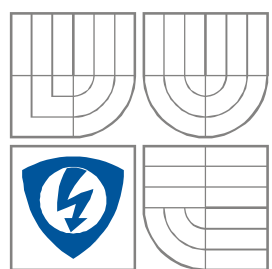


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH
TECHNOLOGIÍ

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

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

FÁZOVÉ DIAGRAMY SMĚSÍ APROTICKÝCH ROZPOUŠTĚDEL A ELEKTROLYTŮ

PHASE DIAGRAMS OF APROTIC SOLVENTS MIXTURES AND ELECTROLYTES

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. MIROSLAV HANZELKA

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. JOSEF MÁČA

BRNO 2014

Abstrakt

Práce se zabývá studiem aprotických rozpouštědel a elektrolytů pro použití v lithium – iontových akumulátorech. Pro vzorky byly použity rozpouštědla propylenkarbonát, dimethylkarbonát a dimethylsulfon vždy v kombinaci se sulfolanem, díky jeho vysoké teplotě vzplanutí. Praktická část zahrnuje měření bodů tuhnutí pro uvedené kombinace rozpouštědel a dále pak vliv přidání chloristanu lithného na naměřené hodnoty.

Abstract

Thesis deals with study of aprotic solvents and electrolytes for usage in lithium – ions accumulators. Used solvents for samples were propylencarbonate, dimethylcarbonate and dimethylsulofone, always in combination with sulfolane, thanks to his high flash point. Practical part contains measuring of melting point for listed combinations of solvents and influence of adding lithium perchlorate on measured values.

Klíčová slova

Fázové diagramy, rozpouštědla, sulfolan, propylenkarbonát, dimethylkarbonát, dimethylsulfon, kryoskopie, kryoskopická konstanta.

Key words

Phase diagrams, solvents, sulfolane, propylencarbonate, dimethylcarbonate, dimethylsulfone, cryoscopy, cryoscopic constant.

Bibliografická citace

HANZELKA, M. *Fázové diagramy směsí rozpouštědel a elektrolytů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2014. 56 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Josef Máca.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto vysokoškolskou kvalifikační práci vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce, s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

V Brně dne 25. května 2014

.....

podpis autora

Poděkování

Děkuji vedoucímu diplomové práce Ing. Josefu Mácovi za účinnou metodickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování práce.

V Brně dne 25. května 2014

.....

podpis autora

Obsah

ÚVOD	8
1. LI-ION AKUMULÁTORY	10
1.1 KONSTRUKCE, SLOŽENÍ A POUŽITÍ.....	10
1.2 ELEKTROLYTY	13
1.3 DISOCIACE ELEKTROLYTŮ.....	14
1.4 INTERKALAČNÍ PROCES	16
1.5 CHLORISTAN LITHNÝ	16
2. ROZPOUŠTĚDLA	17
2.1 DĚLENÍ ROZPOUŠTĚDEL.....	18
2.2 VLASTNOSTI ROZPOUŠTĚDEL	19
2.2.1 <i>Teplota tání a teplota varu</i>	20
2.2.2 <i>Tepelná kapacita</i>	20
2.2.3 <i>Schopnost vytvoření vodíkové vazby</i>	20
2.2.4 <i>Acidita a bazicita</i>	21
2.2.5 <i>Polarita</i>	21
2.2.6 <i>Relativní permitivita</i>	21
2.2.7 <i>Elektrická vodivost</i>	21
2.3 ROZPOUŠTĚDLA POUŽITÁ V PRAKTICKÉ ČÁSTI.....	22
2.3.1 <i>Sulfolan</i>	22
2.3.2 <i>Propylenkarbonát</i>	23
2.3.3 <i>Dimethylkarbonát</i>	25
2.3.4 <i>Dimethylsulfon</i>	26
3. FÁZOVÁ ROVNOVÁHA.....	27
3.1 GIBBSOVO FÁZOVÉ PRAVIDLO	27

3.2 FÁZOVÝ DIAGRAM.....	28
4. KRYOSKOPIE	29
5. PRAKTICKÁ ČÁST	30
5.1 POSTUP PŘÍPRAVY VZORKŮ	31
5.2 POSTUP MĚŘENÍ	34
5.3 MĚŘENÍ BODŮ TUHNUTÍ APROTICKÝCH ROZPOUŠTĚDEL.....	35
5.4 MĚŘENÍ BODŮ TUHNUTÍ ELEKTROLYTŮ	39
5.5 VLIV PŘIDÁNÍ SOLI NA TEPLITU TUHNUTÍ.....	43
ZÁVĚR	45
SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	47
SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ.....	53
SEZNAM OBRÁZKŮ	56

Úvod

Současný trend moderních technologií nám ukazuje stále širší oblast použití přenosných zařízení a bezdrátové komunikace. Můžeme předpokládat, že jejich podíl na trhu stále poroste, především z důvodu dostupnosti a rozvoji bezdrátového přenosu. Tento rozvoj nám klade stále větší požadavky na výkon a výdrž zařízení, což má za následek nutnost vývoje nových materiálů a technologií zpracování.

Mobilní telefony, fotoaparáty, tablety, kamery, notebooky a další přenosná zařízení mají společnou jednu věc a to napájení z akumulátoru. Vývoj v oblasti akumulátorů se snaží reflektovat vývoj v oblasti elektroniky a mobilních technologií se snahou dosáhnout dlouhé životnosti, minimálních rozměrů a hmotnosti, maximální kapacity, vysoké energetické účinnosti a počtu pracovních cyklů a především také vysoké bezpečnosti. Nezbytnou součástí takovýchto akumulátorů jsou elektrolyty – směsi vhodných kombinací rozpouštědel se solí.

Diplomová práce se zabývá materiály používanými při výrobě elektrolytů, stanovením jejich vlastností z teplotního hlediska a vlivu přidání soli do směsi rozpouštědel na teplotu tuhnutí. Mezi parametry, kterými hodnotíme elektrolyt a jeho rozsah použitelnosti v akumulátorech, patří např. vodivost, teplota vzplanutí, teplota tuhnutí apod. Jedním z těchto důležitých parametrů je také bezpečnost, což byl také důvod zvolení sulfolanu jako jedna ze složek elektrolytu, díky jeho vysoké teplotě hoření a vzplanutí – tzv. retardéru hoření kdy omezíme nebo alespoň snížíme možnost hoření dalšího rozpouštědla vhodnou koncentrací směsi.

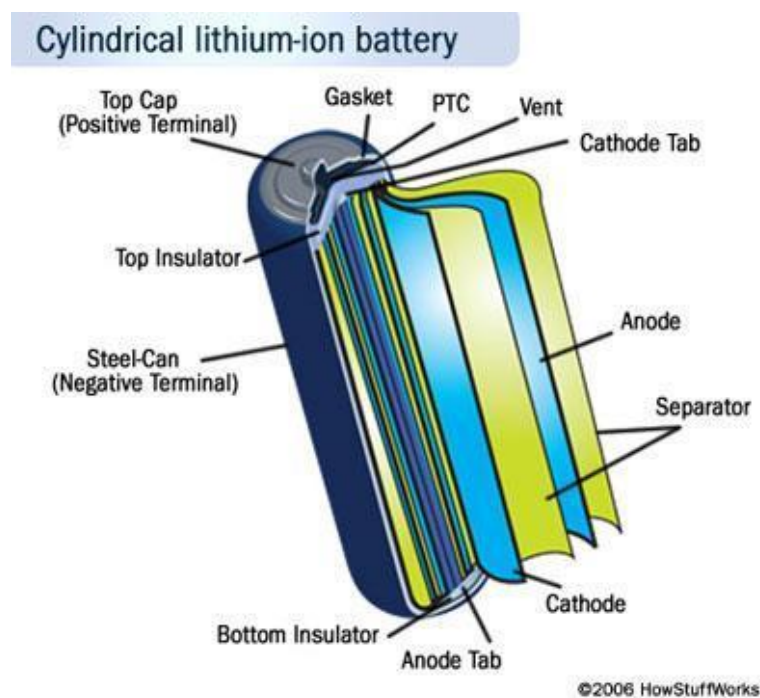
Práce je rozdělena do dvou hlavních částí - teoretické a praktické. V teoretické části je uveden přehled použitých materiálů, jejich vlastností a popis měřící metody použité při měření fázových diagramů. V praktické části jsou pak uvedeny jednotlivé

výpočty a dosažené výsledky při různých koncentracích sulfolanu s dalším rozpouštědlem. Dále jsou pak uvedeny fázové diagramy pro jednotlivé kombinace sulfolan + další rozpouštědlo a jednotlivé směsi se solí. Nakonec je navržena vhodná kombinace rozpouštědel na základě dosažených výsledků s ohledem na teplotu tuhnutí dané směsi.

1. Li-ion akumulátory

1.1 Konstrukce, složení a použití

Jedná se o zdroje stejnosměrné elektrické energie s možností opakovatelného procesu nabíjení a vybíjení, využívající procesů elektrochemických reakcí mezi elektrolytem a elektrodou (obr. 1). V dnešní době se staly velice populární tzv. lithium-iontové akumulátory, jejichž elektrolyt je složen ze směsi soli lithia a vhodného rozpouštědla. Pracují na principu transportu iontů lithia při procesu nabíjení (obr. 2) z materiálu kladné elektrody do záporné. Výhodou takovýchto akumulátorů je vysoká hustota energie a napětí článků ovšem nevýhodou jejich degradace a vyšší cena oproti např. NiMH akumulátorům. Existuje mnoho možností jak dosáhnout vyšší bezpečnosti akumulátorů. Jednou z cest je použití elektronické ochrany, další je použití méně hořlavých nebo nehořlavých materiálů. [1,2]



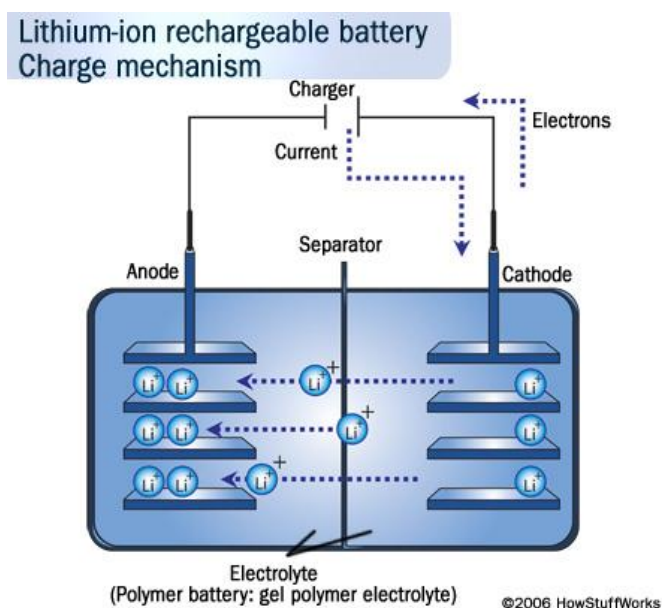
Obr. 1: Řez válcovým akumulátorem [2]

Použití a aplikace:

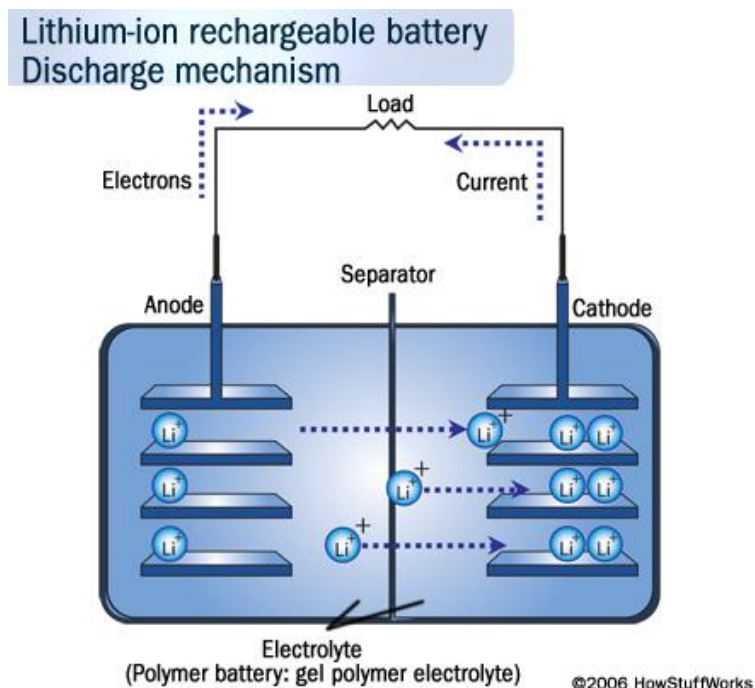
- Motorová vozidla – elektrický pohon případně, použití ve spalovacích motorech
- Záložní zdroje, akumulace energie
- Lékařství
- Přenosné měřicí přístroje a zařízení
- Mikroelektronika - notebooky, bezdrátová komunikace, kamery apod.
- Vyrovnávání rozdílů mezi kolísavou výrobou a spotřebou energie

