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

KAPALNÉ ELEKTROLYTY PRO LITHNO-IONTOVÉ AKUMULÁTORY S VYŠŠÍ POŽÁRNÍ BEZPEČNOSTÍ
LIQUID ELECTROLYTES FOR LITHIUM-ION BATTERIES WITH ENHANCE FIRE SAFETY

DIZERTAČNÍ PRÁCE
DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE — Ing. Josef Máca
AUTHOR

ŠKOLITEL — doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.
SUPERVISOR

BRNO 2017

Abstrakt

Disertační práce se zabývá studiem kapalných elektrolytů pro lithno iontové akumulátory. Jsou sledovány elektrické a fyzikální vlastnosti aprotických elektrolytů a to s ohledem na zvýšení jejich požární bezpečnosti. Byly zkoumány bezvodé rozpouštědla a jejich směsi, jak běžně používaný v lithno iontových akumulátorech, tak i nová rozpouštědla s vyšší požární odolností. Mezi běžné rozpouštědla používané v elektrotechnické praxi jsou směsi propylenkarbonátu a ethylenkarbonátu. Jako nová rozpouštědla byl použit sulfolan a dimethylsulfon. V druhé části práce byl zkoumán vliv retardérů hoření, na bázi fosforu jako aditiv do elektrolytů. V poslední části práce je pojednáno o iontových kapalinách a jejich možného využití v lithno iontových akumulátorech.

Klíčová slova

aprotické elektrolyty, požární bezpečnost, sulfolan, retardéry hoření, iontové kapaliny

Abstract

Dissertation thesis is focused on study of liquid electrolytes for lithium ion batteries. The electrical and physical properties of aprotic electrolytes are observed. The main goal is to increase the fire safety of the batteries. An anhydrous solvents and their blends were investigated. The common used solvents mixtures and new low flammable solvents were used. The common used solvents were used propylene carbonate, ethylene carbonate and others. The new solvents were sulfolane and dimethyl sulfone. In the second part of the work the phosphor base flame retardants as additive in electrolytes was investigated. The last part deals with ionic liquids and their possible use as electrolyte in lithium ion batteries.

Key words

aprotic electrolytes, fire safety, sulfolane, flame retardants, ionic liquids

Bibliografická citace

MÁCA, J. *Kapalné elektrolyty pro lithno-iontové akumulátory s vyšší požární bezpečností*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2018. 115 s. Vedoucí dizertační práce doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc..

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem dizertační práci na téma „Kapalné elektrolyty pro lithno-iontové akumulátory s vyšší požární bezpečností“ vypracoval samostatně pod vedením školitele dizertační práce doc. Ing. Marie Sedlaříkové, CSc. a s použitím literatury, kterou jsem uvedl v seznamu literatury.

V Brně dne 18. 12. 2017 ……

Ing. Josef Máca

Poděkování

Děkuji vedoucímu dizertační práce doc. Ing. Marii Sedlaříkové, CSc. za cílené vedení při plnění úkolů dizertační práce, prof. Ing. Jiřímu Vondrákovi, DrSc. za věcné připomínky a cenné rady.

Děkuji také Ústavu elektrotechnologie a Akademii Věd České Republiky – Ústavu přístrojové techniky hlavně prof. Ing. Karlu Bartuškovi, DrSc. za poskytnutí prostoru a vybavení v rámci realizace experimentů.

Děkuji také přátelům Ing. Jiřímu Libichovi, PhD., Ing. Tomáši Kazdovi, PhD., Ing. Martinu Frkovi, PhD. a Nelsnu Herniquesovi, kteří věřili, že práci odevzdám včas.

Nakonec bych rád poděkoval celé mé rodině za podporu a trpělivost během dlouhých let studia a zpracování dizertační práce.

Obsah

Obsah 8
Úvod 10
2 Elektrolyty 11
2.1 Historie lithium-iontových akumulátorů 11
2.2 Vodivost kapalin 12
2.3 Elektrolyty v akumulátorech 14
2.4 Soli pro lithno iontové akumulátory 17
3 Rozpouštědla 19
3.1 Fyzikální, elektrické a chemické vlastnosti rozpouštědel 20
4 Bezpečnost lithium iontových akumulátorů 24
4.1 Hořlavost 25
4.1.1 Bod vzplanutí 25
5 Retardéry hoření 26
5.1 Dělení retardérů 26
5.2 Základní mechanismy retardace hoření 27
5.3 Dělení retardéru podle prvkového složení 27
5.4 Využití retardéru hoření v elektrolytech 29
6 Iontové kapaliny 30
6.1 Vlastnosti iontových kapalin 30
6.2 Využití iontových kapalin v elektrolytech 32
7 Cíle dizertační práce 33
8 Experimentální část 34
8.1 Měřící metody 34
8.1.1 Kryoskopie 34
8.1.2 Měření bodu vzplanutí 36
8.1.3 Měření permitivity 36
8.1.4 Měření viskozit 37
8.1.5 Cyklická voltametrie 38
8.1.6 Lineární voltametrie 39
8.1.7 Elektrochemická impedanční spektroskopie 39
8.1.8 Měření měrných vodivostí 41
8.2 Příprava vzorků 41

8.2.1 Měřící pracoviště a metoda měření ... 41
8.3 Rozpouštědla s nižší hořlavostí ... 42
8.3.1 Standartní aprotická rozpouštědla ... 43
8.3.2 Charakterizace sulfolanu ... 43
8.3.3 Měrné vodivosti elektrolytů obsahující sulfolan ... 43
8.3.4 Body vzplanutí elektrolytů obsahující sulfolan ... 47
8.3.5 Doplňková měření elektrolytů obsahující sulfolan ... 52
8.3.6 Charakterizace dimethyl sulfonu ... 55
8.3.7 Měrné vodivosti elektrolytů obsahující dimethyl sulfon ... 55
8.3.8 Body vzplanutí elektrolytů obsahující dimethyl sulfon ... 58
8.3.9 Doplňující měření elektrolytů obsahující dimethyl sulfon ... 61
8.3.10 Shrnutí části rozpouštědla s nižší hořlavostí ... 68
8.4 Rozpouštědla s retardéry hoření ... 70
8.4.1 Charakterizace elektrolytů s retardéry hoření ... 70
8.4.2 Vliv retardéru hoření na měrné vodivosti elektrolytů ... 71
8.4.3 Vliv retardéru hoření na bod vzplanutí elektrolytů ... 73
8.4.4 Vliv retardéru hoření na potenciálové okno elektrolytů ... 76
8.4.5 Doplňková měření s retardéry hoření ... 78
8.4.6 Shrnutí vlivu retardéru hoření na parametry elektrolytu ... 81
8.5 Iontové kapaliny ... 84
8.5.1 Seznam a příprava vzorků iontových kapalin ... 84
8.5.2 Vliv přídavku soli na vlastnosti iontové kapaliny ... 84
8.5.3 Shrnutí výsledků vlivu soli ... 89
8.5.4 Vliv přídavku rozpouštědla na vlastnosti iontových kapalin ... 92
8.5.5 Shrnutí výsledků vlivu aprotického rozpouštědla ... 95
8.5.6 Doplňující měření iontových kapalin ... 95
8.5.7 Shrnutí výsledků iontových kapalin ... 96
9 Závěr ... 98
10 Literatura ... 100
Vybraná publikační činnost autora ... 106
11 Seznam obrázků ... 107
12 Seznam tabulek ... 110
13 Seznam symbolů ... 111

Úvod

V době, kdy stále více zařízení je třeba napájet elektrickou energií, vyvstává potřeba tuto energii vyrobit a účinně skladovat. Mobilní komunikace se stala hlavním tahounem ve spotřební elektronice. Kromě mobilních zařízení jsou vyráběny i staniční, které také využívají elektrickou energii uloženou v akumulátorech. V posledních letech došlo k velkému rozvoji hybridních a elektro automobilů, které jsou napájeny buď nikl - kadmiovými nebo lithno – iontovými akumulátory. Všechny tyto zařízení ke své činností potřebují elektrickou energii. Více jak 90% veškerých přenosných zařízení jsou napájeny některým druhem elektrochemického zdroje elektrického proudu. Výhoda těchto zdrojů je jejich dostupnost a rychlost odezvy na požadavek napájení elektrickým proudem, který je menší než 5 ms.

Výzkum v oblasti akumulátorů se snaží o dosažení co největší kapacity a současně malých rozměrů a hmotnosti, vysoké cyklické životnosti, minimálního nebo nulového samovybíjení, nízké ceny a ekologické nezávadnosti. V neposlední řadě je také požární bezpečnost. Nové lithno – iontové akumulátory mají kromě výhod jako vysoké svorkové napětí a dobrý poměr mezi měrnou kapacitou a hmotností tu nevýhodu, že se pro jejich konstrukci používá hořlavých materiálu. V moderních akumulátorech se pro kladnou elektrodu používá různých oxidů jako $LiCoO_2$, $LiFePO_4$, $LiNiO_2$ nebo $LiMn_2O_4$ potenciálních zdrojů kyslíku. Nově také probíhá výzkum systému lithium - síra. V elektrolytu se používají organická bezvodá rozpouštědela, která jsou sami o sobě hořlavá. Jako záporná elektroda je nejčastěji používán grafit tedy také hořlavý materiál. Proto je třeba vhodným způsobem zajistit bezpečný provoz těchto akumulátorů. Existují dva hlavní směry ve zvyšování bezpečnosti akumulátorů a to je řízení nabíjecích a vybíjecích procesů, maximálního a minimálního napětí tak aby nebyla překročena stanovená bezpečná teplota jak článku, tak celé baterie.

Druhá možnost je materiálový výzkumu, nahrazení nebo vhodná modifikace stávajících materiálů, tak aby se snížila jejich hořlavost, případně je bylo možno více zatížit bez zvýšení rizika poškození. K tomu leze požít nových materiálů nebo retardéru hoření např. triethyl fosfátu $(C_2H_5)_3PO_4$ [1,2,3].

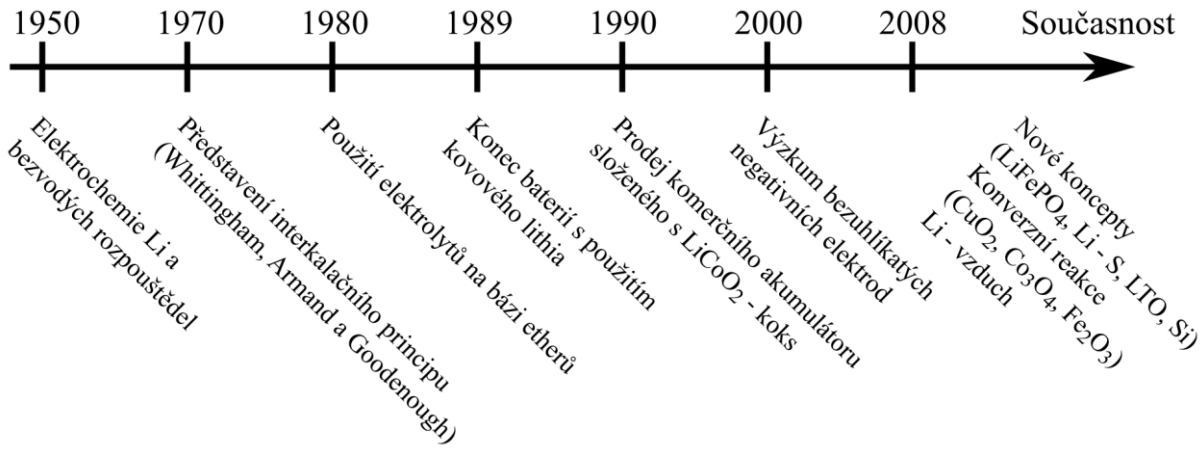
2 Elektrolyty

Elektrolyt je jednou z klíčových součástí akumulátorů, jeho úkolem je vedení iontu mezi elektrodami a je důležitou součástí pro posuzování kapacity baterie, cyklovatelnosti a bezpečnosti [4]. Jsou kladeny vysoké požadavky na vlastnosti elektrolytů jak z pohledu chemického, fyzikálního tak ekonomického. Elektrolyt spolu s elektrodovým materiálem je nejdražší součástí akumulátoru. V komerčních akumulátorech se používá lithná sůl většinou $LiPF_6$ rozpuštěná v organickém rozpouštědle. Požadovaných vlastností je dosaženo kombinací rozpouštědel, kde jedna složka bývá vysoce viskózní s vysokou relativní permitivitou jako ethylen karbonát a druhá je nízko viskózní s nízkou relativní permitivitou, většinou rozpouštědlo na bázi lineárních esterů jako dimethyl karbonát nebo ethylmethyl karbonát. Směsi rozpouštědel mají vhodné vlastnostmi jako je dobrá iontová vodivost a schopnost pasivovat hliníkový proudový kolektor [5]. Většina materiálu v akumulátorech je hořlavá a může být zdrojem nebezpečí. Při přebíjení, přehřátí nebo mechanické poškození akumulátoru může dojít ke vznícení elektrolytu nebo dokonce explozi. Z tohoto důvodu je třeba hledat vhodné materiály, které budou méně hořlavé nebo nehořlavé [6,7].

2.1 Historie lithium-iontových akumulátorů

Mezník ve výzkumu a vývoji těchto akumulátorů bylo použití aprotických elektrolytů. Vysoké potenciálové okno (vyšší jak 1,2 V pro vodu) odstartovalo vývoj „vysokonapěťových“ článků (3 V a výše) a elektrodových materiálů pro tyto články. Ideální elektrolyt by neměl degradovat při chemických procesech vlivem nabíjením a vybíjení článků ani měnit složení elektrodových materiálů.

Pro realizaci těchto akumulátorů se jevilo jako vhodné použití alkalických kovů. Nejlepší vlastnosti má lithium jakožto prvek s nejnižším standartním potenciálem a také jakožto nejlehčí kov. Nevýhodou alkalických kovů je jejich prudká reakce s vodou za vzniku hydroxidů a vodíku. Proto se již před rokem 1950 započal výzkum aprotických elektrolytů na bázi organických rozpouštědel. Hlavním problémem bylo odlupování lithia a růst dendritů skrze akumulátor což způsobovalo zkrat v akumulátoru. Mnoho let probíhal výzkum takového elektrolytu, který by způsoboval rovnoměrnou depozici lithia a až v roce 1980 byly představeny elektrolyty na bázi etherů. Tyto akumulátory byly schopny vydržet 300 nabíjecích a vybíjecích cyklů ale stále nebyly dokonalé. V roce 1990 firma Sony uvedla na trh první akumulátor s využití oxidu lithia a koksu jako záporné elektrody. V následujících letech se započaly využívat různé formy uhlíku jako záporné elektrody a po více jak deseti letech byly představeny první bezuhlíkaté negativní elektrody. Vývoj v posledních letech se ubírá k novým konceptům, jako je využití $LiFePO_4$ pro kladné elektrody a různých keramik pro záporné elektrody například LTO ($Li_4Ti_5O_{12}$). Současně se také zkoumá využití křemíku nebo použití oxidů kovů a tzv. konverzní reakce[8,9,10]. Historický vývoj je znázorněn na Obr. 1.



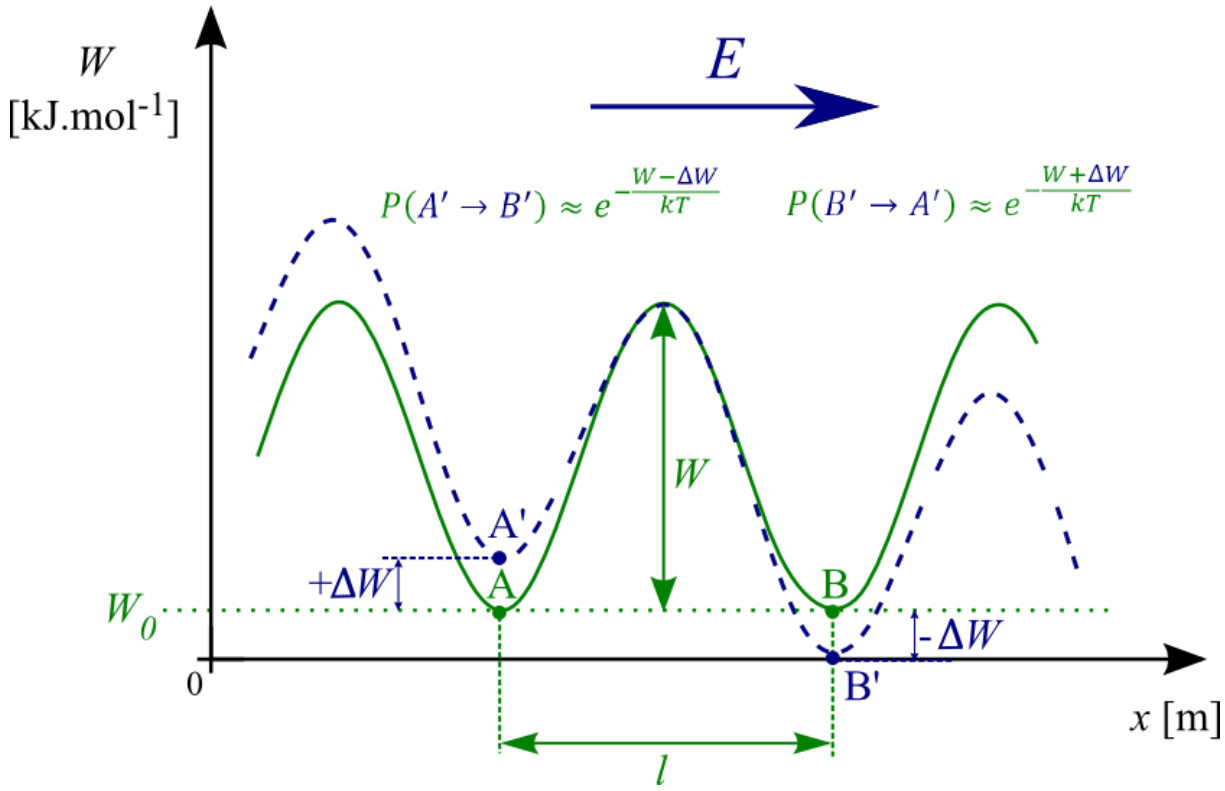
Obr. 1: Vývoj lithium iontových akumulátorů

2.2 Vodivost kapalin

Vodivost kapalin úzce souvisí se strukturou, čistotou kapaliny a obsahu příměsí. Vzájemným uspořádáním částic se kapaliny přechodem mezi plyny a pevnými látkami. S pevnými látkami mají společné mezimolekulární síly působící na krátké vzdálenosti, které se neustále mění vlivem tepelných kmitů. S plyny mají společný chaotický tepelný pohyb částic. Molekula kapaliny proto může změnit místo jen tehdy, když se následkem tepelného pohybu v její blízkosti uvolní těsné uložení a vznikne díra, do které může molekula přeskočit. Tepelný pohyb molekul kapalin je kombinace kmitavého a postupného pohybu. K přeskoku pak může dojít, když molekula získá dostatek energie. Dle Boltzmannovy statistiky je pravděpodobnost takového přeskoku je podle rovnice 2.1:

$$P_{p\check{r}} = e^{-\frac{W}{kT}}[-] \qquad (2.1)$$

kde W je energie potenciálové bariery, k je Boltzmanova konstanta a T je teplota v Kelvinech. Výška potenciálové bariery odděluje dvě možné rovnovážné polohy A a B iontů vzdálené o l, a tím brání přeskoku iontů z A do B (viz Obr. 2).



Obr. 2: Dvojitá potenciálová jáma ve vnějším elektrickém poli

Bez působení vnějšího elektrického pole je pravděpodobnost přeskoku z A do B stejná jako z B do A. Při přiložení elektrického pole ve směru šipky na Obr. 2 se hloubka potenciálové jámy A zmenší a hloubka potenciálové jámy B zvětší. Protože hloubka potenciálové jámy A je menší než jámy B bude pravděpodobnost přeskoku z A‘ do B‘ větší než z B‘ do A‘. Pravděpodobný přebytek iontů, který působením elektrického pole přeskočí za sekundu potenciálovou bariérou a vytvoří elektrické proud (driftový pohyb iontů), bude úměrný rozdílu pravděpodobností přeskoků $P_{AB} - P_{BA}$ v obou směrech rovnice 2.2.

$$\Delta n_Z = \frac{1}{6} \cdot f_0 \cdot \left(e^{-\frac{W-\Delta W}{kT}} - e^{-\frac{W+\Delta W}{kT}}\right) [-] \qquad (2.2)$$

kde $\frac{1}{6}$ představuje poměr částic kmitající ve vybraném směru (např. kladné části osy x), f_0 je frekvence tepelných kmitů.

V slabých elektrických polích (ΔW « kT) nezávisí pohyblivost iontů na intenzitě elektrického pole a platí tedy Ohmův zákon.

Pro měrnou elektrickou vodivost kapalin platí za předpokladu stejné pohyblivosti kationtů i aniontů exponenciální vztah rovnice:

$$\gamma = \frac{n_0 \cdot f_0 \cdot q^2 \cdot l^2}{6 \cdot k \cdot T} \cdot e^{-\frac{W}{kT}} [S \cdot m^{-1}] \qquad (2.3)$$

kde q je náboj, n_0 je koncentrace částic a l je vzdálenost rovnovážných poloh. Rovnici 2.3 lze zjednodušit na rovnici 2.4:

$$\gamma = A \cdot e^{-\frac{b}{T}} [S \cdot m^{-1}] \tag{2.4}$$

kde A a b jsou materiálové konstanty [11].

2.3 Elektrolyty v akumulátorech

Obecně funkce elektrolytů v akumulátorech jsou tři a to:

- zajistit iontový kontakt mezi elektrodami aby se uzavřel elektrický obvod, když se akumulátor používá
- zabránit zkratu mezi elektrodami
- v případě elektrochemického systému kde se elektrolytů účastní elektrodových reakcí, slouží elektrolyt jako zdroj (uložiště) reakčních produktů

První dvě funkce jsou standardně řešeny kombinací kapalného elektrolytu a pevného porézního materiálu, do kterého je elektrolyt schopen se nasáknout, který zajistí mechanické oddělení elektrod.

V lithno iontových akumulátorech se obecně používají tři druhy elektrolytů. Jsou to kapalné systémy (směs aprotického rozpouštědla a lithné soli), PEs systémy (gelové nebo pevné elektrolyty) a roztoky lithné soli a iontové kapaliny (více o iontových kapalinách v kapitole 6).

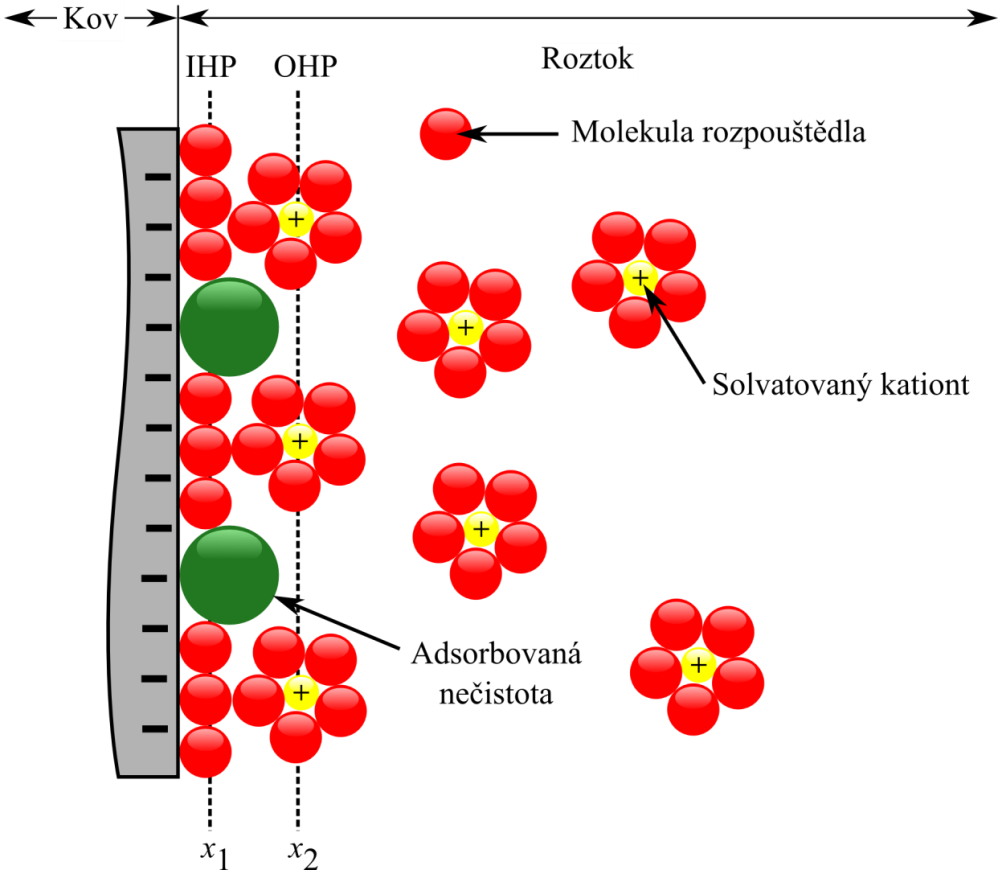
Požadavky kladené na ideální elektrolyt:

- schopnost rozpustit lithnou sůl v dostatečné koncentraci
- inertní vlastnosti vůči ostatním materiálům v akumulátoru (elektrody a proudové sběrače)
- nízká viskozita umožňující rychlý transport iontů a rychlé plnění cel při výrobě
- kapalné skupenství ve velkém rozsahu teplot
- dobrou smáčivost vůči elektrodám a separátoru

Při výběru vhodného elektrolytu je třeba brát ohled na jeho stabilitu vůči potenciálu obou elektrod a musí se jednat o rozpouštědlo s vysokou relativní permitivitou. Tyto podmínky nás limitují na omezený počet aprotických rozpouštědel s polárními skupinami, které jsou stabilní vůči potenciálu elektrod, jako jsou karbonáty, nitridy, sulfony, ester a etherové skupiny [12,13]. Více o rozpouštědlech v kapitole 3.

Elektrochemické zdroje proudu poskytují stejnosměrnou elektrickou energii na základě probíhajících chemických oxidačně-redukčních reakcí mezi aktivními materiály kladných a záporných elektrod umístěných v elektrolytu [14].

Rozdíl potenciálů na mezifázích, se nazývá elektrodový potenciál. Při měření je nutno připojit elektrodu k měřicímu přístroji, a tím vznikne dvoufázové rozhraní mezi elektrodou a přívodem, na kterém je rovněž určitý potenciálový rozdíl; rozhraní má však konstantní vlastnosti a jeho vliv může být zahrnut do celkové konstanty přístroje. Některé elektrody obsahují více fází: např. kov je pokryt vrstvou sraženiny či adsorbovaným filmem plynné nebo kapalné fáze (Obr. 3), takže elektrodu lze definovat jako sérii vodivých či polovodivých fází, přičemž krajní fáze jsou tvořeny kovovým přívodem a elektrolytem [15].



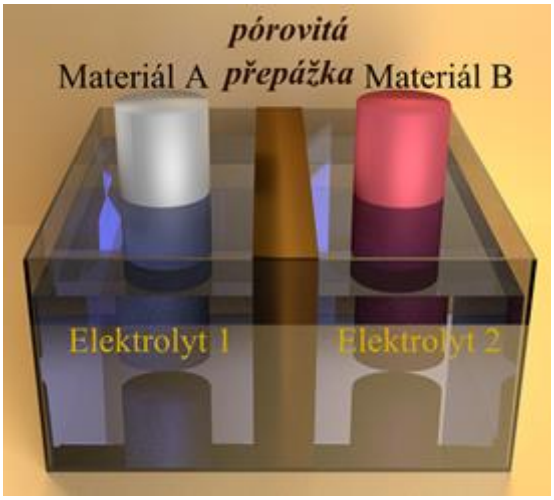
Obr. 3: Situace na rozhraní elektroda elektrolyt

Rozhraní elektroda elektrolyt se skládá z několika vrstev tzv. IHP (inner Helmholtz plane) ve vzdálenosti x_1 od elektrody a OHP (outer Helmholtz plane) ve vzdálenosti x_2. Solvatované ionty se mohou k rozhraní elektroda elektrolyt dostat pouze do vzdálenosti x_2 jak je vidět na Obr. 3. Reakce solvatovaných iontů s nabytím kovem může nastat jen pomocí elektrostatické síly působící na „velké“ vzdálenosti takže jejich reakce v podstavě nezávislá na chemických vlastnostech iontů. Tyto ionty jsou rozloženy ve vrstvě v okolí elektrody a vrstva se nazývá difúzní vrstvou. Difúzní vrstva se rozprostírá ve směru od OHP do elektrolytu. Tloušťka difúzní vrstvy závisí na celkové koncentraci iontů. Pro roztok s koncentrací vyšší jak 10^{-2} M je tloušťka difúzní vrstvy nižší jak 100 Å [16].

Elektrolyty lze rozdělit na:

- vodné roztoky (jsou to klasické elektrolyty například kyselina sírová H_2SO_4 nebo hydroxid draselného KOH)
- roztavené soli (lze sem zařadit například fluoridy, chloridy, bromidy a jodidy či oxidy Li, Na, K, Rb, Cs) – jsou to nejkoncentrovanější elektrolytické kapaliny
- pevné elektrolyty – obvykle iontové krystaly s defekty v iontové mřížce, vedoucí převážně iontově (elektrolyty na bázi sloučenin Ag a chalkogenidů, s halogenidovou vodivostí, na bázi substitučních roztoků oxidu, sulfidické na bázi skel) [1]
- aprotické bezvodé roztoky – obvykle organická rozpouštědla s vysokou permitivitou [11,17].

Jsou-li dva kapalné elektrolyty odděleny pórovitou přepážkou viz Obr. 4, která brání jejich mechanickému promíchávání, avšak dovoluje přechod iontů elektrolytů a tak umožňuje fungování galvanického článku (převod elektrického náboje při zachování elektroneutrality systému), vzniká na přepážce rozdíl potenciálu, způsobený různými rychlostmi transportu iontů (různá velikost, tvar a náboj iontů, různá rozpouštědla). Proto se potenciálový rozdíl nazývá difúzní potenciál, kapalinový potenciál či potenciál kapalinového spoje. Jeho hodnota může být velká, od jednotek až po stovky milivoltů, především v závislosti na rozdílech v charakteru a složení obou elektrolytů. Zvláště vysoké difúzní potenciály vznikají tehdy, je-li jeden elektrolyt vodný a druhý nevodný [12,13].



Obr. 4: Schéma elektrochemického článku

Napětí – elektrochemického zdroje proudu závisí na rozdílu potenciálu použitých elektrod v článku, lze ho vyjádřit rovnicí 2.5

$$E_{čl} = E_k^0 - E_a^0 \; [V] \qquad (2.5)$$

kde $E_{čl}$ je teoretické napětí elektrochemického zdroje proudu [V], E_a^0 je standardní elektrodový potenciál záporné elektrody [V], E_k^0 je standardní elektrodový potenciál kladné elektrody [V] [15].

Záporná elektroda – anoda je tvořena materiálem (například kovem) o záporném elektrodovém potenciálu E_a^0 [V], stanovená vůči standardní vodíkové elektrodě. Při vybíjení uvolňuje elektroda elektrony, a tím se oxiduje.

Kladná elektroda – katoda je tvořena materiálem s kladným elektrodovým potenciálem E_k^0 [V] která elektrony přijímá a tím se redukuje. Jako kladné materiály mohou být použity například oxidy nebo halogenidy kovů, ale i samotné plyny jako kyslík, chlór a fluór.

2.4 Soli pro lithno iontové akumulátory

Je zřejmé, že struktura a vlastnosti rozhraní elektroda – elektrolyt nezávisí jen na použitém rozpouštědle ale i na soli, která je použita. Sůl je jednou z nejdůležitější součásti elektrolytů a klíčovou součástí celého akumulátoru. Ideální vlastnosti solí pro použití v litno - iontových akumulátorech jsou:

- schopnost se plně rozpustit v používaných rozpouštědlech v dostatečné koncentraci
- ionty schopné pohybu skrze celý objem roztoku
- vzniklé anionty odolné vůči rozkladu (oxidaci a redukci) na elektrodách
- inertní anionty vůči rozpouštědlu elektrolytu a materiálům elektrod
- netoxický aniont s termodynamickou stabilitou v pracovních podmínkách akumulátoru
- podporovat vznik iontově vodivé a stabilní vrstvy na rozhraní elektrod
- levná a jednoduše vyrobitelná ve velkých objemech
- pokud možno stabilní ve vodě

Výběr vhodné soli není jednoduchý, je třeba použít sůl s lithným kationtem jako elektroaktivní částicí v elektrolytu. Volba aniontu je omezena několika pravidly. Anionty musí být stabilní při nízkých i vysokých potenciálech dále anionty musí být inertní vůči uhlovodíkovým rozpouštědlům, a proto ne všechny polární skupiny lze použít. Malé a jednoduché anionty jako O^{2-} nebo F^- nelze použít pro jejich malý iontový poloměr způsobující nízkou rozpustnost. Méně stabilní anionty (větší poloměr a lehce deformovatelným elektronovým oblakem) S^{2-}, I^- nelze použít pro jejich nízký oxidační potenciál. Stabilita ve vodě je zvláště zajímavá z průmyslového pohledu, pokud je sůl stabilní vůči vodě pak se značně zjednodušuje její hromadná výroba a výrazně klesá cena.

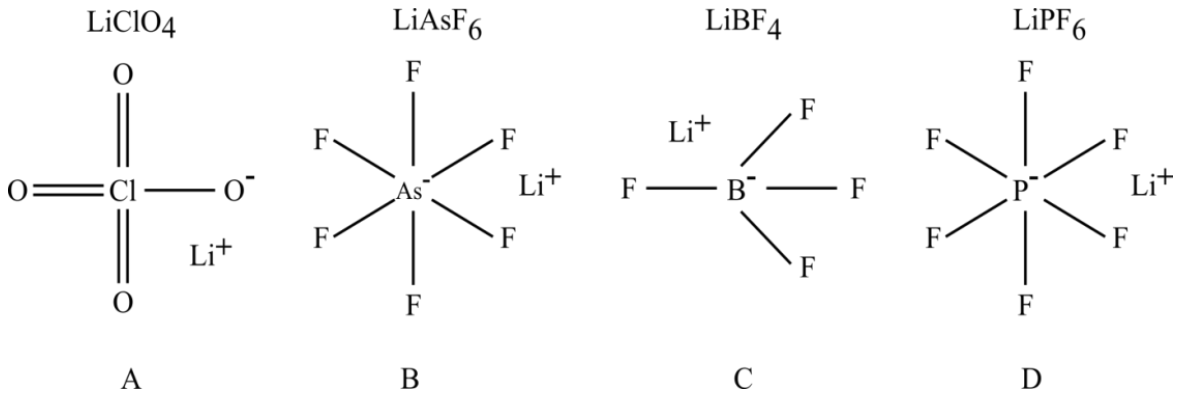
V lithium iontových akumulátorech lze použít různé soli. Mezi prvními byl používán chloristan lithný ($LiClO_4$, Obr. 5A), hlavně v laboratorních podmínkách a testovacích celách. Komerční využití chloristanu lithného bránilo vytváření nevhodných produktů při styku s elektrodou z přechodových kovů. Za účelem získání vhodného aniontu s vhodně rozloženým nábojem byly kombinovány jednoduché fluorové a chlorové anionty v kombinaci se silnými

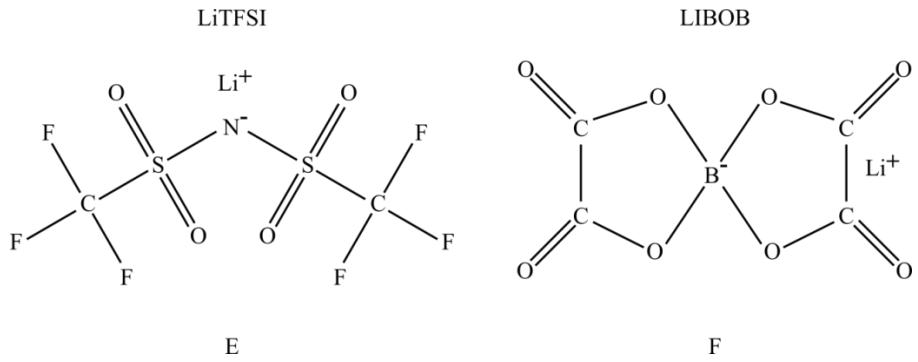
Lewisovými kyselinami jako PF_5, BF_3, $AlCl_3$ nebo AsF_5. Cílem je získat PF_6^-, AsF_6^-, BF_4^-, a $AlCl_4^-$, které jsou stabilní za nízkých i vysokých potenciálů a jsou schopné se rozpustit i v málo polárních mediích. Do této skupiny patří například soli $LiAsF_6$, $LiBF_4$ případně $LiPF_6$.

Nevýhoda $LiAsF_6$ (Obr. 5B) je jeho vysoká toxicita. $LiBF_4$ (lithium tetrafluoroborát Obr. 5C) vytváří SEI vrstvu (solid electrolyte interphase), která způsobuje degradaci elektrolytu, zvyšování impedance článku a ztrátu lithia. Od zavedení soli $LiPF_6$ (Obr. 5D) v roce 1990 se takřka jiná sůl v průmyslové výrobě nepoužívá i přes nevýhody, které má. Mezi nevýhody $LiPF_6$ je jeho spontánní dekompozice na LiF a PF_5. LiF způsobuje vytvoření vrstvy na elektrodě, která může zabránit průchodu lithných kationtů skrz SEI vrstvu. PF_5 může reagovat s rozpouštědlem a vytvářet HF při styku s vlhkostí. Kyselina fluorovodíková následně poškozuje přechodové oxidy kovů. $LiPF_6$ je také nestabilní při teplotách vyšší jak 50 °C. Nestabilita vůči vodě je další z nevýhod této soli a trvalo dlouho, než se optimalizoval proces výroby $LiPF_6$ v takové čistotě a kvalitě pro použití v lithno-iontových akumulátorech (odstranění vlivu vlhkosti a HF). Obrovská výhoda této soli pro její masové využití, je nejvyšší měrná vodivost jejího roztoku v organických rozpouštědlech ze všech solí používaných v lithno – iontových akumulátorech.

Do druhé skupiny používaných solí lze zařadit soli na bázi LiTF. Tyto soli vychází z Pearsonovi teorie o silných/slabých kyselinách/zásadách. Slabé kyseliny vytváří stabilní (nerozpustné) soli se slabými zásadami a analogicky silné kyseliny se silnými zásadami například LiF. Proto je rozpustnost těchto solí nízká v rozpouštědlech s nízkou permitivitou. Pokud se sloučí silná kyselina se slabou zásadu získáme dobře rozpustnou sůl. Do této skupiny patří např. LiTFSI (Obr. 5E). Nevýhodou těchto solí je vysoká koroze při styku s hliníkem, který se používá jako proudový sběrač kladné elektrody. Hliníkový proudový sběrač je stabilní při vysokých potenciálech díky pasivační vrstvě. Mnoho fluoridových aniontů jako TFSI a TF (trifluor) však způsobují důlkovou korozi hliníku. Z tohoto důvodu tyto soli nejsou komerčně využívány [10,18,19].

Do třetí skupiny lze zařadit organické soli jako LIBOB (lithium bis(oxalate)borate). Soli jsou omezeny velkým aniontem (chelatační systém), který svými rozměry značně zvyšuje viskozitu vzniklého elektrolytu. LIBOB (Obr. 5F) a jemu podobné soli způsobují málo vodivou SEI vrstvu, která snižuje výkon článku. LIBOB se v průmyslu používá jen okrajově a to pouze ve formě aditiva [20,21].



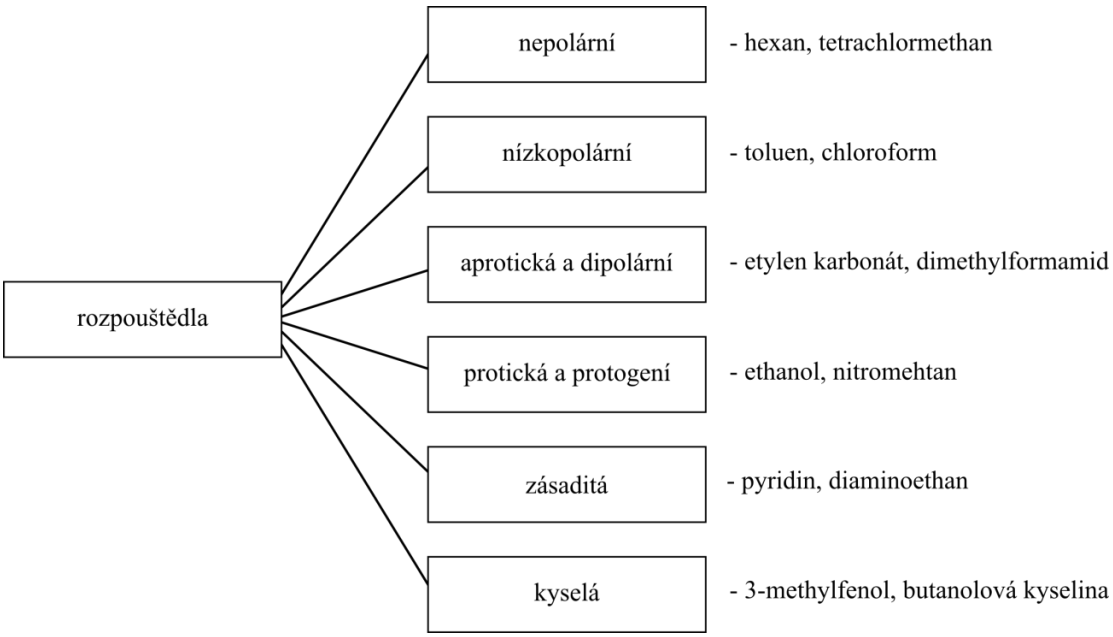


Obr. 5: Soli používané v lithium-iontových akumulátorech

3 Rozpouštědla

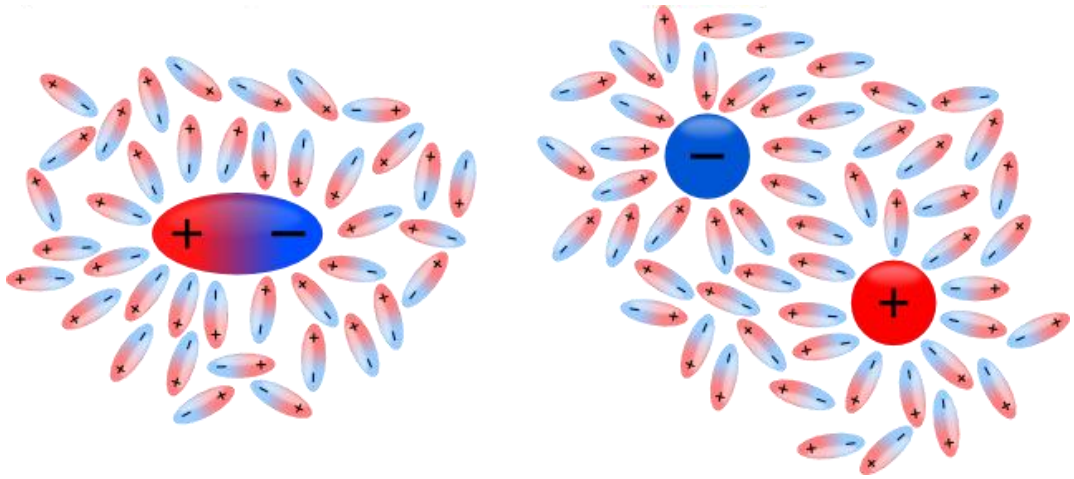
Rozpouštědla jsou látky, ve kterých se mohou jiné látky rozpustit, aniž s nimi chemicky reagují a které mohou být z látky opět odstraněny, aniž by se změnilo složení rozpouštědla [18].

Voda bývá nejvíce využívané a užitečné rozpouštědlo, kterému byla věnována velká pozornost ve všech oborech zabývající se touto problematikou. Anorganické rozpouštědla byla dlouho dobu považována za typická bezvodá rozpouštědla. V minulých desetiletích získaly jen málo pozornosti organická bezvodá rozpouštědla. Velké množství, zvláště dvojpólových aprotických rozpouštědel, se začala objevovat až v nových publikacích nejvíce ve spojení s elektrolyty nebo iontovou vodivostí [18]. Rozdělení rozpouštědel viz Obr. 6.



Obr. 6: Rozdělení rozpouštědel

Hlavní vlastností rozpouštědel je schopnost rozpustit látku do ní vloženou (Obr. 7). Hlavní rozpouštěcí proces nemusí být jen rozpouštění cizí látky, která je do rozpouětědla vložena, ale mohou to být molekuly samotného rozpouštědla, tak zvaný proces zahušťování výparů do kapaliny. Termodynamika tohoto procesu zahrnuje vzájemné působení mezi rozpuštěnou látkou a částicemi v jeho okolí. Tedy všechny změny poloh molekul rozpuštěné látky a molekul rozpouštědla a současně vzájemné polohy molekul rozpuštěné látky [18].



