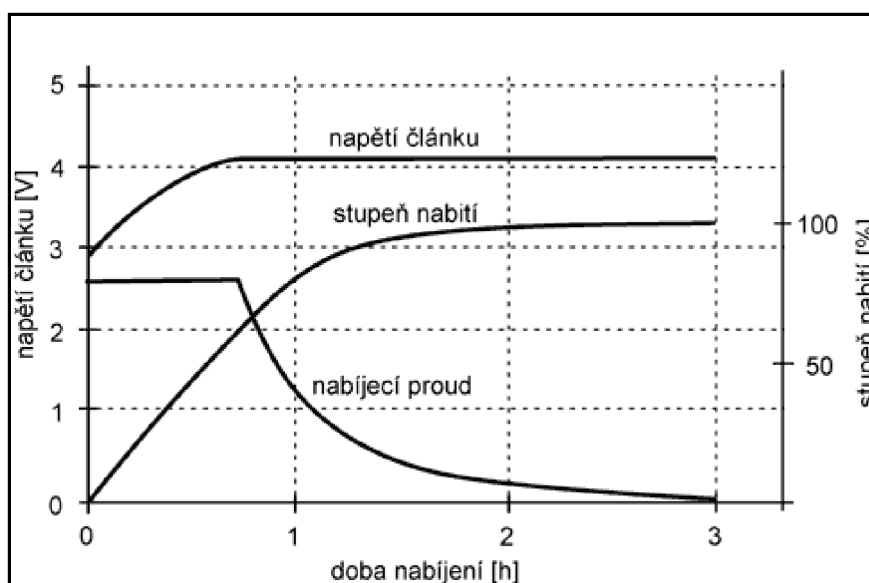


Obrázek 3 - Schéma chemických dějů v Li-ion baterii [2]



Obrázek 4 - Vybíjecí křivky akumulátoru Li-ion [12]

Z obrázku 4 je patrné, že při vyšších vybíjecích proudech se snižuje svorkové napětí, ale křivka zůstává po 80% doby vybíjení plochá. Následujících 20% doby dochází k prudkému poklesu napětí. Písmeno Q na jednotlivých křivkách označuje kapacitu článku. Obvyklejší je však označení písmenem C. Kapacita článku je množství elektrického náboje, které může článek dodat při vybíjení. Např. pokud se článek o kapacitě 1000 mAh vybijí proudem 200 mA, tzn. 0,2 C, bude článek vybitý za 5 hodin.



Obrázek 5 - Průběh napětí, proudu a stupně nabití akumulátoru Li-ion [13]

Z obrázku 5 je patrné, že článek se nabíjí velmi rychle. V první fázi se článek nabíjí proudem tak dlouho, dokud napětí na článku nedosáhne konečného nabíjecího napětí. Nabíjecí proud nemusí být konstantní, stačí, když nepřekročí maximální nabíjecí proud. Malé překročení nabíjecího napětí podstatně zkrátí dobu života článku, při napětí menším se článek nenabije na plnou kapacitu. V okamžiku, kdy napětí článku dosáhne konečného nabíjecího napětí, je článek nabit asi na 70%. V další fázi se článek nabíjí konstantním napětím a nabíjecí proud se postupně zmenšuje. Článek se dá považovat za nabitý, pokud nabíjecí proud poklesne na zlomek původního nabíjecího proudu. Tento nabíjecí proud se postupně zmenšuje až k nule [13].

Chemická reakce Li-ion baterie při nabíjení na kladné elektrodě:



Chemická reakce Li-ion baterie při nabíjení na záporné elektrodě:



3.1 Konstrukce lithno-iontových akumulátorů

Akumulátor je složen z několika článků, článek je tvořen z pláště, katody, anody, elektrolytu a separátoru, viz. obrázek 6. Separátor je netkaná žilkovitá textilie, která odděluje elektrody a zajišťuje prostup iontů. Separátor rovněž zamezuje kontaktu anody a katody a zajišťuje mechanickou a chemickou stabilitu struktury článku. Struktura a konstrukce separátoru ovlivňuje výsledné parametry článku, např. hustota energie, průběh cyklu nabíjení a vybíjení. Funkce elektrolytu je popsána v kapitole 1 a 2. Elektrody lithno-iontových akumulátorů jsou tenké cca 200 μm . Materiály používané pro výrobu elektrod se nazývají interkalační sloučeniny. Při procesu nabíjení a vybíjení nemění svoji makroskopickou a mikroskopickou stavbu a ani strukturu. Veškeré změny v ideální dvojici probíhají tak, že host v nabitěm stavu zaplňuje hostitele elektrody jedné polaroty a v procesu vybíjení se přesunuje do elektrody druhé. Složení elektrolytu se nemění. Takto se získá velmi dlouhá doba života elektrod. Kladná elektroda je vyráběna z oxidu kovů, např. LiCoO_2 (kobaltan lithný). Záporná elektroda je tvořena materiály s vrstevnatou nebo tunelovou strukturou. Nejčastěji používaným materiálem je grafit nebo uhlíkové nanotrubičky, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (lithium titanát). Modifikacemi těchto materiálů je dosahováno zvětšení efektivní plochy elektrody a tím zvýšení její kapacity [3,11].



Obrázek 6 - Struktura lithno-iontového akumulátoru

3.2 Bezpečnost lithiových akumulátorů

Lithiové, a novější verze akumulátorů označované jako lithno-iontové akumulátory, patří mezi zdroje elektrické energie, které jsou vhodné zejména pro mobilní účely. Při jejich používání se objevuje problematika bezpečnosti. Článek lithiové baterie se skládá z mnoha látek s různými vlastnostmi z pohledu případného vznícení. Materiály kladných elektrod jsou látky se značným podílem chemicky vázaného kyslíku, který podporuje hoření. Záporné elektrody se skládají z materiálů, které jsou samy o sobě hořlavé a mnohé jsou na vzduchu samozápalné. Hořlavý je rovněž elektrolyt, který je složený z roztoku lithné soli v organické, zpravidla hořlavé kapalině [14,15].

Existuje několik způsobů, kdy může nastat hoření a požár článku nebo soustavy článků:

- nadměrné proudové zatížení při nabíjení, nebo při vybíjení
- přehřátí nebo mechanické poškození způsobující vnitřní zkrat

3.3 Ochrana proti vzniku požáru u lithiových akumulátorů

Jedná se o tři základní typy ochrany a to:

- správný způsob nabíjení

- při sestavování článků do baterie se musí články v baterii okamžitou nebo jmenovitou kapacitou lišit co nejméně
- dodržování předepsaných pracovních podmínek, vyloučení neodborné manipulace [16]

Aktivní ochrana:

Spočívá v používání ochranných obvodů. Ochranný obvod zpravidla hlídá minimální a maximální napětí článku, případně i maximální vybíjecí a nabíjecí proud. V případě překročení maximálního proudu nebo povoleného rozsahu napětí, obvod článek odpojí a zamezí tak případné škodě.

Článek baterie pro mobilní telefony používá nejméně dva elektronické obvody. První obvod je řídicí, druhý pracuje jako výkonový spínač. Články výkonových baterií mají zabudovány ochranné obvody. Tyto obvody kromě napětí a proudu hlídají také nepřiměřený nárůst teploty. Při překročení teploty článek odpojují. Výstupní napětí je upravováno výkonovým elektronickým systémem. Při ztrátě napětí velké baterie, která je složena např. ze stovky článků, se napětí vyrovnává elektronickým zařízením. Proto není ohrožena činnost celého systému [16].

Pasivní ochrana:

Spočívá v hledání materiálů pro lithno-iontové baterie, které mají větší odolnost proti zvýšeným teplotám a menší zápalnost. Jedná se o rozpouštědla a polymery pro přípravu elektrolytů. Dále to mohou být polymery obsahující organosilikáty, které jsou hůře zápalné a navíc elektrická vodivost kompositních polymerů vyrobených na tomto základu je větší než vodivost dosud používaných elektrolytů [14].

4 RETARDÉRY HOŘENÍ

Mezi hlavní zájmy průmyslových odvětví je snížení hořlavosti jejich produktů. Nejčastějším a neúčinnějším způsobem je použití retardérů hoření. Jedná se o sloučeniny, které se primárně skládají z anorganických a organických sloučenin a jejich úkolem je zpomalit, eventuálně úplně zastavit proces hoření. Do samotného procesu hoření zasahují v různých fázích. Proces hoření se skládá z pěti základních kroků. Jedná se o *ohřev*, *rozklad*, *vzplanutí*, *hoření*, *propagace ohně*. Retardace hoření může být dosažena přerušením hořícího procesu v jakémkoli těchto kroků [17,18].

Retardéry hoření, které se používají v lithno-iontových akumulátorech, jsou obvykle do elektrolytu přidávány ve formě aditiva. Kromě samotných vlastností, které potlačují vznik hoření a vznik toxických zplodin při hoření, jsou u retardérů hoření požadovány níže uvedené vlastnosti:

- při výrobě a zpracování retardéru by se neměly uvolňovat toxické, nebo zdraví škodlivé zplodiny, popř. další odpadní látky
- interakce retardéru s látkou by měl být minimální, nejlépe však, aby nedocházelo ke změnám vlastností materiálu
- aktivační teplota retardéru hoření by měla být co nejbližší rozkladné teplotě látky
- nenáročný technologický proces a nízká cena

V lithno-iontových akumulátorech je možno použít následující retardéry hoření. Jedná se např. o Trifenyl-fosfát (TPP), Dimethyl-methylfosfonát (DMMP), Triethyl-fosfát (TEP), Tributyl-fosfát (TBP), Trimethyl-fosfát (TMP). Tyto retardéry by měly snížit hořlavost elektrolytu. Mezi hlavní nedostatky retardérů hoření v kombinaci s lithno-iontovými akumulátory patří snížení vybíjecí kapacity a snížení počtu nabíjecích cyklů článků.

Při používání retardérů hoření jsou možné dvě interakce s materiálem. Podle tohoto působení je možné retardéry dělit na retardéry aditivní a reaktivní.

4.1 Rozdělení retardérů hoření

Aditivní retardéry hoření:

Přídavné (aditivní) retardéry jsou v látce obsaženy, ale nejsou s ní spojené na molekulární úrovni. Zpravidla se do materiálu přidávají v konečných fázích výroby, popřípadě po ukončení výroby základního materiálu. Nejsou závislé na základním materiálu a účinek aditivních retardérů je zpravidla fyzikální povahy. Podmínkou jejich aktivace je buď zvýšená teplota, nebo přítomnost plamene. Výhodou oproti reaktivním retardérům je to, že ovlivnění výsledných vlastností materiálů není tak zásadní. Nevýhodou je nižší účinnost a riziko nehomogenního rozptýlení ve směsi a dále nutnost použití většího množství retardéru oproti použití reaktivního retardéru [3].

Reaktivní retardéry hoření:

Reaktivní retardéry jsou s materiálem svázány na úrovni atomových vazeb. Přidávají se již při výrobě základního materiálu a jsou tak jeho součástí. Oproti aditivním retardérům mají vyšší účinnost a stabilitu. Mezi nevýhody patří náročnější proces výroby a ovlivnění vlastností materiálu [3].

4.2 Mechanismy retardace hoření

Existují dva základní mechanismy retardace (zpomalování) hoření. Jedná se o mechanismus fyzikální interakce a mechanismus retardace chemickým způsobem.

Fyzikální mechanismus:

Retardér se v látce nachází ve formě aditiva. Aditivum je rozkládáno působením tepla na činitele, které omezují hoření, šíření tepla a plamene. Retardér ochlazuje směs při hoření tím způsobem, že pohlcuje část tepelné energie a směs tak ochlazuje pod teplotu vzplanutí nebo hoření samotné. Zároveň dochází ke zředění hořlavých plynů inertními plyny, které vznikají při rozkladu retardéru čímž je zabráněno opětovnému vznícení. Retardér při zahřátí či hoření produkuje množství netečného plynu. Tento netečný plyn vytlačí molekuly kyslíku z okolí plamene a zabraňuje dalšímu hoření [3].

Chemický mechanismus:

Reakce v plynné fázi:

Reakce v plamenu může být přerušena retardérem tak, že koncentrace radikálů poklesne pod kritickou hodnotu a plamen zhasne. Procesy, které uvolňovaly teplo, jsou zastaveny a systém se ochladí.

Reakce v pevné fázi:

Retardéry rozkládají polymer, který taje jako kapalina a odtéká od plamene (stejná reakce, jako když je zapálen vosk svíčky bez knotu).

4.3 Dělení retardérů podle složení

Retardéry hoření lze rozdělit na základě obsahu charakteristických prvků nebo skupin prvků. Jedná se o tyto retardéry:

- halogenované retardéry
- retardéry na bázi fosforu
- anorganické retardéry
- retardéry na bázi boru
- retardéry na bázi křemíku
- ostatní retardéry

Halogenované retardéry:

Jako halogenované retardéry se označují sloučeniny, které obsahují ve své molekule atomy prvků VII.A skupiny periodické soustavy prvků, tzv. halogeny. Jedná se o fluor, brom, chlor, jod. Účinnost halogenovaných sloučenin je závislá na síle vazby mezi halogenem a uhlíkem. Tyto retardéry patří mezi neúčinnější a nejvíce využívaná činidla při retardaci hoření a dále jsou používány jako aditivní i reaktivní retardéry. Jsou však vysoce toxické a nejsou biologicky odbouratelné. Používají se zejména v elektrických a elektronických zařízeních, v osvětlovacích tělesech, izolacích elektrických vodičů. Mezi nejvíce používané patří polybromované difenylétery (PBDE), hexabromcyklo-dodekan (HBCD) a tetrabrombiseol A (TBBPA) [3,18].

Retardéry na bázi fosforu:

Jedná se o druhé nejstarší používané retardéry hoření. Základním principem je potlačení vzniku radikálů vznikajících v plynné fázi při hoření. Tyto retardéry jsou účinnější než halogenované retardéry, neboť fosfor má oproti bromu lepší účinnost v tom smyslu, že 1 atom bromu stačí na 2 až 4 atomy uhlíku, zatímco v případě použití sloučenin fosforu stačí 1 atom fosforu pokrýt až 20 uhlíkových atomů. Proto je možno tyto sloučeniny použít v menším množství. Nejčastěji používané retardéry na bázi fosforu je např. tris(chlorpropyl)fosfát (TCPP) [18].

Anorganické retardéry:

V současnosti patří mezi nejpoužívanější anorganické retardéry hydroxidy kovů, např. hydroxid hlinitý $\text{Al}(\text{OH})_3$, hydroxid hořečnatý $\text{Mg}(\text{OH})_2$, boritan zinečnatý. Tyto anorganické retardéry představují asi 50% všech použitých sloučenin pro zpomalování hoření. Anorganické retardéry obecně snižují hořlavost většinou pomocí fyzikálních procesů. Při jejich tepelném rozkladu se uvolňují nehořlavé plyny, zejména H_2O , SO_2 , CO_2 , které následně ovlivňují proces hoření v plynné fázi ředěním hořlavých produktů. Tím, že je rozkladná reakce endotermická, je odnímáno teplo z plamene a je snižována tvorba plynů. Navíc voda odnímá teplo i díky své tepelné kapacitě. Tyto retardéry jsou málo toxické a mají příznivou cenu [17,18].

Retardéry na bázi boru:

Boritan zinečnatý je nejpoužívanějším retardérem ze sloučenin na bázi boru. Kromě této funkce se s úspěchem využívá také jeho schopnosti snižovat množství vznikajícího dýmu. Vyskytuje se většinou v hydratované formě, kdy molekula boritanu obsahuje různý počet vázaných molekul vody. Další retardéry na bázi boru jsou např. melamin boritan, oxid boritý [18].

Retardéry na bázi křemíku:

Retardéry na bázi křemíku zpravidla pracují na principu vytváření ochranných vrstev (např. vrstva křemičitého popela) na povrchu materiálu. Křemík je možné použít jako aditivní, nebo i reaktivní zpomalovač hoření. Mezi sloučeniny křemíku patří např. silikony, oxid křemičitý, silikáty. Křemíkové retardéry jsou dostupné, neboť křemík je na zemi prakticky nevyčerpatelný prvek, protože tvoří asi jednu třetinu zemské kůry [3].

Ostatní retardéry hoření:

Jedná se např. o retardéry na bázi nanočástic, které jsou tvořeny anorganickými materiály o velikosti řádově 100 nm. Obecně jsou klasifikovány do čtyř kategorií podle jejich rozměrů a to nanočástice, nanovlákná, nanovrstvy a nanosítě. Nanočástice jsou např. oxidy kovů nebo silikáty a jejich mechanismus zpomalování hoření nebyl doposud spolehlivě vysvětlen.

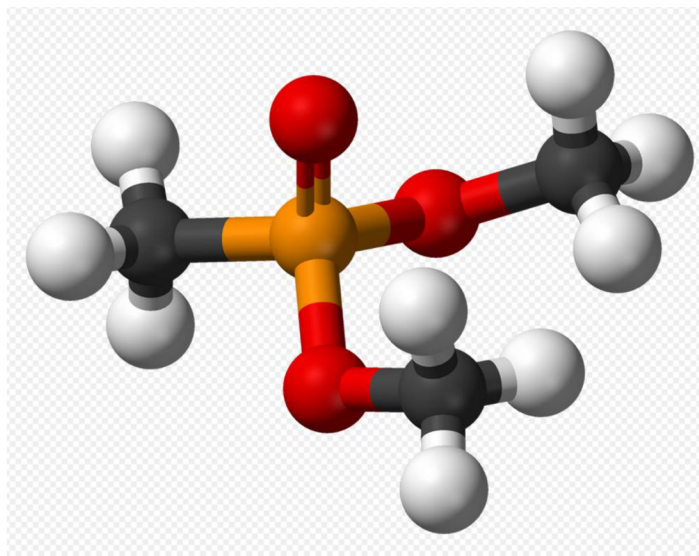
Některé zpomalovače hoření pracují na principu vytváření ochranných vrstev, glazur, povlaků a pěnových vrstev na povrchu materiálu, které oddělí plamen od hořícího povrchu materiálu a dále zamezují tepelnému transferu z plamene zpět do materiálu. Takto se ochladí směs a omezí plamen. Ochranná vrstva trvá do té doby, dokud není vrstva mechanicky či tepelně narušena [3].

4.4 Popis použitých retardérů hoření

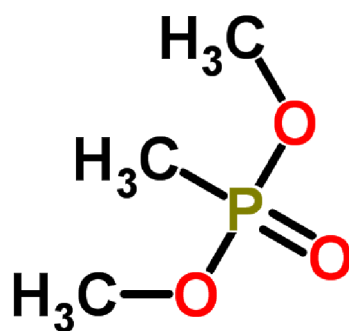
Tato podkapitola obsahuje popis retardérů hoření, které byly použity v praktické části diplomové práce a které je možno použít v lithno-iontových akumulátorech.

1. Dimethyl methylphosphonate (Dimethyl-methylfosfonát, DMMP)

Dimethyl-methylfosfonát (obrázek 7 a 8 a tabulka 1) je organická sloučenina obsahující fosfor. Jedná se o bezbarvou kapalinu, která se používá především jako zpomalovač hoření. Její použití je možné jako aditivum do lithno-iontových akumulátorů. Jeho využití v průmyslu je jako přísada proti pění, jako změkčovadlo, rozpouštědlo nízkoteplotních hydraulických kapalin. Zároveň je možné použít tento retardér pro výrobu chemických zbraní (sarin, soman - nervově paralytické látky).