Kritéria při volbě akumulátoru:

- Měrná kapacita
- Měrná energie
- Měrný výkon
- Počet pracovních cyklů
- Účinnost, samovybíjení, skladovatelnost
- Rychlost nabíjení
- Samovybíjení



Obr. 2: Proces nabíjení lithium-iontového akumulátoru [2]



Obr. 3: Proces vybíjení lithium-iontového akumulátoru [2]

Li-ion akumulátory používají sloučeniny lithia jako materiál přenos náboje. Jejich velkou výhodou je, že nemají paměťový efekt. Během vybíjení (obr. 3) nesou lithiové ionty proud od záporné ke kladné elektrodě prostřednictvím elektrolytu. Nabíjení je pak prováděno připojením externího zdroje s vyšším napětím a se stejnou polaritou, než je produkováno akumulátorem, čímž nutí proud procházet v opačném směru. Přesun lithiových iontů je pak ve směru od kladné k záporné elektrodě, kde se tyto ionty usazují do porézního materiálu. Třemi hlavními funkčními komponenty jsou tedy anoda, katoda a elektrolyt. Současné technologie výroby Li-ion akumulátorů pracují s anorganickými materiály pro výrobu katody, čelí mnoha bezpečnostním rizikům a téměř 30% světové produkce kobaltu je směřována právě do akumulátorových technologií. Také extrakce surových materiálů z rud a jejich transformace na elektrochemicky aktivní materiály vyžaduje nárůst množství energie s tím, jak se stávají vzácnějšími. Dále pak recyklace Li-ion akumulátorů se stává náročným procesem z důvodu, že zahrnuje vysoké teploty a uvolňuje velké množství CO_2 . Energeticky náročný a drahý výrobní a recyklační proces současných technologií

Li-ion akumulátorů není udržitelný v dlouhodobém měřítku a tudíž průmysl Li-ion akumulátorů vyžaduje organické elektrody šetrné k životnímu prostředí. [1,3]

1.2 Elektrolyty

Elektrolytem nazýváme roztoky, které vedou elektrický proud. Vodivost tohoto elektrolytu je způsobena obsahem kladných a záporných iontů. Tyto jednotlivé částice s kladným nábojem (kationty) a záporným nábojem (anionty) slouží k vedení elektrického proudu mezi elektrodami akumulátoru. Elektrolyt se skládá z rozpouštědla a ze soli, která je v něm rozpuštěná. Jeho složení určuje vlastnosti akumulátoru, jako jsou hustota energie, kapacita, účinnost apod. Jsou označovány jako vodiče druhého řádu, protože vedení proudu umožňují v nich obsažené ionty. Jedná se o kyseliny, taveniny, soli nebo roztoky. Elektrolyty můžeme dále rozdělit na pevné a kapalné.

Pevné elektrolyty jsou především krystaly s poruchami v mřížce. Tyto poruchy v mřížce umožňují pohyb iontů krystalem, což má za následek jejich vodivost. Poruchy rozlišujeme na Schottkyho nebo Frenkelovu. [4,5]

Kapalné elektrolyty se dělí: [4]

- vodné roztoky, což jsou klasické elektrolyty – např. ve vodě rozpuštěná NaCl
- bezvodné roztoky - směs organického rozpouštědla s rozpuštěnou solí např. LiClO₄
- roztavené soli – Li, Na, K, oxidy, chloridy apod.

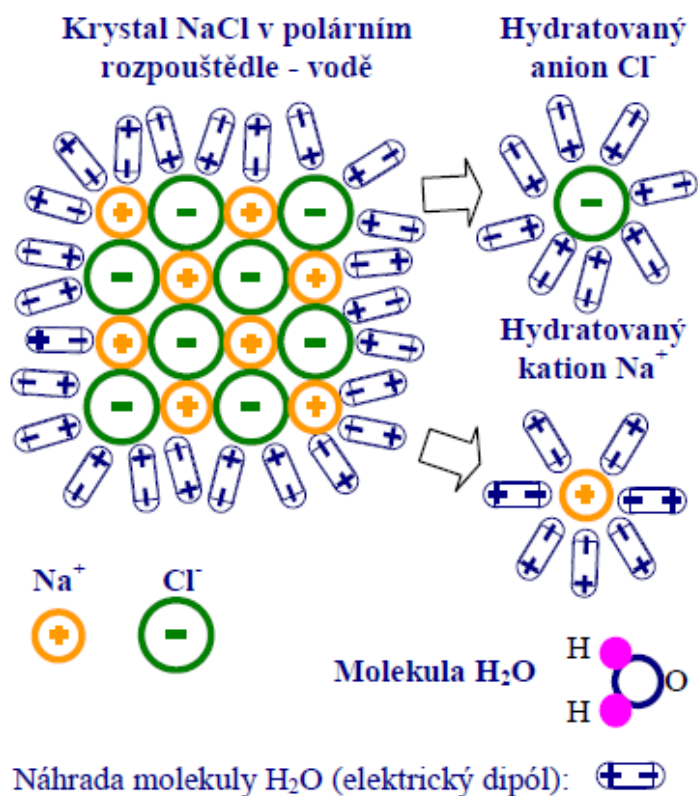
1.3 Disociace elektrolytů

Disociace je štěpení polárních molekul elektrolytu na ionty pod vlivem polárních molekul rozpouštědla. Stupeň disociace elektrolytu je stupeň přeměny disociační reakce daného elektrolytu. Stupeň přeměny je definován pomocí látkových množství elektrolytu

$$\alpha = \frac{n_{i0} - n_i}{n_{i0}}$$

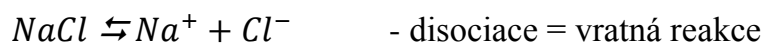
kde n_{i0} je počáteční látkové množství elektrolytu i a n_i je látkové množství v rovnováze. U silného elektrolytu dochází k úplné disociaci, tzn. stupeň přeměny (disociace) $\alpha=1$. Z hlediska praxe však neexistuje elektrolyt s $\alpha=1$, vždy bude tato hodnota menší než jedna, jelikož určitá část elektrolytu zůstane nedisociována na ionty a tudíž platí $0 < \alpha < 1$.

Příkladem takové disociace může být rozpouštění soli NaCl ve vodě (obr. 4). Nejprve se molekuly rozpouštědla orientují k iontům na povrchu mřížky. Dále se molekuly rozpouštědla orientují částí, která má opačný náboj než ion a nakonec dochází k oslabení vazebných sil mezi ionty a ionty jsou uvolněny do roztoku. Takový proces štěpení molekul nazýváme elektrolytická disociace účinkem polárního rozpouštědla. [5]



Obr. 4: Disociace látek s iontovou mřížkou [5]

Při rozpouštění látky v polárním rozpouštědle nikdy nedocílíme toho, že všechny molekuly elektrolytu budou disociovány na ionty. Podle úrovně disociace dělíme elektrolyty na slabé, které disociují jen částečně a silné elektrolyty, které jsou značnou mírou disociovány a to i při vyšších koncentracích. Slabé elektrolyty, u kterých je převážná část elektrolytu ve formě elektroneutrálních molekul a jen malá část je disociována na ionty. Ustavuje se rovnováha:



Silné elektrolyty jsou takové, kde je v podstatě celý elektrolyt disociován na ionty. Zde už nemá smysl mluvit o rovnováze:



S celým tímto procesem souvisí Faradayovy zákony elektrolýzy, kdy množství látky přeměněné účinkem elektrického proudu je úměrné elektrickému náboji Q , který prošel elektrolytem neboli:

$$m = A \times Q$$

nebo také:

$$m = A \times I \times t$$

kde A je elektrochemický ekvivalent látky, I je elektrický proud a t je čas. [6]

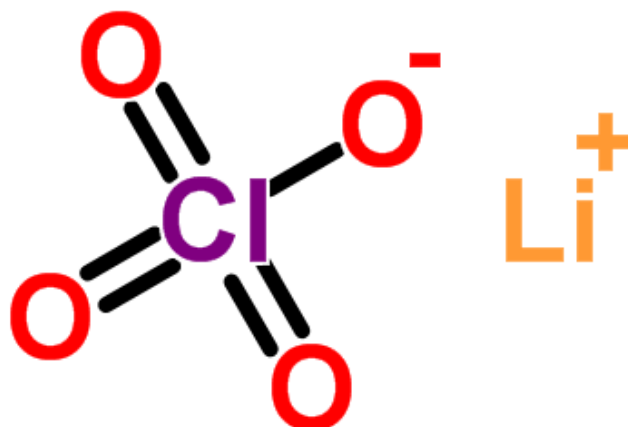
1.4 Interkalační proces

Interkalační sloučeniny vznikají reakcí atomů, iontů nebo malých molekul s pevnou látkou. Proces probíhá tak, že jednotlivé částice (atomy, ionty, molekuly) pronikají do krystalograficky definovaných míst v krystalech pevné látky, přičemž struktura pevné látky zůstává zachována, případně se mění minimálně. Elektrolyt v tomto případě slouží pouze jako přenosné médium pro částice. Jedná se o podstatný proces a tvoří základ technologií řady akumulátorů, baterií, superkondenzátorů a dalších chemických zdrojů proudu. [7]

1.5 Chloristan lithný

Jedná se o anorganickou sloučeninu, jejíž nejčastější forma je bílá krystalická sůl. Jedná se o běžně používanou součást elektrolytů vytvořených smícháním

organického rozpouštědla a v něm rozpuštěného chloristanu lithného. Tato kombinace nám dává vysokou vodivost elektrolytu v závislosti na použitém rozpouštědle. [8]



Obr. 5: Molekula chloristanu lithného [9]

Vybrané vlastnosti [10]

- teplota tuhnutí 614°C
- teplota varu 1380°C
- sumární vzorec LiClO_4
- bez zápachu
- prudké reakce s vodou a organickými sloučeninami

2. Rozpouštědla

Rozpouštědlo je označení pro látku se schopností rozpouštět pevné i kapalné látky (rovnoměrně v sobě rozptýlit částice jiných látek), přičemž vznikají homogenní směsi, takzvané roztoky. U každého roztoku existují dvě složky: rozpouštědlo a rozpouštěná látka. Rozpouštědla mohou být jednosložková či vícesložková. Kapalné elektrolyty jsou připraveny smícháním organických rozpouštědel, jako jsou EC, PC, DMC, DEC apod. se solí. V současných letech je použití karbonových materiálů široce

rozšířené ve všech formách skladování energie, jako jsou lithiové akumulátory, palivové články a kapacitní aplikace díky jejich bezpečnosti, nízkým nákladům a obnovitelné kapacitě. Zpravidla směs s PC nebo DMC je široce přijatelným elektrolytickým systémem, avšak stále s nižší kapacitou při nižších teplotách [11].

K získání vysoko-vodivostních elektrolytů jsou rozpouštědla připravována na bázi směsí vysoce-polárních sloučenin, mající vysokou rozpustnost, s nízko-polárními sloučeninami, které mají nízkou viskozitu. Nejčastěji se používá sulfolan nebo propylenkarbonát jako vysoce-polární sloučenina a například dimethylkarbonát jako nízko-polární sloučenina [12].

2.1 Dělení rozpouštědel

Polární – např. voda nebo etanol, nesymetrická sloučenina (dipólový moment není nulový), dobře rozpouští soli nebo jiné polární látky. Polární rozpouštědla můžeme dále rozdělit na protická a aprotická. Protická rozpouštědla jsou taková, která v sobě mají odštěpitelný proton. Dále obsahují odštěpitelný atom vodíku, který může vytvářet vodíkové můstky. Kdežto aprotická rozpouštědla mají silné vodíkové vazby, tudíž se z nich atom vodíku nemůže odštěpit.