Obr. 7: Elektrolytická disociace polární molekuly v polárním rozpouštědle

3.1 Fyzikální, elektrické a chemické vlastnosti rozpouštědel

Správná volba rozpouštědla pro jednotlivé aplikace závisí na několika faktorech, mezi nimiž fyzikální vlastnosti jsou nejdůležitější. Je třeba brát v úvahu těkavost, tepelnou kapacitu, velikost molekul, povrchové napětí, smáčivost nebo magnetické vlastnosti. Rozpouštědla by měla být především kapalná za teploty a tlaku, při kterých jsou používána. Musíme také brát v potaz dynamické vlastnosti jako viskozitu, koeficient difúze a tepelnou vodivost [18].

Odezva rozpouštědla na elektrické pole závisí nejen na dipólovém momentu molekul, ale také na vzájemném působení sousedních dipólů. Dipólový moment je míra oddělení kladných a záporných nábojů v molekule a lze nejlépe měřit pro plyn rozpouštědla mikrovlnou spektroskopií, která není ovlivněna vzájemným působením sousedních dipólů. Dipólový moment se udává v jednotkách Debye (1D = $3{,}33564 \cdot 10^{-30}$ C·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 jako glycerín, etylen karbonát, propylenkarbonát nebo sulfolan [18].

Hodnota ε_r uhlovodíků a dalších nepolárních rozpouštědel je v rozsahu 1,9 - 4 a pro polární rozpouštědla je ε_r větší než 4. Rozpouštědlo s $\varepsilon_r \leq 10$ může být buď polární, nebo nepolární ale jsou považovány za rozpouštědla s nízkou primitivitou a soli se nejsou schopni v

nich zcela štěpit na ionty. Rozpouštědla s hodnotami $\varepsilon_r \geq 30$ jsou polární a umožňují téměř kompletní štěpení solí. Teplotní závislost relativní permitivity je u většiny rozpouštědel záporná a dosti velká hlavně kvůli teplenému pohybu, který zmenší vzájemné působení mezi dipóly. Závislost ε_r na tlaku byla zjištěna jen u několika málo druhů rozpouštědel. Elektrická vodivost rozpouštědel je obecně velmi malá a je značně závislá na čistotě rozpouštědla. Například pohlcení oxidu uhličitého (CO_2) ze vzduchu způsobí zvýšení vodivosti až 200 krát než je vodivost čisté vody [18,22,23].

Dynamická viskozita je odpor, který klade kapalina proti laminárnímu toku. Značně se mění pro různá rozpouštědla, některá mají nízkou viskozitu např. diethyléter (0,240 mPa·s), kdežto jiné ji mají velmi vysokou, např. glycerin (945 mPa·s). Méně často se používá kinematická viskozita, kterou lze měřit přímo z toku viskozimetru a je úměrná času potřebnému pro odtok definovaného objemu. Viskozita silně závisí na teplotě [18].

Chemické vlastnosti rozpouštědel mají výrazný vliv na použitelnost v různých aplikacích. Rozpouštědlo by mělo selektivně rozpustit požadovanou látku, mělo by být netečné k chemickým reakcím probíhajících v rozpuštěné látce ale opět selektivně rozpouštět reagující složky během přechodného děje i jeho produkty. Toto chování může být dosaženo vhodným uspořádáním chemických vlastností jako polaritou, uspořádáním elektronových párů, vodíkových vazeb, kyselostí, zásaditostí nebo hydrofobními a hydrofilními vlastnostmi. Některé chemické vlastnosti mohou být odvozeny z fyzikálních vlastností, ale v některých případech musí být získány při chemické interakci například chemickými zkouškami (indikátory). Protická rozpouštědla jsou taková, která mají atom vodíku spojený s elektronegativním atomem. Atom vodíku může být odštěpen v kyselých reakcích nebo tvořit vodíkovou vazbu či můstek s dalším elektronegativním atomem druhé molekuly případně stejné jako vnitřní vodíková vazba. Základní rozpuštěná látka může vytvořit vodíkovou vazbu s jiným atomem vodíku rozpouštědla - zvaná protogení rozpouštědla. Další z důležitých vlastností rozpouštědel je rozpustnost ve vodě jelikož je mnoho aplikací kde se rozpouštědlo mísí s vodou. Existuje mnoho rozpouštědel, které se kompletně rozpustí ve vodě při pokojové teplotě. Rozpouštědla se mohou při určité teplotě opět oddělit na dvě samostatné fáze. Rozpustnost vody v rozpouštědle, se kterým není úplně mísitelný, je větší než rozpustnost rozpouštědla ve vodě, protože velmi malé molekuly vody se snadněji rozmístí mezi molekuly rozpouštědla. Mnoho rozpouštědel je dosti navlhavých a pohlcují vlhkost ze vzduchu. Existuje souvislost mezi vzájemnou rozpustností a navlhavostí rozpouštědel [18, 24].

Soli rozpuštěné v rozpouštědle s relativní permitivitou větší než $\varepsilon_r = 30$ jsou kompletně disociovany na ionty. Nosiče nábojů v elektrolytu by měly mít co největší koncentraci a pohyblivost pro dosažení dobrého poměru výkon/velikost akumulátoru. S používatím reaktivních kovů na anody (lithium, sodík), se voda nebo protická rozpouštědla nemohou použít a proto se musíme omezit na aprotická rozpouštědla schopná rozpustit použitou sůl [18,25].

Některá kritéria pro výběr vhodného rozpouštědla jsou:

- rozsah teplot pro kapalné skupenství např. (-50 až +50) °C hlavně pro aplikace ve spodní části rozsahu

- nízký tlak par až do maximální pracovní teploty pro danou aplikaci aby nedocházelo ke ztrátám nebo nebezpečí exploze
- vysokou relativní permitivitu, tak že hustota nosičů náboje je dána přímo nominální koncentrací elektrolytu (platí do oblasti nasycení roztoku)
- dobrá rozpustnost pro oba druhy iontů (kationy i aniony)
- nízká viskozita a malá molární hmotnost pro zajištění vysoké pohyblivost (rozpuštěných) iontů
- chemickou stálost vůči elektrodovému materiálu, dostupnost, nízká cena, lehká čistitelnost a nízká toxicita [18,26-28].

V následující tabulce (Tabulka 1) je seznam použitelných rozpouštědel a jejich vlastností. Byly vybrány rozpouštědela s potenciálem pro využití v lithium iontových akumulátorech. Výjimkou v Tabulka 1 je voda, která byla přidána pro snadnější porovnání vlastností, jelikož voda je všeobecně známa.

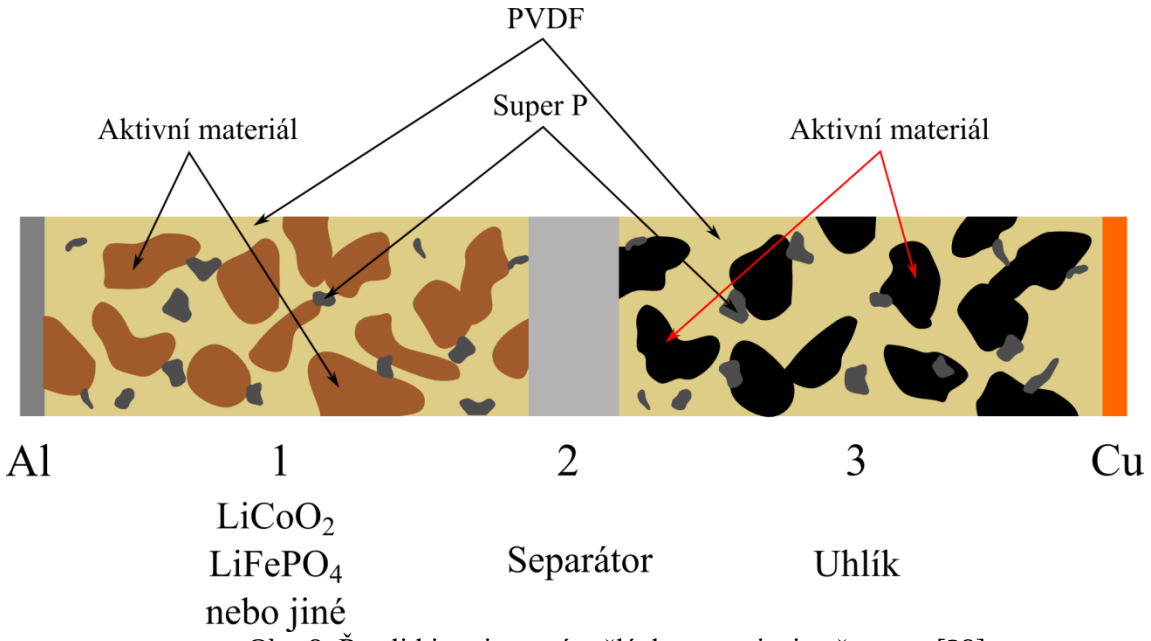
Tabulka 1: Seznam vlastností rozpouštědel

Název	Vzorec	Bod tuhnutí [°C]	Bod varu [°C]	Bod vzplanutí [°C]	Permitivita [-]	Viskozita* [mP·s]	Měr. hmotnost [kg.m^{-3}]
voda	H_2O	0,0	100,0	-	81	0,89	1000
γ - butyrolacton	$C_4H_6O_2$	-43,0	202,0	98	39,0	1,72	1125
dimethyl formamid	C_4H_7NO	-60,5	153,0	58	36,7	0,80	944
dimethoxyethan	$C_4H_{10}O_2$	-69,2	84,5	-2	7,2	0,46	859
propylen karbonát	$C_4H_6O_3$	-55,0	241,7	132	64,9	2,53	1190
dimethyl sulfoxid	CH_3SO	18,5	189,0	89	46,6	1,96	1096
aniline	C_6H_7N	-6,0	184,4	70	6,9	3,77	1022
formamid	CH_3NO	2,5	210,5	175	109,5	3,30	1133
N,N dimethyl formamid	C_3H_7NO	-60,5	153,0	58	36,7	0,92	948
sulfolan	$C_4H_8O_2S$	27,5	287,3	177	44,0	10,07 (30 °C)	1261
ethylen karbonát	$C_3H_4O_3$	36,3	248,2	152	89,8	1,930 (40 °C)	1321
diethyl karbonát	$C_5H_{10}O_3$	-43,0	126,8	25	2,8	0,75	1071
acetonitril	CH_3CN	-43,9	81,6	6	35,9	0,34	771
dimethyl sulfon	$C_2H_6O_2S$	110,0	238,0	143	48,0	1,14 (123 °C)	1450
1,4 dioxan	$C_4H_8O_2$	11,8	101,1	12	2,3	1,37	1033
dimethyl karbonát	$C_3H_6O_3$	3	90	17	3,13	0,589	1063

* pokud není uvedeno jinak, je hodnota viskozity stanovena při teplotě 25 °C

4 Bezpečnost lithium iontových akumulátorů

Jeden z hlavních požadavků lithium iontových akumulátorů je bezpečnost ve všech podmínkách použití. Toto je důvod pro výzkum a inovaci materiálů akumulátorů, které zvýší požární bezpečnost a eliminují riziko požáru nebo exploze. Lithium iontové akumulátory se skládají ze čtyř hlavních částí: kladná elektroda, tvořená vhodným oxidem obsahují lithium, elektrolyt, tvořený organickým bezvodým rozpouštědlem s rozpuštěnou lithnou solí, záporná elektroda, většinou tvořená speciální typem uhlíku a separátor. Všechny části jsou v podstatě hořlavé nebo podporují hoření, viz Obr. 8.



Obr. 8: Řez lithium iontovým článkem – princip převzat z [29]

Teplotní stabilita je kritickým parametrem pro akumulátory jak přenosné, tak velké staniční systémy. Je pozoruhodné, že většina lithium iontových akumulátorů na dnešních trzích má teplotní stabilitu pod 100 °C. Hlavním nebezpečím je kladná zpětná vazba při přehřívání akumulátoru. Zkrat uvnitř akumulátoru nebo vystavení vysokým teplotám může odstartovat exotermální reakci ve článku, která dále zvyšuje teplotu, až dojde k požáru nebo explozi článku. Obecně se má za to, že hořlavost lithium iontových akumulátorů způsobuje vznícení elektrolytu uvnitř akumulátoru [29,30]. Další nebezpečí spojené s vysokými teplotami článku jsou vznikající plyny. Je všeobecně známa toxicita HF případně POF_3 které vznikájí při rozkladu elektrolytu nebo pojiva používaného v elektrodových materiálech (PVDF) [31]. Z hlediska požární bezpečnosti je několik cest, které se používají pro zvýšení bezpečnosti. Jednou z možností je použití rozpouštědel s nižší hořlavostí. Další z možností je přidávání retardéru hoření buď rozpuštěním v elektrolytu, nebo formou prášku (hydroxidu kovů) zabudovaného do separátoru. Další z cest je použití iontových kapalin, které mají oproti rozpouštědlům několik předností jako nízkou tenzi par, vysokou teplotní stabilitu a dobrou iontovou vodivost [32,33,34].

4.1 Hořlavost

Riziko rozpouštědel spočívá ve schopnosti se samovznítit nebo jejich páry jsou schopny tvořit hořlavé dokonce i výbušné směsi se vzduchem. Na toto se musí brát ohled, při používání nebo skladování za zvýšených teplot, případně v blízkosti zdrojů tepla, které mohou způsobit vznícení [18,35]. Práce se zabývá bodem vzplanutí jako jedním z kritérií stanovení hořlavosti.

4.1.1 Bod vzplanutí

Bod vzplanutí je nejnižší teplota zkušebního vzorku, přepočítaná na standardní atmosférický tlak, při kterém směs par se vzduchem, která se vytváří nad hladinou vzorku, po přiblížení zkušebního plaménku vzplane. Plamen se rozšíří po povrchu vzorku a opět zhasne. Je to jedna z několika vlastností, která může být považována jako hodnocení celkové hořlavosti materiálu. Bod vzplanutí se zjišťuje v otevřeném nebo uzavřeném kelímku.

Existují tři základní metody měření bodu vzplanutí:

- Tagova metoda pro uzavřený kelímek

Je určena pro stanovení bodu vzplanutí kapalin s viskozitou pod 5,5 mm^2/s při 40 °C, nebo pod 9,5 mm^2/s při 25 °C a s bodem vzplanutí pod 93 °C.

Pro zajištění dostatečné přesnosti je tato dynamická metoda použita s pevně nastavenou rychlostí zvyšování teploty vzorku během zkoušky. Metoda může být použita jako indikace vysoce těkavých a hořlavých složek v relativně nehořlavém materiálu. Příklad použití při neobvykle nízké hodnotě bodu vzplanutí u petroleje může indikovat znečištění benzínem [36,37].

- Pensky-Martensova metoda uzavřeného kelímku

Pro měření bodu vzplanutí ropných produktů. Vzorek je míchána a teplota se konstantně zvyšuje. V pravidelných teplotních intervalech je testovací plamínek nasměřován otvorem víčka do zkušebního kelímku při použití testovacího plamínku se přeruší míchání vzorku.

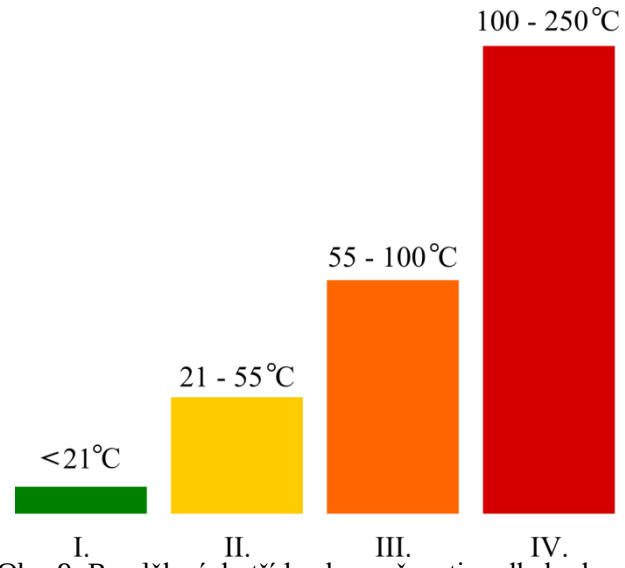
Metoda A pro naftu a mazací oleje a další stejnorodé kapaliny

Metoda B pro nestejnorodé materiály jako směsi kapalin a pevné látky [36]

- Clavelandova metoda otevřeného kelímku

Dynamická zkušební metoda závislá na přesnosti konečné teploty. Hlavní využití je pro materiály s vyšší viskozitou a teplotou vznícení mezi 79 °C a 400 °C kromě palivových olejů.

Vzorek je ze začátku ohříván rychle a po dosažení dané teploty konstantní rychlostí. Plamínek přejíždí přes pohár ve stanovených intervalech a zjišťuje, zda výpary nad vzorkem vytvořily hořlavou směs [37,38]. Rozdělení látek do tříd nebezpečnosti dle teploty bodu vzplanutí je znázorněn na Obr. 9.



Obr. 9: Rozdělení do tříd nebezpečnosti podle bodu vzplanutí

5 Retardéry hoření

Retardéry hoření jsou látky, které zpomalují nebo zastavují děje vznikající při hoření materiálů. Retardéry mohou být ve všech skupenstvích a zasahují v různých fázích hoření a to od zvyšování teploty, během hoření, tepelném rozkladu látek až po samotné šíření ohně. Retardéry hoření jsou v elektrotechnické praxi využívány již mnoho let a to hlavně v materiálech v pevné fázi jako např. desky plošných spojů, epoxidových pryskyřic nebo plastových krytů pro elektrotechnické přístroje. Jejich hlavním úkolem je zamezit vzniku plamene a hoření. Existuje mnoho různých retardéru hoření, které se dělí podle složení, fáze hoření, ve které jsou aktivovány nebo způsobu jakým zasahují proti hoření (fyzikální, chemické) [39-42].

5.1 Dělení retardérů

V aplikacích, kde je použito retardéru hoření, existují dva základní způsoby interakce retardéru a základního materiálů a to:

- Aditivní – u této formy interakce je retardér hoření přidán do nosného materiálu ve formě aditiva a to většinou v konečných fázích výroby. Retardér hoření není spojen se

základním materiálem na molekulové úrovni a proto má minimální vliv na fyzikální vlastnosti základního materiálů. S tímto také souvisí nižší účinnost aditivních retardéru hoření, a proto je třeba přidávat větší podíl. Podmínka aktivace je přítomnost plamene nebo zvýšená teplota. Aditivní retardéry jsou levnější než reaktivní.

- Reaktivní – retardéry hoření jsou se základním materiálem spojeny na úrovni atomových vazeb a proto je přidáván do materiálu již ve výrobě. Jeho výhoda je vyšší účinnost oproti aditivním, ale je dražší a více ovlivňuje fyzikální vlastnosti výsledného materiálu.

5.2 Základní mechanismy retardace hoření

Mechanismus retardace hoření je závislý na druhu použitého retardérů, kdy každý retardér reaguje rozdílným způsobem, obecně lze mechanismy rozdělit do dvou základních způsobů, a to fyzikální mechanismus a chemický mechanismus.

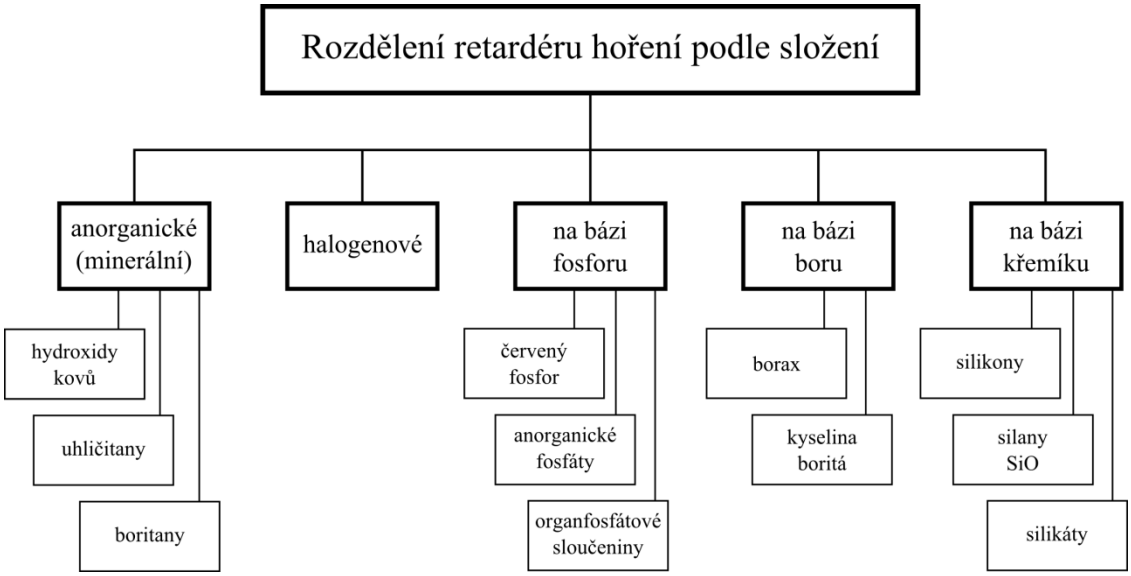
- Fyzikální mechanismus – hlavními představiteli, patřící do této skupiny je: ředění netečným plynem a hašení. Ředění netečným plynem probíhá generací netečného plynu a vytlačování O_2 z okolí plamene. Hašení pracuje s látkou s vysokou tepelnou kapacitou, která pohlcuje tepelnou energii a ochlazuje materiál

- Chemický mechanismus – dochází k reakci v plynné fázi, kdy se retardér vlivem teploty nebo chemické reakce rozkládá (např. na vodní páry, dusík, netečný plyn)a ty posléze substituují radikály jinými netečnými.

5.3 Dělení retardéru podle prvkového složení

Další z možných pohledů dělení retardéru složení je podle prvků, na kterém je retardér postaven (Obr. 10). Přibližně 50 % všech používaných retardéru jsou anorganické (minerální) sloučeniny a to hlavně hydroxidy kovů (hliníku, hořčíku), uhličitany a boritany. Jedná se o retardéry s fyzikálním principem retardace, a to uvolňování netečných plynů (H_2O, SO_2, HCl či CO_2). Historicky starší skupinou retardéru hoření jsou halogenidové retardéry, které byla vysoce účinné, levné ale také vysoce toxické a biologicky neodbouratelné. Pracovaly na principu vytěsnění aktivních radikálů.

V neposlední řadě jsou také retardéry na bázi boru nebo křemíku (borax, kyselina boritá, silikony, SiO, silany nebo silikáty). Pomáhají ke snižování množství kouře a princip jejich činnosti bývá ve vytvoření tenké skelné vrstvy mezi materiálem a plamenem.

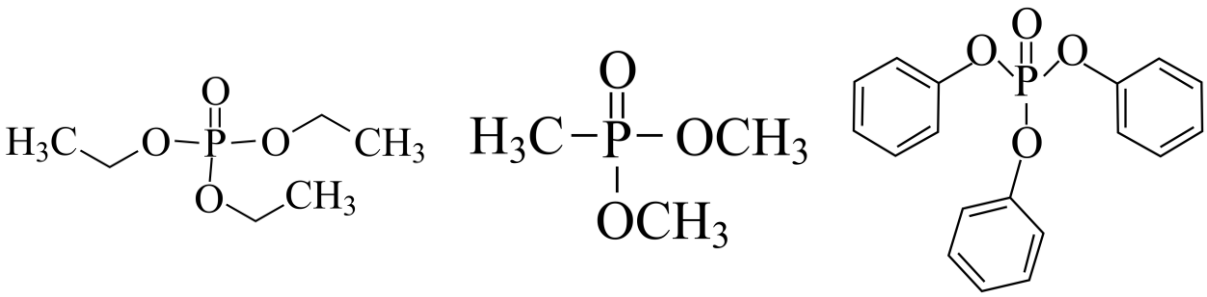


Obr. 10: Rozdělení retardéru hoření

Dnešní zavedený standard jsou retardéry na bázi fosforu, které nahradili halogenidové. Jsou levné a velmi účinné jedná se o anorganické fosfáty nebo organofosfátové sloučeniny [43,44]. Vybrané používané organofosfátové sloučeniny a jejich vlastnosti viz Tabulka 2. Chemická struktura retardéru hoření je na Obr. 11.

Tabulka 2: Vlastnosti vybraných retardérů hoření na bázi fosforu

Název	Označení	Chemický vzorec	ρ ($g \cdot cm^{-3}$)	ϑ_{vz} (°C)	ϑ_t (°C)	ε (-)
triethyl fosfát	TEP	$(C_2H_5O)_3PO$	1,069	107	-56,5	13
dimethyl methylfosfonát	DMMP	$CH_3PO(OH_3)_2$	1,145	69	-50	22,3
trifenyl fosfát	TPP	$(C_6H_5O)_3PO$	1,184	220	48	-



A B C

Obr. 11: Chemická struktura retardéru hoření A) TEP, B) DMMP, C) TPP

Retardéry hoření se také používají ve formě nanočástic, a to ve formě částic, vláken, vrstev nebo sítí. Jedná se o oxidy nebo karbidy kovů, silikáty nebo titaničitany. Fyzikální

způsob retardace hoření pomocí nanočástic však dosud nebyl vysvětlen natolik, aby uspokojil vědeckou obec.

Většina retardéru hoření nemá natolik vhodné vlastnosti, aby mohl být použit samostatně, a proto se používá v kombinaci s dalšími retardéry, aby výsledná směs byla dostatečně potentní. Vhodnou kombinací lze docílit i snížení objemu retardéru v materiálu [45-49].

5.4 Využití retardéru hoření v elektrolytech

Pro využití v kapalných elektrolytech se osvědčily retardéry hoření na bázi fosforu jako trifenyl fosfát nebo triethyl fosfát, díky jejich lepší elektrochemické stabilitě na elektrodách lithno iontového akumulátoru. Tyto retardéry nesnižují cyklovatelnost ani kapacitu. Jako parametry pro stanovení bezpečnosti se používá bod vzplanutí, bod hoření, kyslíkové číslo nebo čas samo zhášení. Bylo zjištěno že TPP snižuje čas samo zhášení ve směsi aprotických elektrolytů o 40% [50-53]. Retardéry hoření se většinou přidávají v kapalné fázi a nižší viskozita retardéru snižuje celkovou viskozitu a tím napomáhá k vyšší měrné vodivosti. Ve výrobě se používá obsah aditivního retardéru mezi 5% - 10% z důvodu kompatibility hlavně se zápornou uhlíkovou elektrodou, na které napomáhá k vytvoření tzv. SEI vrstvy. Bohužel pro dosažení nehořlavého elektrolytu je třeba koncentrace retardéru mnohem vyšší, až cca 50% a proto je třeba hledat vhodný kompromis kdy použitý retardér hoření je stále přínosem a kdy již je jeho nepříznivá vlastnost neúnosná [54-58].

Princip činnosti retardéru hoření založených na bázi fosforu je nahrazení radikálů, které se uvolňují z tepelně namáhaného materiálů substančními netečnými radikály. Tímto dojde k narušení řetězce probíhající při hoření. Při zvyšování teploty dochází k vyššímu odparu elektrolytu a retardér současně s ním přechází do plynné fáze rovnice 5.6.

$$TP(kapalný) \rightarrow TP(plynný) \tag{5.6}$$

Vlivem teploty se plynný retardér hoření rozloží a uvolní atomy fosforu, které poté vnikají do plamene rovnice 5.7.

$$TP(plynný) \rightarrow [P]\cdot \tag{5.7}$$

Volné radikály fosforu nahradí radikály vodíku, které jsou hlavním činidlem při prvních reakcích při hoření rovnice 5.8. Vytěsněním radikálů vodíku jsou utlumeny následné reakce probíhající při hoření a šíření planeme [59].

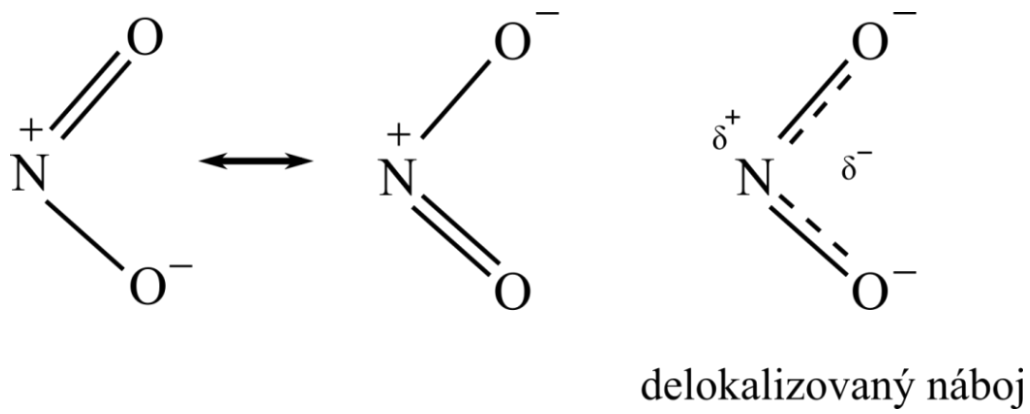
$$P\cdot + H\cdot \rightarrow [P]H \tag{5.8}$$

6 Iontové kapaliny

Další z možných kapalných elektrolytů, které si v posledních letech zasloužily pozornost, jsou iontové kapaliny. Iontové kapaliny jsou soli, látky tvořené ionty v tekutém stavu. Iontovými kapalinami se označují soli, které jsou v kapalném stavu při teplotě pod 100 °C. První iontové kapaliny byly vyrobené již v polovině 20 století (roku 1948) na univerzitě v Rice, Houston, Texas. Jednalo se o kapaliny obsahující $AlCl_4^-$. Zájem o iontové kapaliny přišel až v 70. letech 20. století a to díky použití alkylpyridiniovými a dialkylimidazoliovými solí. První konference o iontových kapalinách byla až v roce 2005 v Salzburgu.

Existuje velké množství iontových kapalin, které splňují tuto podmínku a jsou dokonce kapalné při pokojových podmínkách. Tyto iontové kapaliny se také označují v anglické literatuře jako RTIL (room temperature ionic liquids), některé mají bod tání už při -96 °C. Iontové kapaliny se skládají pouze z iontových párů a iontů, které vznikly rozkladem z těchto párů.

Kapalný stav těchto látek je způsoben strukturou, iontové kapaliny musí mít velký a nesymetrický kation a aniont musí mít delokalizovaný náboj. Příklad delokalizovaného náboje je na Obr. 12. Tyto dvě podmínky zabraňují vytvoření pravidelné struktury v látce a tím k jejímu tuhnutí (krystalizaci) [60-63].



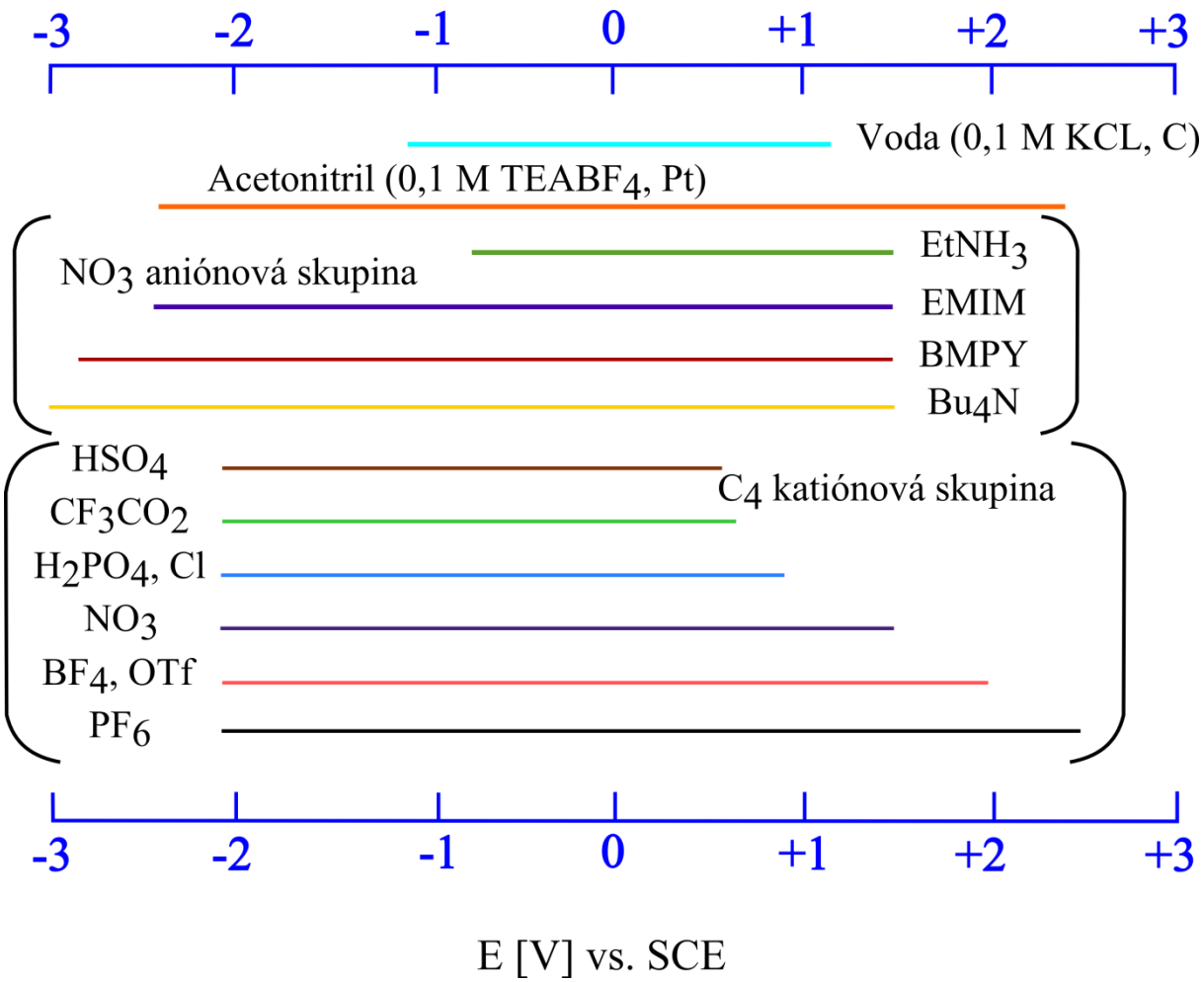
Obr. 12: Princip delokalizovaného náboje

6.1 Vlastnosti iontových kapalin

Většina reakcí může probíhat v iontových kapalinách stejně jako v klasických rozpouštědlech. Chemické interakce však probíhají v iontových kapalinách odlišně než v molekulových rozpouštědlech, díky tomu mají iontové kapaliny vlastnosti lepší než aprotické rozpouštědla jako:

- široké potenciálové okno (Obr. 13)
- vysoká vodivost

- zanedbatelný tlak par nad kapalinou (pro teploty nižší jako 100 °C)
- odolnost proti vznícení
- vysoká tepelná stabilita
- vysoké množství iontových kombinací látek
- odolnost vůči oxidaci a redukci



Obr. 13: Potenciálová okna vybraných iontových kapalin a vody

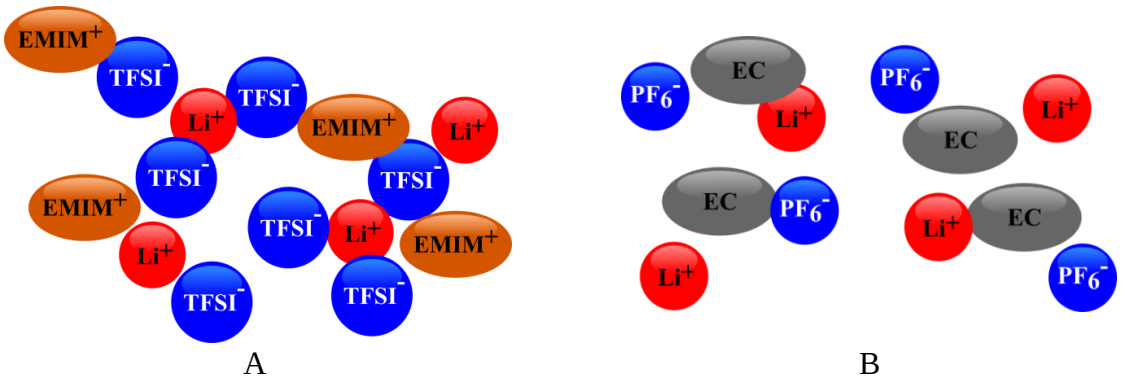
Existuje mnoho iontových kapalin a to díky jejich modifikovatelnosti a to vhodnou volbou použitých kationtů a aniontů, které lze vhodně kombinovat pro dosažení požadovaných vlastností jako měrná vodivost nebo viskozita. Lze získat i kombinaci, která je nehořlavá a to už při použití 65% iontové kapaliny v elektrolytu [64-67].

6.2 Využití iontových kapalin v elektrolytech

Intenzivnější výzkum iontových kapalin pro elektrochemické aplikace začal před cca 15 lety. Dnes se hlavně používají iontové kapaliny obsahující deriváty imidazolu (IM), pyrrolu (Py), alkylfosfoniových iontů, pyrirdinu, trialkylsulfonia nebo kvarterních dusíkatých látek (QA). Iontové kapaliny jsou vodiči druhé třídy, a proto vznikla myšlenka využít jich jako elektrolytů pro akumulátory. Probíhá výzkum jak na standardním lithium iontovem systému jako $LiCoO_2$ – uhlík, $LiMn_2O_4$ – uhlík, polymerních akumulátorech, tak i na nových konceptech jako lithium síra Li – S, sodíkové akumulátory (pracují v oblasti cca 150 °C) a v poslední době hlavně v lithium vzduch (Li – O_2) systémech [68 –73].

Vhodná kombinace vlastností iontových kapalin je činí slibným kandidátem pro použití v lithno iontových akumulátorech s vyšší požární bezpečností. Nehořlavost vysoká tepelná stabilita a téměř nulový tlak par nad kapalinou jsou jejich velké výhody. Nicméně nízká cyklovatelnost proti uhlíkové elektrodě a nízké proudové zatížení stálé brání k jejich masovému používání. Jedno z řešení je přídavek aprotického rozpouštědla, které zvyšuje tensi par, ale také zvyšuje hořlavost. Druhá možnost je přidáním aditiva (vinylen karbonát, hexamathyldisilazane) do iontové kapaliny [64,74,75].

Popis elektrochemických procesů v iontových kapalinách je složitější než v klasických elektrolytech založených na organických rozpouštědlech a lithné soli. U iontových kapalin přecházíme na tří (ternární) a více složkové systémy Obr. 14A, zatím co u organických rozpouštědel se jedná o dvousložkový systém Obr. 14B [76,77,78].



Obr. 14: A) Iontová kapalina EMIM-TFSI, B) Organické rozpouštědlo EC se soli $LiPF_6$

7 Cíle dizertační práce

Dizertační práce si klade za úkol studium kapalných elektrolytů pro lithno iontové akumulátory z hlediska zvýšení požární bezpečnosti.

Jednotlivé cíle disertační práce jsou:

1. Studium vlivu použití nových rozpouštědel s vyšším bodem vzplanutí na vlastnosti elektrolytů pro lithium iontové akumulátory. Směsi organických aprotických rozpouštědel typu propylen karbonát, ethylen karbonát, dimethyl karbonát se běžně používají v současně vyráběných lithno iontových akumulátorech. V disertační práci je sledován vliv úplného nebo částečného nahrazení těchto rozpouštědel rozpouštědly s vyšším bodem vzplanutí a nižší tenzí par. Jako nově zkoumaná rozpouštědla byl zvolen sulfolan a dimethyl sulfon. Mezi sledovanými vlastnostmi byly hlavně měrná vodivost, bod vzplanutí, permitivita a bod tuhnutí směsí rozpouštědel a elektrolytů.

2. Studium použití retardéru hoření jako aditiva do vzniklého systému a jejich vliv na vlastnosti elektrolytů. Byly vybrány retardéry hoření na bázi fosforu a to hlavně díky nízké ceně a již získaných pozitivních zkušeností při použití těchto retardéru v elektrotechnické oblasti hlavně desek plošných spojů. Zvolené retardéry hoření byly triethyl fosfát (TEP), trifenyl fosfát (TPP) a dimethyl methylfosfonát (DMMP). Mezi sledovanými vlastnostmi byla měrná vodivost a bod vzplanutí.

3. Studium možného použití iontových kapalin jako elektrolytů pro lithium iontové akumulátory. Bylo provedeno měření několika iontových kapalin jako vhodné alternativy pro elektrolyty v lithno iontových akumulátorech. Hlavní sledované vlastnosti byly měrná vodivost a rozsah potenciálového okna.

8 Experimentální část

Veškeré práce popsané v experimentální části byly provedeny v laboratořích Ústavu elektrotechnologie VUT v Brně vyjma měření kryoskopických křivek, které bylo provedeno v prostorách Akademie věd České Republiky - Ústavu přístrojové techniky.

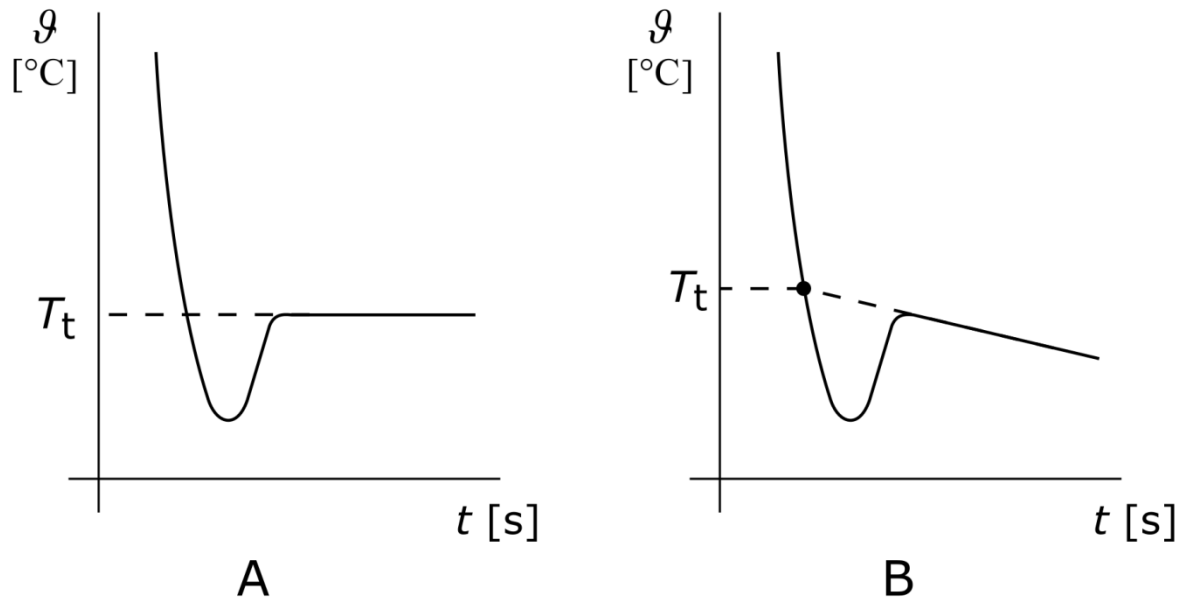
8.1 Měřící metody

Pro jednotlivé měřené veličiny bylo potřeba vytvořit několik pracovišť. Zvlášť pracoviště pro měření elektrických veličin a fyzikálních veličin.

8.1.1 Kryoskopie

Kryoskopie je metoda založená na měření závislosti bodu tuhnutí roztoku na jeho složení. Metoda vychází z Raoultova zákona, který označuje závislost tlaku syté páry nad kapalným roztokem na množství rozpuštěné látky. Rozpuštěním netěkavé látky v těkavém rozpouštědle se sníží tlak par nad roztokem a to se projeví snížením bodu tuhnutí roztoku oproti čistému rozpouštědlu. Podmínkou správné aplikace kryoskopické metody je, aby se rozpouštědlo vylučovalo z roztoku jako čistá složka a netvořily se směsné krystaly. Odpovídající snížení teploty tuhnutí roztoku je úměrné pouze počtu rozpuštěných částic (molekul, iontů nebo asociátů) netěkavé složky [79,80,81].

Při kryoskopii se měří teplota vzorku, ponořeného do chladící lázně, v závislosti na čase. Z průběhu této závislosti lze určit bod tuhnutí viz Obr. 15.