Obrázek 7 - Molekula dimethyl-methylfosfonátu [19]



Obrázek 8 - Vzorec molekuly dimethyl methylfosfonátu [19]

Tabulka 1 - Vlastnosti DMMP

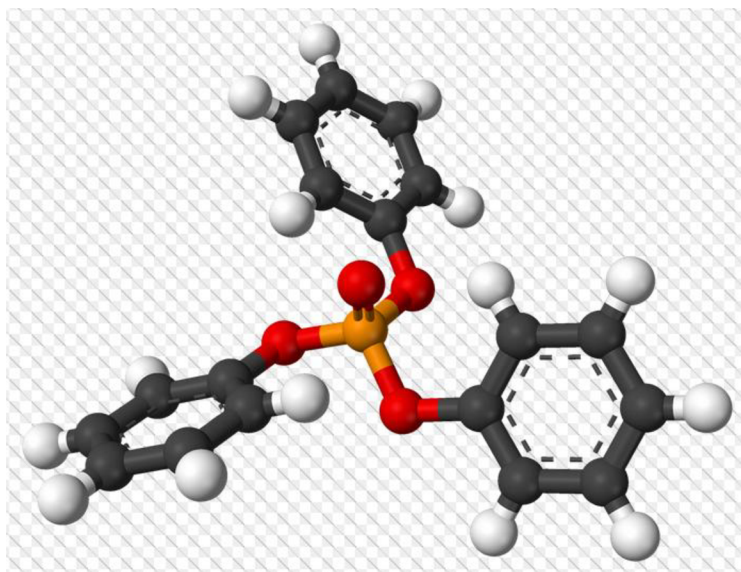
Dimethyl methylfosfonát	
Vzorec	$C_4H_9O_3P$
Molární hmotnost	124,08 g/mol
Hustota	1,145 g/ml (25°C)
Bod varu	181 °C
Bod vzplanutí	69 °C
Bod tání	-50 °C

2. Triphenyl phosphate (Triphenyl-fosfát, TPP)

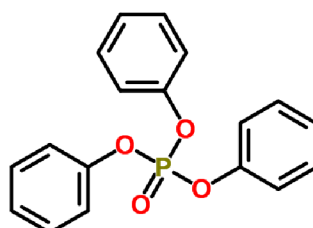
Triphenyl-fosfát (obrázek 9 a 10 a tabulka 2), je tuhá bezbarvá krystalická látka. Používá se jako přísada zpomalující hoření v plastech a pryskyřicích používaných v automobilovém průmyslu. Zároveň se dá použít jako změkčovadlo do laků, nebo jako složku hydraulických a mazných olejů [20].

Tabulka 2 - Vlastnosti TPP

Triphenyl-fosfát	
Vzorec	$C_{18}H_{15}O_4P$
Molární hmotnost	326,28 g/mol
Hustota	1,184 g/cm ³
Bod varu	244 °C
Bod vzplanutí	220 °C
Bod tání	48-50 °C



Obrázek 9 - Molekula triphenyl-fosfátu [20]



Obrázek 10 - Vzorec molekuly triphenyl-fosfátu [20]

5 HOŘENÍ

Hoření je exotermický děj, který probíhá za vývoje světla a tepla. Hoření vzniká a probíhá za určitých podmínek. Pro jeho průběh je zapotřebí přítomnost hořlaviny, oxidačního prostředku a zdroje iniciace hoření [21].

5.1 Hořlavost materiálů

Hořlavost je schopnost materiálů zapálit se při zahřívání za zvýšených teplot. Je vyjádřena teplotami, kdy dojde ke vzplanutí, vznícení a hoření [22].

Definice vznětlivosti:

Vznětlivost je schopnost materiálů zapálit se při zahřívání za zvýšených teplot. Vyjadřuje se *teplotou vzplanutí a vznícení*.

Teplota vzplanutí je nejnižší teplota vzduchu proudícího kolem vzorku, při které dojde působením vnějšího zápalného zdroje k zapálení směsi plyných produktů rozkladu.

Teplota vznícení je nejnižší teplota vzduchu proudícího kolem vzorku, při které dojde k samostatnému zapálení vzorku nebo produktů rozkladu bez přítomnosti vnějšího zápalného zdroje projevujícím se plamenem nebo výbuchem [23].

Teplota hoření je nejnižší teplota, při které se látka zapálí a dále hoří po stanovenou dobu po přiložení malého plamene k jeho povrchu za normalizovaných zkušebních podmínek [22].

Teplota vzplanutí je kritériem pro zařazení hořlavých látek do tříd nebezpečnosti podle ČSN 65 0201, viz tabulka 3.

Tabulka 3 - Třídy nebezpečnosti u teploty vzplanutí

Třída nebezpečnosti	Teplota vzplanutí °C
I	do 21 °C
II	nad 21 do 55 °C
III	nad 55 do 100 °C
IV	nad 100 do 250 °C

5.2 Hořlavost rozpouštědel pro lithno-iontové akumulátory

Rozpouštědla, která jsou používána v lithno-iontových akumulátorech, jsou z velké části organická a proto hořlavá. Velká část těchto rozpouštědel při vyšší teplotě je schopna se sama vznítit. Značné riziko představují páry rozpouštědel, které mohou v kombinaci se vzduchem vytvořit výbušnou směs. Jednou z možností snížení rizika vznícení elektrolytu je použití rozpouštědel, která mají vyšší bod vzplanutí a to v kombinaci s přidáváním již zmíněných retardérů hoření, tedy látek, které omezují hoření [14].

6 ROZPOUŠTĚDLA

Rozpouštědlo je označení pro látku se schopností rozpouštět, tzn. rovnoměrně v sobě rozptýlit látku, nebo disociovat částice jiných látek, přičemž vznikají homogenní směsi - roztoky. U každého roztoku existují dvě složky: rozpouštědlo a rozpouštěná látka. Rozpouštědlem je nazývána každá látka, která je schopna rozpouštět jinou látku. Mezi nejdůležitější rozpouštědlo patří voda. Důležitou vlastností rozpouštědla je to, aby rozpouštědlo s rozpouštěným materiálem nijak nereagovalo a dále možnost odstranění rozpouštědla z roztoku tak, aby nedošlo ke změně původních látek.

6.1 Dělení rozpouštědel

Rozpouštědla se dělí podle polaritity na *polární* a *nepolární*.

6.1.1 Polární rozpouštědla

Molekula těchto polárních rozpouštědel není symetrická, tzn. výsledný dipólový moment molekuly není nulový. Polární rozpouštědla dobře rozpouští polární látky, např. soli. Mezi polární rozpouštědla patří např. voda, aceton nebo etanol.

Polární rozpouštědla se dále člení podle vlastnosti vázat vodík na polárně *protická* a *aprotická*.

Protická rozpouštědla (vodná): obsahují odštěpitelný proton (atom vodíku), který je spojený s elektronegativním atomem, který je možné odštěpit a uvolnit tak atom vodíku a umožnit reakci s ostatními molekulami v roztoku.

Aprotická rozpouštědla (bezvodá): mají silné vodíkové vazby a nemohou darovat atomy vodíku, ale zároveň ho mohou obsahovat v molekule. Používají se k odstraňování nečistot z roztavených kovů, např. aceton. Výhodou aprotických rozpouštědel je rozsah pracovního napětí a to až do 4 V a jsou velmi vhodná díky velkému dipólovému momentu [24].

6.1.2 Nepolární rozpouštědla

Sloučenina je symetrická, tzn. dipólový moment molekuly je nulový. Nepolární rozpouštědla dobře rozpouští nepolární látky. Mezi nepolární rozpouštědla patří např. hexan nebo benzen.

6.2 Vlastnosti rozpouštědel

Důležitým aspektem při výběru rozpouštědla jsou jeho vlastnosti. Tyto vlastnosti se člení na fyzikální, chemické a elektrické.

Fyzikální: mezi fyzikální vlastnosti patří např. bod varu, bod tání, molární hmotnost, hustota, viskozita.

Chemické: základním požadavkem na rozpouštědla patří, aby rozpouštědlo nijak nereagovalo s požadovanou látkou, ani s produkty chemických reakcí, které probíhají v rozpouštěné látce. Rozpouštědlo by mělo pouze rozpustit požadovanou látku. Požadovaných vlastností lze dosáhnout vhodnou konfigurací chemických vlastností, např. kyselostí, zásaditostí nebo polaritou. Polarita z chemického hlediska znamená součet všech molekulárních vlastností, které jsou odpovědné za vzájemné působení mezi rozpouštědlem a rozpouštěnou látkou tak, že způsobí rozpouštěcí schopnost rozpouštědla [3].

Elektrické: dipólový moment, vodivost a relativní permitivita.

6.2.1 Dipólový moment

Dipólový moment je vektorová veličina, která znamená míru oddělení kladných a záporných nábojů v molekule. Jednotkou dipólového momentu je Debye [D]. Vztah Debye k jednotce SI je $1 \text{ D} = 3,33564 \cdot 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$ [7].

6.2.2 Relativní permitivita

Relativní permitivita je látková konstanta, která vyjadřuje míru polarizovatelnosti materiálu. Značí se ϵ_r , dříve se relativní permitivita označovala jako dielektrická konstanta. Teplotní závislost permitivity rozpouštědel je zpravidla vysoká. Podle velikosti permitivity se mohou rozpouštědla dělit na:

- rozpouštědla s nízkou permitivitou, kde $\epsilon_r = 1,9 \div 4$. Tato rozpouštědla jsou nepolární,
- rozpouštědla s permitivitou $\epsilon_r \leq 10$. Tato rozpouštědla mohou být jak polární, tak nepolární, jsou považována za rozpouštědla s nízkou permitivitou a nemají schopnost štěpit látky,
- rozpouštědla s $\epsilon_r \geq 30$ jsou polární, umožňují kompletní disociaci elektrolytu [3,7].

6.2.3 Elektrická vodivost

Elektrická vodivost rozpouštědel je přímo závislá na jejich čistotě. Při případné kontaminaci rozpouštědla nečistotami roste jejich vodivost.

6.3 Aprotická rozpouštědla pro lithno-iontové akumulátory

V lithno-iontových akumulátorech není možné použít protické rozpouštědlo a to z důvodu prudké reakce lithia s vodou. Z tohoto důvodu musí být v těchto akumulátorech použita pouze aprotická rozpouštědla. U těchto rozpouštědel je dárán důraz na jejich čistotu, proto musí být predestilovaná a sušená vysoušecími látkami. Při případné kontaminaci rozpouštědla cizími látkami dochází ke změně jeho vlastností, např. bodu tání a tuhnutí. Vodivost rozpouštědel je malá. V případě aprotických rozpouštědel pro lithno-iontové akumulátory je důležité, aby rozpouštědlo mělo níže uvedené vlastnosti:

- chemická stálost, rozpouštědlo nesmí s elektrolytem nijak reagovat,
- nízká viskozita z důvodu pohyblivosti nosičů náboje v elektrolytu a tím jeho vodivost,
- malá molární hmotnost, vysoká relativní permitivita (větší než 30). To zajišťuje, že hustota nosičů náboje je přímo úměrná koncentraci elektrolytu,
- vhodný teplotní rozsah kapalného stavu,
- nízká cena a nízká toxicita, šetrnost k životnímu prostředí [3].

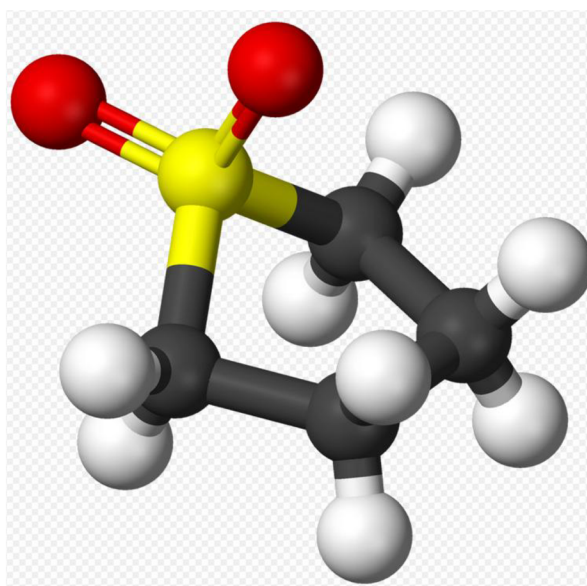
6.4 Popis použitých rozpouštědel

V této podkapitole je uvedena stručná charakteristika rozpouštědel, které byly použity v praktické části diplomové práce.

6.4.1 Sulfolan

Sulfolan (obrázek 11 a 12 a tabulka 4) je čirá, bezbarvá kapalina, která je používána v chemickém průmyslu jako rozpouštědlo, slouží zejména k získávání aromatických uhlovodíků z uhlovodíkových směsí nebo k čištění zemního plynu, je snadno rozpustný ve vodě. Teplota tání sulfolanu činí 27,5 °C, tzn. při pokojové teplotě je v tuhém stavu.

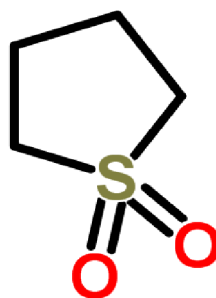
Sulfolan je možné použít v elektrotechnickém průmyslu, především s rozvojem lithno-iontových baterií, kde je využit jako rozpouštědlo. Do elektrolytů se nepoužívá samostatný, ale mísí se s dalšími rozpouštědly z důvodu nízké teploty tání [25].



Obrázek 11 – Molekula sulfolanu [25]

Tabulka 4 - Vlastnosti sulfolanu

Sulfolan	
Vzorec	C ₄ H ₈ O ₂ S
Molární hmotnost	120,17 g/mol
Hustota	1,26 g/cm ³
Bod varu	285 °C
Bod vzplanutí	165 °C
Bod tání	27,5 °C

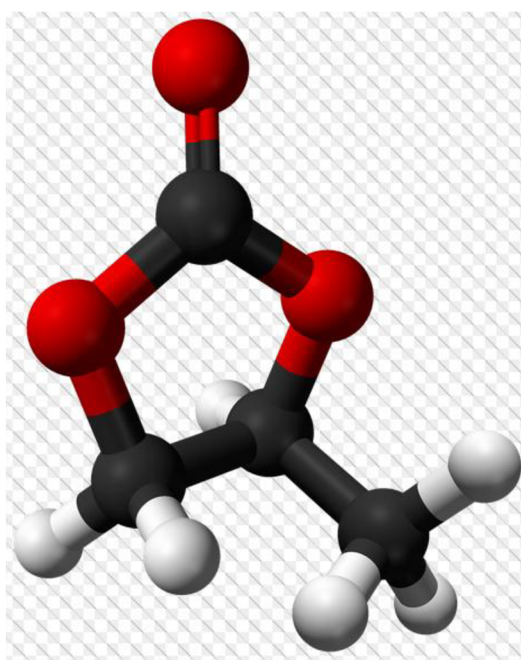


Obrázek 12 - Vzorec sulfolanu [25]

6.4.2 Propylenkarbonát

Propylenkarbonát (obrázek 13 a 14 a tabulka 5) je organická sloučenina, je bezbarvý až lehce nažloutlý a bez zápachu. Patří mezi polární aprotická rozpouštědla. Je rozpustný ve vodě a dalších organických rozpouštědlech. Má vysoký dipólový moment – 4,9 D. Používá se např. k získání draslíku, sodíku a dalších alkalických kovů elektrolýzou jejich chloridů a jiných solí rozpuštěných v tomto rozpouštědle.

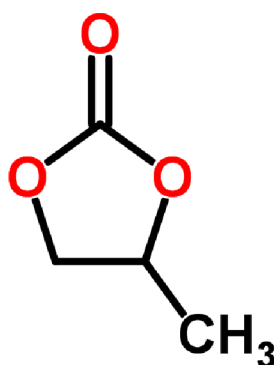
Vzhledem k jeho vysoké dielektrické konstantě 64, je často používán jako součást elektrolytů v lithno-iontových bateriích. Propylenkarbonát se využívá v lepidlech, nátěrech, rovněž je používán jako změkčovadlo [26].



Obrázek 13 - Molekula propylenkarbonátu [26]

Tabulka 5 - Vlastnosti propylenkarbonátu

Propylenkarbonát	
Vzorec	$C_4H_6O_3$
Molární hmotnost	102,09 g/mol
Hustota	1,20 g/cm ³
Bod varu	240-243 °C
Bod vzplanutí	132 °C
Bod tání	-55 °C



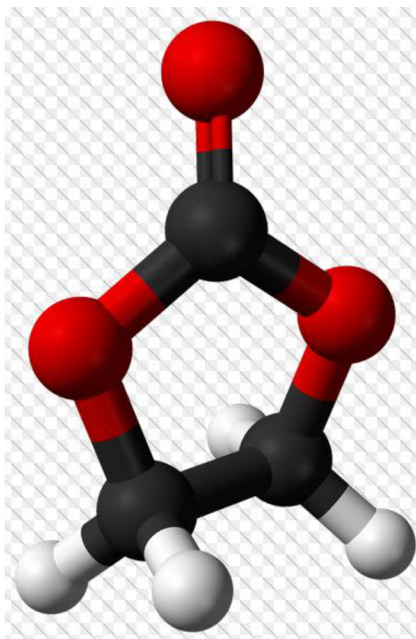
Obrázek 14 - Vzorec propylenkarbonátu [26]

6.4.3 Ethylenkarbonát

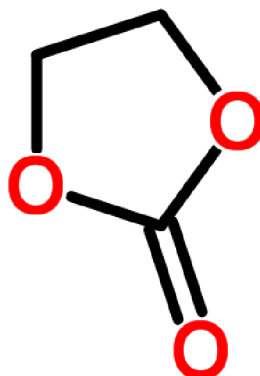
Ethylenkarbonát (obrázek 15 a 16 a tabulka 6) je bezbarvé rozpouštědlo, bez zápachu. Při pokojové teplotě je tvořeno krystalickou strukturou, má vynikající rozpustnost, nízkou toxicitu a je biologicky odbouratelný. Používá se např. jako rozpouštědlo pro výrobu barev, maziv, pohonných hmot, hnojiv. V elektrotechnickém průmyslu může být využit jako polární rozpouštědlo v lithno-iontových akumulátorech.

Tabulka 6 - Vlastnosti ethylenkarbonátu

Ethylenkarbonát	
Vzorec	$C_3H_4O_3$
Molární hmotnost	88,06 g/mol
Hustota	1,32 g/cm ³
Bod varu	244-245 °C
Bod vzplanutí	143 °C
Bod tání	36 °C



Obrázek 15 - Molekula ethylenkarbonátu [27]



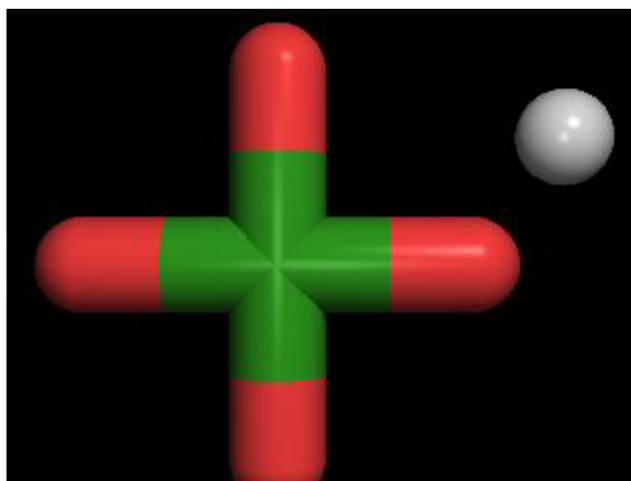
Obrázek 16 - Vzorec ethylenkarbonátu [27]

7 SOLI POUŽITELNÉ PRO ELEKTROLYTY AKUMULÁTORŮ

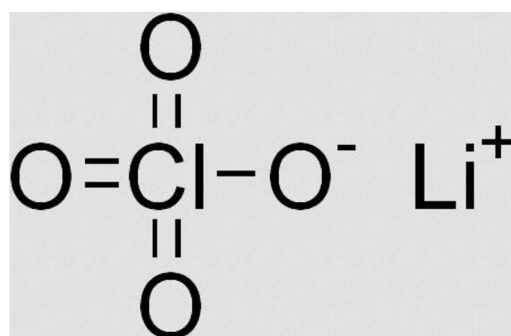
K vlastní přípravě elektrolytů je možné použít různé typy solí. Soli jsou chemické sloučeniny iontového charakteru. Obsahují kladnou i zápornou složku, takže celá sloučenina je neutrální. Soli jsou většinou pevné krystalické látky. V roztoku a tavenině vedou elektrický proud. K přípravě elektrolytů je možné použít např. chloristan lithný, chloristan sodný, lithium bisboritan.