Nepolární – např. benzen, symetrická sloučenina, u které je nulový dipólový moment, dobře rozpouští nepolární látky [13]

Jako zcela vyloučená kombinace je použití kovového lithia s vodou z důvodu jeho bouřlivé reakce. Tato vlastnost lithia vylučuje jeho použití v rozpouštědlech, kde jsou obsaženy –OH skupiny. [14]

Tab. 1: Porovnání vybraných aprotických rozpouštědel a vody [14]

Název	Vzorec	Bod tuhnutí [°C]	Bod varu [°C]	Permitivita	Viskozita [mPa*s]	Měr. hmotnost [kg.m-3]
acetonitril	CH ₃ CN	-45,7	81,6	37,5	0,325	771,3
butyrolakton	(CH ₂) ₃ OCO	-43	202	39	1,75	1125
dimethylformamid	HCON(CH ₃) ₂	-61	158	36,7	0,796	944,6
dimethoxyethan	C ₂ H ₄ (OCH ₃) ₂	-58	84	7,2	4,55	859
propylenkarbonát	C ₄ H ₆ O ₃	-49	241	64,4	25,3	1190
dimethyl-sulfoxid	(CH ₃) ₂ SO	18,55	189	46,6	1,96	1096
voda	H ₂ O	0	100	82	1	1000

Výhodou aprotických rozpouštědel je rozsah pracovního napětí (až do 4V). Tvoří je organická rozpouštědla typu propylenkarbonát, sulfolan nebo etylenkarbonát se solemi (LiClO₄, Et₄NPF₆, Bu₄NPF₆). Jsou velice vhodná díky velkému dipólovému momentu. [15]

2.2 Vlastnosti rozpouštědel

Důležitým aspektem při výběru vhodného rozpouštědla a jeho použití jsou jeho vlastnosti. Tyto vlastnosti můžeme rozdělit na fyzikální, chemické a elektrické. Mezi fyzikální vlastnosti patří bod varu, bod tání, molární hmotnost, hustota, viskozita, tlak nasycených par, tepelná kapacita, výparné teplo, index lomu, dipólový moment. Chemické vlastnosti jsou pak acidita a bazicita a jako elektrické vlastnosti můžeme uvést relativní permitivitu a elektrickou vodivost.

2.2.1 Teplota tání a teplota varu

Teplota tání a teplota varu nám určuje rozmezí teplot kdy je rozpouštědlo možné použít v kapalném stavu pro běžné aplikace. Pokud máme ustanoveny rovnovážné podmínky, pak teplota tání tuhého rozpouštědla a teplota tuhnutí kapalného rozpouštědla je stejná. Z bezpečnostního hlediska posuzujeme hořlavost rozpouštědla, kterou lze usoudit na základě teploty vzplanutí, což je teplota, při které mohou páry na povrchu látky vzplanout za přítomnosti zápalného zdroje. Teplota varu je stanovena na okolní tlak 101,325kPa, přičemž se při poklesu tlaku snižuje teplota varu. [16]

2.2.2 Tepelná kapacita

Rozpouštědlo má schopnost absorbování energie při zahřívání za konstantního tlaku. Díky této absorbované energii dochází ke zvýšení kinetické energie částic, ale také k vibracím a rotacím. Molární tepelná kapacita je pak energie potřebná k zahřátí molárního množství látky. [16]

2.2.3 Schopnost vytvoření vodíkové vazby

Protická rozpouštědla jsou taková, která obsahují atom vodíku vázaný k dalšímu elektronegativnímu atomu, který může být dále disociován nebo může vytvořit vazbu nebo můstek k dalšímu elektronegativnímu atomu další molekuly. [16]

2.2.4 Acidita a bazicita

Acidita – schopnost být donorem protonů nebo vodíkové vazby, být akceptorem elektronů.

Bazicita – schopnost být akceptorem protonů nebo vodíkové vazby, být donorem elektronů. [17]

2.2.5 Polarita

Polarita je z chemického hlediska součet všech molekulárních vlastností, odpovídá za vzájemné působení mezi rozpouštědlem a rozpuštěnou látkou tak, že způsobí rozpouštěcí schopnost rozpouštědla. [18]

2.2.6 Relativní permitivita

Někdy také označována jako dielektrická konstanta, udává míru polarizovatelnosti materiálu. Vlivem tepelného pohybu dochází ke zmenšení vzdálenosti mezi dipóly, což má za následek vysokou teplotní závislost permitivity rozpouštědel se záporným charakterem. Pro elektrolyty se používají polární rozpouštědla s vysokou hodnotou relativní permitivity $\epsilon_r \geq 30$. U nepolárních rozpouštědel se pak relativní permitivita pohybuje $\epsilon_r = 1,9 \div 4$. [16]

2.2.7 Elektrická vodivost

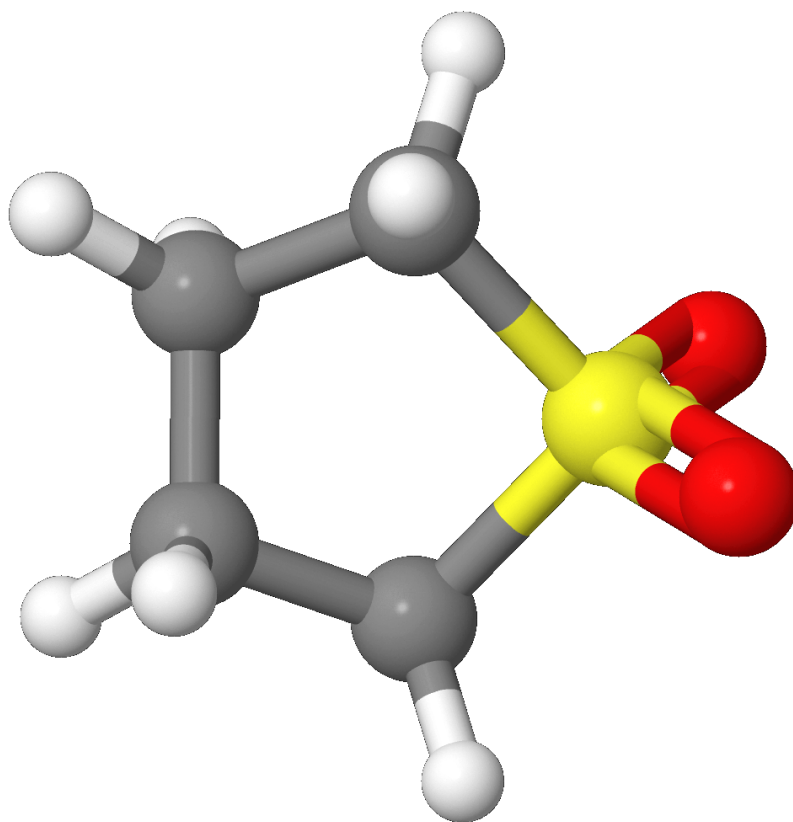
Obecně je elektrická vodivost u čistých rozpouštědel velmi malá a závisí na jejich čistotě. Při smíchání s nečistotami dochází k nárůstu vodivosti. [16]

2.3 Rozpouštědla použitá v praktické části

2.3.1 Sulfolan

Je čirá bezbarvá kapalina, často používaná v chemickém průmyslu jako reakční rozpouštědlo. Sulfolan (tetramethylen sulfon - TMS) je aprotická sloučenina, která je snadno a rychle rozpustná ve vodě. Je zcela mísitelný s vodou a uhlovodíky. Molekula sulfolanu je složena z atomů síry, kyslíku, uhlíku a vodíku.

Patří mezi sulfony, což je skupina sloučenin obsahující sulfonylovou funkční skupinu. Tato skupina je charakterizována dvojitou vazbou mezi atomem síry ke dvěma atomům kyslíku (obr. 6); odtud dobrá rozpustnost ve vodě. [19]



Obr. 6: Molekula sulfolanu [20]

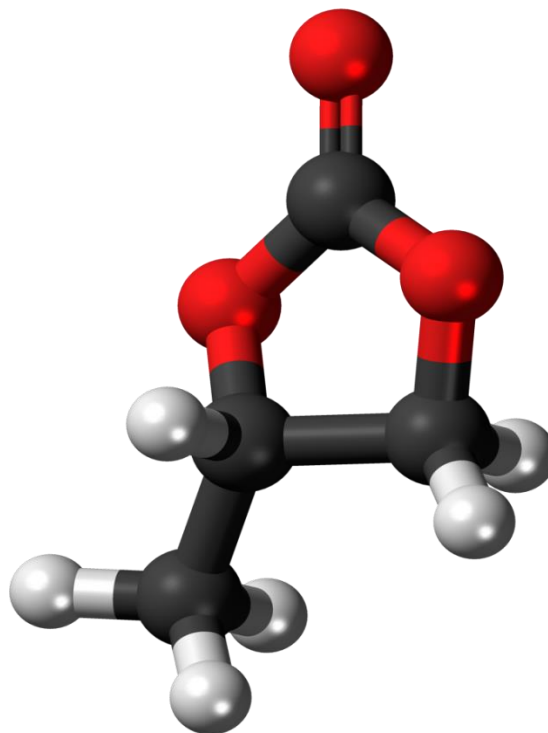
Vybrané vlastnosti [19]

- relativní permitivita 44
- teplota tuhnutí 27,5°C
- teplota vzplanutí 165°C
- teplota varu 285°C
- teplota samovznícení 528°C
- sumární vzorec $C_4H_8O_2S$

Řada rozpouštědel nebo přísad byly nedávno zvaženy jako zprostředkovatelé k vylepšení elektrochemické stability elektrolytů v aplikacích s využitím velkého rozsahu elektrochemické stability. Elektrolyty na bázi sulfolanu se ukázaly jako elektrolyty s vysokou oxidační stabilitou. Ovšem vysoká viskozita těchto elektrolytů limituje hodnoty nabití a vybití akumulátoru. Přidáním nízko-viskozitních rozpouštědel můžeme zvýšit vodivost. Do elektrolytů se nepoužívá samotný, ale mísí se s dalšími rozpouštědly kvůli nízké teplotě tuhnutí (27,5°C). [21]

2.3.2 Propylenkarbonát

Propylenkarbonát (PC) je organická, velmi polární sloučenina. Jedná se o bezbarvou kapalinu bez zápachu, řadící se mezi aprotická rozpouštědla. Využívá se pro odstranění oxidů uhličitého a siřných plynů ze zemního plynu. Díky jeho vysoké dielektrické konstantě 65, je často používán jako součást elektrolytů v lithiových bateriích s vysokou permitivitou. Další použití propylenkarbonátu můžeme najít při výrobě lepidel, plastů, barev. [22]



Obr. 7: Molekula propylenkarbonátu [23]

Vybrané vlastnosti [24]

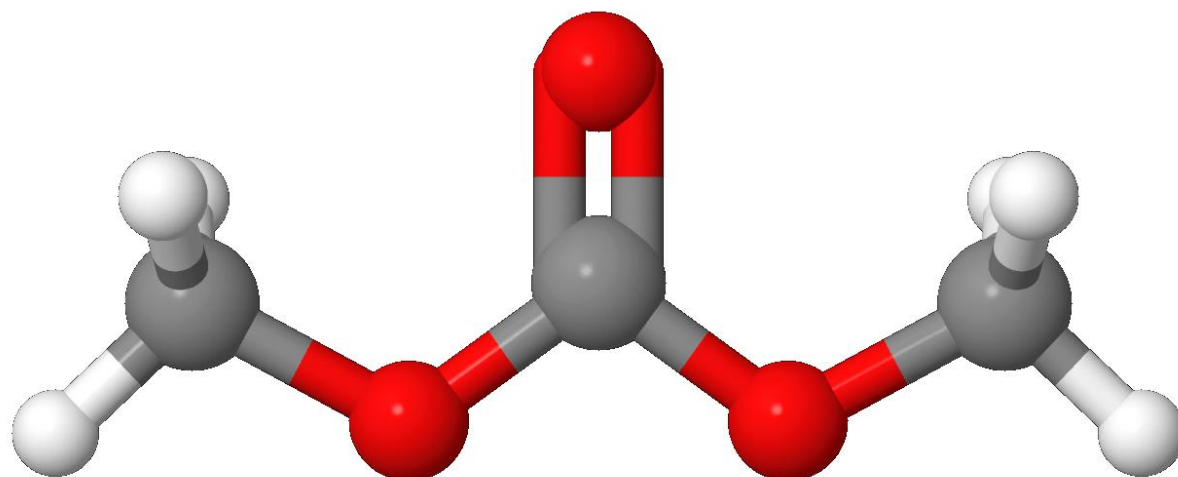
- relativní permitivita 65
- teplota tuhnutí -55°C
- teplota vzplanutí 132°C
- teplota varu 240°C
- teplota samovznícení 455°C
- sumární vzorec $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$

Produkuje se reakcí oxidu propylenu s oxidem uhličitým za přítomnosti alkalických kovů jako katalyzátorů. Propylen karbonát je široce využit jako extraktant aromatických uhlovodíků, jako rozpouštědlo u mnoha polymerních kompozitů a u procesů odstraňování CO_2 , H_2S a COS z plynů [22].

