



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

ELEKTROLYTY S OBSAHEM RETARDÉRU HOŘENÍ NA BÁZI FOSFORU

ELECTROLYTES CONTAINING A PHOSPHORUS-BASED FLAME RETARDANT

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Ondřej Pelikán

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Josef Máca

BRNO 2018

Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor **Elektrotechnická výroba a materiálové inženýrství**

Ústav elektrotechnologie

Student: Bc. Ondřej Pelikán

ID: 147698

Ročník: 2

Akademický rok: 2017/18

NÁZEV TÉMATU:

Elektrolyty s obsahem retardéru hoření na bázi fosforu

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Prostudujte literaturu zabývající se elektrolyty s vyšší požární bezpečností pro lithium – iontové akumulátory. Blíže se seznamte s funkcí lithium – iontového akumulátoru a jeho hlavních částí (elektrolyt, elektrodové materiály atd.). Proveďte rešerši retardérů hoření na bázi fosforu. Vyberte vhodné retardéry hoření a připravte vzorky elektrolytů. U těchto vzorků změřte měrné vodivosti a potenciálová okna, z fyzikálních vlastností stanovte body vzplanutí. Výsledky vyhodnoťte a stanovte nejvhodnější retardér hoření a jeho koncentraci pro použití v elektrolytech s vyšší požární bezpečností.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání: 5.2.2018

Termín odevzdání: 22.5.2018

Vedoucí práce: Ing. Josef Máca

Konzultant:

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

Diplomová práce je zaměřena na zpracování teoretických poznatků z oblasti lithiových akumulátorů. Důkladnější pozornost je věnována elektrolytům a zvláště retardérům hoření, kde jsou podrobněji popsány druhy a jednotlivé příklady retardérů hoření. Praktická část pojednává o samostatném laboratorním měření zvolených vzorků elektrolytů s různými retardéry hoření. Výsledky měření jsou v další části analyzovány.

KLÍČOVÁ SLOVA

Lithium, lithiový akumulátor, li-ion, aprotický elektrolyt, rozpouštědlo, hoření, retardér hoření, TEP, Triethylfosfát, TPP, Trifenylfosfát, DMMP, Dimethyl Methylfosfonát, Sulfolan, Propylenkarbonát

ABSTRACT

The diploma thesis is focused on the theoretical knowledge of lithium accumulators. More attention is given to electrolytes and especially to flame retardants, where the types and individual examples of flame retardants are described more detailed. The practical part is focused on the individual laboratory measurement of selected samples of electrolytes with different flame retardants. The measurement results are analyzed in other parts.

KEYWORDS

Lithium, lithium battery, li-ion, aprotic electrolyte, solvent, burning, flame retardant, TEP, Triethylphosphate, TPP, Triphenylphosphate, DMMP, Dimethyl Methylphosphonate, Sulfolane, Propylene Carbonate

PELIKÁN, Ondřej. *Elektrolyty s obsahem retardéru hoření na bázi fosforu*. Brno, 2018, 64 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav telekomunikací. Vedoucí práce: Ing. Josef Máca

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou diplomovou práci na téma „Elektrolyty s obsahem retardéru hoření na bázi fosforu“ jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího 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/nebo majetkových a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

Brno

.....

podpis autora

PODĚKOVÁNÍ

Rád bych poděkoval vedoucímu diplomové práce panu Ing. Josefu Mácovi za odborné vedení, konzultace, trpělivost a podnětné návrhy k práci.

Brno

.....

podpis autora

OBSAH

Úvod	11
1 Lithiové články	12
1.1 Historie výzkumu	12
1.2 Li-Pol	13
1.3 Li-ion	13
2 Elektrolyty	16
2.1 Gelové elektrolyty	16
2.2 Kapaln� elektrolyty	16
2.3 Pevn� elektrolyty	17
3 Rozpouštědla	18
3.1 Vlastnosti rozpouštědel	18
3.1.1 Fyzikální vlastnosti	18
3.1.2 Chemick� vlastnosti	20
3.2 Použitá rozpouštědla	21
3.2.1 Sulfolan	21
3.2.2 Propylenkarbonát	22
4 Hoření	23
4.1 Hořlavost	23
4.2 Bod vzplanutí	23
4.3 Teplota hoření	25
5 Retardéry hoření	26
5.1 Retardéry s aditivní interakcí	26
5.2 Retardéry s reaktivní interakcí	27
5.3 Principy zpomalování hoření	27
5.3.1 Fyzikální mechanismus	27
5.3.2 Chemick� mechanismus	27
5.4 Dělení retardérů hoření na základě složení	28
5.4.1 Halogenov� retardéry hoření	28
5.4.2 Anorganick� retardéry hoření	28
5.4.3 Fosforov� retardéry hoření	28
5.4.4 Křem�kov� retardéry hoření	29
5.4.5 Nanočásticov� retardéry hoření	29
5.4.6 Ochrann� vrstvy a p�notvorn� retardéry hoření	29

5.5	Retardéry hoření v li-ion akumulátorech	30
5.5.1	Triethylfosfát	31
5.5.2	Trifenyfosfát	32
5.5.3	Dimethyl Methylfosfonát	32
6	Praktická část	34
6.1	Příprava měřících vzorků	34
6.2	Měření bodu vzplanutí	35
6.2.1	Postup měření	35
6.2.2	Výsledky měření	36
6.3	Měření vodivosti	41
6.3.1	Postup měření	41
6.3.2	Výsledky měření	42
6.4	Měření potenciálového okna	48
6.4.1	Postup měření	48
6.4.2	Výsledky měření	48
7	Závěr	59
	Literatura	60
	Seznam symbolů, veličin a zkratk	63

SEZNAM OBRÁZKŮ

1.1	Průběh vybíjecí křivky grafitu a koksu jako záporné elektrody, převzato z [2].	12
1.2	Princip vybíjení Li-ion článku [2].	14
3.1	Chemický vzorec Sulfolanu [27].	21
3.2	Chemický vzorec Propylen karbonátu [29].	22
5.1	Chemický vzorec triethylfosfátu TEP [21].	31
5.2	Chemický vzorec trifenylfosfátu TPP [25].	32
5.3	Chemický vzorec dimethyl methylfosfonátu DMMP [23].	32
6.1	Grafické porovnání bodu vzplanutí u vzorků s 5% retardéru hoření TEP.	36
6.2	Grafické porovnání bodu vzplanutí u vzorků s 10% retardéru hoření TEP.	37
6.3	Grafické porovnání bodu vzplanutí u vzorků s 5% retardéru hoření TPP.	38
6.4	Grafické porovnání bodu vzplanutí u vzorků s 10% retardéru hoření TPP.	38
6.5	Grafické porovnání bodu vzplanutí u vzorků s 5% retardéru hoření DMMP.	39
6.6	Grafické porovnání bodu vzplanutí u vzorků s 10% retardéru hoření DMMP.	40
6.7	Grafické porovnání bodu vzplanutí všech měřených vzorků.	40
6.8	Grafické porovnání vodivosti vzorků s 5% retardéru hoření TEP. . . .	43
6.9	Grafické porovnání vodivosti vzorků s 10% retardéru hoření TEP. . .	43
6.10	Grafické porovnání vodivosti vzorků s 5% retardéru hoření TPP. . . .	44
6.11	Grafické porovnání vodivosti vzorků s 10% retardéru hoření TPP. . .	45
6.12	Grafické porovnání vodivosti vzorků s 5% retardéru hoření DMMP. . .	46
6.13	Grafické porovnání vodivosti vzorků s 10% retardéru hoření DMMP. .	46
6.14	Grafické srovnání vodivosti všech vzorků.	47
6.15	Graf potenciálového okna vzorku 1:1 s 5% retardéru hoření TEP. . . .	48
6.16	Graf potenciálového okna vzorku 1:2 s 5% retardéru hoření TEP. . . .	49
6.17	Graf potenciálového okna vzorku 2:1 s 5% retardéru hoření TEP. . . .	49
6.18	Graf potenciálového okna vzorku 1:1 s 10% retardéru hoření TEP. . .	50
6.19	Graf potenciálového okna vzorku 1:2 s 10% retardéru hoření TEP. . .	50
6.20	Graf potenciálového okna vzorku 2:1 s 10% retardéru hoření TEP. . .	51
6.21	Graf potenciálového okna vzorku 1:1 s 5% retardéru hoření TPP. . . .	51
6.22	Graf potenciálového okna vzorku 1:2 s 5% retardéru hoření TPP. . . .	52
6.23	Graf potenciálového okna vzorku 2:1 s 5% retardéru hoření TPP. . . .	52

6.24	Graf potenciálového okna vzorku 1:1 s 10% retardéru hoření TPP. . .	53
6.25	Graf potenciálového okna vzorku 1:2 s 10% retardéru hoření TPP. . .	53
6.26	Graf potenciálového okna vzorku 2:1 s 10% retardéru hoření TPP. . .	54
6.27	Graf potenciálového okna vzorku 1:1 s 5% retardéru hoření DMMP. .	54
6.28	Graf potenciálového okna vzorku 1:2 s 5% retardéru hoření DMMP. .	55
6.29	Graf potenciálového okna vzorku 2:1 s 5% retardéru hoření DMMP. .	55
6.30	Graf potenciálového okna vzorku 1:1 s 10% retardéru hoření DMMP.	56
6.31	Graf potenciálového okna vzorku 1:2 s 10% retardéru hoření DMMP.	56
6.32	Graf potenciálového okna vzorku 2:1 s 10% retardéru hoření DMMP.	57
6.33	Grafické srovnání velikosti potenciálových oken všech vzorků.	58

SEZNAM TABULEK

4.1	Třídy nebezpečnosti podle bodu vzplanutí.	24
6.1	Technické parametry SETAFLASH SERIES 3.	35
6.2	Body vzplanutí vzorků obsahujících 5 % retardéru hoření TEP.	36
6.3	Body vzplanutí vzorků obsahujících 10 % retardéru hoření TEP.	37
6.4	Body vzplanutí vzorků obsahujících 5 % retardéru hoření TPP.	37
6.5	Body vzplanutí vzorků obsahujících 10 % retardéru hoření TPP.	38
6.6	Body vzplanutí vzorků obsahujících 5 % retardéru hoření DMMP.	39
6.7	Body vzplanutí vzorků obsahujících 10 % retardéru hoření DMMP.	39
6.8	Technické parametry vodivostní cely KC 503.	41
6.9	Vodivost kalibračního vzorku KCl pro koncentraci 1 mol při teplotách 20 až 25°C.	41
6.10	Rezistivita a vodivost používaných cel při kalibračním měření.	42
6.11	Změřená rezistivita a přepočítaná vodivost elektrolytů s 5 % retardéru hoření TEP.	42
6.12	Změřená rezistivita a přepočítaná vodivost elektrolytů s 10 % retardéru hoření TEP.	42
6.13	Změřená rezistivita a přepočítaná vodivost elektrolytů s 5 % retardéru hoření TPP.	44
6.14	Změřená rezistivita a přepočítaná vodivost elektrolytů s 10 % retardéru hoření TPP.	44
6.15	Změřená rezistivita a přepočítaná vodivost elektrolytů s 5 % retardéru hoření DMMP.	45
6.16	Změřená rezistivita a přepočítaná vodivost elektrolytů s 10 % retardéru hoření DMMP.	45
6.17	Velikosti potenciálového okna elektrolytů.	57

ÚVOD

Lithno-iontové akumulátory se staly nedílnou součástí každodenního života. Jejich velké využití je znásobeno výčtem výhod, které poskytují oproti starým typům akumulátorů a ještě je čeká výrazný posun. Nevýhodou těchto článků je bezpečnostní hledisko. Elektrolyty obsažené v akumulátorech jsou totiž hořlavé a nadměrným nabitím nebo vybitím může docházet ke zvyšování teploty, vedoucímu k tepelným únikům. Cílem nových výzkumů je tedy vyvíjet retardéry hoření a zkoumat jejich chování v elektrolytech, což vede ke zvýšení bodu vzplanutí, hoření a celkově bezpečnosti.

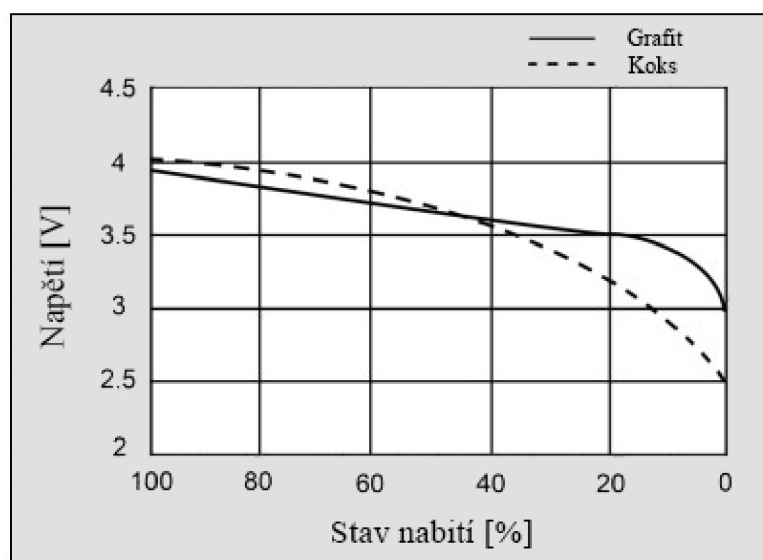
Tato práce popisuje v teoretické části obecně lithiové akumulátory, různé druhy elektrolytů a rozpouštědel. Dále je věnována pozornost mechanismu hoření a především retardérům hoření, jejichž měření je součástí praktické části. Cílem laboratorního měření je připravit vzorky, ve kterých jsou ve stanovených poměrech obsaženy lithné soli, solfolan, propylenkarbonát a retardéry hoření TEP, TPP, DMMP v poměrech 5 % a 10 %. Druhá část praktické práce si klade za cíl změřit u každého vzorku bod vzplanutí, vodivost a potenciálové okno. Na výsledky měření navazuje pro každou vlastnost vyhodnocení dat, která jsou mezi sebou porovnána. V poslední fázi jsou shrnuty všechny výsledky společně a vyvozen závěr.

1 LITHIOVÉ ČLÁNKY

1.1 Historie výzkumu

Počátky využívání lithia v oblasti akumulace energie sahají až k roku 1912, kdy prováděl G. N. Lewis první experimenty s lithiem na toto téma. Výhoda lithia spočívá v jeho nízké váze, a vysoké energetické hustotě. První komerčně dostupné baterie jsou vyvíjeny v 70. letech, ovšem v této době ještě neměly nabíjecí schopnosti. Jednalo se o primární lithium-iontové články LiSO_2 , LiMnO_2 , LiTiS_2 , které měly knoflíkový tvar a využívaly se například v kalkulačkách, kardiostimulátorech, hodinkách a našly své využití také ve vojenských aplikacích. Během 70. let docházelo k mnohým pokusům s různými elektrodami, kdy záporná byla tvořena kovovým lithiem. Dlouhotrvajícím problémem byl při nabíjení malým proudem růst dendritů, které penetrovaly do separátoru, čímž docházelo ke zkratování článku. Následně docházelo ke zvyšování teploty, která se mohla přiblížit bodu tání lithia. První reverzibilní interkalace iontů lithia do grafitu proběhla roku 1980, o kterou se zasloužil R. Yazami, čímž vytvořil do dnešní doby nejvyužívanější materiál pro výrobu záporných elektrod v lithno-iontových bateriích. V následujících letech docházelo k vývoji aprotických elektrolytů, jenž by nezpůsobovaly rozklad grafitu [2, 4].

Až roku 1991 se dostala díky firmě SONY do komerčního prodeje první lithno-iontová baterie, využívaná v digitálních kamerách, se zápornou elektrodou tvořenou koksem obohaceným lithiem a polyolefiny. Od roku 1997 se upouští od využívání



Obr. 1.1: Průběh vybíjecí křivky grafitu a koku jako záporné elektrody, převzato z [2].

koksu a tento materiál je nahrazován grafitem, který se využívá dodnes. Jeho výhodou oproti koksu je menší pokles napětí na vybíjecí křivce, jenž je patrný na obrázku 1.1. Tyto akumulátory nesou označení Li-ion [2].

1.2 Li-Pol

Mezi hojně využívané lithiové akumulátory patří i Lithium-Polymerové akumulátory Li-Pol. Rozdíl mezi nimi a bateriemi Li-ion je založen na odlišném elektrolytu. Li-Pol akumulátory obsahují polymerní kompozit. Není to tedy tradiční kapalný elektrolyt, ale pevný [1].

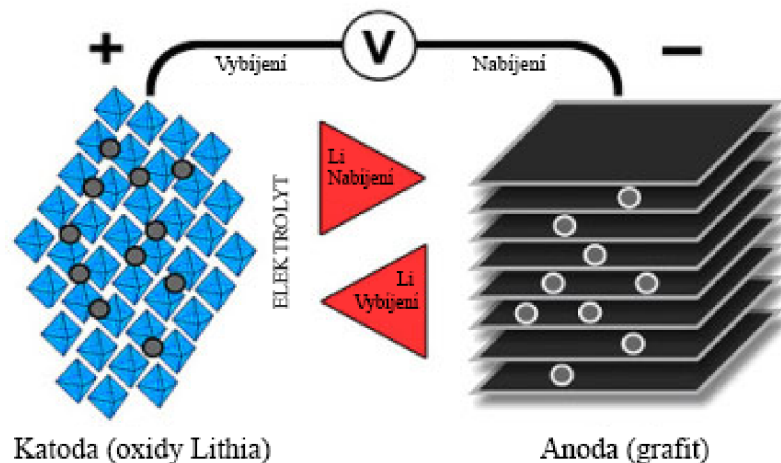
Především ale dominují svojí váhou. Oproti Li-ion článkům disponují nižší váhou o 10 až 15 % při stejné kapacitě. Další výhodou je lepší funkčnost při nízké teplotě. Ovšem objem článku je o 10 až 20 % vyšší a životnost není tak dlouhá, čehož následkem je dřívější ztráta kapacity. Pokud napětí přesáhne dolní nebo horní mez, dochází k nenávratnému poškození a degradaci baterie. Pro jmenovité napětí 3,6 V jsou hraniční meze přibližně 3,2 V a 4,2 V [1].

Co se týče bezpečnosti Lithium-Polymerových akumulátorů, při nesprávném nabíjení může dojít k nárůstu teploty, což vede k exogenní reakci a následné explozi článku včetně požáru [1].

1.3 Li-ion

Lithno-iontový akumulátor je složený z katody, anody a elektrolytu. Tyto části vytvářejí galvanický článek. Mimo to jsou zapotřebí i další konstrukčních prvky. Elektrolytem je chápána kapalina vytvořená z organických rozpouštědel a lithných solí, který slouží jako vodič mezi elektrodami. Katoda je většinou tvořena z oxidu kovu, příkladem může být oxid kobalto lithný LiCoO_2 . Kromě toho může být použit i lithium titanát $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ jenž má spinelovou strukturu. Záporná elektroda, založena na bázi grafitu s příměsemi má vrstevnatý nebo tunelový charakter. Další část baterie tvoří separátor. Jeho funkce spočívá ve vytvoření vodivé cesty pro kapalný elektrolyt. Tato funkce je zajištěna mikroporézní strukturou membrány, která je vytvořena z tkaného či plstěného nylonu. Výhodou je, že má velice nízký iontový odpor a také zabraňuje plyným látkám v průchodu [1, 2, 5].

Jelikož se jedná o galvanický článek, v principu jde o to, že uvnitř něj dochází k elektrochemickým reakcím a na elektrodách tak vzniká rozdílný potenciál. Díky tomuto rozdílu proudí během vybíjecího cyklu elektrony z anody do katody přes elektrolyt a separátor. Při nabíjení je směr toků elektronů opačný. Jev je zobrazený na obrázku 1.2 [2, 5].



Obr. 1.2: Princip vybíjení Li-ion článku [2].

Výhody Li-ion akumulátoru

V porovnání s jinými druhy akumulátorů disponují lithno-iontové akumulátory množstvím předností, které z nich dělají nejvyužívanější zařízení pro ukládání elektrické energie.

- Lithium má vysokou energetickou hustotu.
- Článek má vysoké pracovní napětí o hodnotě 3,7 V.
- Disponuje více než 1500 nabíjecími a vybíjecími cykly.
- Samovybíjecí proces je nižší než 8 % z celkové kapacity za měsíc.
- Li-ion akumulátory absentují 'paměťový efekt', jehož následkem bylo při nesprávném nabíjení a vybíjení výrazné snižování kapacity akumulátorů.
- Nedochozí k 'efektu líné baterie', jak tomu bylo v NiCd akumulátorech, kde při nesprávném nabíjení a vybíjení dochází ke snižování výkonu akumulátoru.
- Akumulátory není potřeba plně vybit a nabít, aby bylo zajištěno správného chodu baterie 4.