K přípravě elektrolytu lithno-iontových baterií byl v praktické části diplomové práce použit chloristan lithný, (LiClO_4), viz. obrázek 17, 18. Chloristan lithný je anorganická sloučenina ve formě bílé krystalické soli. Provedenou disociací chloristanu lithného v rozpouštědle vzniká

roztok elektrolytu. Tento roztok má vysokou vodivost, která se mění v závislosti na použitých rozpouštědlech, případně retardérech hoření.



Obrázek 17 - Molekula chloristanu lithného [28]



Obrázek 18 - Vzorec chloristanu lithného [28]

8 POUŽITÉ MĚŘÍCÍ METODY

Tato kapitola popisuje měřicí metody, které byly použity v rámci diplomové práce.

8.1 Clevelandova metoda otevřeného kelímku

Tato norma specifikuje postup stanovení bodu vzplanutí a bodu hoření ropných výrobků pomocí přístroje s otevřeným kelímkem podle Clevelanda (ČSN EN ISO 2592).

Jedná se o dynamickou zkušební metodu závislou na přesnosti konečné teploty. Hlavní využití je pro materiály s vyšší viskozitou a teplotou vznícení mezi 79 °C až 400 °C.

Podstata zkoušky:

Zkušební vzorek se nalije do zkušebního kelímku o určené výšky hladiny (ryska). Nejprve se teplota zkušebního vzorku zvyšuje rychle a potom se zvyšuje pomalu konstantní rychlostí až do dosažení bodu vzplanutí. Při zkušebních teplotách se přejíždí malým zkušebním plamenem přes zkušební kelímek. Nejnižší teplota, při které aplikace zkušebního plamene způsobí zapálení par nad hladinou kapaliny, se považuje za bod vzplanutí při atmosférickém tlaku okolí. Tento bod vzplanutí se za použití rovnice přepočítá na standardní tlak a po zaokrouhlení vypočtené hodnoty na celé číslo ve stupních Celsia se výsledek uvádí jako bod vzplanutí [29].

8.2 Voltametrie s lineárním skenem

Voltametrie je potenciodynamická metoda, při které se na stacionární elektrodu v roztoku přivede potenciál trojúhelníkového průběhu za jednotku času. Při voltametrické analýze se sleduje závislost elektrického proudu tekoucího mezi elektrodami na potenciálu pracovní elektrody.

Anodická část je zaznamenána při růstu potenciálu do kladných hodnot a katodická křivka je zaznamenána při poklesu potenciálu do záporných hodnot [30].

Podstata zkoušky:

Pro voltametrii existují dvě metody zapojení obvodu, a to dvoubodové a třibodové zapojení. Ve dvoubodovém zapojení je napětí ze zdroje přikládáno na pracovní a pomocnou elektrodu. Napětí je měřeno voltmetrem a proud tekoucí vzniklým článkem mezi referenční a pracovní elektrodou je měřen pomocí ampérmetru. Většinou se však používá třibodové zapojení, které je doplněno o referenční elektrodu. Mezi pomocnou a pracovní elektrodou teče proud a skutečný potenciál pracovní elektrody se měří mezi pracovní a referenční elektrodou, a to za stavu, kdy neprotéká žádný proud v obvodu referenční elektrody.

Zdrojem napětí v třielektrodovém zapojení je potenciostat. Potenciostat udržuje hodnotu potenciálu pracovní elektrody tak, že porovnává požadovaný potenciál s aktuálním změřeným potenciálem. Případný rozdíl je dorovnán změnou napětí na pomocné elektrodě [31].

8.3 Měření elektrické vodivosti

Měrná elektrická vodivost je fyzikální veličina, která popisuje schopnost látky vést elektrický proud. Látka, která je dobrým vodičem, má vysokou hodnotu konduktivity, špatně vodící látky mají nízkou hodnotu konduktivity. Konduktivita závisí na teplotě a jde ji vyjádřit jako převrácenou hodnotu rezistivity. Konduktivita charakterizuje elektrickou vodivost látky. Čím menší rezistivita, tím větší je vodivost dané látky.

Měření vodivosti bylo provedeno pomocí vodivostní cely THETA '90 typu KC 503. Měření probíhalo impedanční spektroskopií na automatizovaném zařízení BioLogic. Vyhodnocení probíhalo pomocí programu EC–Lab.

Parametry měření:

- Mode: Single Sine
- Rozsah frekvencí: od 1 MHz do 1 Hz
- Průměrný počet měření pro jednu frekvenci: 5
- Počet cyklů: 4

Podstata zkoušky:

Vodivostní cely byla vložena do nádobek se vzorky elektrolytu, které se nacházely ve skleněných lahvičkách. Dále byl použit roztok chloridu draselného (KCL) jako kalibrační vzorek pro určení konstanty vodivostní nádobky o koncentraci 1 mol/l. Při měření nesmí docházet ke změnám teploty vzorku během měření, tzn. je třeba dbát na minimální cirkulaci vzduchu a zabránění dopadu přímého slunečního světla.

9 PRAKTICKÁ ČÁST

Zadání praktické části diplomové práce: „*Prostudujte literaturu týkající se elektrolytů pro lithno-iontové akumulátory. Připravte aprotické kapalné elektrolyty na bázi sulfolanu s přídavkem retardéru hoření a proměřte jejich vlastnosti (konduktivitu a bod hoření). Výsledky vyhodnoňte*“.

9.1 Příprava vzorků

V praktické části bylo v laboratoři VUT Brno připraveno 18 vzorků elektrolytu (viz. obrázek 19) s použitím dvou retardéru hoření. Jednalo se o:

- *Triphenyl phosphate (Trifenyl-fosfát, TPP)*
- *Dimethyl methylphosphonate (Dimethyl-methylfosfonát, DMMP)*

Vždy byl jako rozpouštědlo použit sulfolan ve směsi s dalším rozpouštědlem a to buď s propylenkarbonátem nebo etylenkarbonátem. Koncentrace sulfolanu byla vždy 50%.

Vzorky byly připravené v objemu V=13 ml a 6 ml a to s ohledem na plánovaná měření a ekonomičnost práce. Do každé kombinace rozpouštědel byl přidán retardér hoření v koncentraci 3%, 10%, 15% a 20% nad původní objem vzorku. Kromě rozpouštědel a retardérů hoření byla do každého vzorku přidána lithná sůl tak, aby byla ve vzorkách koncentrace soli 1 mol/l. Konkrétně byl použit *Lithium perchlorate (chloristan lithný, LiClO₄)*. Chemikálie byly přepočteny pomocí hustoty na potřebnou váhu tak, aby zůstal zachovaný správný poměr objemu. Po nadávkování do vialek se vzorky nechaly důkladně rozpustit a promíchat na válcovém homogenizátoru tak, aby nevznikly chyby při měření případným nedostatečným rozpuštěním látek a aby se urychlilo jejich rozpuštění.

Tekuté vzorky byly dávkované pomocí pipety, chemikálie v tuhém skupenství byly vážené pomocí přesné laboratorní váhy DENVER INSTRUMENT SL-234, viz tabulka 7.

Tabulka 7 - Parametry váhy DENVER INSTRUMENT SL-324

Parametry laboratorní váhy:	
Rozsah měření	0,1 mg - 230 g
Odchylka měření	± 0,1 mg
Doba ustálení	2,5 s
Teplota při měření	15 °C - 30 °C

Přehlednější popis koncentrací připravených vzorků je v níže uvedených tabulkách 8 a 9:

Tabulka 8 - Koncentrace elektrolytů s DMMP

DMMP 3%	DMMP 10%	DMMP 15%	DMMP 20%
SF [%] + PC [%]	SF [%] + PC [%]	SF [%] + PC [%]	SF [%] + PC [%]
50:50	50:50	50:50	50:50
SF [%] + EC [%]	SF [%] + EC [%]	SF [%] + EC [%]	SF [%] + EC [%]
50:50	50:50	50:50	50:50

Tabulka 9 - Koncentrace elektrolytů s TPP

TPP 3%	TPP 10%	TPP 15%	TPP 20%
SF [%] + PC [%]	SF [%] + PC [%]	SF [%] + PC [%]	SF [%] + PC [%]
50:50	50:50	50:50	50:50
SF [%] + EC [%]	SF [%] + EC [%]	SF [%] + EC [%]	SF [%] + EC [%]
50:50	50:50	50:50	50:50

Výpočet hmotnosti soli LiClO_4 pro koncentraci 1 mol, do objemu $V=13$ ml se provádí dle vzorce:

$$m = M \cdot c \cdot V \quad (11)$$

m [kg] - hmotnost

M [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$] - relativní molekulová hmotnost

c [mol] - koncentrace

V [l] - objem roztoku

Vzhledem k tomu, že lithná sůl LiClO_4 má relativní molekulovou hmotnost $M = 106,39$ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, vychází:

$$m = 106,39 \cdot 1 \cdot 0,013$$

$$\underline{m = 1,383 \text{ g LiClO}_4}$$

Přepočet hmotnosti soli LiClO_4 pro koncentraci 1 mol, do objemu $V=6$ ml:

$$m = 106,39 \cdot 1 \cdot 0,006$$

$$\underline{m = 0,638 \text{ g LiClO}_4}$$

V praktické části byl dále stanoven přepočet objemu chemikálie TPP na hmotnost podle vzorce pro výpočet hustoty látky:

$$\rho = \frac{m}{V} \rightarrow m = \rho \cdot V \quad (12)$$

m [kg] - hmotnost

V [m^3] - objem

ρ [kg/m^3] – hustota

TPP má hustotu $1,184 \text{ g/cm}^3$, koncentrace 3 % z objemu 13 ml = 0,39 ml, koncentrace 10 % z objemu 13 ml = 1,3 ml. (Příklady výpočtu pro $m_{3\%}$ a $m_{10\%}$)

$$m_{3\%} = 1,184 \cdot 0,39$$

$$\underline{m = 0,461 \text{ g TPP}}$$

$$m_{10\%} = 1,184 \cdot 1,3$$

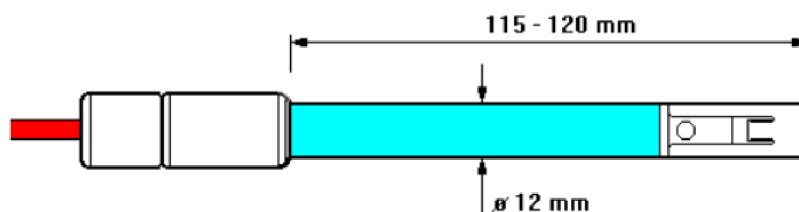
$$\underline{m = 1,539 \text{ g TPP}}$$



Obrázek 19 - Vzorky namíchaných elektrolytů

9.2 Měření vodivosti elektrolytu vodivostní celou

Měření vodivosti bylo provedeno pomocí vodivostní cely THETA '90 typu KC 503, viz obrázek 20, tabulka 10.



Obrázek 20 - Vodivostní cela KC 503 [32]

Jedná se o celoskleněnou dvouelektrodovou platinovou vodivostní elektrodu, elektrody jsou zatavené proti sobě do skla a nelze určit jejich přesnou vzdálenost a velikost plochy. Elektrody jsou překryté skleněnou trubicí o standardním průměru 12 mm a jsou potaženy platinovou černí. Pro určení konstanty je zapotřebí měřit roztok o známé vodivosti při dané teplotě.

Tabulka 10 - Vodivostní cela typu KC 503

Parametry vodivostní cely typu KC 503:	
Odporová konstanta cely	$1 \text{ cm}^{-1} \pm 30\%$
Materiál elektrod	platina
Rozsah měření	$0,1 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1} - 250 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ (40 Hz - 4 kHz)
Teplotní koeficient měření	$\alpha^{20} = 2,28\% / ^\circ\text{C}$ při $20 \text{ }^\circ\text{C}$

Vzorky byly připraveny ve skleněných lahvičkách. Následně byl jako kalibrační vzorek pro určení konstanty vodivostní nádoby použit roztok chloridu draselného (KCL) o koncentraci 1 mol/l a objemu $V=10 \text{ ml}$. Molární hmotnost KCL činí $74,56 \text{ g/mol}$. Dle vzorce:

$$m = M \cdot c \cdot V$$

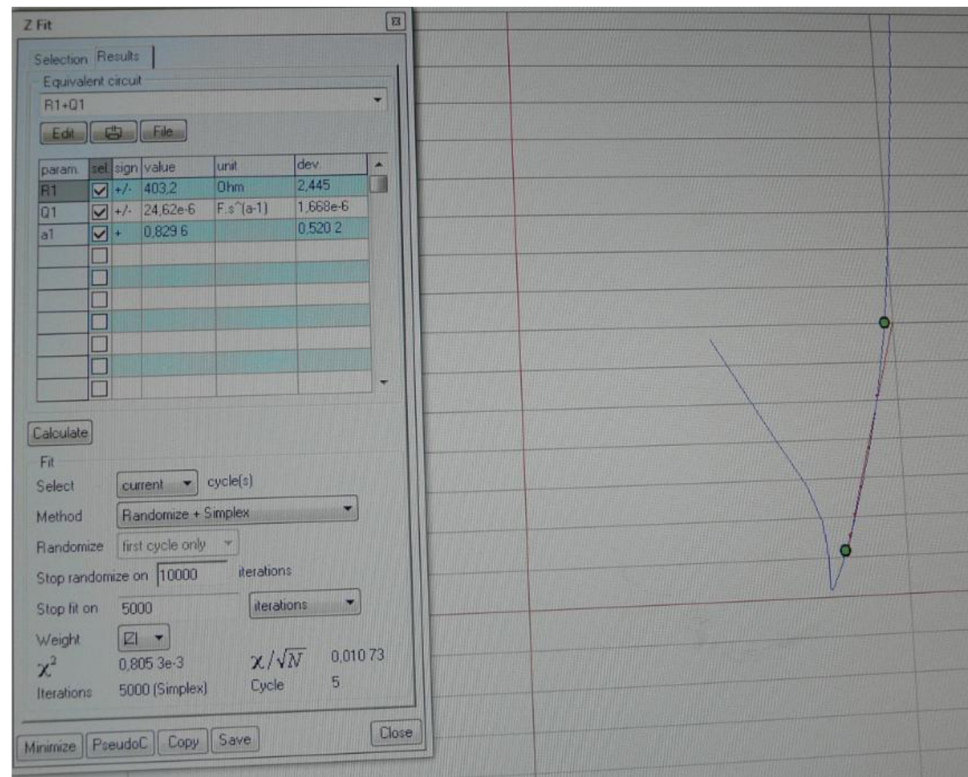
byl proveden propočet hmotnosti KCL v roztoku.

$$m_{\text{KCL}} = 74,56 \cdot 1 \cdot 0,01$$

$$m = 0,7456 \text{ g KCL}$$

Kalibrační vzorek byl změřen pomocí potenciostatu BioLogic. K vyhodnocení byl použit program EC-Lab s použitím analýzy Z Fit, viz. obrázek 21. Tato analýza počítá hodnoty součástek náhradního obvodu. Jako náhradní obvod byl navolen obvod s označením R1+Q1. R1 je odpor měřeného elektrolytu. V grafu byl vybrán nejlineárnější úsek rostoucí části, který se překrýval v rámci všech průběhů jednoho měření.

Vypočtený odpor R kalibračního vzorku činí $14,61 \Omega$ při $24 \text{ }^\circ\text{C}$. Při uvedené teplotě $24 \text{ }^\circ\text{C}$ dle tabulek odpovídá měrná vodivost kalibračních standardů KCL hodnotě $109,84 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$.



Obrázek 21 – Ukázka grafického rozhraní programu EC-Lab

9.2.1 Výpočet konstanty vodivostní nádoby

Výpočet konstanty vodivostní nádoby se provádí dle vzorce:

$$\gamma = \frac{\Theta}{R} \rightarrow \Theta = R \cdot \gamma \text{ [m}^{-1}\text{]} \quad (11)$$

$\Theta \text{ [m}^{-1}\text{]}$ - konstanta vodivostní cely

$R \text{ [}\Omega\text{]}$ - odpor roztoku KCL naměřený vodivostní celou

$\gamma \text{ [S}\cdot\text{m}^{-1}\text{]}$ - vodivost 1 mol KCL dle tabulek pro vodivostní celou KC 503, tato činí $10,984 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$

$$\Theta = 14,61 \cdot 10,984$$

$$\Theta = 160,47 \text{ m}^{-1}$$

9.2.2 Výpočet měrné vodivosti jednotlivých vzorků

Pro výpočet vodivosti samotných aprotických elektrolytů se používá vztah:

$$\gamma_{vz} = \frac{\rho}{R_{vz}} \quad [S \cdot m^{-1}] \quad (12)$$

R_{vz} - odpor roztoku vzorku z měření

γ_{vz} - vodivost vzorku elektrolytu

Příklad výpočtu vodivosti pro elektrolyt 10% DMMP:

$$\gamma_{vz} = \frac{160,47}{397,5}$$

$$\gamma_{vz} = 0,403 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$$

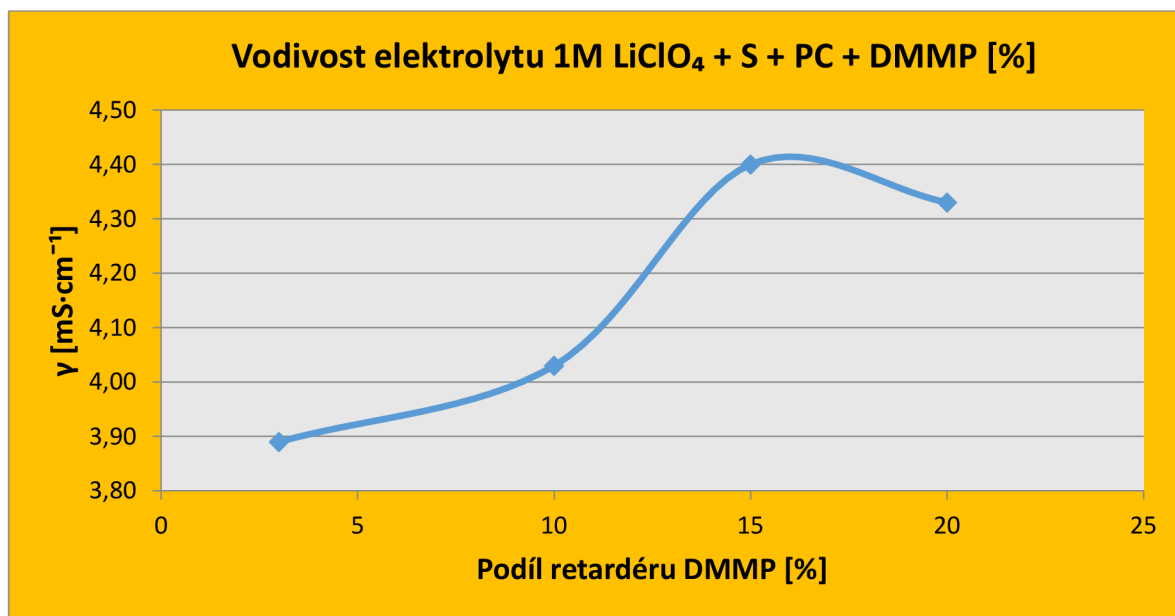
$$\underline{\gamma_{vz} = 4,03 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}}$$

Výsledky měření vodivosti:

1. Koncentrace sulfolanu a propylenkarbonátu je v poměru 50:50, do roztoku byl přidán LiClO_4 v jednomolární koncentraci, viz. tabulka 11 a 12, obrázek 22 a 23.