V lithiových bateriích se nepoužívá tak často jako ostatní materiály z důvodu jeho ničivého efektu vůči uhlíkové anodě. Pro omezení tohoto efektu vůči anodě, přidává se do baterií lithium bis(oxalato)borate (LiBOB), který tuto anodu efektivně stabilizuje [24].

2.3.3 Dimethylkarbonát

Dimethylkarbonát (DMC) je při pokojové teplotě bezbarvá, čirá kapalina. Jeho velkou výhodou je netoxičnost a biologická rozložitelnost a zároveň také zabraňuje tvorbě nežádoucích anorganických solí jako vedlejších produktů. Dále se řadí mezi hořlaviny s nepříznivými účinky na organismy. Jedná se o sloučeninu založenou na uhlíku s vypařováním už při běžných teplotách, čímž se řadí mezi těkavé sloučeniny. Používá se jako naftové aditivum z důvodu vysokého obsahu kyslíku, dále pak v lithium-iontových akumulátorech a díky rychlému odpařování také v barvách a lepidlech. [26,27]



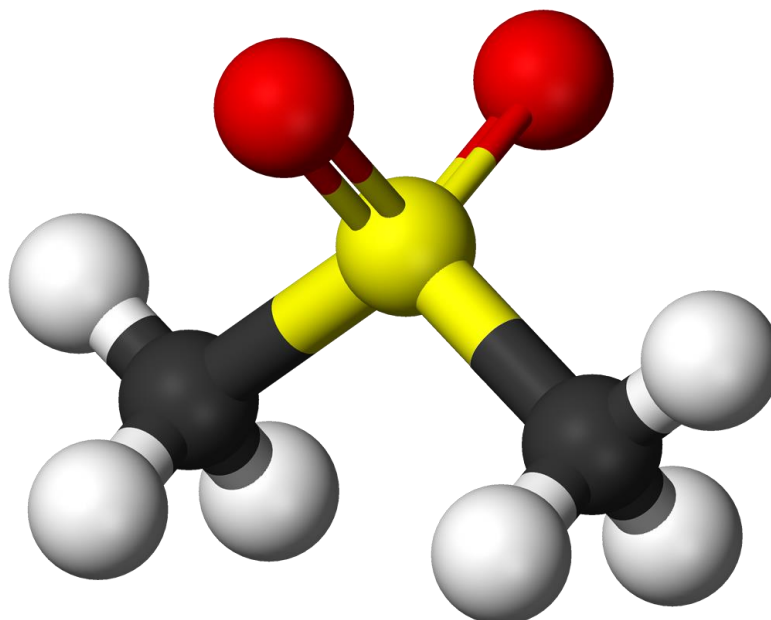
Obr. 8: Molekula dimethylkarbonátu [28]

Vybrané vlastnosti [26]

- relativní permitivita 3,17
- teplota tuhnutí 3°C
- teplota vzplanutí 17°C
- teplota varu 90°C
- teplota samovznícení 465°C
- sumární vzorec $C_3H_6O_3$

2.3.4 Dimethylsulfon

Dimethylsulfon ($DMSO_2$), jiným názvem methylsulfonylmethan (MSM), je za pokojových podmínek tuhá krystalická látka. Díky jeho teplotní stabilitě se využívá v průmyslu, zejména organické a anorganické chemii, kde se používá jako rozpouštědlo. V přírodě se vyskytuje například v ovoci, zelenině, mléce, kávě a dalších. [29,30]



Obr. 9: Molekula dimethylsulfonu [31]

Vybrané vlastnosti [32]

- relativní permitivita 47,4
- teplota tuhnutí 108°C
- teplota vzplanutí 143°C
- teplota varu 238°C
- sumární vzorec $C_2H_6O_2S$

3. Fázová rovnováha

V jednosložkovém dvoufázovém systému nastane rovnováha tehdy, když se vyrovná chemický potenciál složky v obou fázích: $\mu^{(\alpha)} = \mu^{(\beta)}$

Při samovolném ději látka přechází do fáze, v níž má nižší chemický potenciál až do vyrovnání chemických potenciálů [33].

3.1 Gibbsovo fázové pravidlo

Je základní rovnice určující vztahy mezi fázemi v rovnovážném stavu. Je pojmenováno podle profesora Josiaha Gibbse, který jej poprvé formuloval v roce 1875.

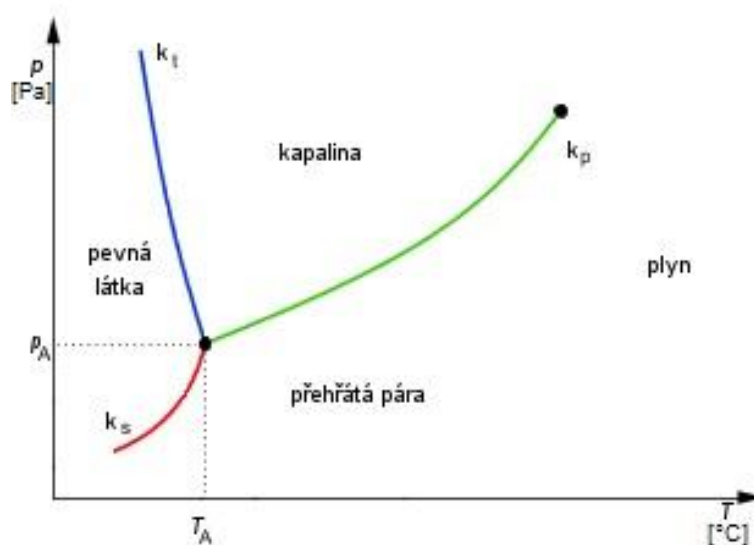
$$v = s + 2 - f$$

Je Gibbsův zákon fází a udává vztah mezi počtem stupňů volnosti (v), počtem složek (s) a počtem fází (f). Platí pouze v soustavách v rovnováze. Počet stupňů volnosti udává počet nezávisle proměnných veličin, které lze měnit tak, že jejich změnou nedojde ke změně počtu a druhu fází v soustavě [34].

Pro dvousložkové soustavy platí $s=2 \Rightarrow$ maximálně $v=3$. Prakticky používáme 2D diagramy při konstantní hodnotě třetí proměnné.

3.2 Fázový diagram

Fázový diagram je grafické vyjádření experimentálně zjištěného rovnovážného fázového chování. U jednosložkové soustavy se obvykle uvádí v souřadnicích $p - T$. Fázový diagram se skládá ze tří křivek: k_p - křivka syté páry znázorňuje rovnovážné stavy mezi kapalinou a její sytou párou; k_t - křivka tání znázorňuje rovnovážný stav mezi pevným a kapalným tělesem téže látky, křivka není ukončena; k_s - křivka sublimační znázorňuje rovnovážný stav mezi pevným tělesem a sytou párou z téže látky [33].



Obr. 10: Fázový diagram

Obsahuje trojný bod, v němž se setkají tři křivky rovnovážné koexistence dvoufázových systémů. Znázorňuje rovnovážný stav soustavy pevné těleso + kapalina + sytá pára [35].

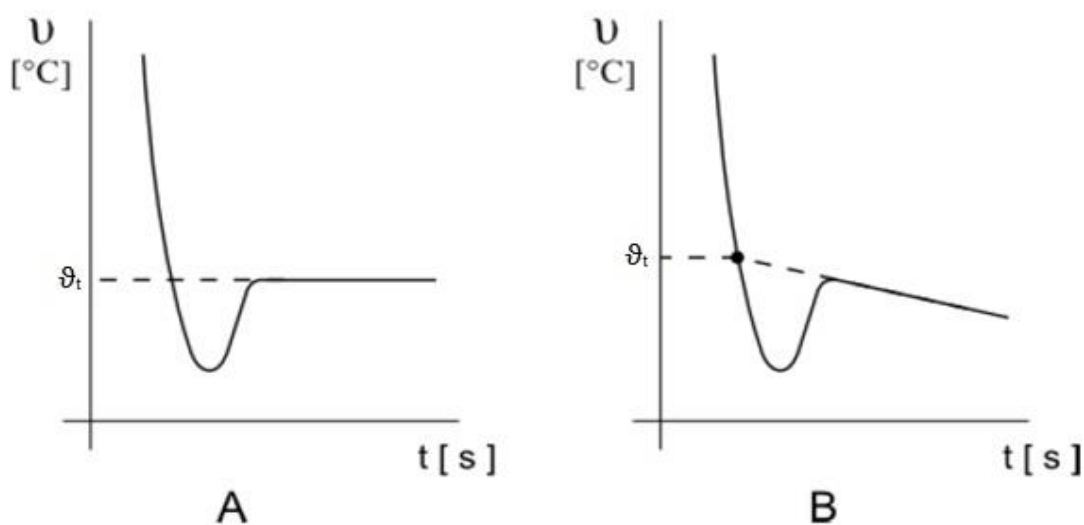
4. Kryoskopie

Kryoskopie je metoda založená na snížení bodu tuhnutí oproti čistému roztoku. Teplota tání směsi rozpouštědla a rozpuštěné látky je nižší, než teplota tání čistého rozpouštědla. Tento děj popisuje třetí Raoultův zákon, který říká: Rozpuštěním látky v rozpouštědle dojde ke snížení jeho bodu tuhnutí. Rozdíl mezi těmito body je přímo úměrný molekulové koncentraci roztoku. Známe-li tzv. kryoskopickou konstantu pro určité rozpouštědlo a koncentraci roztoku, můžeme určit bod tuhnutí roztoku. Kryoskopická konstanta je závislá pouze na vlastnostech rozpouštědla. [36,37]

Snížení bodu tuhnutí závisí od koncentrace rozpuštěné látky

$$\Delta T_K = K_{kr} * m$$

Kde K_{kr} je kryoskopická konstanta [$K \text{ mol}^{-1} \text{ kg}$], m je molalita rozpuštěné látky [mol kg^{-1}]. Kryoskopická konstanta je vždy charakteristická pro každé rozpouštědlo. [37]



Obr. 11A, 11B: Průběh chladnutí čistého rozpouštědla a roztoku.

Průběh křivek chladnutí soustavy v případě, že dochází k podchlazení a návod k odečtení teploty tuhnutí ϑ_i čistého rozpouštědla je schematicky naznačen na obr. 11A, ϑ_i roztoku na obr. 11B. Minimum na křivkách chladnutí představuje počátek tvorby krystalické fáze a určuje zároveň velikost podchlazení soustavy. Teplotu tuhnutí soustavy nalezneme na křivce chladnutí kapalné fáze extrapolací lineární části, jak je zřejmé z obr. 11A, 11B. [37]

Metoda je založená na skutečnosti, že vliv rozpuštěné látky na teplotu tuhnutí závisí na její molekulové hmotnosti. Rozpuštěním této látky v kapalném roztoku dochází ke snížení tlaku par nad roztokem, což se projeví snížením teploty tuhnutí roztoku oproti původnímu. Pro správnou funkci kryoskopie je důležité, aby se rozpouštědlo vylučovalo z roztoku jako čistá složka. [38]

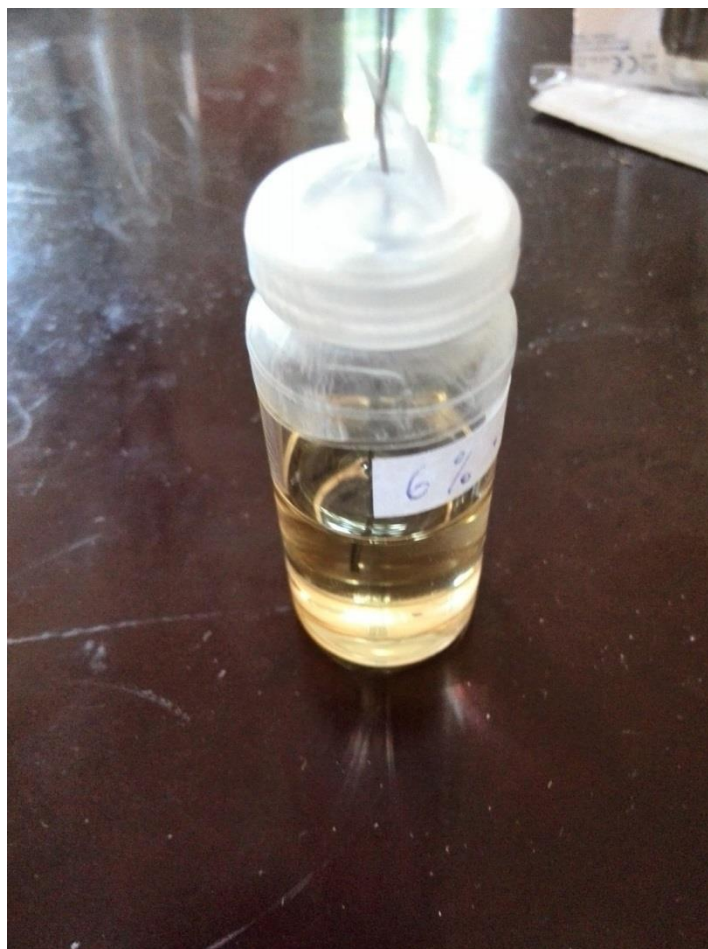
5. Praktická část

Zadání práce:

1. Zpracujte rešerši o rozpouštědlech používaných v lithno – iontových akumulátorech.
2. Seznamte se s metodou kryoskopie a kryoskopickým měřením
3. Připravte a stanovte body tuhnutí daných vzorků
4. Na základě měření vyhodnoťte fázové diagramy a vliv soli na bod tuhnutí.
5. Vyberte nejvhodnější elektrolyt pro použití v lithno – iontových akumulátorech pro nízké teploty

5.1 Postup přípravy vzorků

V rámci laboratoře bylo připraveno celkem 26 vzorků. Rozpouštědla použitá pro přípravu těchto vzorků byly sulfolan, propylenkarbonát, dimethylkarbonát a dimethylsulfon. Vždy byl použit sulfolan v kombinaci s dalším rozpouštědlem ve vzorcích o celkovém objemu 6ml. Koncentrace sulfolanu ve vzorcích v kombinaci s propylenkarbonátem a dimethylkarbonátem byla od 0% do 100% po 10ti procentech objemu vzorku. V kombinaci s dimethylsulfonem byla koncentrace sulfolanu od 85% do 100% po 3% ve vzorku.



