



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

CHARAKTERIZACE ELEKTROLYTŮ NA BÁZI SMĚSI IONTOVÁ KAPALINA A APROTICKÉ ROZPOUŠTĚDLO

ELECTROLYTES CHARACTERIZATION BASED ON MIXTURES OF IONIC LIQUIDS AND APROTIC SOLVENTS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Martin Šašek

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Josef Máca

BRNO 2017



Diplomová práce

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

Ústav elektrotechnologie

Student: Bc. Martin Šašek

ID: 120803

Ročník: 2

Akademický rok: 2016/17

NÁZEV TÉMATU:

Charakterizace elektrolytů na bázi směsi iontová kapalina a aprotické rozpouštědlo

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Provedte rešerši stavu vědění v oblasti iontových kapalin a aprotických rozpouštědel pro použití v lithiových a sodných akumulátorech. Seznamte se s metodikou měření měrných vodivostí, impedanční spektroskopie a potenciálových oken. Ze získaných poznatků sepište teoretickou část. V praktické části připravte směsi iontových kapalin s rozpouštědly s vhodnou lithnou nebo sodnou solí a stanovte měrné vodivosti a potenciálová okna daných směsí. Měření proveďte při pokojových podmínkách. Z výsledků stanovte nejvhodnější kombinace pro použití jak v lithiových tak v sodíkových akumulátorech.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího diplomové práce.

Termín zadání: 6.2.2017

Termín odevzdání: 25.5.2017

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

Práce se zabývá kapalnými aprotickými elektrolyty na bázi směsí iontová kapalina a rozpouštědlo. Jako výchozí iontová kapalina byla využita směs EmimBF₄, tedy, 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluórborát. Jako rozpouštědla byly zvoleny směsi propylenkarbonát, etylenkarbonát a dimetylkarbonát. Elektrolyty byly obohaceny dvěma soli LiBF₄ a NaBF₄, z výsledných směsí byly vybrány nejvhodnější elektrolyty pro Li-ion a Na-ion akumulátory. Elektrolyty byly vybrány s přihlédnutím na požadované vlastnosti: šířka potenciálového okna, měrná elektrická vodivost a v neposlední řadě bezpečnost.

KLÍČOVÁ SLOVA

EmimBF₄, PC, EC, DMC, Na-ion, Li-ion, LiBF₄, NaBF₄, EIS, voltametrie

ABSTRACT

The thesis deals with liquid aprotic electrolytes based on mixtures of ionic liquid and solvent. EmimBF₄, namely 1-ethyl-3-ethylimidazolium tetra fluoroborate, was used as the starting ionic liquid. A mixture of propylene carbonate, ethylene carbonate and dimethyl carbonate was used as solvents. Electrolytes were enriched with two electrolyte salts LiBF₄ and NaBF₄ from the resulting mixtures selected the most suitable electrolytes for Li-ion and Na-ion accumulators. Electrolytes were selected taking into account the required properties: the width of the potential window, the measured electrical conductivity and, last but not least, the safety.

KEYWORDS

EmimBF₄, PC, EC, DMC, Na-ion, Li-ion, LiBF₄, NaBF₄, EIS, voltametrie

ŠAŠEK, M. *Charakterizace elektrolytů na bázi směsi iontová kapalina a aprotické rozpouštědlo*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2017. 83 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Josef Máca.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou diplomovou práci na téma *Charakterizace elektrolytů na bázi směsi iontová kapalina a aprotické rozpouštědlo* 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 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 částí druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brně dne

.....

(podpis autora)

PODĚKOVÁNÍ

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

V Brně dne

.....

(podpis autora)

OBSAH

Úvod	6
1 LITHNO-IONTOVÉ AKUMULÁTORY	7
1.1 Princip činnosti lithno-iontových baterií	7
1.2 Konstrukce lithno-iontových baterií	8
1.3 Nejpoužívanější typy baterií	10
1.3.1 Li-ion	10
1.3.2 Baterie Li-pol	10
1.3.3 Baterie LiFePO ₄	11
1.4 Výhody Li-ion baterií	11
1.5 Nevýhody Li-ion baterií	12
2 SODNO-IONTOVÉ AKUMULÁTORY	14
2.1 Princip činnosti sodno-iontových akumulátorů	14
3 IONTOVÉ KAPALINY	16
3.1 Vlastnosti iontových kapalin	16
3.2 Výhody iontových kapalin	17
3.3 Elektrické vlastnosti iontových kapalin	18
3.3.1 Viskozita iontových kapalin	18
3.3.2 Tepelná vodivost iontových kapalin	18
3.3.3 Elektrochemická stabilita	18
3.3.4 Teplotní stabilita	18
3.4 Použitá iontová kapalina EmimBF ₄	19
4 ELEKTROLYTY	20
4.1 Druhy elektrolytů	21
4.1.1 Pevné elektrolyty	21
4.1.2 Kapalné elektrolyty	21
4.1.3 Gelové elektrolyty (GPE)	22
4.2 Vodivost kapalného elektrolytu	22
4.2.1 Elektrická vodivost elektrolytu	22
4.2.2 Iontová vodivost	24
4.2.3 Elektronová vodivost	25

4.2.4	Elektroforetická vodivost.....	25
4.3	Testované elektrolytické soli	26
4.3.1	Vlastnosti elektrolytické soli LiBF_4 – Tetrafluorboritan lithný.....	26
4.3.2	Vlastnosti elektrolytické soli NaBF_4 – Tetrafluorboritan sodný	27
5	ROZPOUŠTĚDLA	28
5.1	Základní vlastnosti rozpouštědel	28
5.2	Fyzikální vlastnosti rozpouštědel.....	28
5.2.1	Interval tekutého stavu.....	29
5.2.2	Těkavé vlastnosti	29
5.2.3	Tepelná kapacita	29
5.3	Elektrické vlastnosti.....	29
5.3.1	Dipólový moment	29
5.3.2	Relativní permitivita	29
5.3.3	Elektrická vodivost	30
5.4	Aprotická rozpouštědla pro lithiové systémy	30
5.5	Testovaná rozpouštědla.....	32
5.5.1	Vlastnosti rozpouštědla $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ – Propylenkarbonát.....	32
5.5.2	Vlastnosti rozpouštědla $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$ – Etylenkarbonát.....	33
5.5.3	Vlastnosti rozpouštědla $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ – Dimethylkarbonát	34
6	MĚŘENÍ POTENCIÁLOVÉHO OKNA	35
6.1	Cyklická voltametrie.....	35
7	MĚŘENÍ VODIVOSTI	37
7.1	Elektrochemická impedanční spektroskopie	37
	PRAKTICKÁ ČÁST	40
8	POUŽITÉ PŘÍSTROJE	40
8.1	Rukavicový box Jacomex	40
8.2	Měřicí cela ECC-std.....	40
8.3	Vodivostní cela, THETA ‘90.....	41
9	PŘÍPRAVA VZORKŮ	42
10	MĚŘENÍ VODIVOSTI ELEKTROLYTŮ	43
10.1	Kalibrace měřících elektrod.....	44
10.2	Výsledky měrné vodivosti 1. sada vzorků.....	47

10.3	Výsledky měrné vodivosti 2. sada vzorků	49
10.4	Výsledky měrné vodivosti 3. sada vzorků	51
10.5	Souhrnné výsledky měrné elektrické vodivosti	53
11	MĚŘENÍ POTENCIÁLOVÝCH OKEN	57
11.1	Výsledky potenciálových oken 1. sada vzorků	57
11.2	Výsledky potenciálových oken 2. sada vzorků	59
11.3	Výsledky potenciálových oken 3. sada vzorků	61
11.4	Souhrnné výsledky měrné elektrické vodivosti	63
	ZÁVĚR	66
	Literatura	68
	Seznam symbolů, veličin a zkratk	72
	Seznam obrázků	75
	Seznam tabulek	77
	Seznam příloh	78

ÚVOD

V dnešní době jsou nejrozšířenějšími zdroji energie zařízení lithno-iontové akumulátory a baterie. Výzkum v oblasti těchto akumulátorů se snaží dosáhnout co největší kapacity při minimalizaci rozměrů, nemalý důraz je také kladen na bezpečnost těchto zdrojů a jejich ekologičnost. Slibně se jeví i akumulátory založené na sodíku, který je prakticky všude. Nové články zamíří hlavně do automobilů a elektráren.

Diplomová práce se zabývá zkoumáním vhodných elektrolytů pro lithno-iontové a sodno-iontové akumulátory.

Práce je rozdělena na teoretickou a praktickou část. V teoretické části, která je dělena na 5 stěžejních částí, je popsán princip lithno-iontových akumulátorů, sodno-iontových akumulátorů, dále pak funkce a vlastnosti rozpouštědel, druhy a požadované vlastnosti elektrolytů a jejich základní vlastnosti.

Praktická část popisuje postupy a metody použité při praktickém měření a to konkrétně cyklickou voltometrii a elektrochemickou impedanční spektroskopii. Z výsledků měření byly sestaveny souhrnné grafy a tabulky, na základě, kterých byl zvolen nejvhodnější elektrolyt a to z hlediska potenciálového okna a velikosti elektrické měrné vodivosti. S ohledem na tyto parametry byl zvolen nejvhodnější typ elektrolytu pro akumulátory typu Na-ion a Li-ion.

1 LITHNO-IONTOVÉ AKUMULÁTORY

V dnešní době jsou majoritním elektrochemickým zdrojem používaným v oblasti spotřební elektroniky. Díky svým vlastnostem vytlačují dříve hodně používané NiCd a NiMH akumulátory.

První baterie, které byly na trhu a většina aktuálně dostupných, využívaly LiCoO_2 jako materiál pro kladnou elektrodu. Oxid lithia a kobaltu nabízí dobrý elektrický výkon, je snadno přístupný, má dobré bezpečnostní vlastnosti, avšak toxicita kobaltu tvoří významný problém, jenž je nyní řešen kupříkladu pomocí materiálů obsahující netoxické kovy. V poslední době se tedy používají výše zmíněné LiMn_2O_4 méně toxický oxid lithia niklu a kobaltu $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, dále LiFePO_4 , případně záporná elektroda $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ apod. Tyto materiály také dovolují díky své struktuře vývoj článků a baterií se zlepšeným výkonem (vyšší kapacita a proudová zatížitelnost). Záporná elektroda v prvních Li-ion akumulátorech byla tvořena především materiálem zvaným koks. Po důkladném prozkoumání elektrochemických vlastností grafitu, se stal používaným jako materiál pro zápornou elektrodu, který může nabídnout vyšší měrnou kapacitu se zlepšenou životností. [2]

Speciální úpravou baterie Li-ion vzniká akumulátor nesoucí označení Li-pol. Rozdíl spočívá především v elektrolytu, jenž je místo kapalného nyní pevný (polymerový kompozit). Tyto články vynikají především nízkou hmotností a vysokou energetickou hustotou. Jmenovité napětí Li-pol článku je 3,6V a v provozu nesmí hodnota napětí na Li-pol akumulátoru klesnout resp. vzrůst pod/nad uvedenou mez 3,0V+4,2V, jinak dojde k degradaci baterie a jejímu nevratnému poškození. Akumulátory jsou zcela bezpečné, avšak nedodržení správného postupu při nabíjení vede k přehřátí článku a jeho poškození vyvíjenými plyny. Pokud teplota uvnitř článku překročí cca 150°C, dojde k zahájení exotermní chemické reakce a v důsledku toho může na vzduchu, po poškození obalu baterie, dojít k explozi článku a k vzniku požáru. [2]

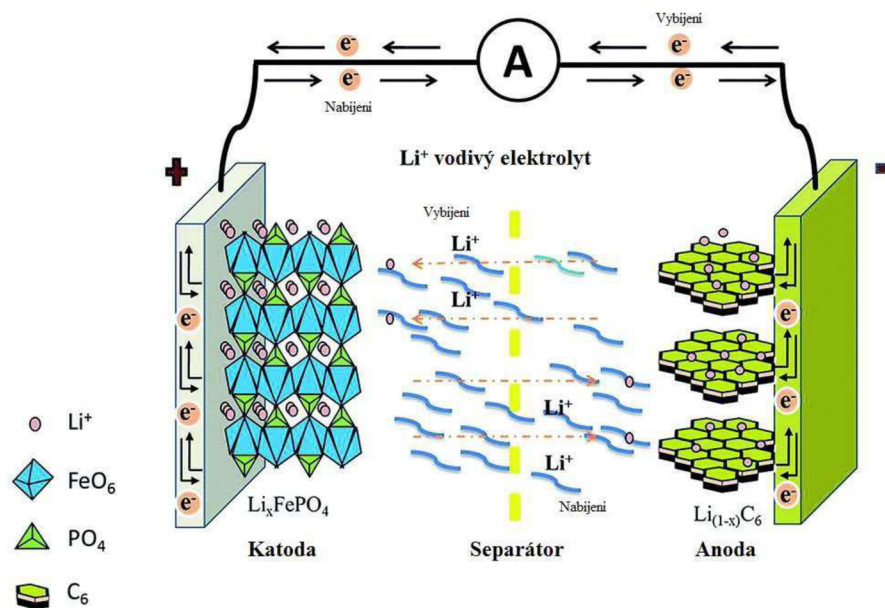
V porovnání s typem Li-ion je Li-pol při stejné kapacitě asi o 10-15% lehčí, o 10-20% objemnější, lépe pracuje v nižších teplotách, ale s postupem času ztrácí kapacitu rychleji než článek Li-ion. [2]

Poptávka po Li-ion bateriích vzrůstá od konce devadesátých let. Pokrok v oblasti vývoje těchto typů baterií je značný a i nadále se počítá s jejich uplatněním v elektronických zařízeních. [2]

1.1 Princip činnosti lithno-iontových baterií

Při nabíjení lithno-iontového akumulátoru dochází k interkalaci iontů lithia do aktivní hmoty záporné elektrody. Zároveň dochází k deinterkalaci iontů lithia z kladné elektrody.

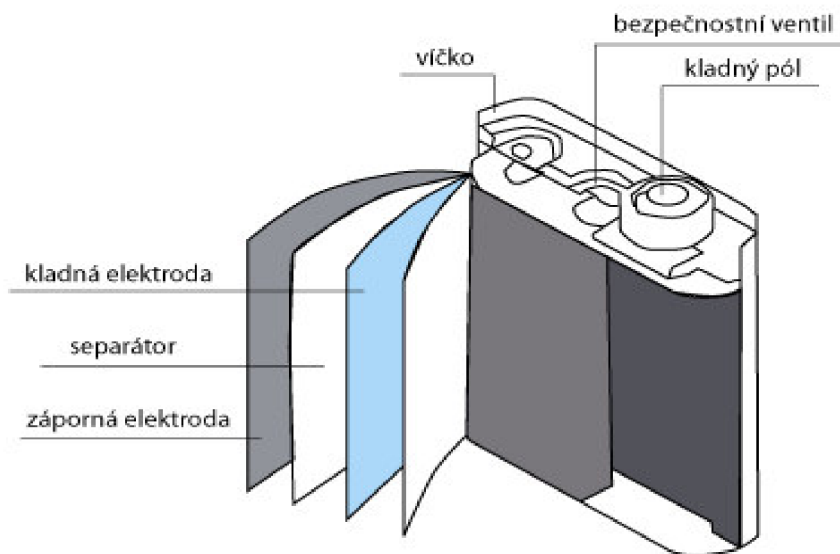
Při vybíjení je tento proces opačný, tedy dochází k deinterkalaci iontů lithiace záporné elektrody a zároveň k interkalaci iontů lithia do kladné elektrody. Tento proces je znázorněn na *obrázku 1*. [15]



Obrázek 1: Lithno-iontový článek [15]

1.2 Konstrukce lithno-iontových baterií

Základní článek lithno-iontového akumulátoru je kromě pouzdra tvořen čtyřmi hlavními částmi. Dvěma elektrodami, kladnou a zápornou, separátorem sloužícím k jejich oddělení a iontově vodivým elektrolytem.



Obrázek 2: Složení Li-iontového článku. [12]

Kladná elektroda:

Odborným názvem katoda je obvykle složena z oxidů kovů, sulfidů nebo kyslíku. Elektrochemické reakce, které probíhají na katodě, jsou redukčního charakteru. Katoda pohlcuje uvolněné elektrony z vnějšího okruhu vzniklé oxidací na anodě. [2,12]

Záporná elektroda:

Jinými slovy anoda je tvořena většinou kovem nebo jeho slitinou. Reakce, které probíhají na anodě, jsou oxidace kovů za vzniku kovových iontů. Během elektrochemické reakce je anoda oxidována, čímž uvolňuje elektrony do vnějšího okruhu. [2,12]

Separátor:

Jedná se o nevodič, který odděluje kladnou elektrodu od záporné. Obvykle je vyroben z polypropylenu. Ovšem musí být dosti porézní, aby zajistil co největší iontovou propustnost elektrolytu. [2,12]

Elektrolyt:

Tuto součást baterií je možné popsat jako iontový vodič. Jeho úkolem je zajistit přenos náboje uvnitř článku mezi katodou a anodou. Obvykle je složen z lithných solí nebo z organických agresivních rozpouštědel, kde jsou obsaženy rozpuštěné chemické látky, jež právě zajišťují iontovou vodivost. [12]

Princip přenosu volných iontů při vybíjení a nabíjení je graficky znázorněn na *obrázek 1*. [12]

Elektrody Li-ion akumulátorů jsou tenké přibližně 200 μ m. Materiály používané pro výrobu elektrod jsou interkalační sloučeniny. To jsou látky, které jsou tvořeny vrstevnatou, nebo tunelovou strukturou a mohou do své atomové mřížky přijmout cizí částici (atom, iont nebo molekulu). Kladná elektroda je obvykle tvořena vhodným materiálem s vrstevnatou strukturou. Pro výrobu elektrod nejčastěji bývají používány materiály jako např. LiFePO_4 (lithium železo fosfát), nebo $\text{LiTi}_5\text{O}_{12}$ (lithium titanát) a LiMn_2O_4 (lithium mangan oxid). [2]

Elektrody jsou od sebe odděleny separátorem ve formě membrány u lithno-iontového akumulátoru obvykle tvořenou tkaným, nebo plstěným nylonem, který díky své mikroporéznosti zajišťuje kvalitní možnost prostupu iontů. Úkolem separátoru je zabránění kontaktu anody a katody a současně zajištění mechanické stability struktury článku. Zároveň působí jako plynová bariéra s minimálním iontovým odporem. Separátor musí být chemicky stabilní v elektrolytu i elektrochemicky stabilní vůči elektrodám. Struktura a konstrukce separátoru významně ovlivňuje výsledné parametry článku, jako jsou hustota energie, průběh životních cyklů (nabíjení a vybíjení) a bezpečnost. Dříve bylo k výrobě záporných elektrod používáno čisté lithium. Od jeho používání však bylo upuštěno kvůli rizikům souvisejícím s bezpečností. Zejména při nabíjení, docházelo k růstu kovových dendritů, nebo styku se vzdušnou vlhkostí. Pro záporné elektrody je opět využíváno materiálů s vrstevnatou, případně tunelovou strukturou. Nejčastěji používaným materiálem je grafit, případně jeho varianty jako je expandovaný grafit, nebo uhlíkové nanotrubičky. U těchto materiálů je modifikacemi dosahováno zvětšení efektivní plochy elektrody a tím zvýšení její kapacity. [2]

Akumulátory a baterie se vyrábějí v celé škále provedení od knoflíkových, přes standardní typy jako ploché a válcové, až po speciální tenké, které nacházejí uplatnění v moderních přenosných zařízeních.

1.3 Nejpoužívanější typy baterií

Tabulka 1 obsahuje vlastnosti typických baterií používaných v praxi.

1.3.1 Li-ion

Lithno-iontový (zkráceně Li-ion) akumulátor. Tato technologie byla vyvinuta z primárních lithiových článků především pro akumulátory, protože vlastnosti kovového lithia se při opakovaném nabíjení výrazně zhoršují a tyto baterie mohou explodovat. Akumulátory disponují jmenovitým napětím 3,6V, mají výhodu oproti klasickým NiCd a NiMH akumulátorům, které disponují napětím pouze 1,2V, přičemž při stejné velikosti je poměr akumulované energie Li-on v porovnání s váhou velmi příznivý. [15]

Použití:

- v mobilních telekomunikacích (telefony),
- v přenosných počítačích.

1.3.2 Baterie Li-pol

Lithium-polymerové (Li-pol) byly vyvinuty z technologie Lithno-iontových článků a tudíž jmenovité napětí jednoho článku je také 3,6V.

Použití:

- v mobilních telefonech,
- v kamerách, fotoaparátech,
- v noteboocích.

Výhody:

- prizmatický tvar (hranol),
- malá hmotnost,
- vysoká kapacita,
- velká výkonnost,
- velmi malé samovybíjení.

Nevýhody:

- při nabíjení a vybití nesmí být překročeny výrobcem stanovené hodnoty → nevratné poškození,
- křehkost a „zranitelnost“ → poškození obalu článku → požár nebo poškození zdraví, nutné používat pouze nabíječky, které jsou pro tyto články určené.

1.3.3 Baterie LiFePO₄

Klonem lithno-iontových nabíjecích akumulátorů jsou lithium železo fosfátové (LiFePO₄) akumulátory zkratkou označovány jako LFP. Toto označení získaly díky katodě vyrobené z tohoto materiálu. Anoda je jako u ostatních Li-ion baterií vyrobena z uhlíku. Nominální napětí LiFePO₄ článků je zhruba 3,2V (mezi 3,0 až 3,3V), maximální nabíjecí napětí 3,6V. Minimální napětí, na které je možné článek vybit, se pohybuje obvykle kolem 2,8V. Některé akumulátory jsou schopny dodat pracovní proud i 40A. Disponuje životností vyšší než 500 cyklů a lze je použít v rozmezí teplot 20°C až 70°C. Bezpečnost LiFePO₄ akumulátorů vyplývá z vlastností tohoto materiálu. Katoda je u klasických Li-ion článků tvořena z LiCoO₂. Vazba Fe-P-O je daleko silnější než Co-O, takže při špatném použití (zkratování článku, vystavení vysoké teplotě) je daleko těžší uvolnit atomy kyslíku. Pouze za výjimečných teplotních podmínek, obecně přes 800°C, se tato vazba poruší a nastane extrémní tepelný únik (exploze), ke kterému jsou právě klasické Li-ion akumulátory tolik náchylné za daleko nižších teplot. [13,14]

Použití:

- průmyslové použití,
- elektrická, trakční vozidla.

Výhody:

- schopnost dodat vyšší proud,
- při extrémních podmínkách nevybuchují,
- nízké výrobní náklady,
- zcela netoxické,
- výjimečná teplotní stabilita,
- velmi dobrý elektrochemický výkon,
- vysokou kapacitu až 170mAh/g,
- samo vybíjecí efekt prakticky neexistuje.

Nevýhody:

- nižší napětí,
- nižší hustota energie (při stejném objemu mají nižší kapacitu).

1.4 Výhody Li-ion baterií

Baterie neobsahují olovo, rtuť a také ani kadmium. Jsou proto tedy nezávadné pro životní prostředí.

- velkou výhodou těchto článků je jejich dlouhá životnost, která se přibližuje 500 až 1500 cyklů. Neustálé prodloužování životnosti z důvodu nového vývoje,
- paměťový efekt neexistuje,
- bezúdržbové,
- velký teplotní rozsah použití ($-40^{\circ}\text{C} \div 60^{\circ}\text{C}$ u komerčních typů akumulátorů),
- vysoká variabilita tvarů, možnost přizpůsobení rozměrů požadavkům aplikace, možnost vytvářet tenké články vhodné pro mobilní telefony a obdobná zařízení,
- nespornou výhodou je velmi nízké samovybíjení, které činí přibližně 8% měsíčně za okolní teploty okolo $+20^{\circ}\text{C}$. V případě typu NiCd a NiMH se pohybuje samovybíjení okolo 25%. Uvádí se, že Li-ion dokáže uchovat svoji energii až na deset let,
- u vybíjení se mění napětí více než u výše zmíněných NiCd a NiMH. Tak můžeme lépe zjistit stav zbytkové kapacity,
- jmenovité napětí je 3,6V, což je vyšší než u NiCd a NiMH, kde je toto napětí pouze 1,2V,
- hmotnost tohoto článku je velmi nízká v porovnání s ostatními články při stejné kapacitě. U Li-ion 40g, NiCd 45g, NiMH 60g,
- velice vysoká energie Li-ion až 7200mWh (2000mAh / 3,6V), NiCd až 2400mWh (2000mAh / 1,2V) a v případě NiMH až 5400mWh (4500mAh / 1,2V),
- vysoká hustota energie, která se běžně pohybuje kolem 150Wh/kg. [2,11]

1.5 Nevýhody Li-on baterií

- pracovní teplota by se měla pohybovat do -20°C a minimální teplota tak může být až -30°C . U NiCd je ale například teplota obvykle až do -40°C . Při použití mimo teplotní rozsah může dojít k degradaci,
- velký vnitřní odpor můžeme pozorovat u nejběžnějšího typu. V některých případech je až 10x větší než NiCd. U speciálních Li-akumulátorů je z důvodu vysokého proudu však vnitřní odpor malý,
- akumulátor je nabíjen konstantním napětím a proud je omezen na 1,5It, kdy je pak akumulátor nabit za zhruba 2 až 3h. Akumulátor typu NiCd je nabit například i za 15 minut. Li-ion akumulátor je také možné nabit přibližně za jednu hodinu, ale pouze na 80 – 85%,
- maximální proud určený pro vybíjení je do 2It. V případě NiCd je tento proud 20It a v případě speciálních Li-aku je proud i 15It nebo také 30It,
- lithiové akumulátory se vyznačují vysokou prodejní cenou. Tato cena má ovšem každoročně klesající charakter,

- k poklesu napětí dochází při vybíjení akumulátoru, kdy pokles může být vhodný pro sledování zbytkové kapacity. Nevýhodou to však může být při využití v zařízení, které potřebuje stálý výkon a tak v případě klesání napětí musí naopak vzrůstat vybíjecí proud,
- z důvodu přebíjení nebo podbíjení jsou do akumulátorů zabudovány řídicí elektronické obvody. K trvalému zničení akumulátorů tak může dojít při poklesu napětí určeného při vybíjení pod danou mez nebo naopak při přebití článku. Tyto obvody přináší dodatečné zvýšení ceny,
- v žádném případě nemůžeme zaměnit nabíječky pro lithiové akumulátory s nabíječky pro NiCd a NiMH akumulátory. Nabíječem pro NiCd a NiMH akumulátory však můžeme nabít Li-ion baterie opatřené elektronickým obvodem. Při nesprávném používání hrozí riziko požáru. [2,11]

Tabulka 1: Vlastnosti typických baterií.[2,11]

Druh baterie	Jmenovité napětí	Měrná hustota energie	Specifický výkon
	[V]	[Wh/kg]	[W/kg]
Li-ion	3,6	150,0-250,0	1800,0
Li-pol	3,7	130,0-200,0	3000,0
Ni-MH	1,2	30,0-100,0	100,0
Ni-Cd	1,2	40,0-60,0	1400,0