Nevýhody Li-ion akumulátoru

- Nabíjením a vybíjením lithiových článků přes stanovenou hranici dochází k jejich nenávratnému poškození. Aby k tomuto jevu nedocházelo, obsahují akumulátory elektronické řídicí obvody, jenž zamezují dostat se přes stanovené meze.
- Maximální vybíjecí proud je dán zhruba dvojnásobkem jmenovité kapacity 2 C. Symbol C udává náboj pro vybíjení trvající 1 hodinu. V případě NiCd může být vybíjecí proud až 20 C.
- Minimální provozní teplota začíná na - 20 °C. Nejnižší provozní teplota NiCd

je - 40°C. Elektrolyt v Li-ion člancích má při nízkých teplotách malou vodivost, dále nastává pomalé kinetika přesunu náboje, zvyšuje se rezistivita a rychlost difúze lithných iontů do zrn aktivního elektrodového materiálu je nižší.

- Celkově oproti NiCd mají vyšší vnitřní rezistivitu.
- V případě nevyužívání lithno-iontových baterií dochází k jejich rychlejšímu stárnutí než v případě jejich používání. Skladování by nemělo být delší než 6 měsíců. Kapacita akumulátorů při skladování by měla být okolo 40 % plného nabití při teplotě okolí 20 °C 4.

Výčet vlastností nelze paušalizovat, protože stále dochází k vývoji baterií, k využitím různých elektrodových materiálů, ke zlepšení nedostatkových vlastností, k celkové optimalizaci bateriových aplikací a též ke zlepšení technologie výrobního procesu. Příkladem zlepšení nedostatkových vlastností mohou být akumulátory využívající elektrodový materiál lithium-mangan-oxid LiMnO_2 , s vybíjecím proudem až 30 C, což je podstatný rozdíl oproti výše uvedeným hodnotám [4].

2 ELEKTROLYTY

Pod pojmem elektrolyt je označován roztok či tavenina dvou látek. Rozpouštědla jsou v elektrolytu zastoupena ve větší míře než ostatní látky. Přenos elektrického proudu je zajišťován ionty. Oproti kovům je přenos v elektrolytech pomalejší, což je způsobeno velikostí a pohyblivostí iontů, které jsou větší než elektrony. Elektrolyty lze rozdělit podle disociace, tedy rozkladu látek na kladně a záporně nabitě ionty, na silné a slabé elektrolyty. Silné elektrolyty jsou kompletně disociované, slabé obsahují ionty i nedisociované molekuly. Podle materiálového složení lze elektrolyty rozdělit na gelové kapalně a pevné [6].

2.1 Gelové elektrolyty

Gelovými elektrolyty se rozumí kapalně elektrolyt smíšený s polymerní složkou, jejichž poměr je pevně stanoven. Kapalná složka gelového elektrolytu je tvořena ionty solí, rozpuštěných organickými kapalinami, které jsou uchyceny v patřičné matici či polymerní síti. Jedná se například o ionty Li^+ a ClO_4^- , nebo Li^+ a BF_4^- . Rozpouštějící organickou kapalinou může být zvolen například propylenkarbonát. Pro zajištění požadovaných parametrů a gelové struktury se přidává polymerní složka v daném poměru. Polymerním procesem se následně dosáhne žádaných výsledků. Dále musí být ve výsledné směsi přítomno alespoň 30 % hmotnostního podílu složky, která má polymerovat [7, 8].

Tvorba gelového elektrolytu může být zapříčiněna teplem, kdy se roztaví polymer a smíchá se s elektrolytem. Dalším činitelem polymerace může být světlo, využitím UV záření lze dosáhnout aktivace polymeračního jevu. Třetí možností, jak iniciovat vznik gelového elektrolytu je chemická cesta. Výsledný produkt vzniká smísením monomeru a oligomeru s roztokem lithné soli a organickým rozpouštědlem [9].

Přednosti gelových elektrolytů tkví ve vysoké bezpečnosti. Jejich struktura zamezuje vylití kapaliny z článku při mechanickém poškození, celkově je tedy odolnější vůči tomuto poškození a vibracím, neobsahuje těkavé látky, nedochází k vnitřnímu zkratu a jejich váha je poměrně nízká [9].

2.2 Kapalně elektrolyty

Jak již bylo výše uvedeno, kapalně elektrolyty jsou složeny ze dvou složek. Jednou složkou je rozpouštědlo s větším poměrovým zastoupením ve sloučenině. Druhá složka je lithná sůl, umožňující iontovou vodivost a interkalační proces. Kapalně elektrolyty mohou být silné a slabé podle toho, v jaké míře došlo k rozložení na ionty. Pokud je elektrolyt plně disociován, jedná se o silný elektrolyt. Obsahuje-li elektrolyt

nedisociované molekuly a ionty, pak se nazývá slabý. Kromě tohoto rozdělení existuje další dělení na bezvodé roztoky, vodné roztoky, roztavené soli a iontové kapaliny [6].

Bezvodé elektrolyty sestávají z organických rozpouštědel, v nichž je disociována patřičná lithná sůl. Jako účelné rozpouštědlo může být použit etylen karbonát $C_3H_4O_3$, propylen karbonát $C_4H_6O_3$, dimetyl karbonát $C_3H_6O_3$, dimetyl formamid C_3H_7NO anebo jejich směsi. K elektrolytům na vodní bázi patří například kyselina sírová H_2SO_4 , chlorid sodný $NaCl$ nebo hydroxid draselný KOH . Vhodných roztavených solí existuje celá řada, například bromidy, fluoridy, chloridy, jodidy a také oxidy lithia, sodíku, draslíku, rubidia a cesia. Iontovými kapalinami se rozumí roztavené soli, jenž jsou kapalné i během pokojových teplot. Běžně se jedná o soli organických kationtů, jednoduchých a heterocyklických aniontů [6].

2.3 Pevné elektrolyty

Pevné elektrolyty jsou tvořeny iontovými krystaly s poruchami v krystalové mřížce. Díky těmto poruchám dochází k uvolňování a následnému transportu iontů. V souvislosti s poruchami v krystalové mřížce rozeznáváme Schottkyho poruchu, což znamená, že v krystalové mřížce je neobsazené místo, a Frenkelovu poruchu, při které migrují ionty v krystalu ze stabilní do intersticiální polohy. Z této polohy následně jiné ionty přechází do právě vzniklé vakance [6].

3 ROZPOUŠTĚDLA

Každý kapalný elektrolyt obsahuje různý typ rozpouštědel. Jedná se o kapalnou látku, která dokáže rozpouštět, tedy rozptýlit látku či disociovat částice jiných pevných, kapalných nebo plynných látek. Výsledným produktem rozpouštění je homogenní směs. Rozpouštědla musí splňovat podmínku, za které nesmí reagovat s rozpouštěným materiálem a také musí být snadno odstranitelné z roztoku beze změny původní látky. Rozpouštědla se dělí na polární a nepolární [6,10].

Polární rozpouštědla nemají symetrickou molekulu, mají tedy nenulový výsledný dipólový moment. Mimo jiné dobře rozpouští polární látky, mezi které se řadí například soli. Polární rozpouštědla jsou například aceton, etanol nebo voda, která patří mezi nejdůležitější rozpouštědla. Polární rozpouštědla se dále dělí na aprotická a protická rozpouštědla. Protická jsou založena na vodní bázi, obsahují proton, který je spojen s elektronegativním atomem a lze jej odštěpit. Takto oddělený atom vodíku pak umožňuje reakce s dalšími molekulami ve směsi. Aprotická rozpouštědla jsou tzv. bezvodá, obsahují silné vodíkové vazby a neumožňují tedy odštěpení vodíku. Tyto rozpouštědla lze využít při čištění nečistot po tavení kovů. Příkladem této látky je aceton [10, 11].

Nepolární rozpouštědla jsou vhodná pro rozpouštění nepolárních látek. Dipólový moment nepolárních rozpouštědel je nulový, jedná se tedy o symetrickou sloučeninu. Do této kategorie rozpouštědel lze zařadit například benzen hexan nebo tetrachlormetan [10, 11].

3.1 Vlastnosti rozpouštědel

Při vhodném výběru a použití rozpouštědel je nutné dbát na jejich vlastnosti. Nejdůležitější je celá řada fyzikálních vlastností. Povaha rozpouštědel je dána také množstvím chemických vlastností.

3.1.1 Fyzikální vlastnosti

Základní fyzikální vlastností, kterou by měla splňovat veškerá rozpouštědla je kapalnost při pracovních teplotách a tlaku. Mimo jiné sem patří veškeré termodynamické vlastnosti, tedy tlak výparů, hustota, tepelná kapacita a povrchové napětí. Dále také dynamické vlastnosti, mezi které spadá například viskozita, difuzní koeficient a tepelná vodivost. Kromě toho jsou mezi fyzikální vlastnosti řazeny i elektrické, optické a magnetické vlastnosti. Důležitými faktory jsou i molekulové charakteristiky týkající se velikosti, orientace a relaxační doby [11].

Pro splnění kapalných vlastností musí být látka v rozmezí teplot mezi bodem tuhnutí a bodem varu. Když dojde ke splnění podmínek rovnováhy, bod tuhnutí kapalného rozpouštědla je roven bodu tání rozpouštědla v pevném skupenství. Když se nachází rozpouštědlo v plynné fázi a zároveň v rovnováze s fází tání či tuhnutí, dochází k existenci trojného bodu, za vzájemného působení kapalně, pevně a plynně látky [11].

Těkavé vlastnosti rozpouštědel jsou značně závislé na pracovní teplotě. S narůstající teplotou značně stoupá tlak. U některých lze sledovat extrémní nárůst tlaku při stoupající teplotě, u některých není vzrůstající tendence tlaku tak výrazná [11].

Tepelná kapacita jakožto další fyzikální vlastnost rozpouštědel je velikost vstupní energie, kterou je potřeba získat pro zvýšení teploty jednoho molu rozpouštědla o jednu jednotku. Molární tepelná kapacita roste se zvyšujícím se počtem vazeb v molekule [11].

Mezi povrchové a dynamické vlastnostmi řadíme povrchové napětí, viskozitu a tepelnou vodivost. V případě povrchového napětí se jedná o práci vykonanou pro zvětšení plochy daného povrchu do jedné jednotky. V podstatě se jedná o působení síly v pravých úhlech na jednotku délky. Velikost povrchového napětí klesá lineárně se snižující se teplotou. Běžné hodnoty povrchového napětí nabývají 20 až 40 mN·m⁻¹. Vyšších hodnot pak dosahují rozpouštědla mající silné vodíkové vazby, například peroxid vodíku [11].

Dynamickou viskozitu rozpouštědla lze definovat jako odpor rozpouštědla vůči laminárnímu toku. Hodnoty viskozity se u těchto látek velice různí. Například glycerin dosahuje velmi vysokých hodnot. Viskozita se mění s teplotou. Kromě dynamické existuje i viskozita kinetická. Tepelná vodivost udává schopnost odvádět vznikající teplo v exotermických reakcích. Jelikož je závislá na pohyblivosti molekul, zvyšuje se se zmenšující se velikostí molekul [11].

Elektrickými vlastnostmi rozumíme odezvu rozpouštědla na elektrické pole. Tato odezva je závislá na jednotlivých faktorech, nejvíce pak na vzájemné působení sousedních dipólů a na dipólovém momentu molekul v látce, což vyjadřuje míru oddělení kladných a záporných nábojů v molekule. Jednotkou dipólového momentu je Debye, přičemž 1 D = 3,33564 × 10⁻³⁰ C.m. Mají-li rozpouštědla vysoce souměrnou molekulu, může nastat, že mají nulový dipólový moment, nicméně konečný dipólový moment je dán elektronegativními atomy, připojenými k jádrům. Hodnoty dipólových momentů v rozpouštědlech se mohou pohybovat od 0,01 D a mohou dosáhnout hodnot i 4 D. Při dosažení takto vysokých hodnot se jedná o vysoce polární rozpouštědla, jejichž příkladem může být sulfolan, glycerin, etylen karbonát či propylenkarbonát. Existují i další rozpouštědla nabývající podobných hodnot, ovšem jejich schopnost rozpustit látky není tak markantní jako u výše uvedených [11].

Hodnota relativní permitivity uhlovodíků nabývá u polárních rozpouštědel hod-

not vyšších než 4, u nepolárních je stanovený rozsah od 1,9 do 4. Dosahuje-li relativní permitivita hodnot vyšších než 30, jedná se o polární rozpouštědla s kompletním štěpením na ionty. Je-li hodnota nižší, rozpouštědla neumožňují štěpit elektrolyty na ionty a v tomto případě hovoříme o rozpouštědlech s nízkou permitivitou [11].

Závislost relativní permitivity na teplotě nabývá často vyšších záporných hodnot. Je to způsobeno především tepelným pohybem zmenšujícím vzájemné působení dipólů mezi sebou. Závislost relativní permitivity na tlaku se u rozpouštědel vyskytuje jen občasně [11].

Velikost elektrické vodivosti rozpouštědel dosahuje různých hodnot v závislosti na čistotě rozpouštědla, vesměs je poměrně malá, ale při kontaminaci například oxidem uhličitým ze vzduchu se vodivost může zvýšit až na dvouseťnásobek vodivosti vody [11].

Magnetické vlastnosti také významně ovlivňují rozpouštědla. Jelikož se jedná o diamagnetické látky, v oblastech s vysokým magnetickým tokem dochází k jejich vytlačování do oblastí s nižším magnetickým tokem. V případě nehomogenního magnetického pole může být rozpouštědlo vytlačováno ven [11].

Velikost molekul v rozpouštědlech lze stanovit přiřazením molekulových průměrů jednotlivým rozpouštědlům. Tato velikost také může být dána vzdáleností středů dvou sousedících molekul v látce [11].

3.1.2 Chemické vlastnosti

Aby bylo dosaženo požadovaných chemických reakcí a nedocházelo k jiné reakci, než rozpouštědla a požadované látky, například k reakcím s produkty požadované chemické reakce, je zapotřebí vhodně uspořádat veškeré chemické vlastnosti, pH faktor, polaritu, vodíkové vazby, hydrofobní a hydrofilní vlastnosti, rozpustnost, elektronové páry atd. [11].

Polarita, jako chemická vlastnost je dána součtem veškerých molekulárních vlastností. Následkem jejich vzájemného působení získává rozpouštědlo požadované rozpouštěcí vlastnosti [11].

Rozpouštěcí schopnost získává rozpouštědlo také vlivem donicity. Jedná se o schopnost rozpouštědla předávat dvojici elektronů atomu rozpouštěné látky. Následně dochází k vytvoření koordinační vazby s atomem rozpouštěné látky. Tento jev může probíhat i opačně, kdy jsou přijímány elektronové páry z rozpouštěné látky [11].

Existují také rozpouštědla obsahující atom vodíku spojený s elektronegativním atomem. V kyselých reakcích může být štěpen anebo dokáže vytvořit vodíkovou vazbu či můstek k jinému elektronegativnímu atomu další molekuly. Tyto rozpouštědla jsou nazývána protická. Aprotická rozpouštědla mají vysoký dipólový moment

i relativní permitivitu a nedochází v nich k předávání atomu vodíku, protože mezi těmito atomy jsou tvořeny silné vodíkové vazby [11].

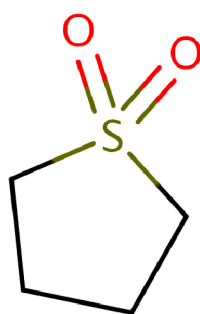
V praxi jsou hojně využívána rozpouštědla, která jsou tvořena směsí vody a jiného rozpouštědla. Schopnost rozpouštět vodou tedy hraje důležitou roli mezi uváděnými chemickými vlastnostmi. U těchto rozpouštědel hraje roli teplota. Při některých teplotách může docházet k vydělení složek na dvě samostatné. Vzhledem k tomu, že molekuly vody jsou menší než molekuly rozpouštědla, dochází k jejich snadnému rozmísení. Následkem tohoto jevu je rozpustnost vody v rozpouštědle větší než rozpustnost rozpouštědla ve vodě [11].

3.2 Použitá rozpouštědla

V této práci budou použita rozpouštědla sulfolan a propylenkarbonát, proto budou blíže specifikovány jejich vlastnosti.

3.2.1 Sulfolan

Sulfolan je aprotické bezbarvé kapalně rozpouštědlo. Při kontaktu s vodou nejprve klesá ke dnu a následně dochází k jejich mísení. Hustota látky je $1261 \text{ kg} \cdot \text{m}^3$ a bod varu $285 \text{ }^\circ\text{C}$. Vzhledem k jeho bodu tání $27,5 \text{ }^\circ\text{C}$ se při běžné pokojové teplotě nachází v pevném skupenství. Při práci s touto látkou je nejprve nutné ji zahřát, rozpustit a následně ji lze aplikovat. Dipólový moment sulfolanu je $4,35 \text{ D}$ a molární hmotnost $120,17 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Chemický vzorec sulfolanu je $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{S}$, jeho struktura (viz. obr. 3.1) je tvořena sírou, na kterou jsou dvojnými vazbami navázány dva kyslíky, a uhlíkem [26].



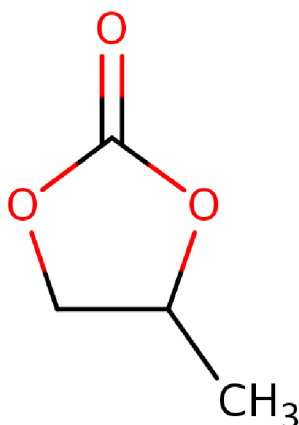
Obr. 3.1: Chemický vzorec Sulfolanu [27].

V průmyslu se sulfolan běžně používá jako aprotické rozpouštědlo k čištění plynů, aromatů a uhlovodíkových směsí, dále jako příměs v palivech. Tato látka je poměrně stabilní a může být opětovně používána. Vůči živým organismům působí toxicky,

proto by se mělo předcházet styku s pokožkou či vniknutí do organismu. Také by se neměla dostávat do přírody, ale likvidovat na tomu určených místech [26].

3.2.2 Propylenkarbonát

Propylenkarbonát $C_4H_6O_3$ je průhledná, mírně nažloutlá kapalina bez zápachu, která je rozpustitelná ve vodě. Hustota látky je $1205 \text{ kg} \cdot \text{m}^3$, bod varu $240 \text{ }^\circ\text{C}$ a teplota tání $-55 \text{ }^\circ\text{C}$. Látka má poměrně vysoký dipólový moment $4,92 \text{ D}$ a permitivitu 64 . V elektrolytech se využívá pro svoji vysokou vodivost. Obr. 3.2 znázorňuje strukturu látky [28].



Obr. 3.2: Chemický vzorec Propylen karbonátu [29].

V průmyslové výrobě je využíván jako polární rozpouštědlo při odstraňování plynů, dále při výrobě ropných produktů, v textilním průmyslu, pro dekarbonizování amoniaku a při výrobě polymerů jako změkčovadlo. Často využívaný je také při výrobě lithiových akumulátorů jako součást elektrolytu. Tato látka není v malém množství toxická. Při styku s očima může vyvolat podráždění [28].

4 HOŘENÍ

Hoření lze definovat jako fyzikálně chemickou reakci, ve které dochází k velice rychlé reakci hořlavé látky a oxidačního prostředí. Současně je zapotřebí zdroj, který iniciuje hoření. Výsledným produktem této reakce je teplo, světlo a další produkty hoření. Tím, že dochází k uvolňování tepla, je tato reakce označována jako exotermická. Běžné oxidační činidlo je vzdušný kyslík, existují ale také látky, spadající do této kategorie, které kyslík uvolňují. Iniciačními zdroji jsou běžně zdroje, které vznikly přeměnou mechanické, chemické, elektrické či jiné energie právě na tepelnou. Výsledným tepelným produktem této přeměny může být například jiskra či plamen, který způsobí hoření rozpouštědla či jiné hořlavé látky. Aby nemohlo vzniknout hoření, musela by dojít k zamezení jedné ze tří uvedených podmínek [12].

V praxi je rozlišováno dokonalé, nedokonalé a explozivní hoření. Při dokonalém hoření je zajištěn stálý přísun oxidačního činidla, nicméně při reakci již nevznikají žádné další produkty, u kterých by mohlo docházet k hoření. Při nedokonalém hoření již není k dispozici takové množství oxidačního činidla, je ho tedy nedostatek a reakcí vznikají zplodiny, které dále reagují a dochází u nich k hoření. Explozivní hoření je fyzikálně chemická reakce, u níž dochází k uvolnění velkého množství energie ve velmi krátkém časovém intervalu. Toto hoření probíhá formou exploze [12].

4.1 Hořlavost

Rozpouštědla a jejich páry tvoří ve směsi se vzduchem hořlavou směs, u které může při vyšší koncentraci docházet k samovznícení či explozi. V tomto směru mluvíme o hořlavosti, která definována jako schopnost materiálu vzplanout během zahřívání při zvýšených teplotách. Tento jev lze vyjádřit bodem vzplanutí, vznícení a hoření [11, 13].