Obr. 12: Příklad měřeného vzorku se zavedeným termočlánkem

Tab. 2: Koncentrace připravených vzorků sulfolan - propylenkarbonát

koncentrace sulfolanu [%]	V _{TMS} [ml]	koncentrace propylenkarbonátu [%]	V _{PC} [ml]
100	6	0	0
90	5,4	10	0,6
80	4,8	20	1,2
70	4,2	30	1,8
60	3,6	40	2,4
50	3	50	3
40	2,4	60	3,6
30	1,8	70	4,2
20	1,2	80	4,8
10	0,6	90	5,4
0	0	100	6

Tab. 3: Koncentrace připravených vzorků sulfolan - dimethylkarbonát

koncentrace sulfolanu [%]	V _{TMS} [ml]	koncentrace dimethylkarbonátu [%]	V _{DMC} [ml]
100	6	0	0
90	5,4	10	0,6
80	4,8	20	1,2
70	4,2	30	1,8
60	3,6	40	2,4
50	3	50	3
40	2,4	60	3,6
30	1,8	70	4,2
20	1,2	80	4,8
10	0,6	90	5,4
0	0	100	6

Tab. 4: Koncentrace připravených vzorků sulfolan - dimethylsulfon

koncentrace sulfolanu [%]	V _{TMS} [ml]	koncentrace dimethylsulfonu [%]	V _{DMSO} [ml]
100	6	0	0
97	5,82	3	0,18
94	5,64	6	0,36
91	5,46	9	0,54
88	5,28	12	0,72
85	5,1	15	0,9

Všechna použitá rozpouštědla byla předem vysušena pro docílení co nejpřesnějších výsledků. Voda obsažená ve vzdušné vlhkosti by totiž tyto měření znehodnotila. Totéž platí i pro později přidaný chloristan lithný.

Z důvodu, že dimethylsulfon je za pokojové teploty tuhá látka, museli jsme si vypočítat množství dimethylsulfonu, které jsme pak přidali do sulfolanu, pro dosažení potřebné koncentrace vzorku. Použili jsme tedy vzorec pro výpočet hmotnosti, odvozený ze vzorce pro výpočet hustoty látky:

$$\rho = \frac{m}{V} \left[\frac{g}{cm^3} \right] \rightarrow m = \rho \times V [g]$$

za hustotu jsme pak dosadili 1,45g/cm³ a za objem potřebnou koncentraci vyjádřenou v ml. Tedy například pro dosažení 3%-ní koncentrace byl dosažen objem o hodnotě 3% ze 6ml vzorku což je 0,18ml. Jednotlivé objemy jsou vyjádřeny v tabulce číslo 3.

Tab. 5: Objem dosažený do vzorce pro dosažení koncentrace dimethylsulfonu

koncentrace dimethylsulfonu [%]	V_{DMSO} [ml]
0	0
3	0,18
6	0,36
9	0,54
12	0,72
15	0,9

Příklad výpočtu hmotnosti dimethylsulfonu ve vzorku:

$$m = 1,45 \times 0,18 = 0,261g$$

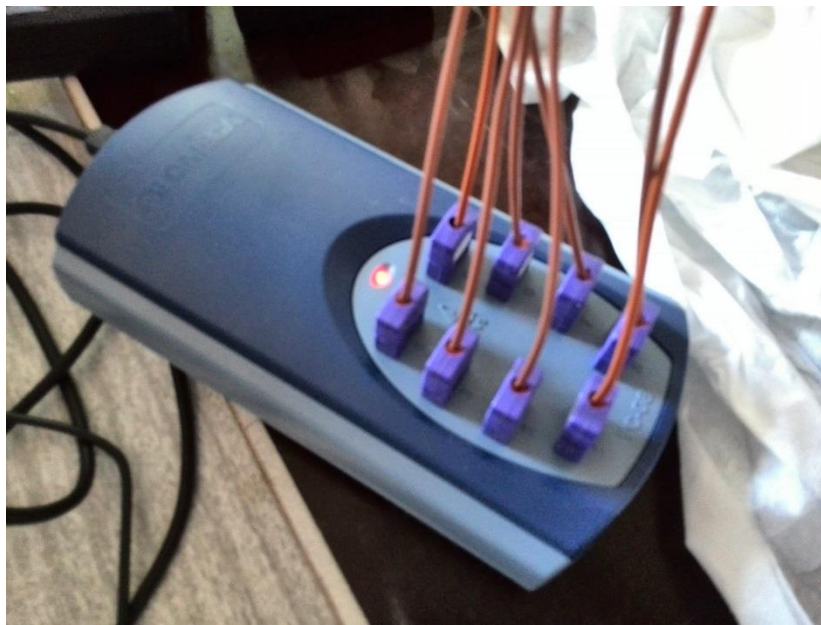
Tab. 6: Jednotlivé hmotnosti dimethylsulfonu ve vzorcích

koncentrace dimethylsulfonu [%]	m [g]
3	0,261
6	0,522
9	0,783
12	1,044
15	1,309

5.2 Postup měření

Do jednotlivých vzorků jsme zavedli termočlánky připojené k přístroji TC-08 od firmy OMEGA (obr. 13) tak, aby se nedotýkaly stěn nádoby. Ten byl pak připojen k PC a pomocí programu PicoLog jsme zaznamenávali teploty vzorků při jejich ochlazování. Jednotlivé vzorky jsme umístili do kádinky s líhem. Do této kádinky jsme poté přilévali tekutý dusík, přičemž program v PC zaznamenával teploty vzorků v intervalech po jedné sekundě, přičemž jsme i vizuálně kontrolovali zmrznutí vzorku.

Pak, vyhodnocením kryoskopických křivek pro jednotlivé vzorky, jsme získali teploty tuhnutí pro různé koncentrace rozpouštědel. Každé měření bylo zopakováno třikrát s tím, že jako výsledná hodnota se použil průměr naměřených hodnot.



Obr. 13: TC-08

Parametry TC-08:

- Rozsah teplot -270°C až 1820°C
- Možnost připojení termočlánků typu J, K, T, E, R, S, B, N
- Vysoká přesnost a rozlišení
- Rychlost čtení až 10 hodnot za sekundu

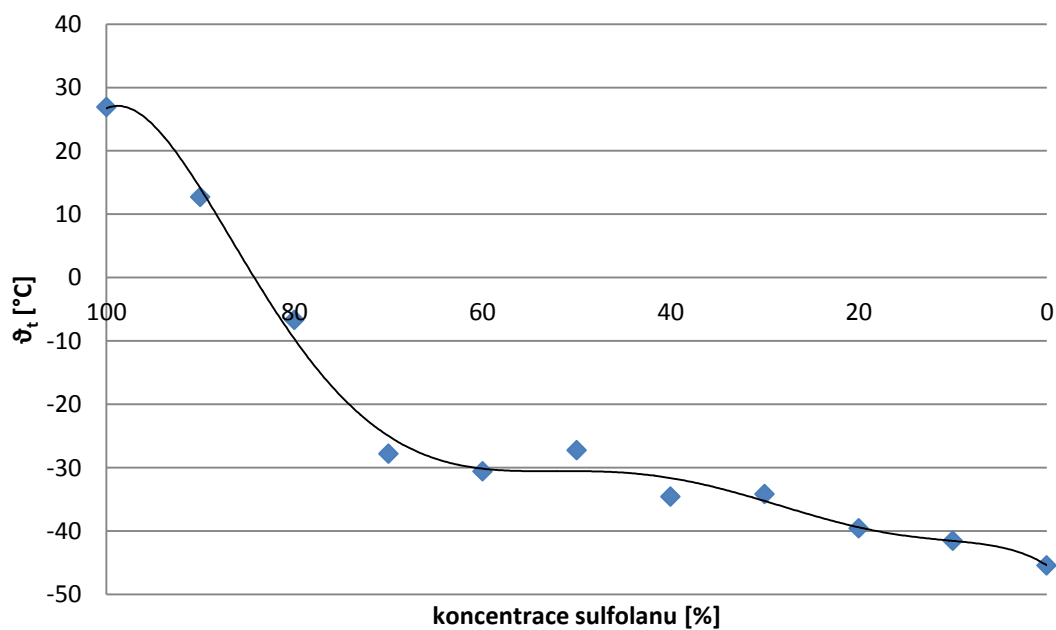
5.3 Měření bodů tuhnutí aprotických rozpouštědel

Na ose x je uvedena koncentrace sulfolanu v jednotlivých vzorcích, zbytek je pak doplněním buď PC, DMC nebo DMSO. Na ose y jsou pak uvedeny hodnoty teplot tuhnutí.

Tab. 7: Teploty tuhnutí pro směs TMS – PC

TMS [%]	PC [%]	ϑ_{t1} [°C]	ϑ_{t2} [°C]	ϑ_{t3} [°C]	ϑ_t [°C]
100	0	27,1	26,8	26,9	26,93
90	10	12,6	12,8	12,7	12,70
80	20	-6,6	-6,6	-6,8	-6,67
70	30	-27,7	-27,9	-27,9	-27,83
60	40	-30,6	-30,7	-30,5	-30,60
50	50	-27,4	-27,1	-27,3	-27,27
40	60	-34,5	-34,6	-34,7	-34,60
30	70	-34,1	-34,2	-34,2	-34,17
20	80	-39,5	-39,6	-39,6	-39,57
10	90	-41,5	-41,7	-41,5	-41,57
0	100	-45,4	-45,4	-45,5	-45,43

Kryoskopická křivka směsi TMS - PC

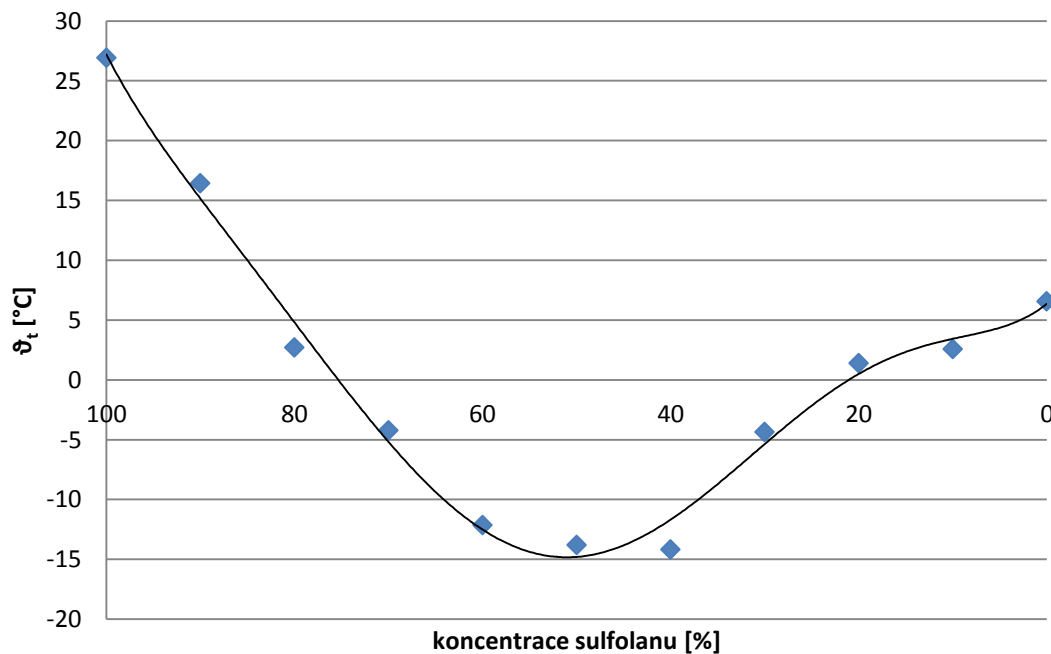


Obr. 14: Teploty tuhnutí pro jednotlivé koncentrace TMS – PC

Tab. 8: Teploty tuhnutí pro směs TMS - DMC

TMS [%]	DMC [%]	ϑ_{t1} [°C]	ϑ_{t2} [°C]	ϑ_{t3} [°C]	ϑ_t [°C]
100	0	27,1	26,8	26,9	26,93
90	10	16,5	16,4	16,4	16,43
80	20	2,7	2,8	2,6	2,70
70	30	-4,3	-4,1	-4,3	-4,23
60	40	-12,1	-12,1	-12,2	-12,13
50	50	-13,7	-13,9	-13,8	-13,80
40	60	-14,2	-14,1	-14,2	-14,17
30	70	-4,4	-4,4	-4,3	-4,37
20	80	1,4	1,3	1,5	1,40
10	90	2,7	2,5	2,5	2,57
0	100	6,4	6,7	6,6	6,57