2 SODNO-IONTOVÉ AKUMULÁTORY

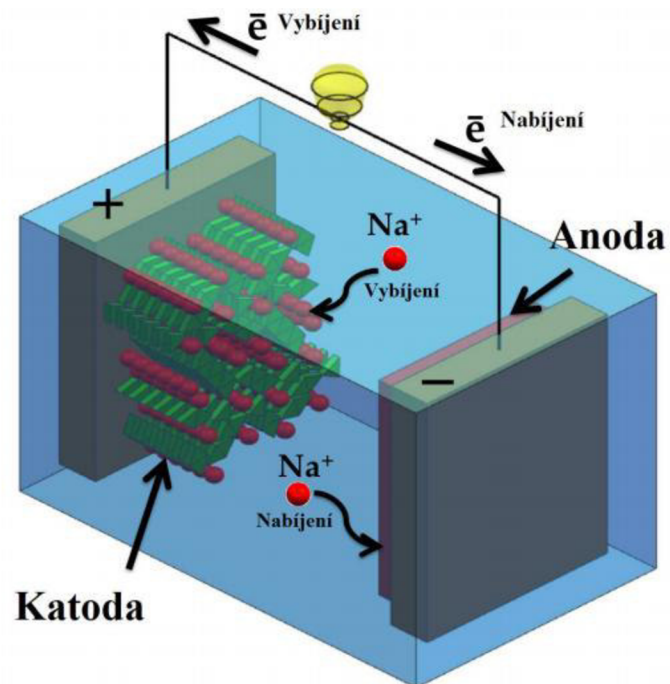
V poslední době se začínají objevovat i sodno-iontové (Na-ion) sekundární elektrochemické články. Sodík má obdobné fyzikální vlastnosti jako lithium, ale hlavně se více vyskytuje v zemské kůře. To by v důsledku znamenalo levnější výrobní náklady akumulátorů. Perspektiva této technologie je ve využití těchto akumulátorů v elektromobilech a ekologických elektrárnách. Současnou nevýhodou Na-ion akumulátorů je menší teoretická měrná kapacita, než mají Li-ion akumulátory. *Tabulka 2* uvádí základní vlastnosti Lithia a Natria. [15,31]

Tabulka 2: Vlastnosti Lithium, Natrium. [31]

	Lithium	Natrium	Jednotka
Atomové číslo	3,00	11,00	-
Elektronová konfigurace	$2s^{-1}$	$3s^{-1}$	
Bod tání	180,54	97,72	°C
Bod varu	1342,00	883,00	°C
Bod samovznícení	179,00	115,00	°C
Hustota	0,53	0,96	$g \cdot cm^{-3}$
Molární hmotnost	6,94	22,98	g/mol
Elektrická vodivost	$1,1 \cdot 10^7$	$2,1 \cdot 10^7$	$S \cdot m^{-1}$
Potenciálové okno	-3,04	-2,71	V
Krystalická mřížka	plošně centrovaná		
Mřížková konstanta	351,00	429,06	pm
Elektronegativita	0,98	0,93	-

2.1 Princip činnosti sodno-iontových akumulátorů

Princip činnosti Na-ion článků je obdobný jako u článků Li-ion. Při nabíjení sodno-iontového akumulátoru dochází k interkalaci iontů sodíku do aktivní hmoty záporné elektrody. Zároveň dochází k deinterkalaci iontů sodíku z kladné elektrody. Při vybíjení je tento proces opačný, tedy dochází k deinterkalaci iontů sodíku ze záporné elektrody a zároveň k interkalaci iontů sodíku do kladné elektrody. Tento princip je znázorněn na *obrázku 3*. [15,31]



Obrázek 3: Složení Na-iontového článku.[15]

3 IONTOVÉ KAPALINY

Jako iontové kapaliny označujeme takové látky, které sestávají z organického kationtu a anorganického nebo i organického aniontu a mají bod tání nižší než 100°C. Mezi hlavní výhody iontových kapalin patří prakticky nulová tenze par, vysoká termostabilita (podle složení 350 až 450°C), nízká toxicita, nehořlavost, velmi široké teplotní rozmezí, v němž jsou kapalné (až 300°C) a unikátní solvatační vlastnosti. Jsou využitelné jako kapalné prostředí pro provádění chemických reakcí a jako náhrada těkavých organických rozpouštědel, u nichž je nevýhodou právě jejich těkavost, která je příčinou emisí do ovzduší.

Předchůdcem iontových kapalin byly nízko tající anorganické soli a jejich eutektické směsi, které se používají jako elektrolyty v bateriích. [16] Jelikož i nejnižší tající eutektika těchto solí tají při teplotě vyšší než 100°C, byl v 70. letech iniciován výzkum sloučenin, které by měly iontový charakter a přitom nízký bod tání. Tuto podmínku obecně splňují soli, v nich nemůže docházet ke koordinaci mezi kationtem a aniontem. Podmínku splňují soli, v nich jsou oba ionty objemné a jejich náboj je delokalizován. Mezi kationty splňující výše uvedené podmínky patří zejména sloučeniny obsahující kvarterní atom dusíku. Jako nekoordinující anionty nejčastěji vystupují tetrachloroaluminát, hexafluorofosfát, ale také nitrát, acetát, trifluoracetát, trifluormethansulfonát, tosylát a další anionty. [17]

Důležitou podmínkou stability iontové kapaliny je požadavek, aby byl atom nesoucí náboj plně substiován. [17]

Iontové kapaliny první generace byly na vzduchu značně nestálé a jejich citlivost k vlhkosti vedla k přípravě typů iontových kapalin označovaných jako iontové kapaliny druhé generace. Tyto kapaliny jsou založeny na využití nekoordinujících aniontů odolných vůči hydrolyze a oxidaci. Téměř současně probíhal výzkum iontových kapalin funkcionalizovaných na svém skeletu takovým způsobem, aby plnily nejen úlohu rozpouštědla, ale např. i úlohu katalyzátoru nebo chelatačního činidla. Tyto iontové kapaliny jsou někdy označovány jako iontové kapaliny třetí generace. [17]

3.1 Vlastnosti iontových kapalin

Fyzikální a chemické vlastnosti iontových kapalin je možné obecně ovlivnit délkou alkylových řetězců a povahou doprovodného aniontu. Obecně lze říci, že termostabilita roste s rostoucí velikostí aniontu. [17]

Iontové kapaliny (ILs z angl. ionic liquids) jsou látky tvořené ionty a jejich bod tání je menší než 100°C. Existují ale iontové kapaliny, které mají bod tání při pokojové teplotě, nebo mají dokonce bod tání nižší než 0°C. Tyto iontové kapaliny se označují jako RTILs (z angl. room temperature ionic liquids). Aby byly iontové kapaliny tekuté, musí se dodržet dvě základní podmínky. Kationty (kladně nabitě částice) musí být velké a nesymetrické a anionty (záporně nabitě částice) musejí mít delokalizovaný elektrický

náboj. Pokud jsou obě podmínky dodrženy, nedojde k tvorbě krystalové struktury, tedy k tuhnutí látky. [15]

Kapaliny jsou zpravidla netoxické, ale přesto tento aspekt vyžaduje ještě vyhodnocení.

Vlastnosti iontových kapalin:

- mají nízkou tenzi par a jsou snadno uchovatelné,
- vyskytují se v širokém teplotním rozmezí okolo 300°C (-96°C do +200°C) a jsou v této oblasti nerozkladné,
- dobrá termická stabilita i nad 200°C, jsou tedy možné reakce vyžadující vysokou teplotu v iontových kapalinách,
- jsou schopné rozpouštět širokou škálu organických, anorganických a organokovových sloučenin,
- slouží jako dobré médium k rozpouštění plynů jako H₂, CO, O₂ a CO₂ a mnoho reakcí je nyní prováděných za použití iontových kapalin a superkritického CO₂,
- rozpustnost iontových kapalin závisí na povaze kationtu a opozičnímu anionu,
- obecně se nekoordinují s kovovými komplexy, enzymy a s různými organickými substráty,
- mnoho iontových kapalin může být uchováno bez rozkladu po dlouhý čas,
- vykazují vysoký potenciál pro enantioselektivní reakce, výrazný vliv na reaktivitu a selektivitu díky jejich polárním a nekoordináčním reakcím,
- vlastnosti lze ovlivnit délkou alkylových řetězců a povahou doprovodného anionu,
- rozpustnost: imidazolium hexafluorofosfáty a trifluoromethylsulfonyl jsou s vodou nemísitelné, halogenidy, nitráty, acetáty a trifluoracetáty jsou s vodou mísitelné úplně, přechod tvoří tetrafluoroboráty a trifluormethansulfonáty, chloroalumináty se již se stopami vody rozkládají na produkty hydrolyzy,
- používají se jako rozpouštědla nebo jako katalyzátory reakcí,
- jsou „super kyselé“, pK_a ≈ -203,9,27,
- iontové kapaliny slouží jako Broenstedtovské, Lewisovské, Franklinovské a „super kyselé“ katalyzátory,
- snadno komerčně dostupné a lehce připravitelné,
- vysoký obsah iontů (vysoká vodivost),
- nízká toxicita,
- nehořlavost,
- vysoký rozsah pracovního napětí (široké potenciálové okno). [18]

3.2 Výhody iontových kapalin

V posledním desetiletí bylo zjištěno, že celá řada reakcí probíhá v iontových kapalinách ve vysokých výtěžcích a rychleji v porovnání s běžnými organickými rozpouštědly. Velkou výhodou je často rovněž možnost recyklace iontové kapaliny a v mnoha případech i snadnější izolace produktu z reakční směsi. Kromě použití v syntetické chemii mohou iontové kapaliny sloužit k separaci plynných i kapalných směsí, nebo jako elektrolyty v bateriích, lubrikanty a teplosměnná média. [17]

Z těchto důvodů jsou iontové kapaliny nejen vhodným elektrolytem do sekundárních elektrochemických článků, ale lze je použít i jako prostředí k provádění chemických reakcí, nebo jimi lze nahradit těkavá a toxická organická rozpouštědla. Díky nízké toxicitě a velice nízké tenzi par jsou iontové kapaliny šetrné k životnímu prostředí. [15]

3.3 Elektrické vlastnosti iontových kapalin

Mezi elektrické vlastnosti rozpouštědel je možno zařadit dipólový moment, relativní permitivitu a vodivost.

3.3.1 Viskozita iontových kapalin

Viskozita silně závisí na teplotě. Pro viskozitu rozpouštědel platí stejné podmínky jako pro ostatní newtonovské kapaliny. Viskozita určuje míru vnitřního tření molekul a je jednou ze zásadních charakteristik kapaliny. Z hlediska rozpouštědel použitých v lithno-iontových akumulátorech je jedním z nejdůležitějších parametrů, protože přímo ovlivňuje celkovou viskozitu a vodivost elektrolytu. [19]

3.3.2 Tepelná vodivost iontových kapalin

Je důležitá vlastnost z pohledu vedení tepla při exotermických reakcích. Je závislá na pohybu molekul a roste úměrně se zmenšujícím se molekulovým průměrem. V případě plynné fáze je tepelná vodivost úměrná viskozitě. [19]

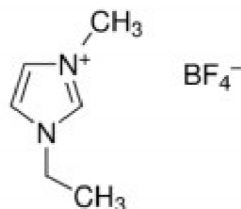
3.3.3 Elektrochemická stabilita

Pro lithium-iontové akumulátory je nutností, aby jejich elektrolyt byl chemicky stabilní do 4V. Při použití vhodných solí (aditiv) a elektrodoových systémů, mohou být iontové kapaliny stabilní až do 4-6V. [19]

3.3.4 Teplotní stabilita

I tento parametr je závislý na složení dané iontové kapaliny. Obecně lze však říci, že iontové kapaliny jsou stabilní až do teplot 200-350°C. [19]

3.4 Použitá iontová kapalina EmimBF₄



Obrázek 4: Chemický vzorec 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluorborát [19]

EmimBF₄, celým názvem: 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluórborát a chemickým vzorcem C₆H₁₁BF₄N₂ jedná se o iontovou kapalinu. Hustota této kapaliny je 1,294g/cm³. Iontová kapalina je tvořena z kationtu 1-ethyl-3-methylimidazolium (Emim) a její aniont je stejný jako u iontové kapaliny, tedy tetrafluorborát (BF₄). Základní vlastnosti udává *Tabulka 3*. [19]

Tabulka 3: Vlastnosti iontové kapaliny EmimBF₄

Barva	Hustota	Viskozita	Bod varu	Teplota tání
Světle žlutá	1,294 [g/cm ³]	není definována	>350°C	15°C

4 ELEKTROLYTY

Elektrolyty jsou taveniny, nebo roztoky solí, které vedou elektrický proud, z nichž jedna látka bývá oproti druhé ve významném nadbytku. Tato složka bývá obvykle nazývána rozpouštědlem. Jedná se tedy o soustavu nejméně dvou látek v různých poměrech. Na rozdíl od kovů, kde proud přenášejí elektrony, jsou v rozpouštědle rozloženy elektroneutrální molekuly na kladně (kationty) a záporně (anionty) nabitě ionty, kterými je v tomto případě přenášen proud. Ionty jsou oproti elektronům větší, jejich pohyblivost je tak menší, takže vodivost u elektrolytů je menší než u kovů. Jejich pohybem dochází k přenosu hmoty a chemickým změnám v elektrolytu. Jev, kdy jsou látky v elektrolytu rozkládány na ionty, je nazýván disociací. [2,20]

Obecně je zapotřebí mít elektrolyt s co nejvyšší iontovou vodivostí a s nejširším potenciálovým rozsahem.

Elektrolyty užívané v lithno-iontových akumulátorech je podle skupenství možno dělit na pevné, kapalně a gelové. Pro praktické použití je vhodnější gelový elektrolyt díky svým užitečným vlastnostem, jako je vysoká vodivost, menší riziko vylití při poškození nebo převrnutí akumulátoru, lepší manipulovatelnost a zpravidla absence těkavých rozpouštědel. Pro laboratorní zkoušky je však vhodnější použití kapalných elektrolytů. Důvodem je jednoduchost jejich přípravy, vysoká iontová vodivost a lepší kontakt s povrchem elektrod. Iontová vodivost, bez které by nebyl realizovatelný interkalační proces je základní podmínkou pro použití elektrolytu v lithno-iontových akumulátorech. Kapalně elektrolyty pro Li-akumulátory jsou tvořeny obvykle směsí rozpouštědel, ve kterých je disociovaná lithná sůl. Typicky používanými rozpouštědly jsou propylenkarbonát, etylenkarbonát, dimetylkarbonát, sulfolan, dimetylsulfoxid atd. V případě lithných solí mezi nejpoužívanější patří chloristan lithný (LiClO_4), lithium hexafluorofosfát (LiPF_6), lithium tetrafluorborát (LiBF_4). [3]

Elektrolytická disociace:

Elektrická vodivost roztoků je podmíněna přítomností volně pohyblivých iontů. Z tohoto hlediska lze rozdělit roztoky do tří skupin: na elektricky téměř nevodivé (obsahují malé množství volných elektricky nabitých částic), elektricky málo vodivé a elektricky relativně dobře vodivé (obsahují velké množství částic s elektrickým nábojem). Látky, které jsou v roztoku nebo v tavenině přítomny ve formě nabitých částic – iontů, se nazývají elektrolyty.

Na rozdíl od kovových a plynných vodičů, kde je přenos náboje zprostředkován tokem elektronů, u elektrolytů je přenos náboje způsoben elektricky nabitými částicemi. Jedná se o stav, kdy rozpuštěná látka vytvoří s rozpouštědlem takový systém, ve kterém je látka v ionizované formě, a ionty jsou rozptýleny mezi molekulami rozpouštědla.

Pravé elektrolyty jsou iontové sloučeniny, u nichž dochází při rozpouštění pouze k rozpadu kondenzovaného iontového systému, a k rozptýlení iontů

mezi molekuly rozpouštědla. Příkladem roztoku pravého elektrolytu je jakýkoliv systém, tvořený iontovou látkou (solí) a dostatečně polárním rozpouštědlem.

Potenciálními elektrolyty označujeme látky, které mají molekulární strukturu. V kondenzovaném skupenském stavu jsou přítomny v podobě molekul, které se nejprve rozpadnou za vzniku iontů, a teprve potom se vzniklé ionty rozptylují mezi molekuly rozpouštědla. Příkladem potenciálního elektrolytu je kyselina sírová v kapalném skupenství ve vodě.

Proces rozpadu původní struktury pravých i potenciálních elektrolytů na volně rozptýlené ionty v roztoku se nazývá elektrolytická disociace. Ionty nesoucí kladný náboj jsou kationty a záporně nabití ionty označujeme jako anionty. Protože celkový náboj molekul je nulový, nachází se v roztoku stejný počet kladných nábojů nesených kationty a stejný počet záporných nábojů nesených anionty.

Při elektrolytické disociaci dochází ke štěpení molekul na nabité částice – ionty. Současně s tímto dějem probíhá i rekombinace, kdy se ionty spojují opět v neutrální molekuly. [2,21,22]

4.1 Druhy elektrolytů

4.1.1 Pevné elektrolyty

Pevnými elektrolyty jsou obvykle nazývány iontové krystaly, kde transport iontů souvisí s přítomností defektů v iontové mřížce, které umožňují pohyb iontů skrz krystal a tím způsobují jejich vodivost. Jsou rozlišovány dvě poruchy. Schottkyho a Frenkelovy poruchy. Schottkyho porucha (vakance) je absence částice v krystalické mřížce, Frenkelova porucha je potom definována jako částice v intersticiální poloze – částice v mimo mřížkovém prostoru. Může být vlastní, nebo příměsová. Mezi pevné elektrolyty lze zařadit i některé iontově vodivé polymery. Ačkoli je mechanismus jejich vodivosti blízký spíše transportu iontů v roztocích elektrolytů. [24,2]

4.1.2 Kapalně elektrolyty

Pro kapalně elektrolyty platí základní rozdělení na slabé a silné. Silné elektrolyty jsou kompletně disociovány. To znamená, že původní materiály byly kompletně rozloženy na ionty – byly kompletně disociovány. Oproti tomu u slabých elektrolytů disociace neproběhla stoprocentně a elektrolyt obsahuje jak ionty, tak nedisociované molekuly. Kapalně elektrolyty mohou být děleny následujícím způsobem.

Vodné roztoky: jsou to klasické elektrolyty například kyselina sírová H_2SO_4 , hydroxid draselný KOH, nebo roztok chloridu sodného NaCl.

Bezvodé roztoky: jsou obvykle tvořeny směsí organických rozpouštědel, ve kterých je disociována vhodná sůl. Jsou používány v aplikacích s materiály, které vlivem působení vody buď degradují, nebo u nich nastává prudká reakce, jako jsou lithiové články, nebo superkondenzátory. Lze mezi ně zařadit běžně používaná rozpouštědla jako propylenkarbonát, dimethylkarbonát, dimethylformamid atd.

ve kterých je rozpuštěná elektrolytická sůl např. LiClO₄, nebo LiPF₆.

Roztavené soli: lze mezi ně zařadit například fluoridy, chloridy, bromidy a jodidy či oxidy Li, Na, K, Rb, Cs. Jsou to nejkonzentrovější elektrolytické kapaliny. [2,25]

4.1.3 Gelové elektrolyty (GPE)

Gelové polymerní elektrolyty nebo také tzv. plastifikované elektrolyty využívají kohezivní vlastnosti pevné látky a difuze iontů v kapalině. Vodivost těchto elektrolytů se většinou pohybuje v řádu jednotek mS/cm.

GPE se skládá z polymeru, anorganické soli a organické kapaliny. Polymerní síť zabraňuje úniku kapalné části z matrice vzorku a dává gelu vlastnosti pevné látky. Organická kapalina slouží jako plastifikátor a dává matici vlastnosti kapaliny.

Polymerní elektrolyty mají ve srovnání s kapalnými tři velké výhody, jako je zamezení vnitřního zkratu, prosakování a nižší samovybíjení. [25]

Základní požadavky kladené na gelové elektrolyty:

- vysoká iontová vodivost v širokém rozsahu teplot,
- dobré mechanické vlastnosti,
- vysoké převodové číslo,
- teplotní a elektrochemická stabilita,
- kompatibilita s elektrodou,
- vysoká životnost. [25]

4.2 Vodivost kapalného elektrolytu

4.2.1 Elektrická vodivost elektrolytu

Vedení elektrického proudu roztokem závisí na pohybu elektrického náboje. Ten je umožněn buď usměrněným pohybem částic vlivem působením elektrického pole, nebo polarizací. Při působení elektrického pole je podmínkou, že velikost působícího pole nesmí být tak velká, aby v době mezi jednotlivými srážkami iontu s okolními částicemi, byla kinetická energie srovnatelná, nebo větší než je energie tepelných kmitů *vzorec (1)*:

$$\vartheta = \frac{3}{2} \cdot k \cdot T \quad [\text{J}] \quad (1)$$

kde: k [JK⁻¹] boltzmanova konstanta
 T [K] termodynamická teplota

v tom případě platí Ohmův zákon. Měrná vodivost je potom určena součinem koncentrace nosičů, nábojem a pohyblivostí *vzorec (2)*. [2,3,27,28]

$$\sigma = n_i \cdot q \cdot \mu \quad [\text{S} \cdot \text{m}^{-1}] \quad (2)$$

kde:	n_i	$[\text{m}^{-3}]$	koncentrace iontů
	q	$[\text{C}]$	elektrický náboj
	μ	$[\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}]$	pohyblivost nosičů (iontů)

Rovnice v tomto tvaru je užívána ve fyzice polovodičů a v elektrochemii pevných elektrolytů. V elektrochemii kapalných elektrolytů jsou na místo koncentrace nosičů n_i užívány koncentrace chemické. Při polarizaci dochází pohybu náboje v závislosti na druhu polarizace. V případě elektronové polarizace dochází k vychylování obalů atomů ve směru působícího elektrického pole. Tím jsou vytvořeny elektrické dipóly. Některé látky vytvářejí dipólové momenty i bez působení elektrického pole. V takovém případě je však výsledný moment vykompenzovaný. V případě, že je taková látka vystavena účinkům elektrického pole, jsou její dipóly natáčeny ve směru jeho působení, hovoříme o orientační polarizaci. K pohybu náboje vlivem polarizace však dochází pouze při změnách působení elektrického pole. Polarizačními jevy je též ovlivněna permitivita roztoku. [27,28]

U kapalných elektrolytů rozeznáváme tři typy vodivostních mechanismů. Jedná se o vodivost iontovou, elektronovou a elektroforetickou. V případě iontové vodivosti se jedná o pohyb samotných iontů. Transport iontů a nabitých částic v roztocích probíhá jako nahodilý Brownův pohyb, který má za následek opakované srážení rozpuštěných částic. Bez působení vnějšího pole je pohyb iontů neuspořádaný. Po připojení pole dojde k jeho usměrnění a elektrolytem začne procházet proud. Stejný mechanismus je možno popsat u elektronové vodivosti. V případě elektroforetické vodivosti nemůže být hovořeno o pohybu jednotlivých nabitých částic, ale o pohybu nabitých koloidních částic (skupin molekul). [27,28]

Elektrická vodivost *vzorec (3)* je fyzikální veličina popisující schopnost látky vést elektrický proud. Základní jednotkou je Siemens, značí se G a její velikost je dána převrácenou hodnotou elektrického odporu:

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

kde:	R	$[\Omega]$	elektrický odpor
------	-----	------------	------------------

V praxi je u roztoků též pro vyjádření vodivosti používána tzv. konduktivita *vzorec (4)*, což je vodivost vztažená na jednotku plochy. Je značena γ a jednotkou je $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$. [29]

$$\gamma = \frac{1}{\rho} \quad [\text{Sm}^{-1}] \quad (4)$$

kde:	ρ	$[\Omega\text{m}]$	rezistivita
------	--------	--------------------	-------------

4.2.2 Iontová vodivost

Mechanismus přenosu náboje pomocí pohybu iontů je matematicky popsán modelem dvojité potenciálové jámy, kdy se částice pohybuje skokem mezi dvěma rovnovážnými polohami a při tom překonává potenciálovou bariéru. V elektrolytech jsou rozlišovány dva základní druhy iontové vodivosti. [3]

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

Vodivost elektrolytů je silně závislá na teplotě, protože s rostoucí teplotou roste driftová pohyblivost iontů. Při zvyšování teploty zároveň klesá viskozita elektrolytu. Nižší viskozita umožňuje snadnější pohyb iontů a tím kladně ovlivňuje vodivost. [3]

Driftová pohyblivost iontů je definována vztahem *vzorec (5)*:

$$\mu = \frac{v}{E} = \frac{f_0 \cdot q \cdot l^2}{6 \cdot k \cdot T} \cdot e^{-\frac{W}{kT}} \quad [\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}] \quad (5)$$

kde:	v	$[\text{ms}^{-1}]$	střední rychlost iontů
	E	$[\text{Vm}^{-1}]$	intenzita elektrického pole
	f_0	$[\text{Hz}]$	frekvence kmitů v rovnovážné poloze
	q	$[\text{C}]$	elektrický náboj
	l	$[\text{m}]$	difúzní délka
	k	$[\text{JK}^{-1}]$	boltzmanova konstanta
	W	$[\text{J}]$	energie
	T	$[\text{K}]$	termodynamická teplota

Pokud uvažujeme ekvivalentní vodivost kladných a záporných iontů je pro měrnou vodivost *vzorec (6)*:

$$\gamma = n_0 \cdot q \cdot \mu = \frac{n_0 \cdot f_0 \cdot q^2 \cdot l^2}{6 \cdot k \cdot T} e^{-\frac{W}{kT}} \quad [\text{Sm}^{-1}] \quad (6)$$

Vztah $\frac{n_0 \cdot f_0 \cdot q^2 \cdot l^2}{6 \cdot k \cdot T}$ reprezentuje materiálovou konstantu charakteristickou pro konkrétní materiál, n_0 $[\text{m}^{-3}]$ je koncentrace nosičů. Po dosazení dostáváme matematickou formulaci *vzorec (7)* pro vodivost odvozenou z modelu dvojité potenciálové jámy: [3]

$$\gamma = \frac{\alpha}{T} \cdot e^{-\frac{W}{kT}} \quad [\text{Sm}^{-1}] \quad (7)$$

Protože výraz $\frac{\alpha}{T}$ se s teplotou mění podstatně méně než exponenciální vztah je možno výraz dále zjednodušit. Také je možno dosadit další materiálové konstanty *vzorec (8,9)*: [3]

$$A = \frac{\alpha}{T} \quad b = \frac{W}{T} \quad (8,9)$$

Výsledkem je zjednodušený vztah pro vodivost *vzorec (10)*:

$$\gamma = A \cdot e^{-\frac{b}{T}} \quad [\text{Sm}^{-1}] \quad (10)$$

Kde:	γ	$[\text{Sm}^{-1}]$	konduktivita
	A, b	$[-]$	materiálové konstanty charakteristické pro konkrétní kapalinu
	T	$[\text{K}]$	termodynamická teplota
	W	$[\text{J}]$	energie
	K	$[\text{JK}^{-1}]$	Boltzmanova konstanta

4.2.3 Elektronová vodivost

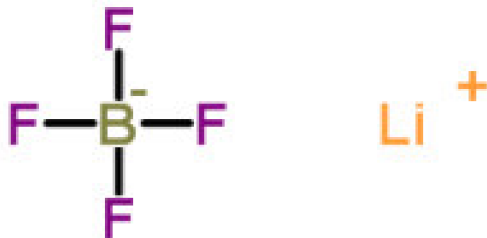
Elektrony mají schopnost volně se pohybovat krystalem a vytvářet tak tzv. elektronový plyn. Pokud není krystal ovlivňován vnějším elektrickým polem, pohybují se jednotlivé elektrony chaoticky, vlivem vnějšího elektrického pole (resp. napětí mezi dvěma elektrickými póly) dojde k usměrnění elektronu a vzniká elektrický proud. [30]

4.2.4 Elektroforetická vodivost

V případě elektroforetické vodivosti jsou nositelé náboje shluky molekul jinak nazývané koloidní částice. Mechanismus elektroforetické vodivosti se vyskytuje u kapalin skládajících se z více fází. Jedná se o emulze a suspenze. Emulze je soustava dvou kapalných látek, které se kompletně nesloučí (buď částečně, nebo vůbec). Potom je jedna fáze rozptýlena ve druhé. Suspenze je tvořena pevnou, nerozpustnou látkou rozptýlenou v kapalném disperzním prostředí. Stabilita emulze, nebo suspenze je zajištěna elektrickými náboji na koloidních částicích dispergované fáze. Při vystavení takovéto soustavy působení elektrického pole dochází k elektroforéze, při které se oproti elektrolýze na elektrodách nevyučují nové látky, ale vznikají elektrochemickými ději při průchodu proudem elektrolytem. V praxi se elektroforetická vodivost vyskytuje u kapalin spolu s iontovou vodivostí. Obvykle bývají obě složky vodivosti adekvátní, případně může převažovat elektroforetická v závislosti na míře disociace elektrolytu. [30]

4.3 Testované elektrolytické soli

4.3.1 Vlastnosti elektrolytické soli LiBF_4 – Tetrafluorboritan lithný



Obrázek 5: Chemický vzorec LiBF_4 [35]

Celým názvem Lithium tetrafluorboritan je anorganická sloučenina. Šedobílá krystalická látka bez zápachu, která při reakci s kůží způsobuje popáleniny. Je testována pro použití v sekundárních článcích díky své vysoké rozpustnosti v polárních rozpouštědlech a dalších vlastnostech, které jsou obsaženy v *Tabulce 4*.