Tabulka 11 - Vodivost elektrolytu 1M LiClO_4 + S + PC + DMMP

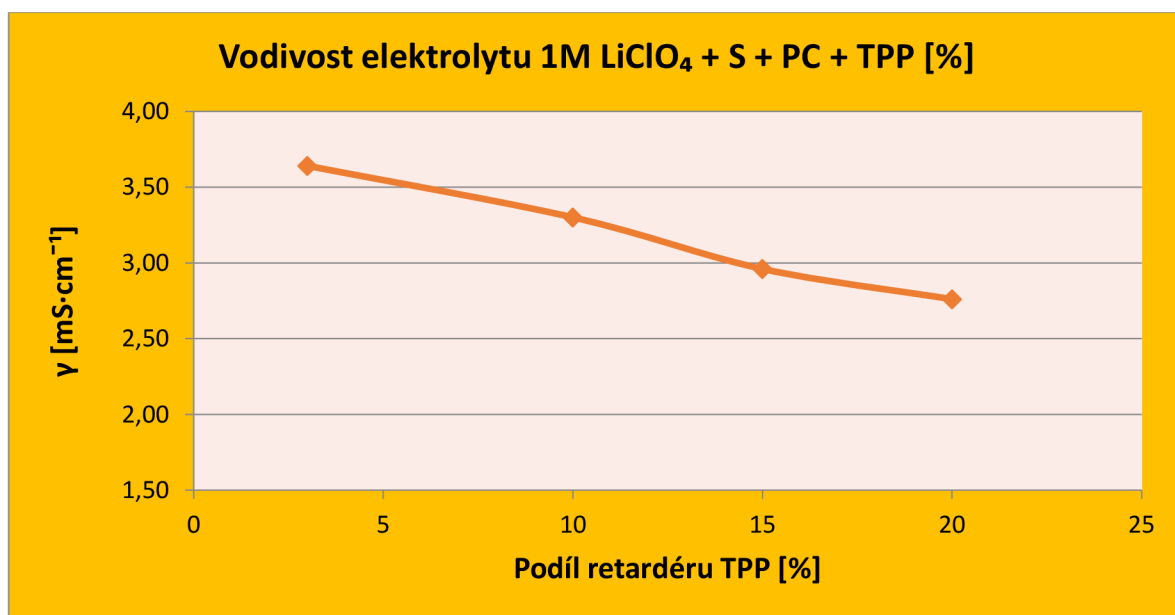
Měrná elektrická vodivost DMMP [%] + PC + S + 1M LiClO_4	$[\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}]$
3	3,89
10	4,03
15	4,40
20	4,33



Obrázek 22 – Grafické zobrazení vodivosti elektrolytu 1M LiClO₄ + S + PC + DMMP

Tabulka 12 - Vodivost elektrolytu 1M LiClO₄ + S + PC + TPP

Měrná elektrická vodivost TPP [%] + S + PC + 1M LiClO ₄	[mS·cm ⁻¹]
3	3,64
10	3,30
15	2,96
20	2,76

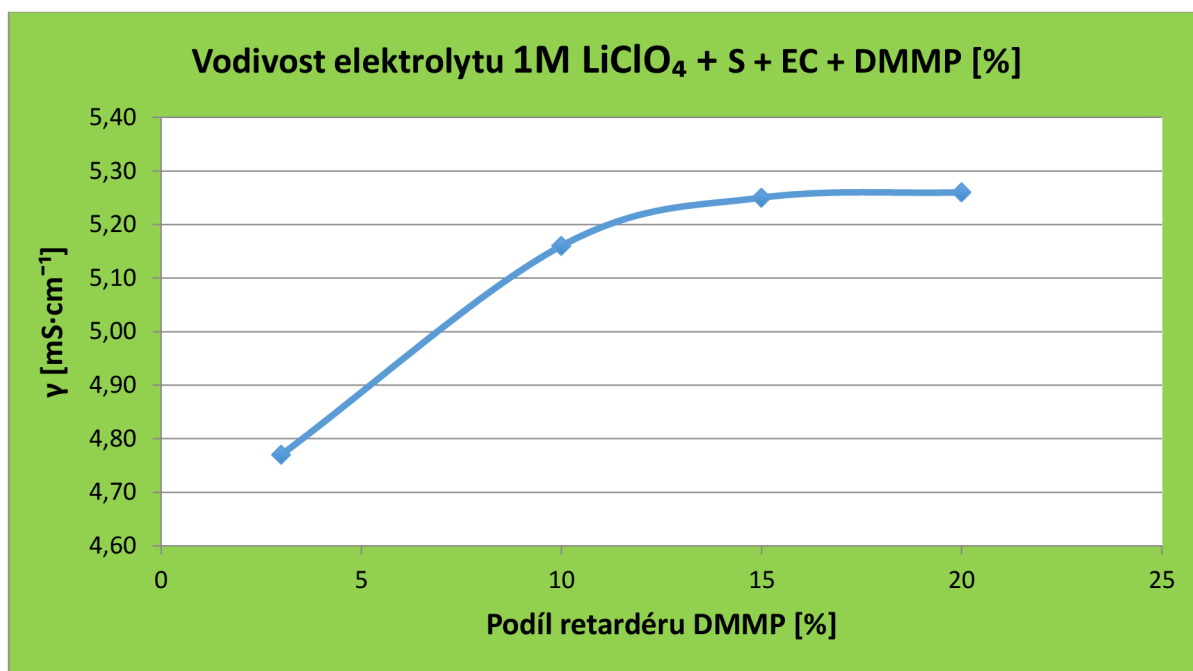


Obrázek 23 – Grafické zobrazení vodivosti elektrolytu 1M LiClO₄ + S + PC + TPP

2. Koncentrace sulfolanu a etylenkarbonátu je v poměru 50:50, do roztoku byl přidán LiClO_4 v jednomolární koncentraci, viz tabulka 13 a 14, obrázek 24 a 25.

Tabulka 13 - Vodivost elektrolytu 1M LiClO_4 + S + EC + DMMP

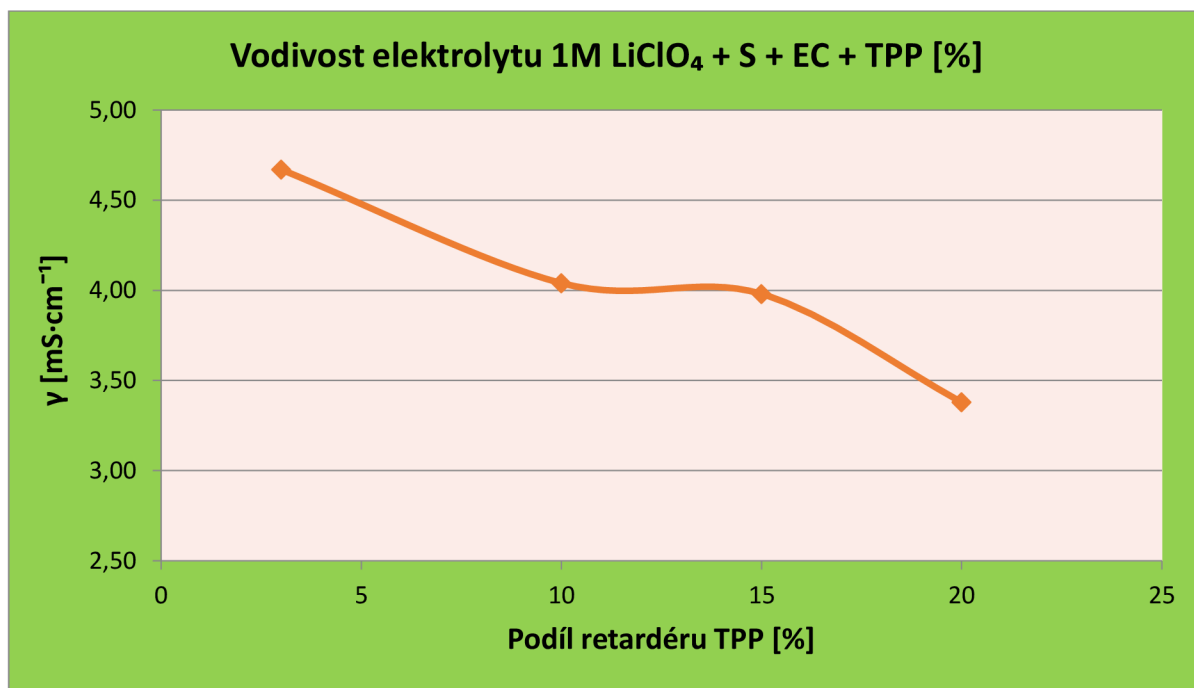
Měrná elektrická vodivost DMMP [%] + S + EC + 1M LiClO_4	[$\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$]
3	4,77
10	5,16
15	5,25
20	5,26



Obrázek 24 – Grafické zobrazení vodivosti elektrolytu 1M LiClO_4 + S + EC + DMMP

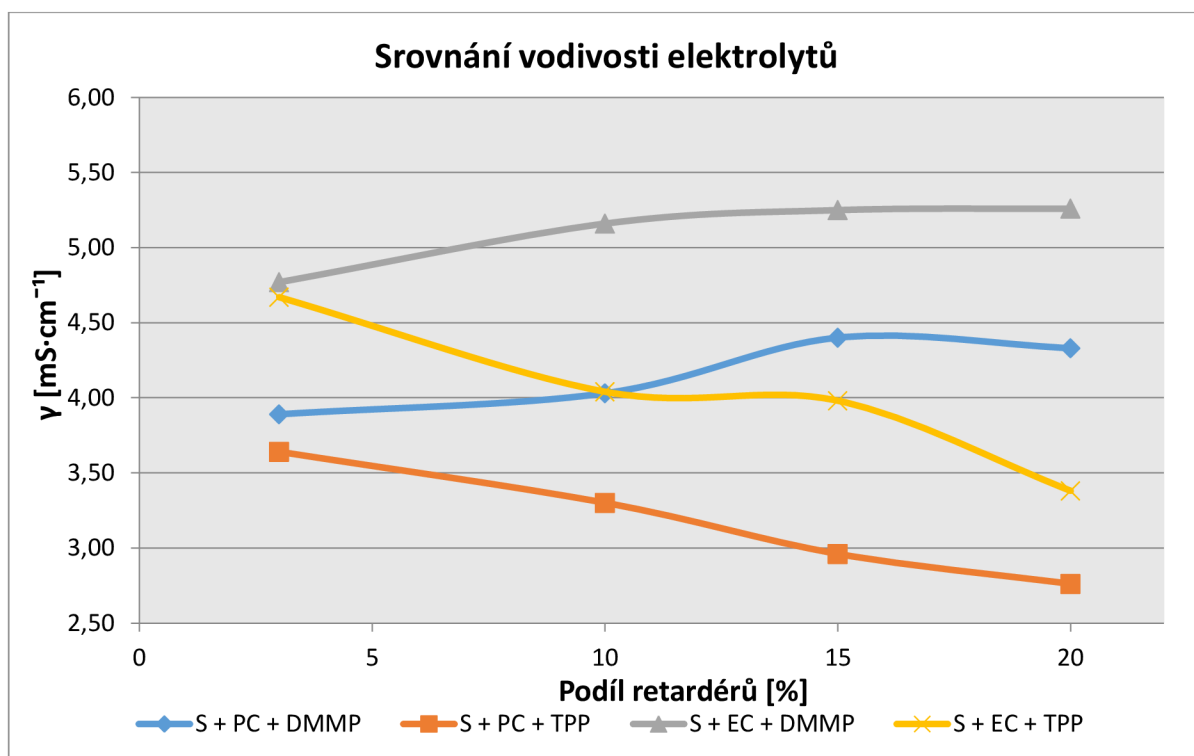
Tabulka 14 - Vodivost elektrolytu 1M LiClO_4 + S + EC + TPP

Měrná elektrická vodivost TPP [%] + S + EC + 1M LiClO_4	[$\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$]
3	4,67
10	4,04
15	3,98
20	3,38

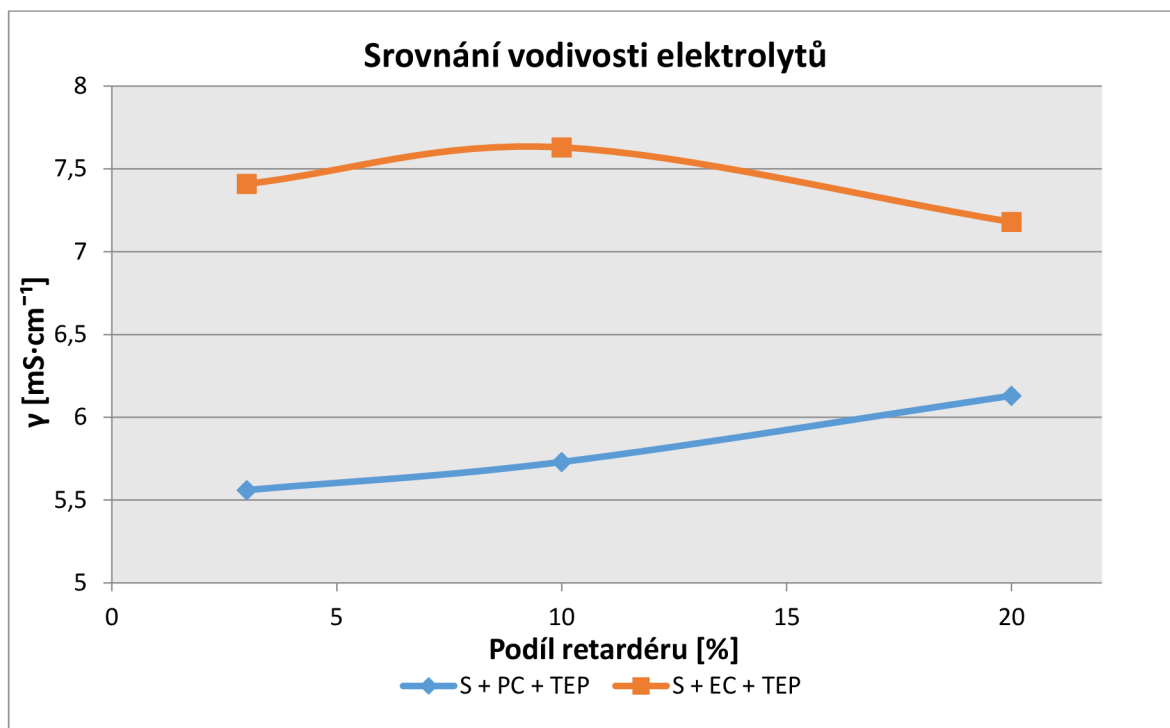


Obrázek 25 – Grafické zobrazení vodivosti elektrolytu 1M LiClO₄ + S + EC + TPP

Celkové srovnání vodivosti elektrolytů pro lepší přehlednost je na obrázku 26.



Obrázek 26 – Grafické zobrazení srovnání vodivosti elektrolytů



Obrázek 27 - Grafické zobrazení srovnání vodivosti elektrolytů – DP Bajer

Výše uvedené grafické zobrazení srovnání vodivosti elektrolytů (viz. obrázek 27) vychází z diplomové práce Ing. Michala Bajera na téma: „Aprotické elektrolyty pro lithno-iontové akumulátory s vyšší teplotní stabilitou“. V diplomové práci Ing. Bajera byly připraveny vzorky elektrolytů v poměru rozpouštědla sulfolan a propylenkarbonát 50:50 a sulfolan a etylenkarbonát ve stejném poměru. Do připravených roztoků byl přidán chloristan lithný v jednomolární koncentraci a zároveň do vzorků byl přidán retardér hoření triethylfosfát (TEP) v poměru 3%, 10% a 20% nad původní objem vzorku a byla změřena jejich vodivost. Z grafického zobrazení vyplývá, že vzorky s retardérem hoření TEP vykazují vyšší vodivost oproti vzorkům s retardéry hoření DMMP a TPP v této práci (viz. obrázek 26).

9.3 Měření bodu vzplanutí

U připravených elektrolytů byl měřen bod vzplanutí pomocí přístroje SETAFLASH SERIES 3, viz. tabulka 15 a obrázek 28. Přístroj je konstruován pro měření metodou otevřeného kelímku.

Tabulka 15 - Parametry přístroje SETAFLASH SERIES 3

Parametry přístroje SETAFLASH SERIES 3:	
Teplotní rozsah měření	20°C - 300°C, krok 0,5°C
Množství měřeného vzorku	2 ml
Čas testu	1 min - 99 min
Materiál kelímku	hliník



Obrázek 28 - Přístroj SETAFLASH SERIES 3

Postup měření:

Na přístroji byla nejprve nastavena očekávaná teplota vzplanutí příslušného elektrolytu. Dále byla nastavena velikost plamene tak, aby odpovídala velikosti značky na testovacím kelímku. Průměr plamene byl při měřeních v případě potřeby korigován podle parametrů.

Samotné měření bodu vzplanutí připravených elektrolytů probíhalo následujícím způsobem: Každý vzorek elektrolytu (2 ml), byl injekční stříkačkou vpraven do pohárku přístroje. Po dosažení teploty přístroj vydal zvukové znamení. Na displeji se zobrazil nápis „ready“. Následně byl spuštěn přívod plynu a zapálen plamen. Plamenem bylo opakovaně přejeté nad hladinou vzorku směrem doprava a zpět. Pokud nedošlo ke vzplanutí, plamen byl zhasnut a byla zvýšena teplota měřeného elektrolytu.

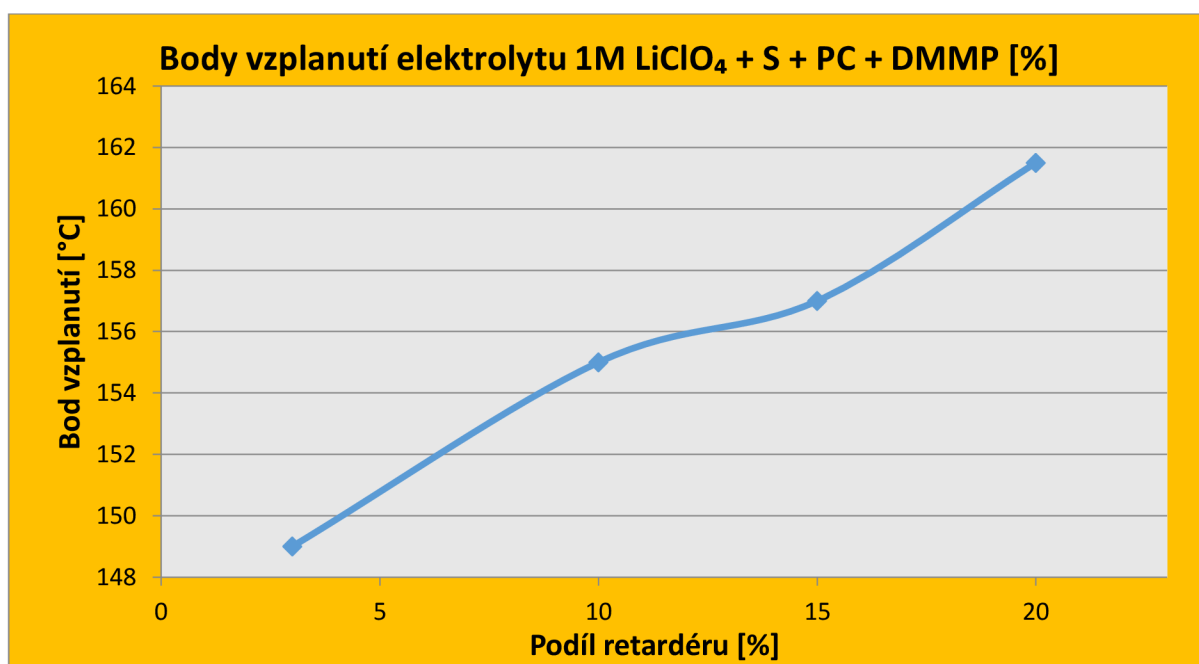
Pro přesné ustanovení bodu vzplanutí bylo postupováno tak, že byla teplota nastavena o 3 až 5 °C pod očekávaný bod vzplanutí. V případě, že nedošlo k vzplanutí, byla teplota navýšena o 1°C až do bodu vzplanutí. Tímto způsobem byl přesně stanoven bod vzplanutí každého vzorku elektrolytu. Pro vyšší přesnost bylo každé měření opakováno. Rovněž pro vyšší přesnost měření byl každý vzorek elektrolytu vyměněn za nový a opakovaně změřen bod vzplanutí. Výsledky byly zprůměrovány.