Obr. 15: Průběh chladnutí směsi

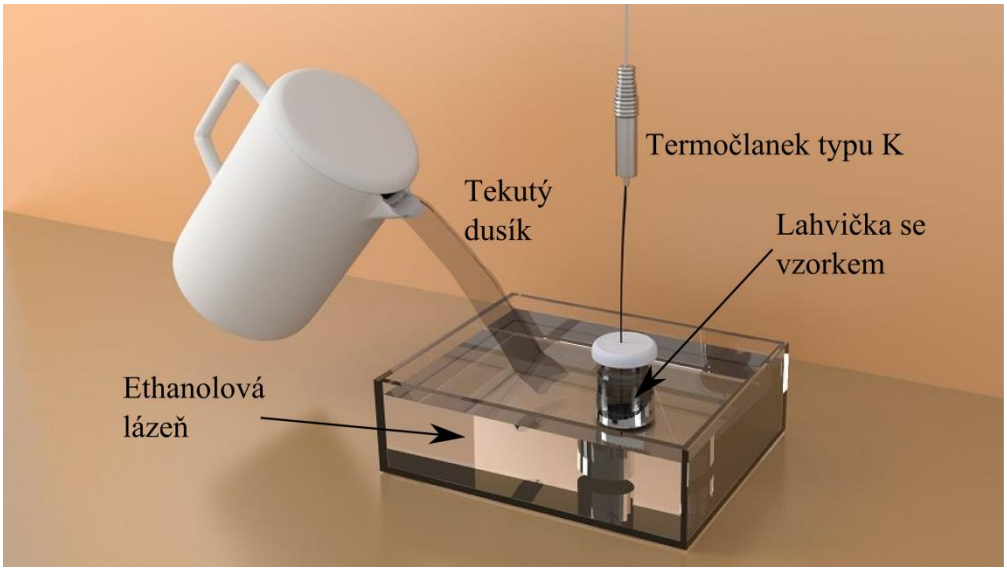
Průběh křivek chladnutí soustavy v případě, že dochází k podchlazení a návod k odečtení teploty tuhnutí T_t čistého rozpouštědla je schematicky naznačen na Obr. 15A, teploty tuhnutí ϑ roztoku na Obr. 15B. Minimum na křivkách chladnutí představuje počátek tvorby krystalické fáze a určuje zároveň velikost podchlazení soustavy (u většiny organických rozpouštědel je hodnota podchlazení výrazná [80]). Teplotu tuhnutí soustavy nalezneme na křivce chladnutí kapalné fáze extrapolací lineární části, jak je zřejmé z Obr. 15 A, B. Pravá větev křivky chladnutí roztoku (Obr. 15B) není rovnoběžná s osou času, protože systém má jeden stupen volnosti. Vylučováním krystalu rozpouštědla z roztoku se mění složení roztoku a s ním i teplota tuhnutí T_t systému. Proto provádíme naznačenou extrapolaci [81]. Krystalizace rozpouštědla způsobuje, že sůl zůstává v rozpuštěné části směsi a v této části tím pádem roste koncentrace. Nárůst koncentrace opět způsobí další pokles bodu tuhnutí.

Metoda je původně určena pro stanovení koncentrace rozpuštěné látky v rozpouštědle z poklesu teploty tuhnutí, nicméně v této práci je postup opačný, kdy známe koncentraci rozpuštěné látky a zajímá nás pokles bodu tuhnutí jako důsledek koncentrace. Z této závislosti je také možno stanovit kryoskopickou konstantu rozpouštědla dle rovnice 8.9.

$$-\Delta T_t = K_k \cdot c_m \qquad (8.9)$$

kde ΔT_t je pokles teploty tuhnutí, K_k je kryoskopická konstanta a c_m je koncentrace rozpuštěné látky.

Pracoviště pro měření bodu tuhnutí je zobrazeno na Obr. 16. Měřená data byla zaznamenána pomocí měřící ústředny HP 34970A a počítače. Do měřených vzorků byl přidán varný kamínek pro zvýšení pravděpodobnosti vytvoření zárodečného krystalizačního centra a tím potlačení efektu podchlazení kapaliny.



Obr. 16: Princip pracoviště pro měření bodu tuhnuti

8.1.2 Měření bodu vzplanutí

Bod vzplanutí je nejnižší teplota zkušebního vzorku přepočítaná na standardní atmosférický tlak 101,3 kPa při kterém jeho směs se vzduchem, která se vytváří nad hladinou vzorku, po přiblížení zkušebního plaménku vzplane. Plamen se rozšíří po povrchu vzorku a opět zhasne.

Měření probíhalo na zařízení SETAFLASH SERIES 3 otevřený kelímek, Model 31000–0 viz Obr. 17. Vzorek o objemu 2 ml byl nalit do vyhřátého kelímku a nechán temperován po dobu 1 minuty. Po uplynutí dané doby byl aplikován plamínek s nastaveným průměrem 4 mm mezi mezními polohami zařízení. Vyhodnocení vzplanutí bylo provedeno vizuálně operátorem.

Obr. 17: SETAFLASH SERIES 3 Model 31000–0

8.1.3 Měření permitivity

Pro studium chování aprotických rozpouštědel pro elektrolyty ve střídavém elektrickém poli byla použita metoda dielektrické relaxační spektroskopie v rozsahu frekvencí od 20 Hz do 2 MHz a v teplotním intervalu od pokojové teploty do 90 °C. Dielektrická impedanční spektroskopie představuje rozšířenou nedestruktivní diagnostickou metodu využívající frekvenční závislost impedance nebo jiných relevantních veličin jako ($\underline{C}_s$, C_p, R_p, $tg\delta$) pro analýzu a charakterizaci měřeného vzorku. V principu se jedná o odezvu trvalých a indukovaných dipólů na elektrické pole.

Reálná a imaginární složka komplexní permitivity byla vypočtena ze změřených hodnot paralelní kapacity C_p, ztrátového činitele $tg\delta$ a rozměrů vzorku respektive měřící cely.

Pro stanovení reálné složky relativní permitivity byla použita rovnice 8.10.

$$\varepsilon' = \frac{C_P}{C_0} = \frac{C_P h}{\varepsilon_0 S_{ef}} \; [-] \qquad (8.10)$$

kde C_p je změřená kapacita, C_0 je geometrická kapacita, h je tloušťka vzorku, $\varepsilon_0 = 8{,}854 \cdot 10^{-12}$ F·m^{-1} (permitivita vakua) a S_{ef} efektivní plocha.

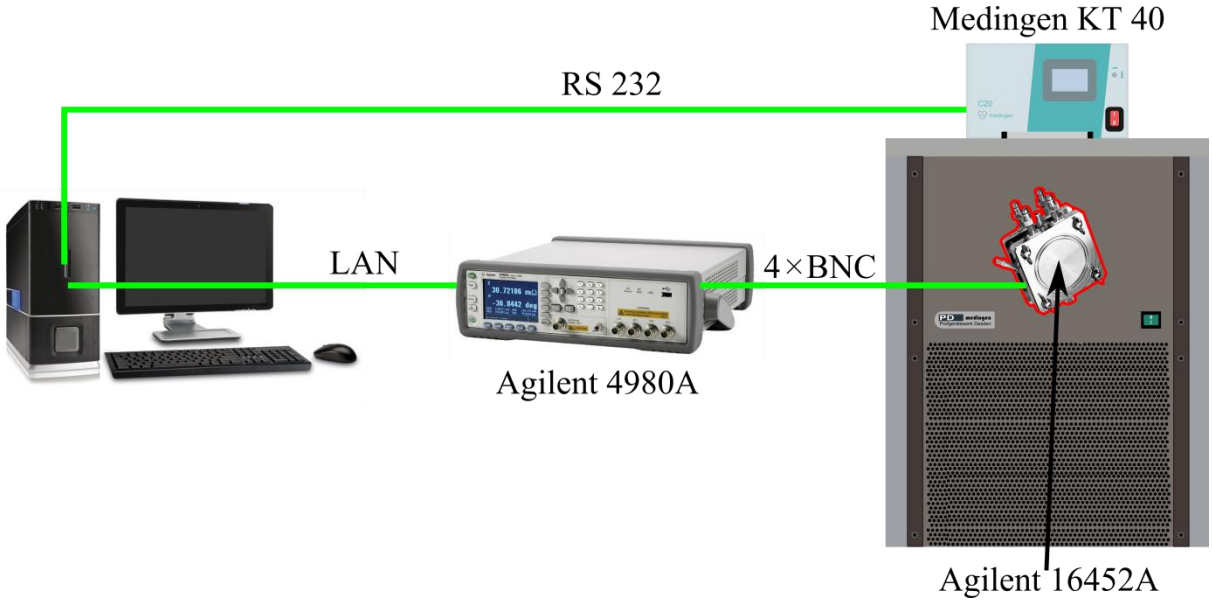
Imaginární část komplexní permitivity je dána rovnicí 8.11.

$$\varepsilon'' = \varepsilon' \, tg\delta \; [-] \qquad (8.11)$$

kde ε'' je imaginární část komplexní permitivity a $tg\delta$ je ztrátový činitel.

Bylo vytvořeno plně automatizované pracoviště pro měření frekvenční závislosti komplexní permitivit v teplotním rozsahu. Pracoviště bylo složeno z přesného LRC metru Agilent 4980A včetně sady pro měření dielektrických vlastností kapalných vzorků Agilent 16452A, termostat Medingen KT40 a ovládacího počítače. Frekvenční rozsah RLC metru byl 20 Hz až 2 MHz a rozsah termostatu od -40 °C do 200 °C s rozlišením ± 0,1 °C.

Měřící cela se vzorkem byla vložena do teplotní lázně a nechána temperovat po temperování bylo provedeno měření a vyneseno do grafu. Po měření byla změněna teplota a postup byl opakován. Principiální schéma pracoviště je na Obr. 18.



Obr. 18: Princip pracoviště pro měření komplexní permitivity

8.1.4 Měření viskozit

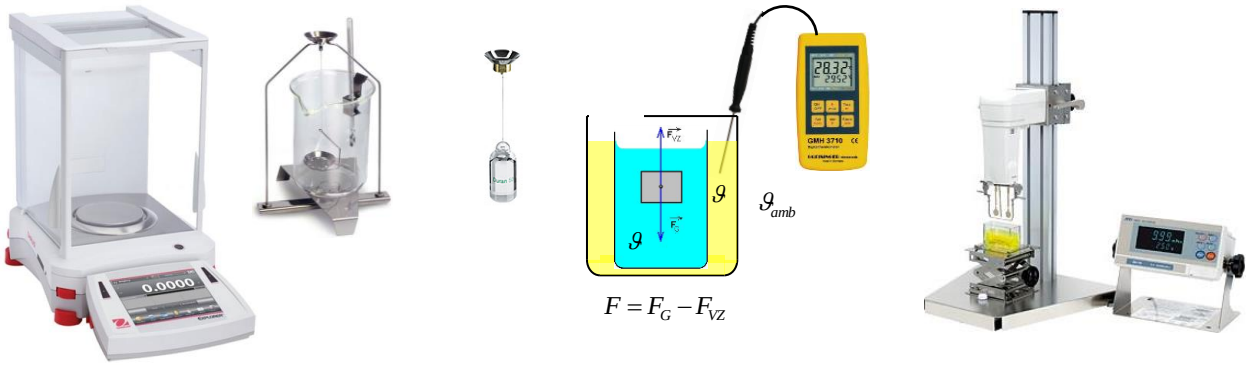
Měření dynamické viskozity probíhalo dvěma způsoby a to buď pomocí kalibrovaného Ubbelohdeho viskozimetru s průměrem kapiláry odpovídajíc předpokládané dynamické viskozitě nebo pomoci vibračního viskozimetru.

Pro měření dynamické viskozity bylo využito vibračního viskozimetru SV-10 firmy Helago. Vibrační metoda spočívá v udržení konstantní frekvence a amplitudy měřících plošek ponořených do měřené kapaliny. Vyhodnocuje se velikost proudu potřebného k udržení stanovených podmínek. Po změření tzv. zdánlivé viskozity je třeba hodnotu přepočítat na dynamickou viskozitu k čemuž je potřeba znát hustotu vzorku dle rovnice 8.12:

$$\eta(T) = \frac{\eta_{zd}}{\rho_{rel}(T)} [Pa \cdot s] \qquad (8.12)$$

kde η je dynamická viskozita, η_{zd} je zdánlivá viskozita a ρ_{rel} je relativní hustota.

Hustota vzorku byla stanovena pomocí Archimedova zákona s použitím etalonu objemu, jak je znázorněno na Obr. 19A, B, C Vibrační viskozimetr je na Obr. 19D.



Obr. 19: Měřící pracoviště pro stanovení viskozity, A) analytické váhy plus kit na měření hustoty kapalin, B) sinker (etalon objemu), C) princip měření hustoty, D) vibrační viskozimetr převzato z [82]

8.1.5 Cyklická voltametrie

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

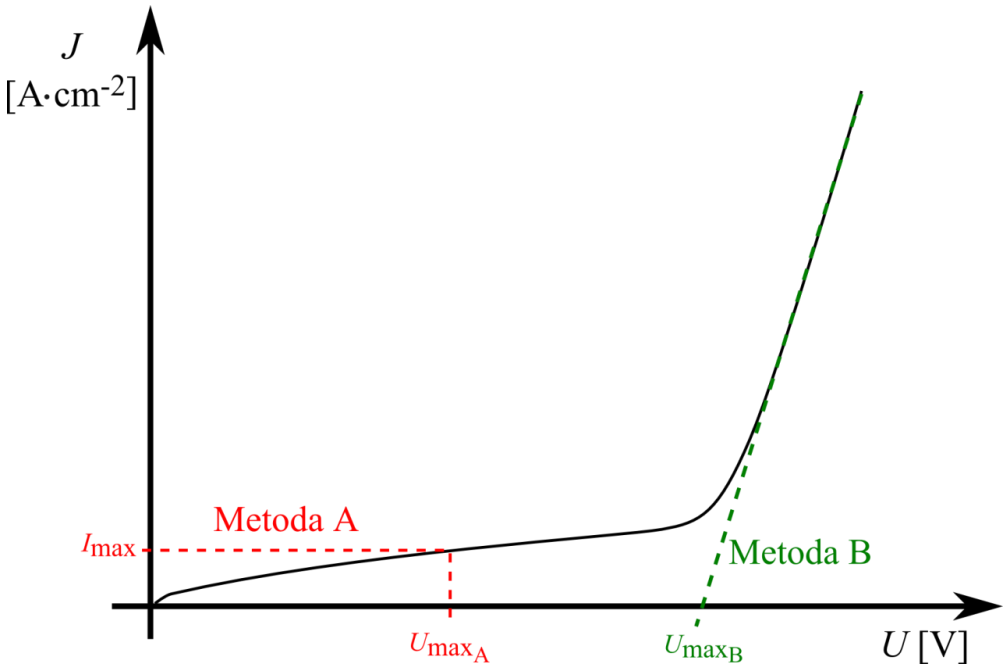
1. potenciál je lineárně zvyšován od počátečního k maximálnímu potenciálu dopředný sken
2. snižováním potenciálu na původní hodnotu zpětný sken

Nastavitelnými parametry jsou počáteční a koncový potenciál [V] a rychlost jakou je tento potenciál měněn (scan rate) [$V \cdot s^{-1}$]. Výsledkem cyklické voltametrie je závislost proudu protékajícího soustavou na napětí tzv. voltamogram.

8.1.6 Lineární voltametrie

Pro vyhodnocování potenciálového okna byla použita lineární voltametrie, jedná se o metodu, kdy se používá pouze lineárně rostoucí nebo lineárně klesající napětí tedy pouze polovina cyklické voltametrie. Měření potenciálových oken probíhalo v měřící cele firmy ELL-CELL typu ECC-STD při pokojových podmínkách. Byl využit potenciostat VSP od firmy Bio-Logic Science Instruments® jímž je laboratoř UETE vybavena.

Vyhodnocování potenciálových oken lez dvěma způsoby. V prvním způsobu se předem stanoví mezní proudová hustota. Napětí při překročení této proudové hustoty je bráno jako potenciálové okno. Druhá metoda vychází z průběhu polarizační křivky, kde se extrapoluje směrnice proudové hustoty ve výrazně rostoucí části a mezní napětí je stanoveno při protnutí osy x. Principy obou metod jsou zobrazeny na Obr. 20.

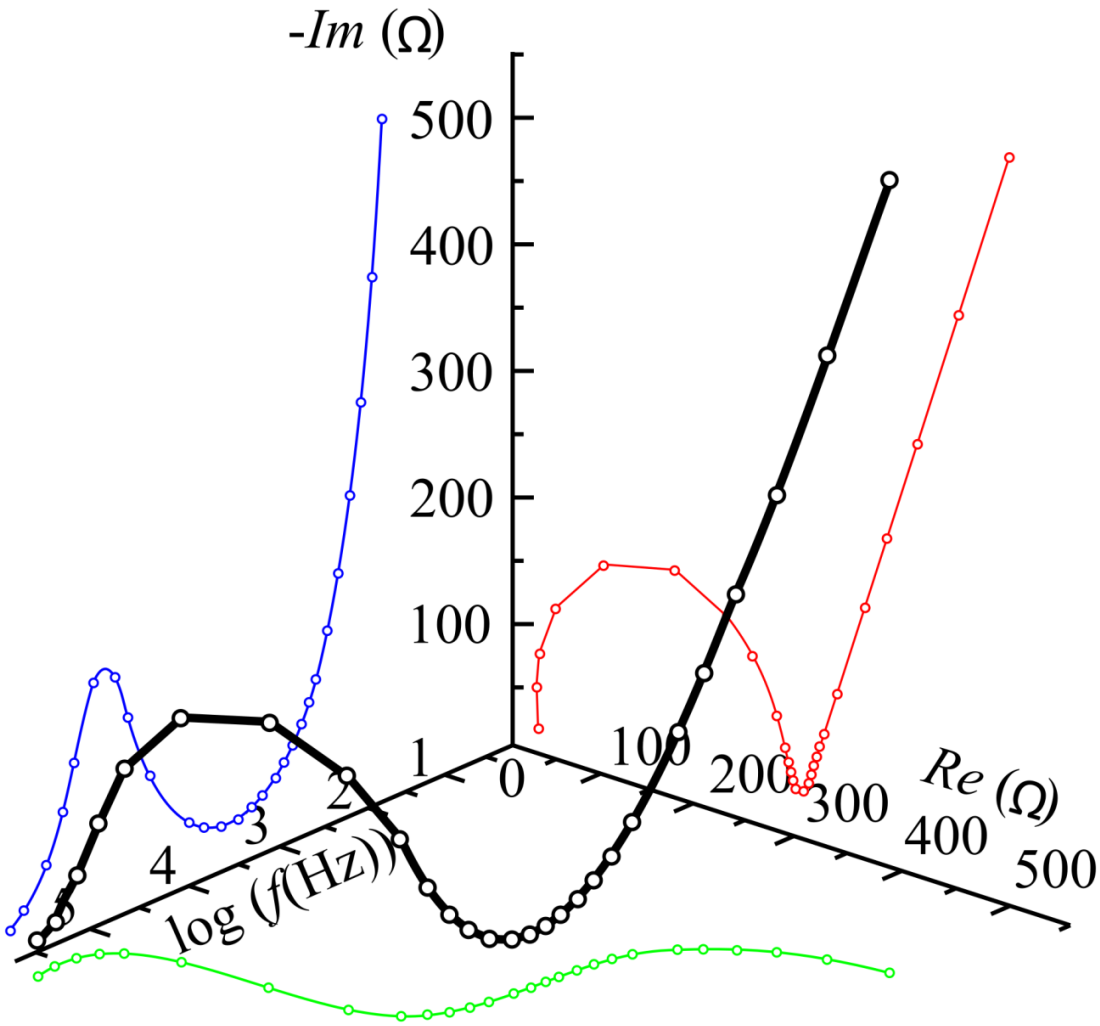


Obr. 20: Způsoby vyhodnocování mezního napětí pro potenciálové okno

8.1.7 Elektrochemická impedanční spektroskopie

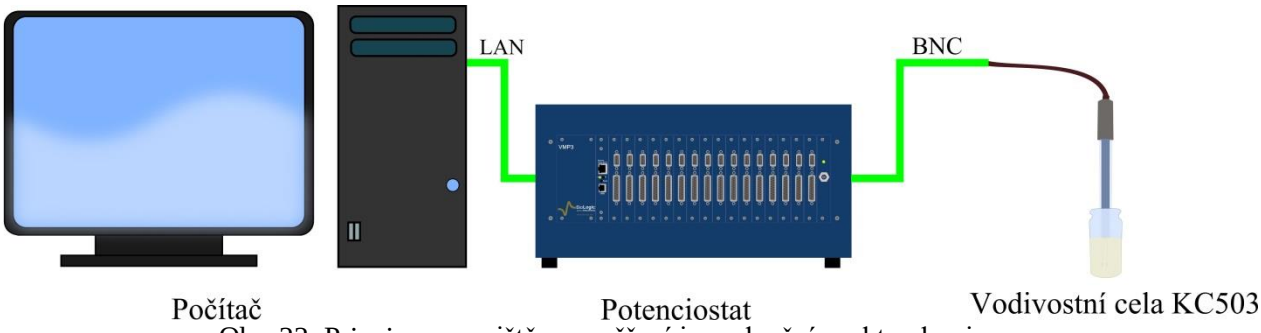
Pro stanovení měrných vodivostí elektrolytů byla použita metoda elektrochemická impedanční spektroskopie. Jedná se o metodu, kdy se přivádí střídavé napětí, u kterého se mění frekvence a měří se proudová odezva a fázový posuv mezi proudem a napětím pro jednotlivé frekvence.

Vodivostní cela KC 503 od firmy Theta ´90 byla ponořena do měřeného vzorku a změřena závislost imaginární složky komplexní impedance na reálnou složku komplexní impedance tzv. Nyquistův graf. Trojrozměrné zobrazení výstupu EIS je na Obr. 21, používaný Nyquistův graf je zobrazen červenou barvou.



Obr. 21: 3D vyobrazení výstupu EIS

Fitováním změřeného průběhu pomocí vhodného náhradního obvodu byl stanoven odpor elektrolytu a ze znalosti konstanty vodivostní cely byla vypočtena měrná vodivost zkoumaného elektrolytu. Opět bylo využito potenciostatu VSP firmy Bio-Logic Science Instruments®. Princip sestavení pracoviště pro stanovení měrné vodivosti je na Obr. 22.



Obr. 22: Princip pracoviště pro měření impedanční spektroskopie

8.1.8 Měření měrných vodivostí

Ve všech měřeních bylo postupováno od měření vlastností standartních elektrolytů, které se běžně používají k měření modifikovaných elektrolytů s náhradou vybrané složky rozpouštědlem s vyšší požární bezpečností až v konečné fázi měření vlastností po přidání retardéru hoření. Seznam použitých chemikálií viz Tabulka 3.

Tabulka 3: Seznam měřených vzorků

Standartní rozpouštědla	Soli	Rozpouštědlem s vyšší bezpečností	Retardér hoření
propylen karbonát (PC)	$LiClO_4$	sulfolan (SL)	triehtyl fosfát (TEP)
ethylen karbonát (EC)	$NaClO_4$	dimethyl sulfon (DMSO)	triphenil fosfát (TPP)
dimethyl karbonát (DMC)	lithium (bis oxlate) borate (LIBOB)		dimethyl methyl fosfonát (DMMP)
dimethyl sulfoxid (DMSOX)			

8.2 Příprava vzorků

Veškeré vzorky elektrolytů byly připraveny z chemikálií od firmy Sigma Aldrich a skladovány dle doporučení výrobce. Sulfolan byl po otevření předestilován a uskladněn v dry boxu s argonovou atmosférou.

Objem vzorků se pohyboval od 5 ml do 20 ml dle potřeby a rozsahu provedených měření.

8.2.1 Měřící pracoviště a metoda měření

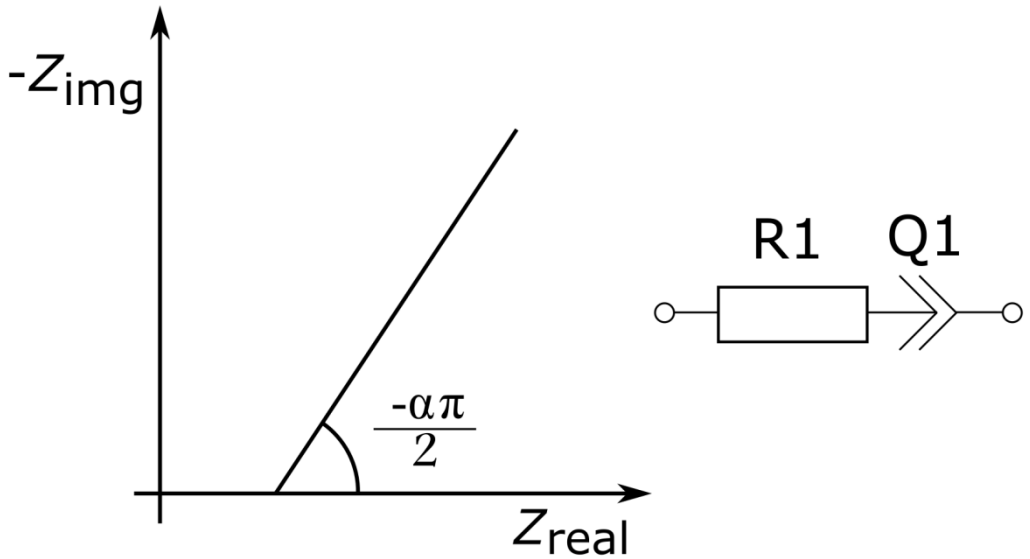
Měření měrné vodivosti probíhalo pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie a ponorné dvouelektrodové vodivostní cely KC 503. Parametry EIS jsou uvedeny v Tabulka 4. U každého vzorku bylo provedeno deset měření a sledováno zda nedochází ke změně vodivosti vlivem změny teploty. Veškerá měření byla provedena za pokojové teploty.

Tabulka 4: Parametry EIS

Mode	Single sine
Rozsah frekvencí	1 MHz – 10 Hz
Napětí U_{p-p}	10 mV
Počet měření pro jednu frekvenci	5
Počet měření	10

Vyhodnocení probíhalo za pomocí programu EC – Lab a to fitováním průběhu náhradním obvodem. Jako náhradní obvod byl zvolen R1 + Q1, kde R1 charakterizuje odpor elektrolytu a prvek Q1 charakterizuje neideálnost systému a jedná s o prvek konstantní fáze a je frekvenčně závislý. Impedance použitého náhradního obvodu lze vypočítat pomocí vzorce 8.13. Schéma obvodu a příslušní Nyquistův graf je na Obr. 23.

$$Z(f) = R_1 + \frac{1}{Q_1(j2\pi f)^{\alpha_1}} \tag{8.13}$$



Obr. 23: Nyquistův graf pro náhradní obvod

8.3 Rozpouštědla s nižší hořlavostí

První třetina praktické části práce se zaměřuje na charakteristiku elektrolytů s nižší hořlavostí. Část se zabývá charakterizací systémů ze standartních rozpouštědel jako je propylen karbonát, ethylen karbonát nebo dimethyl karbonát a nových rozpouštědel pro použití v elektrolytech. Rozpouštědla s nižší hořlavosti byla zvolena dvě a to sulfolan a dimethyl sulfon. Obě tyto rozpouštědla mají vyšší bod vzplanutí než standardně používaná rozpouštědla pro elektrolyty. Chování samotných rozpouštědel a jejich směsí bylo zkoumáno jak z elektrického tak fyzikálního pohledu. Z pohledu elektrického byla sledována měrná vodivost a potenciálové okno. Z fyzikálního pohledu jsou důležité hlavně bod vzplanutí, jako ukazatel bezpečnosti, viskozita, která má výrazný vliv na měrnou vodivost. Posledním z měřených fyzikálních parametrů byla teplota tuhnutí směsí rozpouštědel a elektrolytů. U vybraných směsí rozpouštědel byla měřena i relativní permitivita.

8.3.1 Standartní aprotická rozpouštědla

V běžné praxi se pro lithium iontové akumulátory používá směs rozpouštědel EC:DMC 1:1 hmotnostně s koncentrací soli 1 $mol \cdot l^{-1}$ $LiPF_6$. Pro porovnání byla změřena tato směs s druhou směsí EC:DMC 1:1 hmotnostně s koncentrací soli 1 $mol \cdot l^{-1}$ $LiClO_4$, která se častěji používá ve výzkumu z důvodu nižší ceny a jednoduššího skladování (hlavně z pohledu pohlcování vlhkosti). Měrná vodivost elektrolytu EC:DMC 1:1 + 1 $mol \cdot l^{-1}$ $LiPF_6$ je 14,02 $mS \cdot cm^{-1}$, zatímco měrná vodivost téhož poměru rozpouštědel EC:DMC 1:1 se solí 1 $mol \cdot l^{-1}$ $LiClO_4$ je 11,47 $mS \cdot cm^{-1}$. Z výsledků je zřejmé, že měrná vodivost se solí $LiClO_4$ je nižší, nicméně je dostačující pro rozsah měření a experimentů v této práci.

8.3.2 Charakterizace sulfolanu

Základní rozpouštědlo pro zvýšení bezpečnosti elektrolytů byl sulfolan. Z důvodu vysoké tabulkové hodnoty bodu vzplanutí (177 °C) byl oprávněný předpoklad, že bude mít kladný vliv na zvýšení bodu vzplanutí výsledného elektrolytu. Byla provedena rozsáhla sada měření s tímto rozpouštědlem za účelem zjištění vlivu na jednotlivé fyzikální vlastnosti. Získaná data byla využita na posouzení vhodnosti sulfolanu pro elektrolyty do lithium iontových akumulátorů.

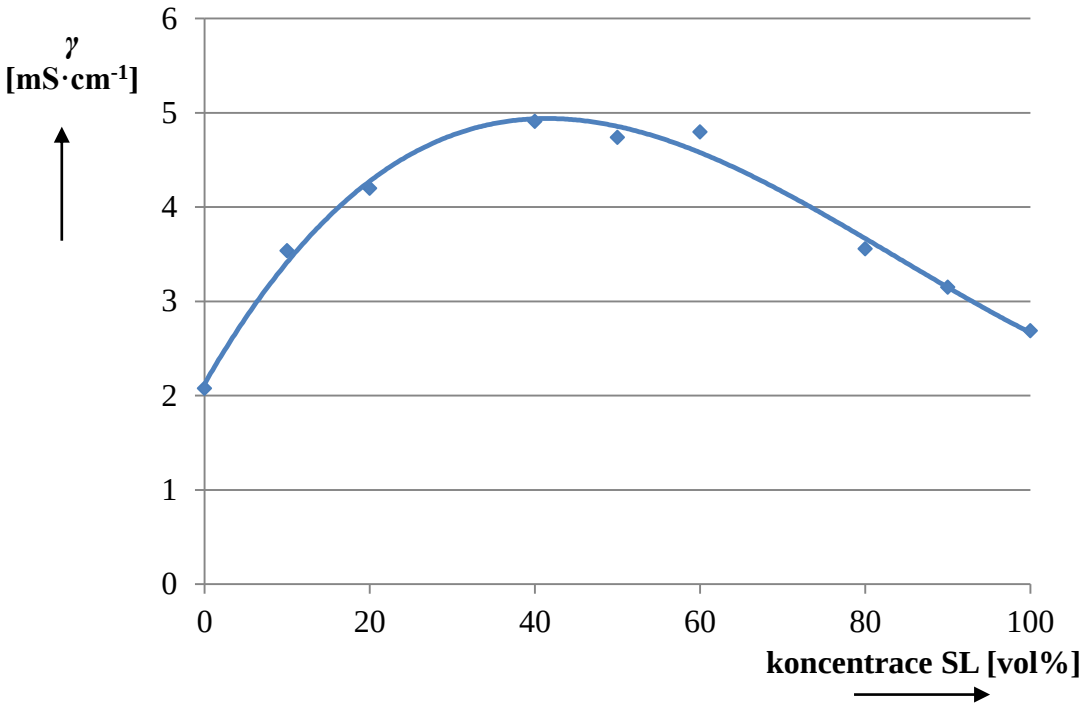
8.3.3 Měrné vodivosti elektrolytů obsahující sulfolan

První měřený parametr kapalných elektrolytů byla měrná vodivost. Vysoká měrná vodivost je důležitou vlastností pro správnou funkci akumulátorů. Byly proměřeny různé kombinace rozpouštědel sulfolan a sekundární rozpouštědlo a jejich vliv na měrnou vodivost. Pro porovnání výsledků byla ve všech směsech použita sůl o koncentraci 1 $mol \cdot l^{-1}$ $LiClO_4$. Měření měrné vodivosti probíhalo pomoci elektrochemické impedanční spektroskopie na potenciostatu. Vypočtené měrné vodivosti jsou v Tabulka 5 Jedinou výjimkou je směs sulfolan – dimethyl sulfon (SL – DMSO), kdy rozpustnost DMSO v sulfanu je omezena mezí rozpustnosti, která u sulfolanu byla 17 vol%. Graficky jsou závislosti měrných vodivostí na koncentraci sulfolanu vyneseny na Obr. 24, Obr. 25, Obr. 26, Obr. 27 a Obr. 28. Graf závislosti směsi DMSO – SL je v následující kapitole 8.3.6 Obr. 41.

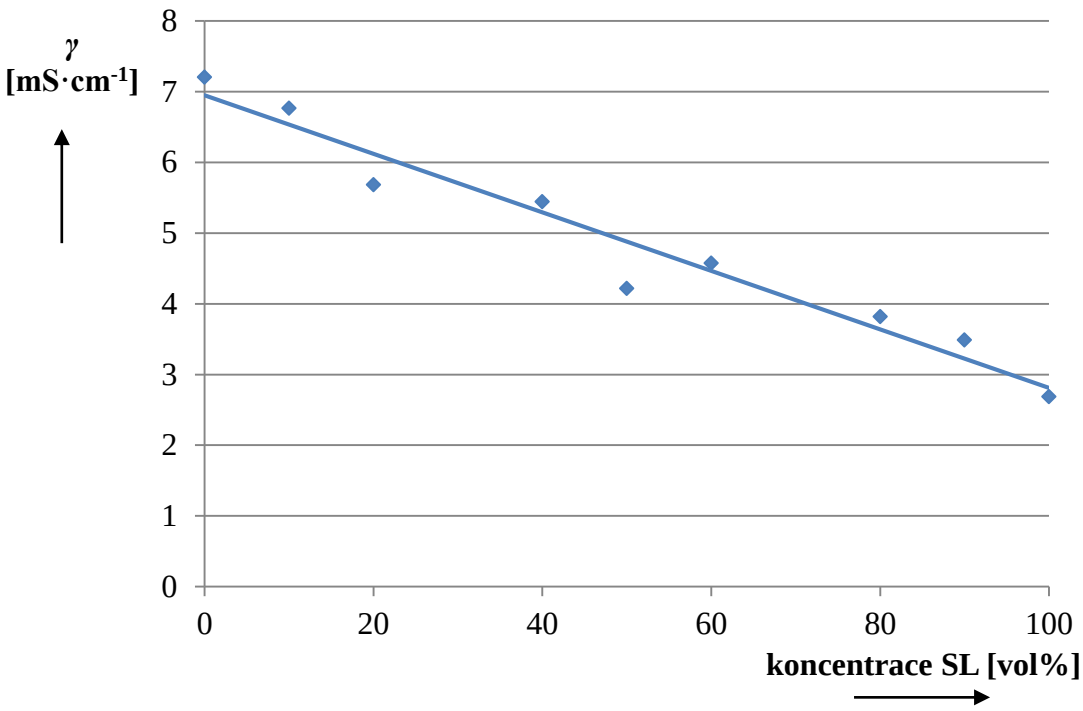
Tabulka 5: Měrné vodivosti elektrolytů se sulfolanem

SL	DMC	PC	EC	DMSX	DMFA	DMSO*	
koncentrace SL [vol%]	γ [mS·cm^{-1}]	γ [mS·cm^{-1}]	γ [mS·cm^{-1}]	γ [mS·cm^{-1}]	γ [mS·cm^{-1}]	koncentrace DMSO [vol%]	γ [mS·cm^{-1}]
0	2,08	7,21	7,64	10,10	20,83	0	2,69
10	3,54	6,77	8,19	14,38	21,60	3	2,71
20	4,20	5,69	7,10	9,18	19,05	6	2,76
40	4,91	5,45	5,89	9,58	11,43	9	2,80
50	4,74	4,22	5,07	8,86	8,65	12	2,84
60	4,80	4,58	4,54	6,82	6,71	15	2,87
80	3,56	3,82	3,44	5,72	3,43	17	2,90
90	3,15	3,49	3,01	3,66	2,64		
100	2,69	2,69	2,69	2,69	2,69		

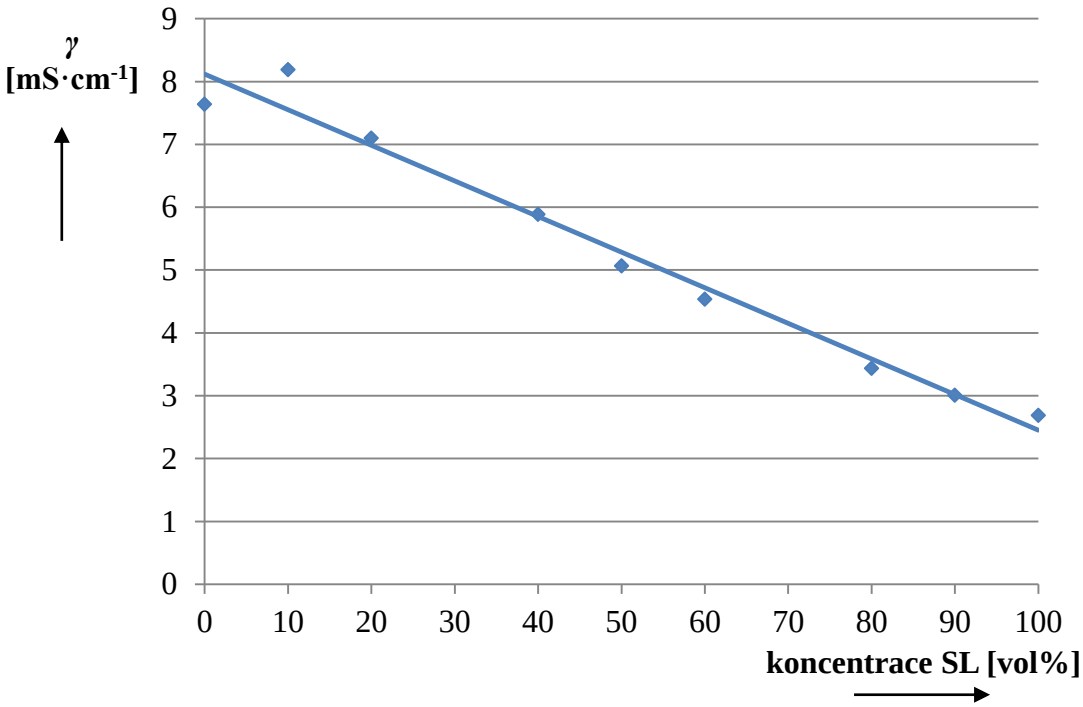
*koncentrace DMSO je omezena rozpustností DMSO v SL viz Tabulka 9



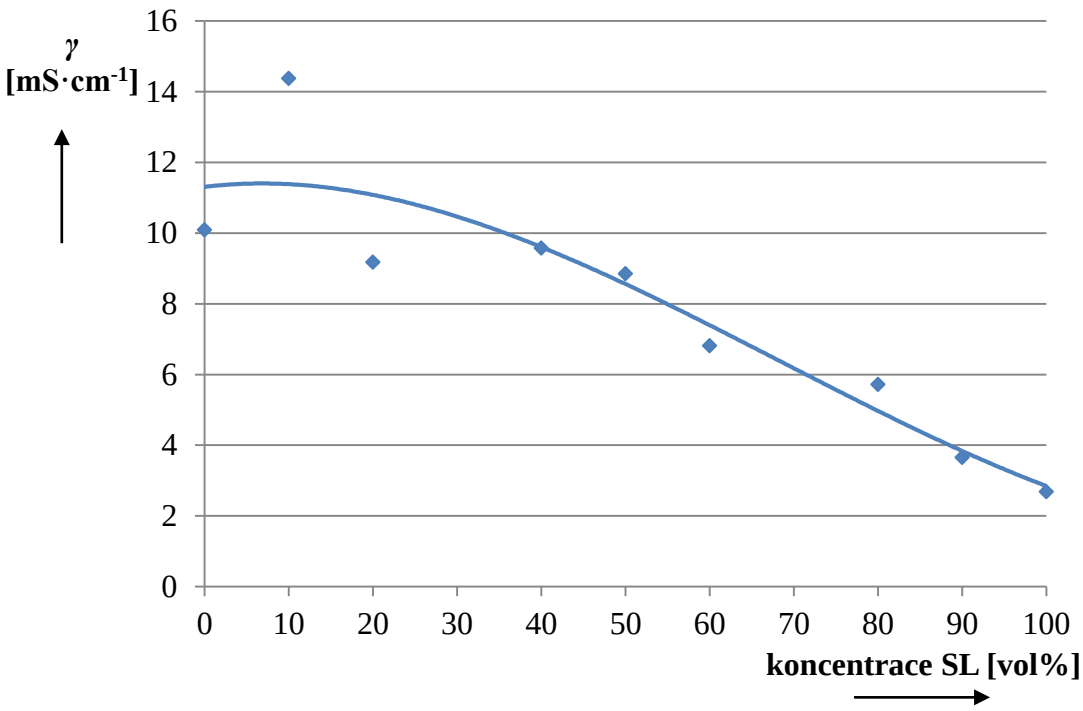
Obr. 24: Závislost měrné vodivosti směsi SL – DMC na koncentraci SL



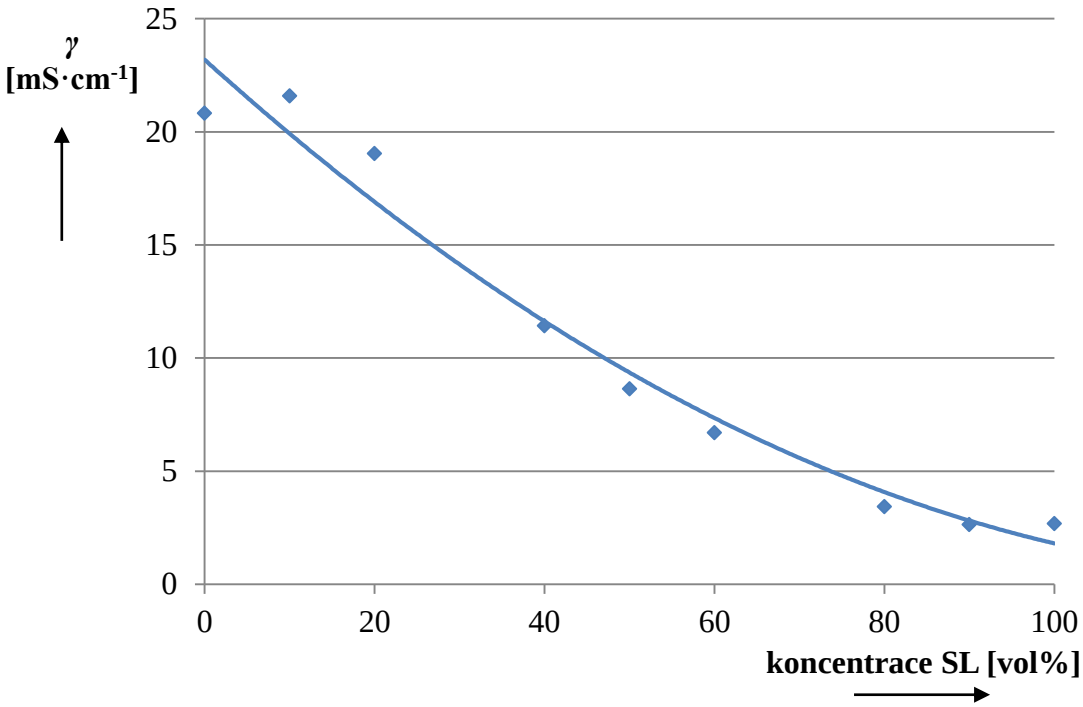
Obr. 25: Závislost měrné vodivosti směsi SL – PC na koncentraci SL



Obr. 26: Závislost měrné vodivosti směsi SL – EC na koncentraci SL



Obr. 27: Závislost měrné vodivosti směsi SL – DMSX na koncentraci SL

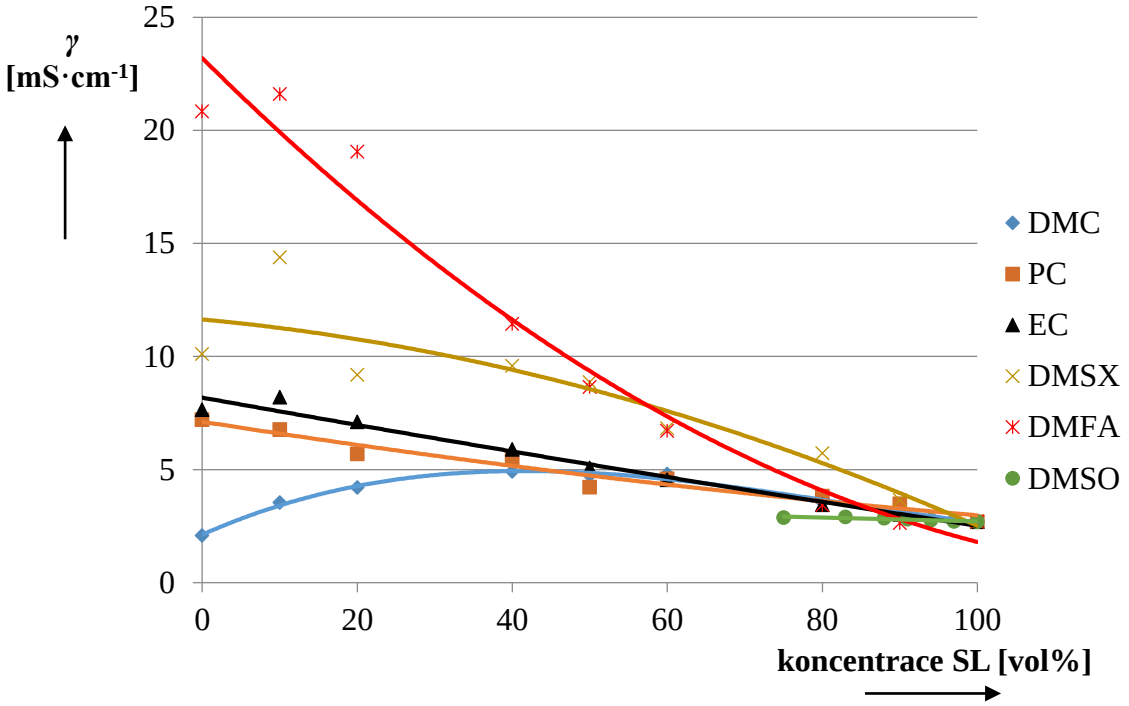


Obr. 28: Závislost měrné vodivosti směsi SL – DMFA na koncentraci SL

Z průběhů závislostí měrných vodivostí na koncentraci sulfolanu je zřejmé, že měrná vodivost klesá s rostoucí koncentrací sulfolanu. Tento pokles je pravděpodobně způsoben

vyšším podílem složky (sulfolanu) s nižší permitivitou a vyšší viskozitou oproti druhému rozpouštědlu ve směsi. Permitivita i viskozita má vliv na snížení jak disociaci soli, tak pohyblivosti iontů což způsobuje pokles měrné vodivosti. Výjimkami jsou pouze směsi SL – DMC a SL – DMFA. Dimethyl karbonát i dimethylformamid májí velmi nízkou viskozitu (0,58 a 0,8 mP·s konkrétně). Zde je pravděpodobné, že viskozita těchto rozpouštědel má převažující vliv na celkovou směs rozpouštědel [22]. Při nízkých koncentracích sulfolanu je viskozita směsi natolik nízká, že dochází ke zvýšení měrné vodivosti s rostoucím podílem sulfolanu. Sulfolan zvyšuje permitivitu směsi a tím přispívá k lepší disociaci soli.