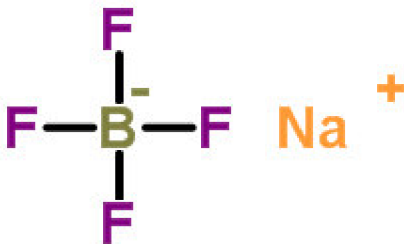
Tato sůl by mohla být vhodným aditivem pro elektrolyty Li-ion článků především díky tomu, že obsahuje stejný aniont (BF_4) jako použitá iontová kapalina. Tato sůl se tedy může v dané kapalině rozpouštět lépe než jiné lithiové soli.

V porovnání s LiPF_6 vykazuje větší tepelnou stabilitu. Nevýhodou elektrolytů obsahující LiBF_4 je relativně nízká vodivost a poměrně obtížně se tvoří rozhraní mezi elektrolytem a grafitovými elektrodami. Vyrábí se jako vedlejší produkt v průmyslové syntéze diboranu.

Tabulka 4: Vlastnosti elektrolytické soli LiBF_4

Chemický vzorec	LiBF_4	Jednotka
Molární hmotnost	93,74	g / mol
Hustota	0,85	g / cm ³
Bod tání	296,5	°C
Bod varu	rozkládá se	-
Rozpustnost ve vodě	velmi rozpustný	-
Nebezpečnost	Škodlivý, způsobuje popáleniny, hygroskopický	

4.3.2 Vlastnosti elektrolytické soli NaBF₄ – Tetrafluorboritan sodný



Obrázek 6: Chemický vzorec NaBF₄ [35]

Celým názvem natrium tetrafluoroboritan je anorganická sloučenina, jejíž vlastnosti popisuje *Tabulka 5*.

Tato sůl by mohla být vhodným aditivem pro elektrolyty Na-ion článků především díky tomu, že obsahuje stejný aniont (BF₄) jako použitá iontová kapalina. Tato sůl se tedy může v dané kapalině rozpouštět lépe než jiné sodíkové soli.

Tabulka 5: Vlastnosti elektrolytické soli NaBF₄

Chemický vzorec	NaBF ₄	Jednotka
Molární hmotnost	109,79	g / mol
Hustota	2,47	g / cm ³

5 ROZPOUŠTĚDLA

Rozpouštědla jsou látky, které jsou za normálních podmínek kapalné a které mají schopnost rozpustit jiné látky - pevné, plynné, kapalné neboli slouží k vytvoření homogenní směsi roztoku s jejich částicemi. V případě použití více rozpouštědel můžeme vylepšit potřebné vlastnosti výsledné směsi. [2,7]

Hlavním předpokladem je to, aby rozpouštědlo s rozpuštěným materiálem nereagovalo a že látka do rozpouštědla vložená je schopna se v něm rozpustit. Dále je kladen důraz na požadavek, aby bylo možno odstranit rozpouštědlo z roztoku tak, aby nedošlo ke změně původních látek.

Nejvíce užívané rozpouštědlo bývá voda. Anorganická rozpouštědla byla dlouhou dobu považována za typická bezvodná rozpouštědla. [7,2]

Dělení rozpouštědel:

- | | | |
|---|--------------|-----------------------|
| a) Nepochární rozpouštědla | (lipofilní) | př. hexan |
| b) Rozpouštědla s nízkou polarizací | (hydrofilní) | př. toulon |
| c) Aprotická a dipolární rozpouštědla (neprotogení) | | př. aceton |
| d) Protické a protočení rozpouštědla (protegení) | | př. ethanol |
| e) Základní rozpouštědla | | př. pyridin |
| f) Kyselé rozpouštědla | | př. 3-methylfenol [7] |

5.1 Základní vlastnosti rozpouštědel

Vlastnosti rozpouštědel se dělí na fyzikální a chemické. Základními fyzikálními vlastnostmi těchto látek jsou teplota tuhnutí, teplota varu, tedy rozmezí kdy je látka kapalná (za atmosférického tlaku) a můžeme ji využít pro práci s kapalnými roztoky, těkavé vlastnosti, tepelná kapacita, tepelná vodivost, velikost molekul, hustota, viskozita a povrchové napětí. Elektrické vlastnosti jako je vodivost a relativní permitivita. Chemické vlastnosti: polarita, donicita, schopnost vázat, nebo uvolňovat vodík. [2,7]

Při používání rozpouštědel je nutné brát ohled na jejich nebezpečnost - leptavé účinky, těkavost a možnost exploze u řady organických rozpouštědel. Spousta rozpouštědel představuje zátěž pro životní prostředí, což by mělo být zohledněno při jejich používání. Značná část látek se vyznačuje toxicitou a riziky spojené s dlouhodobou expozicí.

5.2 Fyzikální vlastnosti rozpouštědel

Fyzikální vlastnosti jsou nejdůležitější pro správný výběr rozpouštědla. Při výběru bychom měli zohledňovat především jejich kapalnost za určitého tlaku a teploty, při kterých budou používána. Na zřetely je třeba mít i dynamické vlastnosti

jako viskozita, koeficient difuze a tepelnou vodivost. Elektrické, optické a magnetické vlastnosti a v neposlední řadě molekulové vlastnosti daného rozpouštědla. [2,8,7,1]

5.2.1 Interval tekutého stavu

Jedním ze základních požadavků na rozpouštědla je to, aby teplotní interval, kdy je rozpouštědlo v tekutém stavu, byl co nejvhodnější pro běžné aplikace. Interval tekutosti leží mezi teplotou tuhnutí a bodem varu. Za normálních podmínek je bod tání tuhého rozpouštědla stejný jako bod tuhnutí tekutého rozpouštědla. Jestliže je plynná fáze v rovnováze s táním nebo tuhnutím rozpouštědla a pokud se skládá jen z páry tohoto rozpouštědla, pak tři fáze, pára, kapalina a pevná látka daného rozpouštědla současně existují v trojném bodu, a ten bývá v těsné blízkosti bodu tání. [1,2,7,8]

5.2.2 Těkavé vlastnosti

Tlak par rozpouštědla při 25°C je důležitá hodnota a je značně rozdílná mezi běžně používanými rozpouštědly, některé jsou značně těkavé (n-pentan a dietyl) zatímco jiné málo (n-hexadecane). Tlak výparů je značně závislý na teplotě. [8]

5.2.3 Tepelná kapacita

Při zahřívání rozpouštědlo akumuluje dodávanou energii. Vlivem absorbované energie dochází k vibracím a rotacím vnitřní struktury, také ke zvýšení kinetické energie částic. Energie potřebná k ohřátí molární jednotky látky je nazývána jako molární tepelná kapacita. Molární tepelná kapacita je v rozsahu (50 až 500 J·K⁻¹·mol⁻¹). Zvyšuje se hlavně s počtem vazeb v molekule rozpouštědla. [7]

5.3 Elektrické vlastnosti

Mezi elektrické vlastnosti rozpouštědel je možno zařadit dipólový moment, relativní permitivitu a vodivost.

5.3.1 Dipólový moment

Odezva rozpouštědla na působící elektrické pole je závislá jednak na přímém dipólovém momentu molekul, ale i na vzájemném působení jednotlivých sousedních dipólů v objemu látky. Dipólový moment vyjadřuje míru oddělení kladného a záporného náboje v molekule. Dipólový moment se udává v jednotkách Debye (1D= 3,33564·10⁻³⁰C·m). Rozpouštědla s vysoce souměrnou molekulou mohou mít nulový dipólový moment, ale elektronegativní atomy připojené k aromatickým jádrům způsobí konečný dipólový moment. Některá rozpouštědla jsou vysoce polární s dipólovým momentem kolem 4D nebo vyšším. [2,8]

5.3.2 Relativní permitivita

Relativní permitivita obecně, udává míru polarizovatelnosti materiálu, značí se ϵ_r , někdy je označována jako dielektrická konstanta. Teplotní závislost permitivity rozpouštědel je obvykle velmi vysoká a má záporný charakter. To je způsobeno

následkem zmenšení vzdálenosti mezi dipóly vlivem tepelného pohybu. Podle velikosti permitivity lze rozpouštědla rozdělit.

- $\epsilon_r=1,9\div 4$ - nepolární
- $\epsilon_r\leq 10$ - mohou být polární i nepolární – nemají schopnost štěpit látky.
- $\epsilon_r\geq 10$ - polární umožňují disociaci elektrolytu. [2,8,7]

5.3.3 Elektrická vodivost

Elektrická vodivost rozpouštědel je obecně velmi malá a je značně závislá na čistotě rozpouštědla.

5.4 Aprotická rozpouštědla pro lithiové systémy

Mnoho elektrochemických procesů jako galvanické pokovení se provádí ve vodních roztocích. Voda je téměř ideální prostředek pro takové procesy, má vysokou relativní permitivitu, umožňuje iontové dělení mnoha elektrolytů a má dosti široké elektrochemické okno a nízkou viskozitu, tak že pohyblivost iontu je velká. Voda má velmi dobrou rozpustnost. Speciální výhodou je, že má malé molekuly, takže se jich mnoho vejde kolem iontu bez nadměrného zhuštění. Je běžně dostupná, levná a v dostatečném množství pro elektrochemické procesy, je netoxická a jednoduše čistitelná (deionizace a následně vícestupňová destilace). Pro některé aplikace jsou výhodnější bezvodá rozpouštědla. Elektrolyty rozpuštěné v rozpouštědle s relativní permitivitou větší než $\epsilon_r = 30$ jsou kompletně rozpuštěné na ionty. Nosiče nábojů v elektrolytu by měly mít co největší koncentraci a pohyblivost pro dosažení dobrého poměru výkon/velikosti baterie. Od dob, kdy se začaly používat reaktivní kovy na anody, se voda nebo protická rozpouštědla nemohou použít kvůli prudké reakci s vodou. Rozpouštědla používaná v těchto systémech musí být výhradně aprotická (bezvodá). Aprotické rozpouštědlo je charakterizováno silnými vazbami, kvůli kterým nemůže darovat atom vodíku. U těchto rozpouštědel je kladen velký důraz na jejich čistotu. Rozpouštědla musí být předestilovaná a pečlivě sušená vysoušecími látkami (molekulová síta). Aprotická rozpouštědla mají typický obsah vody řádově v jednotkách ppm. [7,9]

Výběr vhodného rozpouštědla závisí na jeho vlastnostech, vhodných pro danou aplikaci. *Tabulka 6* uvádí výčet aprotických rozpouštědel a jejich vlastností. V případě aprotických rozpouštědel pro lithiové systémy je důležité, aby rozpouštědlo mělo požadované parametry: [2,9]

- vysokou relativní permitivitu. Aprotická rozpouštědla užívaná v praxi mívají obvykle permitivitu vyšší než 30. To zajišťuje, že hustota nosičů náboje je přímo úměrná koncentraci elektrolytů (elektrolyt je kompletně disociován),
- dobrou rozpustnost pro oba typy iontů (kationty, ionty),
- nízkou viskozitu a malou molární hmotnost. Viskozita přímo ovlivňuje

pohyblivost nosičů náboje v elektrolytu a tím jeho vodivost,

- chemickou stálost proti elektrovodnému materiálu. Rozpouštědlo nesmí s elektrolytem nijak reagovat,
- nízký tlak par v pracovním rozsahu teplot. Tím jsou jednak omezeny ztráty a zároveň sníženo riziko vznícení, nebo exploze,
- vhodný teplotní rozsah (-50 do +50°C pro standardní aplikace) zejména ve spodní části teplotního rozsahu,
- nízkou cenu, nízkou toxicitu, šetrnost k životnímu prostředí, dostupnost, snadnou odstranitelnost atd. [10,2]

Tabulka 6: Seznam rozpouštědel s vlastnostmi vhodnými pro elektrolyty [10]

Název	Vzorec	Bod tuhnutí	Bod varu	Bod vzplanutí	Bod samovznícení	Permitivita	Viskozita	Měrná hmotnost
		[°C]	[°C]	[°C]	[°C]			
voda	H ₂ O	0,00	100,00	-	-	78,36	0,89	1000,00
γ-butyrolacton	C ₄ H ₆ O ₂	-43,00	202,00	98,00		39,00	1,72	1125,00
dimethylformamid	C ₄ H ₇ NO	-60,50	153,00	58,00	445,00	36,71	0,80	944,60
dimethoxyethan	C ₄ H ₁₀ O ₂	-69,20	84,50	-2,00	202,00	7,20	0,46	859,00
prophylenkarbonát	C ₄ H ₆ O ₃	-55,00	241,70	122,00	455,00	64,92	2,53	1190,00
dimethyl-sulfoxid	CH ₃ SO	18,55	189,00	89,00		46,60	1,96	1096,00
aniline	C ₆ H ₇ N	-6,00	184,40	70,00	617,00	6,98	3,77	1022,00
formamid	CH ₃ NO	2,50	210,50	175,00		109,50	3,30	1133,00
sulfolan	C ₄ H ₈ O ₂ S	28,40	287,30	177,00	528,00	43,26	10,27	1261,00
ethylen-karbonát	C ₃ H ₄ O ₃	36,30	248,20	152,00	465,00	89,78	1,93	1321,00
diethyl-karbonát	C ₅ H ₁₀ O ₃	-43,00	126,80	25,00		2,82	0,75	1071,00
dymethylkarbonát	C ₃ H ₆ O ₃	-3,00	153,00	17,00	458,00	3,17	0,58	
acetonitril	CH ₃ CN	-43,90	81,60	6,00	524,00	35,94	0,34	771,30

5.5 Testovaná rozpouštědla

5.5.1 Vlastnosti rozpouštědla C₄H₆O₃ – Propylenkarbonát



Obrázek 7: Molekulová stavba částic propylenkarbonátu ve 2D a 3D zobrazení [4]

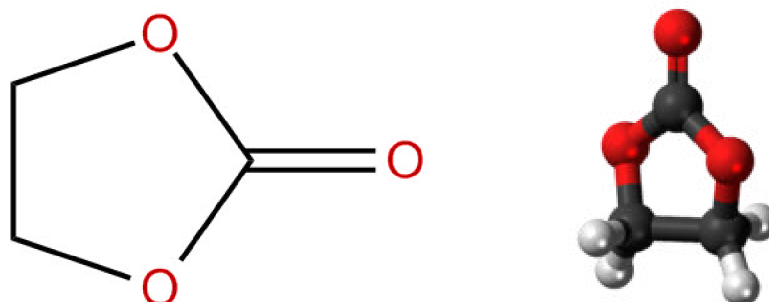
Propylenkarbonát je organická sloučenina, velmi polární, jedná se o aprotické silně dipólové rozpouštědlo, jehož vlastnosti popisuje *Tabulka 7*. Je rozpustný ve vodě a mnohých organických rozpouštědél. Výpary jsou v kombinaci se vzduchem výbušné, to s sebou nese určité podmínky pro skladování a přípravu. Skladovat na chladném, větraném a suchém místě, mimo dosah zdrojů tepla. [1,2]

Tabulka 7: Fyzikální vlastnosti propylenkarbonátu [5]

Vzorec		C ₄ H ₆ O ₃
	Jednotka	
Molární hmotnost	[g·mol ⁻¹]	102,09
Hustota	[kg·m ⁻³]	1190,00
Bod varu	[°C]	241,70
Bod tuhnutí	[°C]	-55,00
Bod vzplanutí	[°C]	122,00
Bod samovznícení	[°C]	455,00
Viskozita	[mPa·s]	2,53
Dipólový moment	[D]	4,92
Relativní permitivita	[-]	65,00

Použití propylenkarbonátu nachází využití jako rozpouštědlo pro aplikace s vysokým napětím nebo kondenzátorech v elektrotechnickém průmyslu. Změkčovadlo a rozpouštědlo při výrobě polymerů. Využívá se pro odstranění oxidů uhličitých a sírných plynů ze zemního plynu, v průmyslových oblastech jako je textil. Využívá se k získávání draslíku, sodíku a dalších kovů pomocí elektrolýzy z jejich solí. V lithiových bateriích se používá jako součást elektrolytů s vysokou permitivitou s rozpouštědlem nízké viskozity, vzhledem ke své vysoké dielektrické konstantě. Tato vysoká permitivita umožňuje kvalitní štěpení elektrolytu na ionty a zajišťuje tak jeho vysokou vodivost. [1,2,3]

5.5.2 Vlastnosti rozpouštědla C₃H₄O₃ – Etylenkarbonát



Obrázek 8: Molekulová stavba částic etylenkarbonátu ve 2D a 3D zobrazení [4]

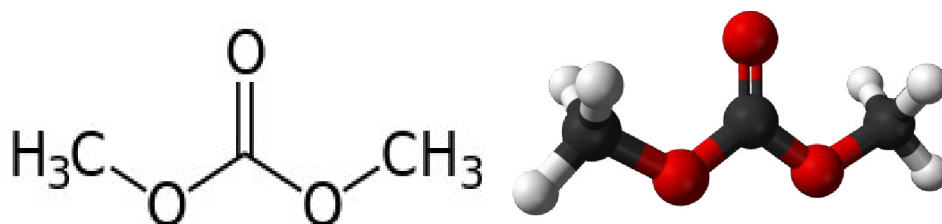
Etylenkarbonát je organická sloučenina, velmi polární, jedná se o aprotické rozpouštědlo, jehož vlastnosti popisuje *Tabulka 8*. Při pokojové teplotě 25°C je bezbarvý, bez zápachu a mírně rozpustná ve vodě. S rostoucí teplotou se (34-37°C a vyšší) pevná látka přechází v bezbarvou tekutinu. Látka je toxická a může způsobit podráždění oční sliznice.

Tabulka 8: Fyzikální vlastnosti etylenkarbonátu [5]

Vzorec	C ₄ H ₄ O ₃	
	Jednotka	
Molární hmotnost	[g·mol ⁻¹]	88,06
Hustota	[kg·m ⁻³]	1320,00
Bod tuhnutí	[°C]	36,30
Bod varu	[°C]	248,20
Bod vzplanutí	[°C]	152,00
Bod samovznícení	[°C]	465,00
Viskozita	[mPa·s]	1,90
Dipólový moment	[D]	4,90
Relativní permitivita	[-]	89,80

Díky vysokému dipólovému momentu 4,9D nachází použití jako polární rozpouštědlo v elektrolytech lithiových baterií. Další využití nalézá jako změkčovadlo a při organické syntéze se používá jako aditivum do betonu, používá se při výrobě syntetických maziv.

5.5.3 Vlastnosti rozpouštědla C₃H₆O₃ – Dimetylkarbonát



Obrázek 9: Molekulová stavba částic dimetylkarbonátu ve 2D a 3D zobrazení [4]

Dimetylkarbonát je organická sloučenina, bezbarvá, těkavá kapalina ostrého zápachu, jehož vlastnosti popisuje *Tabulka 9*. Čistý DMC lze připravit obvykle azeotropickou nebo extrakční destilací s různými činidly, jako například hexan, anilin aj. Má velmi nízkou toxicitu a tím je vhodný pro použití ze zdravotního hlediska.

Tabulka 9: Fyzikální vlastnosti dimetylkarbonátu [5]

Vzorec		C ₃ H ₆ O ₃
	Jednotka	
Molární hmotnost	[g·mol ⁻¹]	90,08
Hustota	[kg·m ⁻³]	1170,00
Bod tuhnutí	[°C]	-3,00
Bod varu	[°C]	153,00
Bod vzplanutí	[°C]	17,00
Bod samovznícení	[°C]	458,00
Viskozita	[mPa·s]	0,58
Dipólový moment	[D]	0,91
Relativní permitivita	[-]	3,17

DMC se používá jako součást elektrolytů lithiových baterií různých monočlánků. Přísada DMC zabráňuje nebo snižuje korozi kovů (hlavně soustavy Al-Cu), slouží jako mazadlo a rozpouštědlo pro halogen-fosfáty jako retardéry hoření. Vhodný je také jako přísada do maziv pro kompresory chladících zařízení, kde je CO₂ základem chladiv, společně s propanem a isobutanem pro chladničky. DMC je v praxi důležitým metylačním činidlem nahrazující toxická metylační činidla, jako jsou DMS (dimetylsulfát). Používá se i jako náhrada fosgenu při výrobě vyšších karbonátů a také důležitých plastů – polykarbonátů.

DMC je také využíván jako přísada do motorových paliv, pro zlepšení hoření a tím i lepší kvalitu spalin hlavně pro vznětové motory, včetně zlepšení jejich kvality zvýšením hodnoty oktanového čísla. Použitím DMC v dieslových palivech se potlačuje cyklizace uhlovodíků vedoucí k tvorbě benzenu, také je s ním lepší hoření. U benzinových paliv zvyšuje oktanové číslo. [6]

6 MĚŘENÍ POTENCIÁLOVÉHO OKNA

6.1 Cyklická voltametrie

Pro sledování elektrochemického procesu na elektrodě se používá cyklická voltametrie. Při této metodě je zkoumaný roztok podroben potenciálu vloženému na elektrody následujícím způsobem:

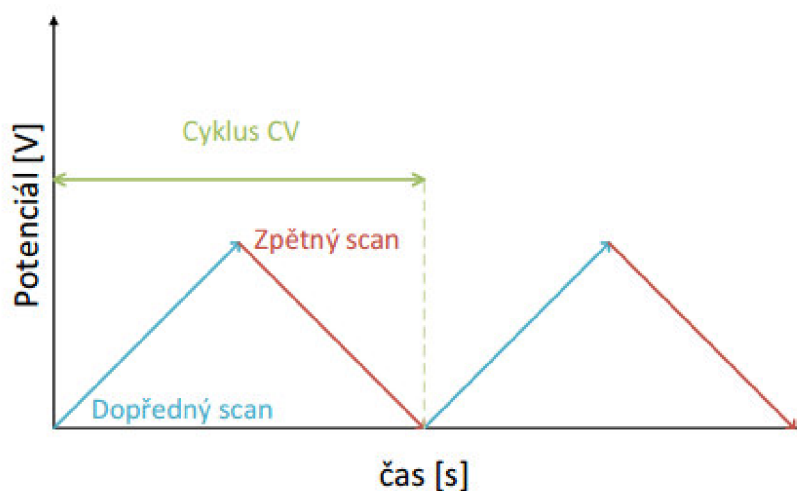
- 1- potenciál je lineárně zvyšován od počátečního (initial) k maximálnímu potenciálu „zlomový“ tzv. forward (dopřední) scan,
- 2- snižováním potenciálu na původní hodnotu tzv. reverse (zpětný) scan (*obr. 10*).

Nastavitelnými parametry jsou počáteční a koncový potenciál [V] a rychlost jakou je tento potenciál měněn (scan rate) [V/s].

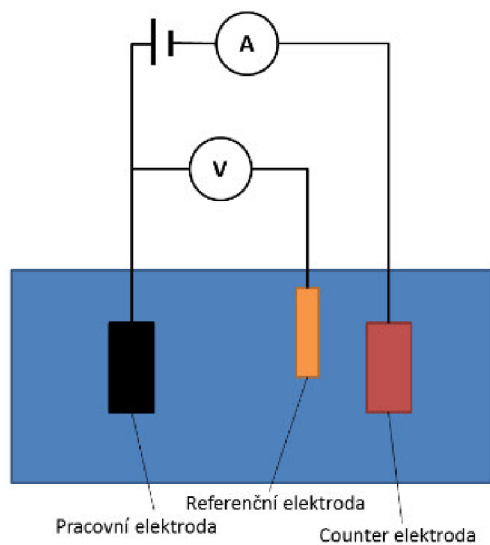
Cyklická voltametrie (CV) využívá, tři elektrodové zapojení (*obr. 11*):

- pracovní (working) - elektroda se zkoumaným vzorkem,
- referenční (reference) - v protických elektrolytech např. Hg/HgO a v aprotických např. Cd/Cd²⁺,
- pomocná (auxiliary) - Pt-elektroda nebo plíšek.