Výsledky měření bodu vzplanutí:

1. Koncentrace sulfolanu a propylenkarbonátu je v poměru 50:50, do roztoku byl přidán LiClO_4 v jednomolární koncentraci, viz tabulka 16 a 17, obrázek 29 a 30.

Tabulka 16 - Body vzplanutí elektrolytu 1M LiClO_4 + S + PC + DMMP

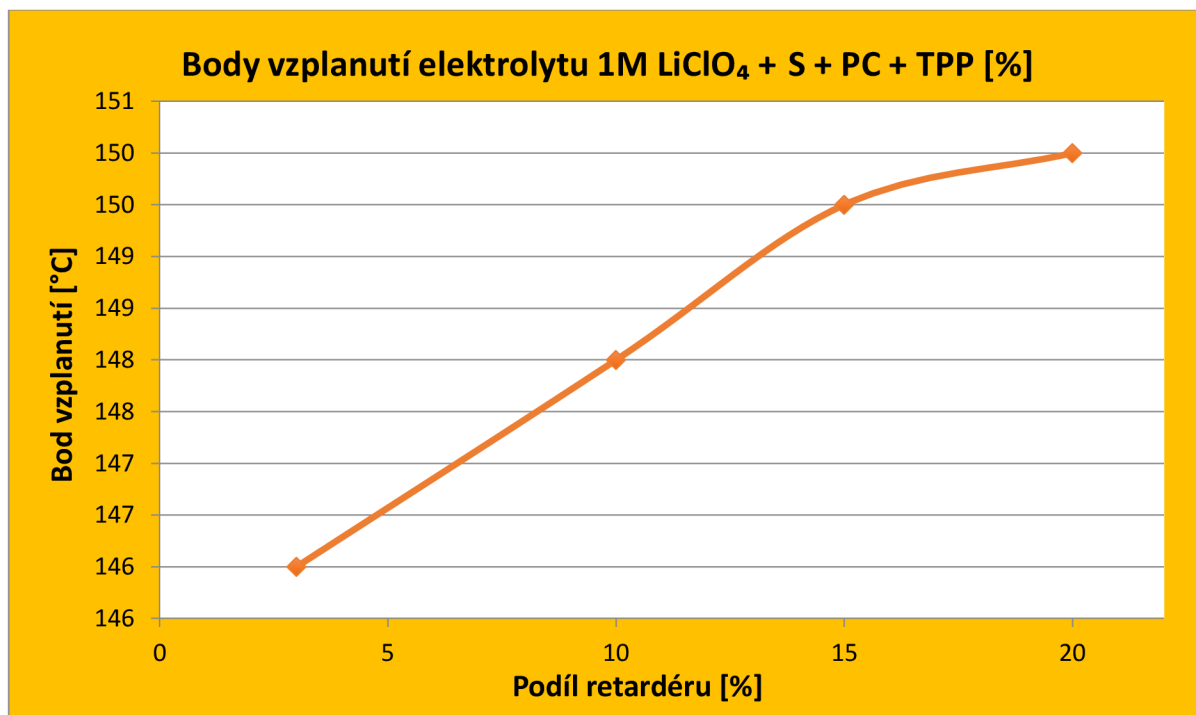
Bod vzplanutí DMMP [%] + S + PC + 1M LiClO_4	Bod vzplanutí [°C]
3	149,0
10	155,0
15	157,0
20	161,5



Obrázek 29 - Grafické zobrazení bodů vzplanutí elektrolytu 1M LiClO_4 + S + PC + DMMP

Tabulka 17 - Body vzplanutí elektrolytu 1M LiClO_4 + S + PC + TPP

Bod vzplanutí TPP [%] + S + PC + 1M LiClO_4	Bod vzplanutí [°C]
3	146,0
10	148,0
15	149,5
20	150,0

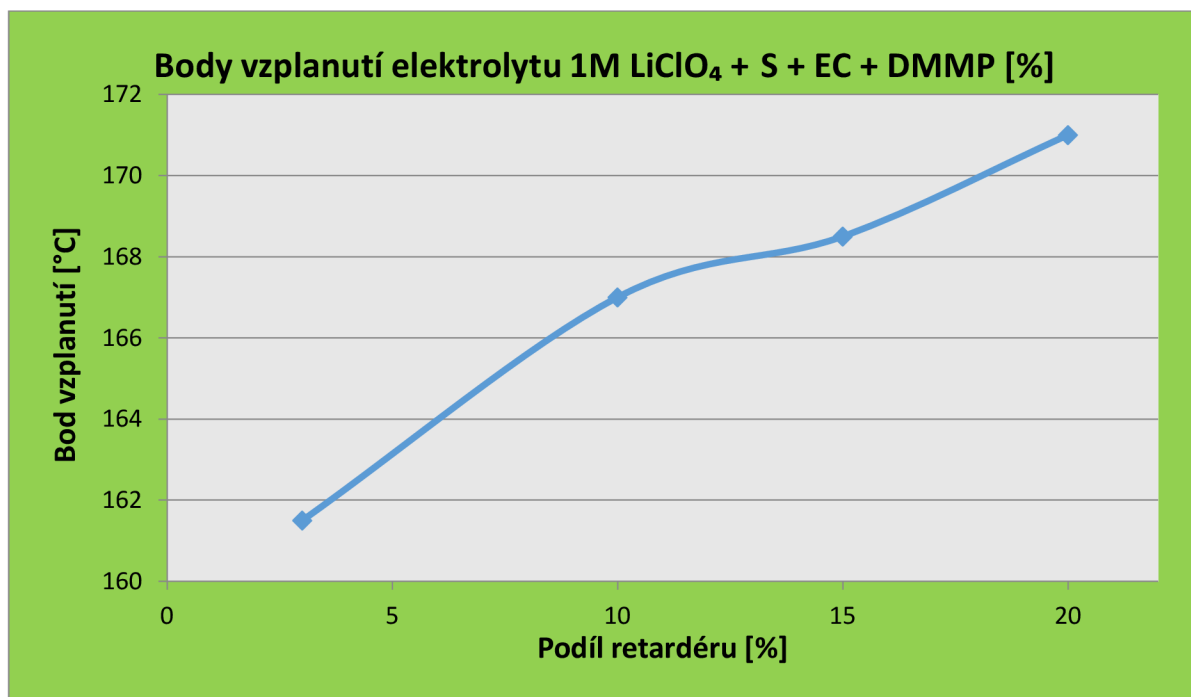


Obrázek 30 - Grafické zobrazení bodů vzplanutí elektrolytu 1M LiClO₄ + S + PC + TPP

- Koncentrace sulfolanu a etylenkarbonátu je v poměru 50:50, do roztoku byl přidán LiClO₄ v jednomolární koncentraci, viz. tabulka 18 a 19, obrázek 31 a 32.

Tabulka 18 - Body vzplanutí elektrolytu 1M LiClO₄ + S + EC + DMMP

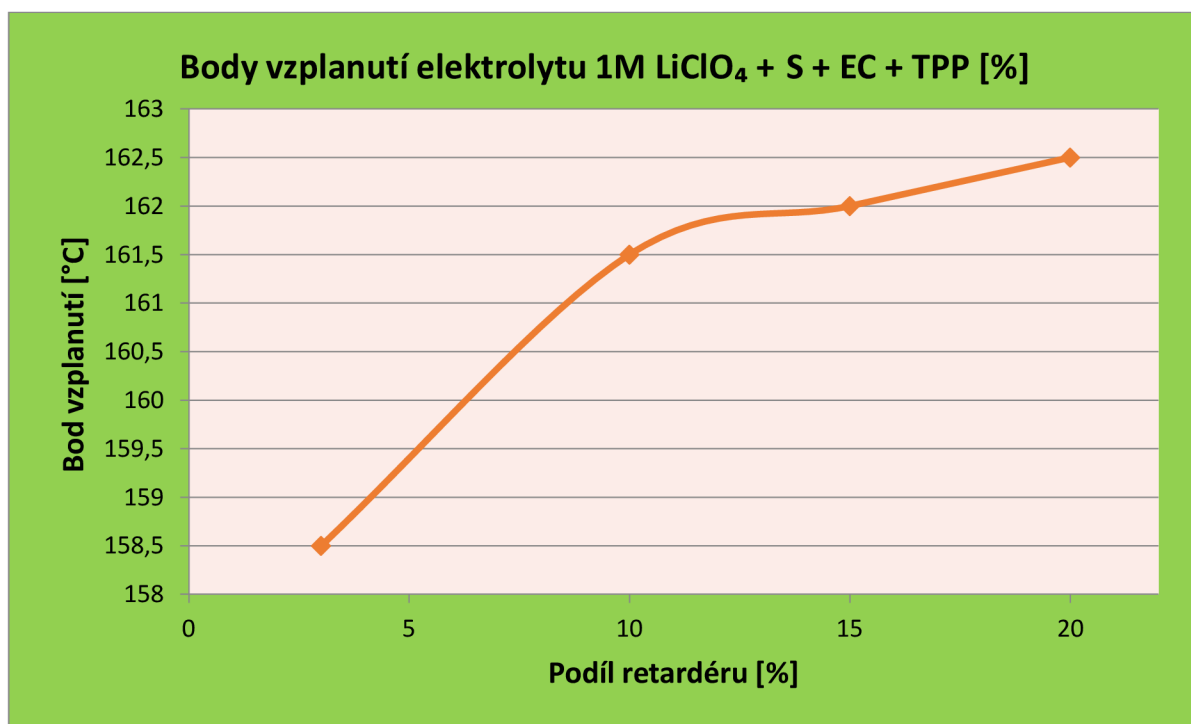
Bod vzplanutí DMMP [%] + S + EC + 1M LiClO ₄	Bod vzplanutí [°C]
3	161,5
10	167
15	168,5
20	171



Obrázek 31 - Grafické zobrazení bodů vzplanutí elektrolytu 1M LiClO₄ + S + EC + DMMP

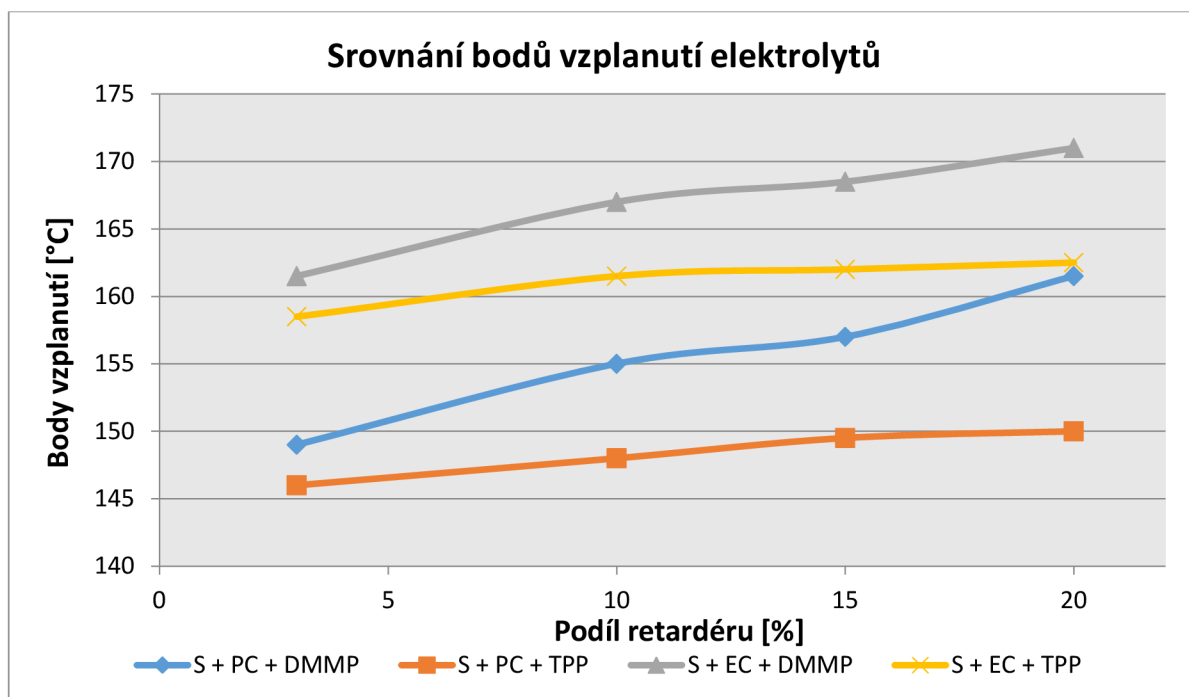
Tabulka 19 - Body vzplanutí elektrolytu 1M LiClO₄ + S + EC + TPP

Bod vzplanutí TPP [%] + S + EC + 1M LiClO ₄	Bod vzplanutí [°C]
3	158,5
10	161,5
15	162
20	162,5

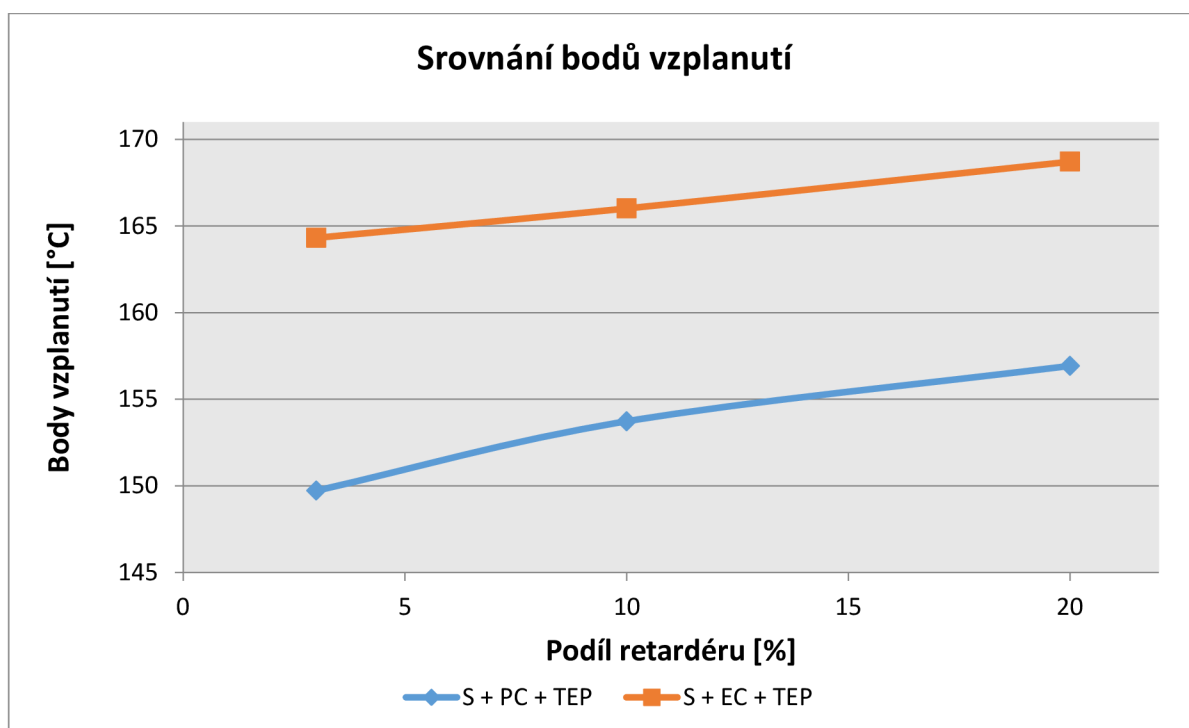


Obrázek 32 - Grafické zobrazení bodů vzplanutí elektrolytu 1M LiClO₄ + S + EC + TPP

Celkové srovnání bodů vzplanutí elektrolytů pro lepší přehlednost je na obrázku 33.



Obrázek 33 - Grafické zobrazení srovnání bodů vzplanutí elektrolytů



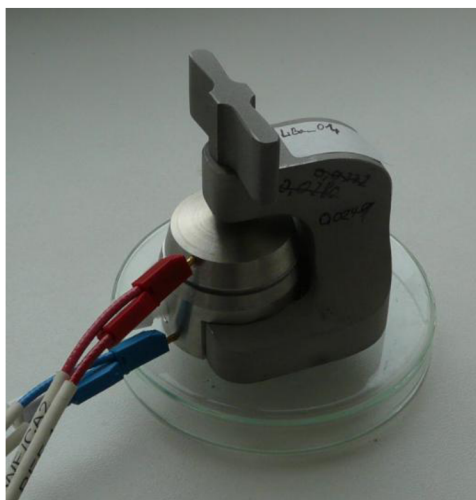
Obrázek 34 - Grafické zobrazení srovnání bodů vzplanutí elektrolytů – DP Bajera

Výše uvedené grafické zobrazení srovnání bodů vzplanutí elektrolytů (obrázek 34) vychází z diplomové práce Ing. Michala Bajera. Z grafického zobrazení vyplývá, že vzorky s rozpouštědly sulfolan a etylenkarbonát vykazují vyšší body vzplanutí oproti vzorkům s rozpouštědly sulfolan a propylenkarbonát. Toto tvrzení je zřejmé i z obrázku 33, kdy roztok S +

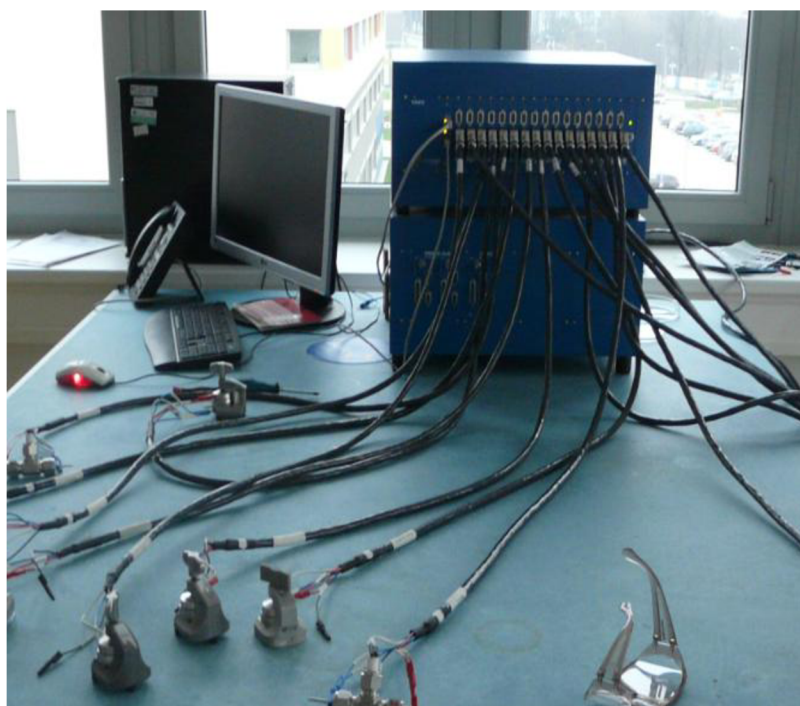
EC, nezávisle na tom, který retardér hoření obsahuje, má vyšší body vzplanutí, než roztok S + PC.