4.2 Bod vzplanutí

Bod vzplanutí je definován jako nejnižší teplota, při níž dochází ke vzplanutí směsi vzorku a vzduchu. Tato směs se tvoří těsně nad povrchem hladiny zkušební vzorku a vzplanutí je dosaženo přiložením zkušební plaménku. Při této teplotě dochází k rozšíření plamene po celém povrchu vzorku a k jeho následnému uhasnutí. Podmínkou je přepočtení této teploty na standardní atmosférický tlak, který činí 101,3 kPa. Experimenty prováděny pro měření bodu vzplanutí mohou být prováděny v otevřeném nebo uzavřeném kelímku. Existuje několik metod, které mohou být aplikovány

pro zjištění bodu vzplanutí. Měření v otevřeném kelímku může být prováděno Clavelandovou metodou, pro měření v uzavřeném kelímku může být využita Tagova metoda nebo Pensky-Martensova metoda [14].

Tagova metoda

Tato metoda je prováděna v uzavřeném kelímku a s jejím využitím se stanovuje bod vzplanutí kapalin, jejichž viskozita se pohybuje pod hranicí $5,5 \text{ mm}^2/\text{s}$ při teplotě 40°C . Při teplotě 25°C musí být viskozita měřených kapalin nižší než $9,5 \text{ mm}^2/\text{s}$. Bod vzplanutí musí být pod hranici 93°C [14].

Při měření touto dynamickou metodou je přesně daná rychlost zvyšování teploty zkoumaného vzorku, čímž je zabezpečena dostatečná přesnost měření. Cílem výzkumu této metody je indikovat vysoce těkavé a hořlavé složky v méně či téměř nehořlavém materiálu [14].

Pensky-Martensova metoda

Metoda Pensky-Martensova je též prováděna v uzavřeném kelímku. Jejím účelem je změřit bod vzplanutí u různých ropných produktů. Je prováděna metodou A, která je aplikována pro naftu, různé mazací oleje další obdobné látky. Dále může být zkouška prováděna metodou B, která se využívá pro měření nestejnorodých materiálů, mezi něž lze řadit směsi kapalin a pevné látky [14].

Clavelandova metoda

Důležitým faktorem této dynamické zkušební metody je přesnost konečné teploty. Využívá se pro měření látek s vyšší viskozitou, jejichž teplota vznícení se pohybuje v rozmezí 79 až 400°C . Princip metody je založen na rychlém počátečním zahřívání vzorku. Jakmile je dosaženo určité teploty, je ohřev prováděn konstantní rychlostí. Nad hladinou zkušebního vzorku se přejíždí plamínkem z jedné strany na druhou v předem daných intervalech a pozoruje se, zda dojde ke vznícení výparů a tedy zachycení bodu vzplanutí [14].

Podle bodu vzplanutí lze dělit či kategorizovat nebezpečnost do čtyř tříd [14].

Tab. 4.1: Třídy nebezpečnosti podle bodu vzplanutí.

Třída	Bod vzplanutí [$^\circ\text{C}$]
I.	< 21
II.	$21 - 55$
III.	$55 - 100$
IV.	$100 - 250$

Korekce bodu vzplanutí

Jak již bylo uvedeno, u měření bodu vzplanutí je potřeba přepočítat teplotu na standardní atmosférický tlak 101,325 kPa. Změřené hodnoty lze přepočítat vztahem 4.1,

$$t_{kor} = t_b + 2,588 \cdot 10^{-4} \cdot (p_0 - p) \quad [^{\circ}\text{C}] \quad (4.1)$$

kde t_{kor} [$^{\circ}\text{C}$] je bod vzplanutí s korekcí, t_b [$^{\circ}\text{C}$] je pracovní teplota, p [Pa] atmosférický tlak při měření a p_0 [Pa] je standardní atmosférický tlak 101325 Pa [1].

4.3 Teplota hoření

Teplota hoření je nejnižší teplota, u které dojde k zapálení a stálému hoření látky po určité době. Ke vzplanutí látky dochází po přiložení plamínku za daných měřících podmínek [13].

5 RETARDÉRY HOŘENÍ

Pro snížení hořlavosti látek a produktů jsou využívány retardéry hoření. V podstatě se jedná o látky složené z organických a anorganických sloučenin, jejichž primárním cílem je zpomalovat nebo úplně zastavovat hořící procesy. Retardace hoření může být aktivována v jakékoliv jedné fázi hořícího procesu. Tyto procesy mají pět po sobě jdoucích fází. Jedná se o ohřev, rozklad, vzplanutí, hoření, propagace ohně [10].

Retardéry hoření se v lithno-iontových akumulátorech vyskytují ve formě aditiv, která jsou přidávána do elektrolytu. Kromě potlačení vzniku hoření a zamezení vzniku toxických zplodin spojených s hořením je kladen důraz na další vlastnosti. Jednou z těchto požadovaných vlastností je zamezení vzniku toxických látek a látek majících negativní dopad na lidské zdraví během výroby a zpracování retardéru. Dále je žádoucí minimalizovat interakci látky a retardéru, pokud možno, aby nedocházelo k změně vlastností látek. Mimo jiné je zapotřebí také zajistit, aby k aktivaci retardéru docházelo při teplotách co nejbližších rozkladné teplotě materiálu. V neposlední řadě je také velmi významná cena a dostupnost materiálů a technologie [10].

Většinou v praxi jsou retardéry kombinovány, protože málokdy jsou málokdy ideální pro konkrétní využití. Kombinací se dosáhne požadovaných vlastností, může se zvýšit efektivita zhášení, snížit dopady na životní prostředí, zmenšit objem retardéru v aplikacích a snížit produkční cena. Vhodné využívání a kombinování retardérů je stále cílem mnohých bádání.

Příkladem využití retardérů hoření v lithno-iontových akumulátorech může být dimethyl methylfosfonát, trifenylofosfát, trimethylfosfát, triethylfosfát a tributylfosfát. Účel těchto látek je snižovat hořlavost elektrolytu, nicméně při použití retardéru v Li-ion akumulátoru vyvstává problém se snížením vybíjecí kapacity a také se snížením počtu nabíjecích cyklů akumulátoru [10].

Retardéry hoření lze dělit na aditivní a reaktivní v závislosti na interakci s materiálem [10].

5.1 Retardéry s aditivní interakcí

Aditivní retardéry hoření jsou součástí směsi, ale nedochází u nich ke spojení na molekulární úrovni. S látkou bývají smíseny až v posledních fázích výroby, případně až po ukončení výroby základního materiálu. Ve vztahu se základním materiálem se tedy netvoří žádná závislost. K jejich aktivování dochází až zvýšením teploty, jejíž následkem se může objevit i plamen. Výhoda aditivních retardérů vůči reaktivním spočívá v míře ovlivnění výsledných vlastností látky, u aditivních totiž není ovlivnění

tak markantní. Ovšem nevýhodou je nižší účinnost výsledného materiálu a také může být retardér ve směsi nehomogenně rozložen. Rovněž je zapotřebí použít větší množství retardéru [10].

5.2 Retardéry s reaktivní interakcí

Na rozdíl od aditivních retardérů jsou reaktivní integrovány do struktury materiálu a propojeny s ním prostřednictvím atomových vazeb. Aby došlo k vytvoření požadovaných vazeb, jsou retardéry injektovány do látky již během výroby základního materiálu. Mezi výhody patří vyšší účinnost, to znamená, že není potřeba použít pro stejný výsledek tolik retardéru a rovněž mezi výhody je řazena stabilita. Nevýhodou je změna či ovlivnění materiálových vlastností a též náročnější technologický proces [1].

5.3 Principy zpomalování hoření

Existují dva mechanismy, díky nimž lze zpomalit nebo úplně přerušit hoření. Retardanty využívají fyzikálních mechanismů k hašení nebo chemických cest [1].

5.3.1 Fyzikální mechanismus

Retardéry, zastoupené v látce pouze jako aditiva, mají vysokou tepelnou kapacitu a mají endotermické vlastnosti. Působením tepla se rozkládají na činitele zabraňující hoření, protože absorbují část tepelné energie látky, čímž dochází k jejímu ochlazení. Cílem je dostat teplotu pod bod vzplanutí nebo alespoň pod teplotu hoření. Aby nedošlo k opětovnému vznícení a hoření, při rozkladu retardéru také dochází k vytváření inertních plynů a jejich okamžitému mísení s hořlavými plyny. Tímto principem fungují například $\text{Al}(\text{OH})_3$ či $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Při dosažení teplot v rozmezí 200 až 300°C se začne z těchto retardérů uvolňovat vodní pára. Retardér vytváří mezi pevnou a plynnou fází určitou vrstvu, která je nehořlavá a tím zabraňuje hoření a degradaci obou vrstev. Některé retardéry mají schopnost předcházet hoření díky schopnosti oddělení složky hořlavých plynů a kyslíku od sebe [1].

5.3.2 Chemický mechanismus

Probíhá-li reakce v plynné fázi, jedná se o chemickou interakci. Jak již bylo zmíněno, rozkladem retardéru při určitých teplotách vznikají i plynné složky, příkladem mohou být vodní páry, dusík, inhibitory, netečné páry atd. Tyto sloučeniny či látky následně substituují radikály tvořené během hoření jinými radikály. Látky mohou

z plynné fáze i zkondenzovat. Výsledkem je zabránění šíření tepla, a tedy i šíření nebo vzniku plamene [1].

5.4 Dělení retardérů hoření na základě složení

Složení retardérů hraje důležitou roli při jejich výběru pro určité aplikace. Dle složení jsou rozdělovány na halogenové, anorganické, na bázi fosforu, boru a také na bázi křemíku. Dále je vydělena skupina ostatních retardérů hoření [1].

5.4.1 Halogenové retardéry hoření

Jedny z komerčně nejvyužívanějších a nejúčinnějších sloučenin sloužících pro zpomalení či zamezení hoření jsou halogenové retardéry. Jsou využívány zejména pro svoji poměrně nízkou cenu a dobrou dostupnost. U těchto retardérů dochází k štěpení vazeb mezi halogenem a uhlíkem. Mohou být používány jako aditivní i reaktivní retardéry. Halogenové retardéry během hoření a tepelné oxidace materiálů vytěsňují, případně neutralizují aktivní radikály. Nevýhodami jsou vysoká toxicita a nemožnost biologické odbouratelnosti, která vede k jejich nahrazování jinými alternativami. Halogenové retardéry jsou například tetrabrom-bisfenol TBBPA, tetrabrom-anhydrid kyseliny ftalové TBPA, polybromovaný-difenyl-ether PDBE a hexabrom-cyklodekan HDCD [1].

5.4.2 Anorganické retardéry hoření

Anorganické retardéry zabírají téměř polovinu trhu s látkami zpomalujícími a zamezujícími vznik hoření. Důvodem častého využívání je nízká cena a také nízká toxicita. Anorganické retardéry využívají fyzikálních mechanismů retardace a z hlediska materiálů se jedná především o hydroxidy kovů, hlavně hliníku a hořčíku, dále boritany a uhličitany. Jejich činnost probíhá principem uvolňování netečných plynů, jenž rozřezávají radikály tvořené hořícími procesy. Netečnými plyny mohou být páry H_2O , CO_2 , HCl , či SO_2 [1].

5.4.3 Fosforové retardéry hoření

Fosforové retardéry jsou též hojně využívány. Poslední dobou jsou uplatňovány především jako náhrada halogenových, protože nemají toxické vlastnosti a jejich dopad na životní prostředí je minimální. Při výrobě je lze aplikovat v různých fázích, z hlediska interakce s materiálem mohou být tedy aditivní i reaktivní. Společně s dusíkem, anorganickými či halogenovými sloučeninami je fosfor často využíván v synergických sloučeninách. Retardéry hoření na bázi fosforu v principu potlačují vznik radikálů

vznikajících v plynné fázi během hoření. Tyto vysoce reaktivní volné radikály zachycují. Tím se snižuje hořlavost elektrolytu a zvyšuje jeho tepelná stabilita. V porovnání s halogenovými jsou mnohem účinnější, při jeho aplikaci do směsi ho není zapotřebí takové množství. Příkladem fosforových retardérů hoření jsou anorganické fosfáty, červený fosfor, organofosforové a chlorofosforové sloučeniny [1, 17].

5.4.4 Křemíkové retardéry hoření

Křemík lze mimo obvyklé aplikace v moderním průmyslu využít i jako retardér hoření. Výhodou používání křemíku je jeho téměř neomezená dostupnost. Může být využíván nejen jako retardér s aditivní interakcí, ale též i s reaktivní interakcí. Funkce křemíku jako retardéru hoření je vytvářet ochranné vrstvy na povrchu materiálu. Retardéry na bázi křemíku jsou například silikony, silany, silikáty, oxid křemičitý a silsesquioxany [1].

5.4.5 Nanočásticové retardéry hoření

Nanočásticové retardéry jsou většinou sestávají z anorganických materiálů, jejichž velikost se pohybuje v řádech 100 nm. Dle struktury mohou být nanočástice rozděleny na nanočástice, nanovlákná, nanosítě a nanovrstvy. Z hlediska materiálového složení mohou být tvořeny silikáty, titaničitany, polyhedrálními oligomerními silsesquioxany, karbidy kovů a oxidy kovů, například křemenem, titanem, a oxidem hlinitým. Princip retardace hoření nebyl uspokojivě vysvětlen a dodnes není stále zcela jasný. Také jsou zkoumány vlivy na životní prostředí a lidský organismus. Nanočástice se totiž mohou dostávat do organismu a zde může docházet k jejich kumulaci, nicméně tyto teorie jsou stále ve fázi studií, jejichž výsledky nejsou stále k dispozici [1].

5.4.6 Ochranné vrstvy a pěnotvorné retardéry hoření

Vytváření ochranných povrchů, vrstev, glazur a pěnových vrstev na povrchu materiálu je doménou některých retardérů. Důležitou vlastností těchto produktů je oddělení plamene ochrannou vrstvou od povrchu materiálu, kde dochází k hoření. Separace plamene a materiálu zabraňuje zpětnému přenosu tepelné energie z plamene zpět do materiálu a tím dochází k ochlazení směsi a postupnému snížení plamene. Ochranné vrstvy plní svoji funkci, dokud nedojde k jejich mechanickému či tepelnému porušení. U těchto retardérů dochází k uvolňování vodních par, CO₂ nebo amoniaku. Příkladem je glycerol, močovina, melamin, dále polysacharidy jako arabinóza, glukóza, maltóza [1].

Nejčastěji užívanými pěnотvornými systémy jsou anorganické sloučeniny fosforu a dusíku. Výhodou použití těchto prvků je minimální negativní dopad na životní prostředí, často tedy bývají kombinovány s halogenovými systémy [1].

5.5 Retardéry hoření v li-ion akumulátorech

Problémem v lithno-iontových akumulátorech je využití lithia a uhlíku, protože tato kombinace materiálu je vysoce reaktivní. Hořlavost elektrolytu je též důležitým bezpečnostním problémem, a to nejen v kapalném skupenství, ale i u gelových polymerních systémů. Z bezpečnostních hledisek se vyrábí z lithia převážně malé baterie s kapacitou baterie 2 - 5 Ah. U větších akumulátorů je vyšší nebezpečí tepelného úniku, který začíná endotermní reakcí za vzniku hořlavých plynů. Ty se následně mísí se vzduchem a dochází k jejich zapálení a exotermní reakci včetně šíření plamene a uvolňování tepla. Zpětnou tepelnou vazbou dochází k posílení pyrolýzy a zvyšování teploty. Aby k tomu nedocházelo je již zapotřebí retardérů hoření, které jsou do elektrolytů přidávány formou aditiv a zvyšují bezpečnost akumulátorů [15].

Existují čtyři od sebe odlišné skupiny retardérů užívaných v lithno-iontových akumulátorech. První skupina jsou sloučeniny na bázi fosforu, organofosfátové směsi, které lze dále vydělit na organické fosfáty, fosfonáty, fosfazeny a fosforitany. Další skupinou retardérů jsou fluorové estery, hydrofluoroethery a uhličitany. Čtvrtá skupina látek s retardačními účinky jsou iontové kapaliny [1].

Jak bylo výše zmíněno, v lithno-iontových aplikacích se často využívají sloučeniny fosforu. Příkladem jsou triethylfosfát, trimethylfosfát, trifosfát, trifenylfosfát, tributylfosfát a fosfazen. Množství retardéru v elektrolytech je předmětem výzkumu, často se ale pohybuje v rozmezí 5 až 10 %. Se zvyšováním procentuálního množství retardéru v elektrolytu se sice zvyšuje bezpečnost celého systému, ovšem u velikosti kapacity dochází k významnému snižování, protože na elektrodě tvořené uhlíkem dochází k rozkladným jevům. Mimo jiné při velkém množství retardéru, řádově v desítkách procent, v elektrolytu již nemůže být retardér brán jako aditivum, jehož koncentrace je téměř zanedbatelná, ale již se jedná o dost významnou příměs s úplně jinými vlastnostmi, než byl primární cíl, například nižší rozpouštěcí schopnost a horší disociace molekul a zhoršení elektrochemických vlastností elektrolytu [16].

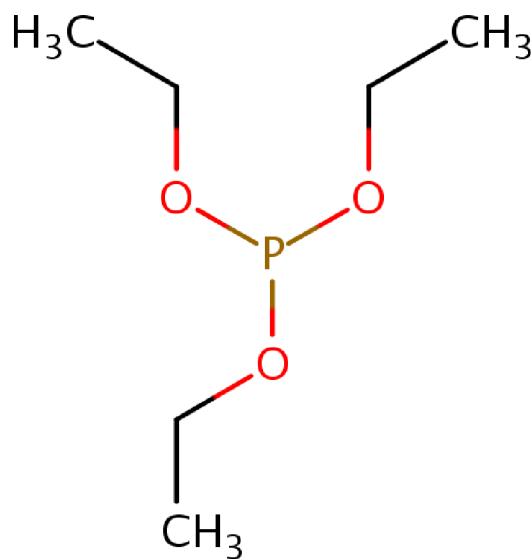
Při využití trifenylfosfátu TPP a tributylfosfátu TBP bylo zjištěno, že při použití méně než 5 hmotnostních procent tohoto materiálu vedlo k výraznému zvýšení bodu vzplanutí a teplotě hoření. Trifenylfosfát byl stabilní do 5 V a nejevily se žádné negativní vlastnosti [15].

Iontové kapaliny jsou teplotně vysoce stabilní, tenze par je nulová, jsou málo toxické a nedochází u nich k degradaci vlivem času. Nevýhoda těchto kapalin je

vysoká viskozita a tedy malá vodivost. Pro zlepšení celkových vlastností mohou být přidávána do iontových elektrolytů organická rozpouštědla, příkladem je propylenkarbonát či ethylenkarbonát. Ty lze vhodně kombinovat s retardéry hoření. Například směs tvořená 10 % ethylenkarbonátu a 10 % triethylfosfátu zlepšuje iontovou vodivost, viskozitu, elektrochemické vlastnosti, tepelnou stabilitu a teplotní rozsah, při kterém lze elektrolyt využívat [18, 19].

5.5.1 Triethylfosfát

Mezi retardéry hoření, které budou využity v této práci patří triethylfosfát (TEP). Chemický vzorec látky je na obr. 5.1. Jedná se kapalnou bezbarvou sloučeninu, charakterizovanou mírným zápachem. Hustota sloučeniny je nižší než hustota vody a činí $1,072 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Bod varu retardéru se pohybuje mezi 157 a $159 \text{ }^\circ\text{C}$ a bod tání je $-112 \text{ }^\circ\text{C}$. Viskozita je při pokojové teplotě $0,657 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, dipólový moment $1,6 \text{ D}$ a relativní permitivita $13,2$. Molekulu tvoří 17 hmotnostních procent fosforu, na který je navázán kyslík, váha sloučeniny je $166,157 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ [20].



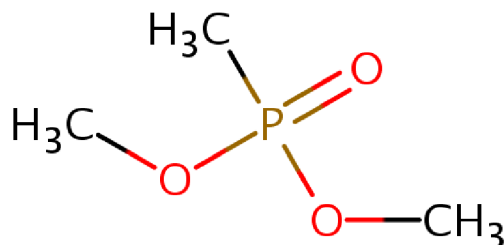
Obr. 5.1: Chemický vzorec triethylfosfátu TEP [21].

Triethylfosfát nachází uplatnění především jako retardér hoření, z celkového vyrobeného množství zaujímá 60 % pro tuto aplikaci. Dále je využíván v optice, při výrobě pesticidů a ve farmacii [20].

Má mírně toxické vlastnosti, vystavení vysokým koncentracím může způsobit bolesti hlavy, nevolnost a závratě. Při styku s pokožkou může dojít k zarudnutí či svědění [20].