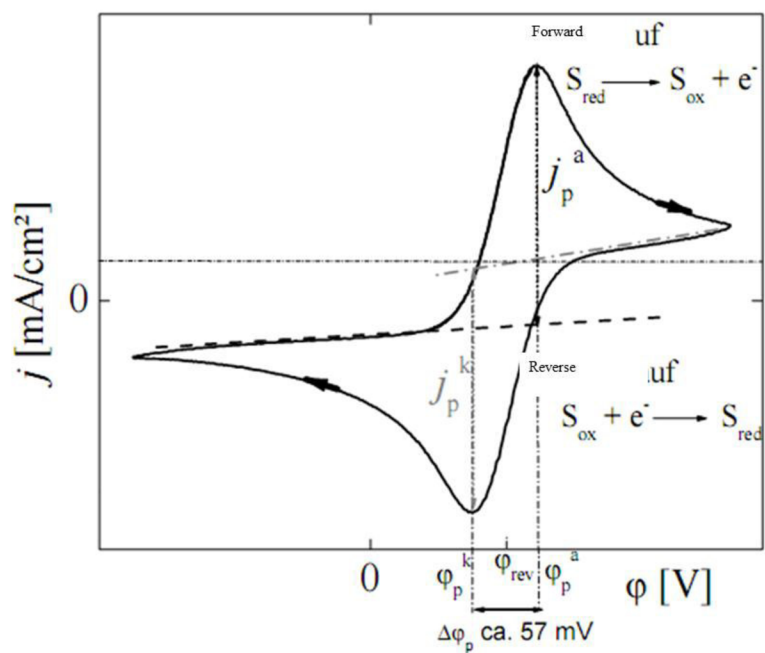
Potenciostat nutí procházet mezi pracovní a pomocnou elektrodou takový proud, aby mezi pracovní a referenční byl dodržen požadovaný potenciálový program. Tento proud je měřen a vyhodnocován. Výsledkem CV je závislost proudu protékajícího soustavou na napětí vloženém na pracovní elektrodu = voltamogram. Typický voltamogram pro reverzibilní děj je ukázán na *obrázek 12*. [32]



Obrázek 10: Cyklická voltametrie – průběh napětí [15]



Obrázek 11: Cyklická voltametrie – princip tříelektroodového zapojení [15]



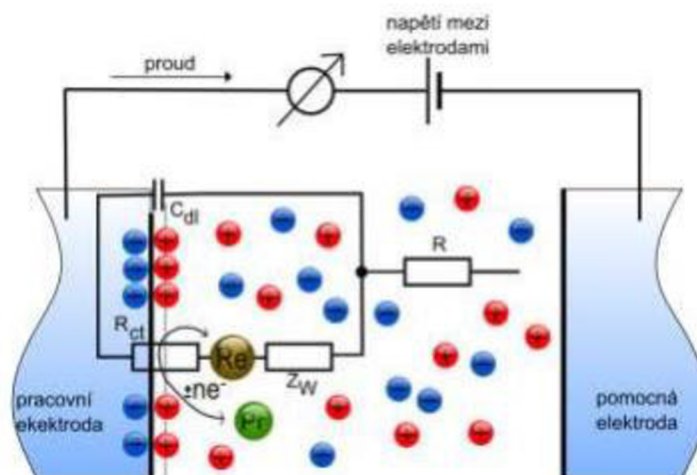
Obrázek 12: Typický voltamogram pro reversibilní děj [15]

7 MĚŘENÍ VODIVOSTI

7.1 Elektrochemická impedanční spektroskopie

Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS) je perspektivní technika pro výzkum mezifázových elektrických vlastností různých druhů pevných nebo kapalných látek spojených s vhodným elektrochemickým převodníkem. EIS má využití v procesech kontroly baterií a polovodičů, v technologii tenkých filmů, při monitorování koroze. EIS je rovněž úspěšně používána při návrhu a vývoji nanostrukturovaných elektrod, senzorových systémů a mikro systémů. [33]

V důsledku rozdílu potenciálu mezi elektrodami elektrochemického článku, ač již galvanického nebo elektrolytického, prochází článkem elektrický proud. Prochází-li elektrochemickým článkem proud, dochází na elektrodách k polarizačním jevům, které průchodu proudu brání. Příčinou je pomalost některého z kroků, z nichž se skládá elektrodový proces. Jednotlivé kroky, v nejjednodušším případě transport elektroaktivního materiálu mezi povrchem elektrody a roztokem, reakce přenosu náboje a odpor v roztoku elektrolytu, přispívají k celkové polarizaci příspěvkem, jimiž jsou koncentrační, aktivační a ohmická polarizace. Příspěvky jednotlivých kroků si lze proto přestavit jako jakési „odpory“ či „impedance“, které, dle aktuálních podmínek v elektrochemické cele, více či méně ovlivňují velikost proudu procházející elektrodou. Elektrodu tak lze popsat náhradním (ekvivalentním) elektrickým obvodem elektrody ve voltametrické cele popisuje např. tzv. Randlesův ekvivalentní obvod *obrázek 13*. [2]



Obrázek 13: Randlesův ekvivalentní obvod [2]

Obsahuje kapacitu elektrické dvojvrstvy C_{dl} , odpor elektrolytu R , reakční odpor R_{ct} reprezentující aktivační polarizaci a tzv. Warburgovu impedanci Z_w , reprezentující transport reagující částice z roztoku k povrchu elektrody. [2]

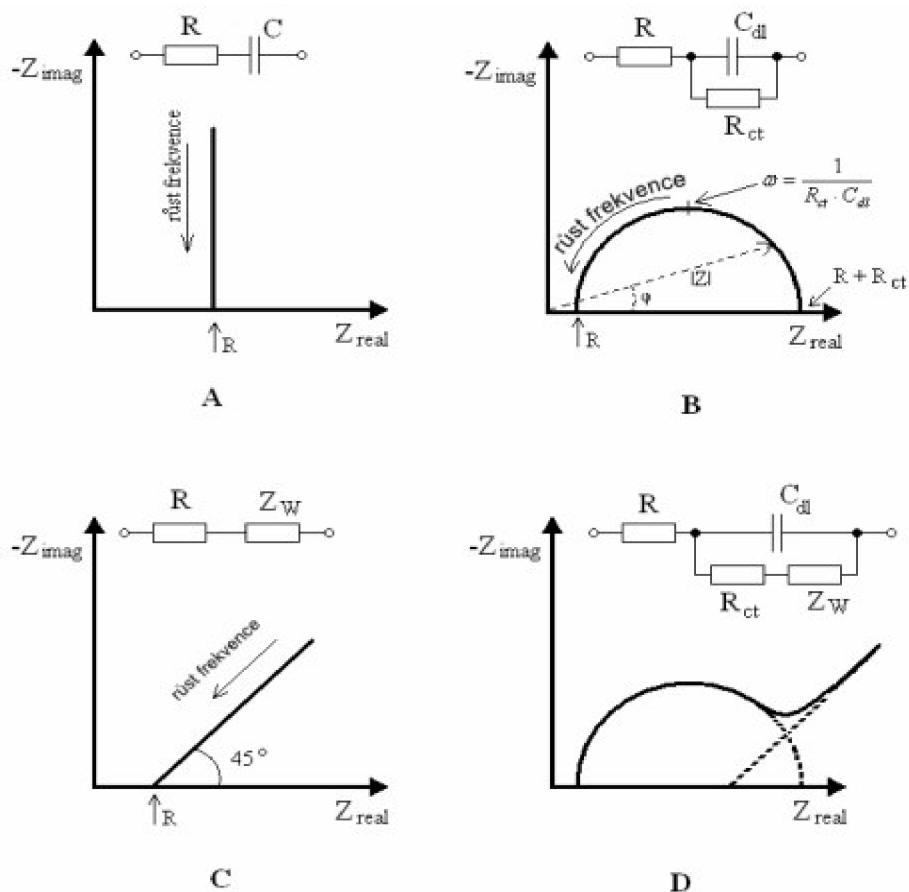
Pokud takto charakterizovanou elektrodou prochází střídavý proud o programově

řízené frekvenci (v intervalu řádově jednotek MHz až jednotky mHz a o amplitudách řádově jednotek mV), jednotlivé komponenty se projevují při různých frekvencích různě. Fázově citlivým usměrněním proudu a vhodným zobrazením a interpretací získaných dat lze hodnoty jednotlivých komponent náhradního obvodu určit a tak charakterizovat vlastnosti studované elektrody. Tím se zabývá elektrochemická impedanční spektroskopie. [2]

Celková impedance obvodu Z vzorec (11), jímž prochází střídavý proud sinusového tvaru lze vyjádřit součtem reálné a imaginární složky:

$$Z = R - jX_c = Z_{real} + Z_{imag} \quad (11)$$

Kde: j je imaginární jednotka definována jako $j^2 = -1$. Reálná složka je frekvenčně nezávislá, imaginární na frekvenci závisí. V impedanční spektroskopii se zpravidla zobrazuje závislost Z_{imag} na Z_{real} při různých frekvencích, tzv. Nynquistův graf. Na tomto grafu se různé kombinace odporu a kapacit projevují různě.



Obrázek 14: Různé průběhy Nyquistlova grafu [2]

Obr. 14A. Odpor v sérii s kapacitou se projevuje jako série bodu (každý odpovídá určité frekvenci) ležících na přímce rovnoběžné s imaginární osou. Při vysokých frekvencích, kdy se impedance kondenzátoru neprojevuje, $X_c \rightarrow 0$, přímka protíná reálnou osu v bodě odpovídající hodnotě odporu R . Tento případ představuje elektrodu dokonale pokrytou filmem izolantu (dielektrika) ponořenou do roztoku elektrolytu. [2]

Obr. 14B. Odpor a kapacita v paralelním zapojení se projevuje jako polokružnice, při vysokých frekvencích je impedance kondenzátoru malá, takže paralelní odpor se neprojeví (je jakoby zkratován), celkovou impedanci určuje pouze odpor R . Naopak, při velmi malých frekvencích, kdy $X_c \rightarrow \infty$, určuje celkovou impedanci součet $R + R_{ct}$. Maximum na polokružnici je při frekvenci pro níž platí *vzorec (12)*: [2]

$$\omega = \frac{1}{R_{ct} \cdot C_{dl}} \quad (12)$$

kde ω je úhlová rychlost v $rad \cdot s^{-1}$. Z grafu lze pro každou frekvenci určit celkovou impedanci obvodu $|Z|$, a fázový úhel ϕ , jimiž se liší registrovaný proud od vstupního sinusového napětí. Tento případ by odpovídal elektrochemické cele, v níž by do elektrodového děje nezasahovaly transportní procesy.

Obr. 14C. Pokud by byl elektrodový děj řízen čistě difuzí k plénární elektrodě a jiné impedance by se neuplatňovaly, určovala by závislost Z_{imag} na Z_{real} pouze Warburgova impedance a Nynquistův graf by byl přímkou o směrnici 45° . Při vysokých frekvencích transportní impedance klesá, protože pohybující se iont urazí jen velmi malou dráhu, než změni směr, pokud by se ještě projevoval odpor elektrolytu R , protněla by přímkou reálnou osu v bodě rovném hodnotě tohoto odporu. [2]

Obr. 14D. V případě reálné voltametrické elektrody se zpravidla uplatňují všechny uvedené jevy, takže se projeví i v Nynquistově grafu. Je nutné podotknout, že elektrody v praxi používané bývají často charakterizovány komplikovanějším náhradním obvodem. Na procházející proud mají vliv i jiné než diskutované impedance, např. různé filmy absorbovaných či elektrochemicky vyloučených látek, současné probíhající reakce ať již heterogenní na elektrodě, či homogenní v roztoku, korozní reakce atd. Správným vyhodnocením „elektrochemického impedančního spektra“ – Nynquistova grafu, a navržením ekvivalentního obvodu, lze zjistit celou řadu parametrů charakterizujících tyto jevy. [2]

PRAKTICKÁ ČÁST

8 POUŽITÉ PŘÍSTROJE

8.1 Rukavicový box Jacomex

Experimentální činnost zahrnující konstrukci lithno-iontových a sodno-iontových experimentálních článků má svá specifika, přičemž jedním z velmi důležitých aspektů je dodržení bezvodého prostředí při manipulaci s elektrodovými materiály před a v průběhu měření. K tomuto účelu slouží rukavicový box Jacomex neboli drybox *obrázek 15*. V tomto boxu probíhá veškerá manipulace s namíchanými aprotickými elektrolyty. Suroviny negativně náchylné na vlhkost (degradace struktury, ztráta funkčnosti) jsou uchovávané v boxu nepřetržitě. [2]

Drybox s inertní atmosférou je plněn vzácným plynem – Argonem 4,8 (čistota plynu 99,998%). Inertní atmosféra uvnitř dosahovala vlhkosti $\text{H}_2\text{O} < 5\text{ppm}$ a $\text{O}_2 < 5\text{ppm}$. [2]. Při vkládání všech potřebných pomůcek do dryboxu je nutné projít přes vakuovou komoru, kde dojde k dekontaminaci od běžné atmosféry. Musíme být velmi opatrní, aby došlo od odzátkování všech nádob, jinak by mohlo dojít k prasknutí vlivem rozdílných tlaků uvnitř a vně nádoby. [2]

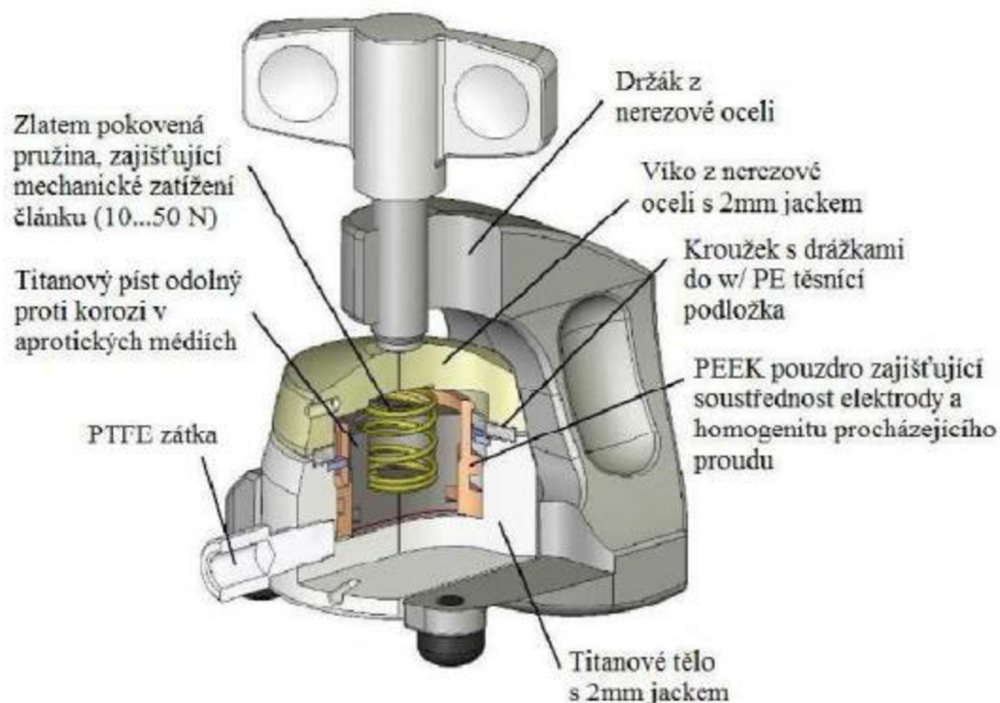


Obrázek 15: Rukavicový box Jacomex

8.2 Měřící cela ECC-std

Jedná se o standardní elektrochemickou měřící, znázorňující *obrázek 16*, celu určenou k měření článků reaktivních na vodík a kondenzátorových systémů v provedení se dvěma elektrodami. Nejčastěji se používá pro měření elektrod (anod i katod) Li-ion baterií proti kovové elektrodě zhotovené z lithia. Mobilní části, které přicházejí do styku

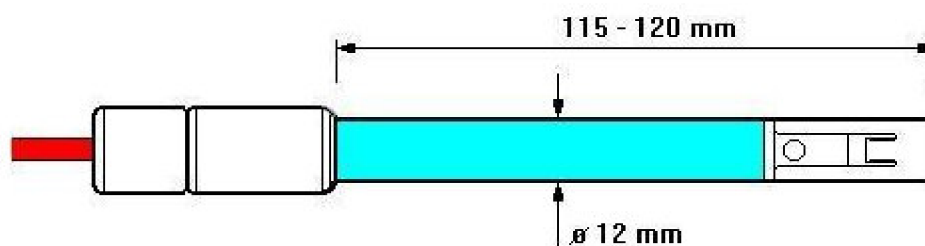
s elektrolytem, jsou vyrobeny z nerezové oceli a PEEK. Sběrače proudu mohou být vyrobeny z jiných kovů, jako je 316L (1.4404), zlato a tantal. Je vhodná pro měření cyklické voltampermetrie a impedanční spektroskopie, jakož i pro testování životnosti zkoumaného materiálu. [34]



Obrázek 16: Měřicí cela ECC-std [34]

8.3 Vodivostní cela, THETA '90

Vodivostní sondy, znázorňující obrázek 17, jsou elektrody určené pro laboratorní a provozní měření konduktivity (specifické vodivosti) kapalin. Základní provedení je 2-elektrodové, kde se používají platinové (popř. nerezové nebo uhlíkové) elektrody, nejčastěji s konstantou cely = 1. Platinovou čerň na elektrodách lze snadno setřít, proto je třeba vyhnout se mechanickému kontaktu. V případě potřeby lze poškozenou vrstvu platinové čerňi obnovit u výrobce.



Obrázek 17: Vodivostní cela, THETA '90 KCL 530[36]

9 PŘÍPRAVA VZORKŮ

Pro experiment jsme použili následující iontovou kapalinu, rozpouštědla, lithnou a sodnou elektrolytickou sůl.

Použitá iontová kapalina:

EmimBF₄- *1-ethyl-3methylimidazolium tetrafluoroborate*

Použitá rozpouštědla:

PC - Propylenkarbonát

EC- Etylenkarbonát

DMC- Dimetylkarbonát

Použitá elektrolytické soli:

LiBF₄- Lithium tetrafluoroborate

NaBF₄- Sodium tetrafluoroborate

Z nich vznikly kombinace celkem 27 vzorků o různých koncentracích rozpouštědel, viz. *Tabulka 10*. Kombinace vzorků se solí, byly namíchány jako 0,3M roztoky v celkovém objemu 3ml roztoku. U vzorků obsahující sůl NaBF₄ nedošlo při pokojové teplotě ke kompletnímu rozpuštění soli, vzorky museli být zahřáty na cca. 50°C. Po opětovném zchlazení na pokojovou teplotu již nedošlo ke zpětnému vysrážení soli. Tyto vzorky byly podrobeny měření potenciálových oken a měrné elektrické vodivosti.

Tabulka 10: Seznam měřených vzorků

číslo vzorku	1. sada vzorků	číslo vzorku	2. sada vzorků	číslo vzorku	3. sada vzorků
č. 1	95% EmimBF ₄ + 5% EC	č. 10	95% EmimBF ₄ + 5% EC + 0,3M LiBF ₄	č. 19	95% EmimBF ₄ + 5% EC + 0,3M NaBF ₄
č. 2	90% EmimBF ₄ + 10% EC	č. 11	90% EmimBF ₄ + 10% EC + 0,3M LiBF ₄	č. 20	90% EmimBF ₄ + 10% EC + 0,3M NaBF ₄
č. 3	85% EmimBF ₄ + 15% EC	č. 12	85% EmimBF ₄ + 15% EC + 0,3M LiBF ₄	č. 21	85% EmimBF ₄ + 15% EC + 0,3M NaBF ₄
č. 4	95% EmimBF ₄ + 5% PC	č. 13	95% EmimBF ₄ + 5% PC + 0,3M LiBF ₄	č. 22	95% EmimBF ₄ + 5% PC + 0,3M NaBF ₄
č. 5	90% EmimBF ₄ + 10% PC	č. 14	90% EmimBF ₄ + 10% PC + 0,3M LiBF ₄	č. 23	90% EmimBF ₄ + 10% PC + 0,3M NaBF ₄
č. 6	85% EmimBF ₄ + 15% PC	č. 15	85% EmimBF ₄ + 15% PC + 0,3M LiBF ₄	č. 24	85% EmimBF ₄ + 15% PC + 0,3M NaBF ₄
č. 7	95% EmimBF ₄ + 5% DMC	č. 16	95% EmimBF ₄ + 5% DMC + 0,3M LiBF ₄	č. 25	95% EmimBF ₄ + 5% DMC + 0,3M NaBF ₄
č. 8	90% EmimBF ₄ + 10% DMC	č. 17	90% EmimBF ₄ + 10% DMC + 0,3M LiBF ₄	č. 26	90% EmimBF ₄ + 10% DMC + 0,3M NaBF ₄
č. 9	85% EmimBF ₄ + 15% DMC	č. 18	85% EmimBF ₄ + 15% DMC + 0,3M LiBF ₄	č. 27	85% EmimBF ₄ + 15% DMC + 0,3M NaBF ₄

10 MĚŘENÍ VODIVOSTI ELEKTROLYTŮ

Měření bylo provedeno vodivostní celou THETA '90 typu KC 503, což je celoskleněná dvouelektrodová platinová vodivostní elektroda pro všeobecné použití s elektrody kruhového tvaru umístěných proti sobě. Vodivostní cela byla ponořována do nádoby se vzorkem. Měření probíhalo použitím impedanční spektroskopii na automatizovaném zařízení BioLogic za pokojové teploty 23°C s těmito parametry:

Převodní vztahy mezi jednotkami jsou následující:

$$1000\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1} = 1\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1} = 100\text{mS}\cdot\text{m}^{-1}$$

Parametry vodivostní cely:

Průměr skleněného tubusu 12mm

Odporová konstanta cely $1\text{cm}^{-1} \pm 20\%$

Rozsah měření $0,1\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1} - 250\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ (40Hz - 4kHz)

Parametry měření:

Mode: Single Sine

Rozsah frekvencí: od 1MHz do 100Hz

Napětí: $U_{p-p} = 5\text{mV}$

Průměrný počet měření pro jednu frekvenci: $N_a = 5$

Počet cyklů: 5

Vodivostní cela byla ponořena do skleněné nádoby s měřeným roztokem, tak aby byly elektrody pod hladinou. Měření následně probíhalo automaticky pomocí impedanční spektroskopie, kde byly do programu nastaveny výše uvedené parametry. K vyhodnocení byl využit program EC-Lab v 10.37 s použitím analýzy Z Fit. Tato analýza počítá hodnoty součástek náhradního obvodu. Jako náhradní obvod byl zvolen obvod s označením R_1+Q_1 , který znázorňuje *obrázek 18*, kde R_1 je odpor měřeného elektrolytu Q_1 je zdroj konstantní fáze. Q_1 je frekvenčně závislý. Nyquistův graf tohoto prvku je přímka v kladné části imaginární osy s úhlem $-\frac{\alpha\pi}{2}$ vůči reálné ose. Impedance prvku s rostoucí frekvencí roste. Teoretický průběh je vyobrazen na *obrázku 19*. [8]

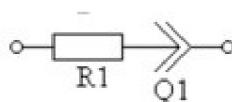
Impedance použitého náhradního obvodu lze vypočítat pomocí vzorce:

$$Z(f) = R_1 + \frac{1}{Q_1(j2\pi f)^{\alpha_1}} \quad [\Omega] \quad (13)$$

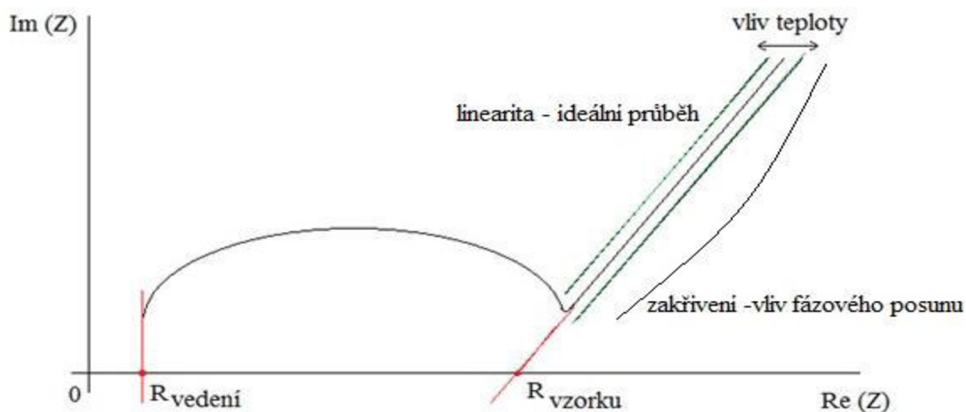
Kde: R_1 Odpor měřeného elektrolytu

Q_1 Zdroj konstantní fáze

f frekvence



Obrázek 18: Náhradní schéma pro určení odporu elektrolytu



Obrázek 19: Teoretický průběh Nyquistův graf

Nejlineárnější část průběhu, kdy se fázový posuv mezi napětím a proudem blíží nule, byla vybrána pro analýzu. Pro možnost srovnání výsledků byla vždy vybrána část od bodu linearity po maximum. Analýza byla provedena vždy na posledním (pátém) cyklu pro daný vzorek. [8]

10.1 Kalibrace měřících elektrod

Pro měření se využívá roztok KCl z důvodu nestejnorodosti všech sond. Každá sonda má jinak vzájemně pootočenou elektrodu proti sobě a i vzdálenosti mezi elektrodami jsou rozličné. Proto používáme referenční vzorek, ze kterého stanovujeme vodivost ostatních roztoků.

Potřebné množství soli pro přípravu referenčního vzorku - 10ml:

$$m = M \cdot c \cdot V = 74,56 \cdot 1 \cdot 10 \cdot 10^{-3} = \underline{0,7456g} \quad (14)$$

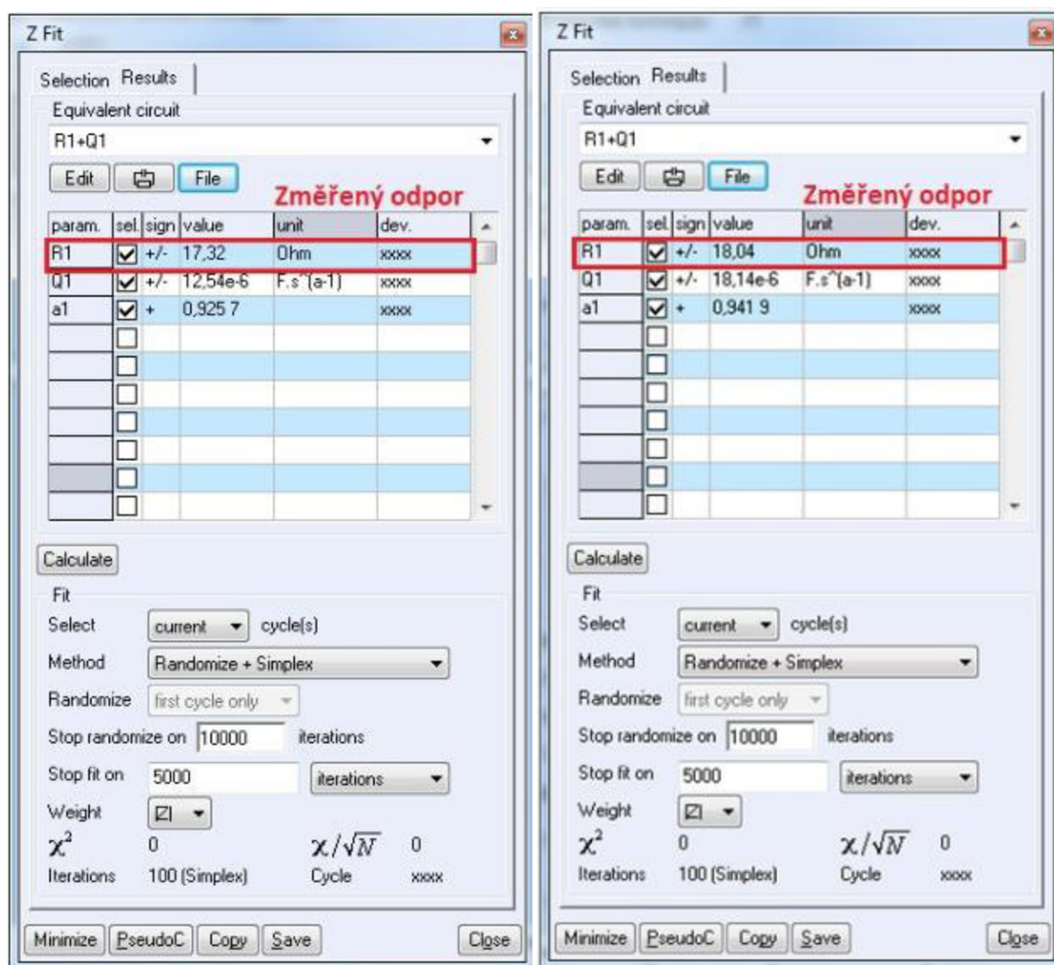
Hodnoty jsou automaticky vypočítané programem *Tabulka 11* ze změřené charakteristiky, průběh charakteristiky je vidět na *obrázcích 21 a 22*, *obrázek 20* ukazuje hodnoty jednotlivých odporů pomocí Z-fit analýzy. Pro výpočet impedance byl použit náhradní obvod R_1+Q_1 (*obrázek 18*).