9.4 Měření potenciálového okna

Měření bylo prováděno pomocí voltametrie s lineárním skenem (viz. kapitola 8.2) na potenciostatu VMP 3 BioLogic (obrázek 36) a prostřednictvím cely (obrázek 35). Měření probíhalo při teplotě 24 °C, vzorky byly vyhodnoceny v programovém prostředí EC-Lab.



Obrázek 35 – Sestavená ceta se vzorkem elektrolytu pro měření potenciálového okna



Obrázek 36 – Potenciostat VMP3 BioLogic

Výsledky měření potenciálových oken:

Výsledky měření potenciálových oken jsou uvedeny v tabulkách 20 – 24. Grafické zobrazení je na obrázcích 37 – 54.

Tabulka 20 - Velikost potenciálových oken 1M LiClO₄ + S + PC + DMMP

Velikost potenciálových oken [V]	
S + PC + 1M LiClO ₄ + 3 % DMMP	0-1,25
S + PC + 1M LiClO ₄ + 10% DMMP	0-1,39
S + PC + 1M LiClO ₄ + 15% DMMP	0-1,37
S + PC + 1M LiClO ₄ + 20% DMMP	0-1,48

Tabulka 21 - Velikost potenciálových oken 1M LiClO₄ + S + PC + TPP

Velikost potenciálových oken [V]	
S + PC + 1M LiClO ₄ + 3 % TPP	0-1,44
S + PC + 1M LiClO ₄ + 10% TPP	0-1,52
S + PC + 1M LiClO ₄ + 15% TPP	0-1,71
S + PC + 1M LiClO ₄ + 20% TPP	0-1,13

Tabulka 22 - Velikost potenciálových oken 1M LiClO₄ + S + EC + DMMP

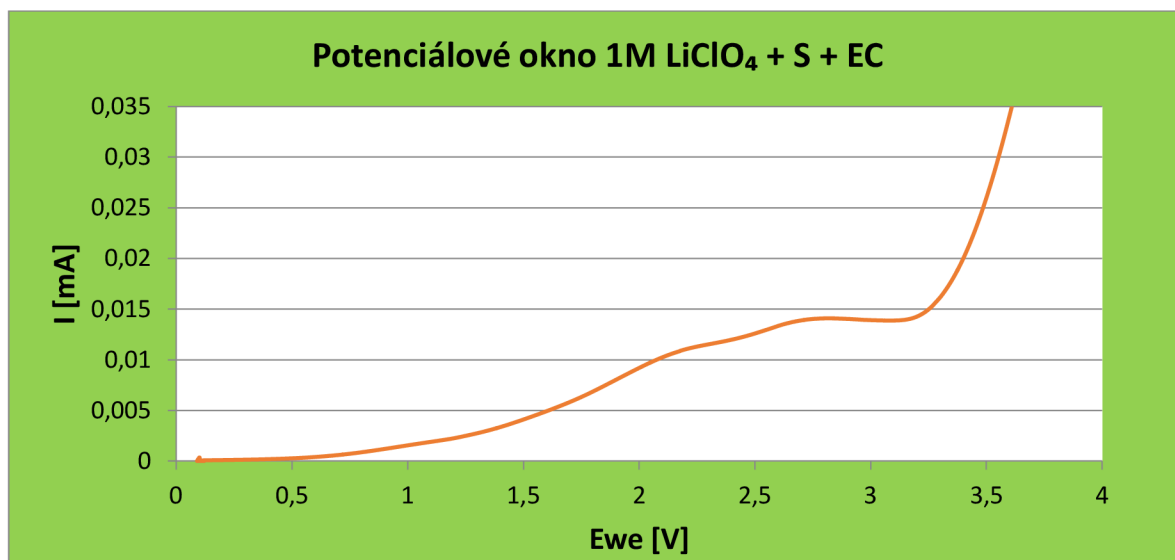
Velikost potenciálových oken [V]	
S + EC + 1M LiClO ₄ + 3 % DMMP	0-1,21
S + EC + 1M LiClO ₄ + 10% DMMP	0-1,51
S + EC + 1M LiClO ₄ + 15% DMMP	0-1,37
S + EC + 1M LiClO ₄ + 20% DMMP	0-1,64

Tabulka 23 - Velikost potenciálových oken 1M LiClO₄ + S + EC + TPP

Velikost potenciálových oken [V]	
S + EC + 1M LiClO ₄ + 3 % TPP	0-1,02
S + EC + 1M LiClO ₄ + 10% TPP	0-1,27
S + EC + 1M LiClO ₄ + 15% TPP	0-1,56
S + EC + 1M LiClO ₄ + 20% TPP	0-1,22

Tabulka 24 - Velikost potenciálových oken 1M LiClO₄ + S + PC; 1M LiClO₄ + S + EC

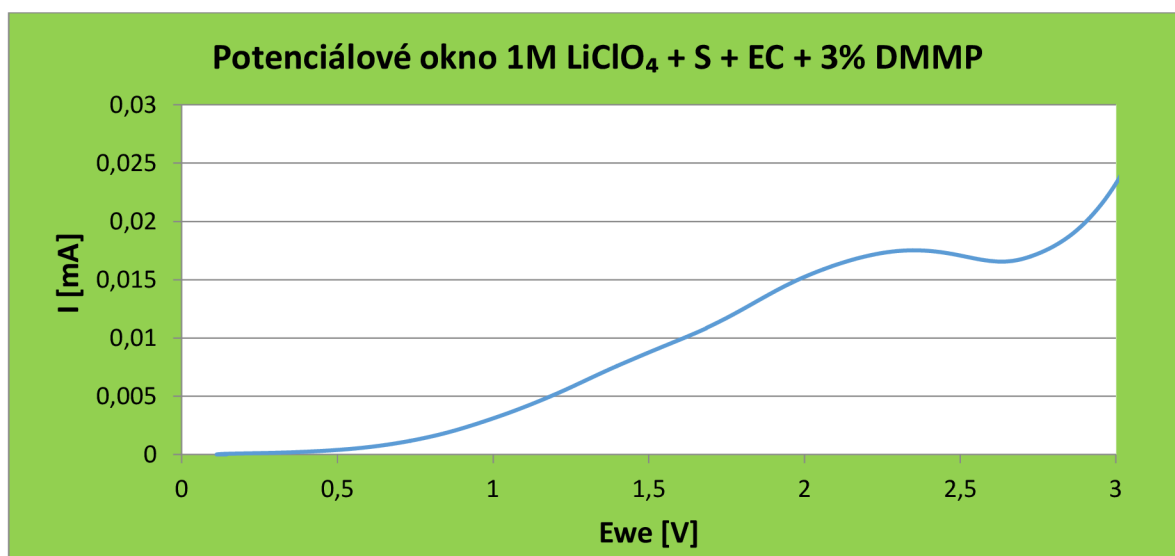
Velikost potenciálových oken (bez retardérů) [V]	
S + PC + 1M LiClO ₄	0-1,68
S + EC + 1M LiClO ₄	0-1,62



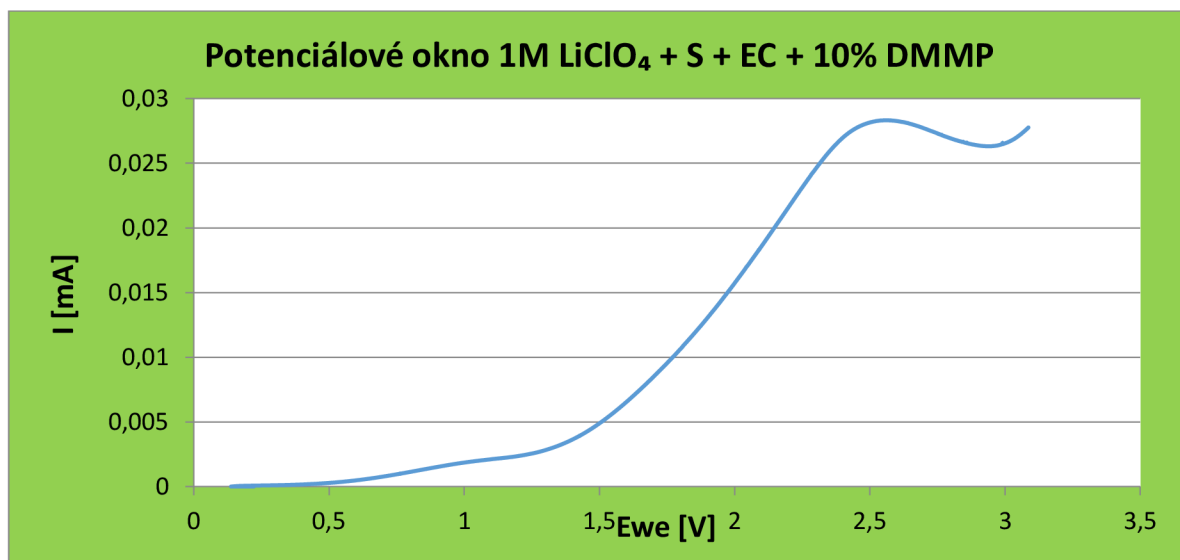
Obrázek 37 – Grafické zobrazení potenciálového okna 1M LiClO₄ + S + EC



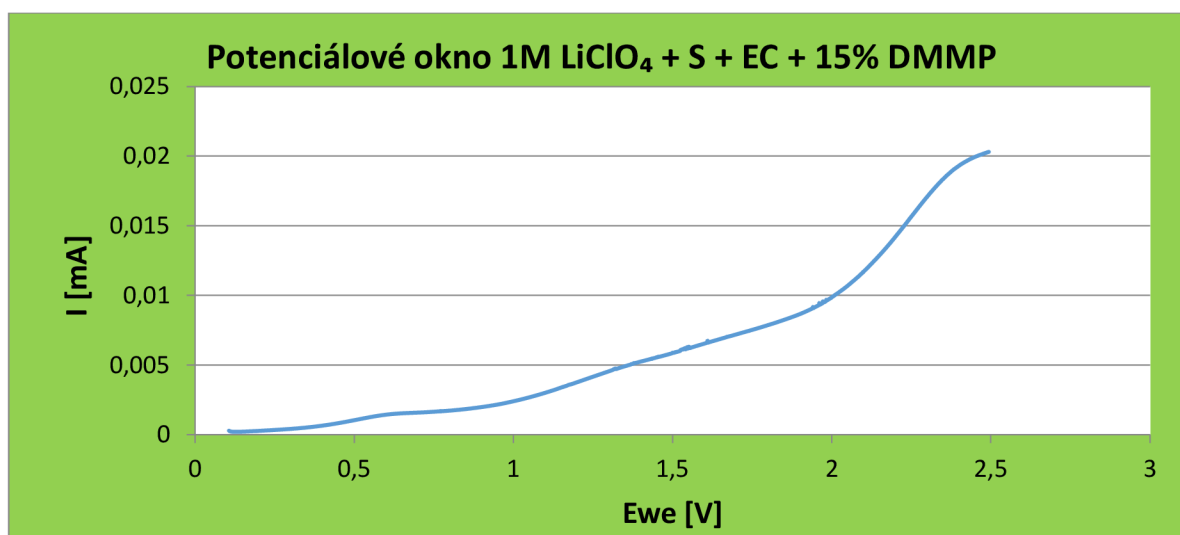
Obrázek 38 – Grafické zobrazení potenciálového okna 1M LiClO₄ + S + PC



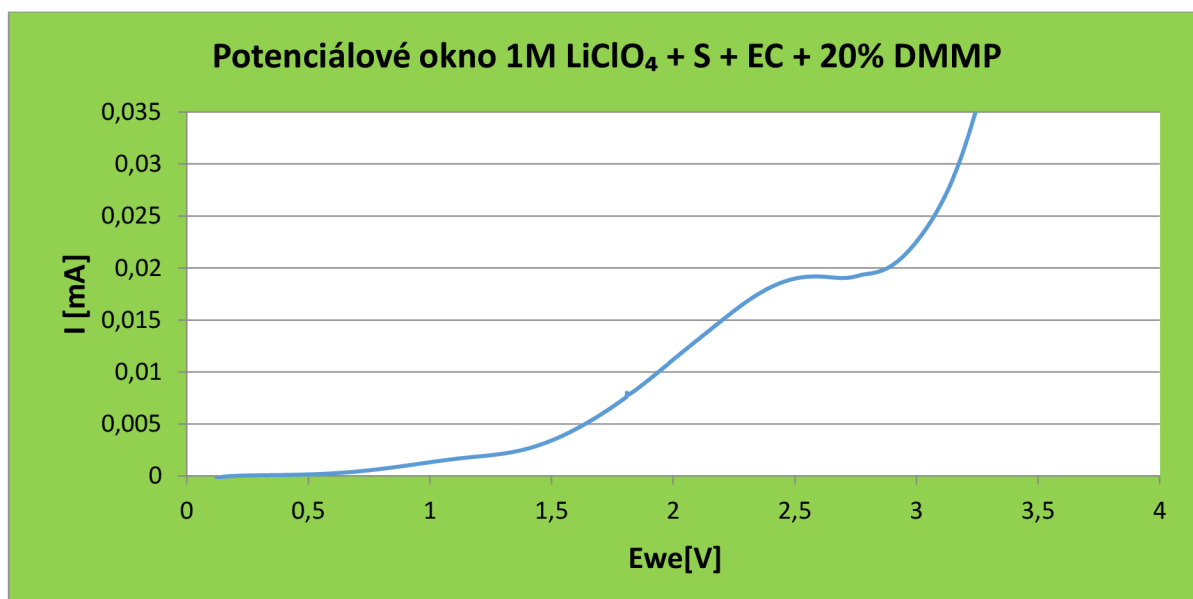
Obrázek 39 – Grafické zobrazení potenciálového okna 1M LiClO₄ + S + EC + 3% DMMP



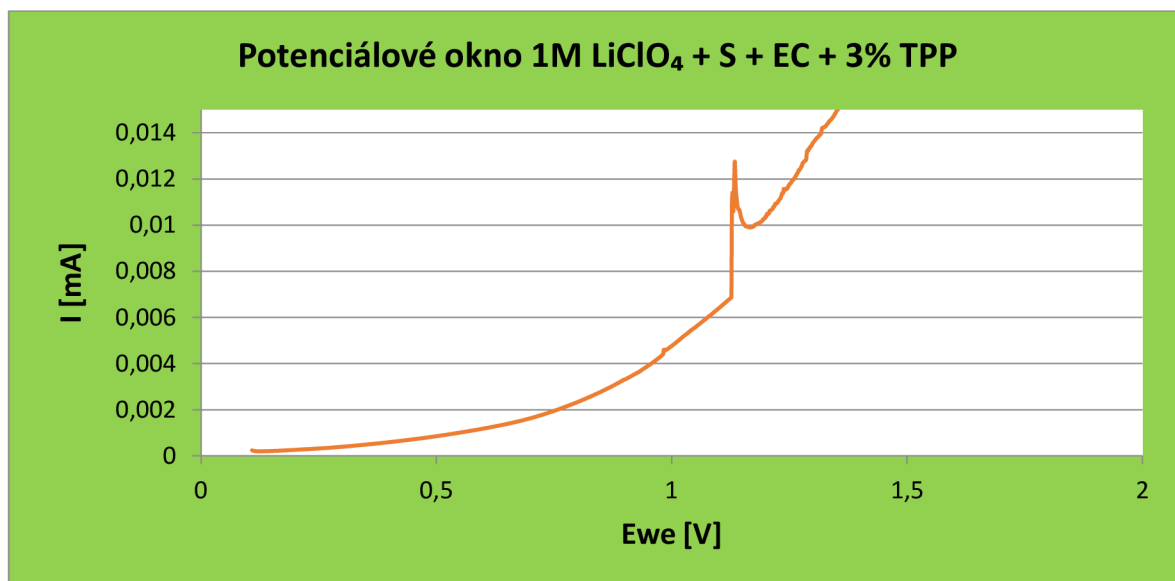
Obrázek 40 – Grafické zobrazení potenciálového okna 1M LiClO₄ + S + EC + 10% DMMP



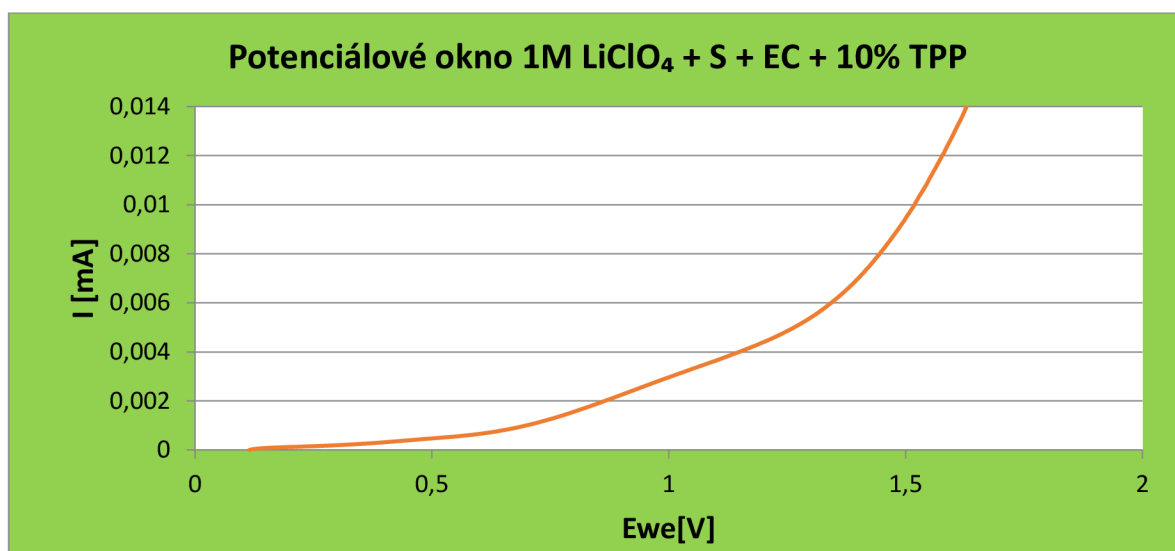
Obrázek 41 – Grafické zobrazení potenciálového okna 1M LiClO₄ + S + EC + 15% DMMP