Kryoskopická křivka směsi TMS - DMC

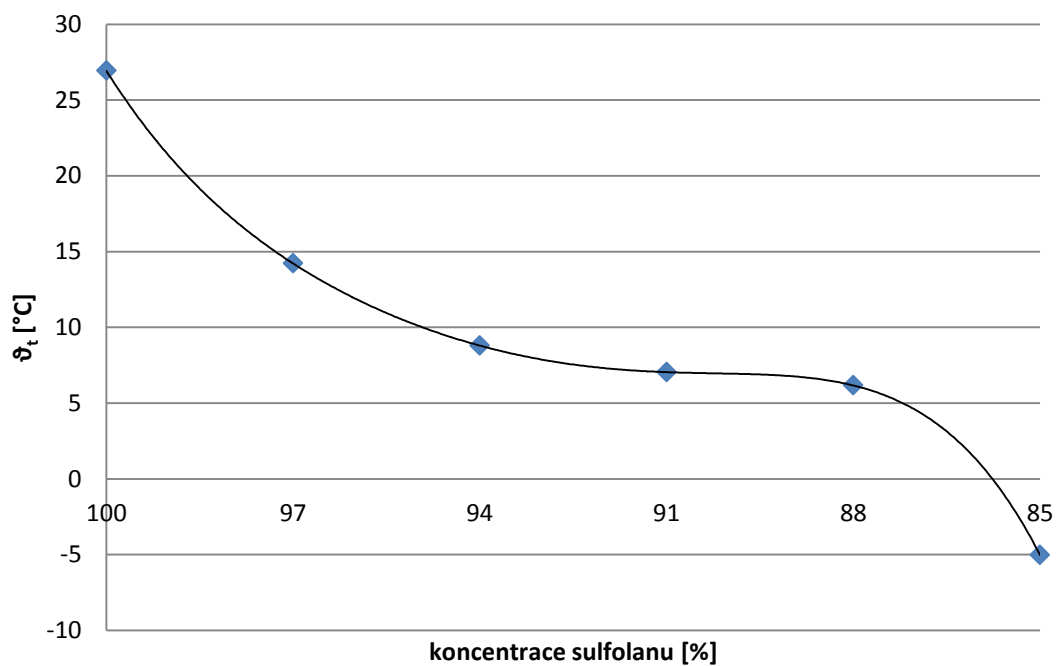


Obr. 15: Teploty tuhnutí pro jednotlivé koncentrace TMS – DMC

Tab. 9: Teploty tuhnutí pro směs TMS - DMSO

TMS [%]	DMSO [%]	ϑ_{t1} [°C]	ϑ_{t2} [°C]	ϑ_{t3} [°C]	ϑ_t [°C]
100	0	27,1	26,8	26,9	26,93
97	3	8,64	17,18	16,83	14,22
94	6	9,5	9,19	7,7	8,80
91	9	6,91	7,49	6,74	7,05
88	12	5,76	5,61	7,13	6,17
85	15	-4,13	-3,72	-7,23	-5,03

Kryoskopická křivka směsi TMS - DMSO



Obr. 16: Teploty tuhnutí pro jednotlivé koncentrace TMS – DMSO

5.4 Měření bodů tuhnutí elektrolytů

Pro další sérii měření byla do všech vzorků přidána elektrolytická sůl, konkrétně chloristan lithný LiClO_4 . Tato sůl byla přidávána v jedno-molární koncentraci a hmotnost soli, potřebná pro dosažení této koncentrace, byla vypočítána podle vzorce:

$$m = M \times c \times V$$

kde m je hmotnost rozpuštěného chloristanu lithného v gramech [g], M je molární hmotnost v gramech na mol [g/mol], c je koncentrace rozpuštěné látky v molech na liter [mol/l] a V je objem vzorku v litrech [l]. V normálních podmínkách by rozpuštění soli trvalo v některých vzorcích i několik dní (3-4), proto byly jednotlivé vzorky míchány po dobu dvou dnů pro docílení úplného rozpuštění soli ve vzorcích. Výsledné množství přidaného chloristanu lithného bylo tedy:

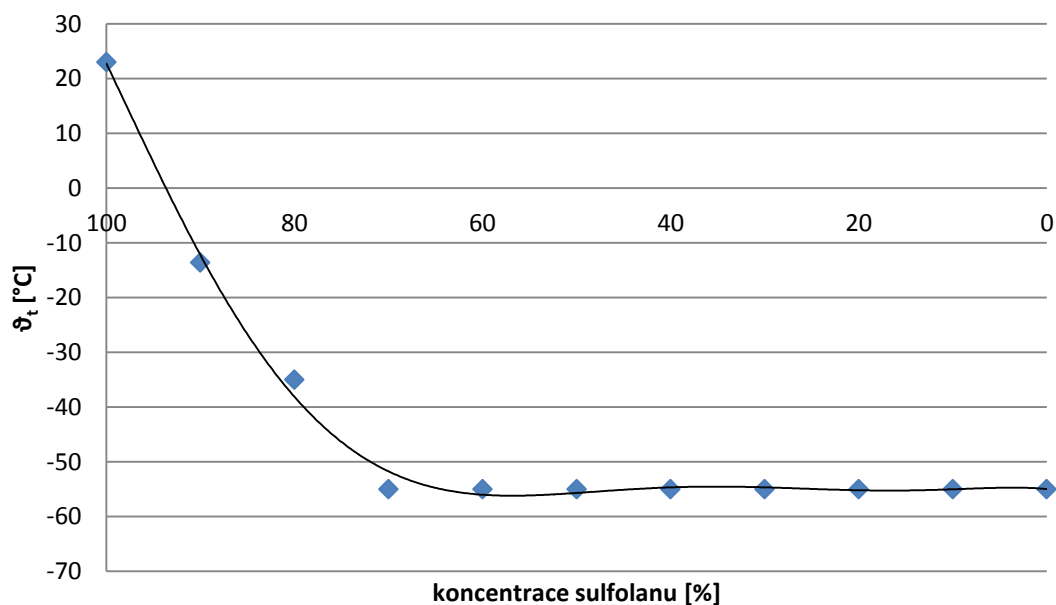
$$m = 106,39 \times 1 \times 0,006 = 0,6383g$$

Z důvodu možnosti použití měřených elektrolytů pro běžné aplikace bylo měření ukončeno při dosažení teploty -55°C i za situace nezamrznutí vzorku.

Tab. 10: Teploty tuhnutí pro směs TMS – PC + sůl

TMS [%]	PC [%]	ϑ_{t1} [°C]	ϑ_{t2} [°C]	ϑ_{t3} [°C]	ϑ_t [°C]
100	0	24,47	22,54	21,94	22,98
90	10	-28,2	-23,61	-21,95	-24,59
80	20	-55	-55	-55	-55,00
70	30	-55	-55	-55	-55,00
60	40	-55	-55	-55	-55,00
50	50	-55	-55	-55	-55,00
40	60	-55	-55	-55	-55,00
30	70	-55	-55	-55	-55,00
20	80	-55	-55	-55	-55,00
10	90	-55	-55	-55	-55,00
0	100	-55	-55	-55	-55,00

Kryoskopická křivka směsi TMS - PC + LiClO₄

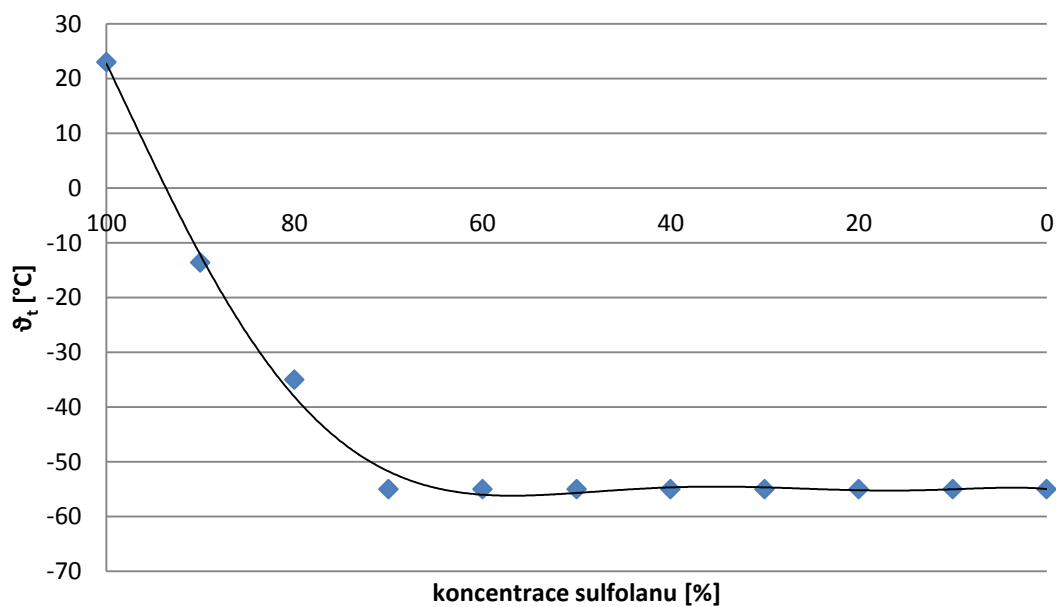


Obr. 17: Teploty tuhnutí pro jednotlivé koncentrace TMS – PC + sůl

Tab. 11: Teploty tuhnutí pro směs TMS – DMC + sůl

TMS [%]	DMC [%]	ϑ_{t1} [°C]	ϑ_{t2} [°C]	ϑ_{t3} [°C]	ϑ_t [°C]
100	0	24,47	22,54	21,94	22,98
90	10	-18,23	-9,25	-13,4	-13,63
80	20	-32,83	-36,57	-35,58	-34,99
70	30	-55	-55	-55	-55,00
60	40	-55	-55	-55	-55,00
50	50	-55	-55	-55	-55,00
40	60	-55	-55	-55	-55,00
30	70	-55	-55	-55	-55,00
20	80	-55	-55	-55	-55,00
10	90	-55	-55	-55	-55,00
0	100	-55	-55	-55	-55,00