Nejvyšších měrných vodivostí bylo dosaženo ve směsi SL – DMFA. Tato směs odpovídá předpokladu dvousložkového systému vysoká permitivita – nízká viskozita, která se v současnosti používá v komerčních akumulátorech (EC/DMC). Nejnižší měrnou vodivost měla směs SL – DMSO. Na Obr. 29, je porovnání všech směsí vybraných rozpouštědel se sulfolanem.



Obr. 29: Graf závislosti měrných vodivostí elektrolytů na koncentraci SL [83]

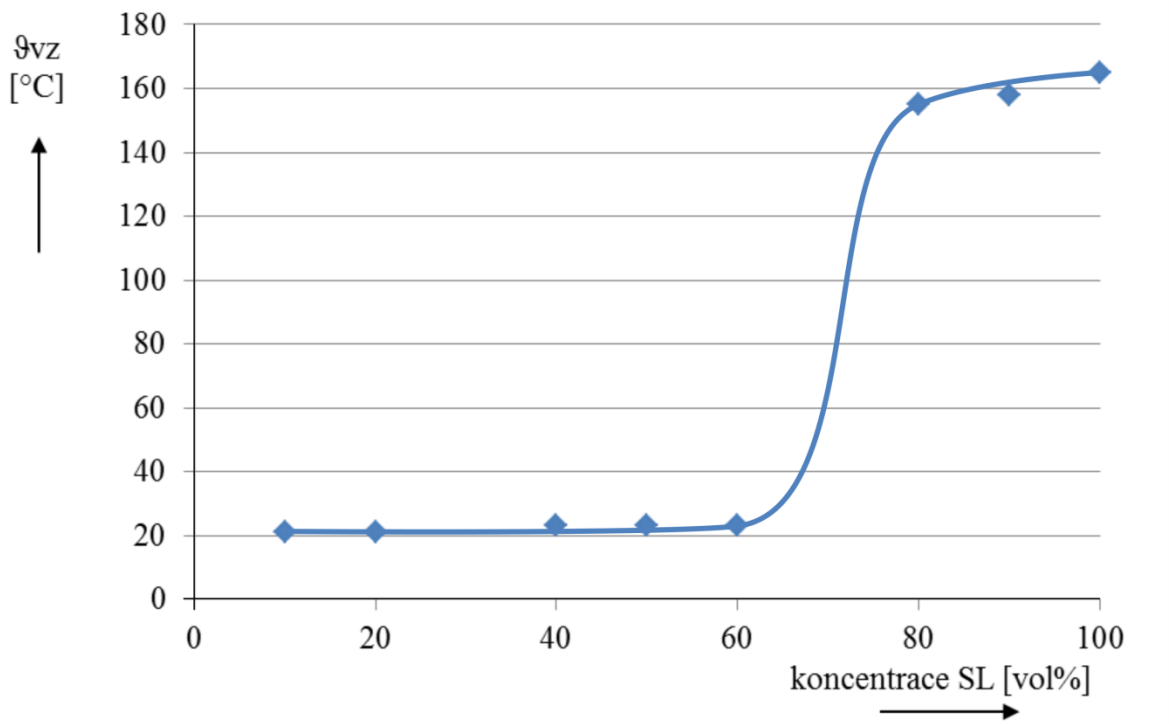
8.3.4 Body vzplanutí elektrolytů obsahující sulfolan

Druhým hlavním parametrem měřeným na směsích rozpouštědel pro zvýšení požární bezpečnosti byl bod vzplanutí. Bod vzplanutí byl brán jako hlavní ukazatel hořlavosti a tím pádem i bezpečnosti elektrolytu. Bod vzplanutí byl měřen pomocí metody otevřeného kelímku při atmosférickém tlaku. V Tabulka 6 jsou výsledky měření bodu vzplanutí směsí sulfolanu a druhého rozpouštědla. Grafické závislosti jednotlivých směsí jsou na obrázcích Obr. 30, Obr. 31, Obr. 32, Obr. 33, Obr. 34 a Obr. 35.

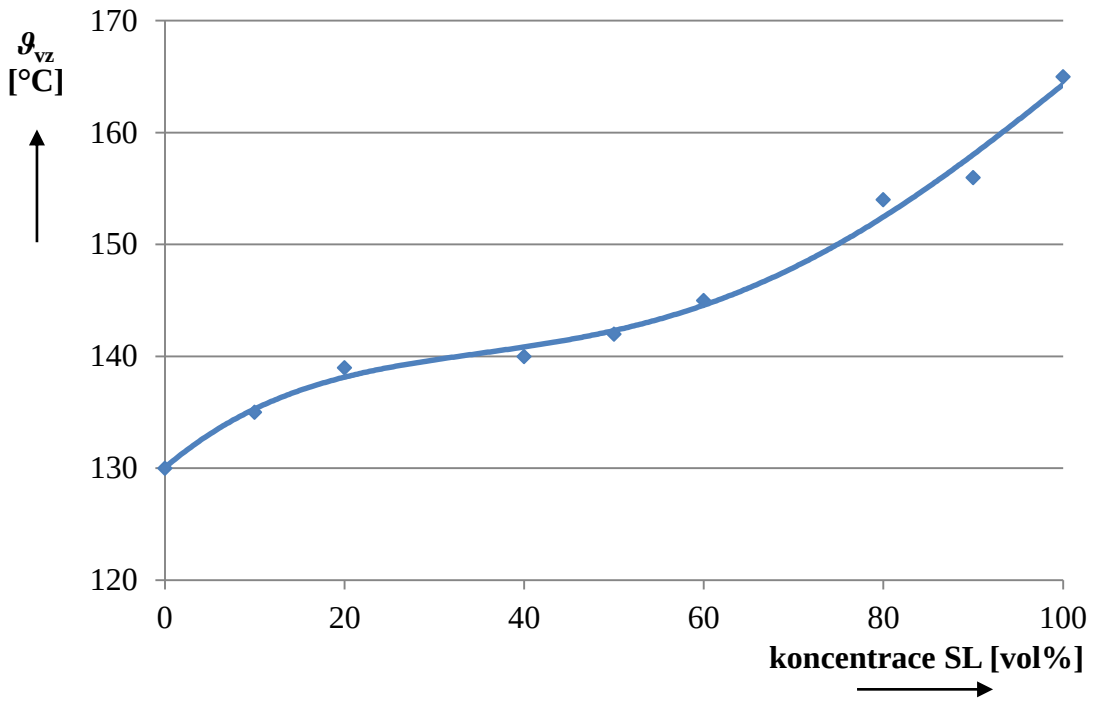
Tabulka 6: Body vzplanutí elektrolytů se sulfolanem

SL	DMC	PC	EC	DMSX	DMFA	DMSO	
koncentrace SL [vol%]	ϑ_{vz} [°C]	ϑ_{vz} [°C]	ϑ_{vz} [°C]	ϑ_{vz} [°C]	ϑ_{vz} [°C]	koncentrace DMSO [vol%]	ϑ_{vz} [°C]
0	-*	130	150	87	60	0	165
10	21	135	150	89	62	5	158
20	21	139	150	93	67	10	153
40	23	140	153	104	74	15	150
50	23	142	154	110	79	17	150
60	23	145	156	117	86		
80	155	154	158	143	104		
90	158	156	161	150	130		
100	165	165	165	165	165		

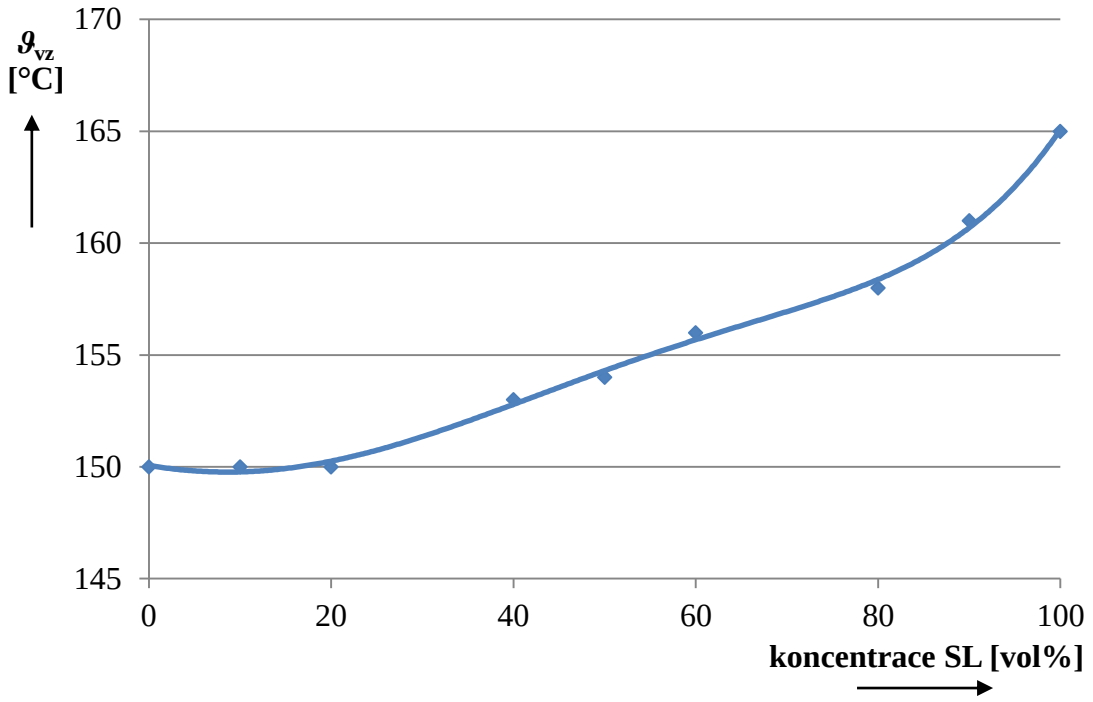
*nebylo možné měřit bod vzplanutí, protože leží pod pokojovou teplotou



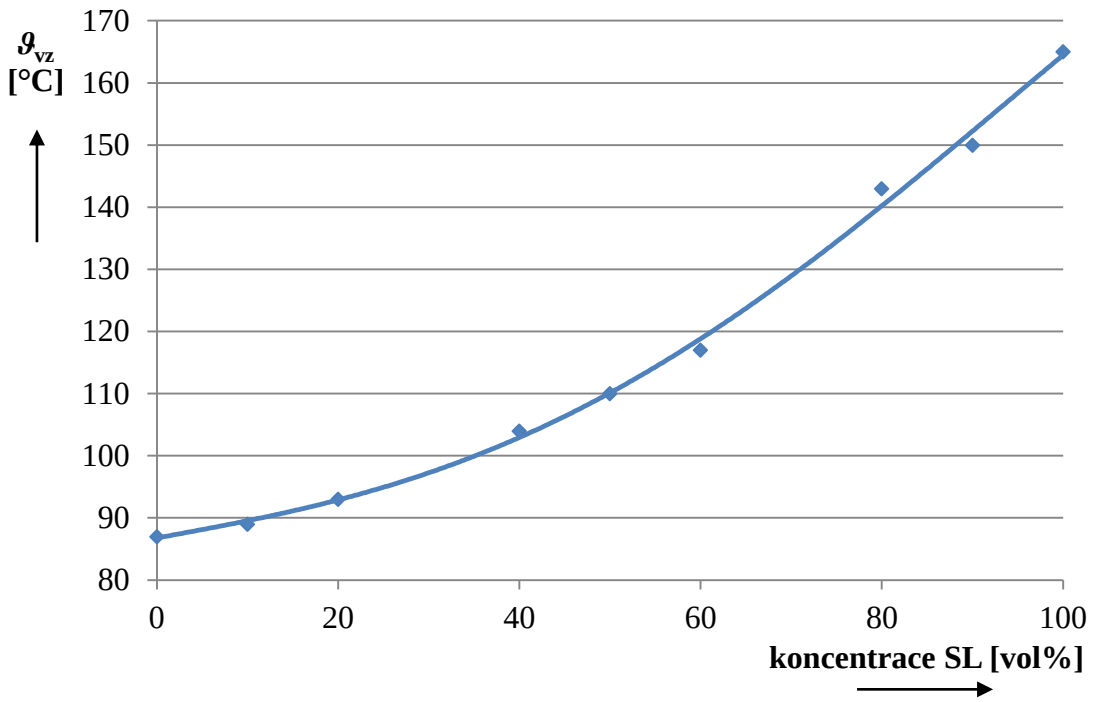
Obr. 30: Závislost bodu vzplanutí směsi SL – DMC na koncentraci SL



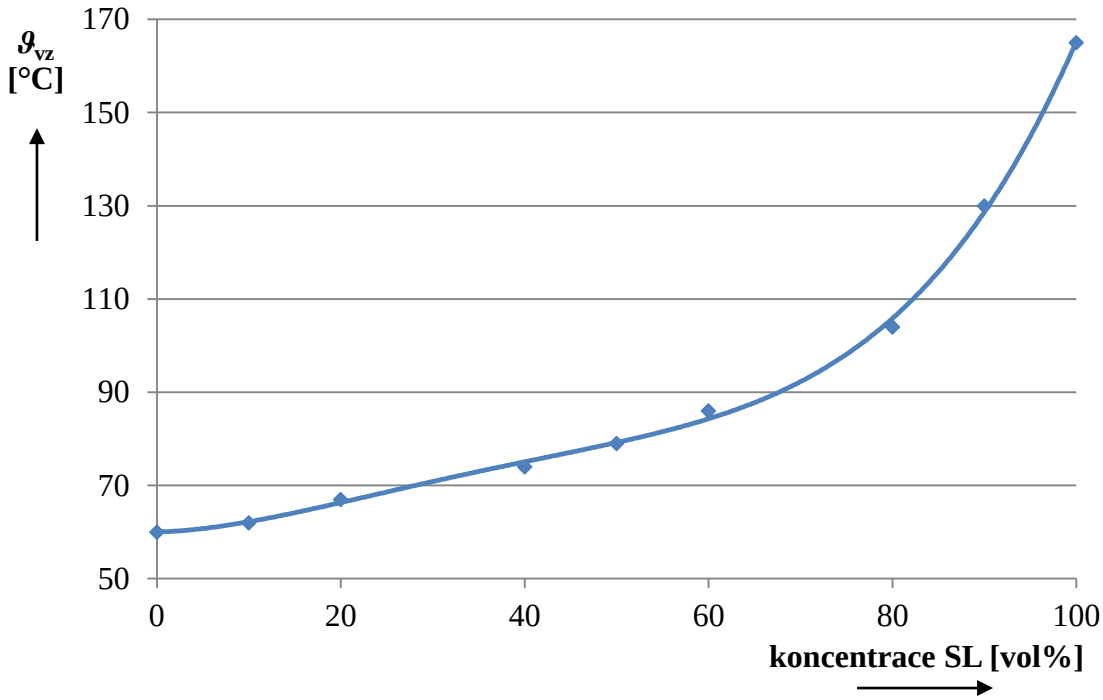
Obr. 31: Závislost bodu vzplanutí směsi SL – PC na koncentraci SL



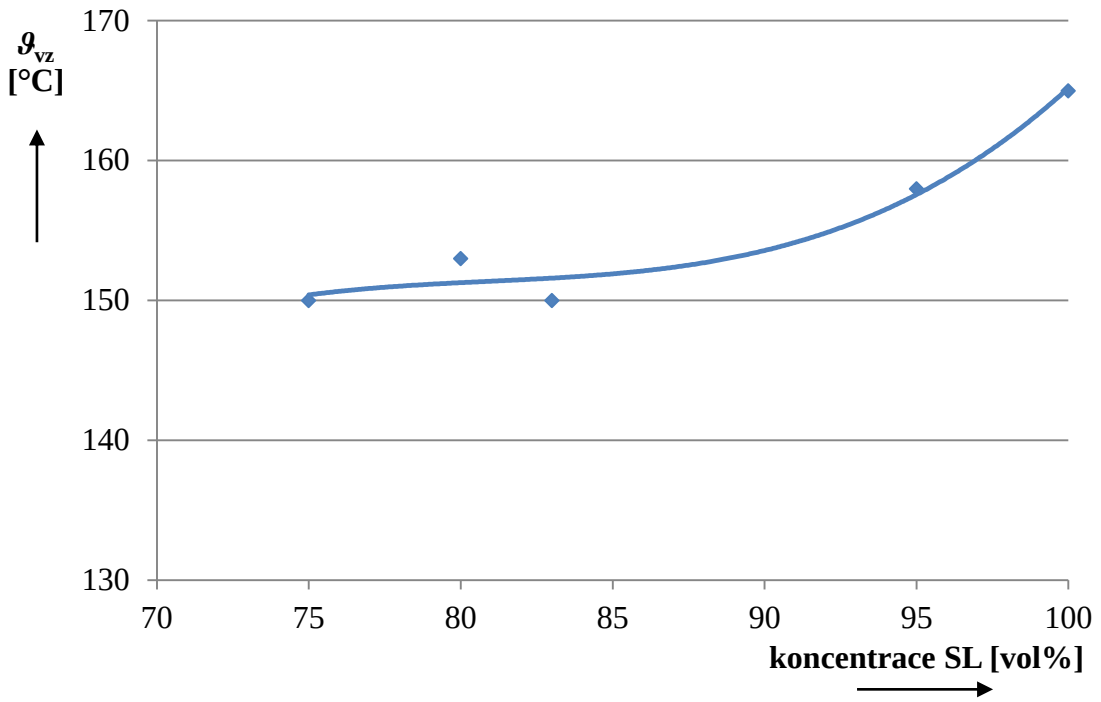
Obr. 32: Závislost bodu vzplanutí směsi SL – EC na koncentraci SL



Obr. 33: Závislost bodu vzplanutí směsi SL – DMSX na koncentraci SL



Obr. 34: Závislost bodu vzplanutí směsi SL – DMFA na koncentraci SL

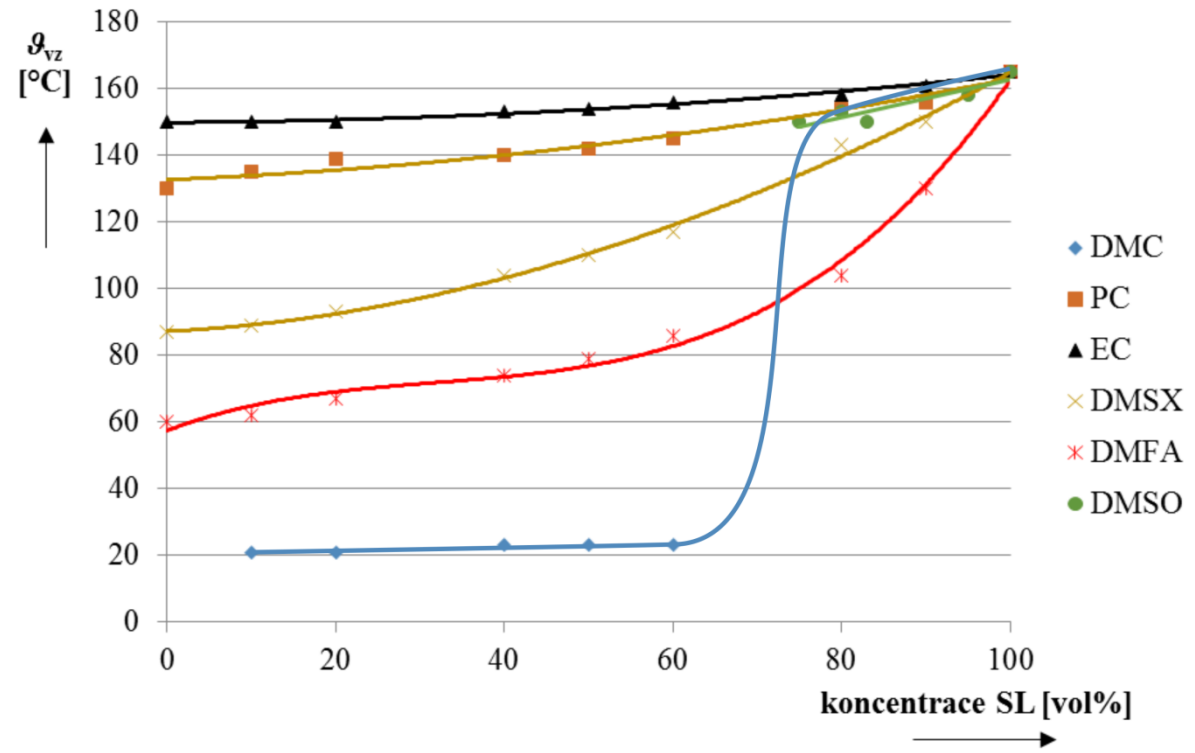


Obr. 35: Závislost bodu vzplanutí směsi SL – DMSO na koncentraci SL

Z grafů závislostí bodů vzplanutí na koncentraci sulfolanu je vidět, že sulfolan zvyšoval bod vzplanutí a to ve všech směsech. Ve směsi SL – DMC je viditelný převládající vliv DMC a to až do koncentrace 80% sulfolanu kdy dojde ke skokovému nárůstu bodu vzplanutí od pokojové teploty na teplotu bodu vzplanutí blízké tabulkové hodnotě bodu vzplanutí sulfolanu.

Směsi SL – PC, SL – EC a SL – DMSO vykazovali lineární nárůst bodu vzplanutí. Rozpouštědla PC, EC a DMSO mají bod vzplanutí blízký bodu vzplanutí sulfolanu a z tohoto důvodu se vliv sulfolanu nejeví tak výrazně jako ve směsích s DMSX a DMFA jejichž bod vzplanutí je mnohem nižší než bod vzplanutí sulfolanu.

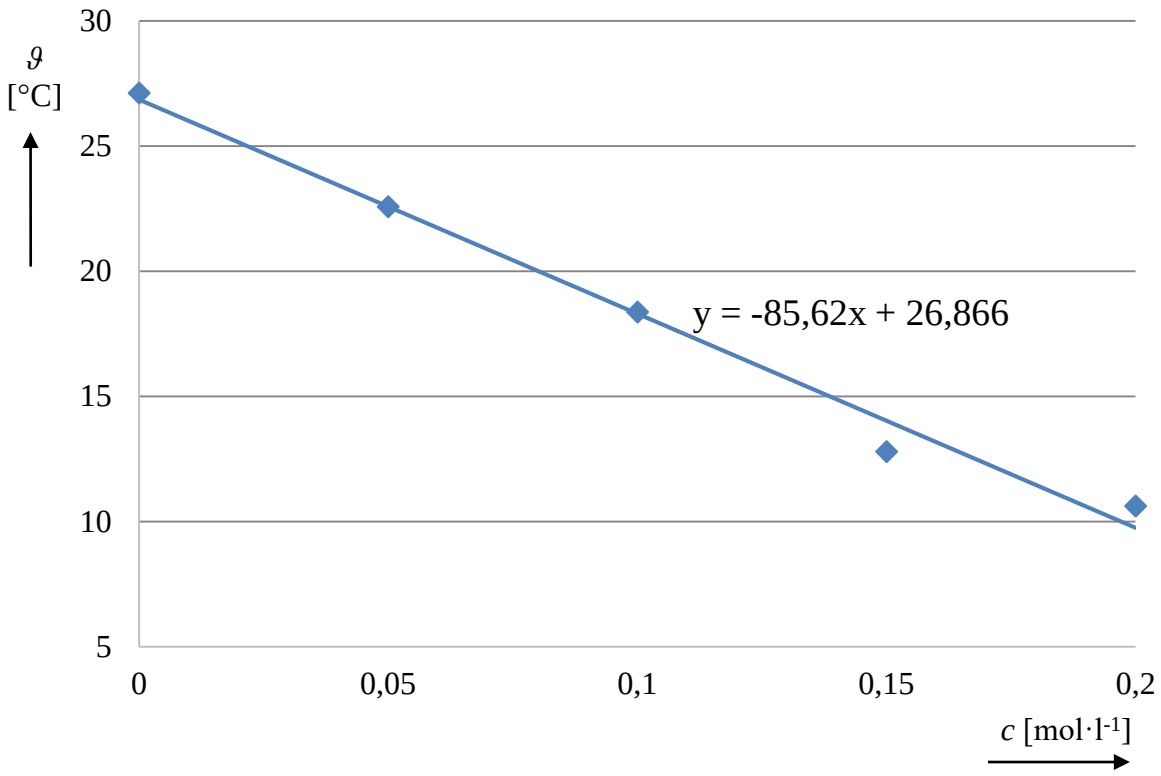
Nejlepších výsledků bylo dosaženo při použití elektrolytu SL – EC jenž měl nejvyšší bod vzplanutí a to v celém měřeném rozsahu jak je vidět na Obr. 36. Nárůst bodu vzplanutí u směsi SL – EC byl 10% oproti čistému ethylen karbonátu.



Obr. 36: Graf závislosti bodu vzplanutí elektrolytů na koncentraci SL [83]

8.3.5 Doplňková měření elektrolytů obsahující sulfolan

Doplňková měření elektrolytů obsahující sulfolan byla měření teploty tuhnutí a stanovení kryoskopické konstanty sulfolanu. Pro přesné měření kryoskopické konstanty byly připraveny vzorky o nízké koncentraci rozpuštěné soli, tak aby se zamezilo vlivu zvyšování koncentrace soli v kapalné fázi vzorku při postupném zamrzání. V měření byla použita sůl $LiClO_4$ o maximální koncentraci 0,2 $mol \cdot l^{-1}$. Měření probíhalo na sestaveném pracovišti na Akademii Věd Ústavu přístrojové techniky (viz Obr. 16). Graf závislosti poklesu teploty tuhnutí na koncentraci soli je na Obr. 37.



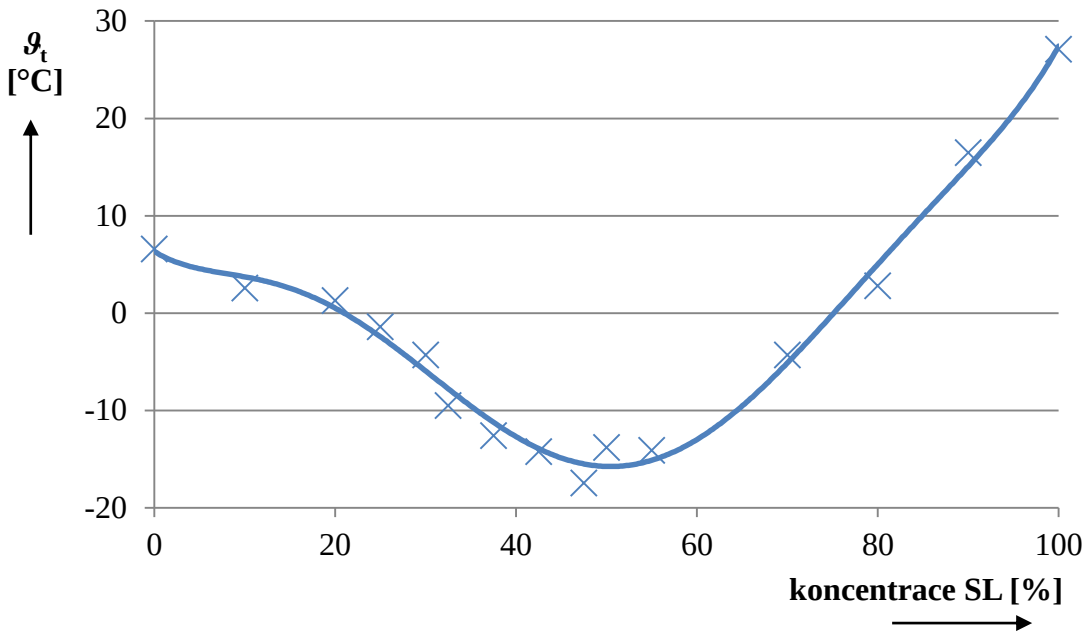
Obr. 37: Graf závislosti teploty tuhnutí na koncentraci $LiClO_4$

Z průběhu na Obr. 37 bylo možno stanovit kryoskopickou konstantu sulfolanu a to 85,62 $K \cdot kg \cdot mol^{-1}$ (kryoskopická konstanta vody je 1,855 $K \cdot kg \cdot mol^{-1}$). Hodnoty teplot tuhnutí jsou v Tabulka 7.

Tabulka 7: Teplota bodu tuhnutí sulfolanu se solí $LiClO_4$

c [$mol \cdot l^{-1}$]	ϑ_t [°C]
0,00	27,1
0,05	22,6
0,10	18,4
0,15	12,8
0,20	10,6

V technické praxi se většinou jako elektrolyt pro lithium ion akumulátory používají směsi rozpouštědel. Jedná se o složku s vysokou permitivitou a složku s nízkou viskozitou oboje za účelem získání nejvyšší měrné vodivosti výsledného elektrolytu. Jako rozpouštědlo s nízkou viskozitou bývá používán dimethyl karbonát. Proto byla měřena i směs SL – DMC a její závislost teploty tuhnutí na poměru těchto dvou rozpouštědel, výslednou závislost viz Obr. 38.



Obr. 38: Graf závislosti teploty tuhnutí směsi SL – DMC na koncentraci SL [83]

Pro sestavení fázového diagramu (Obr. 38) bylo využito kryoskopických měření. Byli proměřeni směsi sulfolanu a dimethyl karbonátu s různým objemovým poměrem jednotlivých rozpouštědel bez přítomnosti soli. Z fázového diagramu je zřejmé, že minimální bod tuhnutí je při 47,5% koncentraci sulfolanu z objemu vzorku a to při teplotě -17 °C. Hodnoty jednotlivých teplot tuhnutí jsou v Tabulka 8. Dle Raoultova zákona lze bod tuhnutí i nadále snížit přidáním soli což umožní využití směsi v dostatečně velkém teplotním rozsahu použitelném pro praxi.

Tabulka 8: Teploty tuhnutí směsi SL - DMC

koncentrace SL [%]	ϑ_m [°C]
0	6,6
10	2,6
20	1,3
25	-1,4
30	-4,3
32,5	-9,5
37,5	-12,6
42,5	-14,4
47,5	-17,4
50	-13,8
55	-14,1
70	-4,3
80	2,8
90	16,5
100	27,1

8.3.6 Charakterizace dimethyl sulfonu

Druhé rozpouštědlo testované pro zvýšení bezpečnosti akumulátorů byl dimethyl sulfon. Tabulková hodnota bodu vzplanutí je dimethyl sulfonu je 143 °C. Dimethyl sulfon má bod tání 110 °C a za pokojových podmínek se jedná o bílou krystalickou látku. Z tohoto důvodu byl použit pouze jako aditivum do elektrolytu. V prvním kroku byla stanovena mez saturace rozpustnosti DMSO v druhém rozpouštědle. Meze saturací pro jednotlivá rozpouštědla jsou v následující tabulce (Tabulka 9).

Tabulka 9: Rozpustnost DMSO v rozpouštědlech

Základní rozpouštědlo	vol% DMSO
DMC	5
PC	15
SL	17
EC	25

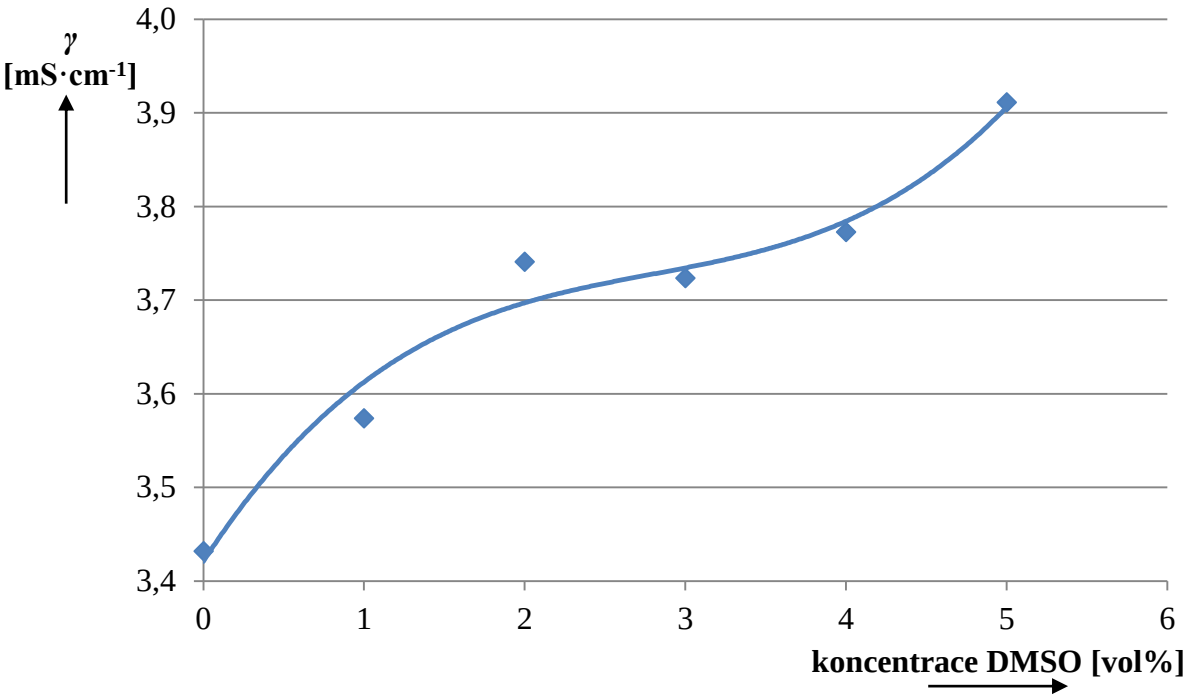
Z Tabulka 9 je vidět, že s rostoucí permitivitou rozpouštědla (hodnoty permitivit viz kapitola 3 Rozpouštědla, Tabulka 1) roste i množství DMSO, které je schopno se v základním rozpouštědle rozpustit.

8.3.7 Měrné vodivosti elektrolytů obsahující dimethyl sulfon

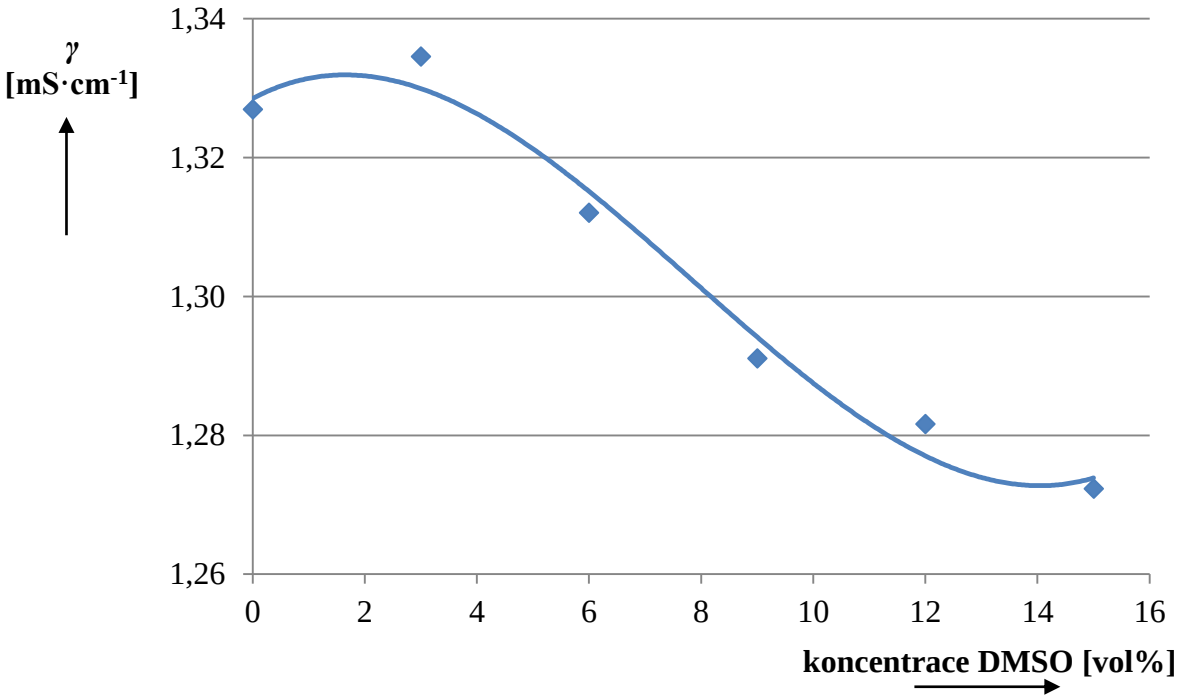
Po stanovení mezí rozpustností byly připraveny vzorky elektrolytu vždy rozpuštěním DMSO v základním rozpouštědle a tato směs byla použita na přípravu elektrolytu s koncentraci soli 1 $mol \cdot l^{-1}$ $LiClO_4$. Výsledky měrných vodivostí pro jednotlivé kombinace DMSO a druhého rozpouštědla jsou v Tabulka 10 a graficky vyneseny na Obr. 39, Obr. 40, Obr. 41 a Obr. 42.

Tabulka 10: Měrné vodivosti elektrolytů obsahující dimethyl sulfon

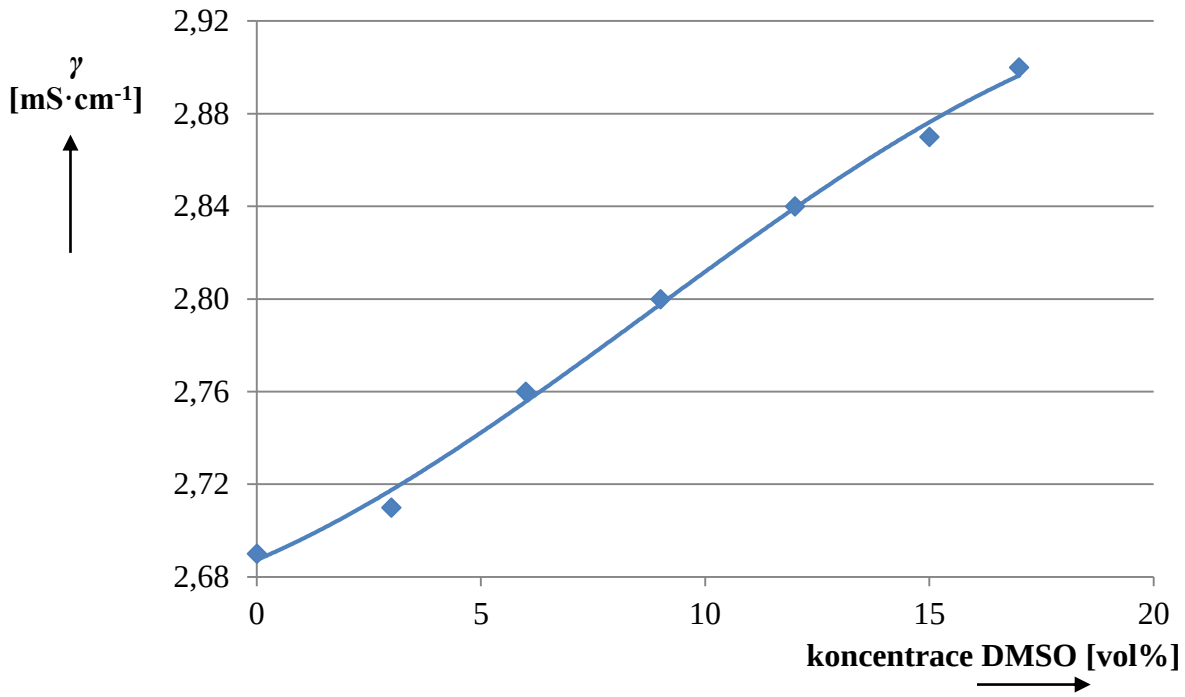
DMC		PC		SL		EC	
koncentrace DMSO [vol%]	γ [$mS \cdot cm^{-1}$]	koncentrace DMSO [vol%]	γ [$mS \cdot cm^{-1}$]	koncentrace DMSO [vol%]	γ [$mS \cdot cm^{-1}$]	koncentrace DMSO [vol%]	γ [$mS \cdot cm^{-1}$]
0	3,43	0	1,33	0	2,69	0	11,93
1	3,57	3	1,33	3	2,71	5	11,48
2	3,74	6	1,31	6	2,76	10	11,21
3	3,72	9	1,29	9	2,80	15	10,81
4	3,77	12	1,28	12	2,84	20	10,40
5	3,91	15	1,27	15	2,87	25	9,99
-	-	-	-	17	2,90	-	-



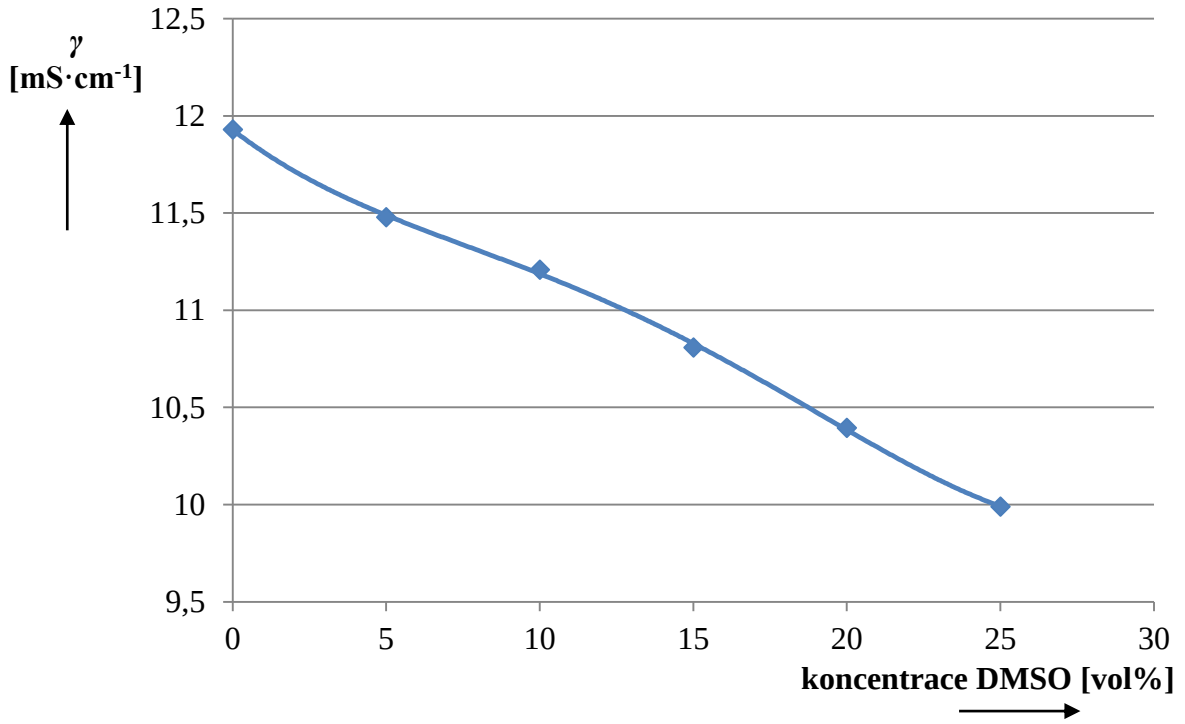
Obr. 39: Graf závislosti měrné vodivosti elektrolytu DMSO – DMC na koncentraci DMSO



Obr. 40: Graf závislosti měrné vodivosti elektrolytu DMSO – PC na koncentraci DMSO



Obr. 41: Graf závislosti měrné vodivosti elektrolytu DMSO – SL na koncentraci DMSO

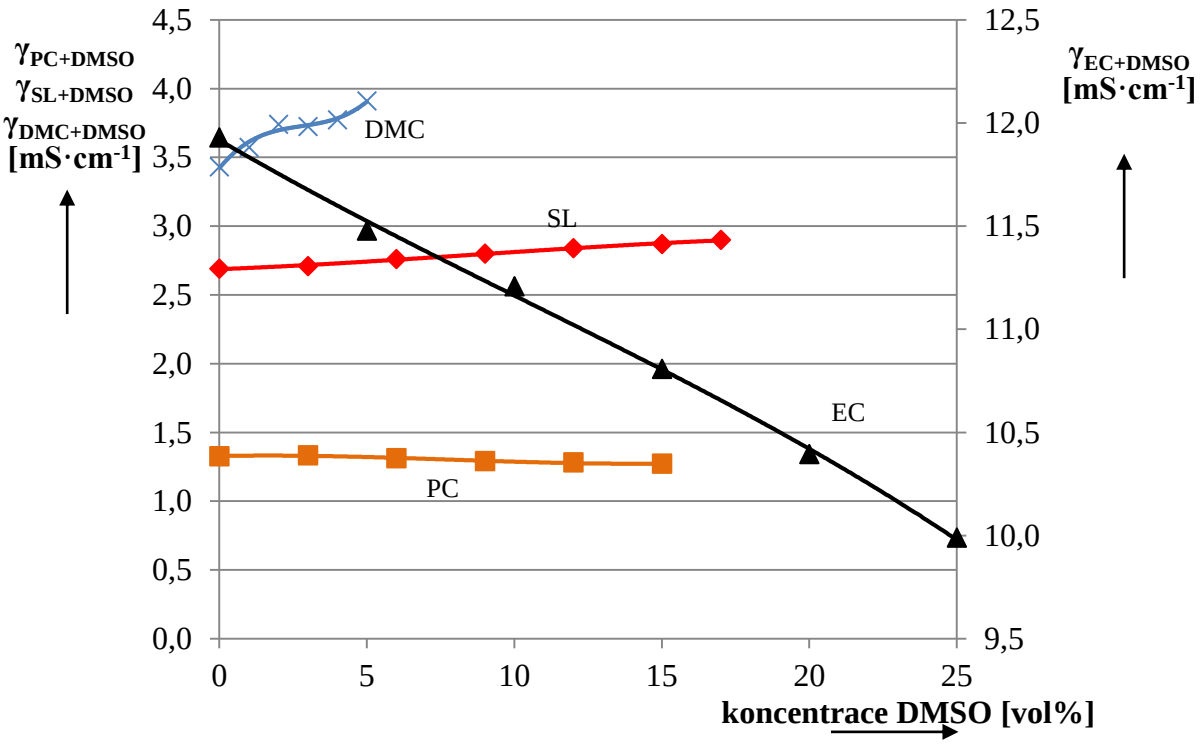


Obr. 42: Graf závislosti měrné vodivosti elektrolytu DMSO – EC na koncentraci DMSO

Z pohledu měrné vodivosti elektrolytů s DMSO vychází nejlépe kombinace EC – DMSO, která dosahuje měrných vodivostí o řád vyšší oproti ostatním kombinacím. Vliv

DMSO na měrnou vodivost elektrolytu je pro každé rozpouštědlo různý. Přesněji nárůst měrné vodivosti u směsi DMSO - DMC je 14% oproti samostatnému DMC a u vzorku DMSO - SL se jedná o nárůst o 7%. Nejvýraznější vliv má DMSO na směs s EC, kde došlo k poklesu měrné vodivosti o 16%. Směs DMSO – PC je pokles měrné vodivosti o 4% oproti samotnému rozpouštědlu.