5.5.2 Trifenylfosfát

Trifenylfosfát je bezbarvá, čirá sloučenina kapalného charakteru. Obrázek 5.2 znázorňuje jeho chemický vzorec. Bod varu je 370 °C, bod tání 50°C a hustota činí 1,2055 g·cm⁻³. Látka není rozpustitelná ve vodě, pouze v methanolu [24].



Obr. 5.2: Chemický vzorec trifenyfosfátu TPP [25].

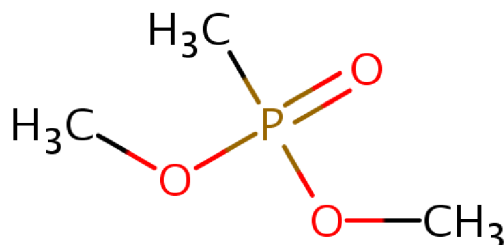
Může způsobovat podráždění či zarudnutí kůže, podráždění očí, při vniknutí do lidského těla je zdraví škodlivý [24].

TPP je využíván jako retardér hoření, pak také hojně nachází uplatnění jako změkčovadlo. Může být tedy použit pro výrobu elektronických výrobků, různých typů nábytku, maziv. Dále slouží například pro výrobu nejrůznějších plastových a pryžových výrobků, fotoproduktů a fotochemikálií. V roce 2002 bylo vyrobeno 5 až 25 milionu kg této látky [24].

5.5.3 Dimethyl Methylfosfonát

Posledním retardérem, který bude měřen je dimethyl methylfosfonát (DMMP), struktura je uvedena na obr. 5.3. Látka je charakterizována jako bezbarvá tekutina bez výrazného zápachu s bodem varu 181 °C a bodem tání nižším než 50 °C. Hustota látky je 1,159 g·cm⁻³, viskozita při 25 °C činí 4 mPa·s [22].

DMMP je využíván zejména při výrobě polyuretanové pěnové hmoty, polyuretanové pryskyřice, epoxidové pryskyřice a dalších polymerních materiálů. Oproti jiným retardérům hoření vyniká především svojí stabilitou [22].



Obr. 5.3: Chemický vzorec dimethyl methylfosfonátu DMMP [23].

Při expozici této toxické látky může docházet k podráždění kůže, očí, sliznic a horních cest dýchacích. Produkty spalování mohou způsobovat dýchací problémy. Při ohřívání vznikají především toxické výpary oxidu uhelnatého, oxidu uhličitého a oxidů fosforu. Dále může způsobovat problémy nervové soustavy, snížit plodnost, poškodit plod či způsobit genetické defekty, proto by se mělo předcházet styku s touto látkou a při likvidaci nakládat dle předpisů [22].

6 PRAKTICKÁ ČÁST

Cílem praktické části je připravit vzorky elektrolytu s různými poměry jednotlivých látek, přidat do nich retardér hoření a měřit pro každý vzorek bod vzplanutí, měrnou vodivost a potenciálové okno. Tyto výsledky následně vyhodnotit a stanovit závěr.

Pro vytvoření aprotického elektrolytu byly zvoleny látky chloristan lithný LiClO_4 , sulfolan $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{S}$, propylenkarbonát $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ a jako retardéry hoření byly použity látky triethylfosfát TEP, trifenyfosfát TPP a dimethyl methylfosfonát DMMP. Z těchto látek byly vytvořeny vzorky obsahující různé poměry sulfolanu s propylenkarbonátem a různá množství retardérů hoření.

Poměry sulfolanu a propylenkarbonátu byly zvoleny 1:1, 1:2 a 2:1 a jejich celkový objem činí u každého vzorku 11 ml. Dále je v každém vzorku přimíchán chloristan lithný. Pro jeho použití bylo dle vzorce 6.1 vypočítáno takové množství, které odpovídá koncentraci 1 mol. Od každého poměru bylo vytvořeno 6 vzorků, do kterých bylo přidáno samostatně 5% a 10% množství triethylfosfátu, trifenyfosfátu a dimethyl methylfosfonátu.

$$m = M \cdot c \cdot V \quad [g] \quad (6.1)$$

Kde m [g] ... hmotnost,

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

c [mol] ... koncentrace,

V [l] ... objem roztoku.

6.1 Příprava měřících vzorků

Jelikož má sulfolan bod tání $27,5 \text{ }^\circ\text{C}$, bylo ho zapotřebí před přípravou vzorků vložit do sušárny s nastavenou teplotou $52 \text{ }^\circ\text{C}$, kde přešel zahříváním do kapalného skupenství. Následně byl i s propylenkarbonátem pomocí pipety odměřován dle odpovídajících poměrů a množství do zkumavek. Chloristan lithný je obsažen v pevném skupenství, proto bylo jeho množství měřeno pomocí laboratorních vah Denver Instrument SL-234 a následně přesypáváno do vialek. Retardéry hoření byly v množství 5 % a 10 %, tedy 0,55 ml a 1,1 ml, rovněž pomocí pipety vpraveny do směsi. Po několikadenním rozpouštění soli a občasném promíchávání se směs stala homogenní a zároveň připravená pro další měření.

6.2 Měření bodu vzplanutí

Ke zjištění bodu vzplanutí byl použit přístroj SETAFLASH SERIES 3, který je opatřen otevřeným kelímkem, řídicí jednotkou umožňující nastavení požadovaných teplot a aparaturu pro vytvoření plamínku využívaného při měření. Aby nedocházelo ke vdechování výparů, které vznikají při zahřívání látek, toto zařízení je umístěno v digestoři. Parametry zařízení jsou uvedeny v tab. 6.1.

Tab. 6.1: Technické parametry SETAFLASH SERIES 3.

Název technického údaje	Hodnota
Množství měřeného vzorku	2 ml
Materiál kelímku	hliník
Teplotní rozsah měření	20 - 300 °C; krok 0,5 °C
Čas testu	1 - 99 min

6.2.1 Postup měření

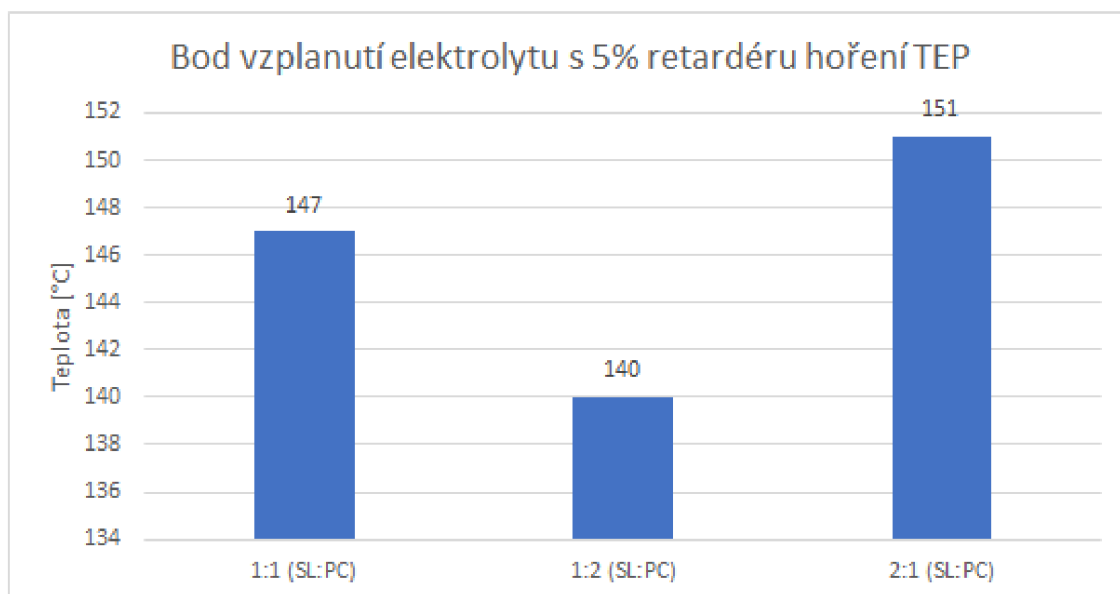
Nejprve se na přístroji nastaví příslušná teplota. Není-li teplota bodu vzplanutí známa, nastavuje se ohřev kelímku o několik desítek stupňů pod očekávanou hodnotou bodu vzplanutí. Je-li předem známa teplota bodu vzplanutí, nastavuje se teplota kelímku o několik stupňů nižší, než je bod vzplanutí. Jakmile je dosaženo požadované teploty, nabere se pomocí injekční stříkačky ze zkumavek množství 2 ml vzorku a aplikuje se do otevřeného kelímku, umístěného na zařízení. Počká se, až se vzorek ohřeje a dojde k ustálení teploty, poté se zapne časovač nastavený na minutu, během které je zapotřebí zapálit plamínek, jenž se redukuje na velikost odpovídající rysce vyobrazené na přístroji. Posléze po zvukové signalizaci se vypne digestoř, aby nedocházelo k odsávání par elektrolytu a přejíždí plamínkem konstantní rychlostí nad vzorkem dvakrát z jedné strany na druhou. Pokud dojde ke vznícení výparů kapaliny, došlo k nalezení bodu vzplanutí, zapne se digestoř, kapalina se pomocí injekční stříkačky odebere, otře se kelímek, aplikují se další 2 ml stejného elektrolytu a měření probíhá znovu od teploty o 3 až 4 °C nižší, než je bod vzplanutí. Pokud nedojde ke vznícení, zvýší se teplota o 5 °C a znovu se přejíždí plamínkem nad kapalinou. V případě, že je tento bod již znám a měření se již opakuje pro zlepšení výsledku, teplota se zvyšuje pouze o 1 °C. Aby byly zajištěny kvalitní výsledky, každý bod vzplanutí se měří pětkrát a vypočítá se jeho aritmetický průměr.

6.2.2 Výsledky měření

Změřená data bodu vzplanutí zkoumaných vzorků obsahujících retardér hoření TEP jsou graficky vynesena v obr. 6.1 a 6.2, kde lze vyčíst, že nejvyšší bod vzplanutí byl pozorován u elektrolytu s poměrem sulfolanu a propylenkarbonátu 2:1. Nejnižší bod vzplanutí mají vzorky s poměrem 1:2. Navýšení množství retardéru hoření na 10% zvýšilo bod vzplanutí o 1 až 3 °C.

Tab. 6.2: Body vzplanutí vzorků obsahujících 5 % retardéru hoření TEP.

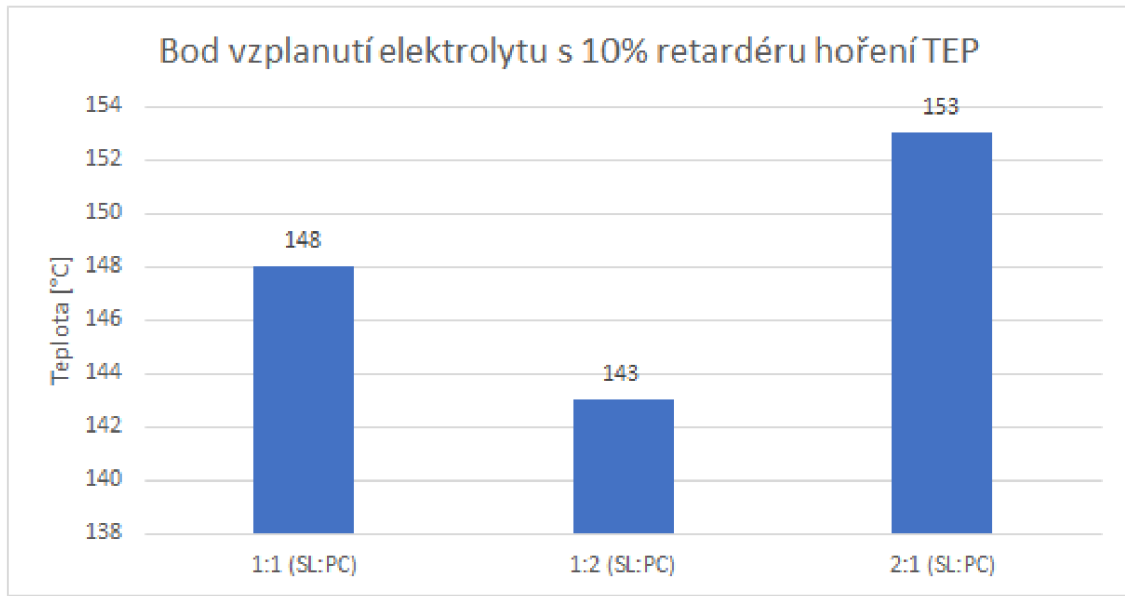
Typ vzorku	Bod vzplanutí [°C]
1:1 (SL:PC)	147
1:2 (SL:PC)	140
2:1 (SL:PC)	151



Obr. 6.1: Grafické porovnání bodu vzplanutí u vzorků s 5% retardéru hoření TEP.

Tab. 6.3: Body vzplanutí vzorků obsahujících 10 % retardéru hoření TEP.

Typ vzorku	Bod vzplanutí [°C]
1:1 (SL:PC)	148
1:2 (SL:PC)	143
2:1 (SL:PC)	153

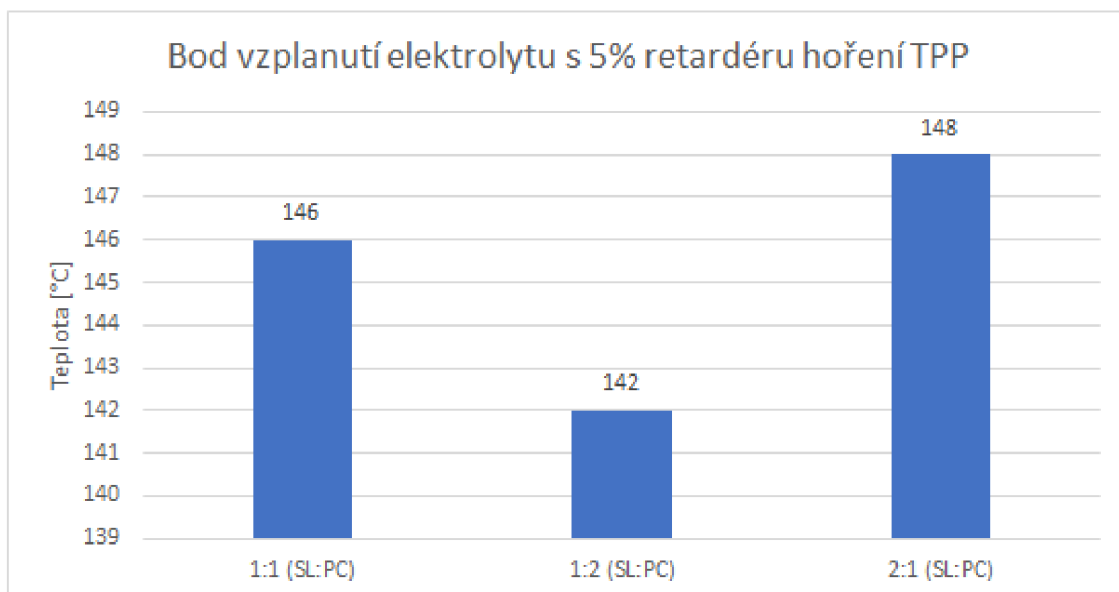


Obr. 6.2: Grafické porovnání bodu vzplanutí u vzorků s 10% retardéru hoření TEP.

Výsledky měření elektrolytů s retardérem hoření TPP jsou v tabulce 6.4 a 6.5. Tyto hodnoty jsou i vyneseny v grafech, vyobrazené na obr. 6.3 a 6.4, nejvyšší hodnoty jsou u vzorků s vyšším poměrem sulfolanu. Vyšší koncentrace trifenylofosfátu zvýšila bod hoření o 1 °C.

Tab. 6.4: Body vzplanutí vzorků obsahujících 5 % retardéru hoření TPP.

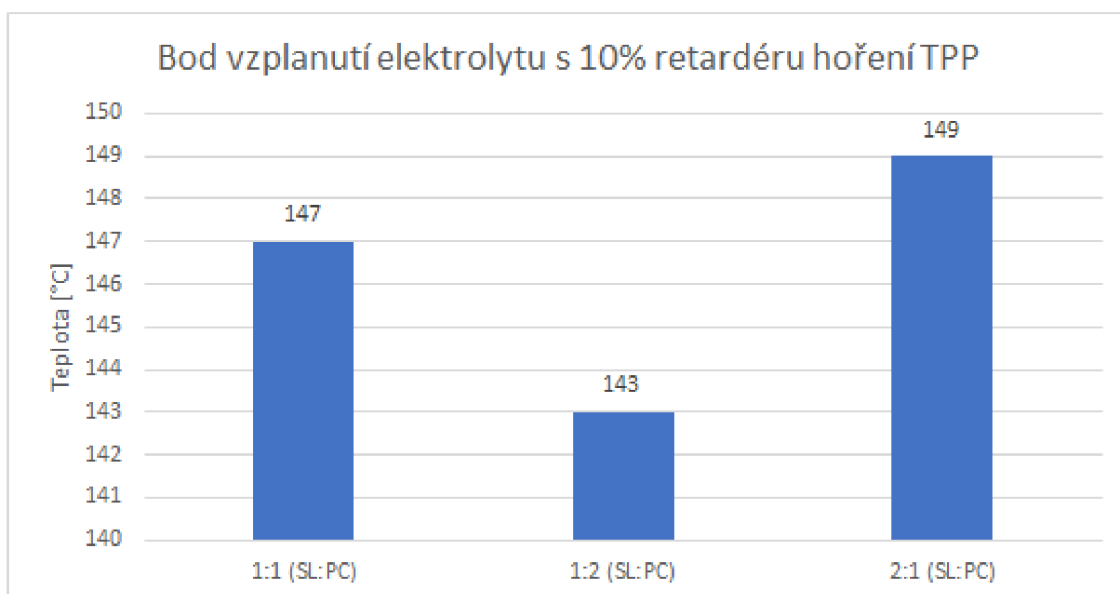
Typ vzorku	Bod vzplanutí [°C]
1:1 (SL:PC)	146
1:2 (SL:PC)	142
2:1 (SL:PC)	148



Obr. 6.3: Grafické porovnání bodu vzplanutí u vzorků s 5% retardéru hoření TPP.

Tab. 6.5: Body vzplanutí vzorků obsahujících 10 % retardéru hoření TPP.

Typ vzorku	Bod vzplanutí [°C]
1:1 (SL:PC)	147
1:2 (SL:PC)	143
2:1 (SL:PC)	149

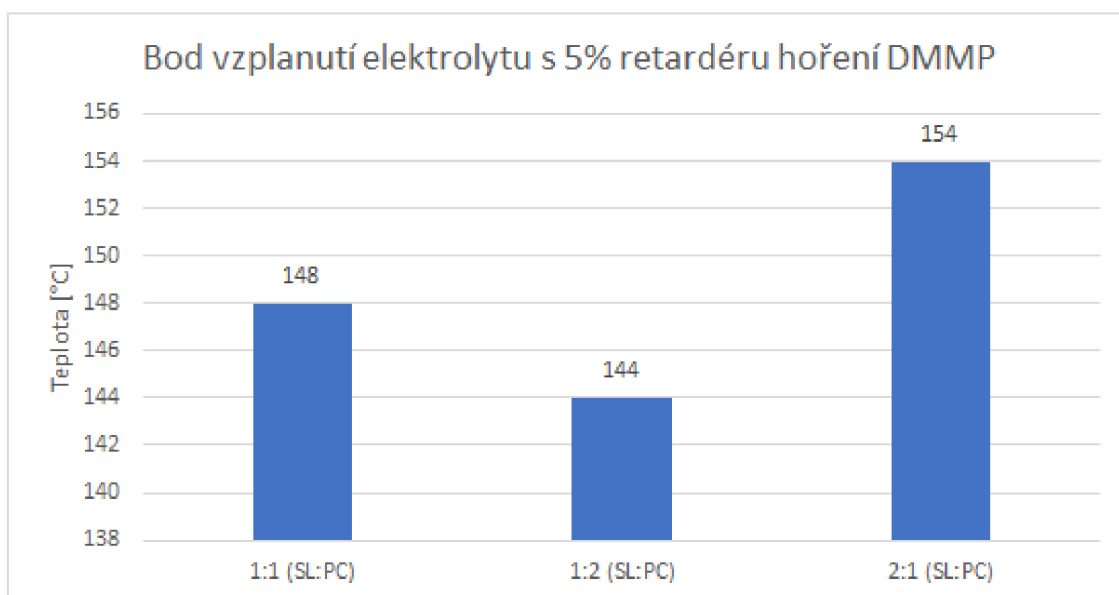


Obr. 6.4: Grafické porovnání bodu vzplanutí u vzorků s 10% retardéru hoření TPP.

Retardér hoření DMMP přinesl při měření bodu vzplanutí nejlepší výsledky ze všech měřených elektrolytů. Tab. 6.6 a obr. 6.5 obsahují výsledky s množstvím DMMP 5%. Body vzplanutí elektrolytu s 10% DMMP jsou v tab. 6.7 a obr. 6.6.