Kryoskopická křivka směsi TMS - DMC + LiClO₄

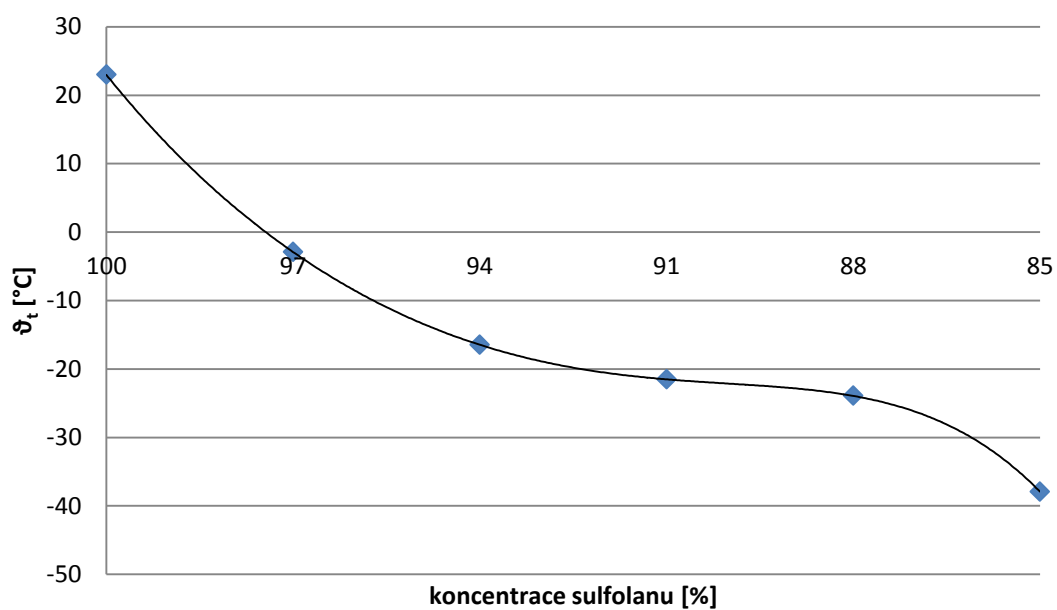


Obr. 18: Teploty tuhnutí pro jednotlivé koncentrace TMS – DMC + sůl

Tab. 12: Teploty tuhnutí pro směs TMS – DMSO + sůl

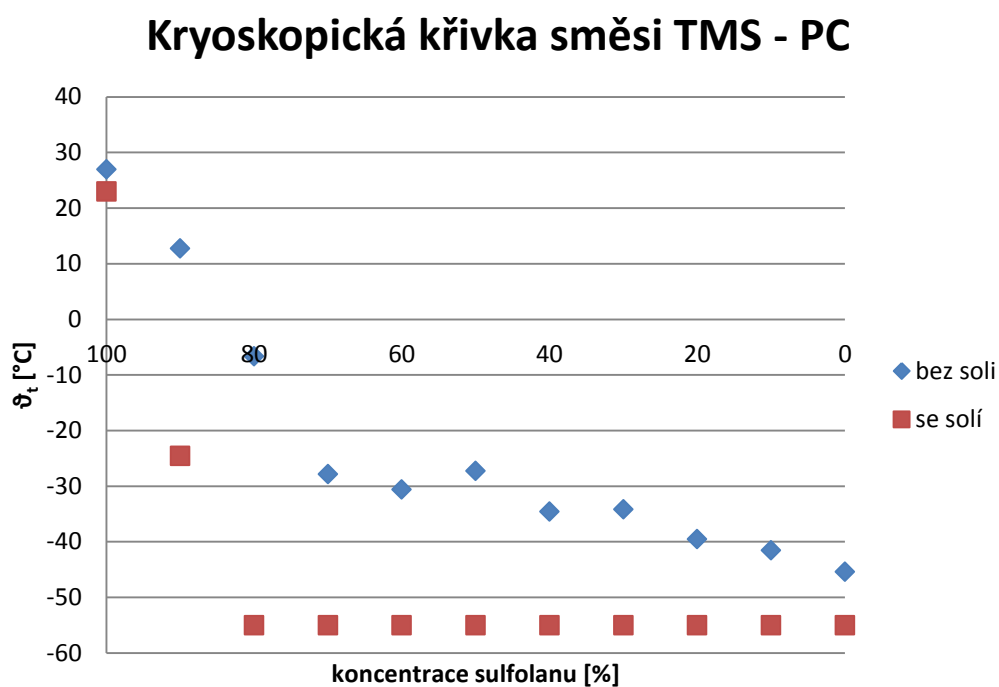
TMS [%]	DMSO [%]	ϑ_{t1} [°C]	ϑ_{t2} [°C]	ϑ_{t3} [°C]	ϑ_t [°C]
100	0	24,47	22,54	21,94	22,98
97	3	2,16	-6,44	-4,46	-2,91
94	6	-19,89	-12,84	-16,67	-16,47
91	9	-21,48	-23,3	-19,75	-21,51
88	12	-21,68	-24,79	-25,33	-23,93
85	15	-36,69	-38,49	-38,62	-37,93

Kryoskopická křivka směsi TMS - DMSO + LiClO₄

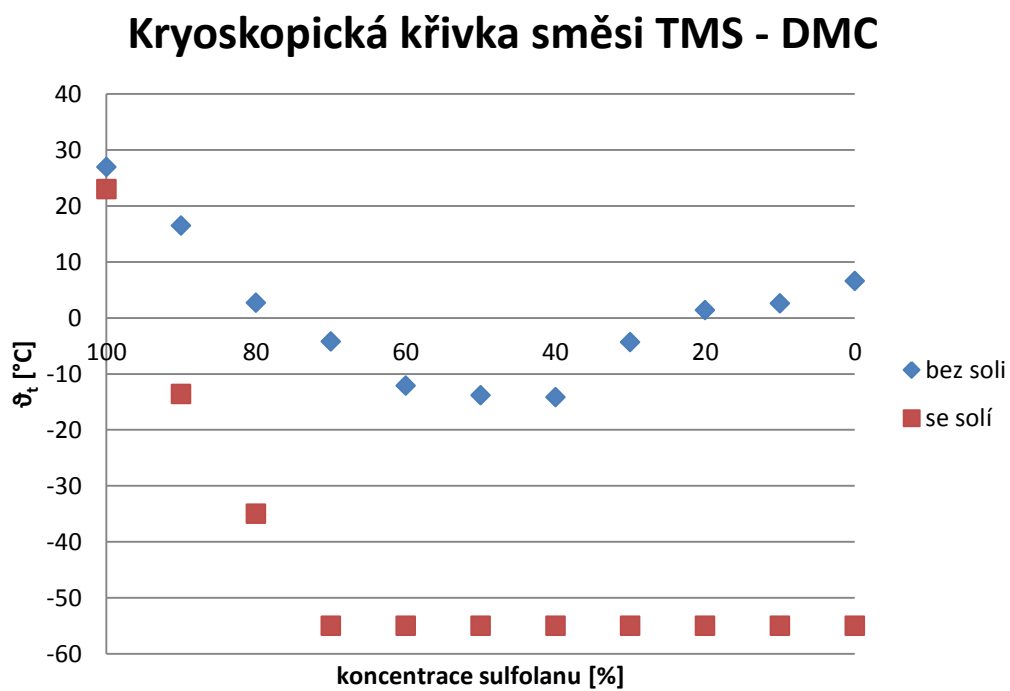


Obr. 19: Teploty tuhnutí pro jednotlivé koncentrace TMS – DMSO + sůl

5.5 Vliv přidání soli na teplotu tuhnutí

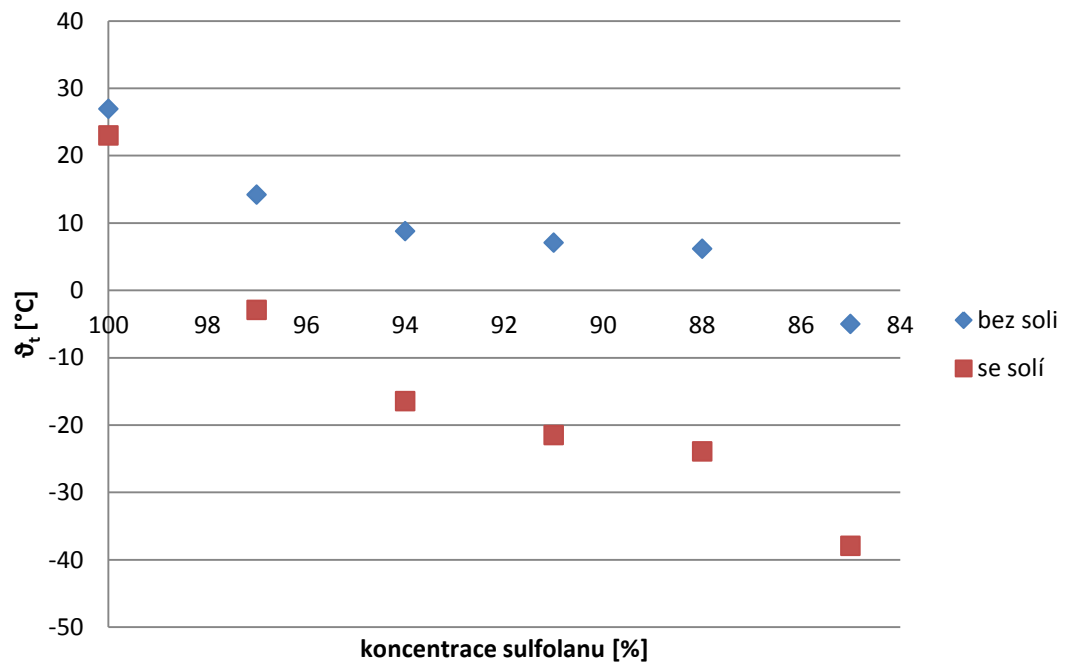


Obr. 20: Vliv soli na teplotu tuhnutí směsi TMS – PC



Obr. 21: Vliv soli na teplotu tuhnutí směsi TMS – DMC

Kryoskopická křivka směsi TMS - DMSO



Obr. 22: Vliv soli na teplotu tuhnutí směsi TMS – DMSO

Závěr

Hlavním cílem diplomové práce bylo změřit fázové diagramy aprotických rozpouštědel a elektrolytů a dále pak posouzení vlivu přidání chloristanu lithného na teploty tuhnutí vzorků.

V teoretické části práce byly popsány vlastnosti a konstrukce lithium-iontových akumulátorů, dále pak procesy týkající se jejich funkce, dělení a vlastnosti rozpouštědel důležitých pro použití v akumulátorech a přehled rozpouštědel použitých v praktické části.

V praktické části byly použity rozpouštědla sulfolan, propylenkarbonát, dimethylkarbonát a dimethylsulfon. Hlavním rozpouštědlem byl sulfolan z důvodu jeho vysoké teploty vzplanutí, čímž může významně zvýšit bezpečnost při použití v akumulátorech. Ostatní rozpouštědla byla vybrána pro lepší parametry, které pak mohou ovlivnit elektrické vlastnosti elektrolytu; ať už to byla vyšší permitivita nebo nižší viskozita než je tomu u sulfolanu. Solí přidávanou do směsí rozpouštědel byl chloristan lithný.

Při vlastním měření bodů tuhnutí byly nejdříve změřeny teploty pro směsi rozpouštědel a následně pak, po přidání soli do vzorků i pro elektrolyty. V grafu pro kombinaci TMS – PC (obr. 14) je vidět až na výjimku postupná klesající křivka v závislosti na úbytku sulfolanu ve směsi. V grafu pro kombinaci TMS - DMC (obr. 15) vidíme pokles až do tzv. eutektického bodu s hodnotou ϑ_t $-14,17^\circ\text{C}$, od kterého křivka zase stoupá. V grafu pro kombinaci TMS – DMSO (obr. 16) můžeme opět vidět klesající křivku s nárůstem koncentrace dimethylsulfonu ve vzorku.

V další části, kde jsme již měli připravené elektrolyty, můžeme vidět pokles celých průběhů u všech tří kombinací rozpouštědel (obr. 17, 18, 19). Jednotlivé měření byly přerušeny při dosažení teploty -55°C i přestože vzorky nemusely být zmrzlé, protože běžné aplikace akumulátorů můžeme uvažovat do -30°C . U grafů obr. 20, 21, 22 můžeme vidět, jak velký dopad na teplotu tuhnutí má přidání chloristanu do směsi rozpouštědel.

Vhodným složením pro směs sulfolan – dimethylsulfon se tedy jeví koncentrace TMS 85% - DMSO 15%, u které jsme dosáhli relativně nízké teploty tuhnutí pro běžné použití a to $-37,93^{\circ}\text{C}$. Pro směs sulfolan – propylenkarbonát, můžeme uvažovat kombinace s obsahem propylenkarbonátu od 20-ti procent ve směsi výše. Pro směs sulfolan - dimethylkarbonát, platí totéž pouze od obsahu 30-ti procent dimethylkarbonátu ve směsi.