Rozdílné chování je pravděpodobně způsobeno výslednou kombinací rozpouštědel, pokud došlo k přidání složky s vyšší viskozitou do složky s nižší viskozitou, došlo ke snížení měrné vodivosti elektrolytu. Naopak pokud byla přidána složka s nižší viskozitou do složky s vyšší viskozitou, došlo k navýšení měrné vodivosti. Stejně tak s poměrem permitivit rozpouštědel což může mít vliv na míru disociace soli a tedy i měrnou vodivost. Změnu výsledné permitivity viz Tabulka 13. Pro porovnání jednotlivých měrných vodivostí elektrolytů, byly všechny průběhy vyneseny do jednoho grafu (Obr. 43). Číselné hodnoty měrných vodivostí viz Tabulka 10.



Obr. 43: Graf závislosti měrných vodivostí elektrolytů s DMSO na koncentraci DMSO

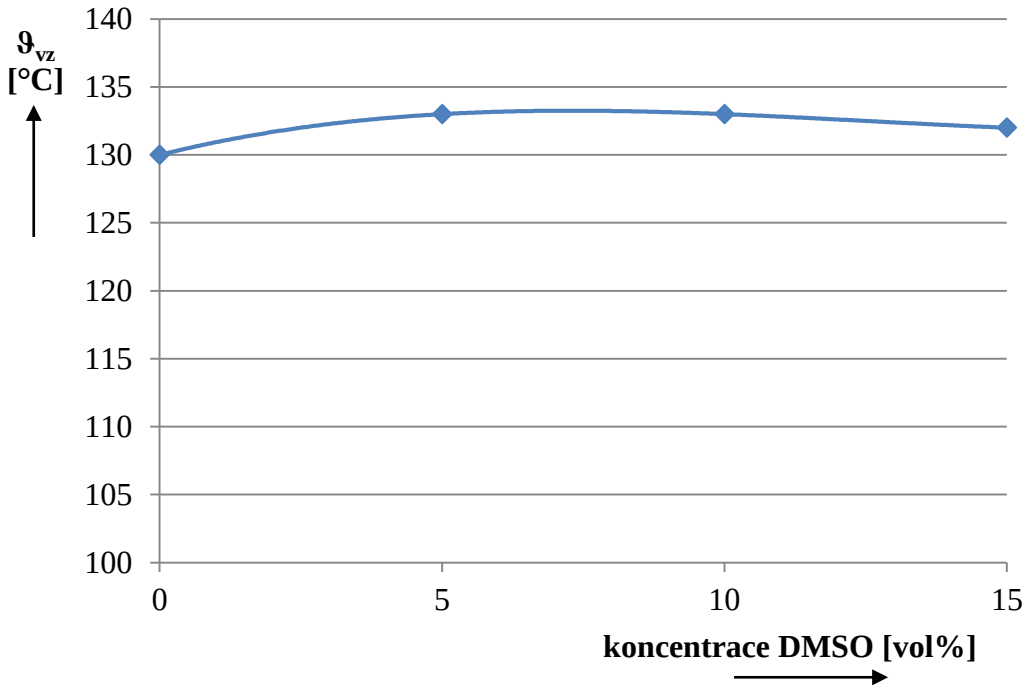
8.3.8 Body vzplanutí elektrolytů obsahující dimethyl sulfon

Bod vzplanutí byl měřen metodou otevřeného kelímku. Měřené elektrolyty obsahovaly kombinaci dvou rozpouštědel, dimethyl sulfon a druhé rozpouštědlo. Vzorky směsí DMSO - DMC nebylo možno změřit, jelikož body vzplanutí ležely pod pokojovou teplotou (v Tabulka 11 označeno *h*). Použité zařízení není schopno chladit testovaný vzorek a vzorky již při pokojové teplotě hořely. Výsledky měření bodu vzplanutí viz Tabulka 11. Grafické znázornění je na Obr. 44 a Obr. 45.

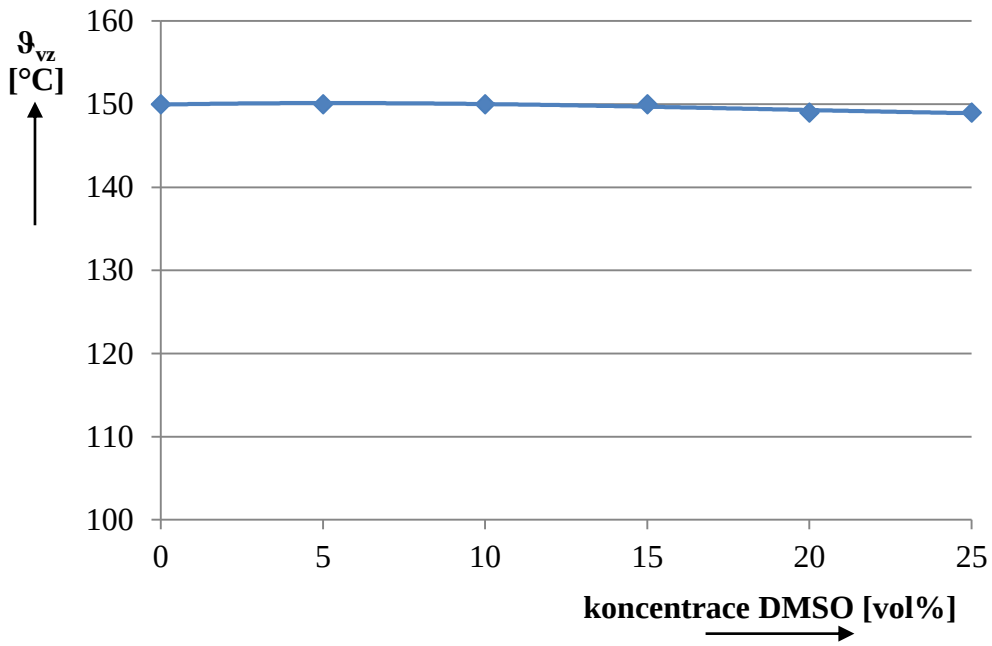
Tabulka 11: Body vzplanutí elektrolytů obsahující dimethyl sulfon

DMC		PC		EC	
koncentrace DMSO [vol%]	ϑ_{vz} [°C]	koncentrace DMSO [vol%]	ϑ_{vz} [°C]	koncentrace DMSO [vol%]	ϑ_{vz} [°C]
0	*h*	0	130	0	150
1	*h*	5	133	5	150
2	*h*	10	133	10	150
3	*h*	15	132	15	150
4	*h*	-	-	20	149
5	*h*	-	-	25	149

*kombinace DMSO – SL zde není uvedeno, jednalo by se o opakování dat z Tabulka 6

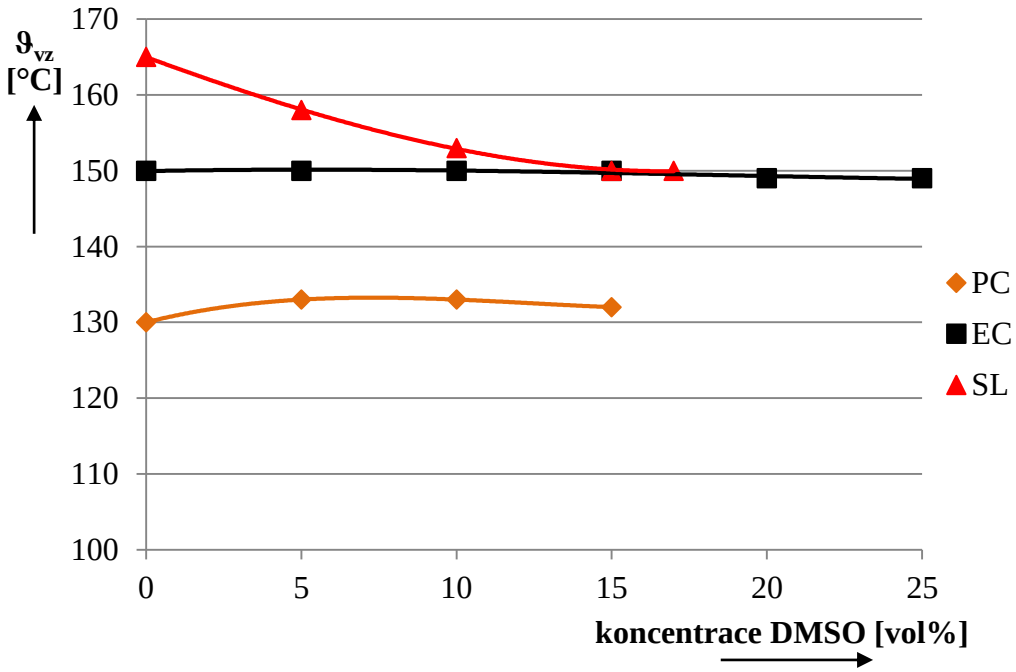


Obr. 44: Graf závislosti bodu vzplanutí elektrolytu DMSO – PC na koncentraci DMSO



Obr. 45: Graf závislosti bodu vzplanutí elektrolytu DMSO - EC na koncentraci DMSO

Z výsledků měření je zřejmé, že vliv DMSO na bod vzplanutí je minimální a to u kombinací s EC a PC. Výraznější pokles je pouze u směsi DMSO – SL což může být způsobeno přidáváním složky, která má výrazně nižší bod vzplanutí (v tomto případe o 34 °C). Na Obr. 46 jsou pro porovnání vyneseny grafy závislostí bodu vzplanutí na koncentraci DMSO.



Obr. 46: Graf závislosti bodu vzplanutí elektrolytů s DMSO

8.3.9 Doplňující měření elektrolytů obsahující dimethyl sulfon

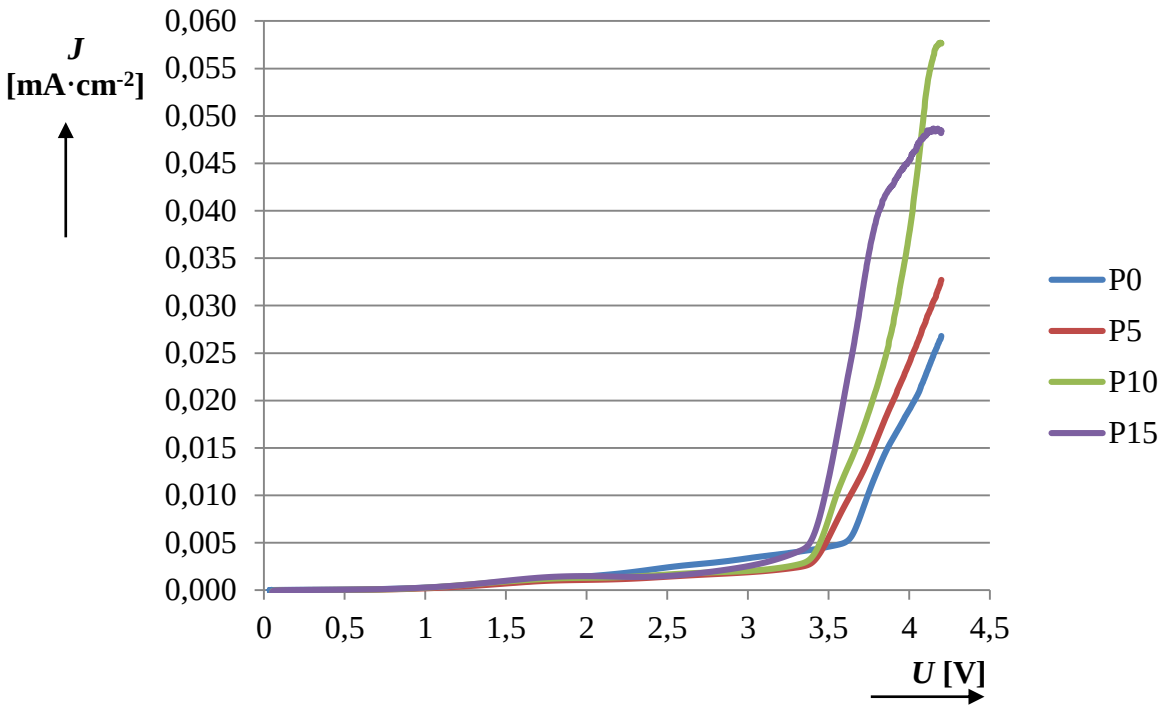
Z výsledků měrných vodivostí a bodu vzplanutí je zřejmé, že DMSO je slibným kandidátem na použití v elektrolytech s vyšší požární bezpečností. Jako doplňující měření bylo změřeno potenciálové okno směsí s DMSO. Byly změřeny jak čisté směsi rozpouštědel, tak i směsi rozpouštědel se solí o koncentraci 1 $mol \cdot l^{-1}$ $LiClO_4$. Potenciálové okno bylo měřeno pomocí EL-cely a to v napěťovém rozsahu od 0V do 4,5V. Jako mezní napětí byla brána hodnota, kdy proudová hustota překročila hranici 5 $\mu A \cdot cm^{-2}$. Všechny vzorky byly připraveny v ochranné argonové atmosféře. Složení měřící cely také probíhalo v ochranné atmosféře.

Měřené kombinace byly DMSO – DMC, DMSO – PC, DMSO – SL, DMSO – EC. Pro názornost jsou na Obr. 47 a Obr. 48 ukázány průběhy závislosti proudové hustoty na přiloženém napětí pro kombinaci DMSO – PC jak bez soli (Obr. 47) tak se solí (Obr. 48). V následujících obrázcích jsou zobrazeny pouze výsledky závislostí mezních napětí pro dané kombinace Obr. 49, Obr. 50, Obr. 51 a Obr. 52, číselné hodnoty potenciálových oken jsou v Tabulka 12. Symbol ***z*** značí, že vzorek byl tuhý při pokojové teplotě.

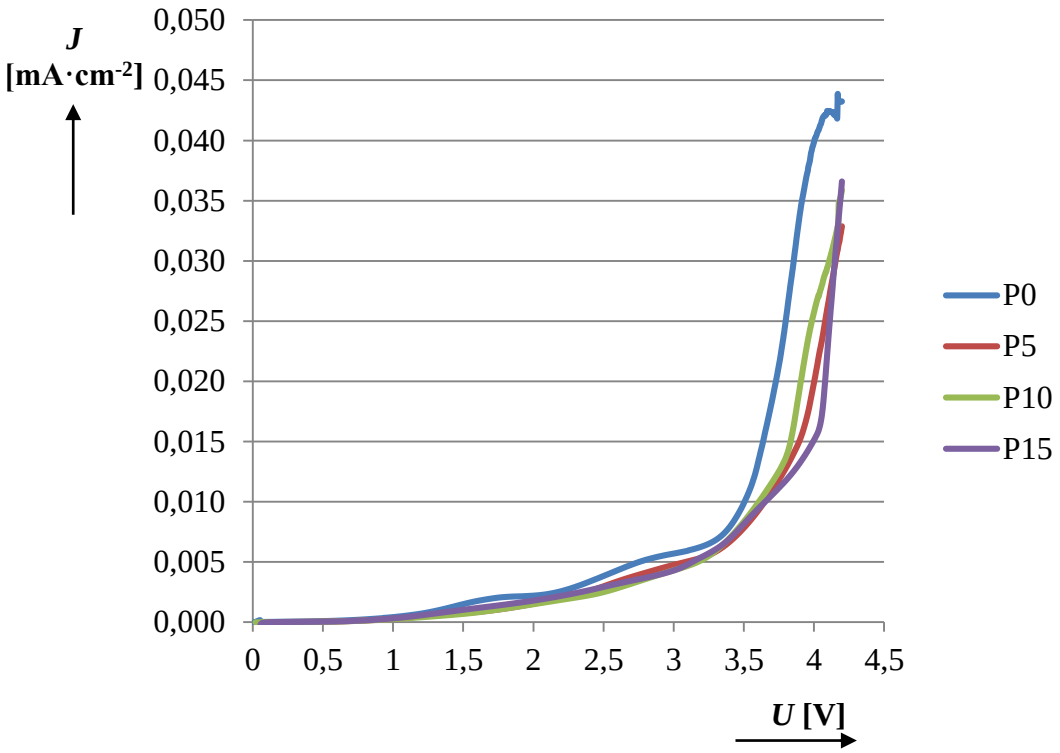
Tabulka 12: Potenciálová okna směsí DMSO s vybranými rozpouštědly

DMC			PC			SL			EC		
	U [V]			*U* [V]			*U* [V]			*U* [V]	
c_{DMSO} [vol%]	bez soli	se solí	c_{DMSO} [vol%]	bez soli	se solí	c_{DMSO} [vol%]	bez soli	se solí	c_{DMSO} [vol%]	bez soli	se solí
0	4,20*	3,39	0	3,60	2,75	0	4,04	2,45	0	***z***	***z***
1	4,20*	2,98	5	3,48	3,08	5	3,33	3,15	5	4,20*	3,05
2	4,20*	3,10	10	3,45	3,17	10	3,05	3,22	10	3,56	3,12
3	4,20*	2,45	15	3,38	3,13	15	3,01	3,22	15	3,47	3,23
4	4,20*	2,29	-	-	-	-	-	-	20	3,43	3,21
5	4,20*	2,80	-	-	-	-	-	-	25	3,36	3,25

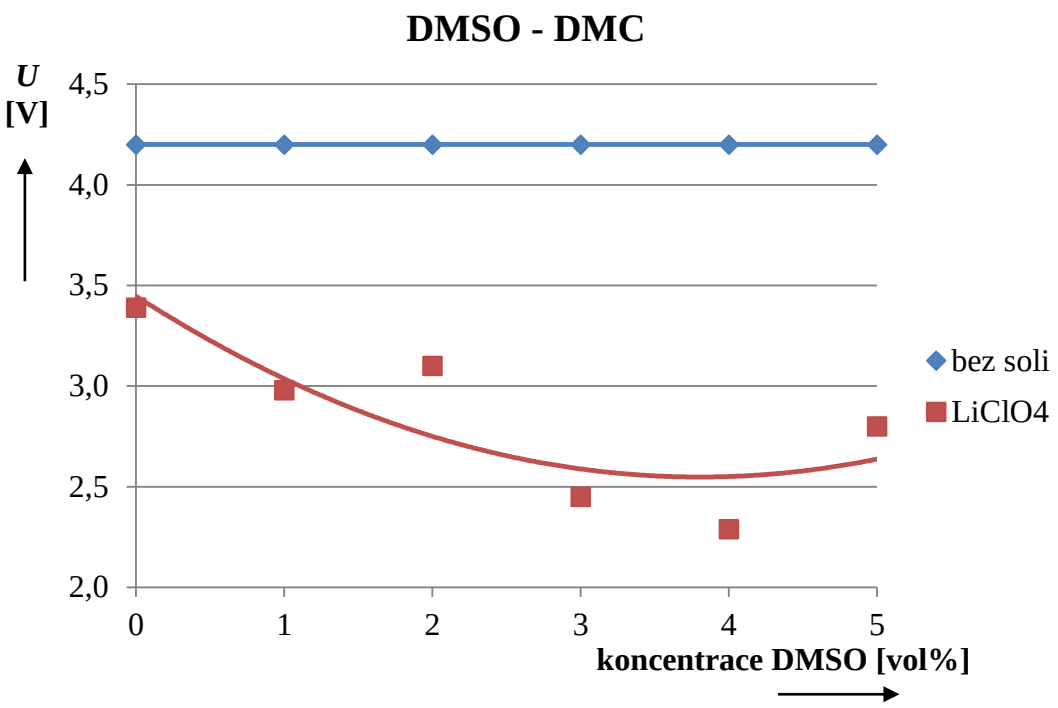
*vzorek nepřekročil mezní proudovou hustotu ani při maximálním napětí



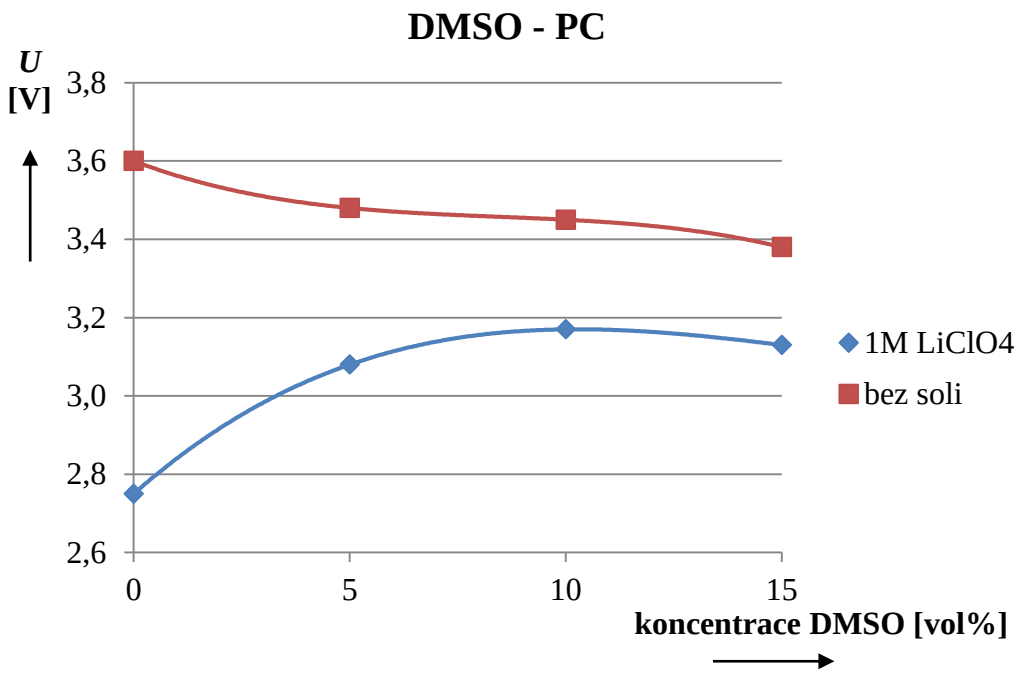
Obr. 47: Graf závislosti proudové hustoty pro kombinaci DMSO – PC bez soli, kde P0 obsahuje 0% DMSO, P5 obsahuje 5% DMSO, P10 obsahuje 10% DMSO a P15 obsahuje 15% DMSO



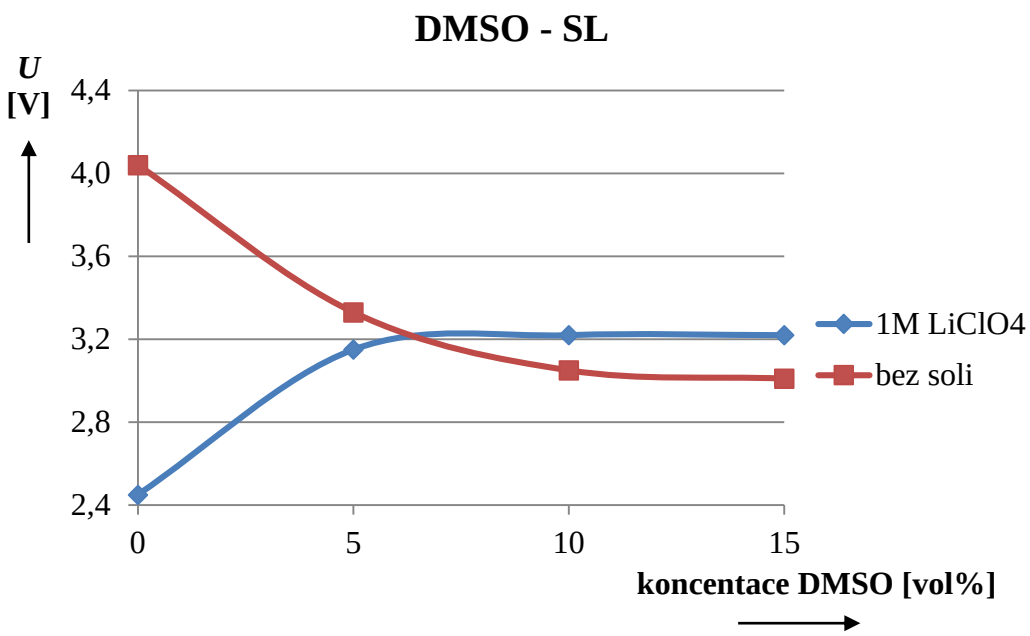
Obr. 48: Graf závislosti proudové hustoty pro kombinaci DMSO – PC se solí 1M $LiClO_4$, kde P0 obsahuje 0% DMSO, P5 obsahuje 5% DMSO, P10 obsahuje 10% DMSO a P15 obsahuje 15% DMSO



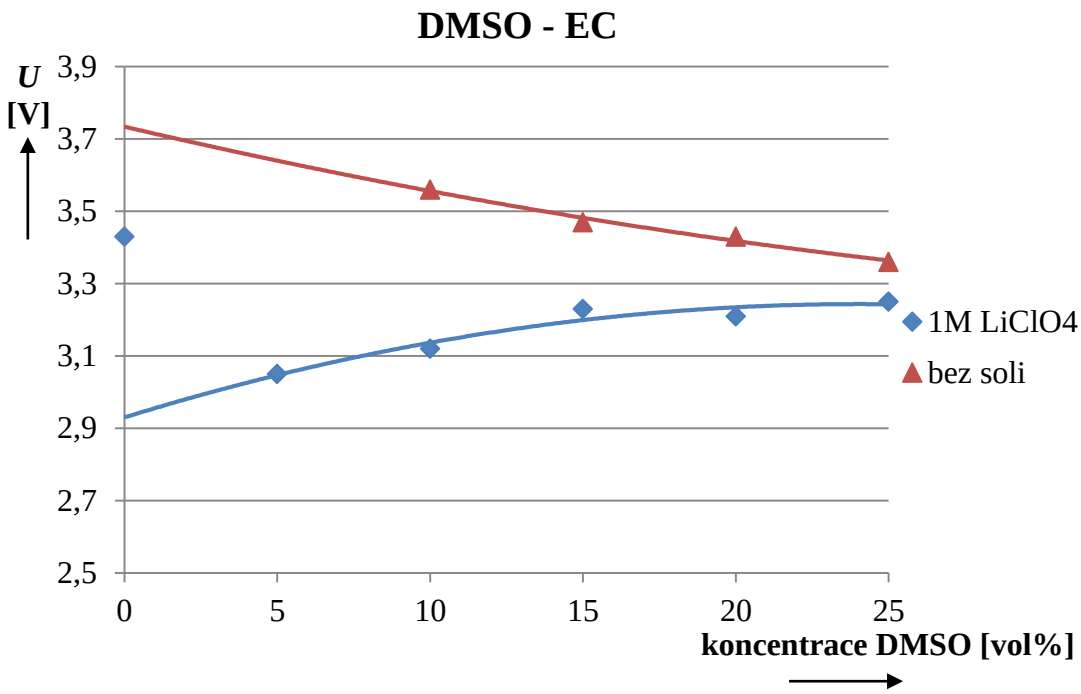
Obr. 49: Graf závislosti potenciálového okna na koncentraci DMSO pro kombinaci DMSO – DMC



Obr. 50: Graf závislosti potenciálového okna na koncentraci DMSO pro kombinaci DMSO – PC



Obr. 51: Graf závislosti potenciálového okna na koncentraci DMSO pro kombinaci DMSO – SL



Obr. 52: Graf závislosti potenciálového okna na koncentraci DMSO pro kombinaci DMSO – EC

Z grafů je zřejmé, že přítomnost soli snižuje velikost potenciálové okno. Toto může být způsobeno přítomností iontů, které přispívají k dostatečnému proudovému toku již při nižších napětích, než je tomu u čisté směsi rozpouštědel kde tyto ionty nejsou nebo může docházet k vylučování elementárního lithia na záporné elektrodě. Jediná výjimka je na Obr. 51 (směs

DMSO – SL) kde je vliv opačný. Při nižších koncentracích DMSO ve směsi je mezní napětí vyšší než při přítomnosti soli. Měření bylo prováděno pod teplotou tuhnutí sulfolanu a je možné, že nedošlo k dostatečnému snížení bodu tuhnutí vlivem příměsí DMSO. Ve směsi DMSO – DMC (Obr. 49) bez soli nedošlo k překročení mezní proudové hustoty v celém rozsahu měření, proto byla v grafu vyznačena pouze hraniční čára pro maximální měřené napětí 4,2 V.

Důležitým parametrem je relativní permitivita rozpouštědla. Na relativní permitivitě závisí rozpustnost solí a míra disociace. Relativní permitivita výsledné směsi je ovlivněna relativní permitivitou jednotlivých složek. Pro elektrolyty je důležité, aby výsledná relativní permitivita nebyla nižší jak 30. Z tohoto důvody byla měřena relativní permitivita směsí rozpouštědel s DMSO. Výsledky jsou v Tabulka 13, je zřejmé, že směs DMSO – DMC není vhodná pro elektrolyty v lithium iontových akumulátorech.

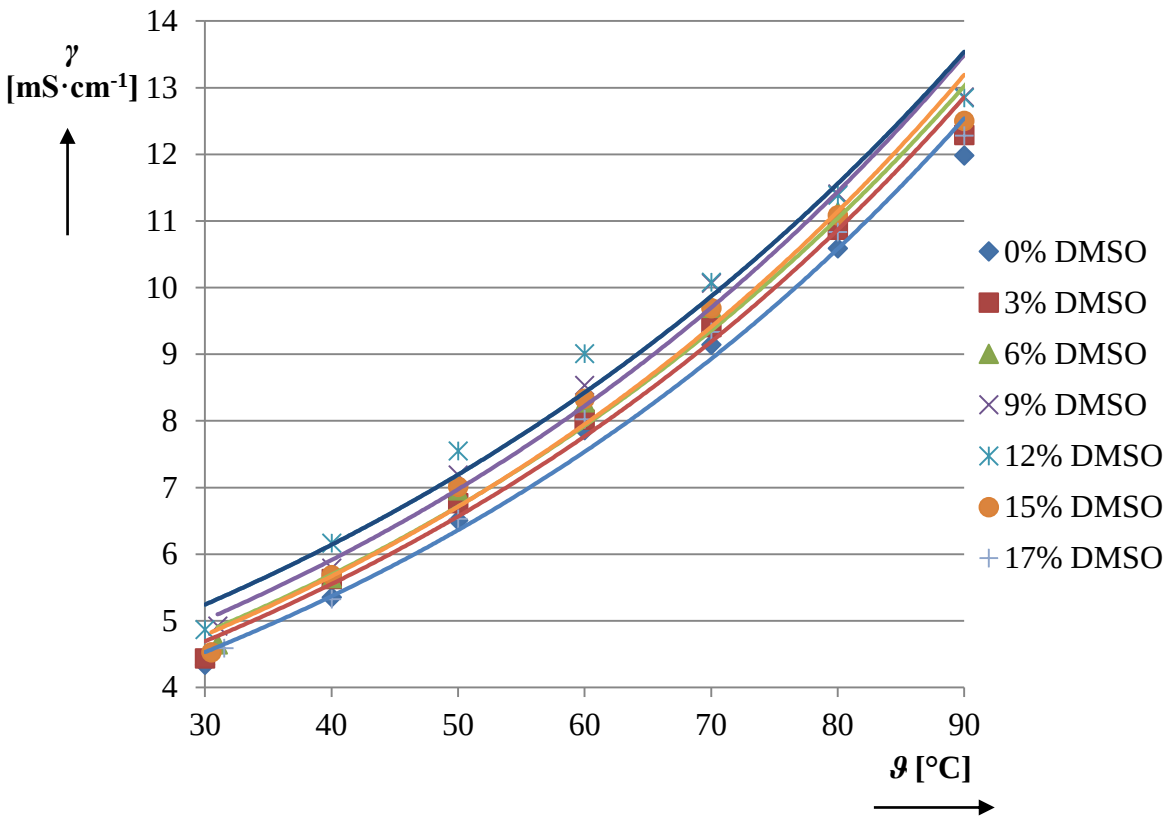
Tabulka 13: Relativní permitivita směsí rozpouštědel s DMSO

DMC		PC		EC	
DMSO [vol%]	ε [-] (25 °C)	DMSO [vol%]	ε [-] (25 °C)	DMSO [vol%]	ε [-] (40 °C)
0	3,1	0	63,1	0	86,9
1	3,5	3	63,9	5	85,1
2	3,9	6	62,8	10	82,9
3	4,3	9	62,9	15	81,0
4	4,7	12	62,8	20	79,1

Poslední z doplňujících měření byla teplotní závislost měrné vodivosti a viskozity směsí sulfolan – dimethyl sulfon a to v koncentracích od 0 vol% DMSO do meze saturace tedy 17 vol%. Měření probíhalo v teplotním rozsahu od 30 °C do 90 °C. Měrná vodivost byla měřena pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie a viskozita byla měřena pomocí vibračního viskozimetru (metodika viz kapitola 8.1.4). Hodnoty měrných vodivostí v závislosti na teplotě jsou v Tabulka 14 graficky pak znázorněny na Obr. 53. Výsledky dynamických viskozity jsou v Tabulka 15 a graficky na Obr. 54.

Tabulka 14: Měrná vodivost v závislosti na teplotě směsi SL - DMSO

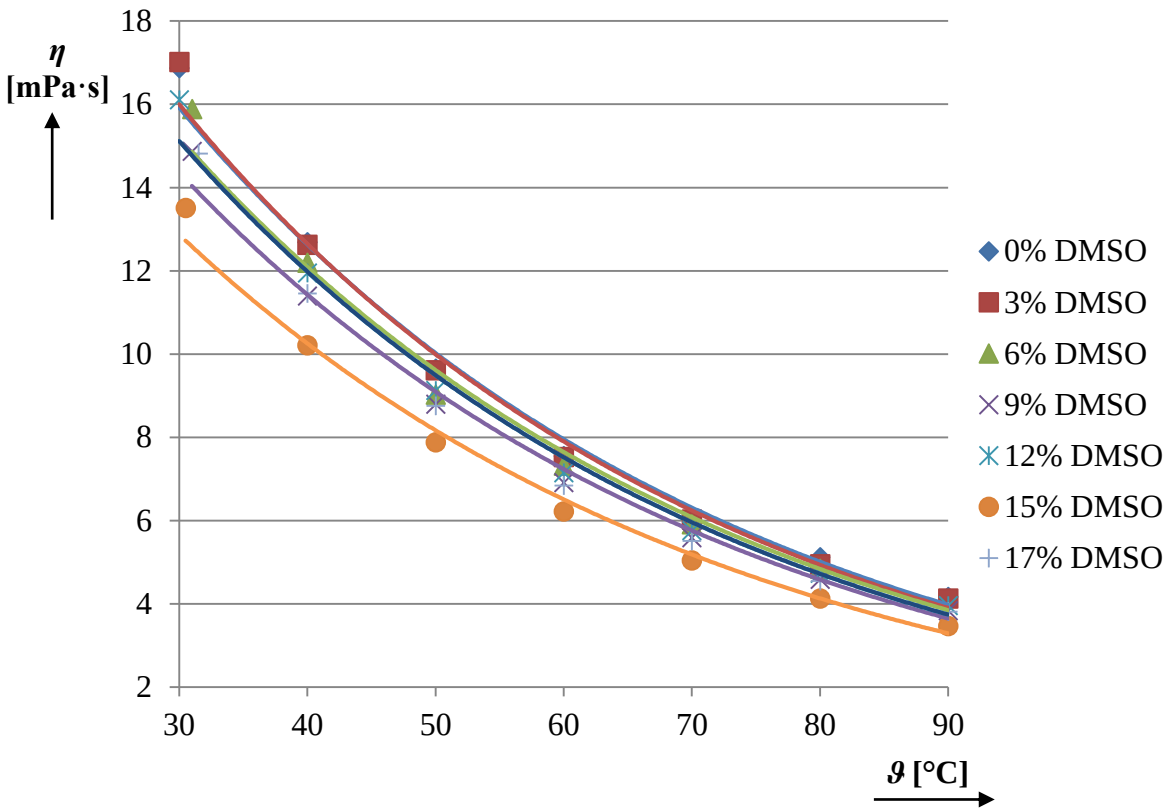
	γ [mS·cm^{-1}]						
Koncentrace DMSO [vol%]	0	3	6	9	12	15	17
ϑ [°C]							
30	4,34	4,44	4,65	4,92	4,87	4,53	4,59
40	5,35	5,63	5,64	5,79	6,17	5,69	5,32
50	6,51	6,77	6,96	7,19	7,55	7,01	6,53
60	7,86	8,02	8,28	8,54	9,01	8,33	8,03
70	9,15	9,41	9,70	10,07	10,08	9,69	9,34
80	10,59	10,87	11,13	11,41	11,39	11,09	10,83
90	11,98	12,29	12,34	12,86	12,85	12,50	12,28



Obr. 53: Graf závislosti měrné vodivosti na teplotě směsi SL – DMSO

Tabulka 15: Viskozita v závislosti na teplotě směsi SL - DMSO

	η [mPa·s]						
Koncentrace DMSO [vol%]	0	3	6	9	12	15	17
ϑ [°C]							
30	16,87	17,02	15,89	14,87	16,11	13,51	14,82
40	12,69	12,63	12,20	11,40	11,95	10,21	11,46
50	9,65	9,61	9,03	8,80	9,13	7,88	8,76
60	7,55	7,53	7,32	6,91	7,15	6,22	6,84
70	6,05	6,03	5,91	5,59	5,76	5,04	5,51
80	5,12	4,95	4,84	4,59	4,74	4,13	4,55
90	4,17	4,13	4,03	3,84	3,96	3,47	3,81



Obr. 54: Graf závislosti viskozity na teplotě směsi SL – DMSO

Viskozita a konduktivita spolu souvisí podle tzv. Waldenově zákoně (rovnice 8.14)

$$\eta \cdot \gamma = konstata \tag{8.14}$$

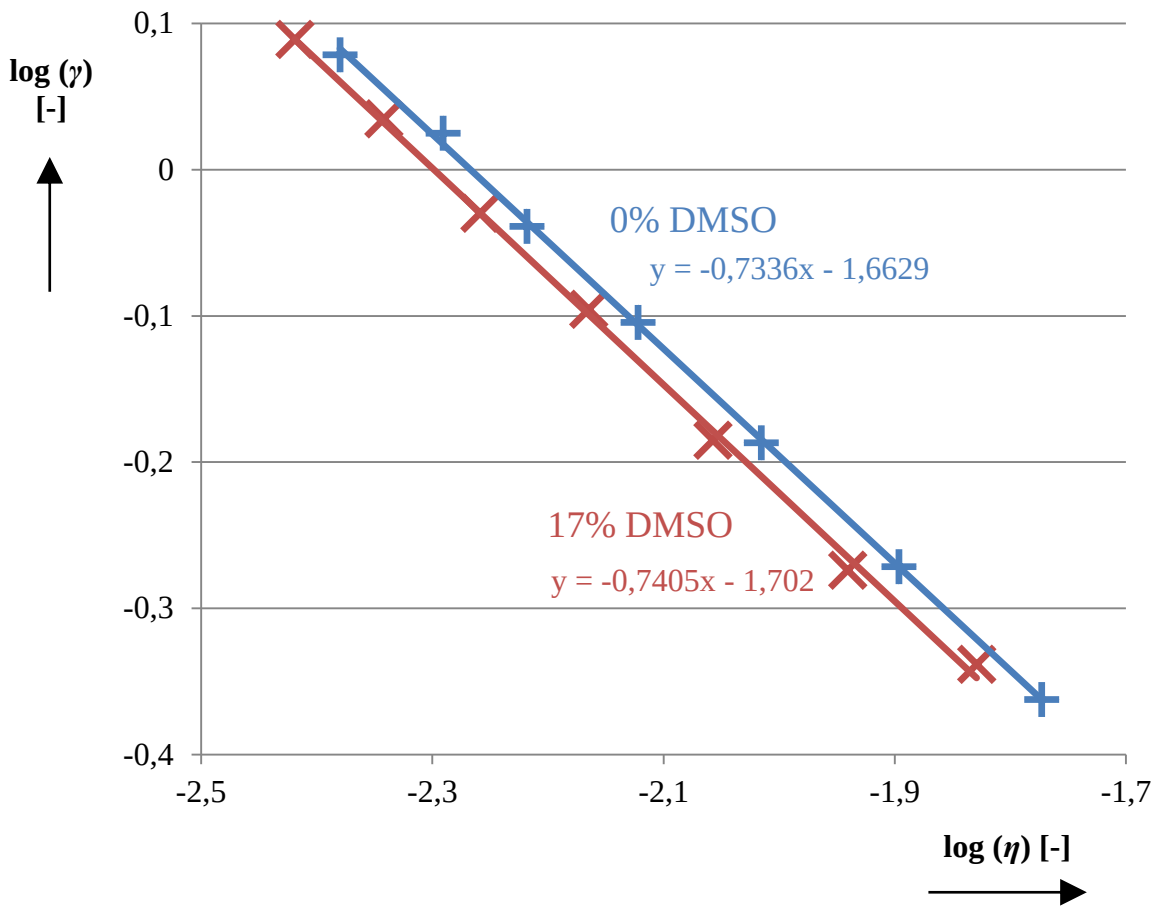
kde γ je měrná vodivost a η je dynamická viskozita.

Waldenův zákon říká, že součin konduktivity a dynamické viskozity je konstantní a nezávislí na teplotě. Waldenův zákon se uplatňuje hlavně v úzkých teplotních rozsazích a nepolárních čistých kapalinách. Pokud je kapalina polární případně znečištěná (chtěné nebo nechtěné příměsi) pak dochází k odchýlení od daného pravidla. V elektrolytech pro lithium iontové akumulátory se používají polární rozpouštědla, a proto je třeba rovnici 8.14 upravit na tzv. modifikovaný Waldenův zákon rovnice 8.15.

$$\eta \cdot \gamma^{\alpha} = konstata \tag{8.15}$$

kde α je bezrozměrná veličina charakterizující míru odchýlení od ideálního stavu.