Tab. 6.6: Body vzplanutí vzorků obsahujících 5 % retardéru hoření DMMP.

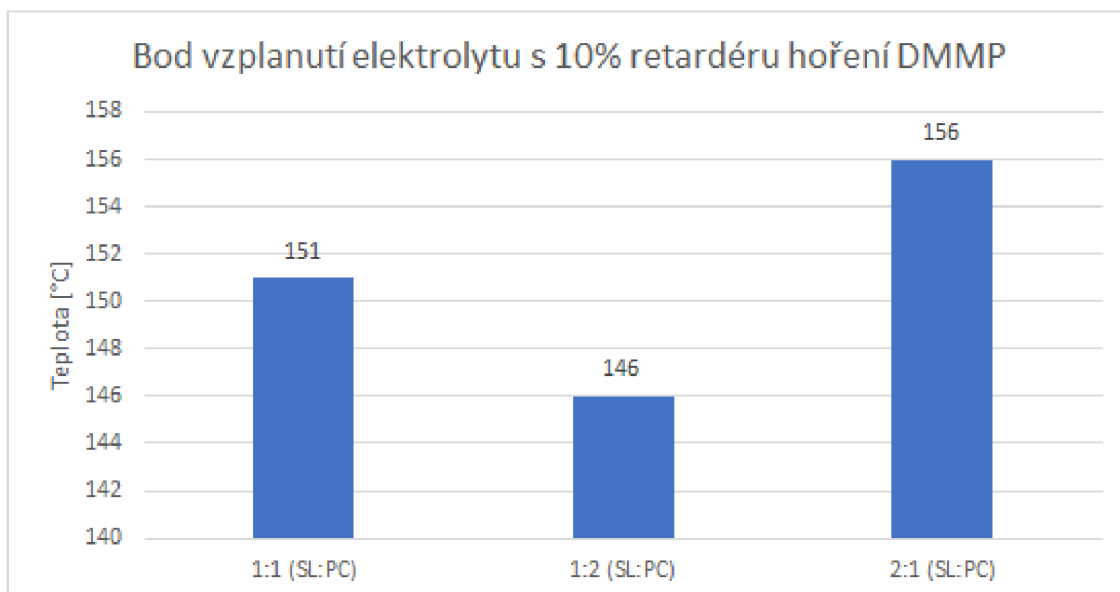
Typ vzorku	Bod vzplanutí [°C]
1:1 (SL:PC)	148
1:2 (SL:PC)	144
2:1 (SL:PC)	154



Obr. 6.5: Grafické porovnání bodu vzplanutí u vzorků s 5% retardéru hoření DMMP.

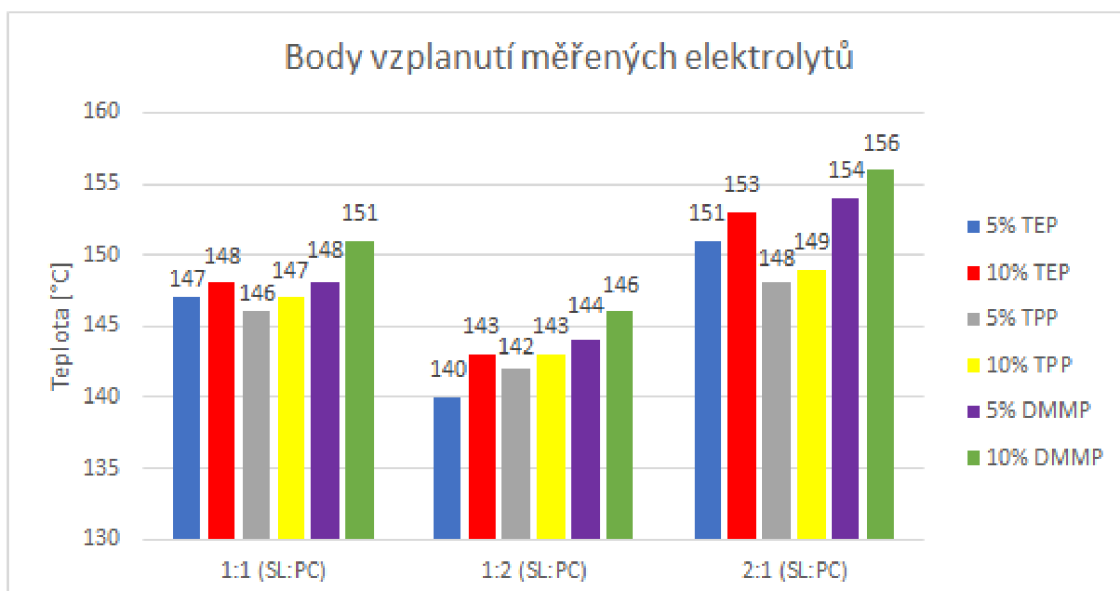
Tab. 6.7: Body vzplanutí vzorků obsahujících 10 % retardéru hoření DMMP.

Typ vzorku	Bod vzplanutí [°C]
1:1 (SL:PC)	151
1:2 (SL:PC)	146
2:1 (SL:PC)	155



Obr. 6.6: Grafické porovnání bodu vzplanutí u vzorků s 10% retardéru hoření DMMP.

Nejvyššího bodu vzplanutí bylo ve všech poměrových vzorcích dosaženo přidáním retardéru hoření DMMP. Čím vyšší byla jeho koncentrace, tím vyšších hodnot dosáhl bod vzplanutí. Dobrých výsledků bylo dosaženo i s 10% příměsí TEP ve vzorku. Přidáním 5% trifenylofosfátu do elektrolytu bylo dosaženo nejnižších hodnot. Nejlepších výsledků bylo tedy dosaženo přidáním DMMP, následovalo TEP a nejhorsí výsledky jsou s TPP. Tyto výsledky jsou znázorněny na obr. 6.7



Obr. 6.7: Grafické porovnání bodu vzplanutí všech měřených vzorků.

6.3 Měření vodivosti

Pro měření vodivosti daných vzorků elektrolytu byla použita celoskleněná vodivostní cela typu KC 503, která je složena ze dvou platinových elektrod, umístěných ve skle tak, že jsou orientovány proti sobě. Elektrody jsou potaženy vrstvou platinové černi s vyšší pórovitostí. Tyto prvky jsou překryty skleněnou trubičkou, jejíž průměr je 12 mm. Tab. 6.8 udává technické parametry použité vodivostní cely.

Tab. 6.8: Technické parametry vodivostní cely KC 503.

Název technického údaje	Hodnota
Odporová konstanta cely	1,0 cm ⁻¹ +/-20 %
Materiál elektrod	platina
Rozsah měření	0,1 μS·cm ⁻¹ až 250 mS·cm ⁻¹ (40 Hz až 4 kHz)
Teplotní koeficient měření	α ₂₀ = 2,28 %/°C při 20 °C nebo α ₂₅ = 2,10 %/°C při 25 °C pro běžná média

Stanovení vodivosti se provádí porovnáním výsledků měřeného roztoku s hodnotami kalibračního roztoku. Jako kalibrační standard je použit roztok chloridu draselného s koncentrací 1 mol.

Tab. 6.9: Vodivost kalibračního vzorku KCl pro koncentraci 1 mol při teplotách 20 až 25°C.

Teplota [°C]	Konduktivita [mS·cm ⁻¹]
20	102,70
21	104,00
22	105,54
23	107,54
24	109,84
25	111,80

6.3.1 Postup měření

Vodivostní cela se propojila pomocí redukci s odpovídajícím výstupem k ponciostatu Bio-Logic SAS, propojeným s počítačem, na němž se spustil program EC-Lab. Po změření dat byla z nabídky Analysis zvolena možnost Z-fit a následovala volba náhradního obvodu R1+Q1. Dále byla vybrána a označena část grafu, jejíž charakter nejvíce odpovídal lineárnímu průběhu. Program poté vypočetl odpor měřeného vzorku, který byl přepočítán podle hodnot kalibračního vzorku. Známeli

tedy tabulkovou konduktivitu, změřený odpor KCl o koncentraci 1 mol a změřený odpor vzorku elektrolytu o téže koncentraci, lze trojčlenkou dopočítat konduktivita měřené směsi.

6.3.2 Výsledky měření

Pro měření rezistivity byly použity tři cely nesoucí označení A, B, C. Pro dosažení jednotných výsledků všemi třemi celami byly všechny sondy nejprve kalibrovány zvláště v roztoku KCl a veškerá měření probíhala v klimatizované místnosti o konstantní teplotě 23°C. Tabulka tab. 6.10 obsahuje změřené hodnoty rezistivity KCl a jejich vodivost pro každou vodivostní celu.

Tab. 6.10: Rezistivita a vodivost používaných cel při kalibračním měření.

Vzorek (typ cely)	Rezistivita [Ω]	Vodivost [$\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$]
KCl (cela A)	35,1	107,54
KCl (cela B)	428,2	107,54
KCl (cela C)	397,3	107,54

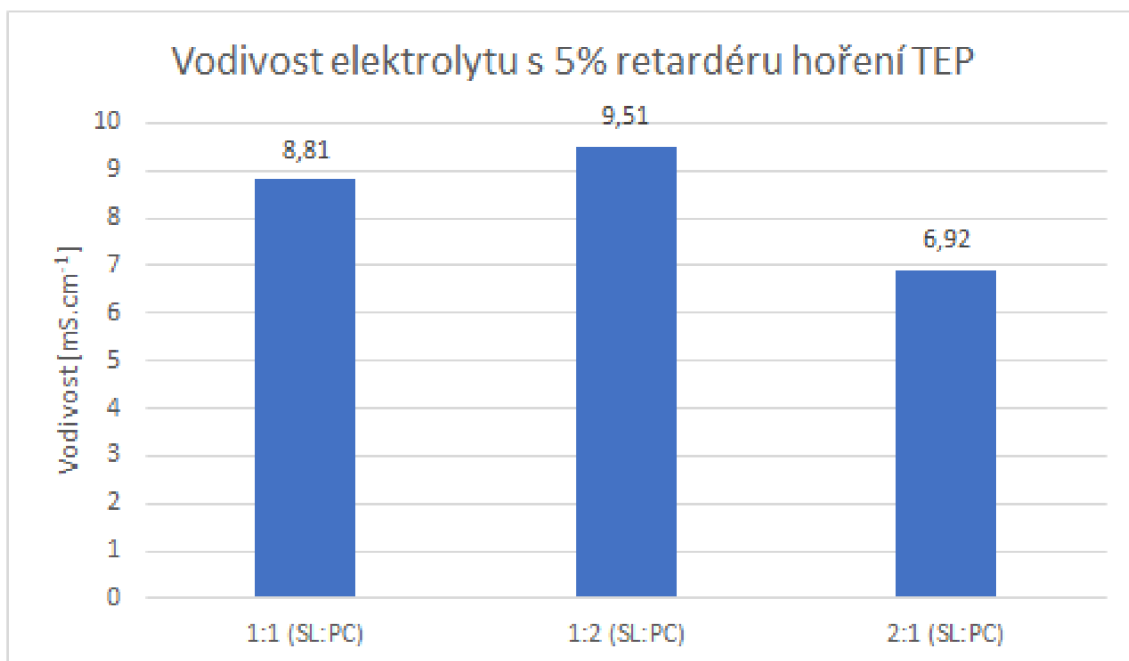
Hodnoty rezistivity v tabulce 6.11 byly měřeny pro vzorek obsahující 5 % retardéru hoření TEP. Ve vedlejším sloupci je již vypočítaná konduktivita dle použitých vodivostních cel. Tyto výsledky jsou vyneseny v obr. 6.8. Tabulka 6.12 a obr. 6.9 uvádějí hodnoty pro vzorek s 10% triethylfosfátu.

Tab. 6.11: Změřená rezistivita a přepočítaná vodivost elektrolytů s 5 % retardéru hoření TEP.

Typ vzorku	Rezistivita [Ω]	Vodivost [$\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$]
1:1 (SL:PC) (cela C)	428,2	8,81
1:2 (SL:PC) (cela B)	397,3	9,51
2:1 (SL:PC) (cela A)	545,7	6,92

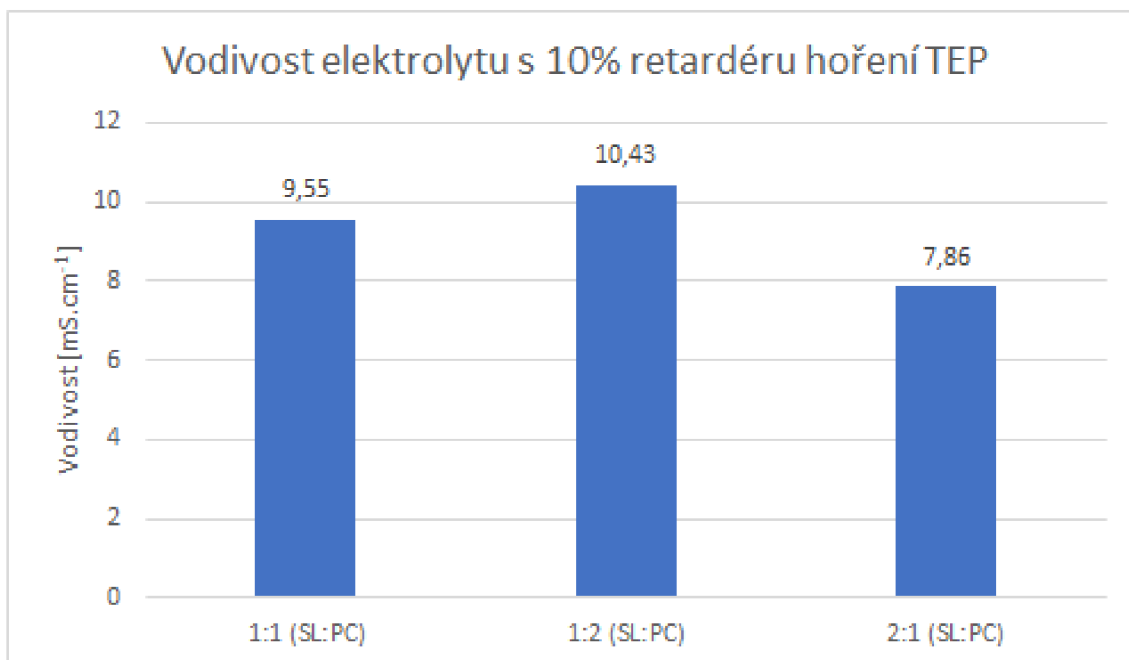
Tab. 6.12: Změřená rezistivita a přepočítaná vodivost elektrolytů s 10 % retardéru hoření TEP.

Typ vzorku	Rezistivita [Ω]	Vodivost [$\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$]
1:1 (SL:PC) (cela C)	395,0	9,55
1:2 (SL:PC) (cela A)	362,0	10,43
2:1 (SL:PC) (cela B)	480,4	7,86



Obr. 6.8: Grafické porovnání vodivosti vzorků s 5% retardéru hoření TEP.

Vzorek s vyšší koncentrací TEP má ve všech poměrových variantách větší vodivost než vzorek s nižší koncentrací. Vzorky, jenž obsahují větší podíl propylenkarbonátu mají větší vodivost než vzorky s větším podílem sulfolanu.

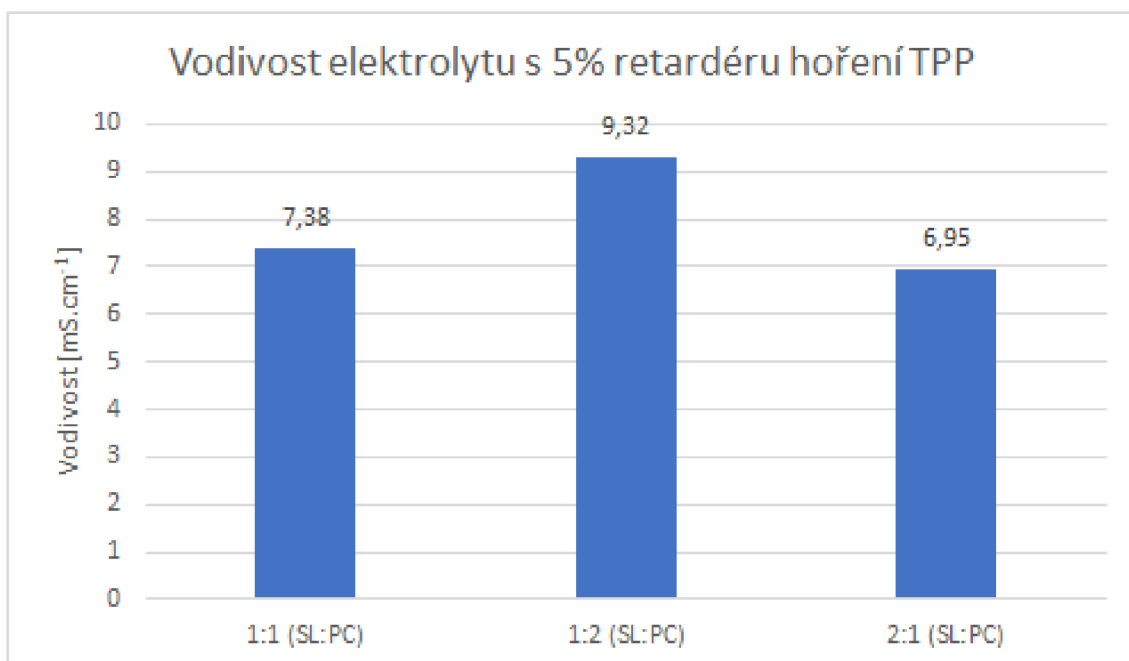


Obr. 6.9: Grafické porovnání vodivosti vzorků s 10% retardéru hoření TEP.

V tabulkách tab. 6.13 a 6.14 jsou uvedena výsledná měření vzorků s retardérem TPP. Hodnoty s 5% TPP jsou na obr. 6.10. Vodivost v případě poměrů sulfolanu s propylenkarbonátem 1:2 a 2:1 dosahuje vyšších hodnot než vzorky obsahující 10% TPP, uvedené na obr. 6.11. Naopak u vzorku s poměrem 1:1 bylo dosaženo vyšší vodivosti, když zde bylo přidáno více trifenylyfosfátu.

Tab. 6.13: Změřená rezistivita a přepočítaná vodivost elektrolytů s 5 % retardéru hoření TPP.

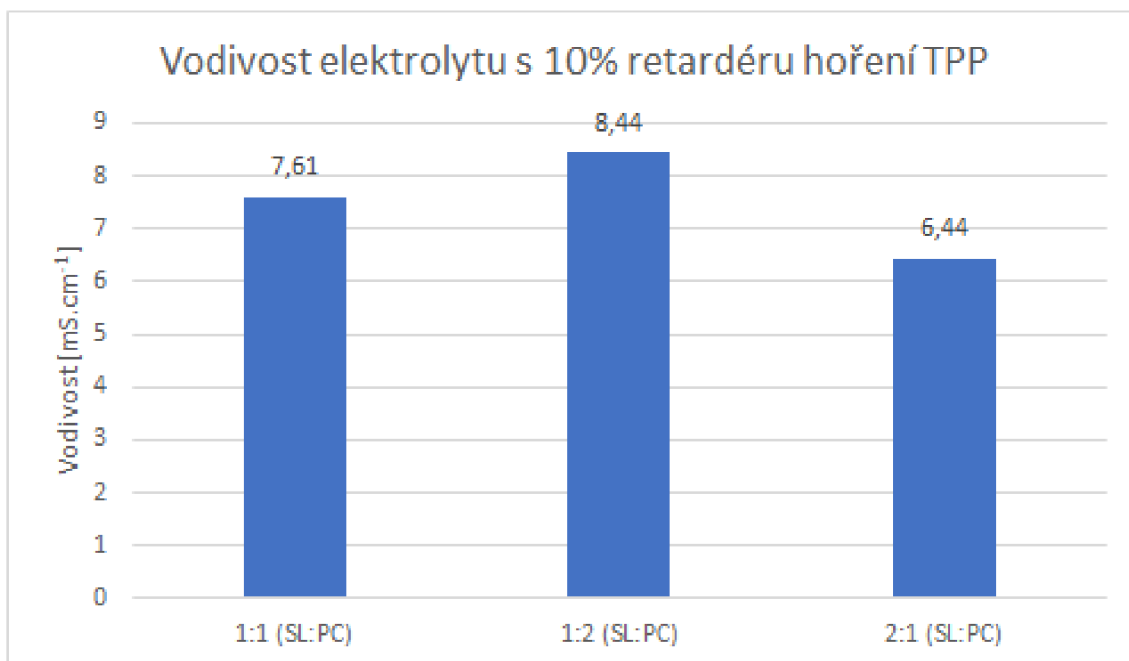
Typ vzorku	Rezistivita [Ω]	Vodivost [$\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$]
1:1 (SL:PC) (cela A)	511,8	7,38
1:2 (SL:PC) (cela B)	405,2	9,32
2:1 (SL:PC) (cela C)	542,8	6,95



Obr. 6.10: Grafické porovnání vodivosti vzorků s 5% retardéru hoření TPP.