Seznam použitých zdrojů

[1] Li-Ion Battery Pack, *Electronic Lab*, [online]. [cit. 2014-05-15]. Dostupné z: http://www.electronics-lab.com/articles/Li_Ion_reconstruct/index.html

[2] How Lithium-ion Batteries Work. *Howstuffwork* [online]. [cit. 2014-03-12]. Dostupné z: <http://electronics.howstuffworks.com/everyday-tech/lithium-ion-battery1.htm>

[3] REDDY, Arava Leela Mohana, Subbiah NAGARAJAN, Porramate CHUMYIM, Sanketh R. GOWDA, Padmanava PRADHAN, Swapnil R. JADHAV, Madan DUBEY, George JOHN a Pulickel M. AJAYAN. Lithium storage mechanisms in purpurin based organic lithium ion battery electrodes. *Scientific Reports* [online]. 2012-12-11, vol. 2, s. - [cit. 2014-05-06]. Dostupné z: <http://www.nature.com/doifinder/10.1038/srep00960>

[4] Disociace a iontové rovnováhy, *Ústav procesní a zpracovatelské techniky FS ČVUT v Praze* [online]. [cit. 2014-03-21]. Dostupné z: http://www1.fs.cvut.cz/cz/U218/pedagog/predmety/1rocnik/chemie1r/prednes/Ch_pre dn10-DIor.pdf

[5] Elektrolyt, elektrolýza, *Encyklopedie fyziky* [online]. [cit. 2014-04-15]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/278-elektrolyt-elektrolyza>

[6] Objemová elektrochemie, [online]. [cit. 2014-04-16]. Dostupné z: <http://fch.upol.cz/skripta/zofc/ofch/elektrochemie.ppt>

[7] VONDRÁK, Jiří. *Interkalační pochody v chemických zdrojích proudu*. 1. vyd. Brno: VUT v Brně, 2001, 21 s. ISBN 80-214-1841-9.

[8] JIRÁK, T. *Materiály a komponenty pro lithno iontové zdroje proudu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2010. 120s. Vedoucí disertační práce Prof. Ing. Jiří Vondrák DrSc.

[9] Lithium perchlorate, *ChemSpider* [online]. [cit. 2014-04-22]. Dostupné z: <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.133514.html>

[10] Lithium chloride, *SIGMA-ALDRICH* [online]. [cit. 2014-04-28]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/203637>

[11] CHANDRASEKARAN, R., M. KOH, Y. OZHAWA, H. AOYOMA a T. NAKAJIMA. Electrochemical cell studies on fluorinated natural graphite in propylene carbonate electrolyte with difluoromethyl acetate (MFA) additive for low temperature lithium battery application. *Journal of Chemical Sciences* [online]. 2009, vol. 121, issue 3, s. 339-346 [cit. 2013-12-17]. DOI: 10.1007/s12039-009-0039-2.

[12] KOLOSNITSYN V. S., SLOBODCHIKOVA N. V., KARICHKOVSKAYA N. V., SHEINA L. V. Physicochemical properties of lithium perchlorate solutions in mixtures of sulfolane with 1,3-dioxolane. *Russian journal of Applied Chemistry*. 2001, vol. 74, issue 4, s.576-579 [cit. 2013-11-21].

[13] Klikorka J., Hájek B., Votinský J., *Obecná a anorganická chemie*, 2. vydání, Praha 1989

[14] SEDLAŘÍKOVÁ M., *Polymerní gelové elektrolyty a jejich využití v elektrotechnice*, Habilitační práce, Brno: 2003

[15] Petr Dvořák, *Superkondenzátory (Elektrochemické kondenzátory)*. Ústav Elektrotechnologie, FEKT VUT, Brno: 2010 [online]. [cit. 2013-01-28]. Dostupné z: <http://energie.tzb-info.cz/teorie-obnovitelna-energie/6710-superkondenzatory>

[16] MARCUS, Y. *The properties of solvents*. 1. vyd. New York: Wiley, c1998, xiv, 239 p. ISBN 04-719-8369-1

[17] Rozpouštědla v analytické chemii [online]. [cit. 2013-01-28]. Dostupné z: www.natur.cuni.cz/analchem/nesmerak/1314_nevoda_01.pdf

[18] MÁČA, J. Elektrolyty s rozpouštědly typu sulfolanu. Brno: Vysoké učení technické v Brně, fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2011. 69s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.

[19] Sulfolane, *Chemicaland21* [online]. [cit. 2013-11-03]. Dostupné z: <http://www.chemicaland21.com/industrialchem/solalc/SULFOLANE.htm>

[20] tetrahydrothiophene-S,S-dioxide, *Springer Materials* [online]. [cit. 2014-01-23]. Dostupné z: <http://www.springermaterials.com/docs/substance/UWLTLDLRBEXMDJG.html>

[21] XING, Lidan, Jenel VATAMANU, Oleg BORODIN, Grant D. SMITH a Dmitry BEDROV. Electrode/Electrolyte Interface in Sulfolane-Based Electrolytes for Li Ion Batteries: A Molecular Dynamics Simulation Study. *The Journal of Physical Chemistry C* [online]. Washington: American Chemical Society, 2012-11-15, vol. 116, issue 45, s. 23871-23881 [cit. 2013-12-17]. DOI: 10.1021/jp3054179.

[22] ZARETSKII, M. I., V. V. RUSAK, E. M. CHARTOV, Grant D. SMITH a Dmitry BEDROV. Using propylene carbonate in extraction and absorption: A

review. *Coke and Chemistry* [online]. Washington: American Chemical Society, 2008, vol. 51, issue 3, s. 101-104 [cit. 2013-12-17]. DOI: 10.3103/S1068364X08030095.

[23] Propylene carbonate 3D balls [online]. [cit. 2014-01-23]. Dostupné z: http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/6/64/%28S%29-Propylene_carbonate_3D_ball.png

[24] Propylene Carbonate, *SIGMA-ALDRICH* [online]. [cit. 2013-11-06]. Dostupné z: http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?N4=W502804|ALDRICH&N5=SEARCH_CONCAT_PNO|BRAND_KEY&F=SPEC

[25] Kang Xu, *Lithium Bis(oxalato)borate Stabilizes Graphite Anode in Propylene Carbonate*, *Electrochem. Solid-State Lett.*, Volume 5, Issue 11, pp. A259-A262 (2002), [cit. 2013-10-12]. Dostupné z: <http://scitation.aip.org/getabs/servlet/GetabsServlet?prog=normal&id=ESLEF600000500001100A259000001&idtype=cvips&gifs=yes&ref=no>

[26] Dimethyl Carbonate, *SPECIAL MATERIAL COMPANY* [online]. [cit. 2013-11-04]. Dostupné z: http://www.dimethylcarbonate.com/dimethyl_carbonate_msds.html

[27] Uses of Dimethyl Carbonate, *EHOW* [online]. [cit. 2013-11-10]. Dostupné z: http://www.ehow.com/info_8365847_uses-dimethyl-carbonate.html

[28] Dimethyl carbonate, *Springer Materials* [online]. [cit. 2014-03-10]. Dostupné z: <http://www.springermaterials.com/docs/substance/CXNTTSUDJFUQZHTN.html>

[29] MACA, J, M FRK, Z ROZSIVALOVA a M SEDLARIKOVA. Properties of Sulfolane Based Aprotic Electrolytes. *Portugaliae Electrochimica Acta* [online]. 2013,

vol. 31, issue 6, s. 321-330 [cit. 2014-04-28]. DOI: 10.4152/pea.201306321. Dostupné z: http://www.peacta.org/articles_upload/PEA_31_6_2013_321_330.pdf

[30] Methylsulfonylmethane, *Monograph* [online]. [cit. 2014-03-10]. Dostupné z: <http://www.thorne.com/altmedrev/.fulltext/8/4/438.pdf>

[31] Dimethyl sulfone 3D balls [online]. [cit. 2014-04-10]. Dostupné z: <http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/1/19/Dimethyl-sulfone-3D-balls.png>

[32] Dimethyl sulfone, *Chemical Book* [online]. [cit. 2014-05-02]. Dostupné z: http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB2193076.htm

[33] Fázová rovnováha, *Základy fyzikální chemie* [online]. [cit. 2013-11-29]. Dostupné z: <http://cheminfo.chemi.muni.cz/ianua/ZFCh/faze/index.htm>

[34] Fázové rovnováhy, *Ústav procesní a zpracovatelské techniky FS ČVUT v Praze* [online]. [cit. 2013-12-04]. Dostupné z: http://www1.fs.cvut.cz/cz/U218/pedagog/predmety/1rocnik/chemie1r/prednes/Ch_pre dn06-Fr1.pdf

[35] Fázový diagram čisté složky, *Základy fyzikální chemie* [online]. [cit. 2013-12-03]. Dostupné z: http://cheminfo.chemi.muni.cz/ianua/ZFCh/faze/cista_slozka.htm

[36] Kryoskopické stanovenie mólových hmotností, *Posterus* [online]. [cit. 2013-11-14]. Dostupné z: <http://www.posterus.sk/?p=8243>

[37] Zuzková, I. a kolektiv, *Praktikum z fyzikální chemie* – Univerzita Karlova Přírodovědecká fakulta Praha 2009, 27 stran

[38] MÁČA,J: *Decreasing of melting point of sulfolane*. Brno: Vysoké učení technické v Brně. Online z: <http://www.feec.vutbr.cz/EEICT/2011/sbornik/02-Magisterske%20projekty/06-Mikroelektronika%20a%20technologie/05-xmacaj00.pdf>

Seznam použitých zkratek a symbolů

Zkratka	Význam
Li-ion	- lithium-ion
NiMH	- nikl-metal hydride
CO ₂	- oxid uhličitý
NaCl	- chlorid sodný
LiClO ₄	- chloristan lithný
Li	- lithium
Na	- sodík
K	- draslík
α	- stupeň disociace
n_{i0}	- počáteční látkové množství elektrolytu
n_i	- látkové množství v rovnováze
Na ⁺	- kationt sodíku
Cl ⁻	- aniont chloridu
m	- hmotnost
A	- elektrochemický ekvivalent látky
Q	- elektrický náboj
I	- elektrický proud
t	- čas
EC	- ethylenkarbonát
PC	- propylenkarbonát
DMC	- dimethylkarbonát
DEC	- diethylkarbonát
OH	- hydroxyl
CH ₃ CN	- acetonitril
(CH ₂) ₃ OCO	- butyrolakton
HCON(CH ₃) ₂	- dimethylformamid

Zkratka	Význam
$C_2H_4(OCH_3)_2$	- dimethoxyethan
$C_4H_6O_3$	- propylenkarbonát
$(CH_3)SO$	- dimethylsulfoxid
H_2O	- voda
Et_4NPF_6	- tetraethylammonium hexafluorofosfát
Bu_4NPF_6	- tetrabutylammonium hexafluorofosfát
ϵ_r	- relativní permitivita
TMS	- tetramethylen sulfon
$C_4H_8O_2S$	- sulfolan
$C_4H_6O_3$	- propylenkarbonát
H_2S	- sulfan
COS	- karbonylsulfid
LiBOB	- lithium bis(oxalato)borate
$C_3H_6O_3$	- dimethylkarbonát
DMSO ₂	- dimethylsulfon
MSM	- methylsulfonylmethan
$C_2H_6O_2S$	- dimethylsulfon
v	- počet stupňů volnosti
s	- počet složek
f	- počet fází
p	- tlak
k_p	- křivka páry
k_t	- křivka tání
k_s	- sublimační křivka
K_{kr}	- kryoskopická konstanta
m	- molalita rozpuštěné látky
ϑ_t	- teplota tuhnutí
M	- molární hmotnost

Zkratka	Význam
c	- koncentrace
V	- objem
ρ	- hustota

Seznam obrázků

- Obr. 1 - Řez válcovým akumulátorem
- Obr. 2 - Proces nabíjení lithium-iontového akumulátoru
- Obr. 3 - Proces vybíjení lithium-iontového akumulátoru
- Obr. 4 - Disociace látek s iontovou mřížkou
- Obr. 5 - Molekula chloristanu lithného
- Obr. 6 - Molekula sulfolanu
- Obr. 7 - Molekula propylenkarbonátu
- Obr. 8 - Molekula dimethylkarbonátu
- Obr. 9 - Molekula dimethylsulfonu
- Obr. 10 - Fázový diagram
- Obr. 11 - Průběh chladnutí čistého rozpouštědla a roztoku
- Obr. 12 - Příklad měřeného vzorku se zavedeným termočlánkem
- Obr. 13 - TC-08
- Obr. 14 - Teploty tuhnutí pro jednotlivé koncentrace TMS – PC
- Obr. 15 - Teploty tuhnutí pro jednotlivé koncentrace TMS – DMC
- Obr. 16 - Teploty tuhnutí pro jednotlivé koncentrace TMS – DMSO
- Obr. 17 - Teploty tuhnutí pro jednotlivé koncentrace TMS – PC + sůl
- Obr. 18 - Teploty tuhnutí pro jednotlivé koncentrace TMS – DMC + sůl
- Obr. 19 - Teploty tuhnutí pro jednotlivé koncentrace TMS – DMSO + sůl
- Obr. 20 - Vliv soli na teplotu tuhnutí směsi TMS – PC
- Obr. 21 - Vliv soli na teplotu tuhnutí směsi TMS – DMC
- Obr. 22 - Vliv soli na teplotu tuhnutí směsi TMS – DMSO