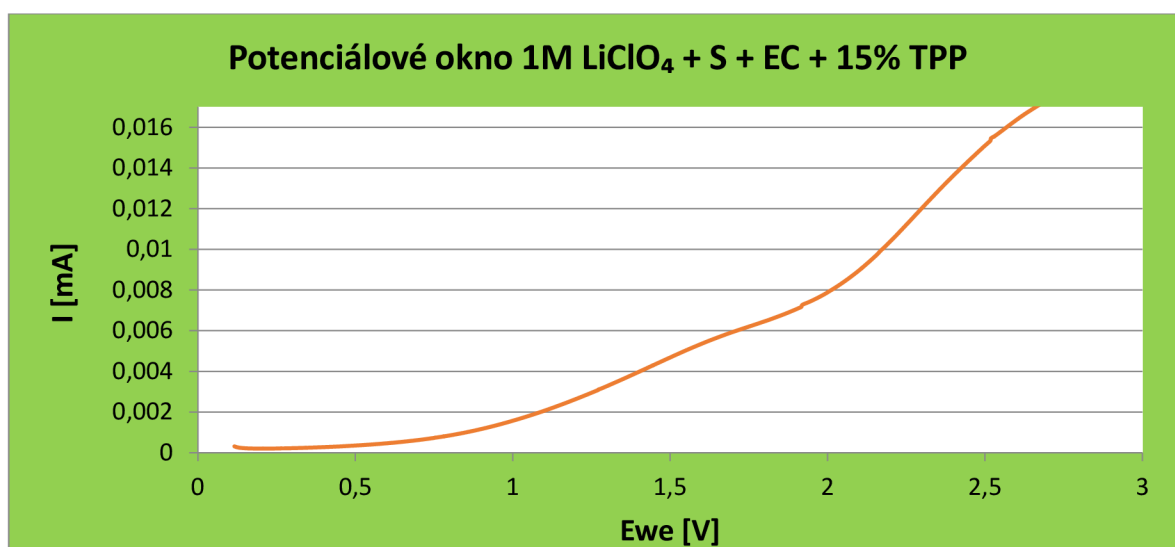
Obrázek 42 – Grafické zobrazení potenciálového okna 1M LiClO₄ + S + EC + 20% DMMP



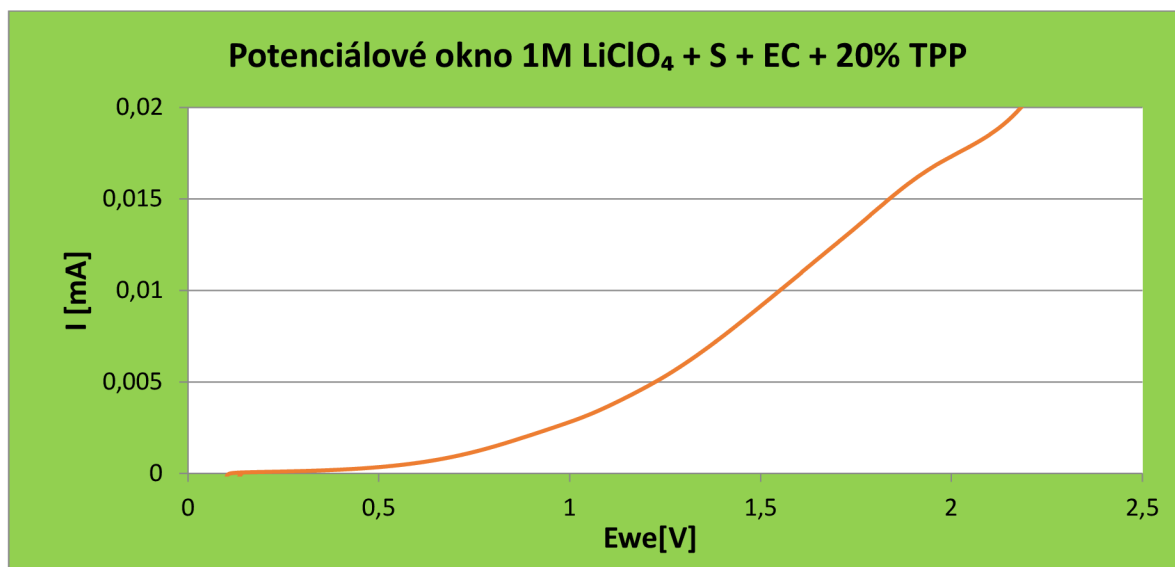
Obrázek 43 – Grafické zobrazení potenciálového okna 1M LiClO₄ + S + EC + 3% TPP



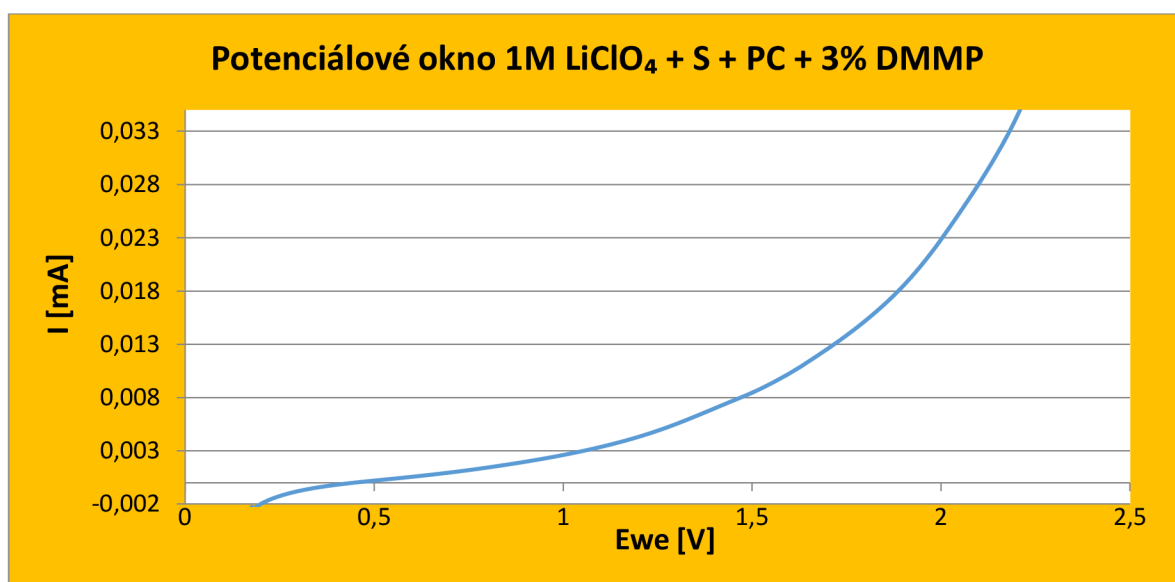
Obrázek 44 – Grafické zobrazení potenciálového okna 1M LiClO₄ + S + EC + 10% TPP



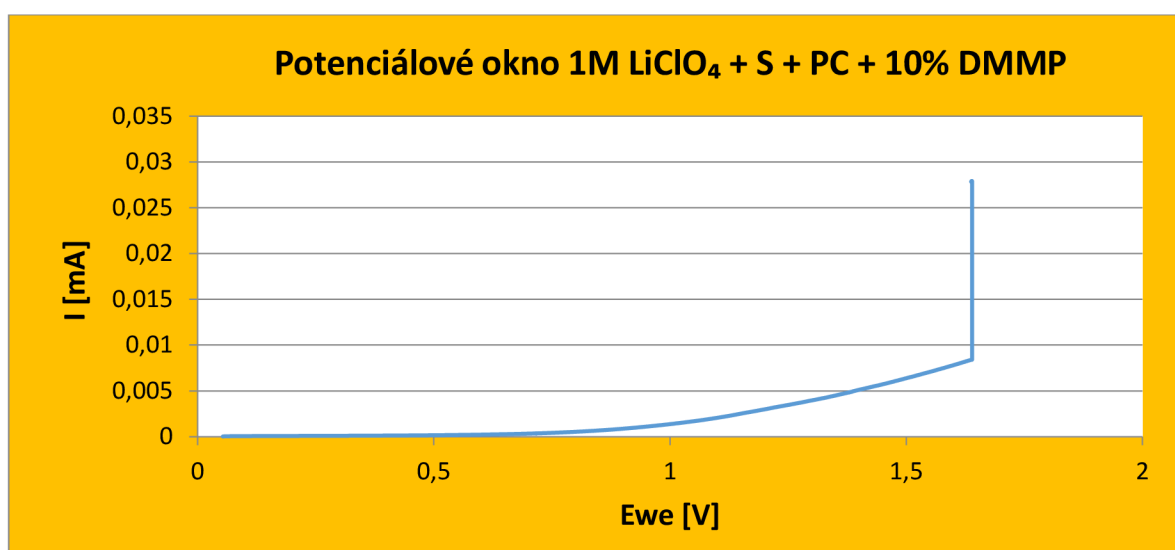
Obrázek 45 – Grafické zobrazení potenciálového okna 1M LiClO₄ + S + EC + 15% TPP



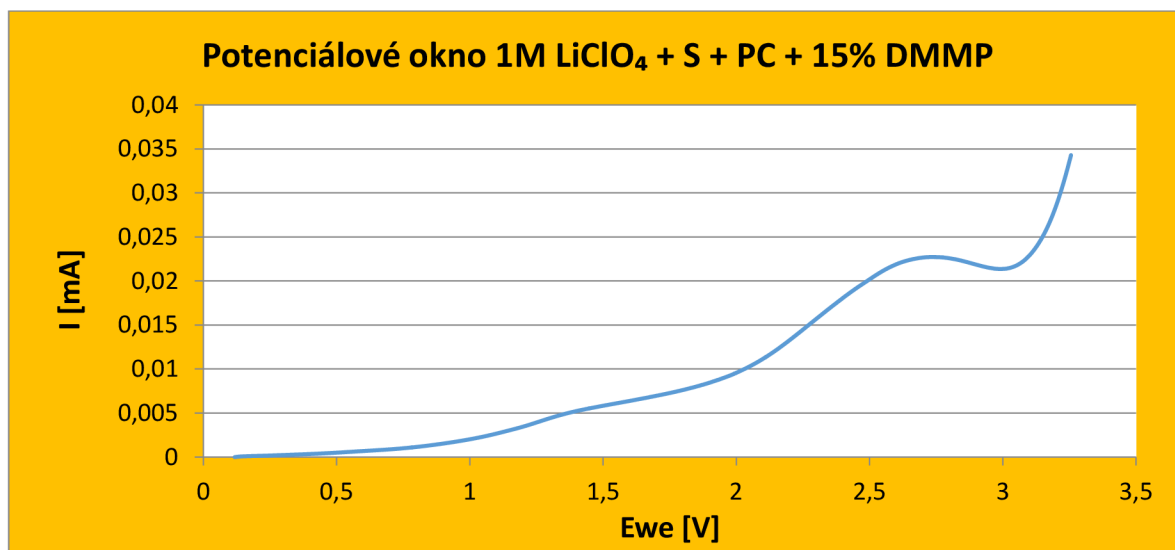
Obrázek 46 - Grafické zobrazení potenciálového okna 1M LiClO₄ + S + EC + 20% TPP



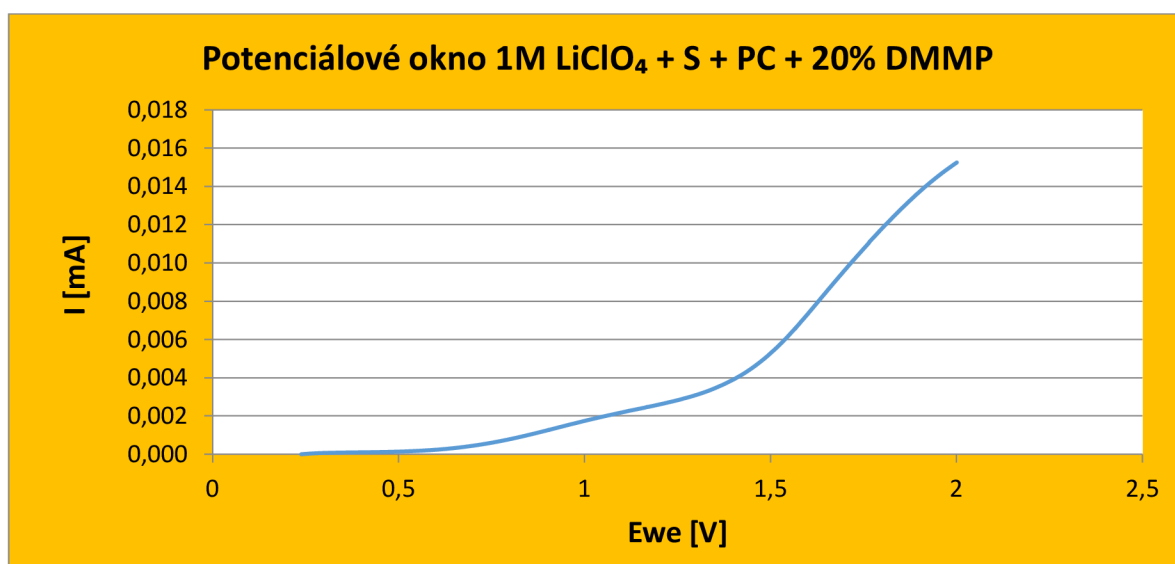
Obrázek 47 - Grafické zobrazení potenciálového okna 1M LiClO₄ + S + PC + 3% DMMP



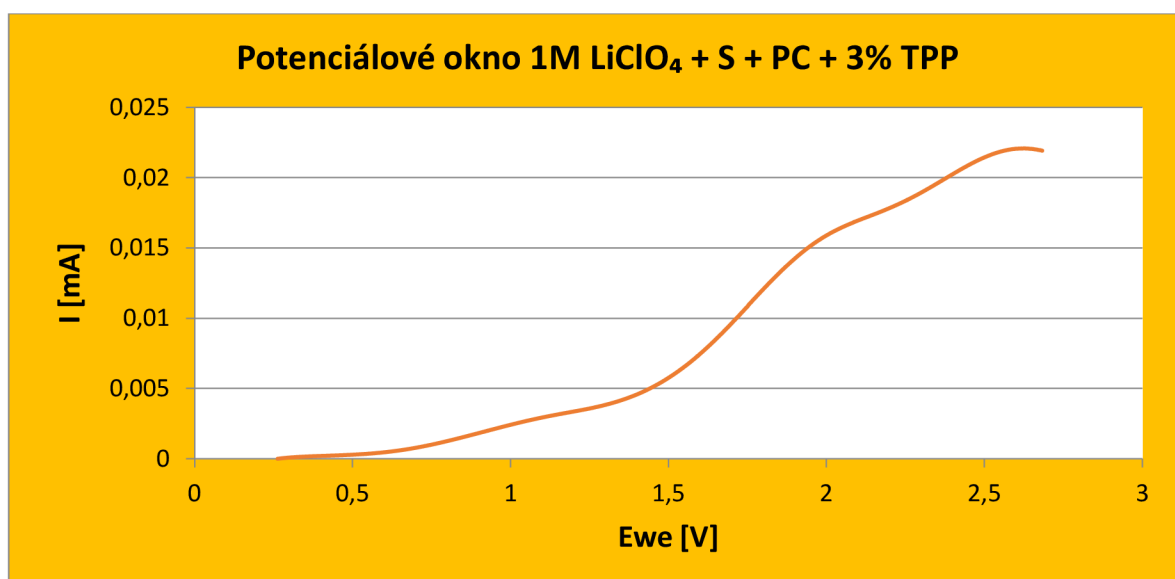
Obrázek 48 - Grafické zobrazení potenciálového okna 1M LiClO₄ + S + PC + 10% DMMP



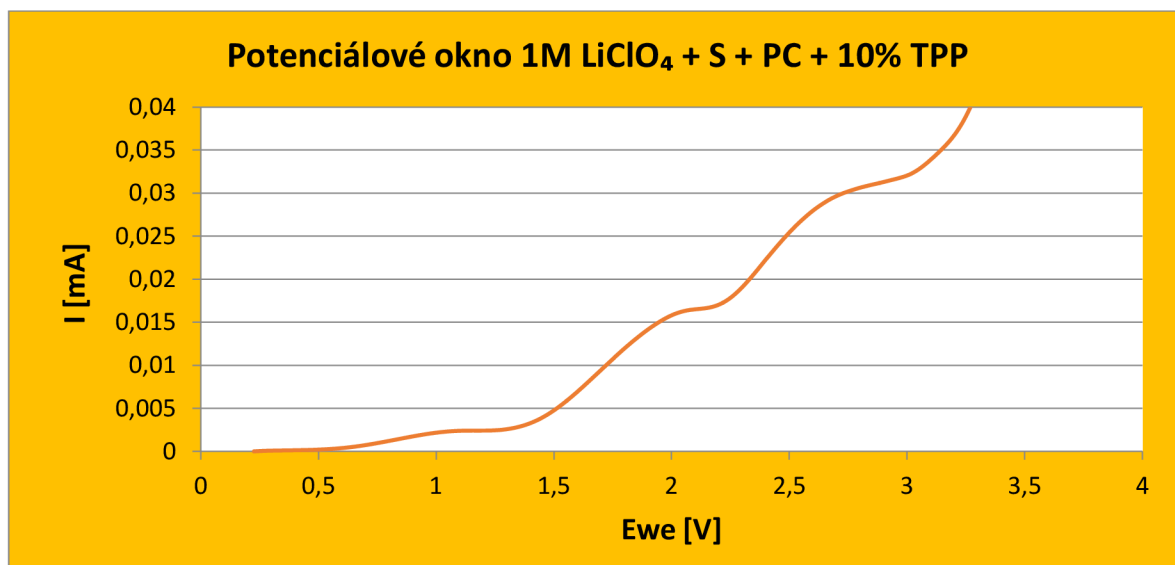
Obrázek 49 - Grafické zobrazení potenciálového okna 1M LiClO₄ + S + PC + 15% DMMP



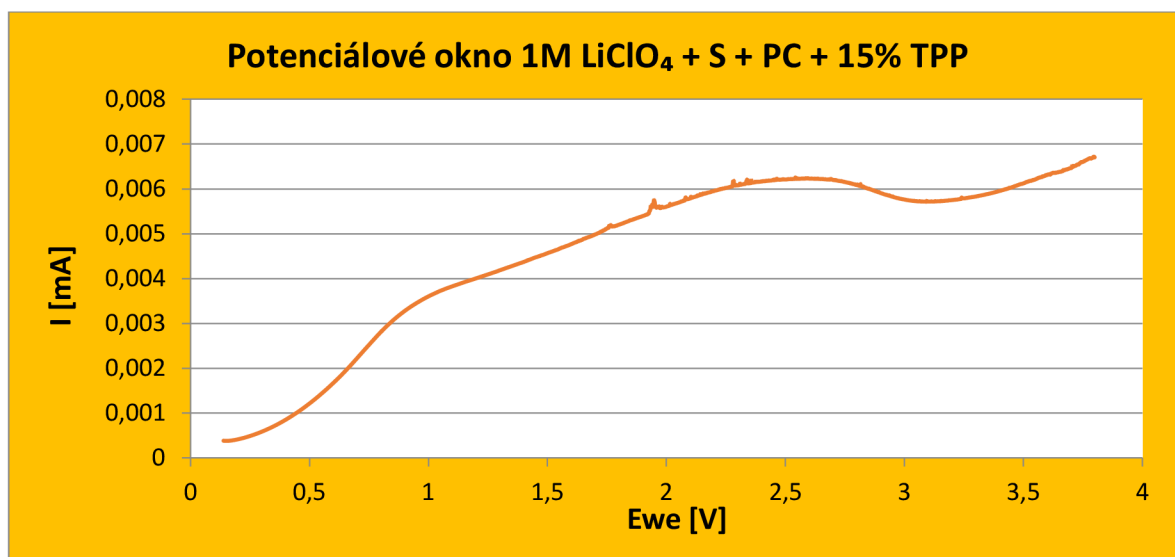
Obrázek 50 - Grafické zobrazení potenciálového okna 1M LiClO₄ + S + PC + 20% DMMP