Tab. 6.14: Změřená rezistivita a přepočítaná vodivost elektrolytů s 10 % retardéru hoření TPP.

Typ vzorku	Rezistivita [Ω]	Vodivost [$\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$]
1:1 (SL:PC) (cela C)	495,7	7,61
1:2 (SL:PC) (cela A)	447,3	8,44
2:1 (SL:PC) (cela B)	586,6	6,44



Obr. 6.11: Grafické porovnání vodivosti vzorků s 10% retardéru hoření TPP.

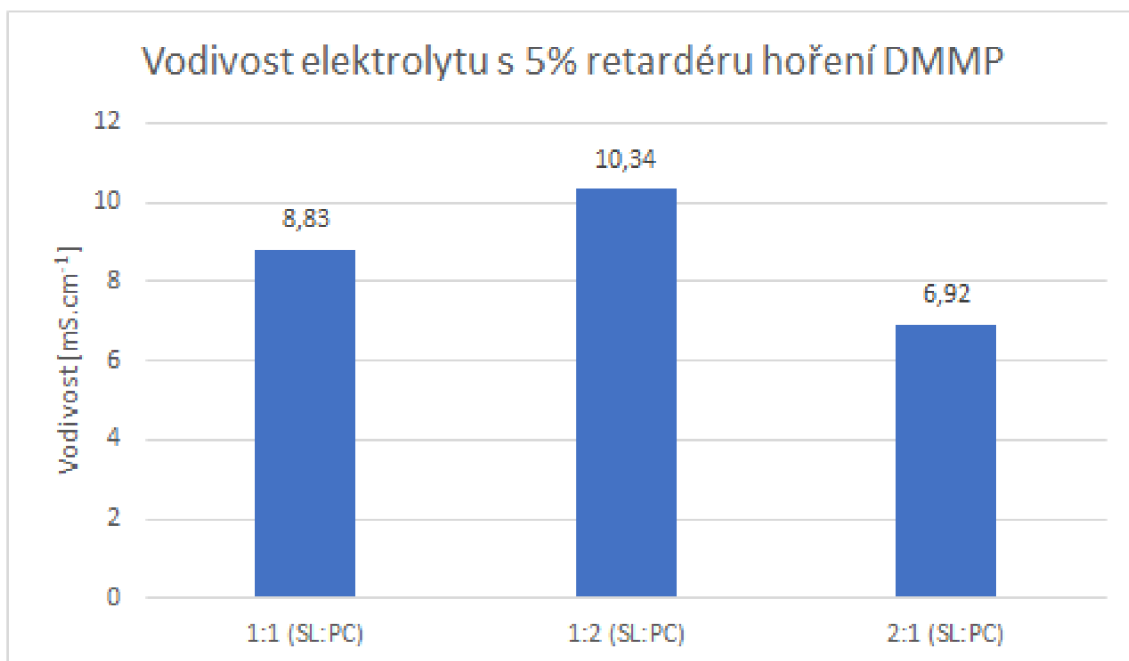
V grafickém vyobrazení změřených dat na obr. 6.12, 6.13 a tabulkách 6.15, 6.16 jsou patrné rozdíly mezi vodivostma elektrolytů a z výsledků vyplývá, že zvýšení množství retardéru hoření DMMP vedlo u všech vzorků ke zvýšení vodivosti elektrolytu.

Tab. 6.15: Změřená rezistivita a přepočítaná vodivost elektrolytů s 5 % retardéru hoření DMMP.

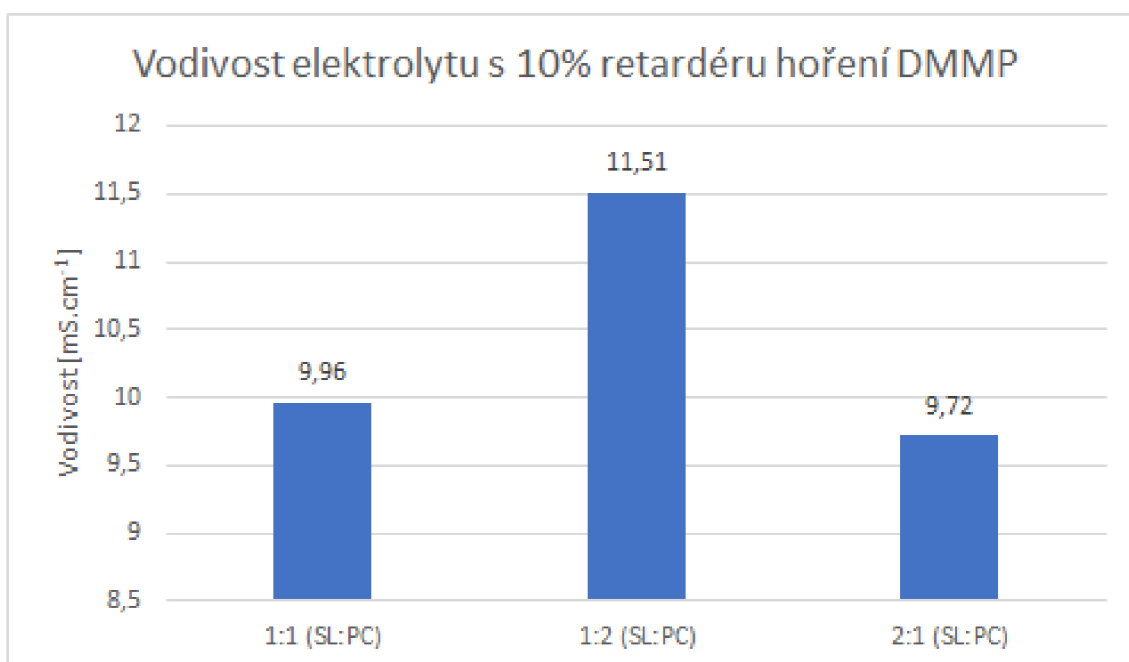
Typ vzorku	Rezistivita [Ω]	Vodivost [mS·cm ⁻¹]
1:1 (SL:PC) (cela A)	427,3	8,83
1:2 (SL:PC) (cela B)	365,2	10,34
2:1 (SL:PC) (cela A)	512,4	6,92

Tab. 6.16: Změřená rezistivita a přepočítaná vodivost elektrolytů s 10 % retardéru hoření DMMP.

Typ vzorku	Rezistivita [Ω]	Vodivost [mS·cm ⁻¹]
1:1 (SL:PC) (cela A)	379,0	9,96
1:2 (SL:PC) (cela B)	372,9	11,51
2:1 (SL:PC) (cela C)	388,2	9,72



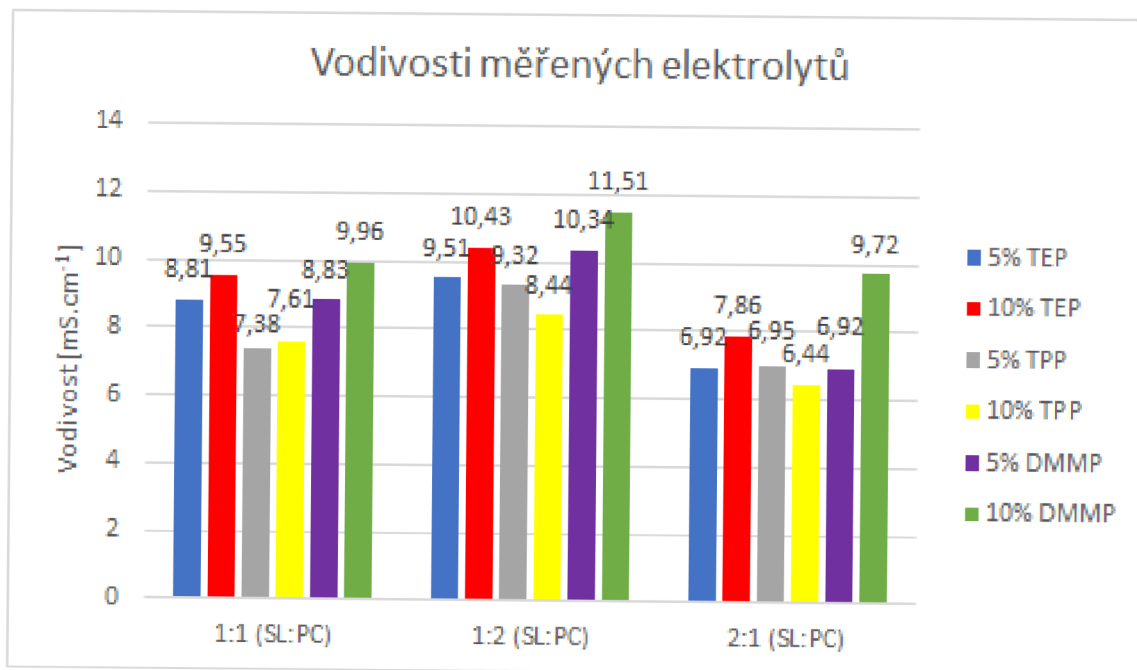
Obr. 6.12: Grafické porovnání vodivosti vzorků s 5% retardéru hoření DMMP.



Obr. 6.13: Grafické porovnání vodivosti vzorků s 10% retardéru hoření DMMP.

Veškerá vodivostní měření byla vynesena do společného grafu, která jsou vyobrazena na obr. 6.14. Vzorky s vyšším podílem sulfolanu dosahovaly nižších hodnot než vzorky, kde byl většinový podíl propylenkarbonátu. Nejvyšší vodivosti dosahoval vzorek obsahující 10 % DMMP. U elektrolytu s 10% TEP byla naměřena druhá nej-

vyšší vodivost. Vyšší podíl TPP naopak vzorkům vodivost snižoval, proto nejnižší vodivosti byly zjištěny u obou vzorků obsahující trifenylylfosfát. Vzorky obsahující 5 % TEP a DMMP měly hodnoty téměř shodné. jen při poměru SL:PC 1:2 byla vodivost vyšší u látky s DMMP.



Obr. 6.14: Grafické srovnání vodivosti všech vzorků.

6.4 Měření potenciálového okna

Při měření potenciálového okna elektrolytů se využívá principu lineární voltametrie, při které se využívá potenciostat Bio-Logic VMP 3, počítač se softwarem EC-Lab a cela obsahující elektrolyt.

6.4.1 Postup měření

Aby bylo dosaženo kvalitních výsledků, připravují se elektrolyty v prostředí s argonovou atmosférou, díky níž nedochází k navlhání jednotlivých dílů cely, ani k navlhání vytvořené směsi. Po aplikaci elektrolytu do cely a jejím složení se cela vyjme z boxu s argonovou atmosférou a připojí se k potenciostatu. Na počítači se spustí program EC-Lab, zvolí se odpovídající výstup potenciostatu, kterým chceme měřit. Dále se nastaví měření lineární voltametrie a měřicí rozsah napětí od 0,05 do 4,2 V s krokem 0,5 mV za sekundu. Před spuštěním programu bývá ještě obvykle nastaveno sedmihodinové čekání z důvodu stabilizace měřeného systému.

6.4.2 Výsledky měření

Data, získaná měřením potenciálového okna, jsou pro veškeré vzorky elektrolytů vyobrazena na obr. 6.15 až 6.32.



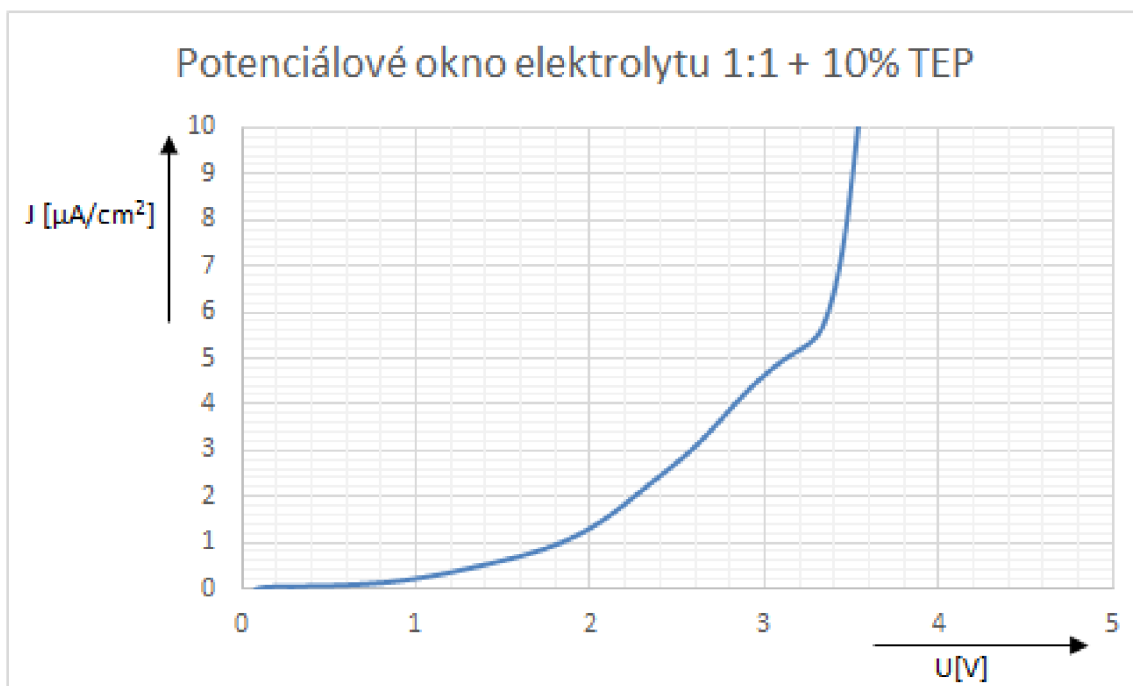
Obr. 6.15: Graf potenciálového okna vzorku 1:1 s 5% retardéru hoření TEP.



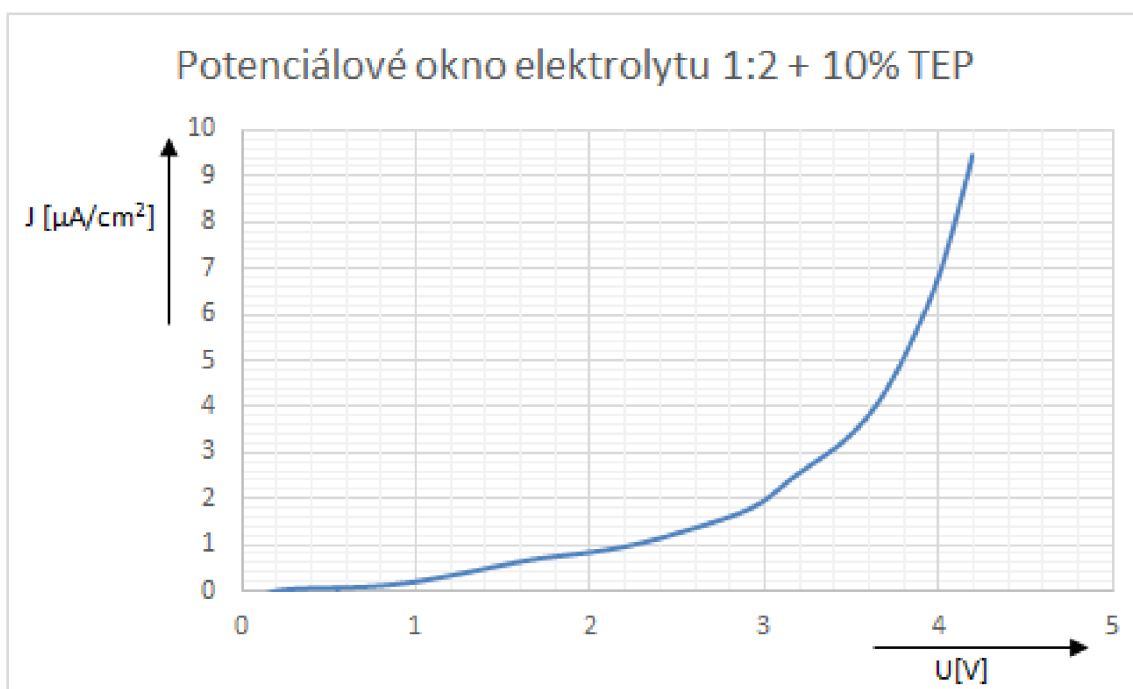
Obr. 6.16: Graf potenciálového okna vzorku 1:2 s 5% retardéru hoření TEP.



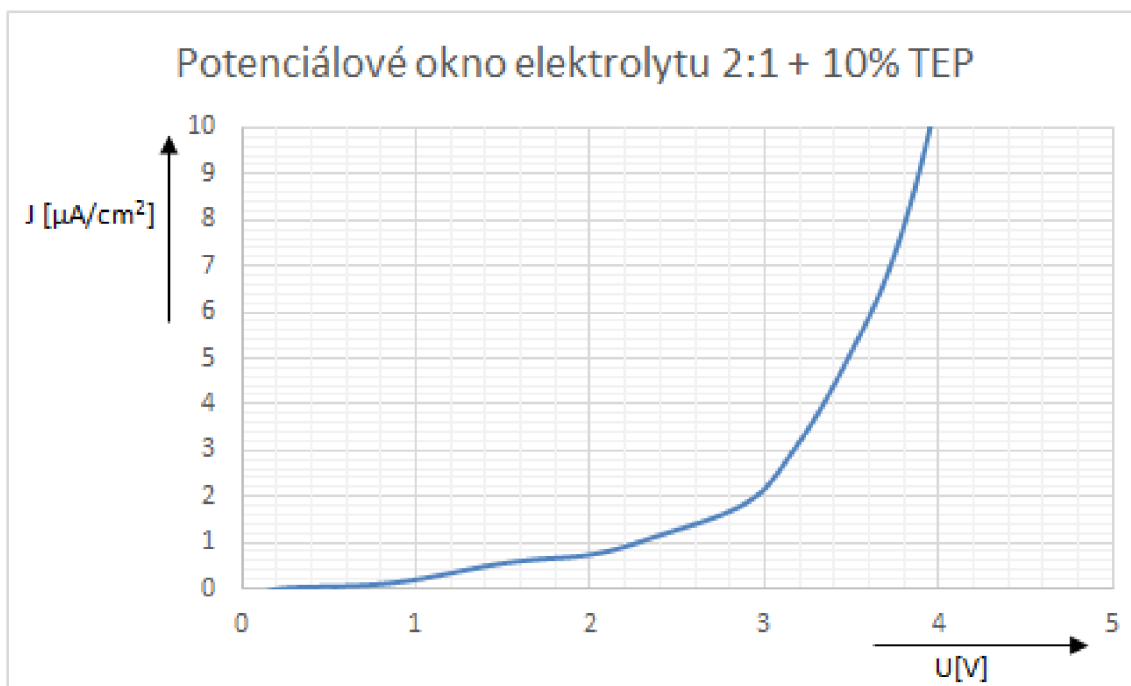
Obr. 6.17: Graf potenciálového okna vzorku 2:1 s 5% retardéru hoření TEP.



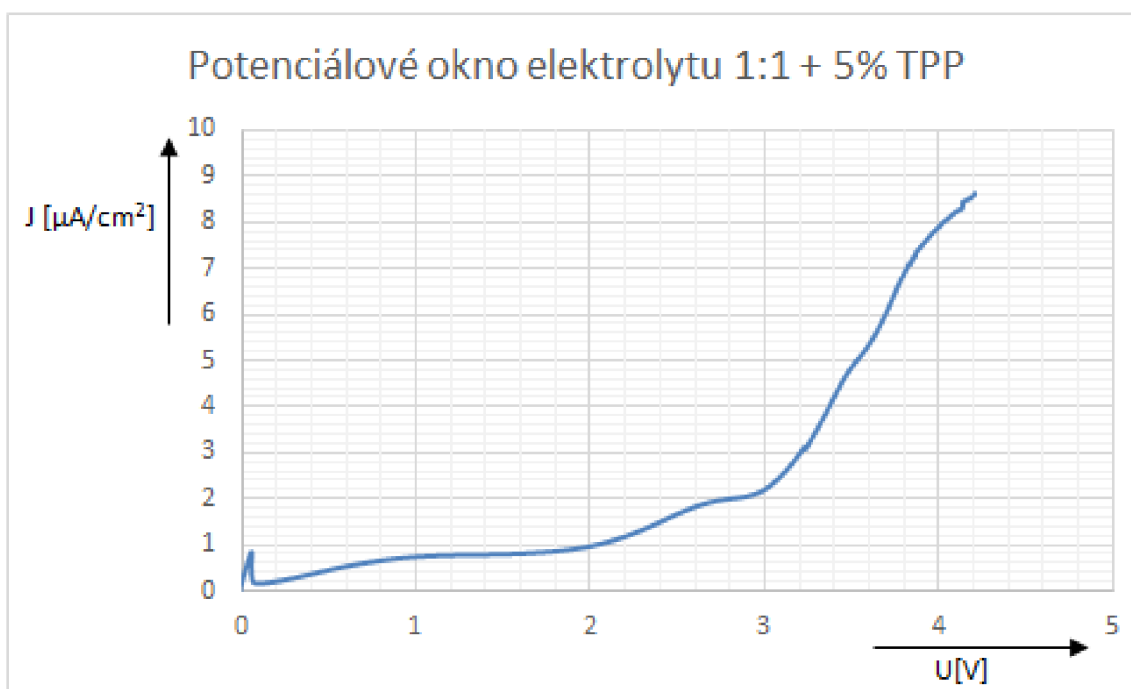
Obr. 6.18: Graf potenciálového okna vzorku 1:1 s 10% retardéru hoření TEP.