Kde: R_1 odpor elektrolytu
 Q_1 zdroj konstantní fáze.

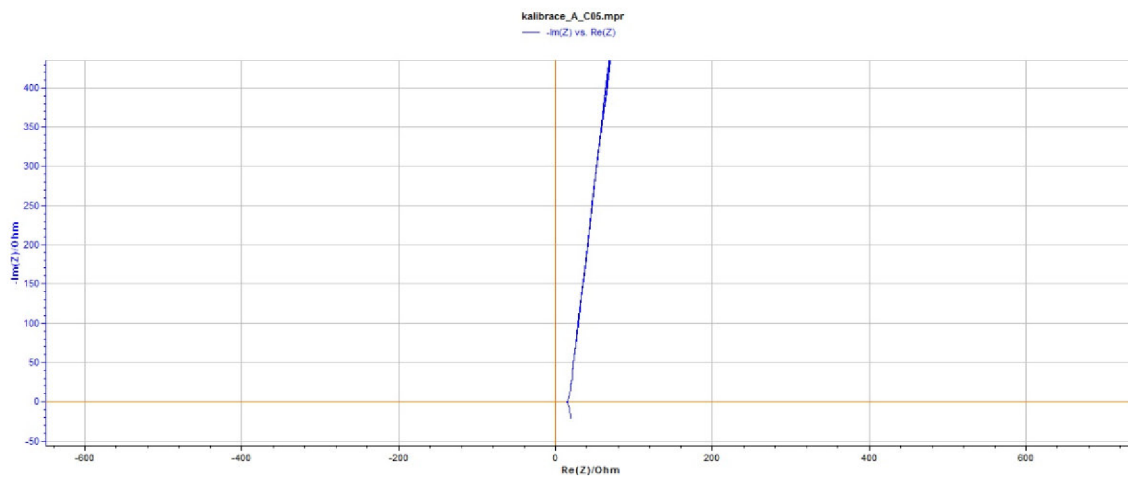
Q_1 je frekvenčně závislý. Nyquistův graf tohoto prvku je přímka v kladné části imaginární osy s úhlem $-\omega/2$ vůči reálné ose. Impedance prvku se stoupající frekvencí roste.

Tabulka 11: Kalibrační hodnoty měřících elektrod A, B

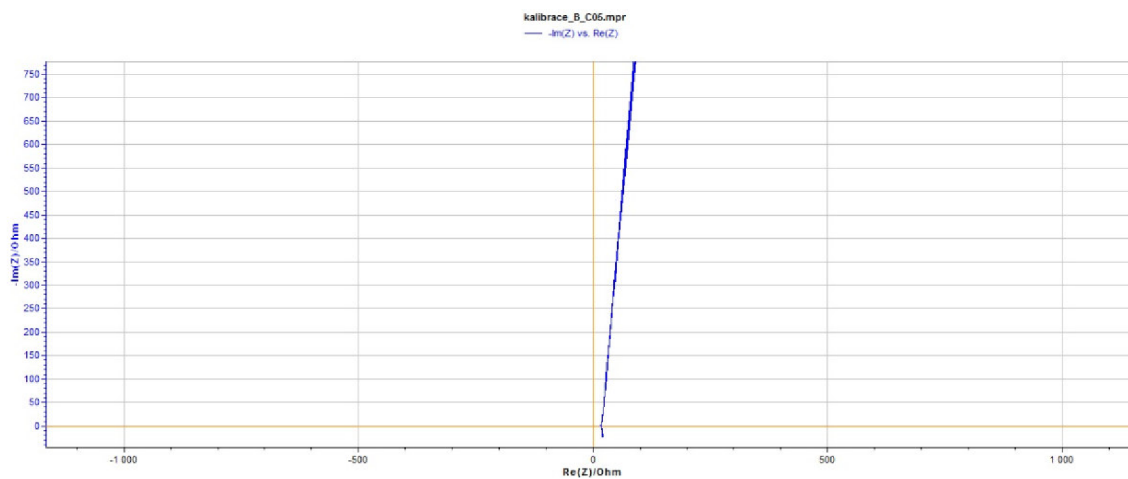
Srovnávací hodnota referenčního vzorku KCl	
Měřící elektroda A	17,3200 Ω
Měřící elektroda B	18,0400 Ω



Obrázek 20: Z-fit analýza, kalibrační hodnoty elektrod A, B



Obrázek 21: Graf Nyquistovi impedance kalibrační hodnoty elektrod A



Obrázek 22: Graf Nyquistovi impedance kalibrační hodnoty elektrod B

10.2 Výsledky měrné vodivosti 1. sada vzorků

Následující *Tabulka 12* obsahuje výsledky měřených hodnot pro 1. sadu vzorků, které byly sestaveny z iontové kapaliny EmimBF₄ + různé koncentrace rozpouštědel typu EC, PC a DMC, více tabulka.

Tabulka 12: Výsledky měrné vodivosti 1. sada vzorků

Měřený vzorek	Elektrolyt	R [Ω]	G [mS]	γ [mS·cm ⁻¹]	Použitá elektroda
č. 1	95% EmimBF ₄ + 5% EC	96,77	10,33	19,24	A
č. 2	90% EmimBF ₄ + 10% EC	106,00	9,43	17,57	A
č. 3	85% EmimBF ₄ + 15% EC	92,12	10,85	20,21	A
č. 4	95% EmimBF ₄ + 5% PC	116,70	8,56	16,62	B
č. 5	90% EmimBF ₄ + 10% PC	113,40	8,81	17,10	B
č. 6	85% EmimBF ₄ + 15% PC	110,50	9,04	17,55	B
č. 7	95% EmimBF ₄ + 5% DMC	104,60	9,56	17,80	A
č. 8	90% EmimBF ₄ + 10% DMC	115,20	8,68	16,16	A
č. 9	85% EmimBF ₄ + 15% DMC	106,10	9,42	18,28	B
Poznámka:	R kalibračního vzorku 0,1M KCl pro elektrodu A R=17,32 Ω				
	R kalibračního vzorku 0,1M KCl pro elektrodu B R=18,04 Ω				

Příklad výpočtu pro vzorek č. 5 - 90% EmimBF₄ + 10% PC:

Stejný postup platí pro výpočty vodivosti a měrných vodivosti všech vzorků. Jako odpor elektrolytu byla brána hodnota R_l vypočtená EC – Labem.

CELLA B:

Kalibrační vzorek 1M KCl v destilované vodě, $R = 18,04 \Omega$.

Měrná vodivost KCl 1M pro 23°C je $\gamma = 107,54 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$. Viz příloha A.1

Odpor R_l dle EC – Labu $R_l = 113,4 \Omega$. Odečteno z pc

Výpočet konstanty vodivostní nádoby (rovnice 16) a měrné vodivosti (rovnice 18):

$$\gamma = \frac{\theta}{R} \quad [\text{S} \cdot \text{m}^{-1}] \quad (15)$$

kde γ je měrná vodivost v $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$, θ je konstanta vodivostní nádoby v m^{-1} , R je odpor elektrolytu v Ω .

Konstanta pro vodivostní nádobku:

$$\gamma = \frac{\theta}{R} \rightarrow \theta = \gamma \cdot R \quad [\text{m}^{-1}] \quad (16)$$

$$\theta = 10,754 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} \cdot 18,04 \Omega$$

$$\underline{\underline{\theta = 194,00 \text{ m}^{-1}}}$$

Výpočet vodivosti vzorku:

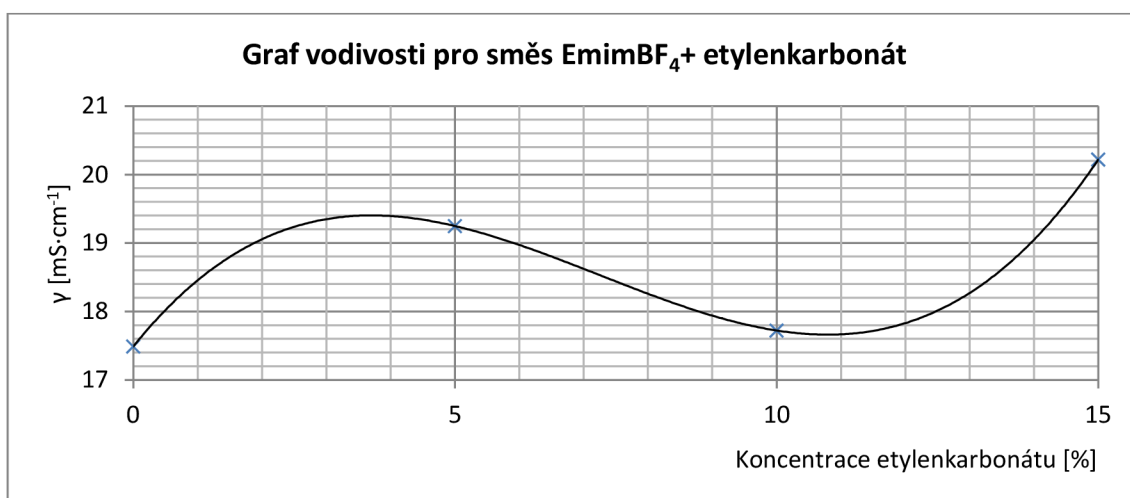
$$G = \frac{1}{R} [S] = \frac{1}{113,4\Omega} = \underline{\underline{8,8183mS}} \quad (17)$$

Měrná vodivost:

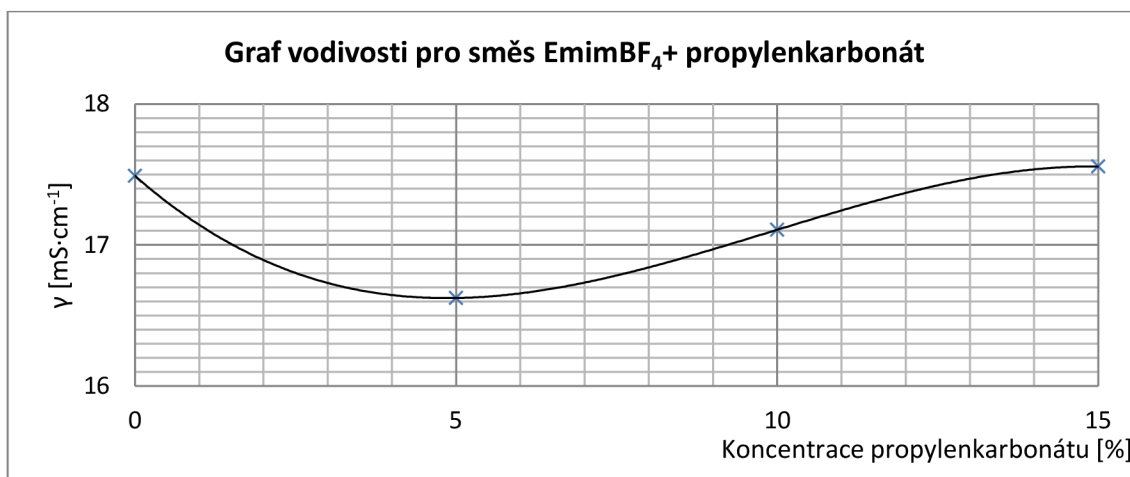
$$\gamma = \frac{\theta}{R} \quad (18)$$

$$\gamma = \frac{194m^{-1}}{113,4\Omega}$$

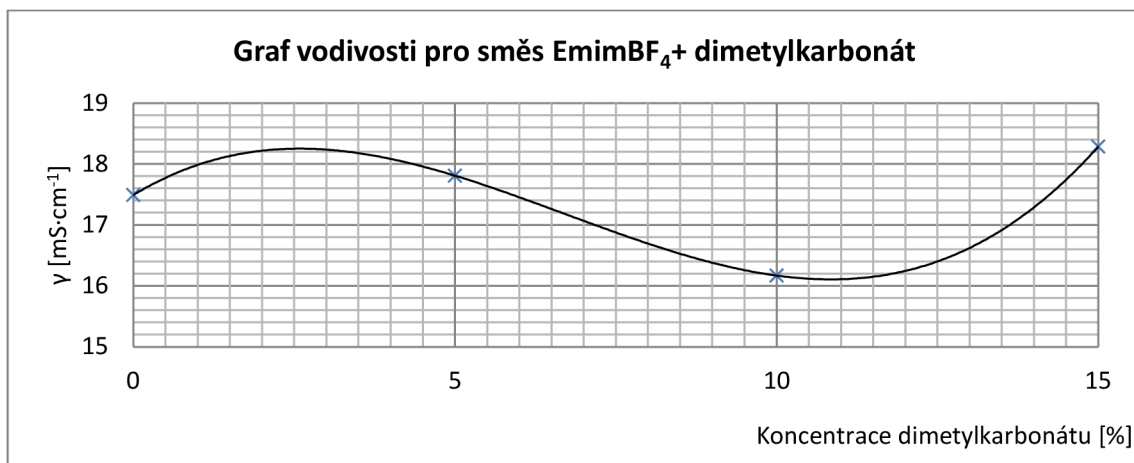
$$\underline{\underline{\gamma = 1,71078m^{-1} = 17,1078mS \cdot cm^{-1}}}$$



Obrázek 23: Závislost měrné vodivosti elektrolytu na koncentraci EC



Obrázek 24: Závislost měrné vodivosti elektrolytu na koncentraci PC



Obrázek 25: Závislost měrné vodivosti elektrolytu na koncentraci DMC

10.3 Výsledky měrné vodivosti 2. sada vzorků

Následující *Tabulka 13* obsahuje výsledky měřených hodnot pro 2. sadu vzorků, které byly sestaveny z iontové kapaliny EmimBF₄, 0,3M roztoku lithiové soli LiBF₄ + různé koncentrace rozpouštědel typu EC, PC a DMC, více tabulka.

Tabulka 13: Výsledky měrné vodivosti 2. sada vzorků

Měřený vzorek	Elektrolyt	R [Ω]	G [mS]	γ [mS·cm ⁻¹]	Použitá elektroda
č. 10	95% EmimBF ₄ + 5% EC + 0,3M LiBF ₄	87,26	11,46	22,23	B
č. 11	90% EmimBF ₄ + 10% EC + 0,3M LiBF ₄	105,10	9,51	18,45	B
č. 12	85% EmimBF ₄ + 15% EC + 0,3M LiBF ₄	102,10	9,79	19,00	B
č. 13	95% EmimBF ₄ + 5% PC + 0,3M LiBF ₄	125,10	7,99	14,88	A
č. 14	90% EmimBF ₄ + 10% PC + 0,3M LiBF ₄	139,10	7,18	13,39	A
č. 15	85% EmimBF ₄ + 15% PC + 0,3M LiBF ₄	114,10	8,76	16,32	A
č. 16	95% EmimBF ₄ + 5% DMC + 0,3M LiBF ₄	123,90	8,07	15,03	A
č. 17	90% EmimBF ₄ + 10% DMC + 0,3M LiBF ₄	110,60	9,04	17,54	B
č. 18	85% EmimBF ₄ + 15% DMC + 0,3M LiBF ₄	102,90	9,71	18,85	B
Poznámka:	R kalibračního vzorku 0,1M KCl pro elektrodu A R=17,32Ω				
	R kalibračního vzorku 0,1M KCl pro elektrodu B R=18,04Ω				

Příklad výpočtu hmotnosti LiBF₄:

$$m = M \cdot V \cdot c \quad [\text{g}] \quad (19)$$

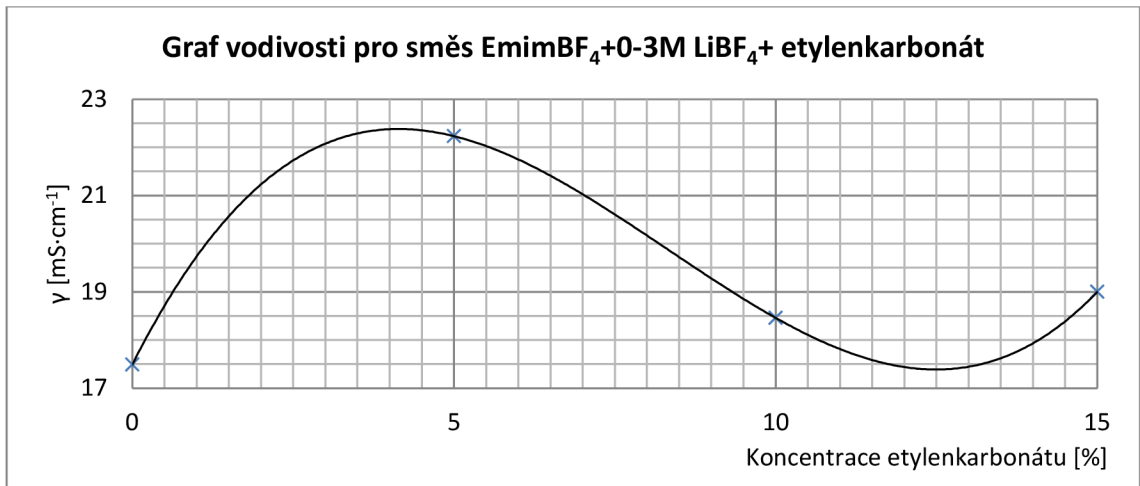
kde: m [g] hmotnost rozpuštěné soli LiBF₄
 M [g·mol⁻¹] molární hmotnost
 V [l] objem
 c [mol] koncentrace

Pro LiBF_4 je $M=93,75 \text{ g/mol}$

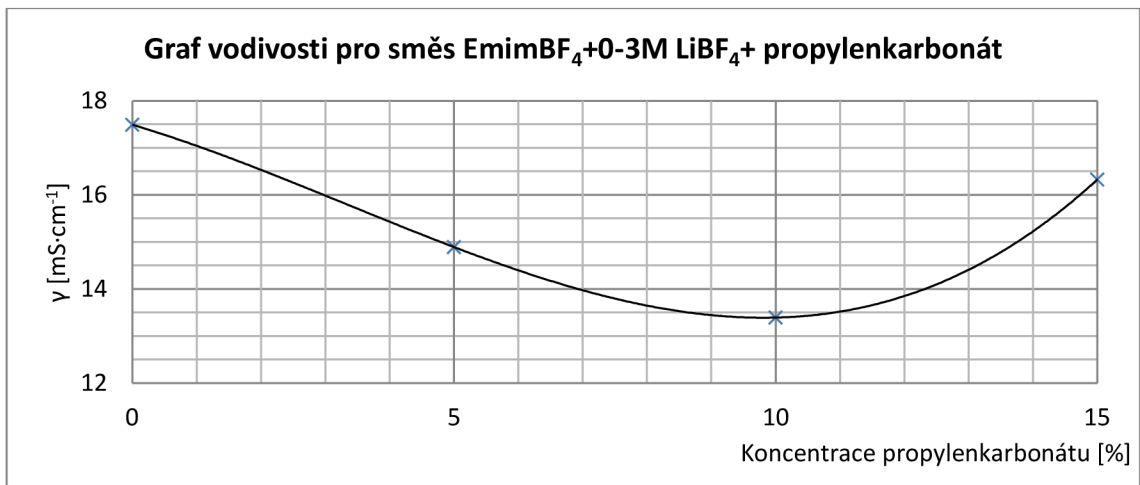
$$m = M \cdot V \cdot c$$

$$m = 93,75 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,000287 \text{ l} \cdot 0,3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

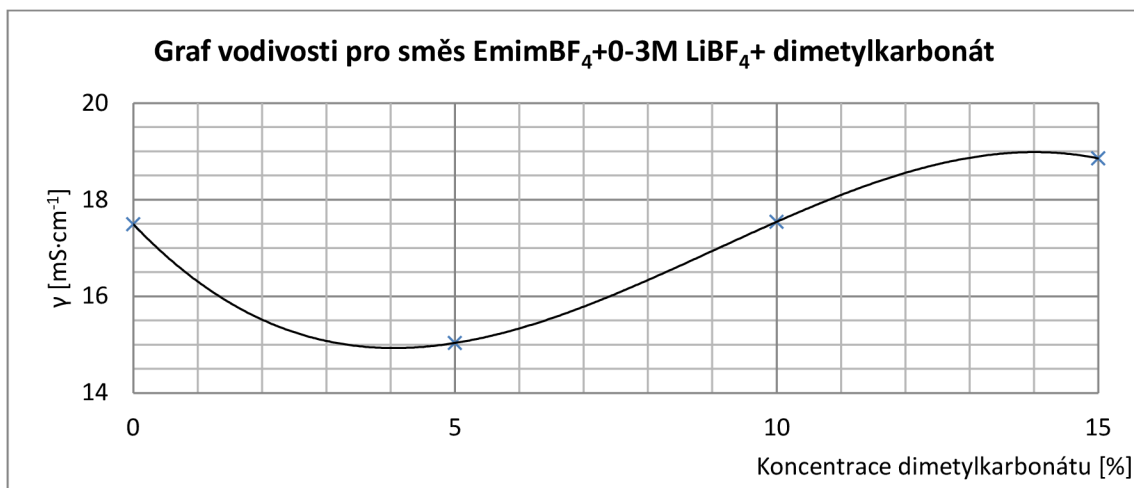
$$\underline{\underline{m = 0,008071 \text{ g}}}$$



Obrázek 26: Závislost měrné vodivosti elektrolytu na koncentraci EC



Obrázek 27: Závislost měrné vodivosti elektrolytu na koncentraci PC



Obrázek 28: Závislost měrné vodivosti elektrolytu na koncentraci DMC

10.4 Výsledky měrné vodivosti 3. sada vzorků

Následující *Tabulka 14* obsahuje výsledky měřených hodnot pro 3. sadu vzorků, které byly sestaveny z iontové kapaliny EmimBF₄, 0,3M roztoku sodné soli NaBF₄ + různé koncentrace rozpouštědel typu EC, PC a DMC, více tabulka.

Tabulka 14: Výsledky měrné vodivosti 3. sada vzorků

Měřený vzorek	Elektrolyt	R [Ω]	G [mS]	γ [mS·cm ⁻¹]	Použitá elektroda
č. 19	95% EmimBF ₄ + 5% EC + 0,3M NaBF ₄	130,00	7,69	14,32	A
č. 20	90% EmimBF ₄ + 10% EC + 0,3M NaBF ₄	117,00	8,54	16,58	B
č. 21	85% EmimBF ₄ + 15% EC + 0,3M NaBF ₄	103,30	9,68	18,78	B
č. 22	95% EmimBF ₄ + 5% PC + 0,3M NaBF ₄	152,60	6,55	12,20	A
č. 23	90% EmimBF ₄ + 10% PC + 0,3M NaBF ₄	169,90	5,88	11,41	B
č. 24	85% EmimBF ₄ + 15% PC + 0,3M NaBF ₄	121,50	8,23	15,96	B
č. 25	95% EmimBF ₄ + 5% DMC + 0,3M NaBF ₄	137,20	7,28	13,57	A
č. 26	90% EmimBF ₄ + 10% DMC + 0,3M NaBF ₄	120,40	8,30	15,47	A
č. 27	85% EmimBF ₄ + 15% DMC + 0,3M NaBF ₄	110,30	9,06	17,58	B
Poznámka:	R kalibračního vzorku 0,1M KCl pro elektrodu A R=17,32Ω				
	R kalibračního vzorku 0,1M KCl pro elektrodu B R=18,04Ω				

Příklad výpočtu hmotnosti NaBF₄:

$$m = M \cdot V \cdot c \quad [g] \quad (20)$$

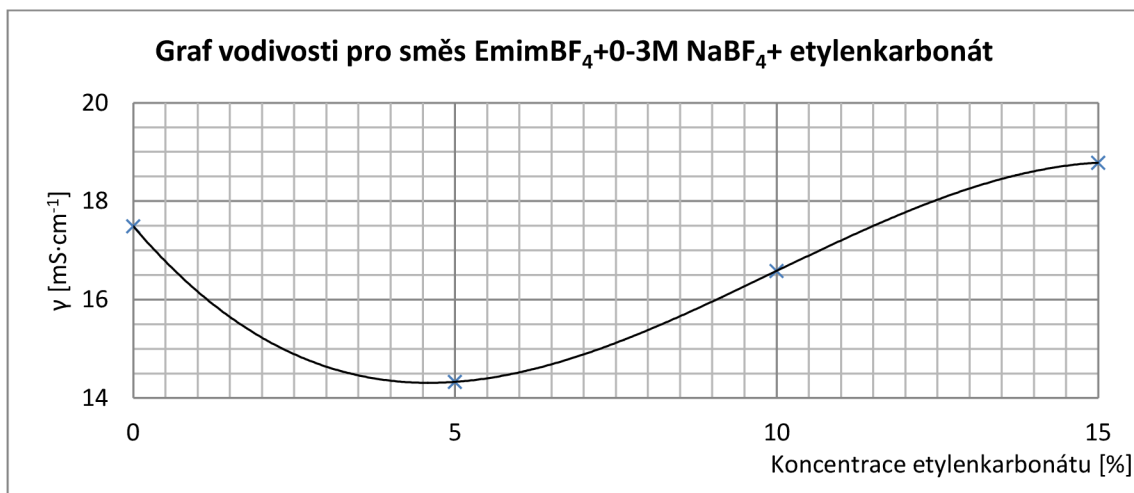
kde: m [g] hmotnost rozpuštěné soli NaBF₄
 M [g·mol⁻¹] molární hmotnost
 V [l] objem
 c [mol] koncentrace