Na Obr. 55 jsou vyneseny vybrané závislosti logaritmu měrné vodivosti na logaritmu viskozity, v této závislosti je pak směrnice přímky koeficientem α.



Obr. 55: Modifikovaný Waldenův zákon pro mezní směsi SL – DMSO

Z výpočtů pro směsi SL – DMSO se koeficient α pohyboval v rozmezí od 0,72 do 0,75. Odchylka od Waldenova zákona svědčí o polárnosti rozpouštědel a silnému vlivu přidané soli. Z měření je vidět, že viskozita s teplotou klesala rychleji, než rostla měrná vodivost elektrolytu (záporná směrnice v Obr. 55).

8.3.10 Shrnutí části rozpouštědla s nižší hořlavostí

V části rozpouštědla s nižší hořlavostí byly charakterizovány dvě hlavní rozpouštědla a to sulfolan a dimethyl sulfon za účelem zvyšování celkové požární bezpečnosti lithium iontových akumulátorů. Zvolená rozpouštědla se vykazují vysokým bodem vzplanutí. Z výsledku bodu vzplanutí na koncentraci sulfolanu je patrné, že příměs sulfolanu zvyšovala bod vzplanutí výsledné směsi. K navýšení došlo ve všech kombinacích sulfolan plus druhé rozpouštědlo. Bohužel na druhou stranu došlo k poklesu měrné vodivosti směsí rozpouštědel se solí $LiClO_4$ a to pravděpodobně díky nízké viskozitě sulfolanu. Pro praktické aplikace bude třeba hledat vhodné optimum mezi bezpečností a vodivostí elektrolytů.

Druhé rozpouštědlo dimethyl sulfon má minimální vliv na změnu bodu vzplanutí. Nicméně ve směsi se sulfolanem zvyšuje měrnou vodivost směsi a to o 7%.

V doplňkových měření sulfolanu byla stanovena kryoskopická konstanta sulfolanu což lépe umožní předpovídat, zda je rozpouštědlo schopno pracovat při nízkých teplotách, aniž by zamrzlo. Ze znalosti kryoskopické konstanty lze předpokládat, že by sulfolan při standartní koncentraci soli, jenž se používá v praxi 1 $mol \cdot l^{-1}$ měl bod tuhnutí -62,7 °C což je dostačující pro běžné použití.

V doplňkových měření dimethyl sulfonu byl stanoven vlivu DMSO na potenciálové okno, permitivitu a byl určen koeficient α modifikovaného Waldenova zákona 0,72 až 0,75. Získaná data rozšiřují celkové znalosti dvousložkového systému aprotických rozpouštědel.

Z rozpouštědel s vyšší požární bezpečnosti vychází svými vlastnostmi lépe sulfolan než dimethyl sulfon. Z výsledku závislosti bodu vzplanutí je patrné, že sulfolan zvýšil bod vzplanutí směsí elektrolytu v průměru o 44% oproti dimethyl sulfonu, který má minimální vliv na bodu vzplanutí. Výhoda dimethyl sulfonu je, že zvyšoval měrnou vodivost v kombinaci s DMC a SL, zatím co sulfolan snižoval měrnou vodivost ve všech případech. Použití rozpouštědel sulfolanu a dimethyl sulfonu jako přídavků do standartních elektrolytů se jeví jako vhodná možnost pro zlepšení požární bezpečnosti elektrolytů.

Hlavním přínosem kapitoly 8.3 bylo stanovení vlivů aprotických rozpouštědel s vyšší požární bezpečností na bod vzplanutí a měrnou vodivost. Byl stanoven příznivý vliv sulfolanu na bodu vzplanutí. Naopak vliv sulfolanu na měrnou vodivost je negativní. Pokud bychom zvolili jako kompromis mezi bezpečností a vodivostí 50% koncentraci sulfolanu došlo by u elektrolytu obsahující sulfolan k navýšení bodu vzplanutí v průměru o 46% a poklesu vodivosti o 36%. Použití dimethyl sulfonu má smysl pouze u směsech se sulfolanem nebo dimethyl karbonátu kde navyšuje měrnou vodivost o 8% respektive o 14%.

8.4 Rozpouštědla s retardéry hoření

Druhá třetina praktické části se zaměřuje na vliv retardéru hoření jako aditiva do elektrolytů pro lithium iontové akumulátory. V předchozí kapitole 8.3 byl prokázán příznivý vliv rozpouštědel s nižší hořlavostí na zvýšení požární bezpečnosti elektrolytů. Za účelem dalšího navýšení bezpečnosti byl sledován vliv přídavku retardéru hoření jako součásti elektrolytu. Výsledná kombinace by mohla přinést lepší výsledky, než kdyby byla použita jen jedna složka (retardér nebo rozpouštědlo s nižší hořlavostí).

Jedny z nejběžnějších retardérů hoření jsou retardéry na bázi fosforu. Princip retardace fosforových retardérů je založen na fyzikálním procesu. Zvýšená teplota způsobí rozpad retardéru a uvolnění netečného plynu, který vytlačí kyslík z oblasti hoření. Mezi výhody retardérů na bázi fosforu jsou nízká cena a relativně vysoká schopnost retardace hoření. V práci byly testovány tři retardéry hoření dimethyl methylfosfonát (DMMP), trifenyl fosfát (TPP) a triethyl fosfát (TEP).

V kapitole je zkoumán vliv retardéru hoření na bod vzplanutí, měrnou vodivost a potenciálové okno. Vybrané vlastnosti byly zvoleny tak, aby byly účelné pro použití v lithium iontových akumulátorech. Z důvodu snížení objemu dat byly vybrány jen některé kombinace rozpouštědel z kapitoly 8.3 a to ty, které měly největší potenciál pro použití v bezpečnějších elektrolytech. Byl stanoven jeden poměr rozpouštědel a to 1:1. Podíl 1:1 byl zvolen také, protože se jedná o běžný poměr používány v současných elektrolytech pro lithium iontové akumulátory.

8.4.1 Charakterizace elektrolytů s retardéry hoření

Prvním testovaným retardérem hoření byl dimethyl methylfosfonát $CH_3PO(OH_3)_2$. Jedná se o čirou bezbarvou kapalinu bez charakteristického zápachu. Retardér hoření byl testován ve třech koncentracích a to v 3 vol%, 10 vol% a 20 vol%. Směs rozpouštědel byla 1:1 objemově a retardér hoření byl přidán nad tento objem. Byly použity následující kombinace použitých rozpouštědel: SL+PC, SL+EC, SL+DMC a SL+DMSO. Koncentrace lithné soli $LiClO_4$ byla 1 $mol \cdot l^{-1}$ u všech směsí rozpouštědel.

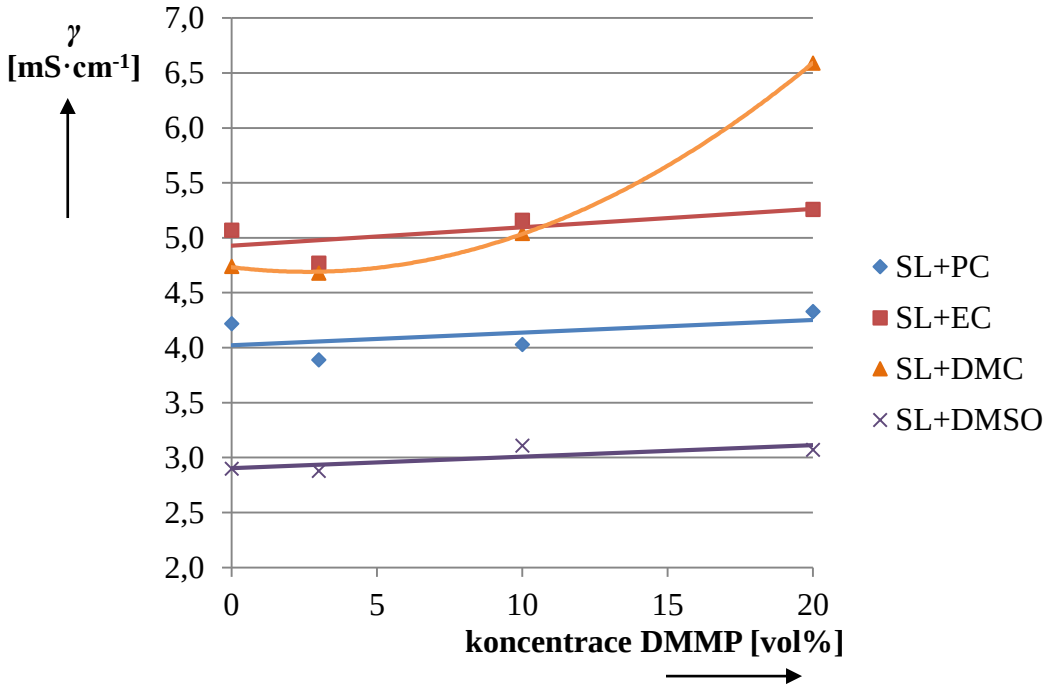
Druhým testovaným retardérem hoření byl trifenyl fosfát $(C_6H_5O)_3PO$. Jedná se o bílou krystalickou látku bez charakteristického zápachu. Retardér hoření byl testován opět ve třech koncentracích a to v 3 vol%, 10 vol% a 20 vol%. Z důvodu pevného skupenství retardéru TPP za pokojové teploty byl objem přepočítán na hmotnost pomocí znalosti hustoty TPP. Směs rozpouštědel byla 1:1 objemově a retardér hoření byl přidán nad tento objem. Kombinace použitých rozpouštědel byly: SL+PC, SL+EC, SL+DMC a SL+DMSO. Koncentrace lithné soli $LiClO_4$ byla 1 $mol \cdot l^{-1}$ u všech směsí rozpouštědel.

Třetím a posledním testovaným retardérem hoření byl triethyl fosfát $(C_2H_5O)_3PO$. Jedná se o čirou bezbarvou kapalinu bez charakteristického zápachu. Retardér hoření byl opět testován ve třech koncentracích a to v 3 vol%, 10 vol% a 20 vol%. Směs rozpouštědel byla 1:1 objemově a retardér hoření byl přidán nad tento objem. Kombinace použitých

rozpouštědel byly: SL+PC, SL+EC, SL+DMC a SL+DMSO. Koncentrace lithné soli $LiClO_4$ byla 1 $mol \cdot l^{-1}$ u všech směsí rozpouštědel.

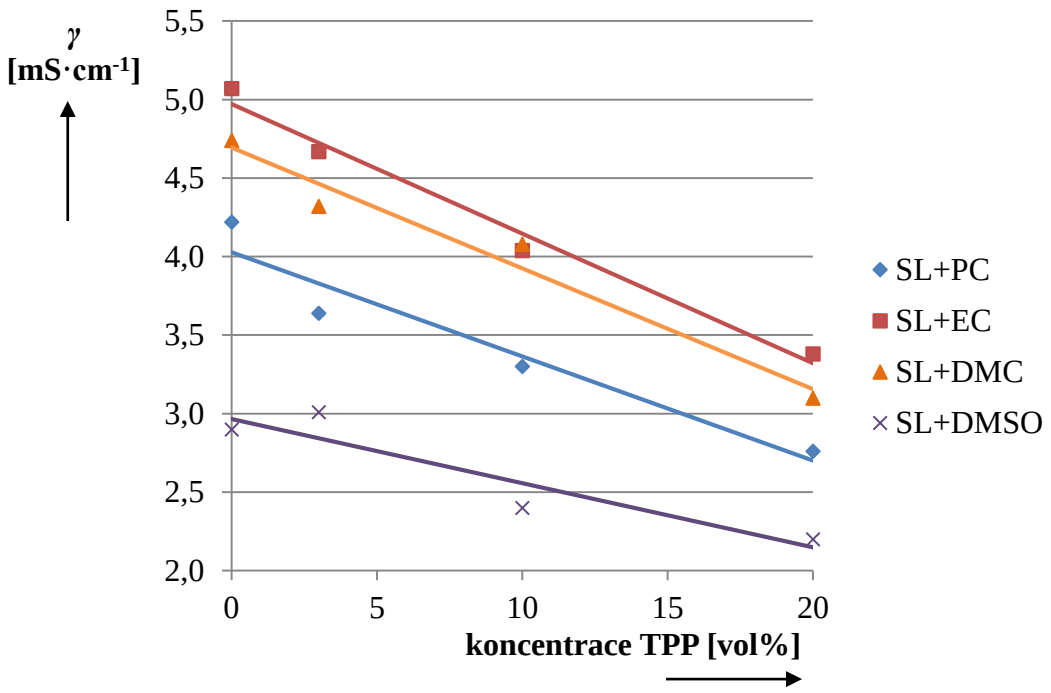
8.4.2 Vliv retardéru hoření na měrné vodivosti elektrolytů

Měrná elektrická vodivost byla testována stejným způsobem jako v předchozí kapitole 8.3. Jednalo se o měření dvouelektrodovou ponornou celou složenou z platinových elektrod potažených platinovou černí. Na následujících obrázcích (Obr. 56, Obr. 57, Obr. 58) jsou vyneseny grafy závislostí měrných vodivostí jednotlivých elektrolytů pro různé retardéry hoření. Z průběhu je patrné, že si retardér hoření má jednotný vliv na měrnou vodivost a je nezávislý na použitých rozpouštědlech v elektrolytu. Jedinou výjimkou je průběh směsí SL + DMC s retardérem hoření DMMP. Může se však jednat chybu měření, proto by bylo dobré měření zopakovat.



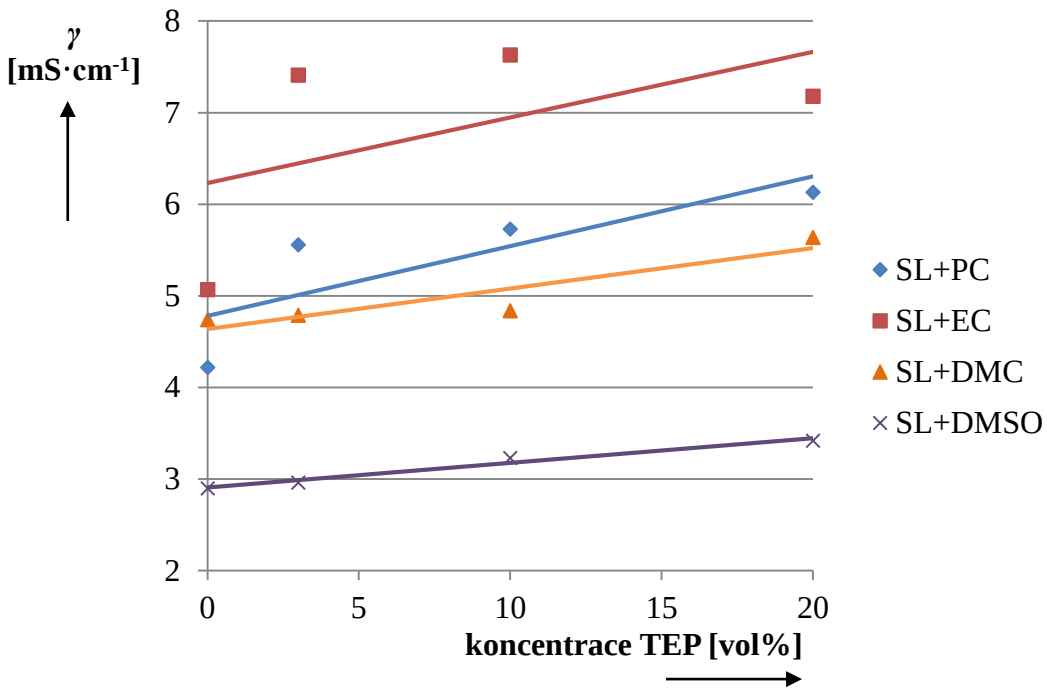
Obr. 56: Závislost měrné vodivosti elektrolytů na koncentraci retardéru hoření DMMP

Na Obr. 56 je vidět, že s rostoucí koncentrací retardéru hoření roste i měrná vodivost elektrolytů. Nárůst měrné vodivosti je téměř lineární a je pravděpodobně způsoben přidáváním složky s nižší viskozitou (retardér hoření), než má vlastní elektrolyt. Jedinou výjimkou je směs sulfolan - dimethyl karbonát, který vykazuje nelineární chování, toto může být způsobeno buď chybou měření, nebo nedostatečným vysušením vstupních chemikálií.



Obr. 57: Závislost měrné elektrické vodivosti elektrolytů na koncentraci retardéru hoření TPP

Na Obr. 57 je uveden graf závislosti měrné elektrické vodivosti směsí sulfolanu se sekundárním rozpouštědlem na koncentraci retardéru hoření TPP. Z grafů je zřejmé, že s rostoucí koncentrací TPP došlo ke snižování měrné vodivosti. Snižování měrné elektrické vodivosti mohlo být způsobeno současným působením vyšší viskozity a snížením molární koncentrace soli vlivem přidání krystalického retardéru TPP. Z měření je zřejmé, že použití retardéru hoření TPP z hlediska měrné elektrické vodivosti není vhodné.

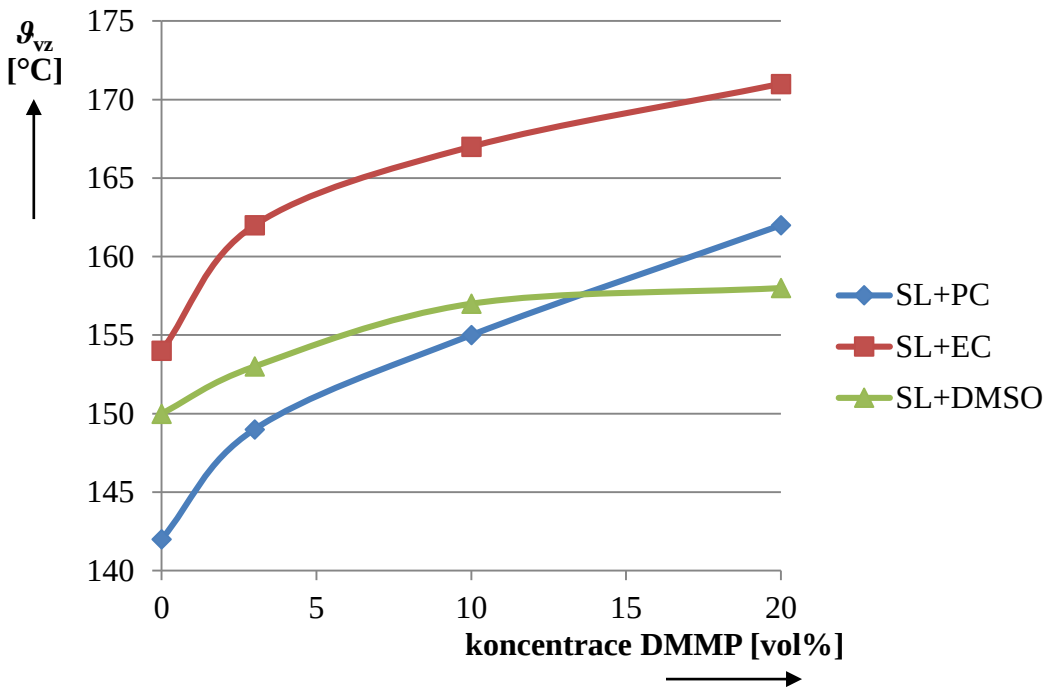


Obr. 58: Závislost měrné elektrické vodivosti elektrolytů na koncentraci retardéru hoření TEP

Posledním grafem závislosti měrné elektrické vodivosti na koncentraci retardéru hoření TEP je na Obr. 58. Z průběhu je zřejmý pozitivní vliv retardéru hoření na měrnou vodivost elektrolytů. V elektrolytech pravděpodobně opět docházelo ke snižování viskozity elektrolytů méně viskózní složkou – retardérem. Snížení molární koncentrace soli nemělo nepříznivý vliv.

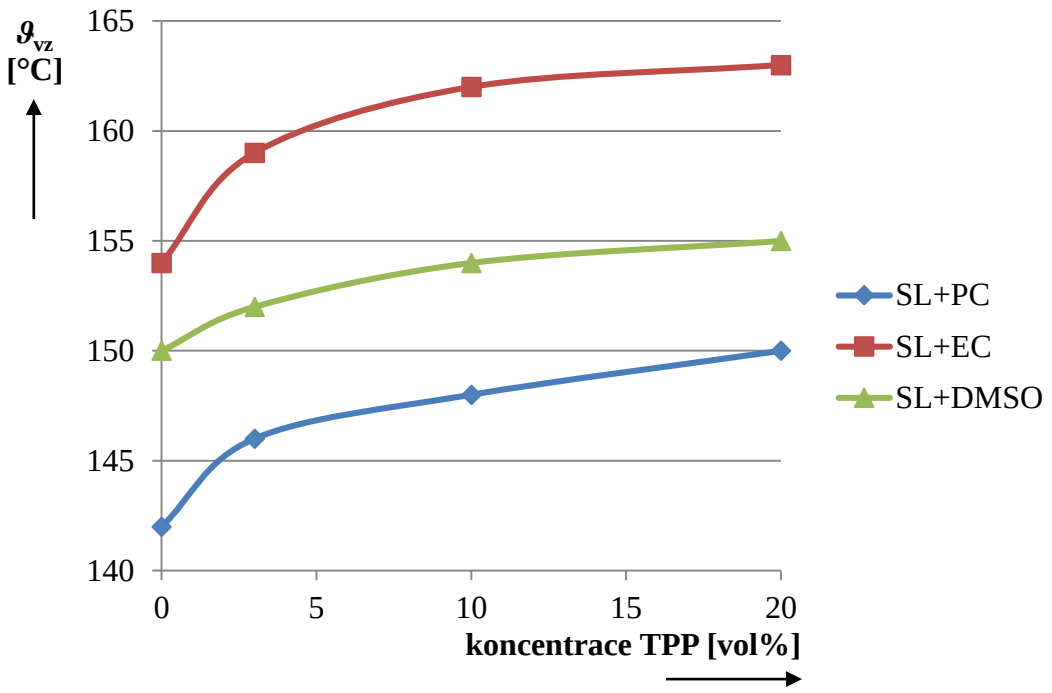
8.4.3 Vliv retardéru hoření na bod vzplanutí elektrolytů

Bod vzplanutí byl testován metodou otevřeného kelímku a to v objemu testovaného vzorku 2 ml. Měření pro každý vzorek bylo provedeno pět krát a do grafu byla vynesena nejnižší teplota bodu vzplanutí daného vzorku. Grafy závislostí bodu vzplanutí jednotlivých elektrolytů s rozdílným retardérem hoření jsou zobrazeny na Obr. 59, Obr. 60 a Obr. 61 (DMMP, TPP, TEP konkrétně). Z grafů je patrné, že všechny testované retardéry zvyšují bod vzplanutí elektrolytů a to v rozsahu od 3% do 14%. Bod vzplanutí směsi sulfolan – dimethyl karbonát nebylo možno změřit, neboť bod vzplanutí byl nižší než byla okolní teplota.



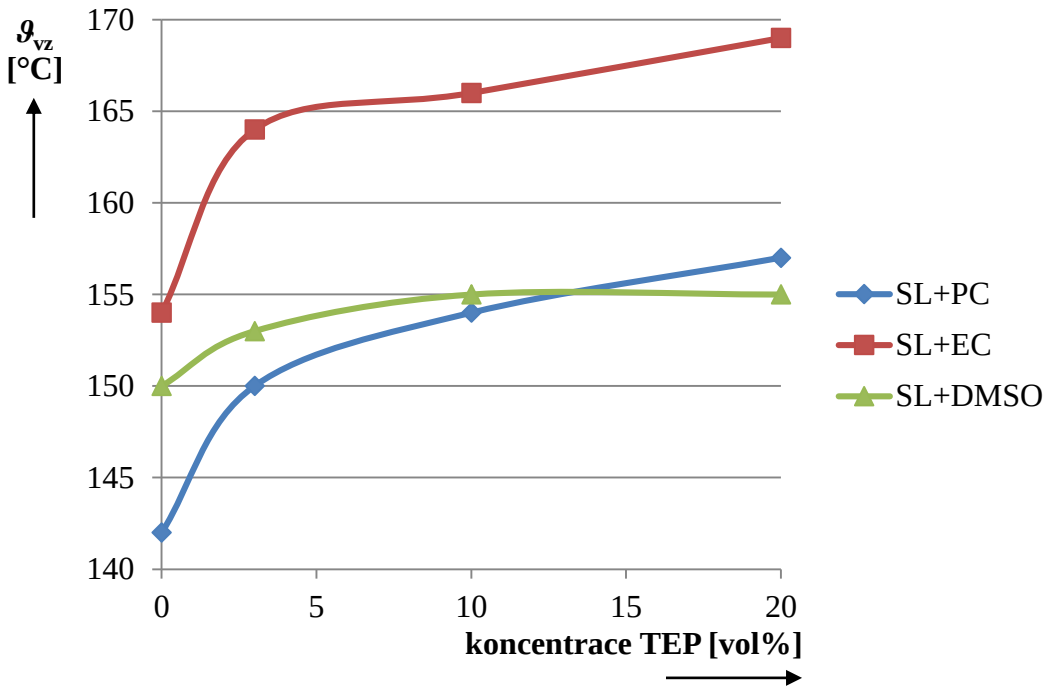
Obr. 59: Závislost bodu vzplanutí elektrolytů na koncentraci retardéru hoření DMMP

Vliv retardéru hoření na zvýšení bodu vzplanutí a tedy i bezpečnosti elektrolytu byl kladný a to u všech typů retardéru hoření. Na Obr. 59 jsou závislosti teplot bodu vzplanutí směsí elektrolytů sulfolanu na koncentraci DMMP. Bod vzplanutí rostl s rostoucí koncentrací retardéru hoření DMMP. Nejlepších výsledků bylo dosaženo v elektrolytu s rozpouštědly sulfolan – ethylen karbonát. Obě tyto rozpouštědla mají vysoký bod vzplanutí a přidání retardéru přispělo k dalšímu zvýšení této teploty a to o 11% oproti stavu bez retardéru hoření.



Obr. 60: Závislost bodu vzplanutí elektrolytů na koncentraci retardéru hoření TPP

Na Obr. 60 jsou závislosti teplot bodu vzplanutí pro elektrolyty s retardérem hoření TPP. Retardér hoření TPP zvyšoval bod vzplanutí u všech směsí. Nejvyšších teplot dosáhla kombinace sulfolan – ethylen karbonát.

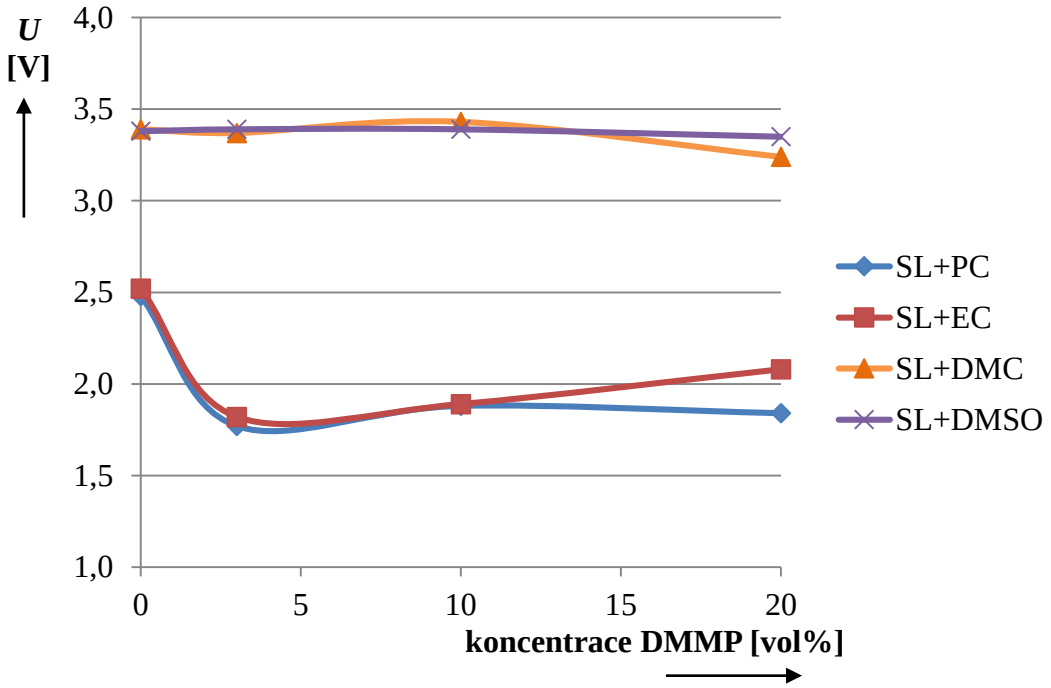


Obr. 61: Závislost bodu vzplanutí elektrolytů na koncentraci retardéru hoření TEP

Grafy závislostí bodu vzplanutí elektrolytů s retardérem hoření TEP jsou na Obr. 61. Zde opět došlo ke zvýšení bodu vzplanutí u všech směsí. Nejvýraznější nárůst byl u směsi sulfolan – propylen karbonát, kde došlo k navýšení bodu vzplanutí o 14% oproti elektrolytu bez retardéru.

8.4.4 Vliv retardéru hoření na potenciálové okno elektrolytů

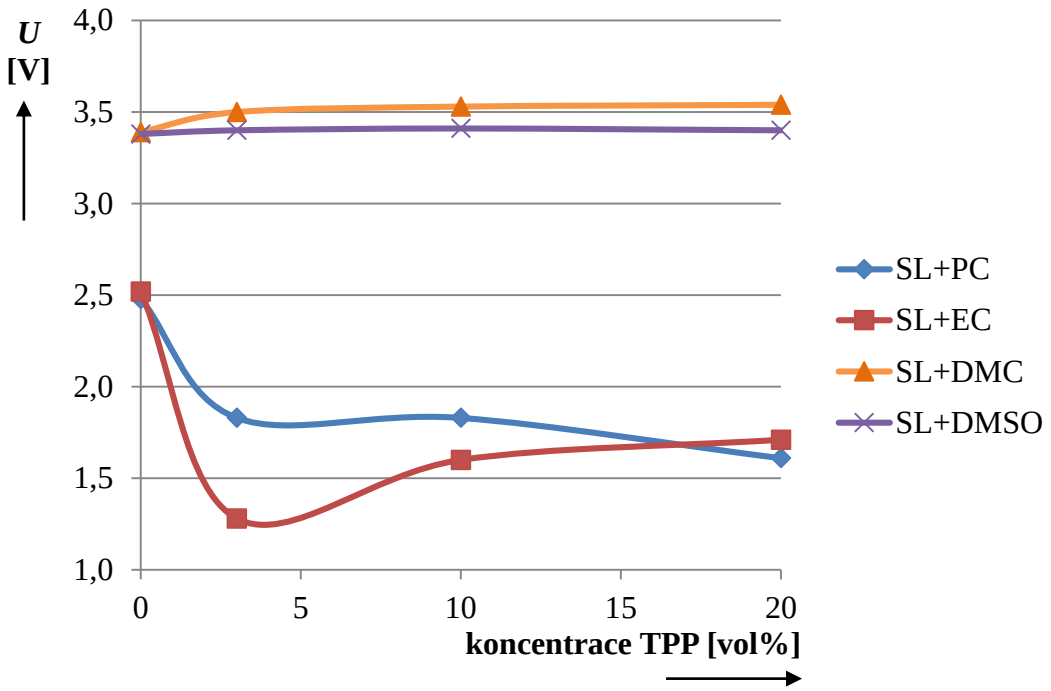
Poslední měření provedené na elektrolytech s retardéry hoření bylo měření potenciálového okna. Měření probíhalo v testovacích EL – celách, které byly složeny v rukavicovém boxu s argonovou atmosférou. Vzorky byly velmi citlivé na kontaminaci vodou, proto bylo třeba vstupní chemikálie před použitím předestilovat a vysušit pomocí molekulového síta. I přes tato opatření se na průbězích projevila přítomnost vody (mírný pík okolo napětí 1,2V). Rozsah napětí pro lineární voltametrii bylo od 0V do 4,2V. Charakteristický průběh lineární voltamerie je uveden v kapitole 8.1.6. Vliv na mezní napětí, při kterém byla překročena proudová hustota 5 $\mu A \cdot cm^2$ je značně nejednotná co se týče přídavku jak retardéru hoření, tak kombinace aprotických rozpouštědel. Z následujících obrázků (Obr. 62, Obr. 63, Obr. 64) je vidět, že v rámci každé směsi elektrolytů nemá retardér hoření výrazný vliv na hodnotu mezního napětí (potenciálového okna).



Obr. 62: Závislost potenciálového okna elektrolytů na koncentraci retardéru hoření DMMP

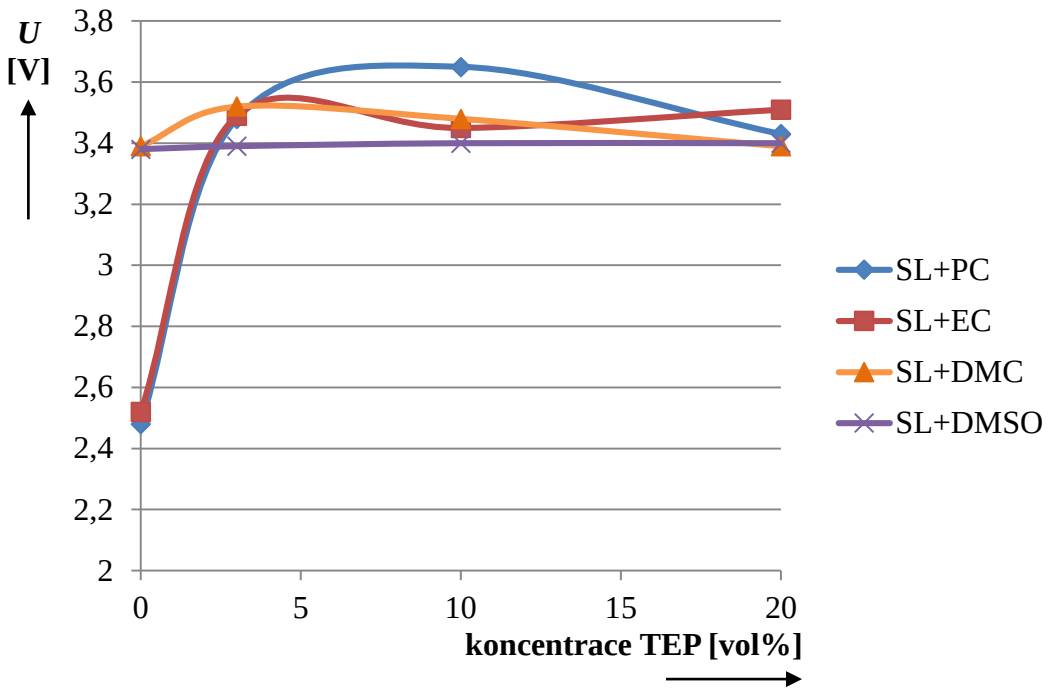
Vliv retardéru hoření DMMP na rozkladné napětí elektrolytu (potenciálové okno) je na Obr. 62. Z výsledků je zřejmé, že směsi sulfolan – dimethyl karbonát a sulfolan – dimethyl sulfon jsou stabilnější při vyšších napětích než směsí sulfolan – ethylen karbonát a sulfolan – propylen karbonát. Vliv retardéru hoření na potenciálové okno je téměř nulový a proto lze

usuzovat, že hlavní vliv na potenciálové okno mají rozpouštědla a jejich mezní napětí, při kterých dochází k oxidaci na kladné elektrodě.



Obr. 63: Závislost potenciálového okna elektrolytů na koncentraci retardéru hoření TPP

Na Obr. 63 jsou závislosti potenciálních oken elektrolytů s retardérem hoření TPP. Z průběhů je opět zřejmý minimální vliv retardéru hoření na potenciálové okno u směsí sulfolan – dimethyl karbonát a sulfolan – dimethyl sulfon. U elektrolytů sulfolan – propylen karbonát a sulfolan – ethylen karbonát došlo ke snížení potenciálového okna. Rozdílné chování může být způsobeno přítomností vlhkosti ve vstupních chemikáliích případně vlhkostí absorbované v použitém separátoru ze skelného mikrovlákna, který byl použit pro separaci elektrod v EL- cele.

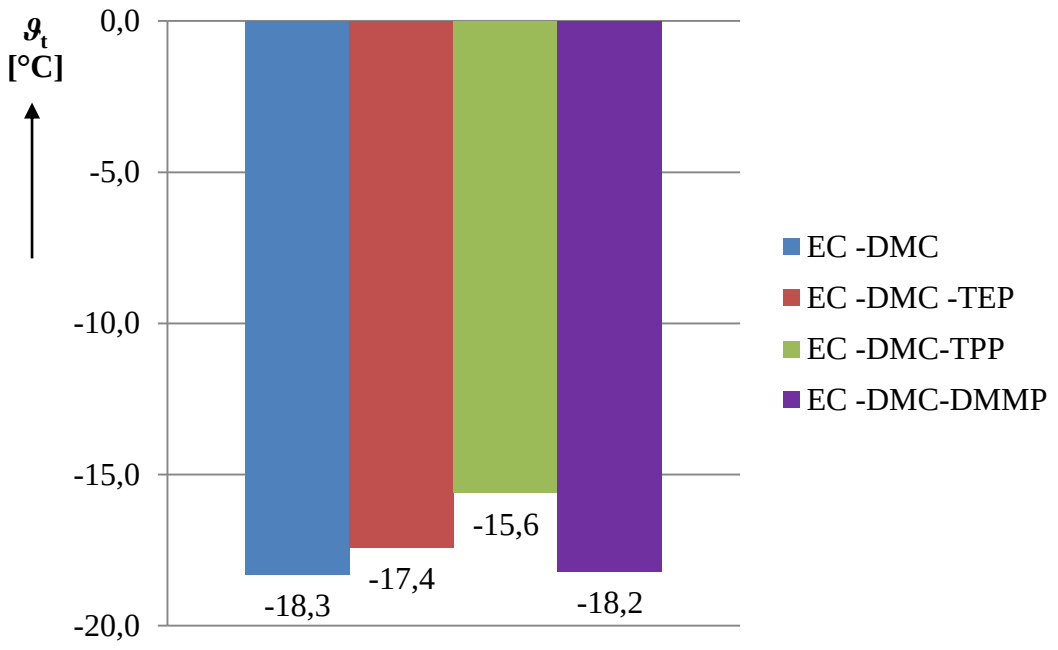


Obr. 64: Závislost potenciálového okna elektrolytů na koncentraci retardéru hoření TEP

Graf závislostí potenciálových oken elektrolytů s retardérem hoření TEP jsou na Obr. 64. Z naměřených grafů je zřejmé, že vliv retardéru hoření je stejný pro všechny elektrolyty. Všechny elektrolyty s obsahem TEP měli rozkladné napětí v rozmezí 3,4 až 3,7V.

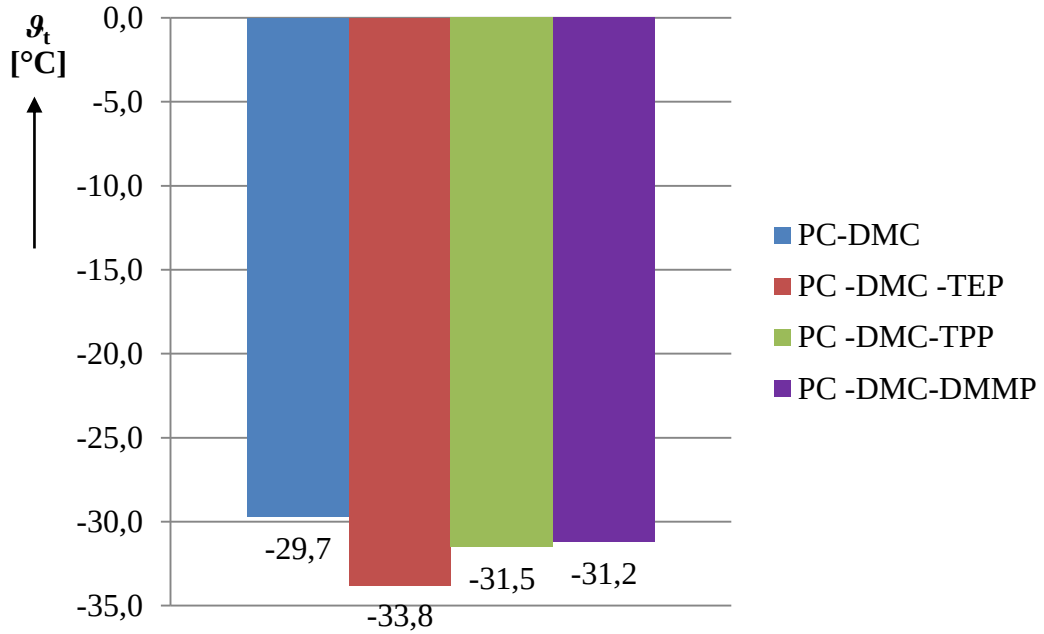
8.4.5 Doplňková měření s retardéry hoření

Jako doplňující měření bylo provedeno měření bodu tuhnutí elektrolytů a stanovení vlivu retardéru hoření na tuto teplotu. Bylo provedeno měření všech kombinací rozpouštědla dimethyl karbonát a sekundární rozpouštědlo s jednou koncentrací retardéru hoření a to 3 vol%. Hodnota byla zvolena s ohledem na kompatibilitu s elektrodovými materiály, kde literatura nedoporučuje používat koncentraci vyšší než 5 vol%. Koncentrace rozpuštěné soli byla 1 $mol \cdot l^{-1}$ $LiClO_4$ u všech vzorků. Grafy vývoje bodu tuhnutí binární kombinace rozpouštědel elektrolytu a retardéru hoření viz Obr. 65, Obr. 66, Obr. 67 a Obr. 67. Měření bylo provedeno pomocí kryoskopie. Vynesená teplota tuhnutí v grafech je průměrnou teplotou určenou z pěti měření.



Obr. 65: Závislost bodu tuhnutí elektrolytů EC – DMC na typu retardéru hoření

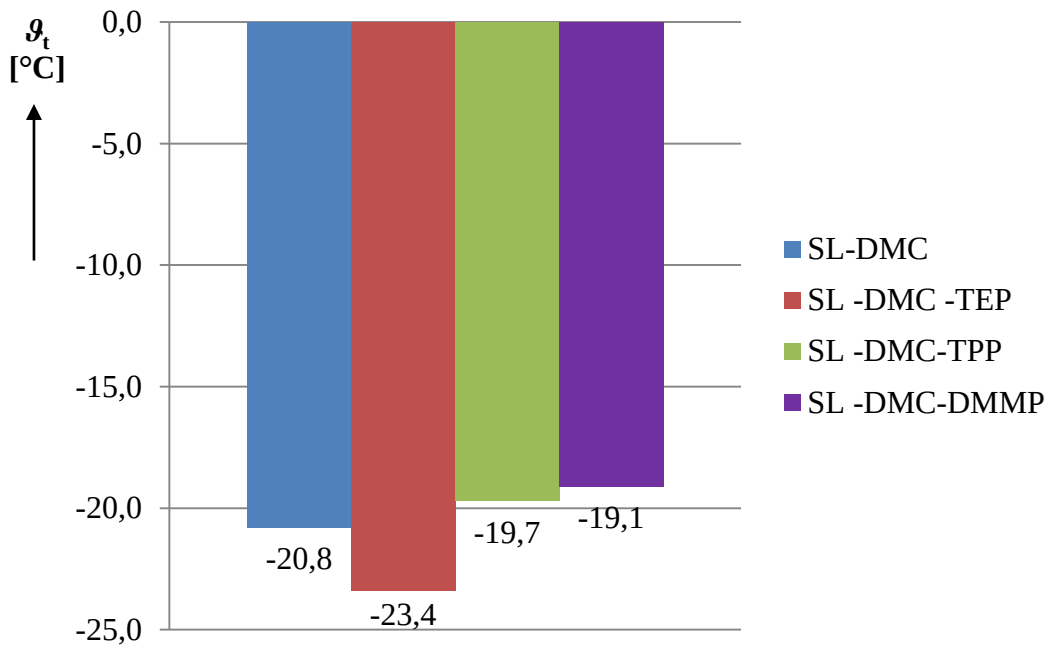
Vliv retardéru hoření na elektrolyt složený z rozpouštědel ethylen karbonát – dimethyl karbonát je zobrazen na Obr. 65. Z výsledků je zřejmé, že všechny retardéry zvyšovaly bod tuhnutí. Jako nejméně vhodný se jeví retardér hoření TPP, který zvýšil bod tuhnutí o 2,7 °C.