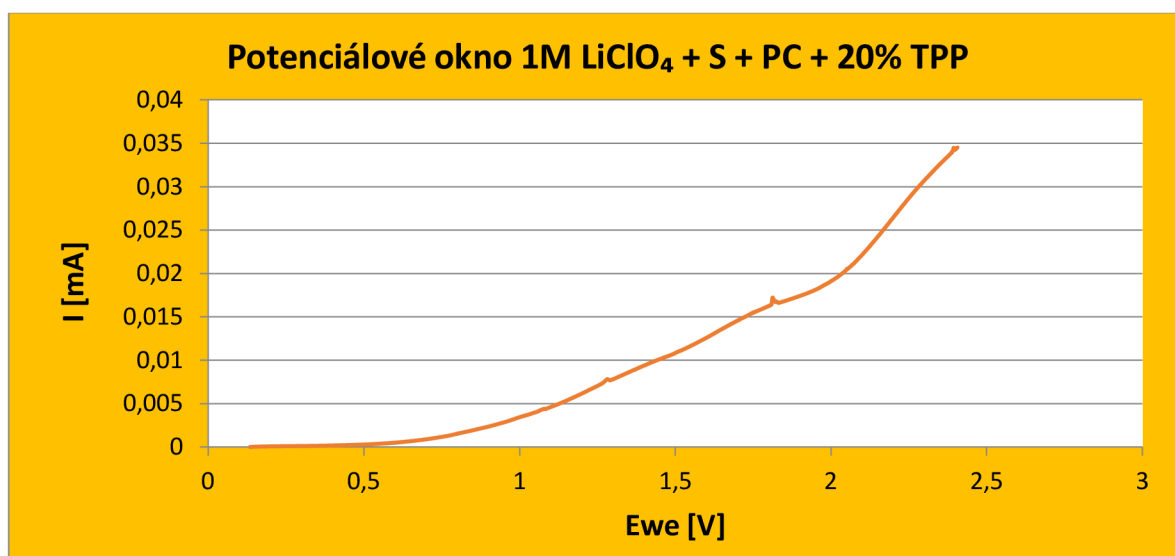
Obrázek 51 - Grafické zobrazení potenciálového okna 1M LiClO₄ + S + PC + 3% TPP



Obrázek 52 - Grafické zobrazení potenciálového okna 1M LiClO₄ + S + PC + 10% TPP



Obrázek 53 - Grafické zobrazení potenciálového okna 1M LiClO₄ + S + PC + 15% TPP



Obrázek 54 - Grafické zobrazení potenciálového okna 1M LiClO₄ + S + PC + 20% TPP

Šíře potenciálového okna byla stanovena při dosažení proudu 5 mikroampér. Tato hodnota je dána zkusmo. Nad tuto hodnotu již dochází k rozkladu elektrolytu, což je i patrné z grafických zobrazení. (obrázek 37 –54)

Na některých voltamogramech se v oblasti potenciálů kolem 1,8 až 2,5 V objevuje náznak obtížně reprodukovatelného procesu, který při opakování pokusu s tímž vzorkem mizí. Je proto pravděpodobné, že tento proces je způsoben nějakou cizí příměsí a pro další pokračování výzkumů bude nutno jednak hledat jeho příčiny, jednak najít způsob jeho potlačení. Jako jedna z pravděpodobných příčin může být přítomnost stopových množství vlhkosti.

9.5 Zhodnocení naměřených výsledků

Z provedeného měření vyplývá, že nejvyšší měrnou vodivost v souvislosti se zvyšujícím se procentuelním zastoupením retardéru hoření ve vzorku vykazovaly elektrolyty s obsahem retardéru DMMP, a to nezávisle na tom, zda obsahují rozpouštědlo sulfolan a ethylenkarbonát, nebo sulfolan a propylenkarbonát. U těchto vzorků vždy stoupala vodivost.

V případě vodivosti elektrolytů, které obsahovaly retardéry hoření TPP bylo zjištěno, že se zvyšujícím se procentuelním zastoupením tohoto retardéru docházelo současně k postupnému snižování vodivosti vzorků. Nebyla zde zjištěna závislost mezi rozpouštědly sulfolan a ethylenkarbonát, nebo sulfolan a propylenkarbonát. Výše uvedené snižování vodivosti je pravděpodobně způsobeno současným působením vysoké viskozity sulfolanu a zhoršené disociace elektrolytu vlivem stoupající koncentrace TPP. Nejvyšší vodivost měl elektrolyt tvořený LiClO_4 , sulfolanem a ethylenkarbonátem při 20% koncentraci DMMP ($5,26 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$), naopak nejnižší vodivost elektrolytu byla v kombinaci LiClO_4 , sulfolan a propylenkarbonát při 20% koncentraci TPP ($2,76 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Při měření vlivu retardérů hoření TPP a DMMP na bod vzplanutí byla prokázána rostoucí závislost bodu vzplanutí na procentuelním podílu zpomalovačů hoření v elektrolytu. Nejlepší vlastnosti vykazuje roztok LiClO_4 , sulfolanu a ethylenkarbonátu obsahující retardér DMMP. S rostoucím podílem tohoto retardéru v elektrolytu stoupá bod vzplanutí ($171 \text{ }^\circ\text{C}$ při 20% DMMP). Roztok elektrolytu ve složení sulfolan, propylenkarbonát a 3% TPP vykazoval nejnižší bod vzplanutí ($146 \text{ }^\circ\text{C}$). Nejvhodnější kombinací složení elektrolytu jsou z bezpečnostního hlediska směs sulfolan a ethylenkarbonát nezávisle na tom, který zpomalovač hoření obsahuje.

Nad rámec zadání diplomové práce byly změřeny velikosti potenciálových oken. Nejlépe vychází nejlépe vzorek elektrolytu ve složení sulfolan, propylenkarbonát, LiClO_4 a 15% TPP (použitelnost vzorku je v rozmezí od 0 – 1,71 V, při stanovení mezního proudu 5 μA).

10 ZÁVĚR

Hlavním cílem diplomové práce byl výzkum použití retardérů hoření v elektrolytech pro lithno-iontové baterie. K tomu účelu bylo třeba nastudovat teorii vodivosti a dalších vlastností aprotických elektrolytů a jejich přípravu. V rámci diplomové práce bylo navíc provedeno měření potenciálových oken pomocí voltametrie s lineárním skenem. V laboratoři bylo připraveno 16 vzorků elektrolytů obsahující tyto retardéry hoření: triphenyl phosphate (TPP) a dimethyl methylphosphonate (DMMP) a to v koncentraci 3%, 10%, 15% a 20% v roztoku. Použitá rozpouštědla byla vybrána s ohledem na svoje vlastnosti, a to zejména bodu vzplanutí. Sulfolan má poměrně vysoký bod vzplanutí 165 °C, avšak jeho bod tání činí 27,5 °C, což znamená, že při pokojové teplotě je v tuhém stavu. Z tohoto důvodu nemohl být použit bez přísad jiných rozpouštědel, ale proto byl užíván ve směsi s dalšími rozpouštědly, a to v kombinaci vždy sulfolan s propylenkarbonátem nebo sulfolan s ethylenkarbonátem v poměru 50:50. Do těchto vzorků byl přidán chloristan lithný v jednomolární koncentraci.

Dále byly připraveny 2 vzorky elektrolytu neobsahující retardéry hoření a to sulfolan a propylenkarbonát a sulfolan a ethylenkarbonát (poměr 50:50), společně s chloristanem lithným rovněž v jednomolární koncentraci. U těchto dvou vzorků bylo změřeno pouze potenciálové okno.

Nad rámec zadání diplomové práce byly změřeny velikosti potenciálových oken u všech vzorků. Nejvhodnější kombinací složení elektrolytu jsou z bezpečnostního hlediska směs sulfolan a ethylenkarbonát nezávisle na tom, který zpomalovač hoření obsahují.

Roztoky s obsahem retardéru TPP vykazovaly menší měrnou vodivost oproti roztokům s obsahem retardéru DMMP. Z pohledu měrné vodivosti jsou tak nejvhodnější roztoky, které obsahují retardér DMMP.

Tato diplomová práce poskytuje základní soubor znalostí a praktických zkušeností pro další řešení problému v oblasti aprotických elektrolytů s retardéry hoření. Při dalším výzkumu je nutné se zaměřit na další důležité vlastnosti, např. ovlivnění bodu tuhnutí v souvislosti s přítomností retardéru, teplotní závislost viskozity, konduktivity a permitivity, případně zvážit použití jiné soli v kombinaci s rozpouštědly a retardéry hoření použitými v této práci.

Práce ukázala výhodnost použití retardérů hoření pro zvýšení bezpečnosti lithno-iontových akumulátorů. Toto použití je ve světovém měřítku nové.

Budoucí výzkum v této oblasti se bude zaměřovat na přípravu dalších elektrolytů s různými poměry retardérů hoření, kombinací rozpouštědel a hledání nejoptimálnější skladby elektrolytu, který najde využití v lithno-iontových akumulátorech.

POUŽITÁ LITERATURA

- [1] Elektrolyt. Dělení elektrolytů. Disociace [on-line]. 2014 [cit. 2014-20-11]. Dostupné z <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/278-elektrolyt-elektrolyza>
- [2] VANĚK, J., KŘIVÍK J. a NOVÁK, P. *Alternativní zdroje energie*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2006. 149 s.
- [3] BAJER, M. *Aprotické elektrolyty pro lithno-iontové akumulátory s vyšší teplotní stabilitou*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2013. 85 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.
- [4] DVOŘÁK, P., MUSIL, M. a PLÉHA, D. PMMA gelové polymerní elektrolyty pro elektrochemické zdroje energie. [online]. 2013. [cit. 2014-12-02]. Dostupné z <http://www.elektrorevue.cz/cz/clanky/energetika--vykonova-elektronika--elektrotechnologie/0/pmma-gelove-polymerni-elektrolyty-pro-elektrochemicke-zdroje-energie--pmma-gel-polymer-electrolytes-for-electrochemical-energy-sources/>
- [5] Elektrický proud v kapalinách. [on-line]. 2004 [cit. 2014-11-20]. Dostupné z <http://lucy.troja.mff.cuni.cz/~tichy/elektross/sesit/sesit12.html>
- [6] VONDRÁK, J. *Vlastnosti kapalných a pevných elektrolytů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Učební text. 25 s.
- [7] MÁCA, J. *Hořlavost aprotických elektrolytů pro lithiové systémy*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2009. 52 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.
- [8] ŠTICHOVÁ, S. *Kapalné elektrolyty pro lithno-iontové akumulátory*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2011. 63 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.
- [9] JIRÁK, J., AUTRATA, R., LIEDERMANN, K., ROZSÍVALOVÁ, Z. a SEDLAŘÍKOVÁ, M. *Materiály a technická dokumentace. Část Materiály v elektrotechnice*. Vyd. Brno, 2008. 127 s.
- [10] KVÍTEK, Libor a PANÁČEK, Aleš. *Základy koloidní chemie*. Vyd. Univerzita Palackého v Olomouci, 2007, 64 s. ISBN 978-80-244-1669-4.
- [11] VONDRÁK, Jiří. *Interkalační pochody v chemických zdrojích proudu*. 1. vyd. Brno: VUT v Brně, 2001, 21 s. ISBN 80-214-1841-9.
- [12] Sekundární elektrochemické články. [on-line]. 2012 [cit. 2014-11-26]. Dostupné z <http://www.elektrochemie.zcu.cz/download.php?id=91>
- [13] Akumulátory Li-ion a jejich nabíjení. Li-ion cells charging. [on-line]. 2001 [cit. 2014-11-26]. Dostupné z <http://www.belza.cz/charge/liion1.htm>
- [14] Bezpečnost lithiových baterií. [on-line]. 2010 [2010-10]. s. 38 [cit. 2014-12-26]. Dostupné z: <http://www.odbornecasopisy.cz/res/pdf/42041.pdf>
- [15] POJER, S. *Vliv solí na vlastnosti aprotických elektrolytů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2013. 63 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Josef Máca.

- [16] Jak je to s bezpečností li-ion baterií? [on-line]. 2010 [cit. 2014-11-28]. Dostupné z <http://computerworld.cz/technologie/jak-je-to-s-bezpecnosti-li-ion-baterii-7597>
- [17] MLEZIVA, Josef. *Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přepr. vyd. Praha: Sobotáles, 2000, 537 s. ISBN 80-859-2072-7.
- [18] VIK, R. *Retardéry hoření pro elektrotechnické aplikace*. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni, Fakulta elektrotechnická, 2007. 122 s. Vedoucí disertační práce doc. Ing. Eva Kučerová, CSc.
- [19] Chemspider. Dimethyl methylphosphonate [on-line]. 2015 [cit. 2015-28-02]. Dostupné z <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.12418.html?rid=220eedb1-234c-4bd8-867d-35d7bc1ecd61>
- [20] Chemspider. Triphenyl phosphate [on-line]. 2015 [cit. 2015-28-02]. Dostupné z <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.7988.html?rid=4e6760e7-2cb4-4089-ad67-f7e29334066b>
- [21] MÜSTER, L. *Modifikace hořlavosti polymerních materiálů a hodnocení efektivnosti těchto modifikací*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, 2011. 57 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Tomáš Sedláček, Ph.D.
- [22] ČSN ISO 8421-1. *Požární ochrana - Slovník - Část 1: Obecné termíny a jevy požárů*. Praha: Český normalizační institut, 1996. 20 s.
- [23] ČSN 64 0149. *Stanovení vznětlivosti materiálů*. Praha: Český normalizační institut, 1977. 8 s.
- [24] MARCUS, Y. *The properties of solvents*. John Wiley & Sons Ltd, 1998. Chichester, England. 399 s.
- [25] Chemspider. Sulfolan [on-line]. 2015 [cit. 2015-28-03]. Dostupné z <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.29080.html?rid=83459ea9-1f3c-4d26-ab53-c500e558b4c3>
- [26] Chemspider. Propylenkarbonat [on-line]. 2015 [cit. 2015-28-03]. Dostupné z <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.7636.html?rid=0c30cf20-a976-466e-b20d-2c9d237a6c8a>
- [27] Chemspider. Etylenkarbonat [on-line]. 2015 [cit. 2015-28-03]. Dostupné z <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.7030.html?rid=1ffe27fc-f6ad-405f-bb88-21d4debb4be0>
- [28] Chemspider. Chloristan lithný [on-line]. 2015 [cit. 2015-28-03]. Dostupné z <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.133514.html?rid=739d27c5-36b6-4369-8bda-4c45333fa2f0>
- [29] Zkušební postup pro stanovení bodu vzplanutí. Metoda otevřeného kelímku podle Clevelanda, ČSN EN ISO 2592 [on-line]. 2015 [cit. 2015-03-03]. Dostupné z https://www.fbi.vsb.cz/export/sites/fbi/040/.content/sys-cs/resource/PDF/ZP_Cleveland.pdf
- [30] BAREK, J., OPEKAR F. a ŠTULÍK K. *Elektroanalytická chemie*. Vyd. Univerzita Karlova v Praze, 2005. 188 s. ISBN 80-246-1146-5

- [31] VILHELM, O. *Kompozitní elektrodové materiály pro lithium-iontové akumulátory na bázi $LiFePO_4$* . Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2011. 50 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Ondřej Čech
- [32] Vodivostní cela THETA '90, KC 503 [on-line]. 2014 [cit. 2014-20-11]. Dostupné z <http://www.verkon.cz/vodivostni-cela-theta-u90?size=13666>

PŘÍLOHY

V níže uvedené tabulce 25 je uveden poměr namíchaných vzorků elektrolytů, které byly použity v praktické části diplomové práce.

Tabulka 25 - Poměr namíchaných vzorků elektrolytů

Vzorek	Objem S + PC [ml], poměr 50:50	Přídavek 1M LiClO ₄ [g]	Retardér TPP [g]	Zastoupení retardéru [%]
1	13	1,383	0,46	3
2	13	1,383	1,54	10
3	6	0,638	1,06	15
4	6	0,638	1,42	20

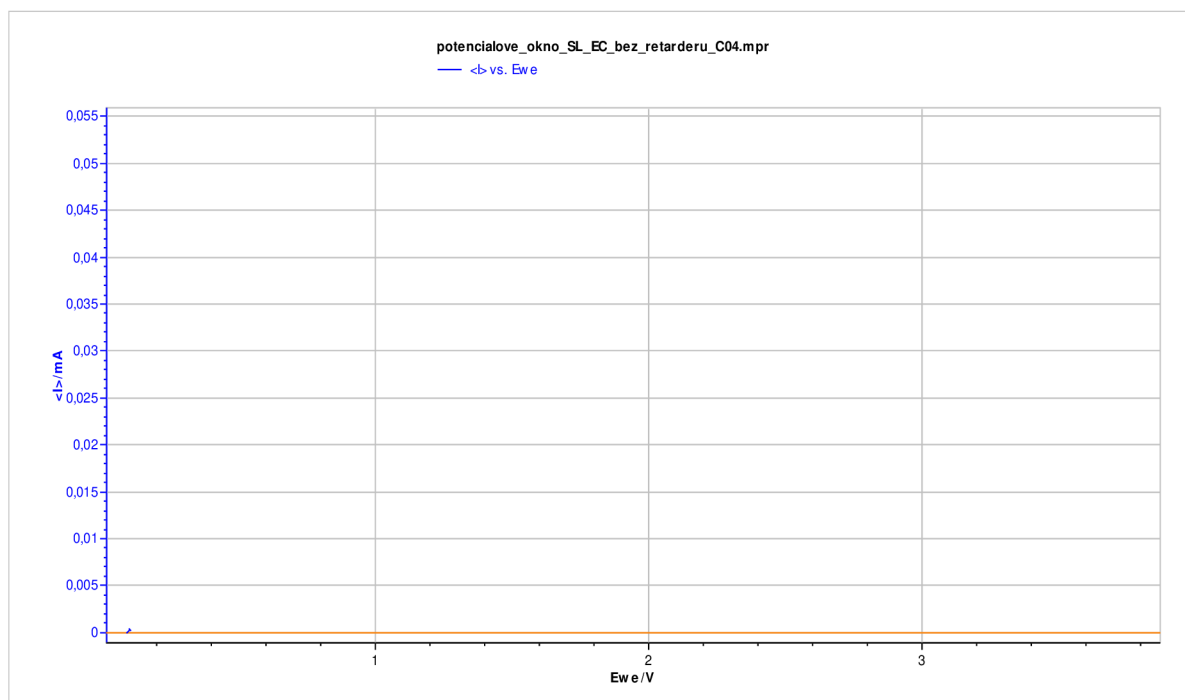
Vzorek	Objem S + PC [ml], poměr 50:50	Přídavek 1M LiClO ₄ [g]	Retardér DMMP [ml]	Zastoupení retardéru [%]
5	13	1,383	0,39	3
6	13	1,383	1,3	10
7	6	0,638	0,9	15
8	6	0,638	1,2	20

Vzorek	Objem S + EC [ml], poměr 50:50	Přídavek 1M LiClO ₄ [g]	Retardér TPP [g]	Zastoupení retardéru [%]
9	6	0,638	0,21	3
10	6	0,638	0,71	10
11	6	0,638	1,06	15
12	6	0,638	1,42	20

Vzorek	Objem S + EC [ml], poměr 50:50	Přídavek 1M LiClO ₄ [g]	Retardér DMMP [ml]	Zastoupení retardéru [%]
13	6	0,638	0,18	3
14	6	0,638	0,6	10
15	6	0,638	0,9	15
16	6	0,638	1,2	20

Vzorek	Objem S + EC [ml], S + PC poměr 50:50	Přídavek 1M LiClO ₄ [g]	bez retardéru
17	6	0,638	-
18	6	0,638	-

V níže uvedeném obrázku 55 je ukázka grafického rozhraní programu EC-Lab (měření potenciálového okna S + EC + 1M LiClO₄).



Obrázek 55 - Ukázka grafického rozhraní programu EC-Lab (měření potenciálového okna)