Pro NaBF_4 je $M=109,79 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

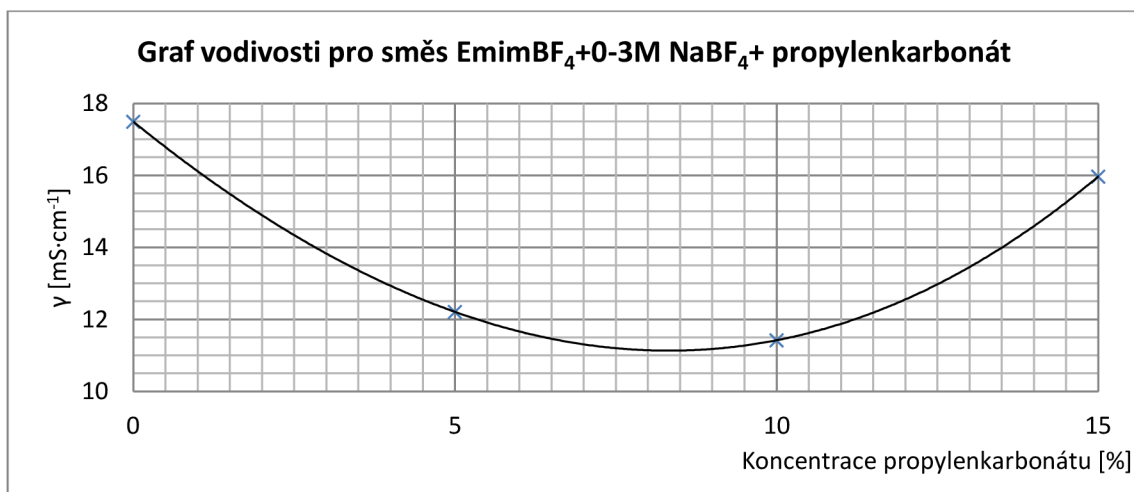
$$m = M \cdot V \cdot c$$

$$m = 109,79 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \cdot 0,003 \text{ l} \cdot 0,3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$$

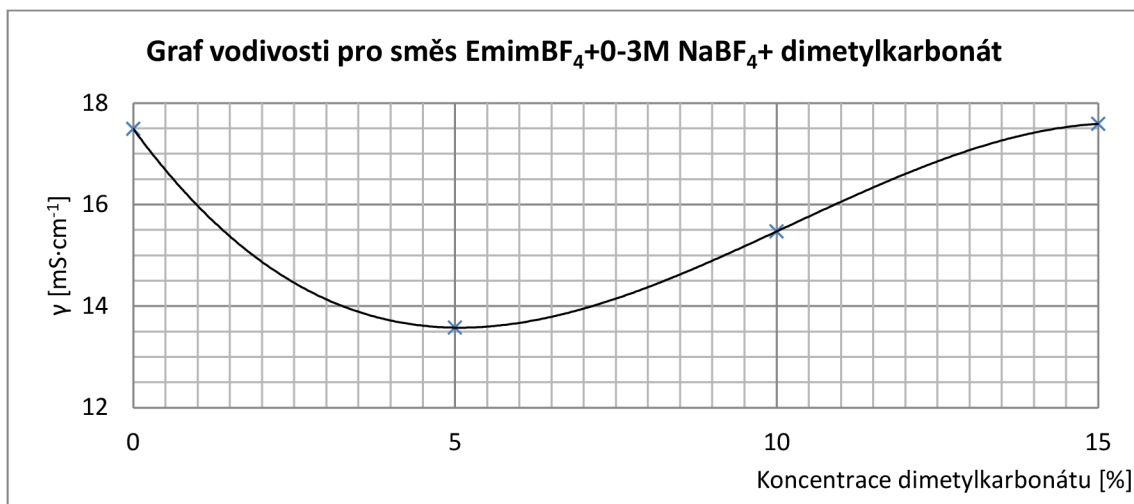
$$\underline{\underline{m = 0,098811 \text{ g}}}$$



Obrázek 29: Závislost měrné vodivosti elektrolytu na koncentraci EC

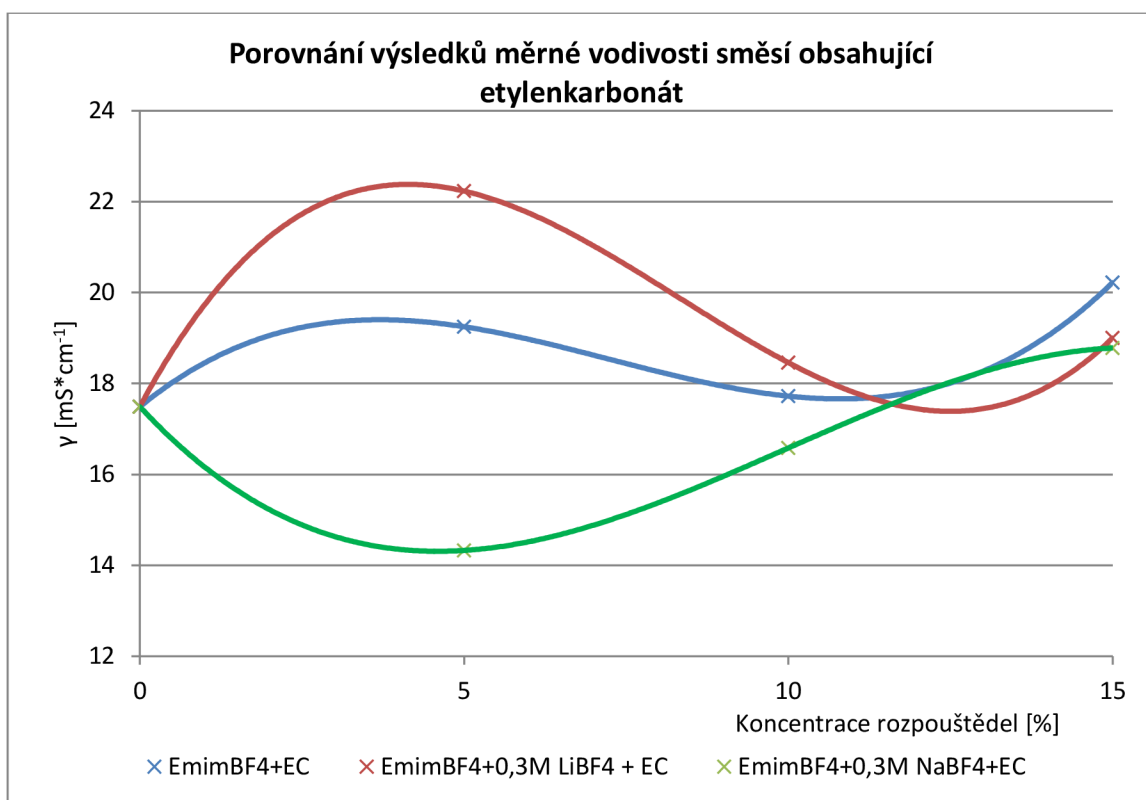


Obrázek 30: Závislost měrné vodivosti elektrolytu na koncentraci PC

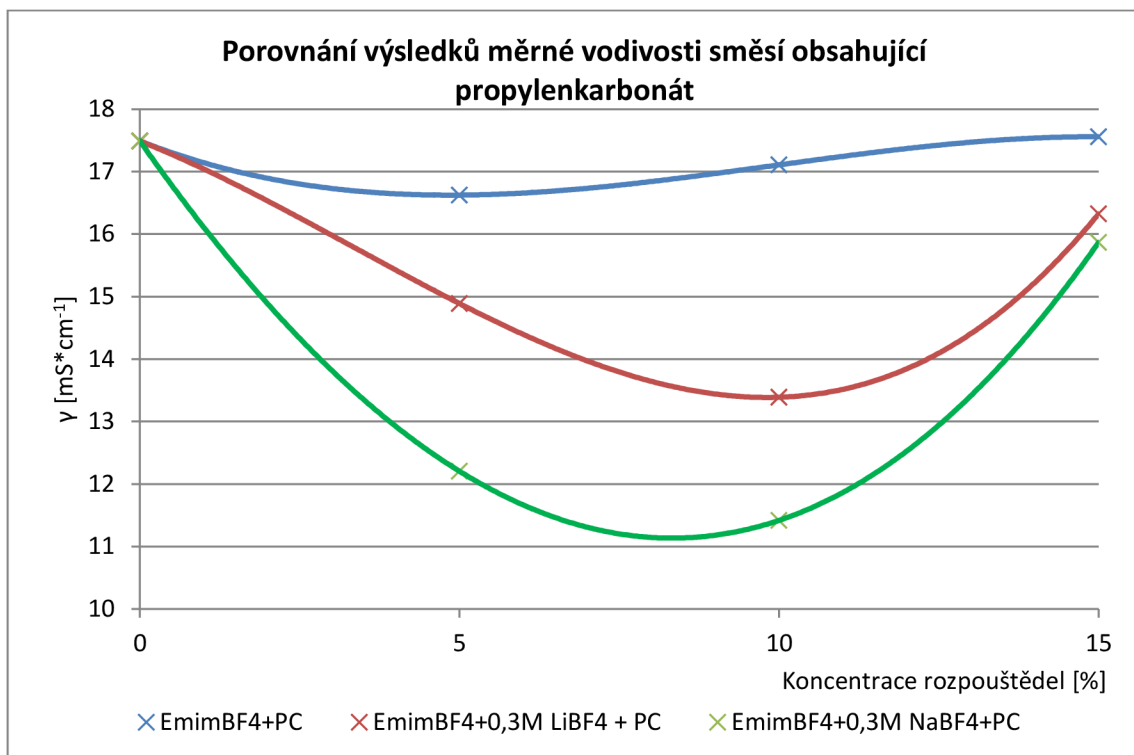


Obrázek 31: Závislost měrné vodivosti elektrolytu na koncentraci DMC

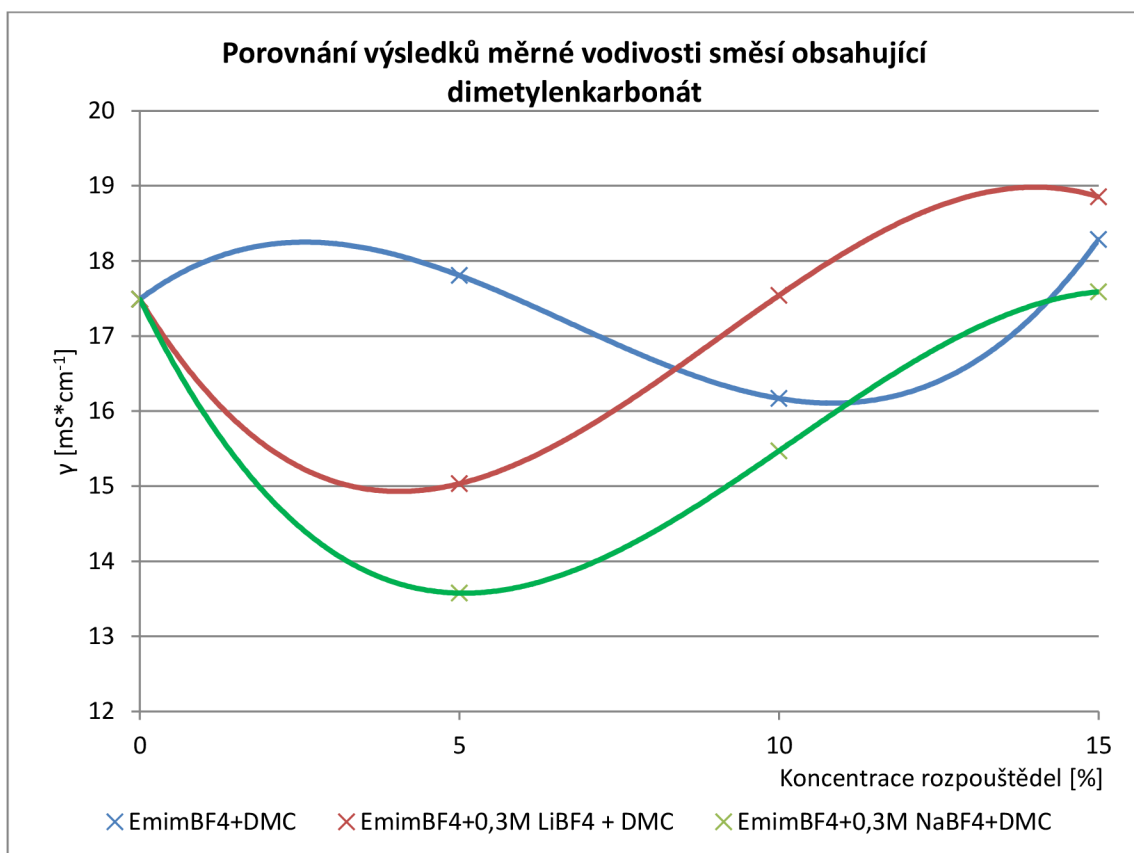
10.5 Souhrnné výsledky měrné elektrické vodivosti



Obrázek 32: Závislost měrné vodivosti směsi pro různé koncentrace aditiva EC



Obrázek 33: Závislost měrné vodivosti směsi pro různé koncentrace aditiva PC



Obrázek 34: Závislost měrné vodivosti směsi pro různé koncentrace aditiva DMC

V níže uvedené tabulce *Tabulka 15* jsou pro přehlednost seřazeny všechny měřené vzorky dle velikosti měrné vodivosti od největší k nejmenší. Tabulka dále obsahuje údaj, o kolik procent vzrostla, případně klesla, měrná vodivost vzorků vzhledem k iontové kapalině EmimBF₄ neobsahující žádné elektrolytické soli ani přidané aditiva. Grafické vyjádření a porovnání jednotlivých měrných vodivostí směsí je zobrazeno v grafických závislostech na *obrázcích 23-31*. Na *obrázcích 32-34* je naopak znázorněn vliv aditiv s přidáním lithné a sodné soli do namíchaných směsí.

Tabulka 15: Souhrnné výsledky měrné vodivosti

Iontová kapalina	Použitá sůl	Koncentrace	Koncentrace, typ aditiva	Měrná vodivost γ	Zvýšení/snížení vodivosti vzhledem k čisté EmimBF ₄
[-]	[-]	[M]	[%]	[mS·cm ⁻¹]	
EmimBF ₄	LiBF ₄	0,3	5% EC	22,23	130%
EmimBF ₄	-	0	15% EC	20,21	118%
EmimBF ₄	-	0	5% EC	19,24	113%
EmimBF ₄	LiBF ₄	0,3	15% EC	19,00	111%
EmimBF ₄	LiBF ₄	0,3	15% DMC	18,85	110%
EmimBF ₄	NaBF ₄	0,3	15% EC	18,78	110%
EmimBF ₄	LiBF ₄	0,3	10% EC	18,45	108%
EmimBF ₄	-	0	15% DMC	18,28	107%
EmimBF ₄	-	0	5% DMC	17,80	104%
EmimBF ₄	NaBF ₄	0,3	15% DMC	17,58	103%
EmimBF ₄	-	0	10% EC	17,57	103%
EmimBF ₄	-	0	15% PC	17,55	103%
EmimBF ₄	LiBF ₄	0,3	10% DMC	17,54	103%
EmimBF ₄	-	0	-	17,10	100%
EmimBF ₄	-	0	10% PC	17,10	100%
EmimBF ₄	-	0	5% PC	16,62	97%
EmimBF ₄	NaBF ₄	0,3	10% EC	16,58	97%
EmimBF ₄	LiBF ₄	0,3	15% PC	16,32	95%
EmimBF ₄	-	0	10% DMC	16,16	95%
EmimBF ₄	NaBF ₄	0,3	15% PC	15,96	93%
EmimBF ₄	NaBF ₄	0,3	10% DMC	15,47	90%
EmimBF ₄	LiBF ₄	0,3	5% DMC	15,03	88%
EmimBF ₄	LiBF ₄	0,3	5% PC	14,88	87%
EmimBF ₄	NaBF ₄	0,3	5% EC	14,32	84%
EmimBF ₄	NaBF ₄	0,3	5% DMC	13,57	79%
EmimBF ₄	LiBF ₄	0,3	10% PC	13,39	78%
EmimBF ₄	NaBF ₄	0,3	5% PC	12,20	71%
EmimBF ₄	NaBF ₄	0,3	10% PC	11,41	67%

11 MĚŘENÍ POTENCIÁLOVÝCH OKEN

Vlastní měření je prováděno na pracovišti, které se skládá z měřicího zařízení (potenciostat) a počítače s nainstalovaným programem EC - Lab (verze 10.37).

Nejprve byla v ochranné argonové atmosféře sestavena měřící cela. Jako elektrody byly použity vnitřní plochy cely (cela je vyrobena z korozivzdorné oceli). Na dno cely, která má průměr 18mm (plocha elektrod je tedy $2,545\text{cm}^2$), byl umístěn separátor ze skelného mikrovlnáka. Následně bylo do prostoru cely (na separátor) naneseno $130\mu\text{l}$ vybrané iontové kapaliny. Na konec se na separátor přiložila horní elektroda z korozivzdorné oceli a cela byla uzavřena. Sestavená cela byla poté připojena k potenciostatu a bylo spuštěno samotné automatizované měření pomocí metody LSV. Z výsledné závislosti proudové hustoty na napětí (Výsledek samotné metody LSV je závislost proudu na napětí, hodnoty proudové hustoty pro daná napětí byly dopočítány pomocí vzorce (21), kde za plochu S byla dosazena plocha $2,545\text{cm}^2$.) nás zajímá hodnota napětí, při které proudová hustota dosáhne hodnoty $5\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

$$J = I/S \quad [\text{A}\cdot\text{m}^{-2}] \quad (21)$$

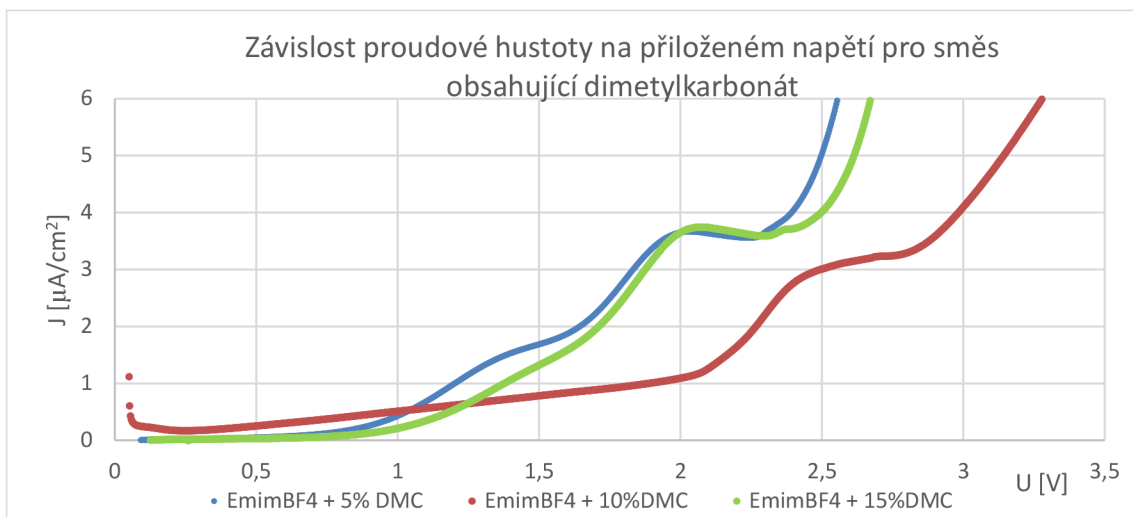
kde J je proudová hustota, I je proud pro danou hodnotu napětí a S je plocha elektrody.

11.1 Výsledky potenciálových oken 1. sada vzorků

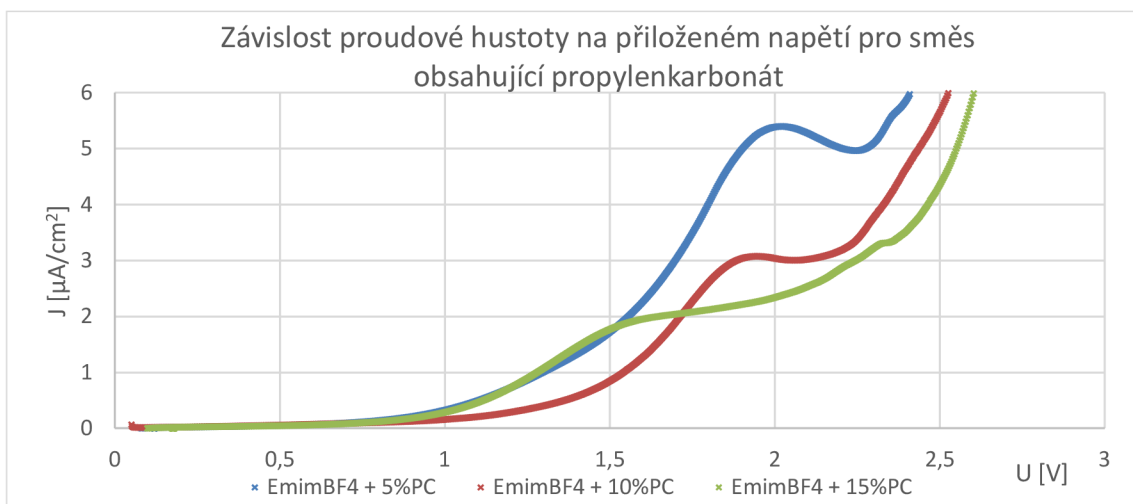
Následující *Tabulka 16* obsahuje výsledky měřených hodnot potenciálového okna pro 1. sadu vzorků, které byly sestaveny z iontové kapaliny EmimBF_4 + různé koncentrace rozpouštědel typu EC, PC a DMC, více tabulka.

Tabulka 16: Souhrnné výsledky potenciálového okna 1. sada vzorků

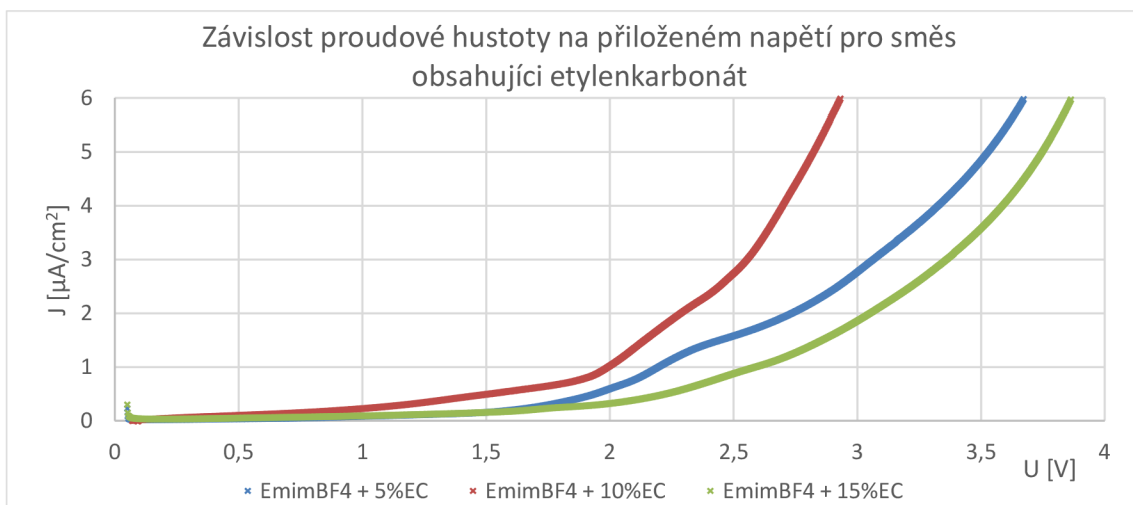
Měřený vzorek	Elektrolyt	Potenciálové okno [V]
č. 1	95% EmimBF_4 + 5% EC	3,52
č. 2	90% EmimBF_4 + 10% EC	2,82
č. 3	85% EmimBF_4 + 15% EC	3,74
č. 4	95% EmimBF_4 + 5% PC	1,90
č. 5	90% EmimBF_4 + 10% PC	2,43
č. 6	85% EmimBF_4 + 15% PC	2,55
č. 7	95% EmimBF_4 + 5% DMC	2,49
č. 8	90% EmimBF_4 + 10% DMC	3,14
č. 9	85% EmimBF_4 + 15% DMC	2,61



Obrázek 35: Závislost proudové hustoty elektrolytu pro různé koncentrace DMC



Obrázek 36: Závislost proudové hustoty elektrolytu pro různé koncentrace PC



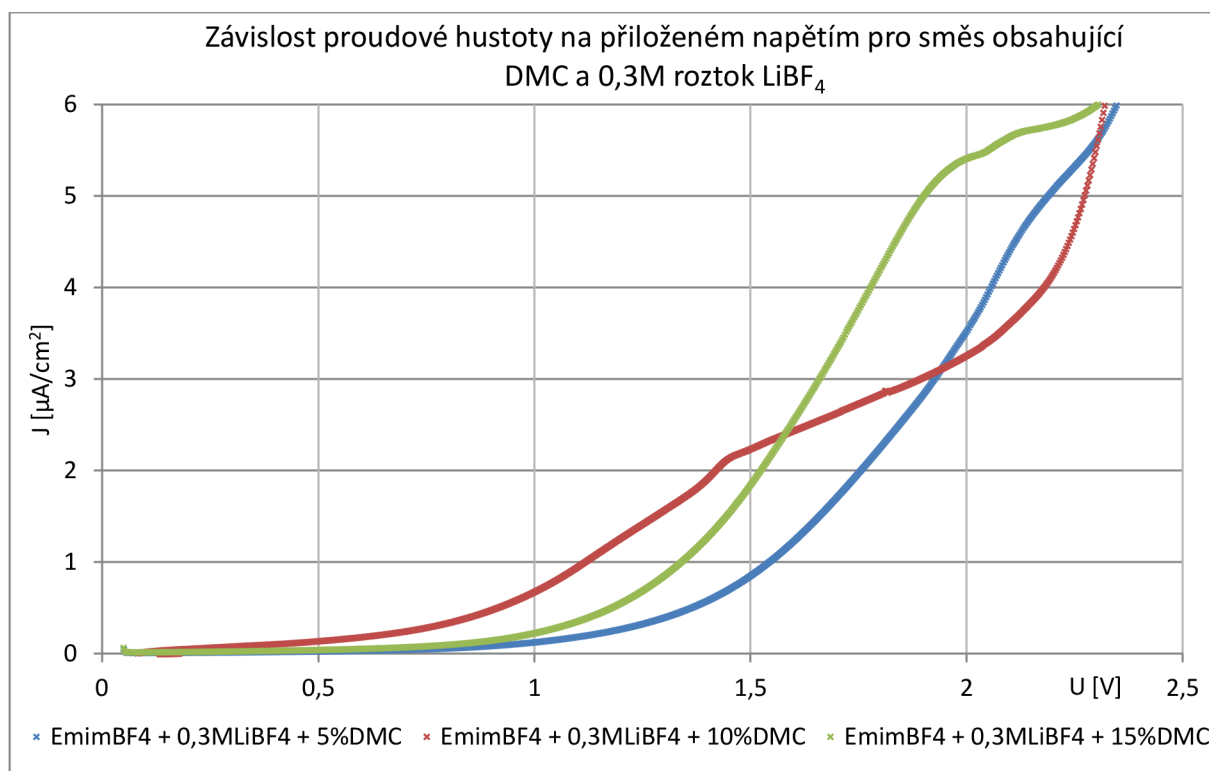
Obrázek 37: Závislost proudové hustoty elektrolytu pro různé koncentrace EC

11.2 Výsledky potenciálových oken 2. sada vzorků

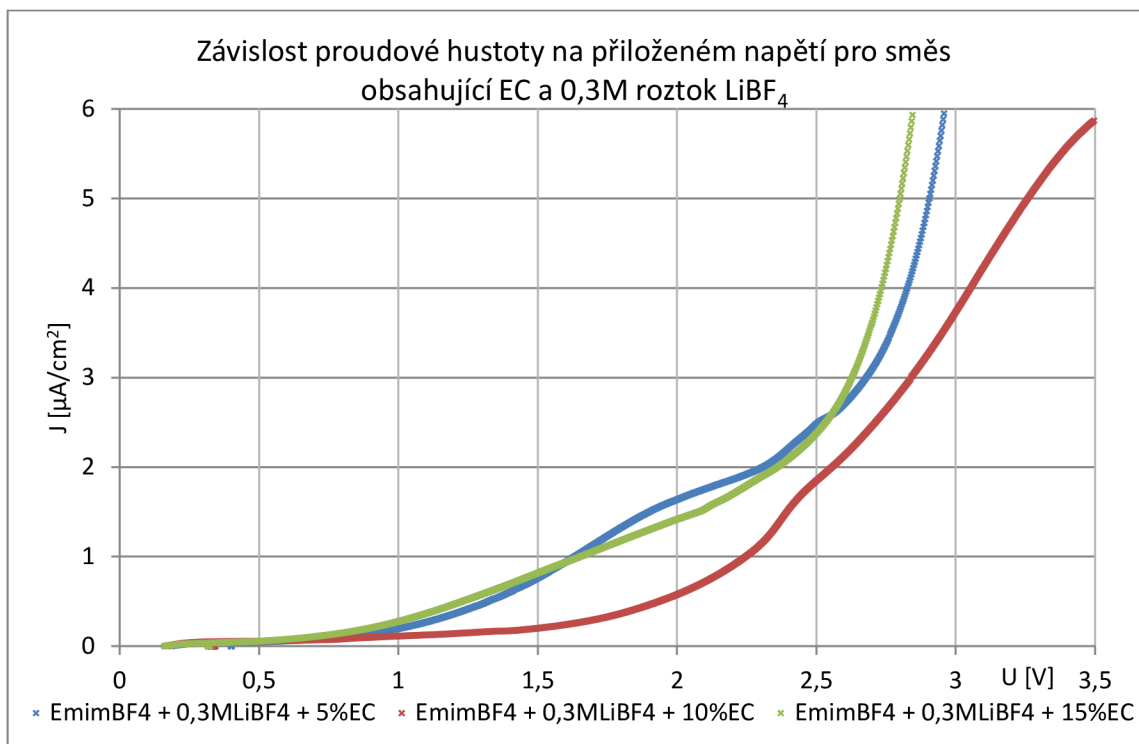
Následující *Tabulka 17* obsahuje výsledky měřených hodnot pro 2. sadu vzorků, které byly sestaveny z iontové kapaliny EmimBF₄, 0,3M roztoku lithiové soli LiBF₄ + různé koncentrace rozpouštědel typu EC, PC a DMC, více tabulka.