Obr. 66: Závislost bodu tuhnutí elektrolytů PC – DMC na typu retardéru hoření

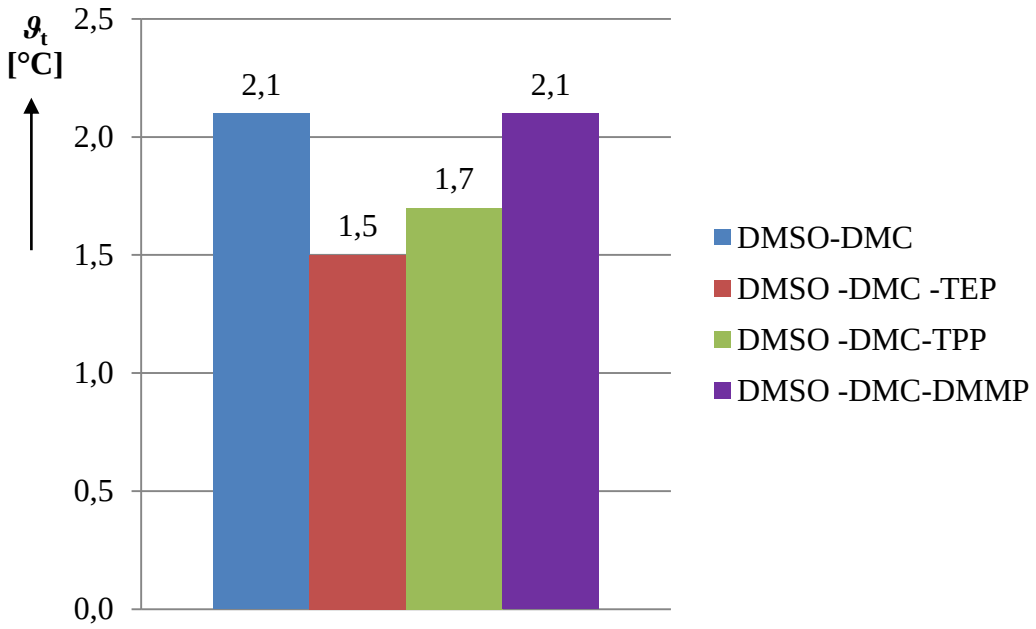
Na Obr. 66 je závislost bodu tuhnutí elektrolytů propylen karbonát a dimethyl karbonát v závislosti na typu retardéru hoření. S touto kombinací rozpouštědel snižují všechny

retardéry hoření bod tuhnutí. Největší snížení bylo naměřeno u retardéru hoření TEP a to o 4,1°C oproti elektrolytu bez retardéru.



Obr. 67: Závislost bodu tuhnutí elektrolytů SL – DMC na typu retardéru hoření

Teploty bodu tuhnutí směsí sulfolan – dimethyl karbonát jsou uvedeny na Obr. 67. U této kombinace snižoval bod tuhnutí pouze retardér hoření TEP a to o 2,6°C. Z testovaných retardéru hoření má TEP nejnižší tabulkovou teplotu tuhnutí a tím mohl přispět ke snížení bodu tuhnutí celého elektrolytu.



Obr. 68: Závislost bodu tuhnutí elektrolytů DMSO – DMC na typu retardéru hoření

Změna teploty tuhnutí směsi DMSO – DMC je zobrazena na Obr. 68, kde je vidět, že retardéry TEP a TPP nepatrně snížily bod tuhnutí.

8.4.6 Shrnutí vlivu retardéru hoření na parametry elektrolytu

Parametry měřené v této kapitole 8.4 byly měrná vodivost, bod vzplanutí a bod tuhnutí elektrolytů, které obsahovaly retardéry hoření. Přehled výsledků měrných vodivostí je uveden v Tabulka 16. Z výsledků je zřejmé, že retardéry DMMP a TEP zvyšují měrnou vodivost elektrolytu a to až o 45% (SL + PC) oproti stejnému elektrolytu bez retardéru hoření. Navýšení měrné vodivosti může být způsobeno snížením dynamické viskozity elektrolytu vlivem naředění retardérem hoření. Retardér hoření TPP snižoval měrnou elektrickou vodivost a pro použití v elektrolytech se zdá jako nevhodný.

Tabulka 16: Měrné vodivosti elektrolytů s obsahem retardéru hoření

		γ [mS·cm^{-1}]		
	koncentrace/retardér	DMMP	TPP	TEP
SL + DMC	0	4,74	4,74	4,74
	3	4,68	4,32	4,79
	10	5,04	4,08	4,84
	20	6,59	3,10	5,64
změna [%]		***+39,0***	***-34,6***	***+19,0***
SL + PC	0	4,22	4,22	4,22
	3	3,89	3,64	5,56
	10	4,03	3,30	5,73
	20	4,33	2,76	6,13
změna [%]		***+2,6***	***-34,6***	***+45,3***
SL + EC	0	5,07	5,07	5,07
	3	4,77	4,67	7,41
	10	5,16	4,04	7,63
	20	5,26	3,38	7,18
změna [%]		***+3,7***	***-33,4***	***+41,6***
SL + DMSO	0	2,90	2,90	2,90
	3	2,88	3,01	2,96
	10	3,11	2,40	3,23
	20	3,07	2,20	3,42
změna [%]		***+5,9***	***-24,1***	***+17,9***

Výsledky vlivu retardéru hoření na bod vzplanutí elektrolytu jsou uvedeny v Tabulka 17. Zde byl prokázán nárůst teploty bodu vzplanutí a to u všech testovaných retardérů hoření. Nejlepších výsledků bylo dosaženo s retardérem hoření DMMP. Retardér hoření DMMP zvyšuje bod vzplanutí až o 14% a to ve směsi SL + PC. Nejmenší navýšení teploty bodu vzplanutí vykazoval retardér hoření TPP. Retardér hoření TPP se opět projevil jako nejméně vhodný pro použití v elektrolytech. Jako kompromis mezi měrnou vodivostí a bodem

vzplanutí se jeví retardér TEP, který zvyšuje jak měrnou vodivost tak i dostatečně zvyšuje bod vzplanutí.

Tabulka 17: Body vzplanutí elektrolytů s obsahem retardéru hoření

		ϑ_{vz} [°C]		
	koncentrace/retardér	DMMP	TPP	TEP
SL + DMC	0	22*	22*	22*
	3	-	-	-
	10	-	-	-
	20	-	-	-
změna [%]		x	x	x
SL + PC	0	142	142	142
	3	149	146	150
	10	155	148	154
	20	162	150	157
změna [%]		***+14,1***	***+5,6***	***+10,6***
SL + EC	0	154	154	154
	3	162	159	164
	10	167	162	166
	20	171	163	167
změna [%]		***+11,0***	***+5,8***	***+8,4***
SL + DMSO	0	150	150	150
	3	153	152	153
	10	157	154	155
	20	158	155	155
změna [%]		***+5,3***	***+3,3***	***+3,3***

*nebylo možné změřit bod vzplanutí

Posledním parametrem měřeným na elektrolytech s retardéry hoření bylo potenciálové okno, shrnutí výsledků je v Tabulka 18. Z výsledků je patrné, že jediný vhodný retardér hoření je TEP, který nesnižoval potenciálová okna jako ostatní retardéry. Nejlepších výsledků bylo dosaženo ve směsi SL + EC kde došlo k navýšení potenciálového okna o 39%.

Tabulka 18: Potenciálová okna elektrolytů s obsahem retardéru hoření

		U [V]		
	koncentrace/retardér	DMMP	TPP	TEP
SL + DMC	0	3,39	3,39	3,39
	3	3,37	3,50	3,52
	10	3,43	3,53	3,48
	20	3,24	3,54	3,39
změna [%]		***-4,4***	***+4,4***	***0***
SL + PC	0	2,48	2,48	2,48
	3	1,77	1,83	3,48
	10	1,88	1,83	3,65
	20	1,84	1,84	3,43
změna [%]		***-25,8***	***-25,8***	***+38,3***
SL + EC	0	2,52	2,52	2,52
	3	1,82	1,28	3,49
	10	1,89	1,60	3,45
	20	2,08	1,71	3,51
změna [%]		***-17,5***	***-32,2***	***+39,3***
SL + DMSO	0	3,38	3,38	3,38
	3	3,39	3,40	3,39
	10	3,39	3,41	3,40
	20	3,35	3,40	3,40
změna [%]		***-0,9***	***+0,6***	***+0,6***

Hlavním přínosem této kapitoly bylo stanovení vlivu retardéru hoření na fyzikální a elektrické vlastnosti elektrolytů s nižší požární bezpečností. Měřením bylo zjištěno, že nejvhodnějším retardérem hoření pro použití v elektrolytech je TEP. Retardér thiethyl fosfát zvyšoval všechny tři hlavní parametry měrnou vodivost, bod vzplanutí a potenciálové okno. Konkrétně TEP zvýšil měrnou vodivost v průměru o 31%, bod vzplanutí v průměru o 7% a potenciálové okno o 19%. Druhý v pořadí je DMMP, který zvyšoval měrnou vodivost a bod vzplanutí ale zužoval potenciálové okno. Jako nevhodný retardér hoření pro elektrolyty byl vyhodnocen TPP.

8.5 Iontové kapaliny

Poslední oblastí, kterou se disertační práce zabývá, jsou iontové kapaliny. Možnost použití iontových kapalin jako elektrolytu pro lithium iontové akumulátory se zdá být velice slibná. Iontové kapaliny mají přijatelnou měrnou vodivost a velice nízkou tenzi par což je předpoklad pro bezpečné nehořlavé elektrolyty (viz kapitola 6.1).

U iontových kapalin byla měřena měrná elektrická vodivost a byla sledována jejich elektrochemická stabilita pro možné využití v nových „vysokonapěťových“ akumulátorech s napětím okolo 5V. Měrná vodivost byla stanovena pomocí EIS a potenciálové okno pomocí lineární voltametrie. Vybrané iontové kapaliny byly dále modifikovány buď přídavkem různé soli nebo částečným ředěním aprotickým rozpouštědlem.

8.5.1 Seznam a příprava vzorků iontových kapalin

Byly připraveny iontové kapaliny s přídavkem lithné případně sodné soli. Lithné soli byly přidávány do iontových kapalin pro jejich možné využití v lithium iontových akumulátorech. Byly zvoleny dvě lithné soli a to $LiBF_4$ a $LiPF_6$. Chloristan lithný byl použit z důvodu obsahu stejného aniontu jako má použitá iontová kapalina. Lithium hexafluorofosfát z důvodu porovnání. Jedná se o sůl používanou v komerčních lithium iontových akumulátorech. V posledních letech se začínají více zkoumat i sodíkové akumulátory a proto byla vyzkoušena i modifikace se sodnými solemi. Použité soli byli $NaBF_4$ a $NaPF_6$. Charakterizace iontových kapalin a modifikací pro měření jsou uvedeny v Tabulka 19. Ve sloupci Modifikace jsou vypsány soli a rozpouštědla, která byla použita s iontovými kapalinami EMIM – BF4 ($C_6H_{11}BF_4N_2$) a BMIM – BF4 ($C_8H_{15}BF_4N_2$).

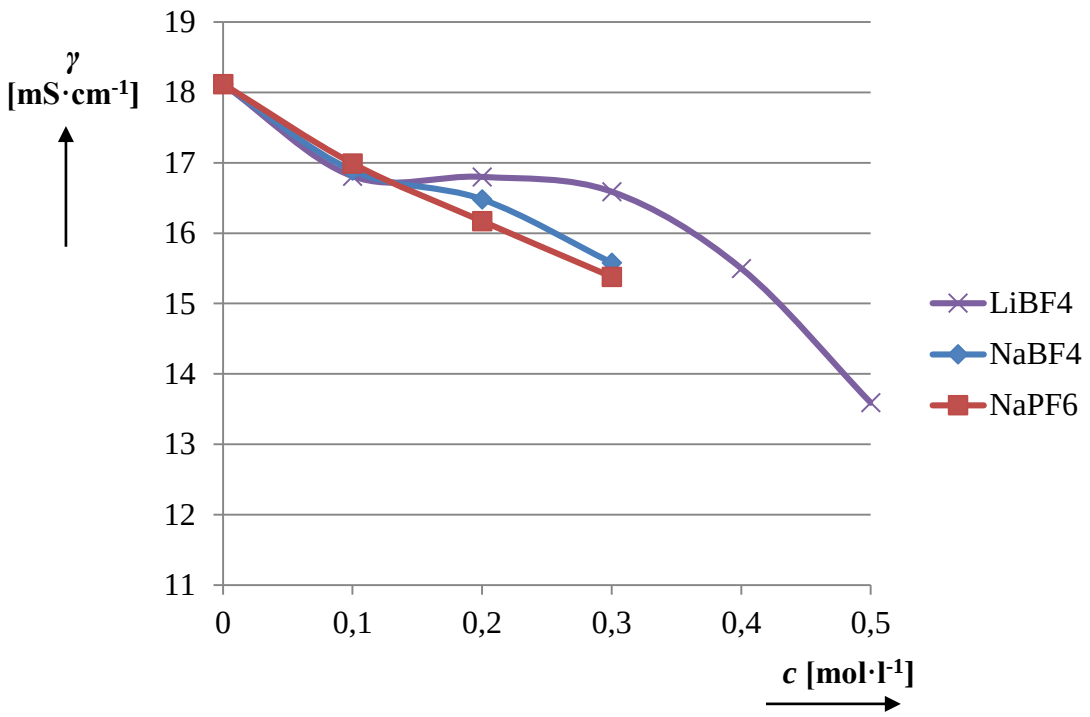
Tabulka 19: Seznam vzorků iontových kapalin

Označení	Název	Modifikace
EMIM - BF4	1 ethyl 3 methylimidazolium tetrafloroborát	$LiBF_4$, $NaBF_4$, $LiPF_6$, $NaPF_6$, PC
EMIM - TFSI	1 ethyl 3 methylimidazolium Bis(trifluoromethane)sulfonimid	$LiBF_4$, PC
BMIM - BF4	1 butyl 3 methylimidazolium tetrafloroborát	$LiBF_4$, $NaBF_4$, $LiPF_6$, $NaPF_6$, PC

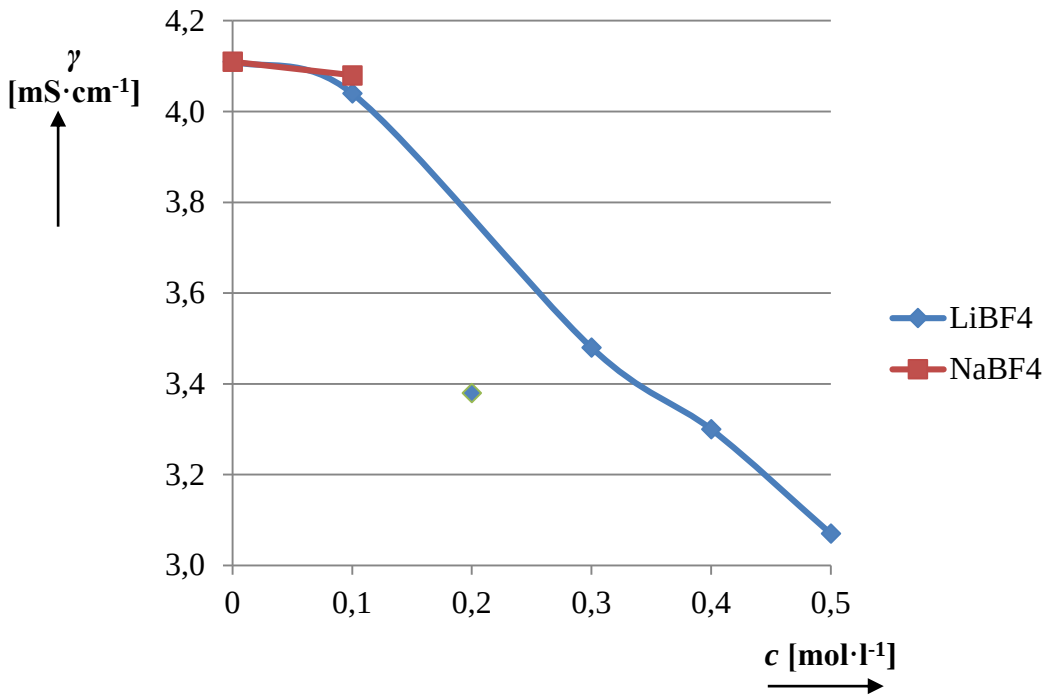
8.5.2 Vliv přídavku soli na vlastnosti iontové kapaliny

Vzorky byly připraveny rozpuštěním soli v iontové kapalině a to od nízké koncentrace až po mez rozpustnosti, tedy v koncentracích od 0,1 $mol \cdot l^{-1}$ až po nejvyšší 0,5 $mol \cdot l^{-1}$. Příprava vzorků probíhala v rukavicovém boxu s argonovou atmosférou za pokojové teploty. Na Obr. 69, Obr. 70 jsou grafy závislostí měrných vodivostí pro iontové kapaliny a různé soli.

Měrná vodivost byla měřena ponornou vodivostní celou s parametry EIS: frekvenční rozsah 1 MHz až 1 Hz a napětím U_{p-p} 10 mV.

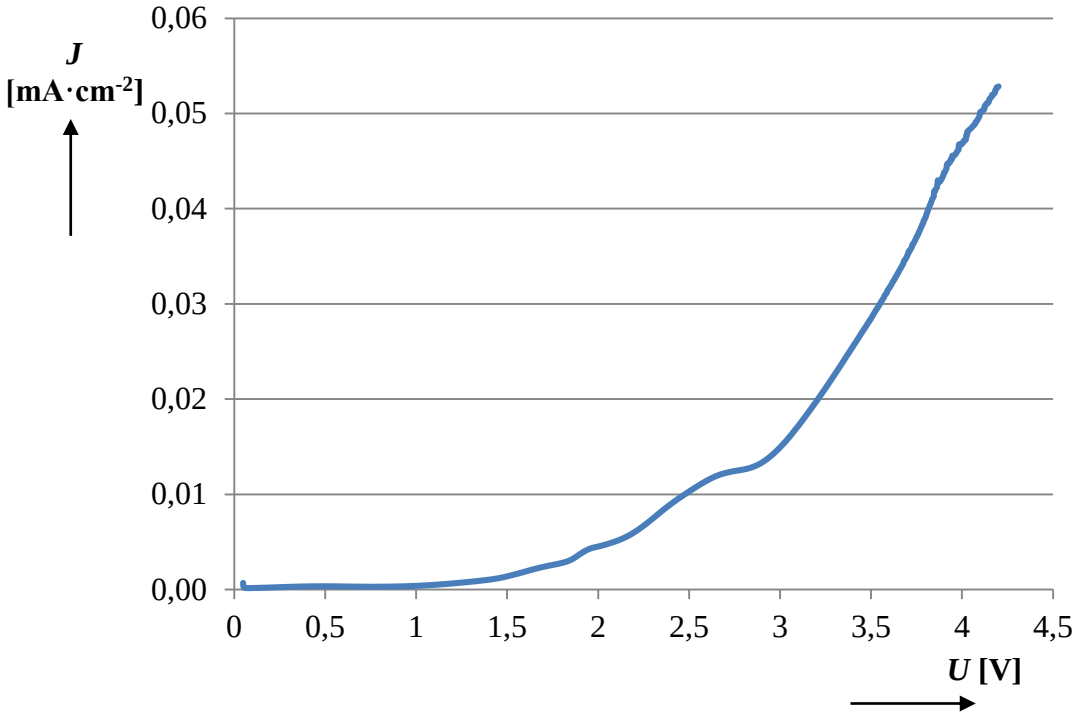


Obr. 69: Graf závislosti měrné vodivosti iontové kapaliny EMIM – BF4 pro různé soli

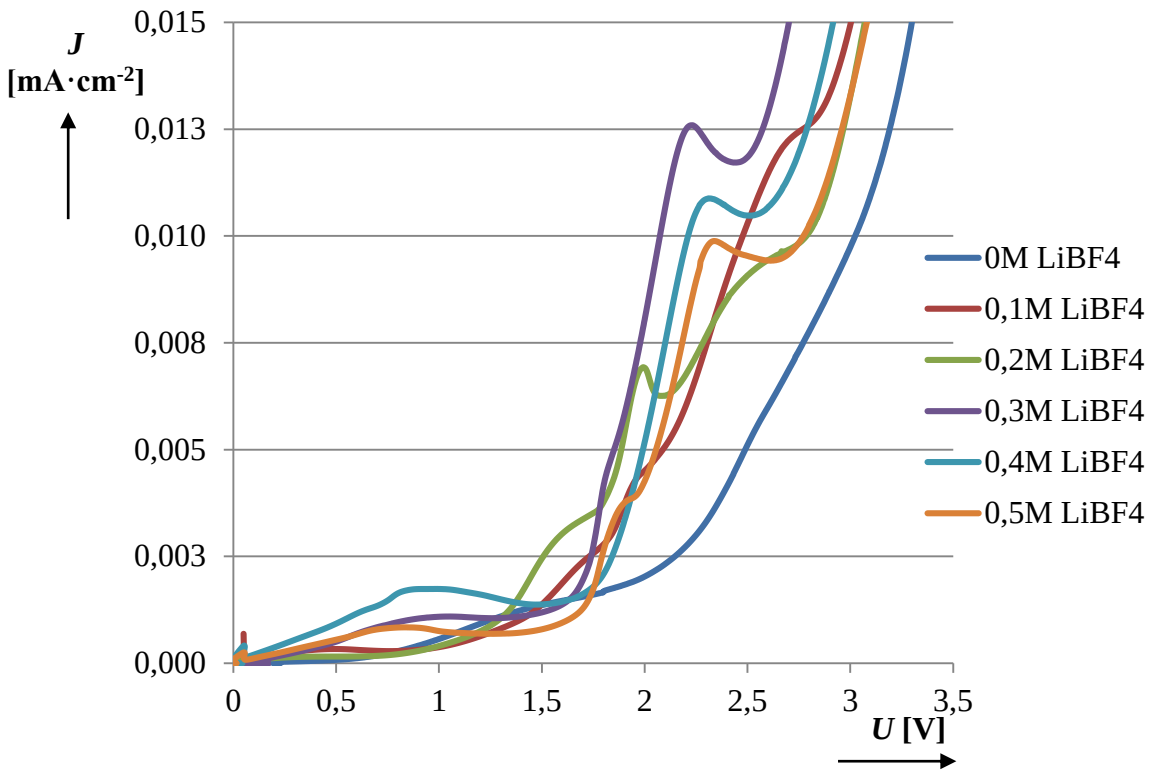


Obr. 70: Graf závislosti měrné vodivosti iontové kapaliny BMIM – BF4 pro různé soli

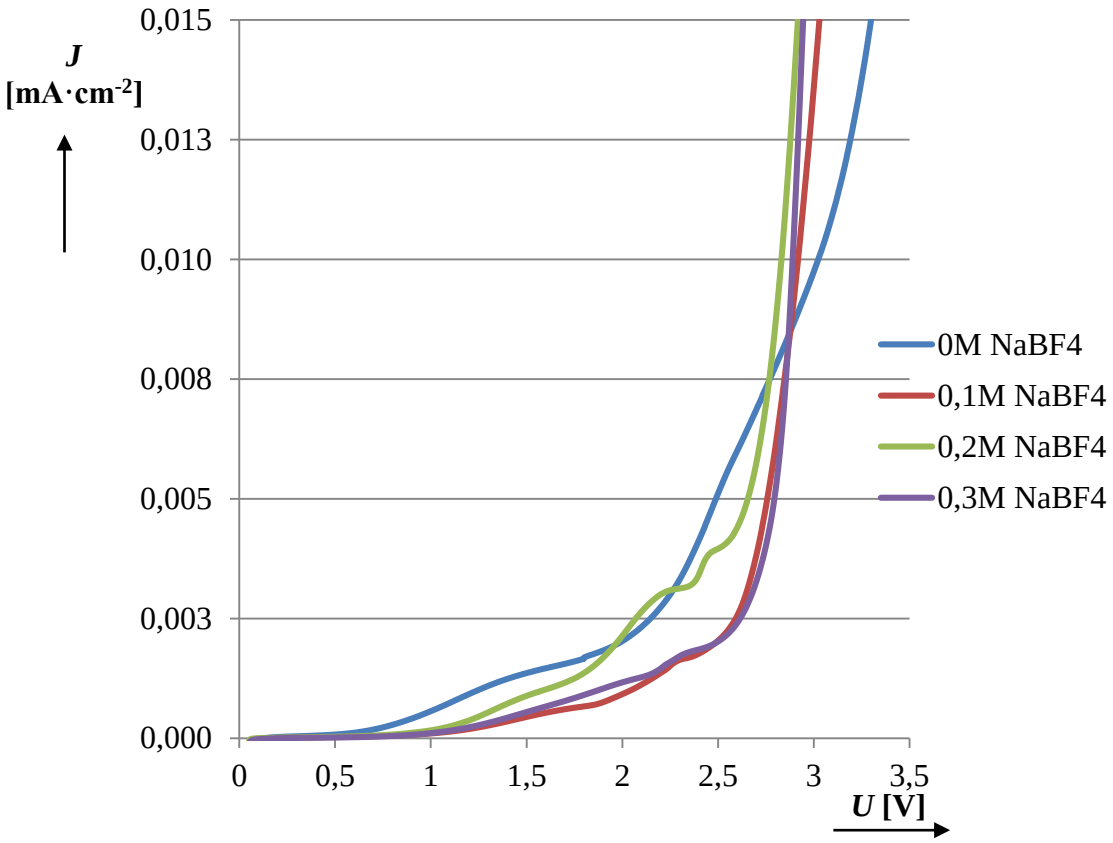
Potenciálová okna byla měřena v „El-cell“, která byla složena v rukavicovém boxu s argonovou atmosférou. Měření posléze probíhalo mimo rukavicový box. Parametry měření pro lineární voltametrii byly: napětí 0,01V až 4,2 V s rychlostí snímání 0,5 $mV \cdot s^{-1}$ (popis metody viz kapitola 8.1.6). Na Obr. 71 je kompletní křivka závislosti proudové hustoty na napětí pro vzorek EMIM – BF4 s koncentrací soli 0,1M $LiBF_4$. Mezní proudová hustota byla stanovena na 5 $\mu A \cdot cm^{-2}$. Přehlednější odečet mezního napětí je na Obr. 72, Obr. 73, Obr. 74, Obr. 75, Obr. 76 kde jsou zobrazeny pouze podstatné části z celých křivek.



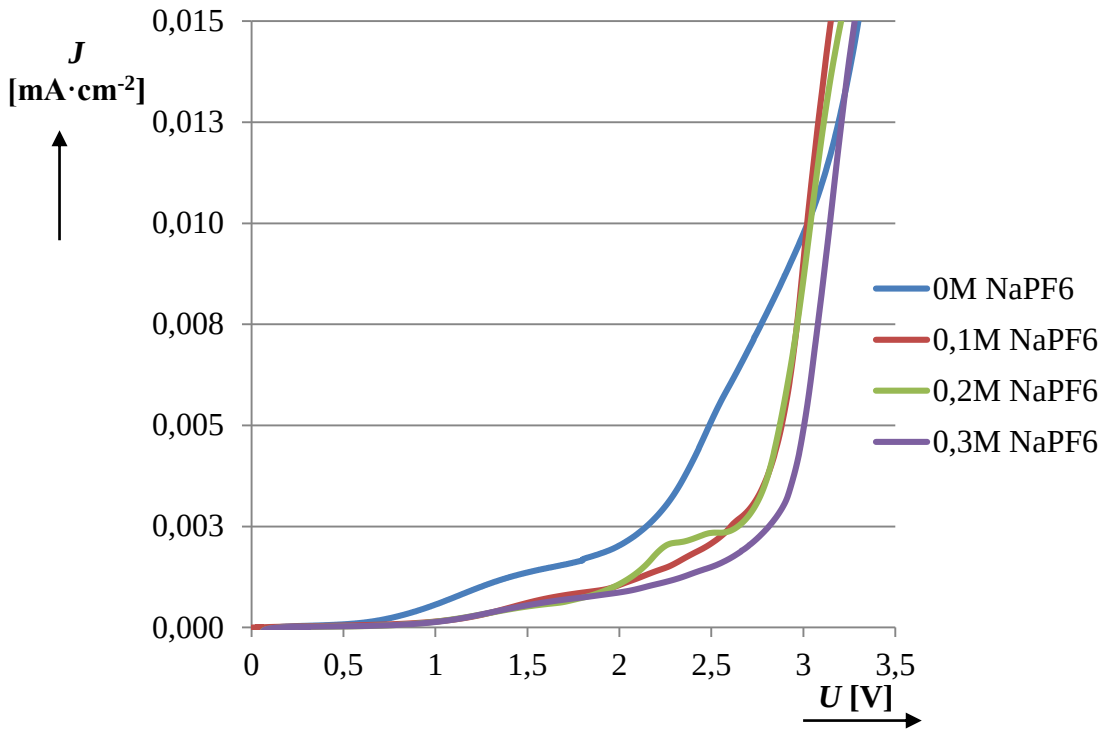
Obr. 71: Graf závislosti proudové hustoty vzorku EMIM – BF4 0,1M $LiBF_4$ v celém napěťovém rozsahu



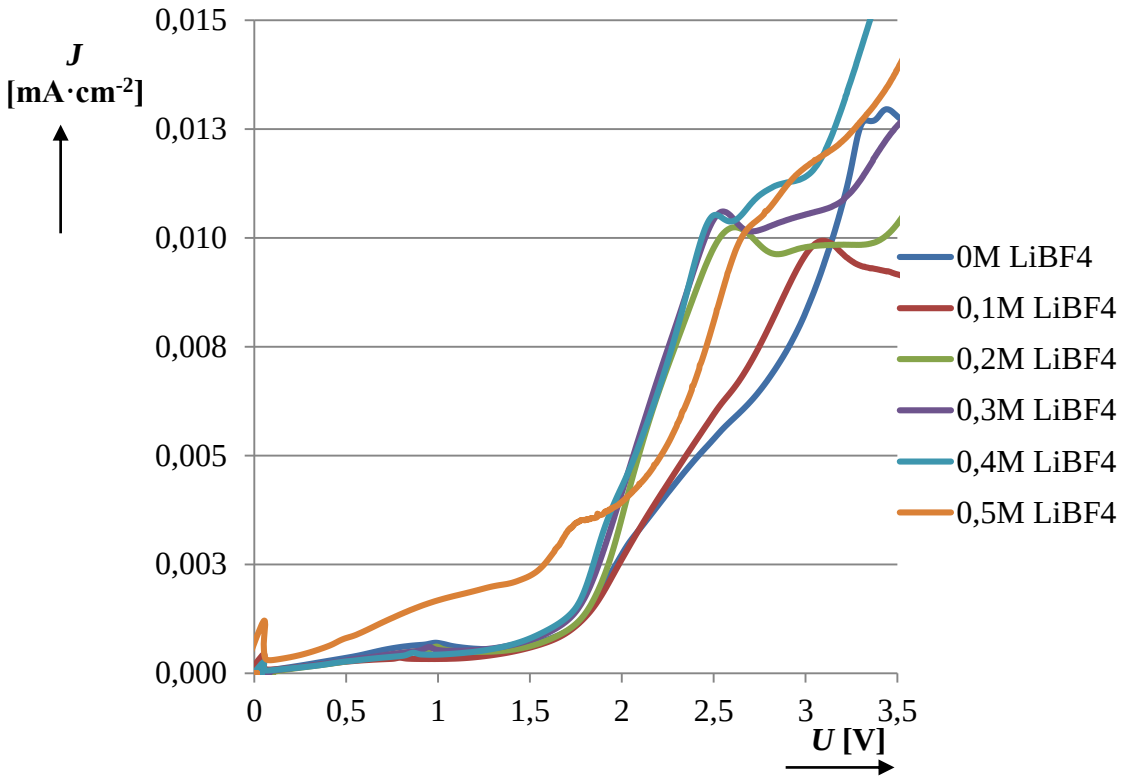
Obr. 72: Porovnání potenciálových oken EMIM – BF4 a soli $LiBF_4$



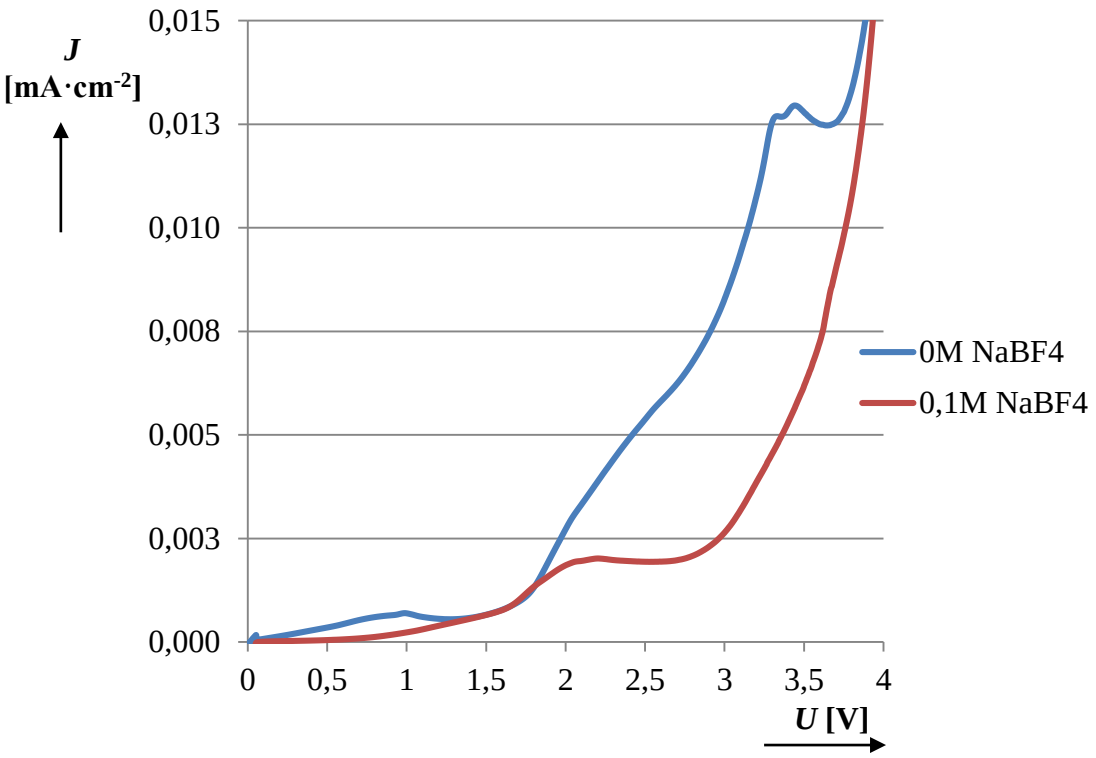
Obr. 73: Porovnání potenciálových oken EMIM – BF4 a soli $NaBF_4$



Obr. 74: Porovnání potenciálových oken EMIM – BF4 a soli $NaPF_6$



Obr. 75: Porovnání potenciálových oken BMIM – BF4 a soli $LiBF_4$



Obr. 76: Porovnání potenciálových oken BMIM – BF4 a soli $NaBF_4$

8.5.3 Shrnutí výsledků vlivu soli

Z Obr. 69 a Obr. 70 je zřejmé, že měrná vodivost kapaliny EMIM – BF4 je o řád vyšší než měrná vodivost BMIM – BF4. Vliv přídavku soli způsobuje pokles měrné vodivosti a to ve všech kombinacích iontová kapalina – sůl. Rozpustnost lithných solí v iontových kapalinách je větší než sodných solí. Pravděpodobně permitivita kapaliny není dostatečná pro disociaci sodných solí, jedná se obecný jev, kdy rozpustnost solí alkalických kovů klesá v řadě Li > Na > K. Rozpustnost sodných solí je obecně nižší i v aprotických rozpouštědlech. Číselné výsledky měrných vodivostí viz Tabulka 20 a

Tabulka 21.

Tabulka 20: Měrné elektrické vodivosti pro EMIM – BF4

EMIM – BF4	γ [mS·cm^{-1}]			
c [mol·l^{-1}]	$LiBF_4$	$LIPF_6$	$NaBF_4$	$NaPF_6$
0	18,12	18,12	18,12	18,12
0,1	16,81	-	16,89	16,99
0,2	16,80	-	16,48	16,17
0,3	16,59	-	15,58	15,38
0,4	15,50	-	14,63	-
0,5	13,59	-	-	-

Tabulka 21: Měrné elektrické vodivosti pro BMIM – BF4

BMIM – BF4	γ [mS·cm^{-1}]			
c [mol·l^{-1}]	$LiBF_4$	$LIPF_6$	$NaBF_4$	$NaPF_6$
0	4,11	4,11	4,11	4,11
0,1	4,04	-	4,08	-
0,2	3,38	-	-	-
0,3	3,48	-	-	-
0,4	3,30	-	-	-
0,5	3,07	-	-	-

Vliv solí na potenciálová okna je uvedena v Tabulka 22 pro kapalinu EMIM – BF4 a v Tabulka 23 pro BMIM – BF4. Pokud nedošlo k rozpuštění soli, byla buňka označena pomlčkou. Grafické závislosti jsou na Obr. 77 a Obr. 78.

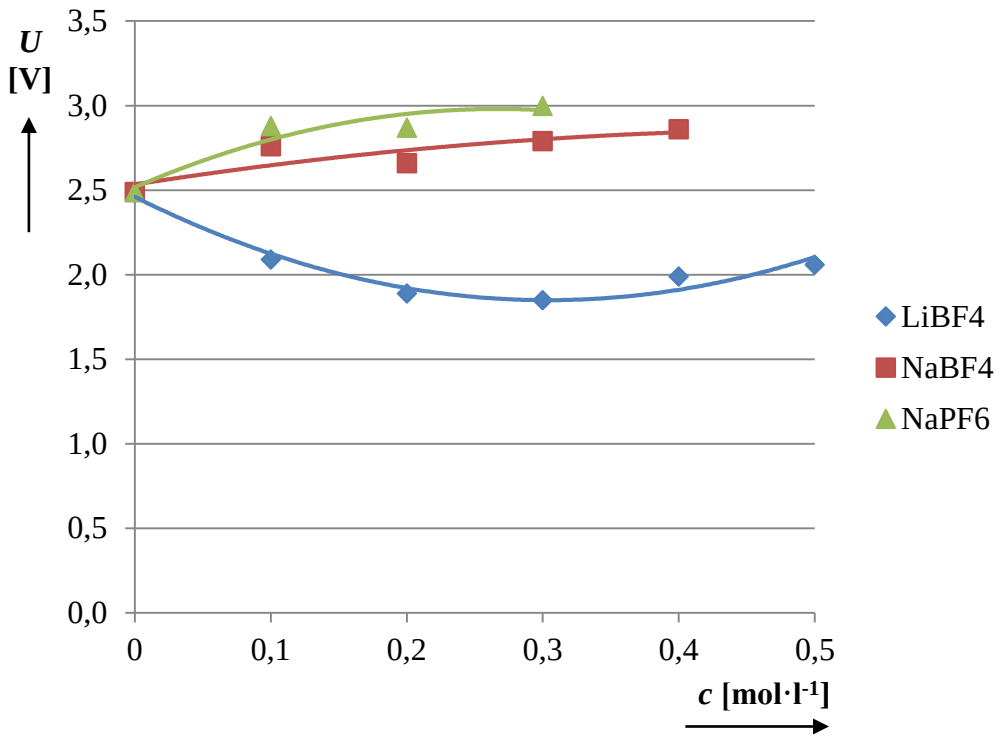
Tabulka 22: Potenciálová okna pro EMIM – BF4

EMIM – BF4	U [V]			
c [mol·l^{-1}]	$LiBF_4$	$LIPF_6$	$NaBF_4$	$NaPF_6$
0	2,49	2,49	2,49	2,49
0,1	2,09	-	2,76	2,88
0,2	1,89	-	2,66	2,87
0,3	1,85	-	2,79	3,00
0,4	1,99	-	2,86	-
0,5	2,06	-	-	-

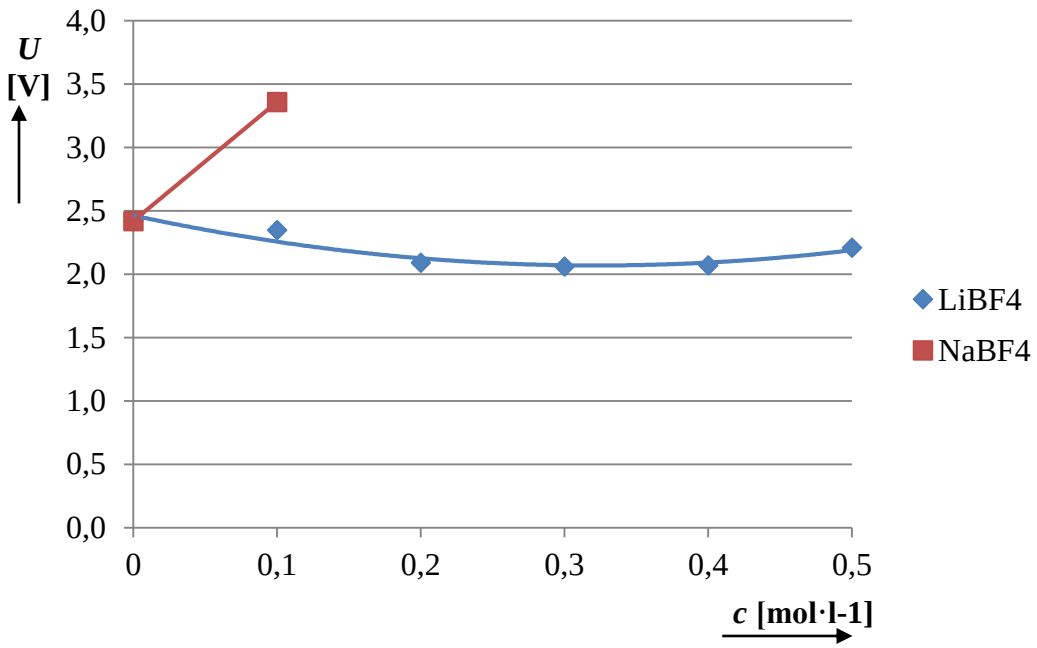
Tabulka 23: Potenciálová okna pro BMIM – BF4

BMIM – BF4	U [V]			
c [mol·l^{-1}]	$LiBF_4$	$LIPF_6$	$NaBF_4$	$NaPF_6$
0	2,42	2,42	2,42	2,42
0,1	2,35	-	3,36	-
0,2	2,09	-	-	-
0,3	2,06	-	-	-
0,4	2,07	-	-	-
0,5	2,21	-	-	-

- nedošlo k rozpuštění soli



Obr. 77: Graf závislosti mezního napětí v závislosti na koncentraci a druhu soli v EMIM – BF4

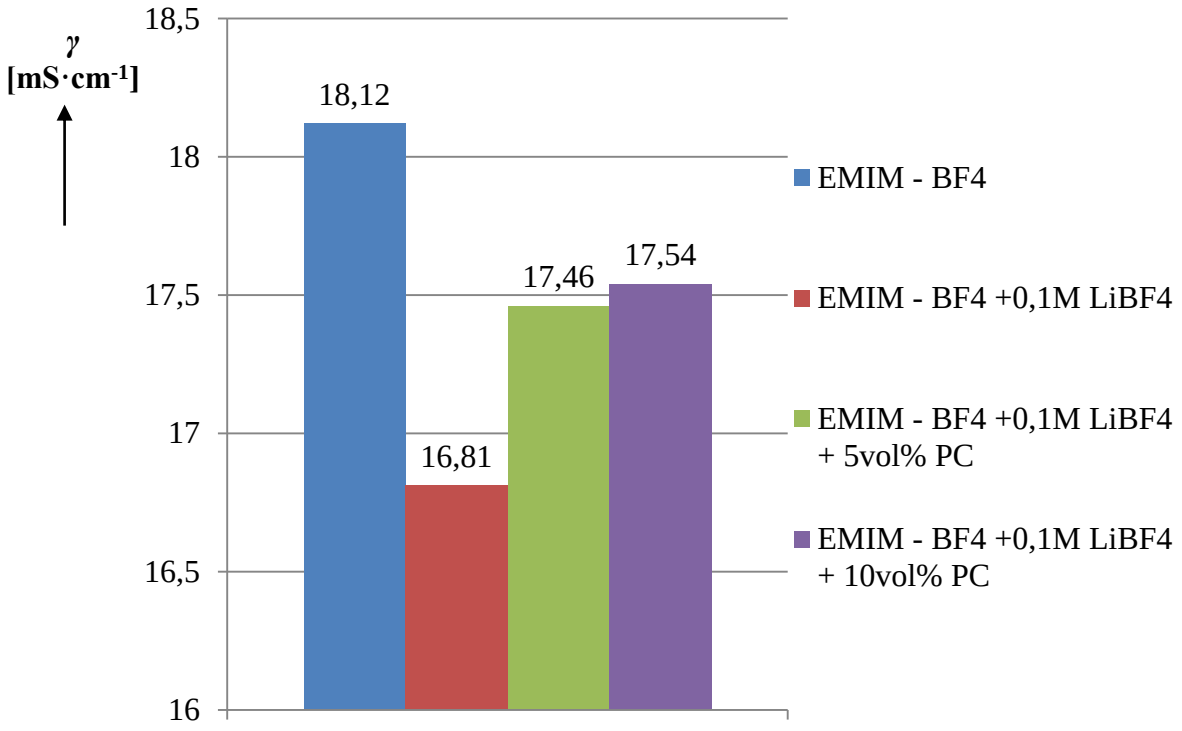


Obr. 78: Graf závislosti mezního napětí v závislosti na koncentraci a druhu soli v BMIM – BF4

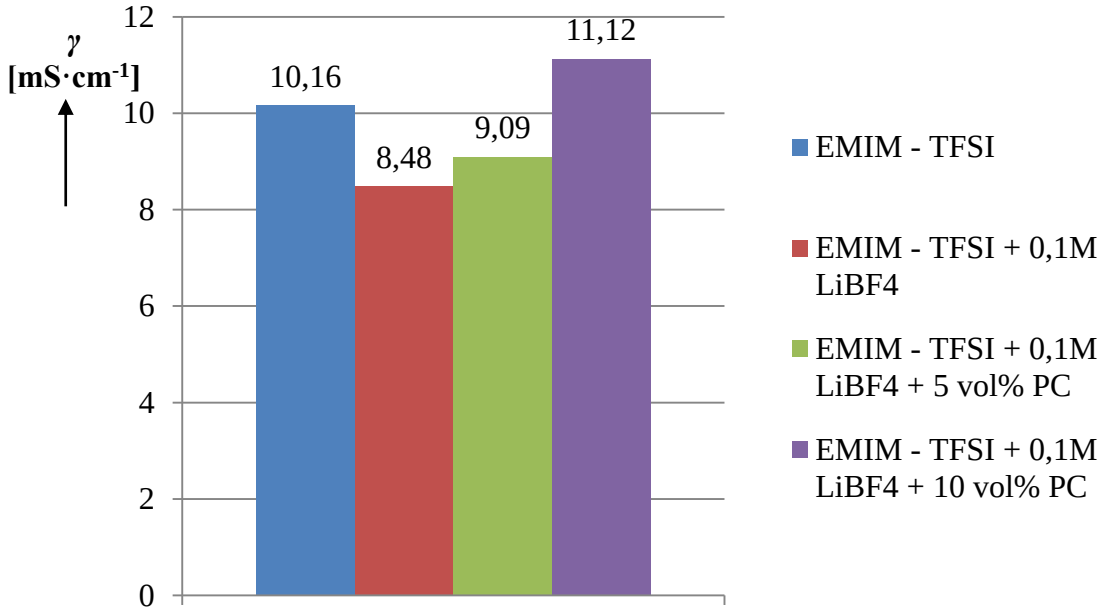
Z grafické závislosti mezního napětí na koncentraci soli je vidět inverzní chování lithné a sodné soli. Lithná sůl snižuje potenciálové okno s minimální hodnotou při koncentraci 0,3 mol·l^{-1} a poté opět roste. Tento trend nastal u obou kapalin jak EMIM – BF4 tak BMIM - BF4. Sodná sůl potenciálové okno zvyšuje a to u obou typů iontových kapalin.