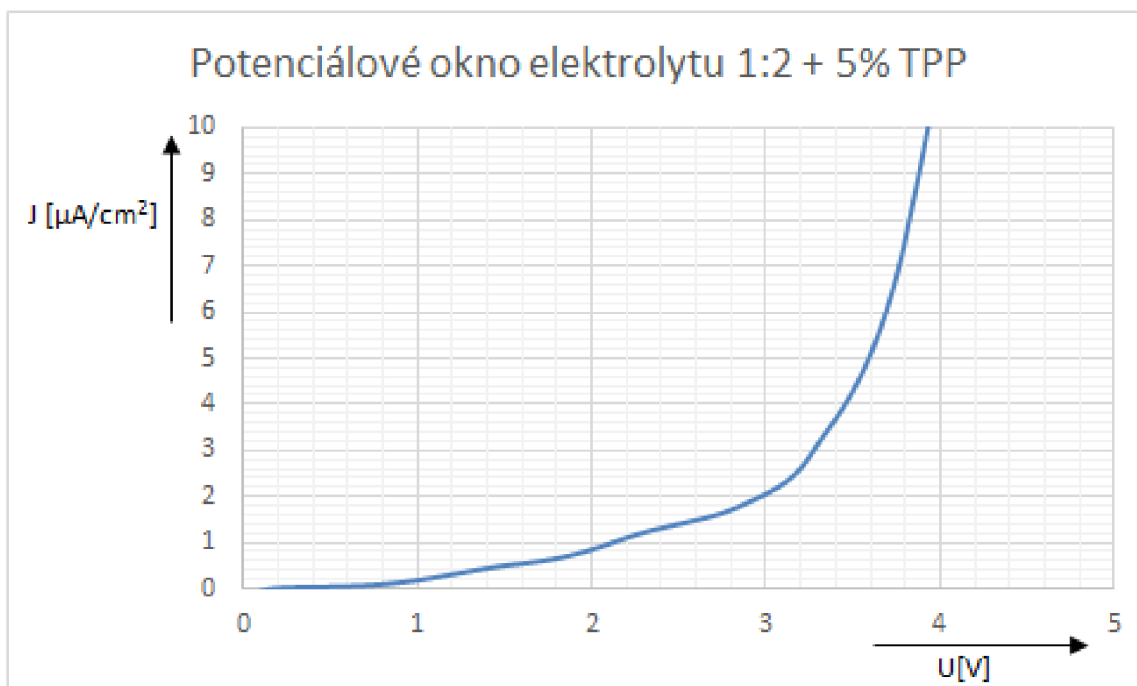
Obr. 6.19: Graf potenciálového okna vzorku 1:2 s 10% retardéru hoření TEP.



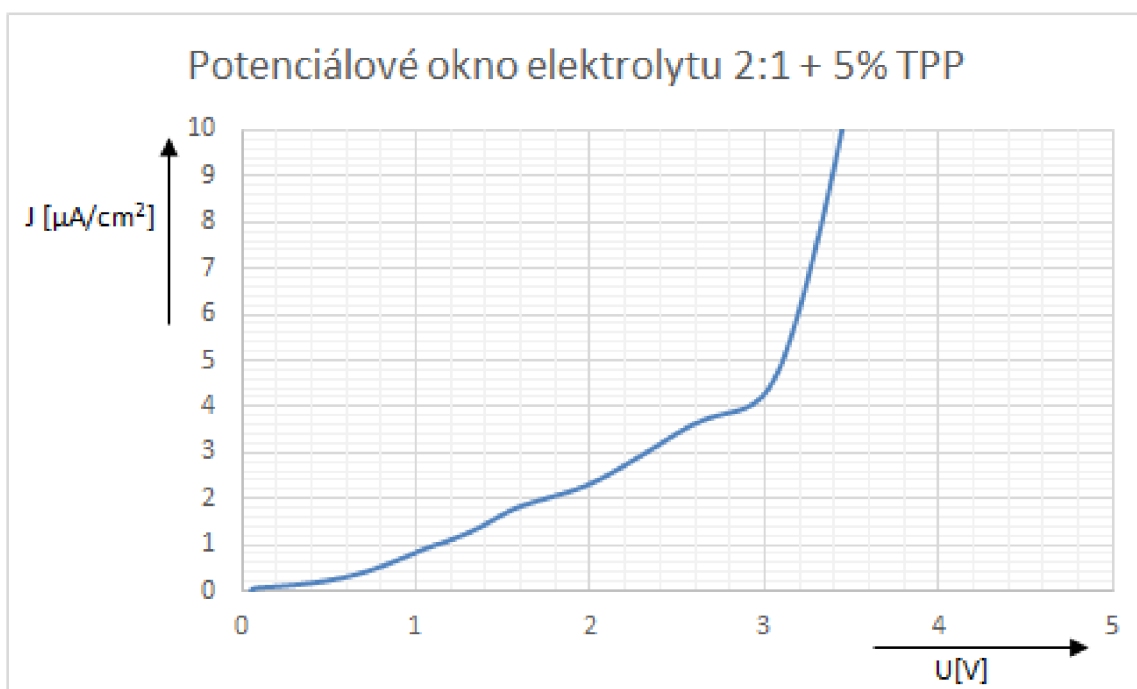
Obr. 6.20: Graf potenciálového okna vzorku 2:1 s 10% retardéru hoření TEP.



Obr. 6.21: Graf potenciálového okna vzorku 1:1 s 5% retardéru hoření TPP.



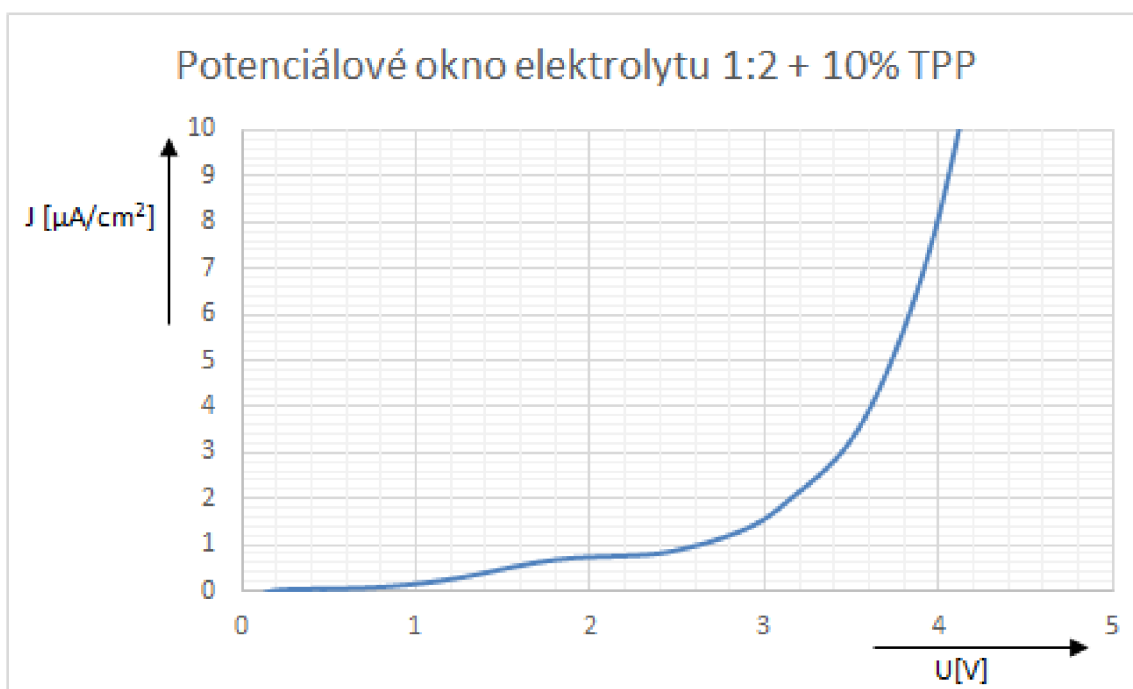
Obr. 6.22: Graf potenciálového okna vzorku 1:2 s 5% retardéru hoření TPP.



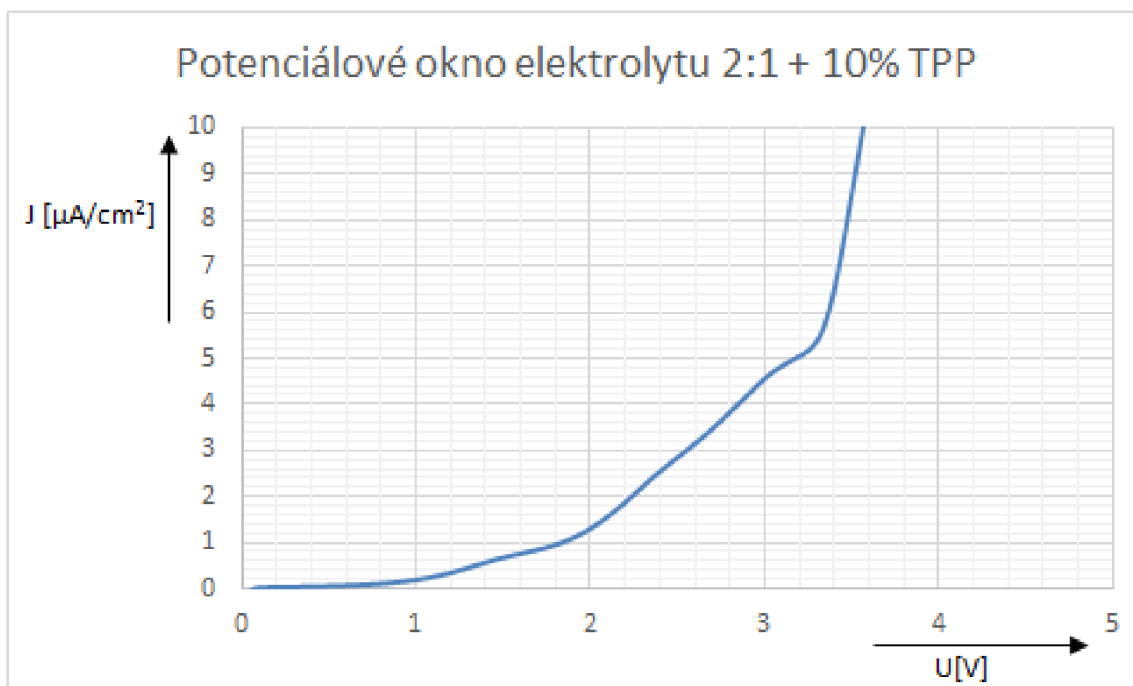
Obr. 6.23: Graf potenciálového okna vzorku 2:1 s 5% retardéru hoření TPP.



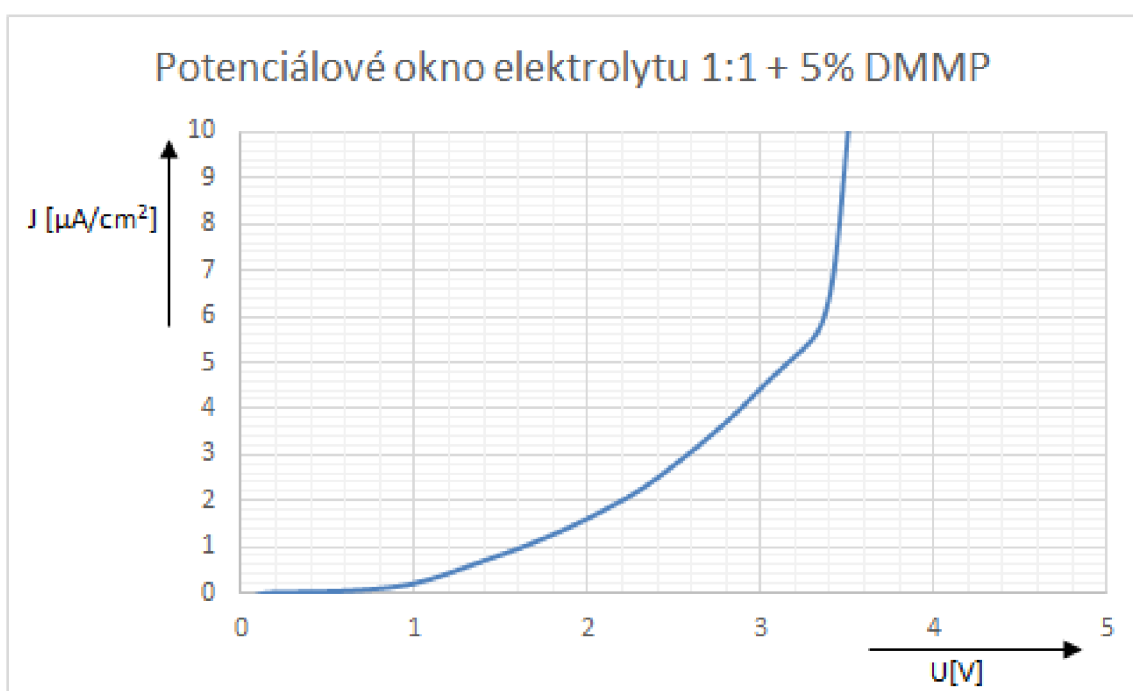
Obr. 6.24: Graf potenciálového okna vzorku 1:1 s 10% retardéru hoření TPP.



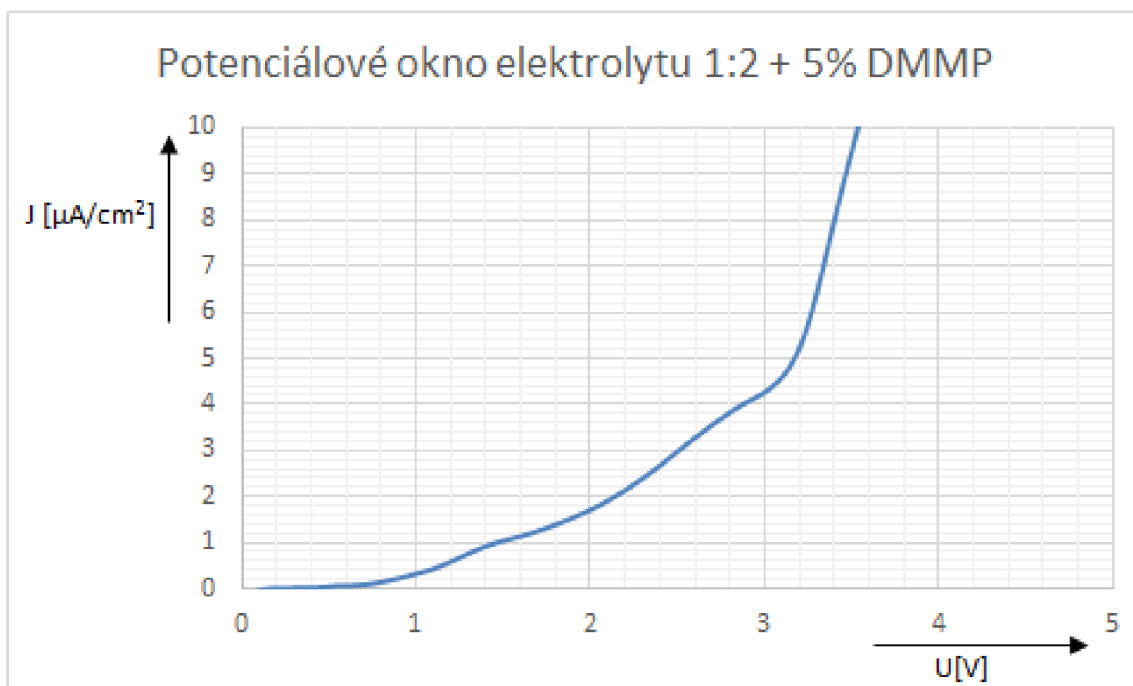
Obr. 6.25: Graf potenciálového okna vzorku 1:2 s 10% retardéru hoření TPP.



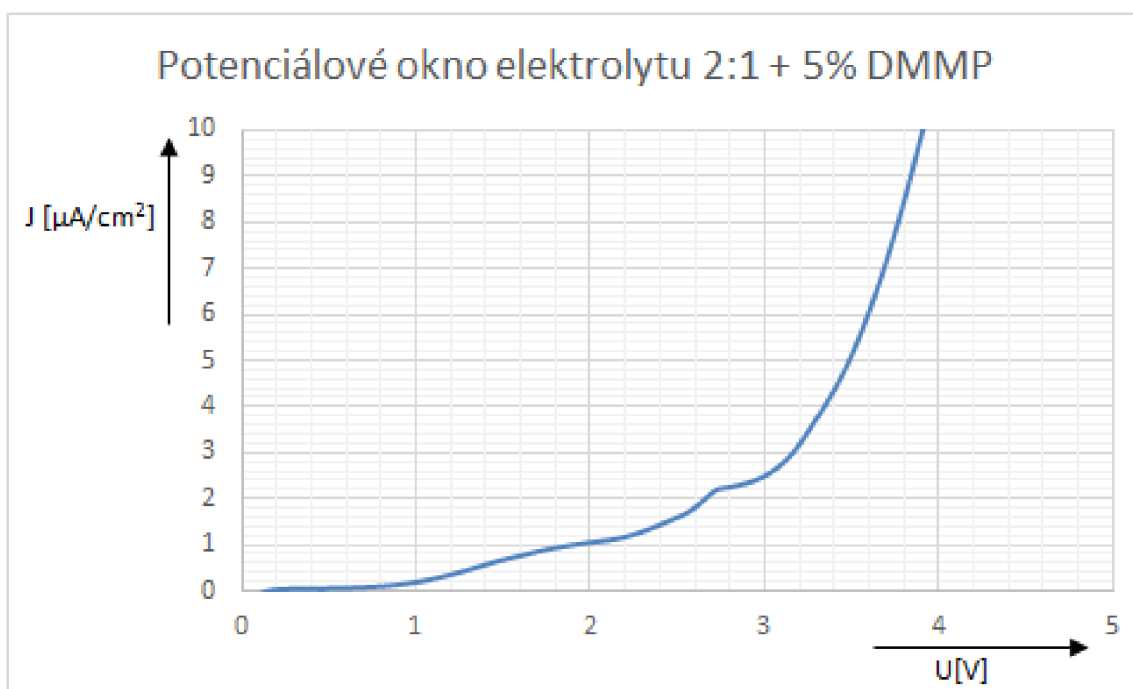
Obr. 6.26: Graf potenciálového okna vzorku 2:1 s 10% retardéru hoření TPP.



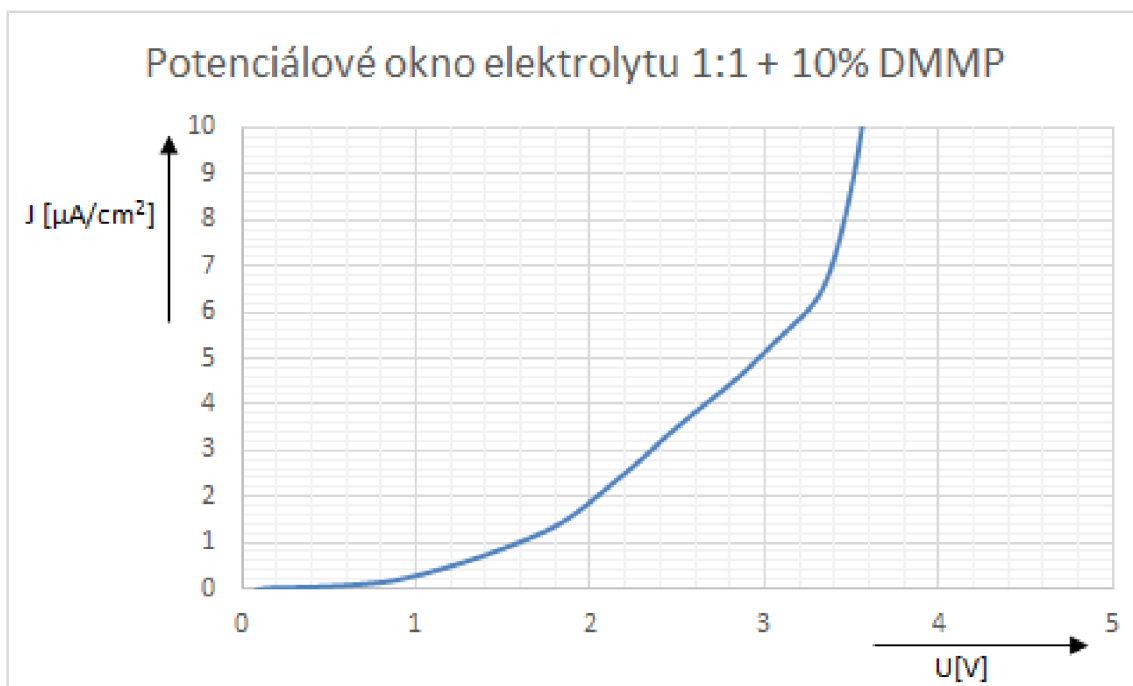
Obr. 6.27: Graf potenciálového okna vzorku 1:1 s 5% retardéru hoření DMMP.