Tabulka 17: Souhrnné výsledky potenciálového okna 2. sada vzorků

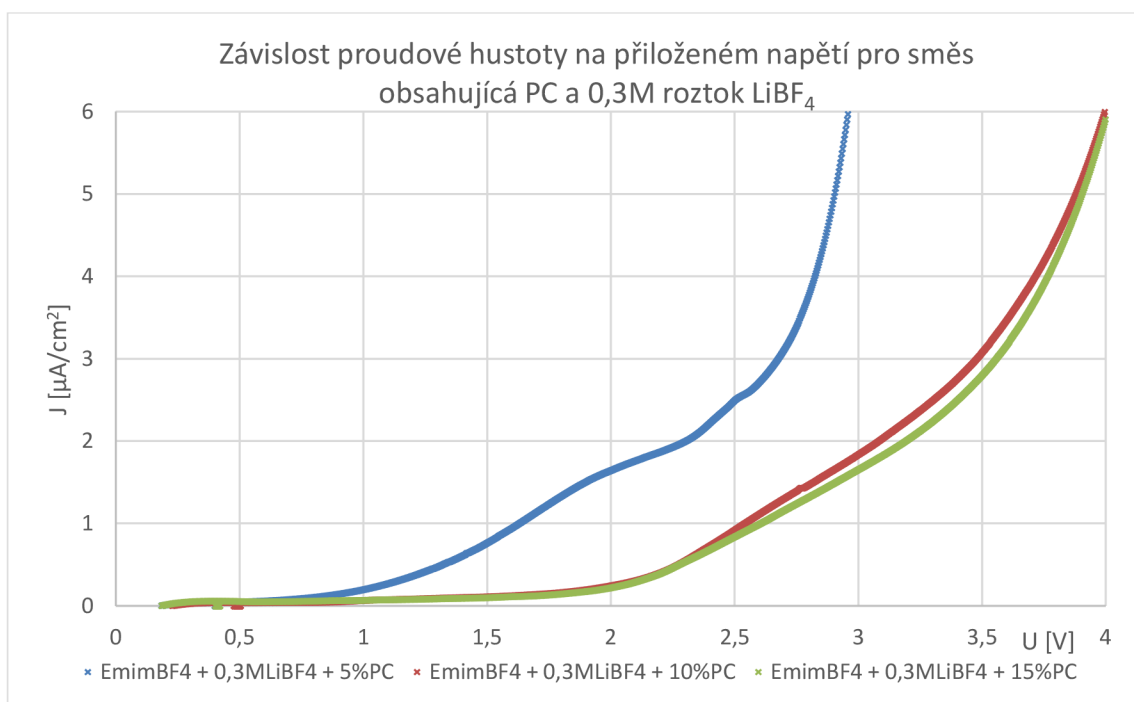
Měřený vzorek	Elektrolyt	Potenciálové okno [V]
č. 10	95% EmimBF ₄ + 0,3M_LiBF ₄ + 5% EC	2,90
č. 11	90% EmimBF ₄ + 0,3M_LiBF ₄ + 10% EC	3,25
č. 12	85% EmimBF ₄ + 0,3M_LiBF ₄ + 15% EC	2,79
č. 13	95% EmimBF ₄ + 0,3M_LiBF ₄ + 5% PC	1,65
č. 14	90% EmimBF ₄ + 0,3M_LiBF ₄ + 10% PC	3,87
č. 15	85% EmimBF ₄ + 0,3M_LiBF ₄ + 15% PC	3,90
č. 16	95% EmimBF ₄ + 0,3M_LiBF ₄ + 5% DMC	2,19
č. 17	90% EmimBF ₄ + 0,3M_LiBF ₄ + 10% DMC	2,22
č. 18	85% EmimBF ₄ + 0,3M_LiBF ₄ + 15% DMC	1,90



Obrázek 38: Závislost proudové hustoty elektrolytu pro různé koncentrace DMC+0,3M LiBF₄



Obrázek 39: Závislost proudové hustoty elektrolytu pro různé koncentrace EC+0,3M LiBF₄



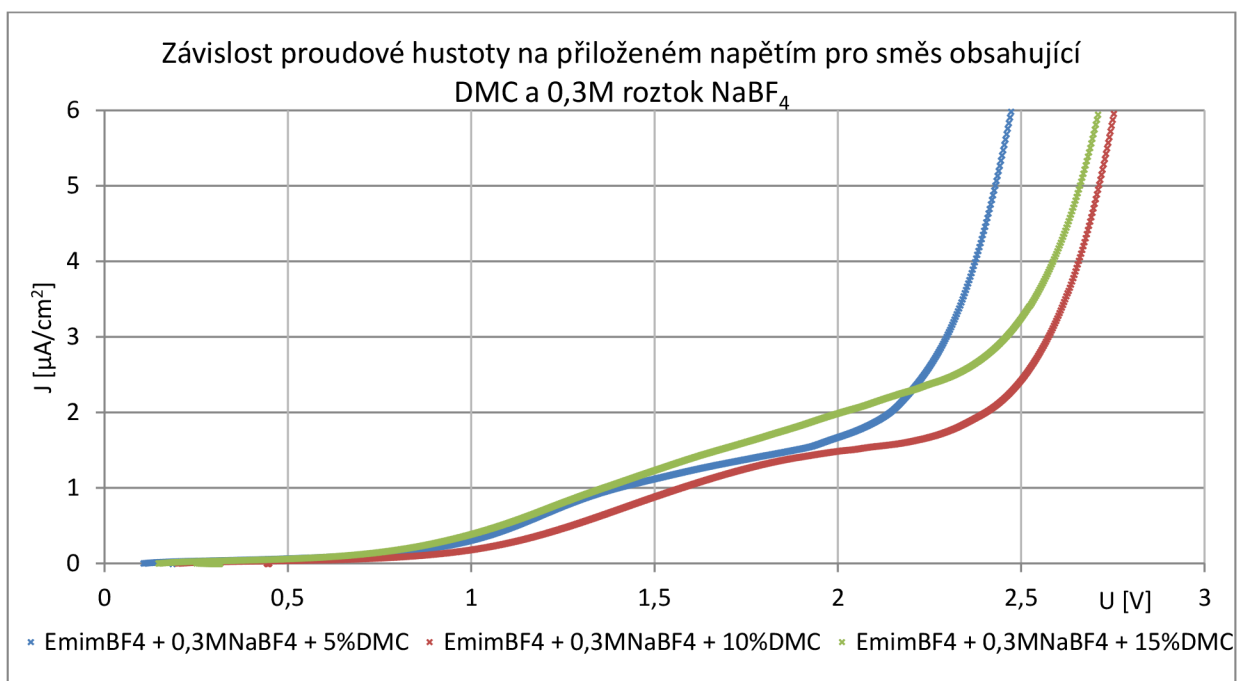
Obrázek 40: Závislost proudové hustoty elektrolytu pro různé koncentrace PC+0,3M LiBF₄

11.3 Výsledky potenciálových oken 3. sada vzorků

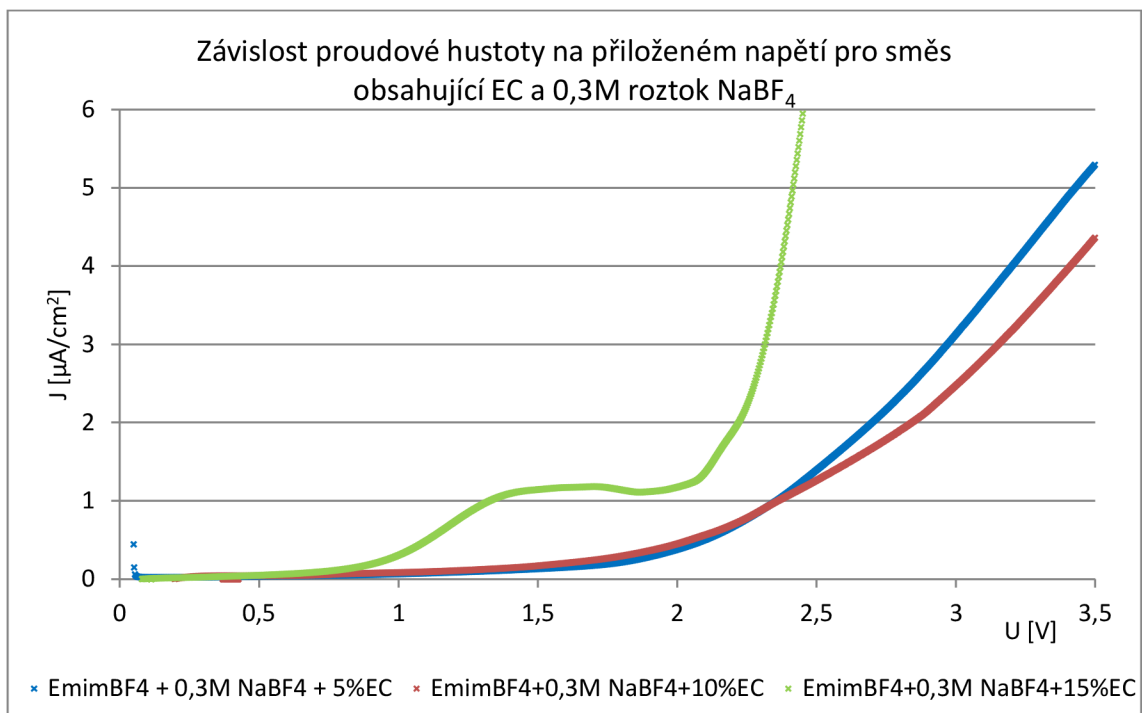
Následující *Tabulka 18* obsahuje výsledky měřených hodnot pro 3. sadu vzorků, které byly sestaveny z iontové kapaliny EmimBF_4 , 0,3M roztoku sodné soli NaBF_4 + různé koncentrace rozpouštědel typu EC, PC a DMC, více tabulka.

Tabulka 18: Souhrnné výsledky potenciálového okna 3. sada vzorků

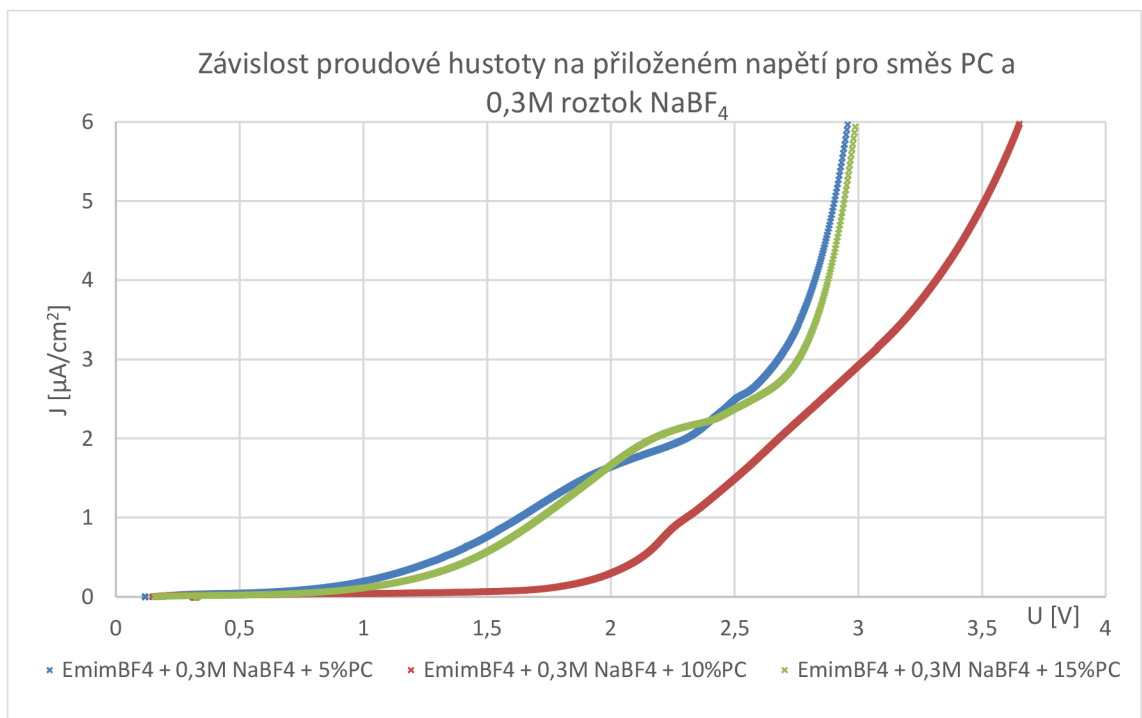
Měřený vzorek	Elektrolyt	Potenciálové okno [V]
č. 19	95% EmimBF_4 + 0,3M NaBF_4 + 5% EC	3,42
č. 20	90% EmimBF_4 + 0,3M NaBF_4 + 10% EC	3,64
č. 21	85% EmimBF_4 + 0,3M NaBF_4 + 15% EC	2,41
č. 22	95% EmimBF_4 + 0,3M NaBF_4 + 5% PC	2,53
č. 23	90% EmimBF_4 + 0,3M NaBF_4 + 10% PC	3,51
č. 24	85% EmimBF_4 + 0,3M NaBF_4 + 15% PC	2,94
č. 25	95% EmimBF_4 + 0,3M NaBF_4 + 5% DMC	2,42
č. 26	90% EmimBF_4 + 0,3M NaBF_4 + 10% DMC	2,71
č. 27	85% EmimBF_4 + 0,3M NaBF_4 + 15% DMC	2,66



Obrázek 41: Závislost proudové hustoty elektrolytu pro různé koncentrace DMC+0,3M NaBF_4

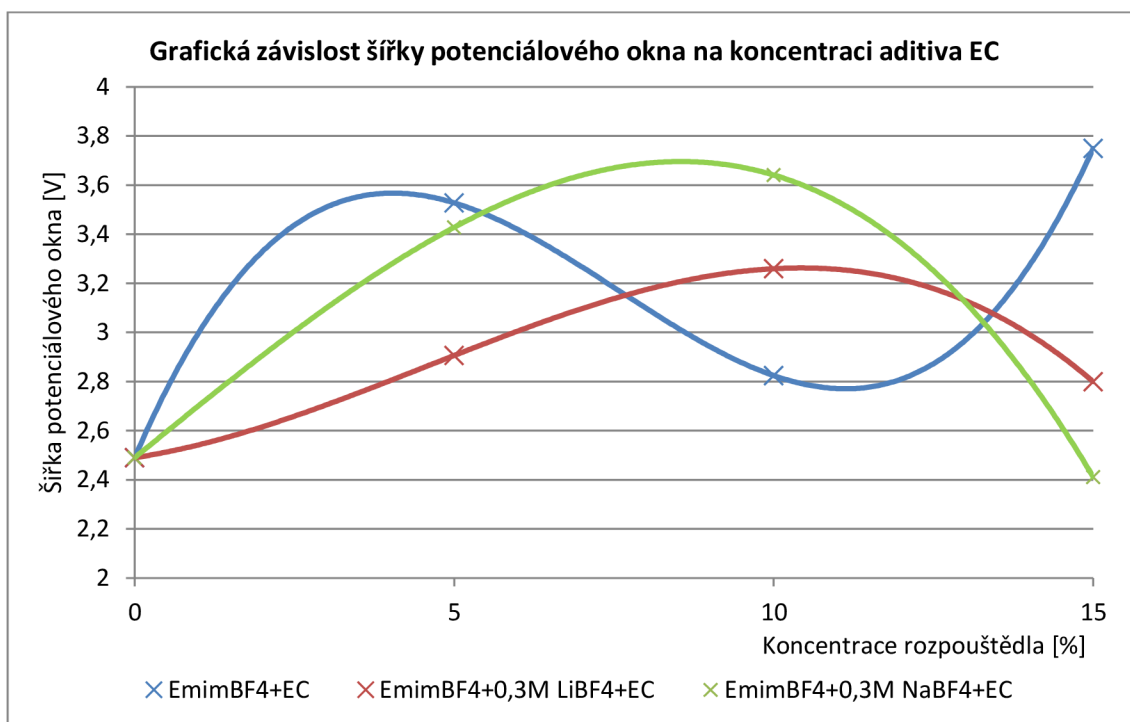


Obrázek 42: Závislost proudové hustoty elektrolytu pro různé koncentrace EC+0,3M NaBF₄

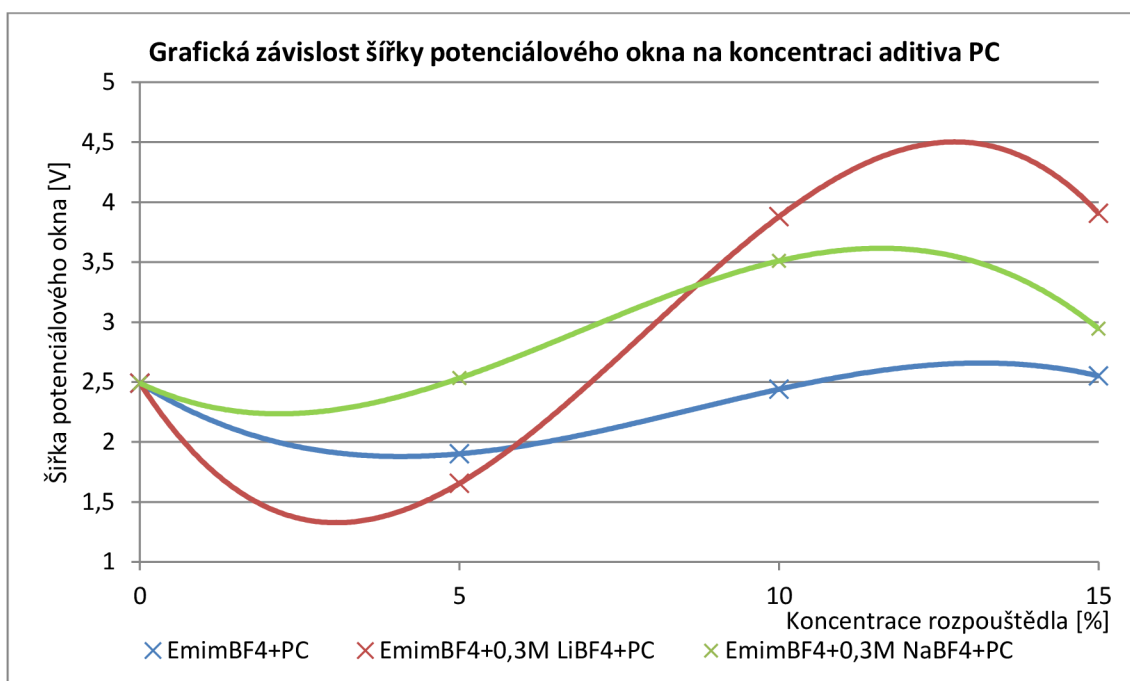


Obrázek 43: Závislost proudové hustoty elektrolytu pro různé koncentrace PC+0,3M NaBF₄

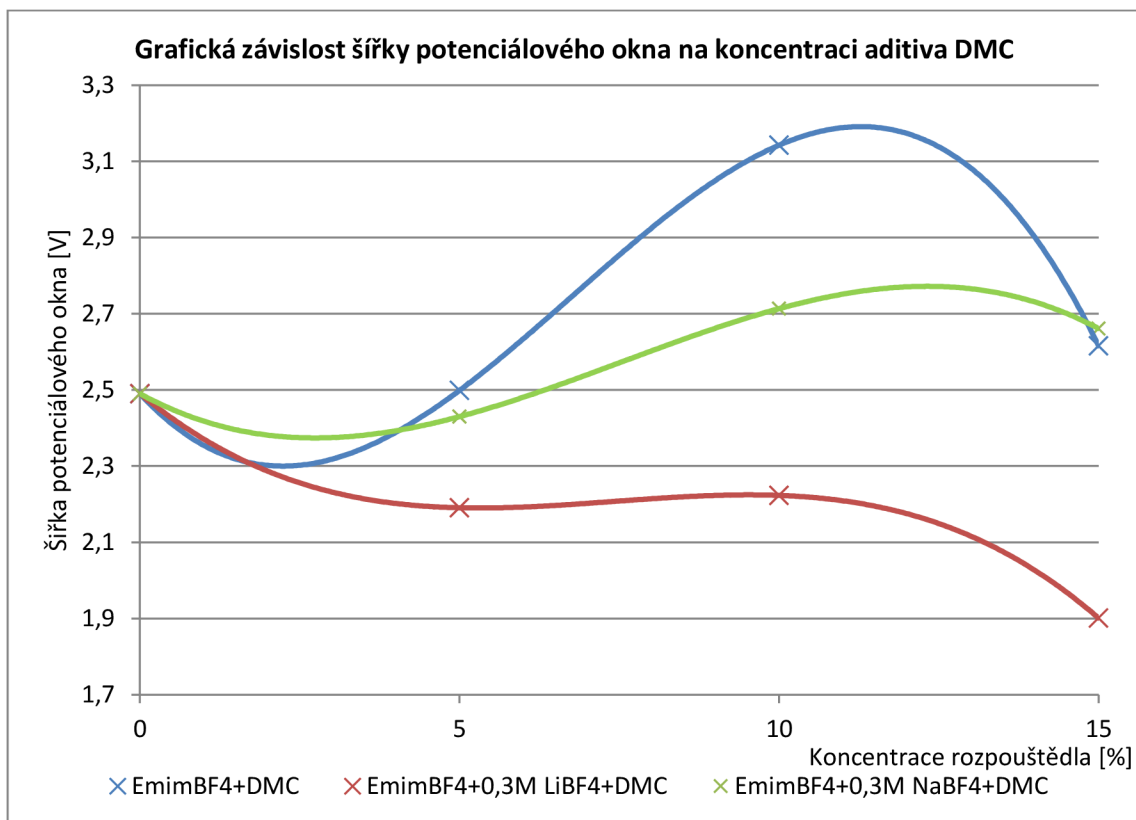
11.4 Souhrnné výsledky měrné elektrické vodivosti



Obrázek 44: Závislost šířky potenciálového okna směsi pro různé koncentrace EC



Obrázek 45: Závislost šířky potenciálového okna směsi pro různé koncentrace PC



Obrázek 46: Závislost šířky potenciálového okna směsi pro různé koncentrace PC

V níže uvedené tabulce *Tabulka 19* jsou pro přehlednost seřazeny všechny měřené vzorky dle velikosti šířky potenciálového okna od největší k nejmenší. Tabulka dále obsahuje údaj, o kolik procent vzrostla, případně klesla, šířka potenciálového okna vzorků vzhledem k iontové kapalině EmimBF₄ neobsahující žádné přidané soli ani přidané aditiva.

Tabulka 19: Souhrnné výsledky šířky potenciálového okna

Iontová kapalina	Použitá sůl	Koncentrace	Koncentrace, typ rozpouštědla	šířka potenciálového okna	Zvýšení/snížení šířky potenciálového okna proti čisté EmimBF ₄
[-]	[-]	[M]	[%]	[V]	
EmimBF ₄	LiBF ₄	0,3	15% PC	3,90	157%
EmimBF ₄	LiBF ₄	0,3	10% PC	3,87	156%
EmimBF ₄	-	0	15% EC	3,74	151%
EmimBF ₄	NaBF ₄	0,3	10% EC	3,64	146%
EmimBF ₄	-	0	5% EC	3,52	142%
EmimBF ₄	NaBF ₄	0,3	10% PC	3,51	141%
EmimBF ₄	NaBF ₄	0,3	5% EC	3,42	138%
EmimBF ₄	LiBF ₄	0,3	10% EC	3,25	131%
EmimBF ₄	-	0	10% DMC	3,14	126%
EmimBF ₄	NaBF ₄	0,3	15% PC	2,94	118%
EmimBF ₄	LiBF ₄	0,3	5% EC	2,90	117%
EmimBF ₄	-	0	10% EC	2,82	113%
EmimBF ₄	LiBF ₄	0,3	15% EC	2,79	112%
EmimBF ₄	NaBF ₄	0,3	10% DMC	2,71	109%
EmimBF ₄	NaBF ₄	0,3	15% DMC	2,66	107%
EmimBF ₄	-	0	15% DMC	2,61	105%
EmimBF ₄	-	0	15% PC	2,55	102%
EmimBF ₄	NaBF ₄	0,3	5% PC	2,53	102%
EmimBF ₄	-	0	5% DMC	2,49	100%
EmimBF ₄	-	0	-	2,49	100%
EmimBF ₄	-	0	10% PC	2,43	98%
EmimBF ₄	NaBF ₄	0,3	5% DMC	2,42	98%
EmimBF ₄	NaBF ₄	0,3	15% EC	2,41	97%
EmimBF ₄	LiBF ₄	0,3	10% DMC	2,22	89%
EmimBF ₄	LiBF ₄	0,3	5% DMC	2,19	88%
EmimBF ₄	LiBF ₄	0,3	15% DMC	1,90	76%
EmimBF ₄	-	0	5% PC	1,90	76%
EmimBF ₄	LiBF ₄	0,3	5% PC	1,65	66%

ZÁVĚR

Zadáním práce bylo vybrat a stanovit nejvhodnější složení elektrolytu pro použití v akumulátorech Li-ion a Na-ion. Z předchozího výzkumu víme, že iontová kapalina EmimBF₄ se jeví jako vhodná součást elektrolytů z hlediska měrné vodivosti. V práci byly dále vybrány rozpouštědla, přidávané právě k EmimBF₄ pro stanovení jejich vlivů na měřené parametry. Vybraná rozpouštědla byla propylenkarbonát (PC) pro jeho nízký bod tuhnutí (-55°C). Etylenkarbonát (EC) pro jeho vysoký bod tuhnutí (36,30°C), předpoklad zvýšení bezpečnosti, a vysoké relativní permitivité (89,90[-]). Dimetylkarbonát (DMC), který z hlediska elektrických vlastností ani bezpečnosti příliš nevyhovuje, má však oproti ostatním rozpouštědlům nízkou viskozitu (0,58mPa·s), což by mělo přispět k lepší vodivosti. Na jednotlivých systémech byla měřena měrná elektrická vodivost a šířka potenciálového okna.