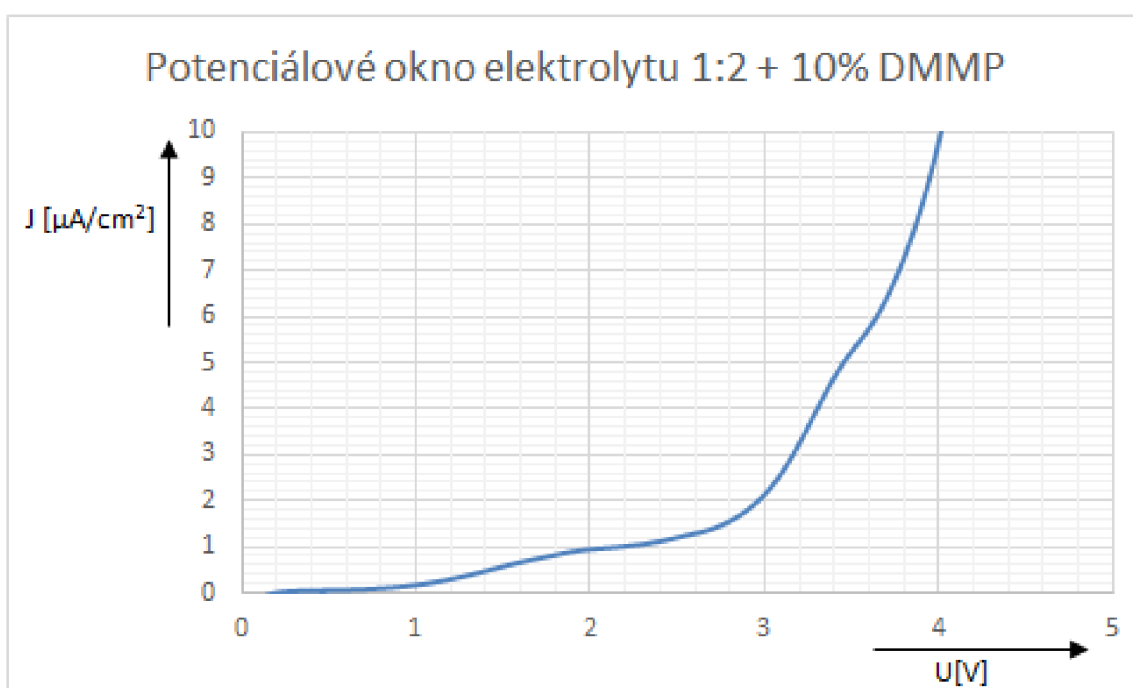
Obr. 6.28: Graf potenciálového okna vzorku 1:2 s 5% retardéru hoření DMMP.



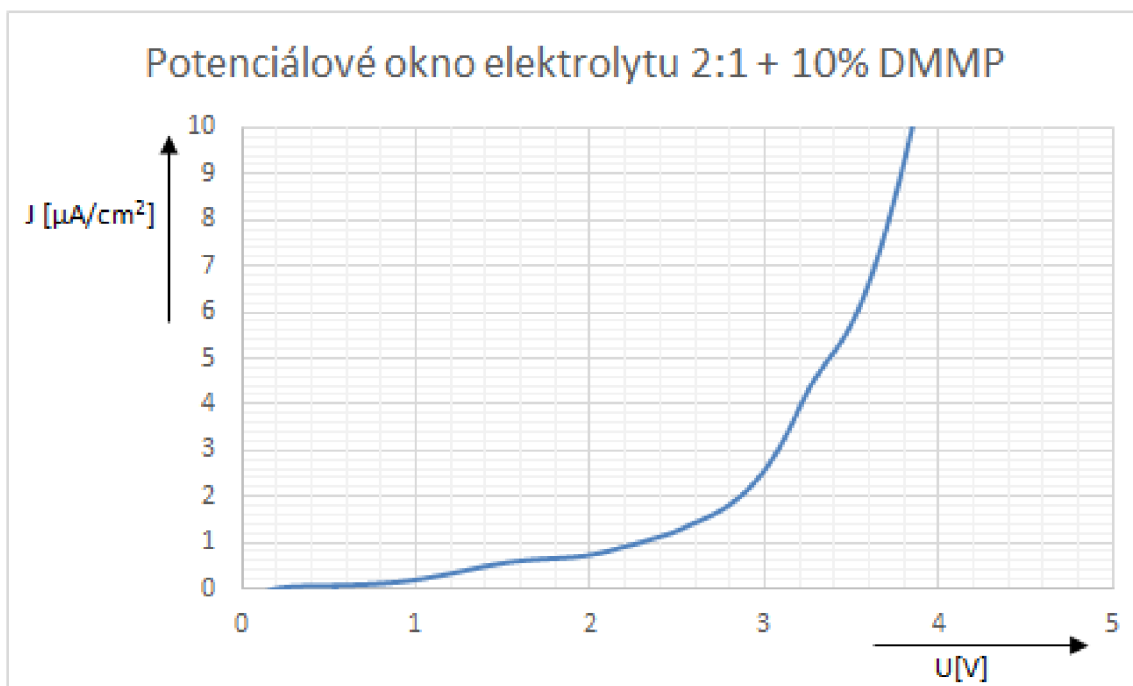
Obr. 6.29: Graf potenciálového okna vzorku 2:1 s 5% retardéru hoření DMMP.



Obr. 6.30: Graf potenciálového okna vzorku 1:1 s 10% retardéru hoření DMMP.



Obr. 6.31: Graf potenciálového okna vzorku 1:2 s 10% retardéru hoření DMMP.



Obr. 6.32: Graf potenciálového okna vzorku 2:1 s 10% retardéru hoření DMMP.

Velikost potenciálového okna se určila z grafických vyobrazení. K vyhodnocení dochází, jakmile proudová hustota J překročí $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Tato hranice je zvolena z důvodu degradace a rozkládání elektrolytu při dosažení vyšších hodnot.

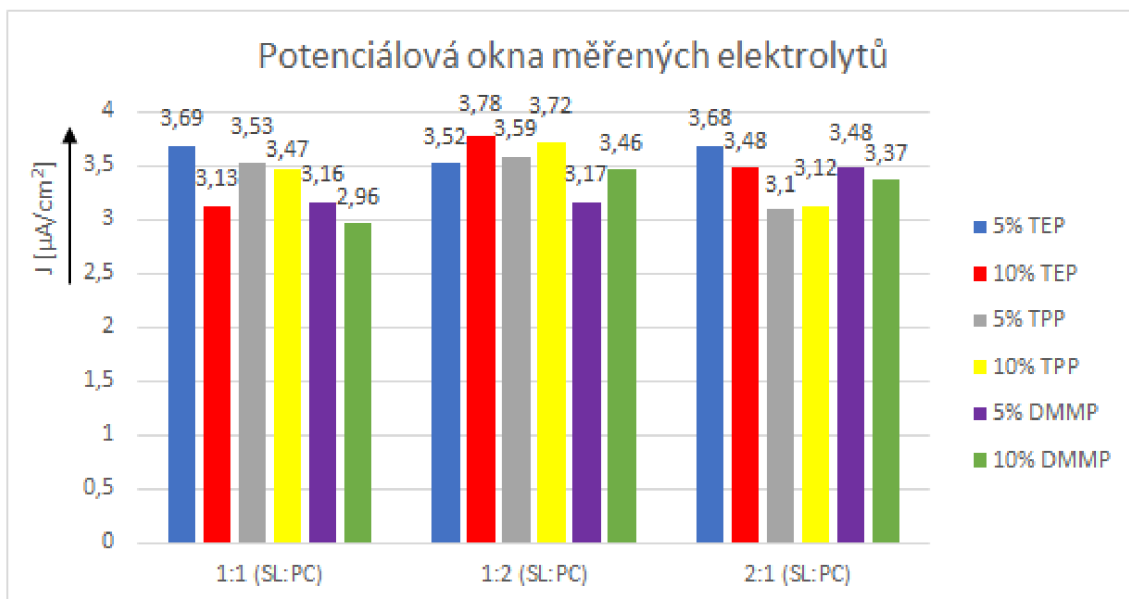
Tab. 6.17: Velikosti potenciálového okna elektrolytů.

Retardér hoření	Hranice potenciálového okna [V]		
	1:1 (SL:PC)	1:2 (SL:PC)	2:1 (SL:PC)
TEP (5 %)	3,69	3,52	3,68
TEP (10 %)	3,13	3,78	3,48
TPP (5 %)	3,53	3,59	3,10
TPP (10 %)	3,47	3,72	3,12
DMMP (5 %)	3,16	3,17	3,48
DMMP (10 %)	2,96	3,46	3,38

Tab. 6.17 zobrazuje hodnoty potenciálových oken měřených vzorků, které jsou pro přehlednost vyneseny i v grafu, viz obr. 6.33. Elektrolyty s 5% koncentrací TEP nabývají v porovnání s 10% TEP vyšších hodnot, jen vzorek s větším poměrem propylenkarbonátu má vyšší hodnotu.

Elektrolyt s retardérem hoření TPP nabývá v případě 5% koncentrace oproti 10% koncentraci TPP vyšších hodnot pouze v poměru 1:1 sulfolanu a propylenkarbonátu.

Obdobných výsledků jako v případě TPP bylo dosaženo i při měření elektrolytů s retardérem hoření DMMP.



Obr. 6.33: Grafické srovnání velikosti potenciálových oken všech vzorků.

Při posuzování vzorků navzájem v rámci stejného poměru SL:PC je patrné, že při poměru 1:1 dosáhl nejvyšší hodnoty elektrolyt s 5 % TPP. Hodnota potenciálového okna je 3,69 V. O něco horších výsledků bylo dosaženo retardérem TPP. V podstatě nejnižší hodnoty vykazoval DMMP. Měřením poměru 1:2 byly zjištěny nejvyšší hodnoty potenciálového okna u 10% TEP (3,78 V) a 10% TPP (3,72 V), nejnižší hodnoty měly opět vzorky s DMMP. Měřením vzorků s vyšším podílem sulfolanu byla zjištěna nejvyšší hodnota potenciálového okna u elektrolytu s 5% TEP, velikost okna je 3,68 V, nejnižší hodnoty vykazoval TPP.

7 ZÁVĚR

Součástí praktického měření byly nejprve vytvořeny elektrolyty obsahující sulfolan (SL), propylen karbonát (PC), lithnou sůl a retardér hoření TEP. Z těchto látek byly vytvořeny vzorky v poměru 1:1, 1:2 a 2:1 (SL:PC), každý obsahoval 1 mol lithné soli. Ke každým třem těmto vzorkům byly zvlášť přidány retardéry hoření TEP, TPP a DMMP v daném množství 5 % a 10 %. Vzniklo tak 18 vzorků, které byly připraveny pro následující měření.

Nejprve byl změřen bod vzplanutí. Při srovnávání poměrů sulfolanu a propylenkarbonátu dosahovaly lepších hodnot vždy vzorky obsahující větší podíl sulfolanu. Mezi retardéry hoření byly zjištěny nejvyšší hodnoty u vzorků obsahujících 10 % DMMP, 5 % DMMP a 10 % TEP. Ostatní výsledky byly podobné, nejnižší hodnoty byly zjištěny u retardéru hoření TPP.

Naopak vysoké hodnoty vodivosti byly zjištěny u vzorků s vyšší koncentrací propylenkarbonátu, čím méně ho bylo ve vzorku, tím nižší byla vodivost. Přimíchání 10% DMMP do elektrolytu bylo v tomto měření vůči ostatním retardérům nejspěšnější, nejvyšší vodivost je $11,51 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$. Dobrých výsledků bylo dosaženo i přidáním 10% TEP s vodivostí $10,43 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$. O něco horší výsledky byly změřeny u koncentrací 5% TEP a 5% DMMP. U retardérů TEP a DMMP lze konstatovat, že se zvyšující se koncentrací látky v elektrolytu se zvyšuje vodivost, u TPP tomu bylo naopak a výsledky dosahovaly nejnižších hodnot.

Hodnoty potenciálových oken elektrolytů jsou uvedeny v předchozí kapitole. Nejvyšší hodnoty byly pozorovány u vzorků s vyšším podílem propylenkarbonátu, vzorky jsou tedy většinou nejstabilnější v poměru 1:2 (SL:PC). Dobré velikosti potenciálových oken, většinou obdobně porovnatelné, mají retardéry TEP a TPP. Retardéry DMMP vykazovaly nižší výsledné hodnoty.

Ve výsledku lze konstatovat, že optimálních hodnot v kombinaci bodu vzplanutí, vodivosti a potenciálového okna dosáhly především elektrolyty obsahující retardér hoření TEP. Vzorky obsahující DMMP sice dominovaly v hodnotě bodu vzplanutí a vodivosti, nicméně při měření potenciálového okna vykazovaly nejnižší hodnoty. Použití trifenylofosfátu přineslo nejnižší hodnoty bodu vzplanutí i vodivosti, pouze hodnota potenciálového okna byla rámcově porovnatelná s TEP.

LITERATURA

- [1] Bajer, M.: Aprotické elektrolyty pro lithno-iontové akumulátory s vyšší teplotní stabilitou. Brno, 2013. Dostupné z URL:
<https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=67935.> Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.
- [2] How do Lithium Batteries Work. Battery university [online]. 2017 [cit. 2017-11-14]. Dostupné z URL:
<http://batteryuniversity.com/learn/article/lithium_based_batteries>
- [3] Vaněk, J.: Alternativní zdroje energie. Brno, VUT 2006, 158s.
- [4] Libich, J.: Záporná elektroda pro lithno-iontové akumulátory, Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2015.
- [5] Šikuda, M.: Elektrodové hmoty pro záporné elektrody lithium-iontových akumulátorů, Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2013.
- [6] Staněk, V.: Vlastnosti aprotických elektrolytů pro lithno-iontové akumulátory, Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2014.
- [7] Krejza, O.: Polymer electrolytes for Electrochromic Devices, Brno 2008.
- [8] Krejza, O. – Nováček, T. – Vondrák, J. – Sedlaříková, M.: Specific conductivity of PPMA based gel electrolytes containing cadmium, magnesium or lithium salts; 3st Advanced Batteries and Accumulators, 2013.
- [9] Jiráček, T.: Materiály a komponenty pro lithno-iontové zdroje proudu, Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2010.
- [10] Hlava, K.: Aprotické elektrolyty s retardéry hoření. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2015.
- [11] Marcus, Y.: The properties of solvents. John Wiley & sons Ltd. Chichester 1998, 399s.

- [12] Proces hoření. GUARD7 [online]. [cit. 2017-11-19]. Dostupné z URL:
<<http://www.guard7.cz/lexikon/proces-horeni>>
- [13] ČSN ISO 8421-1. Požární ochrana - Slovník - Část 1: Obecné termíny a jevy požárů. Praha: Český normalizační institut, 1996. 20 s.
- [14] Máca, J.: Hořlavost aprotických elektrolytů pro lithiové systémy. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2009.
- [15] Hyung, Y. E. – Vissers, D. R. – Amine, K.: Flame-retardant additives for lithium-ion batteries. 2003 [cit. 2017-11-25]. Dostupné z URL:
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775303002258>>
- [16] Xianxia Y. – Hansan L. – Zhang J.: Lithium-Ion Batteries: Advanced Materials and Technologies. CRC Press, 2011. 420s.
- [17] Dagger, T. et al.: Investigation of lithium ion battery electrolytes containing flame retardants in combination with the film forming electrolyte additives vinylene carbonate, vinyl ethylene carbonate and fluoroethylene carbonate. 2017 [cit. 2017-11-25]. Dostupné z URL:
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775317314015>>
- [18] Lalia, B. S. – Yoshimoto, N. – Egashira, M. – Morita, M.: A mixture of triethylphosphate and ethylene carbonate as a safe additive for ionic liquid-based electrolytes of lithium ion batteries. 2010 [cit. 2017-11-25]. Dostupné z URL:
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775310009080>>
- [19] Arbizzani, C. – Gabrielli, G. – Mastragostino, M.: Thermal stability and flammability of electrolytes for lithium-ion batteries. 2011 [cit. 2017-11-25]. Dostupné z URL:
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775311001856>>
- [20] Triethyl Phosphite. PubChem: Open chemistry database [online]. [cit. 2018-05-02]. Dostupné z URL:
<<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/31215>>

- [21] Triphenyl phosphate. United states environmental protection agency: Chemistry dashboard [online]. [cit. 2018-05-02]. Dostupné z URL:
<<https://comptox.epa.gov/dashboard/dsstoxdb/results?utf8=%E2%9C%93&search=Triphenyl+phosphate>>
- [22] Dimethyl Methylphosphonate. PubChem: Open chemistry database [online]. [cit. 2018-05-02]. Dostupné z URL:
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/dimethyl_methylphosphonate>
- [23] Dimethyl Methylphosphonate. United states environmental protection agency: Chemistry dashboard [online]. [cit. 2018-05-02]. Dostupné z URL:
<<https://comptox.epa.gov/dashboard/dsstoxdb/results?search=DTXSID0020494>>
- [24] Triphenyl Phosphate. PubChem: Open chemistry database [online]. [cit. 2018-05-04]. Dostupné z URL:
<<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/8289>>
- [25] Triphenyl Phosphate. United states environmental protection agency: Chemistry dashboard [online]. [cit. 2018-05-04]. Dostupné z URL:
<<https://comptox.epa.gov/dashboard/dsstoxdb/results?utf8=%E2%9C%93&search=Triphenyl+phosphate>>
- [26] Sulfolane. PubChem: Open chemistry database [online]. [cit. 2018-05-04]. Dostupné z URL:
<<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/31347>>
- [27] Sulfolane. United states environmental protection agency: Chemistry dashboard [online]. [cit. 2018-05-02]. Dostupné z URL:
<<https://comptox.epa.gov/dashboard/dsstoxdb/results?utf8=%E2%9C%93&search=sulfolane>>
- [28] Propylene carbonate. PubChem: Open chemistry database [online]. [cit. 2018-05-04]. Dostupné z URL:
<<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/7924>>
- [29] Propylene carbonate. United states environmental protection agency: Chemistry dashboard [online]. [cit. 2018-05-02]. Dostupné z URL:
<<https://comptox.epa.gov/dashboard/dsstoxdb/results?utf8=%E2%9C%93&search=propylene+carbonate>>

SEZNAM SYMBOLŮ, VELIČIN A ZKRATEK

U [V]	Elektrické napětí
D [-]	Debye
ϵ_r [-]	Relativní permitivita
t_{kor} [$^{\circ}C$]	Bod vyplanutí s korekcí
t_b [$^{\circ}C$]	Pracovní teplota
p [Pa]	Atmosferický tlak při měření
p_0 [Pa]	Standartní atmosferický tlak
m [kg]	hmotnost
M [$g \cdot mol^{-1}$]	Relativní molekulová hmotnost
c [mol]	koncentrace
V [l]	Objem
LiSO ₂	Lithná sůl
LiMnO ₂	Lithium-mangan-oxid
LiCoO ₂	Oxid kobalto lithný
Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Lithium titanát
Li	Lithium
ClO ₄ ⁻	Anion chloristanový
BF ₄ ⁻	Anion tetrafluoroboritanový
C ₃ H ₄ O ₃	Etylen karbonát
C ₄ H ₆ O ₃	Propylen karbonát
C ₃ H ₆ O ₃	Dimetyl karbonát
C ₃ H ₇ NO	Dimetyl formamid
H ₂ SO ₄	Kyselina sírová
NaCl	Chlorid sodný
KOH	Hydroxid draselný
Al(OH) ₃	Hydroxid hlinitý
Mg(OH) ₂	Hydroxid hořečnatý
H ₂ O	Voda
CO ₂	Oxid uhličitý
HCl	Kyselina chlorovodíková
SO ₂	Oxid siřičitý
LiClO ₄	Chloristan lithný
C ₄ H ₈ O ₂ S	Sulfolan
TBBPA	Tetrabrom-bisfenol
TBPA	Tetrabrom-anhydrid kyseliny ftalové
HDCD	Hexabrom-cyklodekan
TPP	Trifenylfosfát

TBP	Tributylfosfát
TBP	Triethylfosfát
DMMP	Dimethyl methylfosfonát
SL	Sulfolan
PC	Propylenkarbonát