Měrná vodivost byla měřena na všech vzorcích. Koncentrace soli NaBF₄ a LiBF₄ 0,3mol·l⁻¹ byla pro všechny vzorky stejná.

Zhodnocení vodivosti směsí neobsahující sůl (obrázek 32-34):

Z naměřených hodnot a z grafů lze vyčíst, že u všech vzorků neobsahujících soli se pro různé koncentrace aditiv chovali směsi zcela odlišně. Směs obsahující propylenkarbonát zpočátku při nízkých hodnotách tohoto aditiva mírně klesá a při zvyšující koncentraci má rostoucí tendenci, tato směs také vykazuje nejmírnější výkyvy, které se pohybují v řádech desetin jednotek vodivosti, což můžeme být zapříčiněno jeho poměrně velikou viskozitou. Naopak směsi obsahující etylenkarbonát a dimetylkarbonát mají z počátku rostoucí vodivost do koncentrace rozpouštědla 3%, následně vykazuje pokles do koncentrace 10% a opět nárůst se zvyšujícími se koncentracemi. Při koncentracích 15% vykazují všechny směsi nárůst vodivosti oproti čisté EmimBF₄.

Zhodnocení vodivosti směsí obsahující sůl (obrázek 32-34):

Směsi obsahující PC + LiBF₄ mají vodivost klesající až do hodnot koncentrace 10%, od toho bodu vykazují nárůst, ovšem ani při koncentraci 15% nedosahují hodnot vodivosti jako čistá EmimBF₄. Naprosto stejně se chovají vzorky PC + NaBF₄, kde je pokles vodivosti ještě více viditelný. Toto zjištění přisuzujeme vysoké viskozitě PC, která zpomaluje pohyb částic schopných nést elektrický proud. Směsi obsahující dimetylkarbonát mají také zpočátku klesající charakter, ovšem od koncentrace 5% se začne projevovat velmi nízká viskozita DMC, která směsi natolik rozředí, že začne přispívat ke zvýšení vodivosti jednotlivých vzorků, které je možné pozorovat při zvyšujících koncentracích. Směsi obsahující propylenkarbonát mají jeden společný faktor, a sice že při koncentracích 15% mají vyšší hodnotu než čistá EmimBF₄, ovšem jejich průběh při nízkých koncentracích je zcela opačný. Vzorky obsahující EC + LiBF₄ přispívají při nízkých poměrech aditiv výrazně ke zlepšení vodivosti, v řádech několika jednotek až na hodnotu 22,23mS·cm⁻¹ což je 30% nárůst. Naopak vzorky obsahující NaBF₄ zhoršují vodivost až na hodnotu 12,20mS·cm⁻¹ což je pokles o 29%. Kolem koncentrací 10% se vzorky obsahující jak lithnou tak sodnou sůl začínají přibližovat hodnotě vodivosti blížíci se čisté EmimBF₄ s dalším nárůstem koncentrací přispívají ke zvýšení vodivosti.

Zhodnocení šířky potenciálového okna (obrázek 44-46):

Z hlediska šířky potenciálového okna se jeví jako nejvhodnější elektrolyty modifikované sodnou solí, kde u těchto směsí ve všech případech, vyjma 2 měřených vzorků ($\text{EmimBF}_4+\text{NaBF}_4+5\%\text{DMC}$ pokles o 2% a $\text{EmimBF}_4+\text{NaBF}_4+15\%\text{EC}$ pokles o 3%), došlo ke zvýšení šířky potenciálového okna a to až o 57% na hodnotu 3,90V, této hodnoty dosahovala směs $\text{EmimBF}_4+\text{LiBF}_4+15\%\text{PC}$. Ze směsí obsahujících sodnou sůl dopadla nejlépe směs $\text{EmimBF}_4+\text{NaBF}_4+10\%\text{EC}$ která dosahovala šířky potenciálového okna 3,64V. Z předložených hodnot vyplývá, že EC je nejvhodnějším aditivem pro zvýšení potenciálového okna, kromě směsí modifikované $\text{EmimBF}_4+\text{NaBF}_4+15\%\text{EC}$, která snížila šířku potenciálového o 3% na hodnotu 2,41V. Nejhorších hodnot vykazují směsi $\text{EmimBF}_4+\text{LiBF}_4+5\%\text{PC} = 1,65\text{V}$, $\text{EmimBF}_4+5\%\text{PC}=1,90\text{V}$, $\text{EmimBF}_4+\text{LiBF}_4+15\%\text{DMC}=1,90\text{V}$.

Cílem této práce bylo zvolení nejvhodnějšího elektrolytu pro Li-ion a Na-ion akumulátory s přihlédnutím na vybrané elektrické vlastnosti.

Nejvhodnější elektrolyt z hlediska vodivosti:

- pro Li-ion články směs tvořená iontovou kapalinou EmimBF_4 obsahující 0,3M roztok lithné soli LiBF_4 s přidanými 5% aditiva typu etylenkarbonát (EC). Tato směs vykazuje hodnotu měrné vodivosti $22,23\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, což odpovídá zvýšení měrné vodivosti o 30% vůči čisté iontové kapalině EmimBF_4 , jejíž vodivost má hodnotu $17,10\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$.
- pro Na-ion články se zdá jako nejvhodnější elektrolyt směs iontové kapaliny EmimBF_4 obsahující 0,3M roztok elektrolytické sodné soli NaBF_4 s přidanými 15% aditiva typu etylenkarbonát. Směs vykazuje hodnotu měrné vodivosti $18,78\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, což odpovídá zvýšení měrné vodivosti o 10% vůči čisté iontové kapalině EmimBF_4 .

Nejvhodnější elektrolyt z hlediska šířky potenciálového okna:

- pro Li-ion články směs tvořená iontovou kapalinou EmimBF_4 obsahující 0,3M roztok lithné soli LiBF_4 s přidanými 15% aditiva typu propylenkarbonátu (PC). Směs dosahuje šířky potenciálového okna o velikosti 3,90V, tato hodnota odpovídá zvýšení potenciálového okna o 57% vzhledem k hodnotě čisté iontové kapaliny EmimBF_4 .
- pro Na-ion články směs tvořená iontovou kapalinou EmimBF_4 obsahující 0,3M roztok sodné soli NaBF_4 s přidanými 10% aditiva typu etylenkarbonát. Takto připravená směs má šířku potenciálového okna 3,61V, což odpovídá 46% zvýšení potenciálového okna oproti čisté EmimBF_4 .

LITERATURA

- 1- ŠTULÁK, S. Stanovení bodu tuhnutí elektrolytů s retardérem hoření kryoskopickou metodou. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2014. 83 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Josef Máca.
- 2- KRIŠTOFÍK, F. Stabilita aprotických elektrolytů v lithno-iontových akumulátorech. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2014. 124 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc..
- 3- Bajer, M. Aprotické elektrolyty pro lithno-iontové akumulátory s vyšší teplotní stabilitou. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2013. 86 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.
- 4- JIRÁK, T. Materiály a komponenty pro lithno-iontové zdroje proudu. Brno. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2010. 120 s. Vedoucí disertační práce prof. Ing. Jiří Vondrák, DrSc.
- 5- *Univerzita Palackého Olomouc* [online]. [cit. 2017-05-18]. Dostupné z: http://ach.upol.cz/user-files/files/nevodna_rozpoustedla2.pdf
- 6- KŘENEK, J. Možnost využití oxidu uhličitého při přípravě dimethylkarbonátu z methanolu. Brno 2007. 30 s. Bakalářská práce na Fakultě chemické Vysokého učení technického v Brně, Ústavu chemie a technologie ochrany životního prostředí. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Juraj Kizlink, CSc
- 7- Marcus, Y. The properties of solvents / Yitzhak Marcus. p. cm. - (Wiley series in solution chemistry ; v. 4) Includes bibliographical references and index. ISBN 0-471-98369-1 (alk. paper) 1. Solvents. 2. Solution (Chemistry) I. Title. II. Series. Q544.M37 1999 541.3'482-dc21 98-18212
- 8- MÁCA, J. Elektrolyty s rozpouštědly typu sulfolanu. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2011. 69 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.
- 9- Aurbach, D. Nonaqueous electrochemistry. Headquarters Marcel Dekker, Inc. 1999, New York. ISBN: 0-8247-7334-9. 607s
- 10- MÁCA, J. Hořlavost aprotických elektrolytů pro lithiové systémy. Brno:

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2009. 52 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.

- 11- NEJEDLÝ, L.: *Elektrody pro lithno-iontové baterie na bázi kobaltitanu lithného*. Brno, 2011. 61 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc. FEKT VUT v Brně.
- 12- PETR, J. *Nové materiály pro Li-iontové baterie pracující na principu konverze*. Brno, 2013. 71 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc. FEKT VUT v Brně.
- 13- VISION. *LYP - LiFeYPO₄ (LYP) s příměsí yttria. LYP články 3,2V* [online]. 2009 [cit.2012-06-15]. Dostupné z WWW: <http://vision-batt.cz/produkty/lyp---lifeypo4-lyp-s-primesiyttria-lyp--clanky-32v.htm>
- 14- FOTONMAG. *Bezpečné li-ion akumulátory na bázi LiFePO₄* [online]. 2012 [cit. 2012-06-19]. Dostupné z WWW: <http://www.fotonmag.cz/svitilny/baterie/bezpecne-li-ionakumulatory-na-bazi-lifepo4/>
- 15- KULHAVÝ, Miloslav *Elektrické vlastnosti modifikovaných iontových kapalin: diplomová práce*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie, 2016. 64 s. Vedoucí práce byl Ing. Josef Máca
- 16- Mamantow G., v knize: *Molten Salt Electrolytes in Secondary Batteries in Materials for Advanced Batteries* (Murphy D. W., Broadhead J., Steele B. C. H., ed.), str. 111. Plenum Press, New York 1980.
- 17- Chem. Listy 99, 263 – 294 (2005) Bulletin 265 IONTOVÉ KAPALINY – NOVÝ SMĚR V ZELENÉ. CHEMII
- 18- *Masarykova univerzita Brno* [online]. [cit. 2017-05-18]. Dostupné z: https://is.muni.cz/th/77987/prif_m/Iontove_kapaliny.pdf
- 19- PLESNÍKOVÁ, L. *Studium elektrických a dielektrických vlastností iontových kapalin*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2015. 44 s. Vedoucí bakalářské práce prof. Ing. Oldřich Zmeškal, CSc.

- 20- VYBRANÁ TÉMATA PRO VÝUKU CHEMIE. DOC. RNDR. ŠINDELÁŘ, CSC., Zdeněk a Marta DOC. RNDR. KLEČKOVÁ, CSC. *Inovace profesní přípravy budoucích učitelů chemie* [online]. V1. Olomouc: Olomouc, 2013, s. 111 [cit. 2017-04-30]. ISBN -. Dostupné z: http://agch.upol.cz/userfiles/file/vybrana_temata_pro_vyuku_chemie_2.pdf
- 21- KLIKORKA, Jiří, HÁJEK, Bohumil, VOTINSKÝ, Jiří. *Obecná a anorganická chemie*. 2. vyd. Praha : SNTL, 1989. 592 s.
- 22 - DVOŘÁK, Jiří, KORYTA, Jiří, BOHÁČKOVÁ, Vlasta. *Elektrochemie*. 2. dopl. vyd. Praha :Akademia, 1975. 468 s.
- 24 - R. Brdička, M. Kalousek, A. Schütz. *Úvod do fyzikální chemie*. Vyd. SNTL/ALFA, 1972, 496 stran, 04-628-72
- 25 - DVOŘÁK, Petr, Michal MUSIL a David PLÉHA. PMMA gelové polymerní elektrolyty pro elektrochemické zdroje energie. *Elektrorevue* [online]. 2013, **2013**(6), 5 [cit. 2017-04-30]. ISSN 1213-1539. Dostupné z: file:///C:/Users/ntb/Downloads/clanek_67_20.12.2013.pdf
- 26 - HANZELKA, M. *Kapalné elektrolyty se sníženou hořlavostí*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2011. 34 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc..
- 27 - Vondrák, J. *Vlastnosti kapalných a pevných elektrolytů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Učební text, 25s.
- 28 - MÁČA, J. *Hořlavost aprotických elektrolytů pro lithiové systémy*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2009. 52 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc
- 29 - MUSÍLEK, V. *Aprotické elektrolyty pro superkondenzátory*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2010. 69 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Petr Dvořák
- 30 - Doc. Ing. Josef Jiráček, CSc. Prof. Ing. Rudolf Atrata, DrSc. Doc. Ing. Karel Liedermann, CSc. Ing. Zdenka Rozsivalová Doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc. *Materiály a technická dokumentace část Materiály v elektrotechnice*, Brno2008
- 31 - VANEK, M. *Příprava a charakterizace keramických aktivních materiálů pro*

sodno-iontové akumulátory. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2016. 98 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Ondřej Čech, Ph.D.

- 32 - MÁCA, J., M. SEDLAŘÍKOVÁ a J. VONDRÁK. Stanovení potenciálových oken a kapacity dvojvrstvy elektrolytů na bázi sulfolanu. *Electroscope* [online]. 2013, 2013(IV), 4 [cit. 2017-05-01]. Dostupné z: <https://dspace5.zcu.cz/bitstream/11025/6207/1/r7c4c2.pdf>
- 33 - VRBOVÁ, Eva Elektrochemická impedanční spektroskopie jako charakterizační metoda modifikovaných nanostrukturovaných elektrod: diplomová práce. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav biomedicínského inženýrství, 2015. 78 s. Vedoucí práce byl Ing. Radim Hrdý, Ph.D
- 34 - KRIŠTOF, P. Kladné elektrody pro lithno-iontové akumulátory na bázi LiCoO₂. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2013. 54s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc..
- 35 - ChemSpider. Royal society of chemistry [online]. [cit. 2017-05-16]. Dostupné z: <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.3504162.html>
- 36 - Referentní elektrody. In: Theta '90 [online]. 2010 [cit. 2017-05-23]. Dostupné z: http://www.theta90.cz/data/mod_redaction_adv/9/down/ref.pdf

SEZNAM SYMBOLŮ, VELIČIN A ZKRATEK

Aj.	a jiné
Atd.	a tak dále
Apod.	a podobně
Tzv.	tak zvaný
Tj.	to je
Např.	například
Resp.	respektive
GPE	gelový polymerní elektrolyt
li-ion	lithium iontové
Li-Pol	lithium – polymer
Li	lithium
Cd	cadmium
CO ₂	oxid uhličitý
Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	lithium titanát
LiMn ₂ O ₄ , LiMnO ₄ , LiMnO ₂	lithium-mangan-oxidy
C ₆ H ₁₁ BF ₄ N ₂	iontová kapalina
LiNi _{1-x} Co _x O ₂	oxid lithia, niklu a kobaltu
LiClO ₄	chloristan lithný
LiBF ₄	lithium tetrafluorborát
LiPF ₆	lithium hexafluorofosfát
H ₂ SO ₄	kyselina sírová
NaCl	chlorid sodný
KOH	hydroxid draselný
EmimBF ₄	1-ethyl-3methylimidazolium tetrafluórborát
BF ₄	iontová kapalina tvořena z kationtu tetrafluorborát
LiFePo ₄	lithium železo fosfát
LiCoO ₂	kysličník lithia a kobaltu

NiCd	nikl cadmia
Na-ion	sodno-iontový
Li-ion	lithno-iontový
NiMH	nikl-metal hydridový akumulátor
DMC	dimethylkarbonát
PC	prophylenkarbonát
EC	ethylenkarbonát
Ni	nikl
MH	hydroxid hořečnatý
Mg	hořčík
I	jód
O	kyslík
H	vodík
Co	kobalt
Fe	železo
P	fosfor
C	uhlík
Na	Sodík
K	draslík
Rb	rubidium
Cs	cesium
V	volt
g	gram
m	metr
μm	mikrometr
°C	stupeň Celsia
Ah	ampérhodina
A	ampér, plocha píku, materiálová konstanta
I _t	teplotní proud
S	siemens
K	kelvin
J	joule
mol	mol

C	coulomb
Hz	hertz
k	boltzmanova konstanta
N	newton
Pa	pascal
l	litr
ppm	parts per milion / kusů z milionu
ILs	iontové látky
RTILs	iontové kapaliny mající bod tání při pokojové teplotě
γ, κ	měrná vodivost
D	debye
ϵ_r	permitivita
T	termodynamická teplota
Ω	ohm
Z	impedance
Q	zdroj konstantní fáze
R	odpor
c	molární koncentrace (molarita
M	mol
G	elektrická vodivost
ρ	rezistivita
q	elektrický náboj
E	intenzita elektrického pole
v	střední rychlost iontů
n_i	koncentrace iontů
n_o	koncentrace nosičů
μ	pohyblivost nosičů
l	difúzní délka
ppm	parts per milion

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Lithno-iontový článek [15]	8
Obrázek 2: Složení Li-iontového článku. [12].....	8
Obrázek 3: Složení Na-iontového článku.[15]	15
Obrázek 4: Chemický vzorec 1-ethyl-3methylimidazolium tetrafluorborát [19]	19
Obrázek 5: Chemický vzorec LiBF_4 [35]	26
Obrázek 6: Chemický vzorec NaBF_4 [35]	27
Obrázek 7: Molekulová stavba částic propylenkarbonátu ve 2D a 3D zobrazení [4]	32
Obrázek 8: Molekulová stavba částic etylenkarbonátu ve 2D a 3D zobrazení [4].....	33
Obrázek 9: Molekulová stavba částic dimetylkarbonátu ve 2D a 3D zobrazení [4]	34
Obrázek 10: Cyklická voltametrie – průběh napětí [15].....	35
Obrázek 11: Cyklická voltametrie – princip tříelektrového zapojení [15]	36
Obrázek 12: Typický voltamogram pro reversibilní děj [15]	36
Obrázek 13: Randlesův ekvivalentní obvod [2]	37
Obrázek 14: Různé průběhy Nyquistova grafu [2].....	38
Obrázek 15: Rukavicový box Jacomex	40
Obrázek 16: Měřící cela ECC-std [34]	41
Obrázek 17: Vodivostní cela, THETA'90 KCL 530[36]	41
Obrázek 18: Náhradní schéma pro určení odporu elektrolytu	44
Obrázek 19: Teoretický průběh Nyquistův graf	44
Obrázek 20: Z-fit analýza, kalibrační hodnoty elektrod A, B	45
Obrázek 21: Graf Nyquistovi impedance kalibrační hodnoty elektrod A	46
Obrázek 22: Graf Nyquistovi impedance kalibrační hodnoty elektrod B	46
Obrázek 23: Závislost měrné vodivosti elektrolytu na koncentraci EC	48
Obrázek 24: Závislost měrné vodivosti elektrolytu na koncentraci PC.....	48
Obrázek 25: Závislost měrné vodivosti elektrolytu na koncentraci DMC	49
Obrázek 26: Závislost měrné vodivosti elektrolytu na koncentraci EC	50
Obrázek 27: Závislost měrné vodivosti elektrolytu na koncentraci PC.....	50
Obrázek 28: Závislost měrné vodivosti elektrolytu na koncentraci DMC	51
Obrázek 29: Závislost měrné vodivosti elektrolytu na koncentraci EC	52
Obrázek 30: Závislost měrné vodivosti elektrolytu na koncentraci PC.....	52
Obrázek 31: Závislost měrné vodivosti elektrolytu na koncentraci DMC	53

Obrázek 32: Závislost měrné vodivosti směsi pro různé koncentrace aditiva EC.....	53
Obrázek 33: Závislost měrné vodivosti směsi pro různé koncentrace aditiva PC.....	54
Obrázek 34: Závislost měrné vodivosti směsi pro různé koncentrace aditiva DMC.....	54
Obrázek 35: Závislost proudové hustoty elektrolytu pro různé koncentrace DMC.....	58
Obrázek 36: Závislost proudové hustoty elektrolytu pro různé koncentrace PC.....	58
Obrázek 37: Závislost proudové hustoty elektrolytu pro různé koncentrace EC.....	58
Obrázek 38: Závislost proudové hustoty elektrolytu pro různé koncentrace DMC+0,3M LiBF ₄	59
Obrázek 39: Závislost proudové hustoty elektrolytu pro různé koncentrace EC+0,3M LiBF ₄	60
Obrázek 40: Závislost proudové hustoty elektrolytu pro různé koncentrace PC+0,3M LiBF ₄	60
Obrázek 41: Závislost proudové hustoty elektrolytu pro různé koncentrace DMC+0,3M NaBF ₄	61
Obrázek 42: Závislost proudové hustoty elektrolytu pro různé koncentrace EC+0,3M NaBF ₄	62
Obrázek 43: Závislost proudové hustoty elektrolytu pro různé koncentrace PC+0,3M NaBF ₄	62
Obrázek 44: Závislost šířky potenciálového okna směsi pro různé koncentrace EC.....	63
Obrázek 45: Závislost šířky potenciálového okna směsi pro různé koncentrace PC.....	63
Obrázek 46: Závislost šířky potenciálového okna směsi pro různé koncentrace PC.....	64
Obrázek 47: Technické parametry vodivostní cely KC 503.....	79

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Vlastnosti typických baterií.[2,11]	13
Tabulka 2: Vlastnosti Lithium, Natrium. [31]	14
Tabulka 3: Vlastnosti iontové kapaliny EmimBF ₄	19
Tabulka 4: Vlastnosti elektrolytické soli LiBF ₄	26
Tabulka 5: Vlastnosti elektrolytické soli NaBF ₄	27
Tabulka 6: Seznam rozpouštědel s vlastnostmi vhodnými pro elektrolyty [10].....	31
Tabulka 7: Fyzikální vlastnosti propylenkarbonátu [5].....	32
Tabulka 8: Fyzikální vlastnosti etylenkarbonátu [5]	33
Tabulka 9: Fyzikální vlastnosti dimetylkarbonátu [5].....	34
Tabulka 10: Seznam měřených vzorků.....	42
Tabulka 11: Kalibrační hodnoty měřících elektrod A, B.....	45
Tabulka 12: Výsledky měrné vodivosti 1. sada vzorků.....	47
Tabulka 13: Výsledky měrné vodivosti 2. sada vzorků.....	49
Tabulka 14: Výsledky měrné vodivosti 3. sada vzorků.....	51
Tabulka 15: Souhrnné výsledky měrné vodivosti.....	56
Tabulka 16: Souhrnné výsledky potenciálového okna 1. sada vzorků.....	57
Tabulka 17: Souhrnné výsledky potenciálového okna 2. sada vzorků.....	59
Tabulka 18: Souhrnné výsledky potenciálového okna 3. sada vzorků.....	61
Tabulka 19: Souhrnné výsledky šířky potenciálového okna	65

SEZNAM PŘÍLOH

A	Příloha - Měření vodivosti	79
A.1	Konduktivita kalibračního vzorku v závislosti na teplotě a koncentraci	79
A.2	Seznam příloh na přiloženém CD.....	80

A PŘÍLOHA - MĚŘENÍ VODIVOSTÍ

A.1 Konduktivita kalibračního vzorku v závislosti na teplotě a koncentraci

THETA '90
THETA '90 Elektrochemická čidla

Vodivostní cely typu KC 503

Úvod

Celoskleněná vodivostní cely typu KC 503 se skládá ze dvou platinových plochých elektrod, zatavených proti sobě do skla, překrytých skleněnou trubicou o standardním průměru 12 mm. Elektrody jsou potaženy platinovou černí. Cely KC 503 je určena pro laboratorní měření. Slouží k měření konduktivity – specifické vodivosti – roztoků. Konduktivita κ se obvykle vyjadřuje v jednotkách $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ nebo $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ popř. $\text{mS}\cdot\text{m}^{-1}$. Převodní vztahy mezi jednotkami jsou následující:

$$1000 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1} = 1 \text{mS}\cdot\text{cm}^{-1} = 100 \text{mS}\cdot\text{m}^{-1}$$

Technické údaje

Odporová konstanta cely $1,0 \text{cm}^{-1} \pm 20\%$
 Materiál elektrod platina
 Rozsah měření $0,1 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ až $250 \text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ (40 Hz až 4 kHz)
 Teplotní koeficient měření $\alpha_{20} = 2,20\% / ^\circ\text{C}$ při 20°C nebo $\alpha_{25} = 2,10\% / ^\circ\text{C}$ při 25°C pro běžná média (přírodní vody v rozsahu 50 až $1000 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)

Kalibrační roztoky

Jako kalibrační standardy se používají roztoky chloridu draselného různých koncentrací a tomu odpovídajících konduktivit κ :

Teplota [$^\circ\text{C}$]	Koncentrace kalibračních standardů KCl [mol.l ⁻¹]					
	1,00	0,10	0,02	0,01	0,005	0,001
κ [mS.cm ⁻¹]	[mS.cm ⁻¹]	[$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]	[$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]	[$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]	[$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]	[$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]
0	65,41	7,15	1 521	776	395	81
1	67,13	7,36	1 566	800	-	-
5	74,14	8,22	1 752	896	456	93
10	83,19	9,33	1 994	1 020	520	106
15	92,52	10,48	2 243	1 147	584	119
16	94,41	10,72	2 294	1 173	-	-
17	96,31	10,95	2 345	1 199	-	-
18	98,22	11,19	2 397	1 225	624	127
19	100,14	11,43	2 449	1 251	637	130
20	102,07	11,67	2 501	1 278	651	133
21	104,00	11,91	2 553	1 305	664	136
22	105,54	12,15	2 606	1 332	679	139
23	107,54	12,39	2 659	1 359	692	141
24	109,84	12,64	2 712	1 386	706	144
25	111,80	12,88	2 765	1 413	720	147

Obrázek 47: Technické parametry vodivostní cely KC 503

A.2 Seznam příloh na přiloženém CD

Seznam souborů uložených na CD:

- Data z měření potenciálových oken
- Data z měření měrných vodivostí
- Data z měření kalibrace elektrod
- Tabulky měřených a zpracovaných hodnot
- Grafické závislosti měřených hodnot