8.5.4 Vliv přídavku rozpouštědla na vlastnosti iontových kapalin

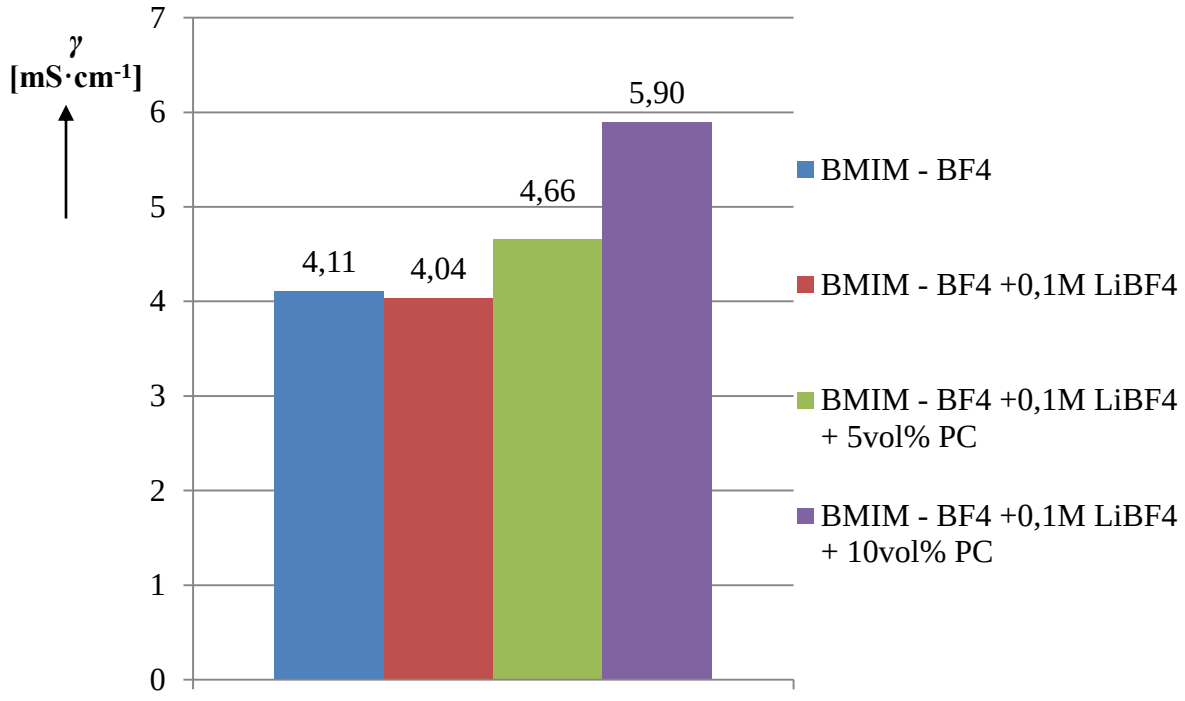
Z důvodu poklesu měrné vodivosti byla snaha o její opětné navýšení pomocí přidání aprotického rozpouštědla. Koncentrace rozpouštědla v iontové kapalině byla 5 vol% a 10 vol%. Výsledky měrných vodivostí viz Obr. 79, Obr. 80 a Obr. 81.



Obr. 79: Porovnání měrné vodivosti s iontovou kapalinou EMIM – BF4

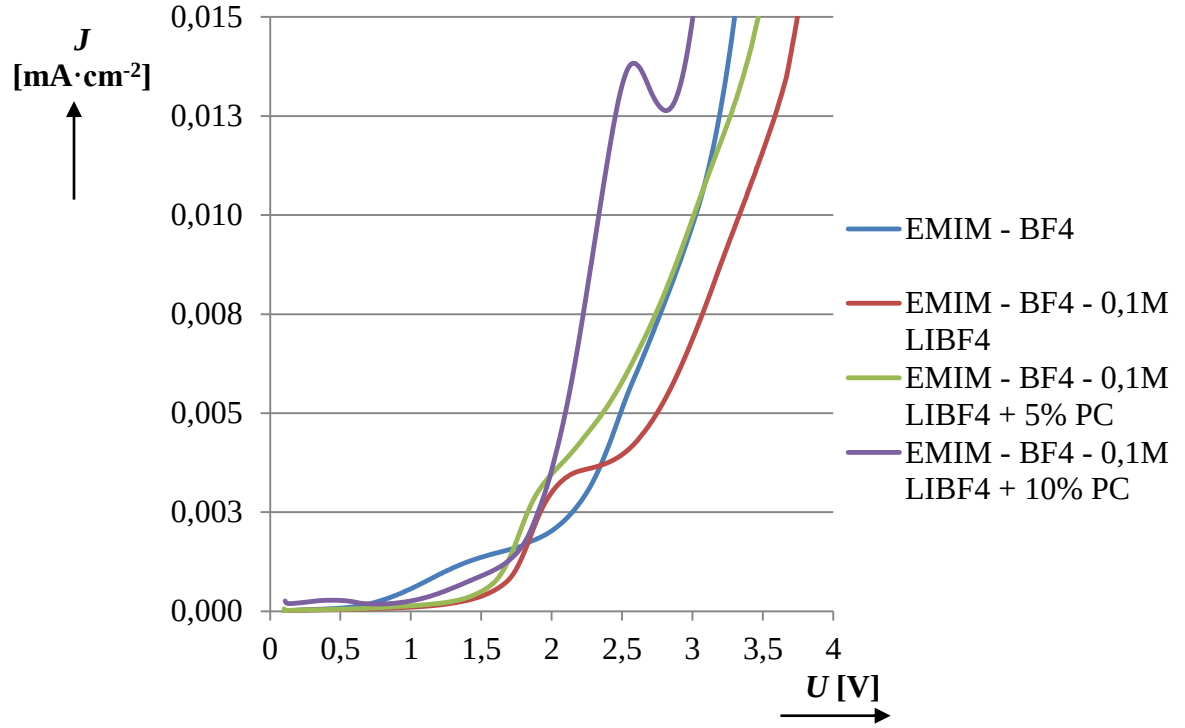


Obr. 80: Porovnání měrné vodivosti s iontovou kapalinou EMIM – TFSI

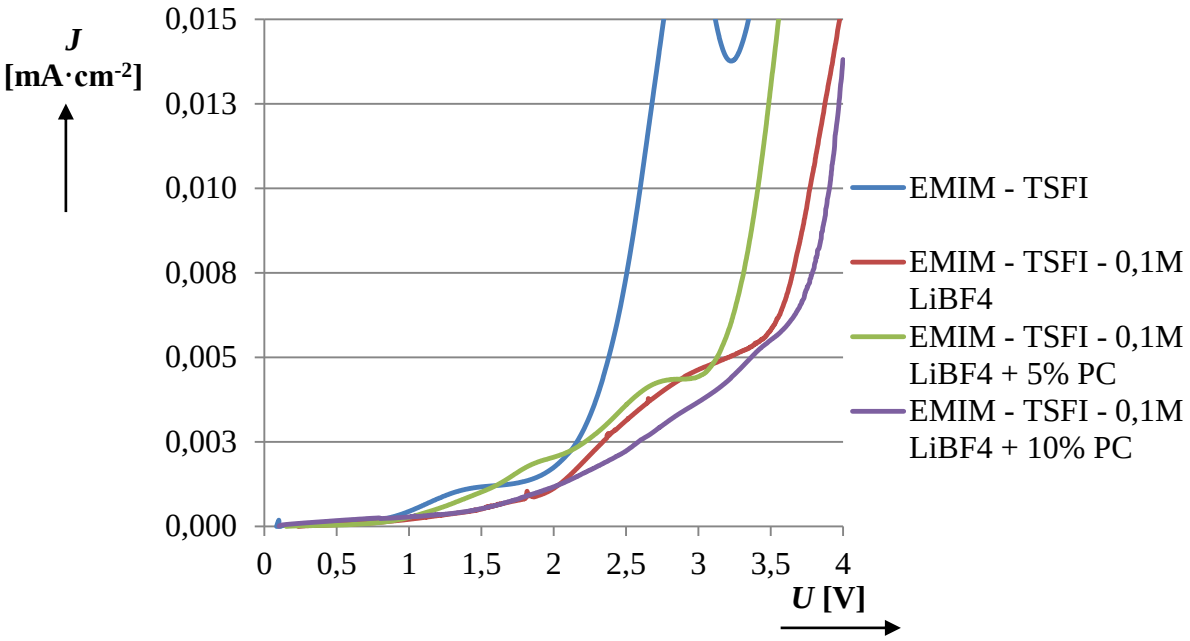


Obr. 81: Porovnání měrné vodivosti s iontovou kapalinou BMIM – BF4

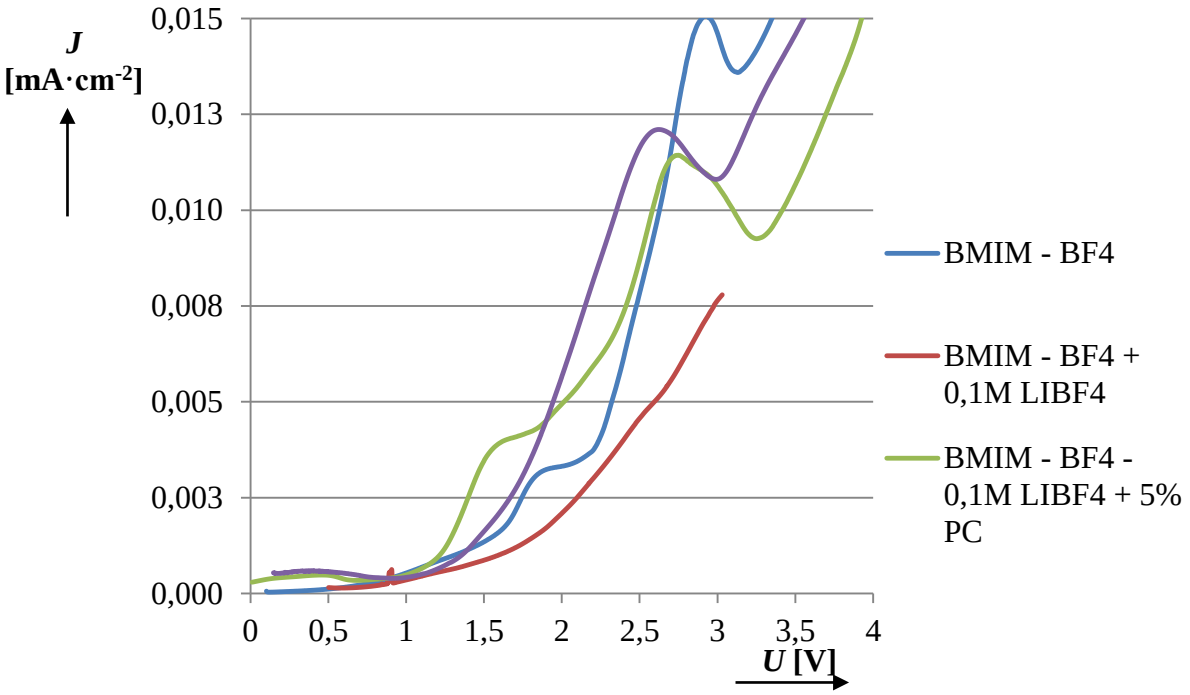
Grafy závislostí proudových hustot na napětí tzv. potenciálová okna jsou pro modifikované iontové kapaliny zobrazeny na Obr. 82, Obr. 83 a Obr. 84.



Obr. 82: Porovnání potenciálových oken s iontovou kapalinou EMIM – BF4



Obr. 83: Porovnání potenciálových oken s iontovou kapalinou EMIM – TFSI



Obr. 84: Porovnání potenciálových oken s iontovou kapalinou BMIM – BF4

8.5.5 Shrnutí výsledků vlivu aprotického rozpouštědla

Shrnutí výsledků měrných vodivosti a potenciálových oken iontových kapalin, včetně procentuálních změn, jsou v

Tabulka 24 a Tabulka 25.

Tabulka 24: Měrné vodivosti iontových kapalin

	EMIM – BF4		EMIM – TFSI		BMIM – BF4	
	γ [mS·cm^{-2}]	změna [%]	γ [mS·cm^{-2}]	změna [%]	γ [mS·cm^{-2}]	změna [%]
čistá	17,49	100,0	10,16	100,0	4,11	100,0
0,1M $LiBF_4$	15,93	91,1	8,48	83,5	3,54	86,1
0,1M $LiBF_4$ + 5% PC	16,71	95,5	9,09	89,5	4,66	113,4
0,1M $LiBF_4$ + 10% PC	16,78	95,9	11,12	109,4	5,90	143,6

Tabulka 25: Potenciálová okna iontových kapalin

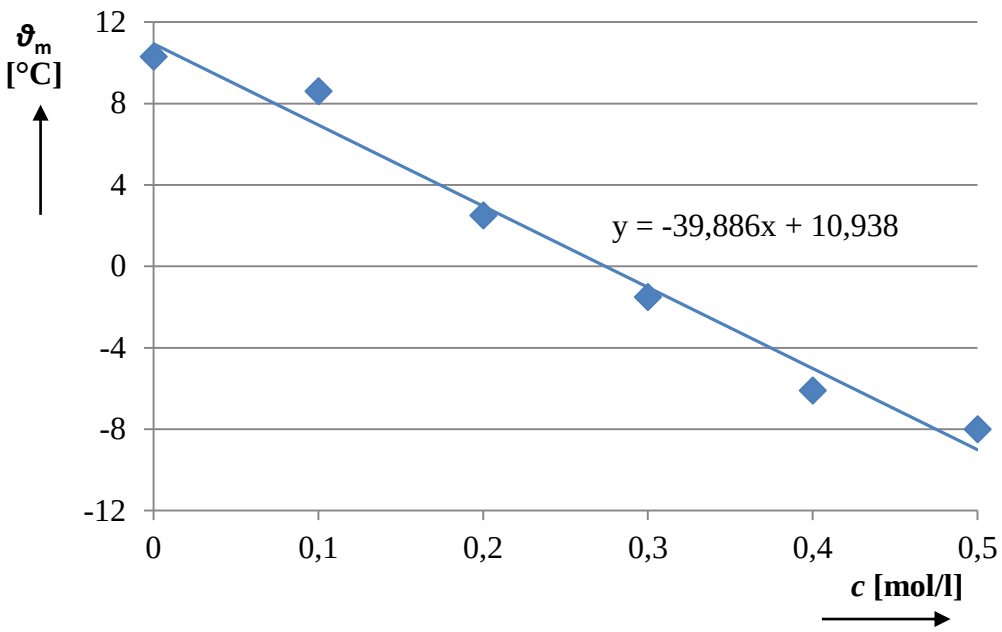
	EMIM – BF4		EMIM – TFSI		BMIM – BF4	
	U [V]	změna [%]	U [V]	změna [%]	U [V]	změna [%]
čistá	2,49	100,0	2,38	100,0	2,32	100,0
0,1M $LiBF_4$	2,75	110,4	3,02	126,9	2,59	111,6
0,1M $LiBF_4$ + 5% PC	2,36	94,8	3,13	131,5	2,00	86,2
0,1M $LiBF_4$ + 10% PC	2,10	84,3	3,36	141,2	1,94	83,6

Přidáním soli do iontové kapaliny došlo k poklesu měrné vodivosti, a to u všech typů iontových kapalin. Pokles je pravděpodobně způsoben zvýšením viskozity. Tento trend se však mění s přidáním rozpouštědla propylen karbonátu. Přidáním rozpouštědla dojde k „naředění“ iontové kapaliny což způsobí snížení viskozity a růstu pohyblivost iontů soli a tím ke zvýšení měrné elektrické vodivosti a to až o 43% u vzorků BMIM – BF4 oproti čisté iontové kapalině. Je zřejmé, že přidání soli zvyšuje potenciálové okno. Zvýšení potenciálového okna souvisí s měrnou vodivostí, kdy při nižší měrné vodivosti je třeba vyšší napětí, aby se dosáhlo stejného proudu respektive proudové hustoty. Zde nejlepších výsledků bylo dosaženo u iontové kapaliny EMIM – TFSI a to 3,36 V což je o 41% vyšší napětí než stejné iontové kapaliny bez rozpouštědla.

8.5.6 Doplňující měření iontových kapalin

Rozsah kapalného skupenství elektrolytů je důležitým parametrem, který určuje možnost použití elektrolytu v různých klimatických podmínkách. Z tohoto důvodu bylo provedeno měření bodu tuhnutí iontové kapaliny EMIM – BF_4 v závislosti na koncentraci soli. Iontová kapalina EMIM – BF4 byla zvolena z důvodu dosažených vyšších měrných

vodivostí než ostatní testované iontové kapaliny. Použitá sůl pro měření bodu tuhnutí byla $LiBF_4$. Graf závislosti poklesu bodu tuhnutí na koncentraci soli je uveden na Obr. 85.



Obr. 85: Graf závislosti poklesu teploty tuhnutí na koncentraci $LiBF_4$

Na Obr. 85 je zřejmé, že pokles teploty tuhnutí má lineární charakter v celém měřeném rozsahu. Iontová kapalina splňuje Raoultův zákon o poklesu teploty tuhnutí s rostoucí koncentrací soli (viz kapitola 8.1.1). Kryoskopická konstanta pro EMIM – BF4 byla pomocí směrnice v grafu Obr. 85 stanovena na 39,9 $K \cdot kg \cdot mol^{-1}$. Teploty tuhnutí pro jednotlivé koncentrace soli v iontové kapalině jsou v Tabulka 26. Byla měřena směs iontové kapaliny a lithné soli $LiClO_4$ od nulové koncentrace až po mez saturace tedy 0,5 $mol \cdot l^{-1}$.

Tabulka 26: Body tuhnutí iontových kapalin

c [$mol \cdot l^{-1}$]	ϑ_m [°C]
0	10,3
0,1	8,6
0,2	2,5
0,3	-1,5
0,4	-6,1
0,5	-8,0

8.5.7 Shrnutí výsledků iontových kapalin

Účelem části zabývající se iontovými kapalinami bylo porovnat, zda iontové kapaliny jsou konkurence schopné v porovnání se standardními elektrolyty pro lithium iontové akumulátory. Měřením bylo zjištěno, že v oblasti potenciálových oken jsou iontové kapaliny

srovnatelné se standardními elektrolyty (výsledky z kapitoly 8.3). Z hlediska potenciálového okna nejlépe vycházela kombinace EMIM – BF4 a sůl $NaPF_6$, kde mezní napětí bylo 3 V což je vyšší hodnota napětí než mezní napětí běžně užívané kombinace rozpouštědel EC/DMC 1:1 hmotnostně.

Hlavní výhodou iontových kapalin je jejich vysoká měrná vodivost a téměř nulová hořlavost (kapitola 6). Měrná vodivost EMIM – BF4 je vyšší než měrná vodivost EC/DMC 1:1 hmotnostně + 1 $mol \cdot l^{-1}$ $LiPF_6$ (kapitola 8.3.1), který je považován za standard v současných elektrolytech pro lithium iontové akumulátory. Z pohledu měrné elektrické vodivosti je výhodnější použít iontovou kapalinu oproti elektrolytu z aprotických rozpouštědel. Měrná elektrická vodivost iontové kapaliny je vyšší a to o 28 %.

Iontová kapalina EMIM – TFSI má měrnou vodivost srovnatelnou s měrnou vodivostí komerčně používaných elektrolytů pro lithium iontové akumulátory.

Kapalina BMIM – BF4 má měrnou vodivost přibližně třetinovou oproti elektrolytu EC/DMC 1:1 hmotnostně + 1 $mol \cdot l^{-1}$ $LiPF_6$. Z měřených iontových kapalin má BMIM – BF4 nejhorší vlastnosti a pro použití v lithium iontových kapalinách se hodí nejméně.

Pozitivní je vliv aprotického rozpouštědla PC použitého jako aditivum do iontové kapaliny, kde navyšuje měrnou vodivost ve všech případech. Konkrétně u iontové kapaliny EMIM – BF4 o 4%, EMIM – TFSI o 31% a BMIM – BF4 o 46%. Přidáním aprotického rozpouštědla do systému přidáváme hořlavou složku, která má vliv na celkovou hořlavost. Použití aprotického rozpouštědla jako aditiva do iontové kapaliny musí být zvoleno tak, aby došlo ke kompromisu mezi vodivostí a bezpečností.

Pomocí kryoskopie byla stanovena kryoskopická konstanta iontové kapaliny EMIM – BF4 a to 39,9 $K \cdot kg \cdot mol^{-1}$. Bod tuhnutí při nejvyšší koncentraci soli byl -8 °C. Elektrolyt na bázi iontové kapaliny EMIM – BF4 by bylo možno použít pouze pro méně náročné aplikace bez předpokladu vystavování systému extrémním teplotním podmínkám.

Iontové kapaliny jsou, dle měřených parametrů, vhodné pro elektrolyty v lithium iontových akumulátorech. Iontová kapalina EMIM – BF4 svými vlastnostmi převyšuje standardní elektrolyty používané v komerčních lithium iontových akumulátorech. V budoucnu bude třeba provést i studii vlivu iontové kapaliny na funkčnost článku. Hlavně vliv na počet cyklů a měrnou kapacitu elektrodových hmot. Důležitou roly bude mít i materiálová a environmentální kompatibilita.

9 Závěr

Elektrolyty jsou významnou součástí všech akumulátorů a proto výzkum a vývoj v této oblasti je velmi „živý“. S rozvojem mobilních zařízení a elektromobility je velice aktuálním tématem bezpečnost provozu akumulátorů.

Předložená dizertační práce se zabývala elektrolyty pro lithium iontové akumulátory a to hlavě z pohledu zvyšování bezpečnosti. Práce je zaměřena na testování nových materiálů pro málo hořlavé elektrolyty, vlivu retardéru hoření na elektrolyty a testováním iontových kapalin. V teoretické části práce je probrán současný stav vývoje v oblasti lithium iontových akumulátorů a možnosti zvyšování jejich bezpečnosti. Dále jsou shrnuty vlastnosti a požadavky základních částí akumulátorů a elektrolytů. Praktická části je rozdělena do tří částí tak aby práce splnila stanovené cíle (kapitola 7).

V části zabývající se aprotickými rozpouštědly byly testovány dvě rozpouštědla s vyšší požární bezpečností a to sulfolan a dimethyl suflon. Bylo stanoveno, že sulfolan svými vlastnostmi je vhodnější pro použití v elektrolytech než dimethyl sulfon. Sulfolan zvyšoval bod vzplanutí elektrolytů v průměru o 44%. Sulfolan však způsobuje i pokles měrné vodivosti a proto o jeho využití lze uvažovat pouze jako aditivum do komerčně používaných elektrolytů. Velmi cenné je měření kryoskopické konstanty sulfolanu, která byla stanovena v rámci dizertační práce. Kryoskopickou konstantu můžeme využít pro predikci minimální teploty, ve které by elektrolyt se sulfolanem bylo možno provozovat. Druhé rozpouštědlo dimethyl sulfon měl minimální vliv na bod vzplanutí, zvyšoval však měrnou elektrickou vodivost ve směsi se sulfolanem.

Část zabývající se retardéry hoření obsahovala testování tří retardéru hoření na bázi fosforu. V této části byly sledovány tří základní parametry elektrolytů a to měrná vodivost, bod vzplanutí a rozkladné napětí elektrolytu (potenciálové okno). Z výsledků měření je zřejmé, že nejvhodnější z testovaných retardérů hoření pro použití v elektrolytech je TEP. Retardér hoření TEP měl pozitivní vliv na všechny vyjmenované parametry. Bod vzplanutí komerčního elektrolytu EC/DMC 1:1 se pohybuje kolem pokojových teplot (vliv nízkého bodu vzplanutí DMC). Použitím sulfolanu (EC/SL) ve stejném poměru došlo k navýšení bodu vzplanutí na 154 °C a přidáním retardéru hoření (20% TEP) na 167 °C. Z výsledků je zřejmý synergický účinek kombinace retardér hoření a rozpouštědlo s nižší hořlavostí. Naopak měřením bylo stanoveno, že retardér hoření TPP není vhodný pro použití v elektrolytech pro lithium iontové akumulátory, protože snižuje jak měrnou vodivost, tak potenciálové okno.

Poslední neméně významnou částí práce bylo testování iontových kapalin a jejich použití v elektrolytech. Výhodou iontových kapalin je to, že mají téměř nulovou tenzi par a proto není možné je zapálit. Některé iontové kapaliny dosahují měrných vodivostí téměř dvojnásobných než standartní elektrolyty na bázi aprotických rozpouštědel. Tato část práce se zaměřovala na charakterizaci směsí iontových kapalin s různými solemi a vlivu aditiva ve formě aprotického rozpouštědla na vlastnosti iontových kapalin. V práci bylo testováno několik iontových kapalin na bázi imidazolia. Hlavní testované parametry byly měrná vodivost a potenciálové okno. Důležitým poznatkem také byla mez rozpustnosti lithných a sodných solí po možné použití jak v lithium iontový tak sodno iontových akumulátorech.

Iontová kapalina EMIM – BF4 dosahovala měrných vodivostí až 18 $mS \cdot cm^{-1}$ což je o 28% víc než standardní elektrolyt EC:DMC 1:1 hmotnostně s koncentrací soli 1 $mol \cdot l^{-1}$ $LiPF_6$ který je v současnosti nejvíce používán.

Výzkum elektrolytů není omezen pouze na stanovení základních fyzikálních a elektrochemických vlastností elektrolytů ale je třeba sledovat i vliv na kompatibilitu s elektrodovým materiálem. Materiálovou kompatibilitu s obaly akumulátorů, vliv plastů, manipulaci a skladování nebo korozi měděných či hliníkových folií. Velká oblast výzkumu se také zabývá optimalizací samotné soli používané v elektrolytech jako vliv disociovaného aniontu na vyšší vodivost, pohyblivost nebo stabilitu. Oblast výzkumu elektrolytů je velmi rozsáhlou a komplexní oblastí, která v budoucnu bude stále důležitější hlavně s důvodu rozvoje elektromobility.

Výsledky dosažené v rámci disertační práce byly publikovány v jednom impaktovaném časopise a několika neimpaktovaných recenzovaných časopisech v databázi SCOPUS jako ECS Transaction. Výsledky byly průběžně publikovány na mezinárodních konferencích jako ABAF (Česká republika) nebo ICREQ (Španělsko).

10 Literatura

[1] HYUNG, Y. E. VISSERS, D. R., AMINE, K. Flame-retardant additives for lithium-ion batteries. J. powsour. 2003, vol. 1, p. 383-387.

[2] SWIDERSKA, M. A., RUDNICKA, E. Lithium–sulphur battery with activated carbon cloth-sulphur cathode and ionic liquid as electrolyte. J. powsour. 2015, no. 273, p. 162-167.

[3] FIGENBAUM, E., ASSUM, T., KOLBENSTVEDT, M. Electromobility in Norway: Experiences and Opportunities. J. retrec. 2015, vol. 50, p. 29-38.

[4] SHIYOU, L., YANGYU, Z., XINMING, S., BUCHENG, L., XIAOLI, X., WEI, Z., XIAOLING, C. Effect of sulfolane on the performance of lithium bis(oxalato)borate-based electrolytes for advanced lithium ion batteries. J. electacta. 2012, vol. 65, p. 221-227.

[5] SHIYOU, L., BUCHENG, L., XIAOLI, X., XINMING, S., YANGYU, Z., LIPING, M., XIAOLING, C. Electrochemical performances of two kinds electrolytes based on lithium bis(oxalate)borate and sulfolane for advance lithium ion batteries. J. powsour. 2012, vol. 209, p. 295-300.

[6] LEWANDOWSKI, A., KURC, B., STEPNIAK, I., SWIDERSKA-MOCEK., A. Properties of Li-graphite and LiFePO4 electrodes in LiPF6–sulfolane electrolyte. J. electacta. 2011, vol. 56, no. 17, p. 5972-5978.

[7] REN, Y. X., LIU, M., ZHAO, T. S., ZENG, L., WU, M. C. An aprotic lithium/polyiodide semi-liquid battery with an ionic shield. J. powsour. 2017, vol. 342, p. 9-16.

[8] ZHANG, Y., JIAO, Y., LIAO, M., WANG, B., PENG, H. Carbon nanomaterials for flexible lithium ion batteries. J. Carbon. 2017, vol. 124, p. 79-88.

[9] XU, J., DOU, S., LIU, H., DAI, L. Cathode materials for next generation lithium ion batteries. J. nanoen. 2013, vol. 2, p. 439-442.

[10] MEYER, Ch., BOCKHOLT, H., HASELRIEDER, W., KWADE, A. Characterization of the calendering process for compaction of electrodes for lithium-ion batteries. J. jmatprotec. 2017, vol. 249, p. 172-178.

[11] KOCMAN, V., Fyzika a technologie elektrotechnických materiálů, Brno: Vysoké učení technické v Brně, 1972. 526 p. SNTL Publishing, 1972. 526 s. ISBN 978-80-7300-231-2

[12] LÁZNÍČKOVÁ, Alice. Základy fyzikální chemie: vybrané kapitoly pro posluchače farmaceutické fakulty. 1. vyd. Praha: Karolinum, 2001. 172 p. Učební texty Univerzity Karlovy v Praze. ISBN 80-246-0220-2

[13] PARK, Ch., KANDUČ, M., CHUDOBA, R., RONNENBURG, A., RISSE, S., BALLAUFF, M., DZUBIELLA, J. powsour. 2018, vol. 373, p. 70-78.

[14] KOZUMPLIK, J., SLADEČEK, J. Napájecí zdroje v telekomunikacích. Praha: Nakladatelství doprava spojů, 1989. 324 p. ISBN 80-703-0003-5

[15] BAREK, J., OPEKAR, F., ŠTULÍK, K. Elektroanalytická chemie. 1. vyd. Praha: Karolinum, 2005. 188 p. ISBN 80-246-1146-5

[16] BARD, A. J., FAULKNER, L. R. Electrochemical methods: fundamentals and applications. 2nd ed. New York: John Wiley, xxi, 2001. 833 p. ISBN 04-710-4372-9

[17] SHIYOU, L., BUCHENG, L., XIAOLI, X., XINMING, S., YANGYU, Z., LIPING, M., XIAOLING, C. Electrochemical performances of two kinds of electrolytes based on lithium bis(oxalate)borate and sulfolane for advanced lithium ion batteries. J. powsour. 2012, vol. 209, p. 295-300.

[18] MARCUS, Y. The properties of solvents. 1st ed. New York: Wiley, xiv, 1998. 239 p. ISBN 04-719-8369-1

[19] KASMAEE, L. M., ARYGHAR, A., CHIKNEYAN, Z., HOFFMAN, M. R., COLUSSI, A. J. Lithium batteries: Improving solid-electrolyte interphases via underpotential solvent electropolymerization. J. cplett. 2016 vol. 661, p. 65-69.

[20] YANG, B., CUIHUA, L., JUNHUI, Z., JIANHONG, L., QIANLING, Z. Pyrrolidinium-based ionic liquid electrolyte with organic additive and LiTFSI for high-safety lithium-ion batteries. J. electacta. 2014, vol. 148, p. 39-45.

[21] BARTH, W. V., PEÑA HUESO, A., LIU, Z., LYONS, L. J., WEST, R. Ionic conductivity studies of LiBOB-doped silyl solvent blend electrolytes for lithium-ion battery applications. J. powsour. 2014, vol. 272, p. 190-195.

[22] FRK, M., MACA, J., LIBICH, J. Permittivity and Dynamic Viscosity Studies of Aprotic Solvents. In ECS Transactions 63, USA: ECS Transaction, 2014, p. 85-90.

[23] FRK, M., MACA, J., LIBICH, J. The permittivity study of aprotic solvents. In ABAF 2014 Books of Proceedin, 1st ed. Brno:, 2014, vol. 1, p. 73-75.

[24] FRK, M., MACA, J., ROZSIVALOVA, Z. Rheological Properties of Solvents for Electrolytes of Lithium – Ion Batteries. In ECS Transactions, USA: ECS Transaction, 2014, p. 171-177.

[25] MACA, J., FRK, M., SEDLARIKOVA, M. Properties of Electrolytes for Li - ion Batteries with Higher Fire Safety. In ICREPQ 13, Bilbao:, 2013, p. 261-264.

[26] RODRÍGUEZ, A., CANOSA, J., DOMÍNGUEZ A., TOJO, J. Viscosities of Dimethyl Carbonate or Diethyl Carbonate with Alkanes at Four Temperatures. New UNIFAC−VISCO Parameters. J. of Chemical. 2003, vol. 48, no. 5, p. 146-151.

[27] RIVAS, M. A., PEREIRA, S. M., IGLESIAS T. P. Relative permittivity of the mixtures (dimethyl or diethyl carbonate) n-nonane from T=288.15K to T=308.15K. The J. Chem. Thermodynamics. vol. 34, no. 11, p. 1897-1907.

[28] KASPRZYK, M., ZALEWSKA, A., NIEDZICKI, L., BITNER, A., MARCINEK, M. Non-crystallizing solvent mixtures and lithium electrolytes for low temperatures. J.ssi. 2017, vol. 308, p. 22-26.

[29] WANG, Q., PING, X. Z., GUANQUAN, CH., JINHUA, S., CHUNHUA, C. Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery. J. powsour. 2012, vol. 208, p. 210-224.

[30] RICHTER, F., KJELSTRUP, S., J. S. VIE, P., S. BURHEIM, O. Thermal conductivity and internal temperature profiles of Li-ion secondary batteries. J. powsour. 2017, vol. 359, p. 592-600.

[31] LARSSON, F., ANDERSSON, P., BLOMQVIST, P., LORÉN A., MELLANDER, B. E. Characteristics of lithium-ion batteries during fire tests. J. powsour. 2014, vol. 271, p. 414-420.

[32] YEON, D., LEE, Y., RYOU, M. H., LEE, Y. M. New flame-retardant composite separators based on metal hydroxides for lithium-ion batteries. J. electacta. 2015, vol. 157, p. 282-289.

[33] ARBIZZANI, C., GABRIELLI, G., MASTRAGOSTINO, M. Thermal stability and flammability of electrolytes for lithium-ion batteries. J. powsour. 2011, vol. 196 no. 10, p. 4801-4805.

[34] ZENG, Z., BINGBIN, W., XIAO, L., JIANG, X., CHEN, Y., AI, X., YANG, H., CAO, Y. Safer lithium ion batteries based on nonflammable electrolyte. J. powsour. 2015, vol. 279, p. 6-12.

[35] KERNER, M., LIM, D. H., JESCHKE, S., RYDHOLM, T., AHN, J. H., SCHEERS, J. Towards more thermally stable Li-ion battery electrolytes with salts and solvents sharing nitrile functionality. J. powsour. 2016, vol. 332, p. 204-212.

[36] ALGUNAIBET, I. M., VOICE, A. K., KALGHATGI, G. T., BABIKER, H. Flammability and volatility attributes of binary mixtures of some practical multi-component fuels. Fuel. 2016, vol. 172, p. 273-283.

[37] LIAW, H. J., TSAI, T. P. Flash-point estimation for binary partially miscible mixtures of flammable solvents by UNIFAC group contribution methods. Fluid Phase Equilibria. 2014, vol. 375, p. 275-285.

[38] LIAW, H., LU, W., GERBAUD, V., CHEN, C. Flash-point prediction for binary partially miscible mixtures of flammable solvents. J. Hazardous Mat. 2008, vol. 153, no. 3, p. 1165-1175.

[39] YUAN, X., LIU, H. 2012. Lithium-ion batteries advanced materials and technologies. 1st. Ed. Boca Raton:, Florida: CRC Press. 150 p. ISBN 978-143-9841-297

[40] MACA, J., HLAVA, K., VONDRAK, J., SEDLARIKOVA, M. Application of Fire Retardants in Electrolytes for Lithium Ion Batteries. In ECS Transaction, ECS Transactions. 70. USA: The electrochemical society, 2015. p. 105-111.

[41] HIRSCHLER, M. M. Safety, health and environmental aspects of flame retardants. Handbook of Fire Resistant Textiles. Elsevier, 2013. 108 p. ISBN 978-085-7091-239

[42] BABISHOK, V. I., LINTERIS, G. T., KATTA, V. R., TAKAHASHI, F. Influence of hydrocarbon moiety of DMMP on flame propagation in lean mixtures. J. combustflame. 2016, vol. 171, p. 168-172.

[43] WAAIJERS, S. L., PARSON, J. Biodegradation of brominated and organophosphorus flame retardants. J. copbio. 2016, vol. 38, p. 14-23.

[44] GRAMATICA, P., CASSANI, S., SAGION, A. Are some “safer alternatives” hazardous as PBTs? The case study of new flame retardants. J. hazmat. 2016, vol. 306, p. 237-246.

[45] JANOSOVA, M. Aditiva užívaná pro snížení hořlavosti styrenových kopolymerů. Bc Thesis. Universita Tomáše Bati ve Zlíně, fakulta technologická, 2009. 72 s.

[46] MACA, J., SEDLARIKOVA, M., VONDRAK, J., FRK, M. The phosphate flame retardant influence on aprotic electrolytes properties. In ABAF 2014 Books of Proceeding. 1st ed. Brno:ABAF, 2014, vol. 1, p. 70-72.

[47] MACA, J., FRK, M., VONDRAK, J., SEDLARIKOVA, M. The use of triethylphospate as flame retardant in lithium ion batteries. In ABAF Book of abstract. 1st ed. Brno: ABAF, 2013, vol. 1, p. 44-47.

[48] MIYAKE, Y., TOKUMURA, M., NAKAYAMA, H., WANG, Q., AMAGAI, T., OGO, S., KUME, K., KOBAYASHI, T., TAKASU, S., OGAWA, K., KANNAN, K. Simultaneous determination of brominated and phosphate flame retardants in flame-retarded polyester curtains by a novel extraction method. J. scitotenv. 2017, vol. 602, p. 1333-1339.

[49] WAGNER, J., DEGLMANN, P., FUCHS, S., CIESIELSKI, M., FLECKENSTEIN, Ch., DÖRING, M. A flame retardant synergism of organic disulfides and phosphorous compounds. J. polymdegradstab. 2016, vol. 129, p. 63-76.

[50] WU, B., Feng, P., Yue, Wi, RONGJUN, M., XINPING, A., HANXI, Y., YULIANG, C. An electrochemically compatible and flame-retardant electrolyte additive for safe lithium ion batteries. J. powsour. 2013, vol. 227, p. 106-110.

[51] SHIM, E. G., NAM, T. H., JUNG-GU, K., HYUN-SOO, K., SEONG-IN, M. Diphenyloctyl phosphate as a flame-retardant additive in electrolyte for Li-ion batteries. J. powsour. 2008, vol. 175, no. 1, p. 533-539.

[52] HYUNG, Y. E., VISSERS, D. R., AMINE, k. Flame-retardant additives for lithium-ion batteries. J. powsour. 2003, vol. 119, p. 383-387.

[53] KIM, S., HAN, T., JEONG, J., LEE, H., RYOU, M. H., LEE, Y. M. A Flame Retardant Composite Polymer Electrolyte for Lithium-Ion Polymer Batteries. J. electacta. 2017, vol. 241, p. 553-559.

[54] CIOSEK HÖGSTRÖM, K., LUNDGREN, H., WILKEN, S., ZAVALIS, T. G., BEHM, M., EDSTRÖM, K., JACOBSSON, P., JOHANSSON, P., LINDBERGH, G. Impact of the flame retardant additive triphenyl phosphate (TPP) on the performance of graphite/LiFePO4 cells in high power applications. J. powsour. 2014, vol. 256, p. 430-439.

[55] YAO, X. L., XIE, S., CHEN, C. H., WANG, Q. S., SUN, J. H., LI, Y. L., LU, S. X. Comparative study of trimethyl phosphite and trimethyl phosphate as electrolyte additives in lithium ion batteries. J. powsour. 2005, vol. 144, no. 1, p. 170-175.

[56] LALIA, B. S., YOSHIMOTO, N., EGASHIRA, M., MORITA. M. A mixture of triethylphosphate and ethylene carbonate as a safe additive for ionic liquid-based electrolytes of lithium ion batteries. J. powsour. 2010, vol. 195, no. 21, p. 7426-7431.

[57] SCHARTEL, B. Phosphorus-based Flame Retardancy Mechanisms—Old Hat or a Starting Point for Future Development? Materials. 2010, vol. 3 no. 10, p. 4710-4745.

[58] YANG, S., ZHANG, Q., HU, Y. Synthesis of a novel flame retardant containing phosphorus, nitrogen and boron and its application in flame-retardant epoxy resin. J. polymdegradstab. 2016, vol. 133, p. 358-366.

[59] SCHALKWIJK, W. A., SCROSATI, B. Advances in lithium-ion batteries. 1st ed. New York: NY, 2002. 505 p. ISBN 978-0-306-47356-2

[60] What's an Ionic Liquid? [online]. 2007. The Electrochemical Society Interface [cit. 2016-05-03].

[61] DALY, CH. Ionic Liquids and their Applications in Lithium Batteries. Literature Seminar. [online]. The Department of Chemistry at University of Illinois, 2013.

[62] VONDRAK, J., SEDLARIKOVA, M., MACA, J., JAHN, M. Iontové kapaliny jako elektrolyty pro elektrochemické zdroje proudu. In 36. nekonvenční zdroje elektrické energie. 1. Vyškov: Česká elektrotechnická společnost, 2015, vol. 1, p. 148-151.

[63] NETO, M. J., LEONES, R., SENTANIN, F., ESPERANCA, J. M. S. S., MEDEIROS, M. J., PAWLICKA, A., SILVA, M. M. Ionic liquids for solid-state electrolytes and electrosynthesis. J. elechem. 2014, p. 63-69.

[64] HOFMANN, A., SCHULZ, M., INDRIS, S., HEINZMANN, R., HANEMANN, T. Mixtures of Ionic Liquid and Sulfolane as Electrolytes for Li-Ion Batteries. J. electacta. 2014, vol. 147, p. 704-711.

[65] AMARILLA, J. M., MORALES, E., SANZ, J., SOBRADOS, I., TARTAJ, P. Electrochemical response in aprotic ionic liquid electrolytes of TiO2 anatase anodes based on mesoporous mesocrystals with uniform colloidal size. J. powsour. 2015, vol. 273, p. 368-374.

[66] CHABAN, V. Halogenation of imidazolium-based ionic liquids: Thermodynamic perspective. J. jct. 2016, vol. 98, p. 81-85.

[67] CLARK, C. D., NACHAM, O., PURSLOW, J. A., PIERSON, S. A., ANDERSON, J. L. Magnetic ionic liquids in analytical chemistry: A review. J. aca. 2016, vol. 934, p. 9-21.

[68] WU, F., ZHU, Q., CHEN, R., CHEN, N., CHEN, Y., YE, Y., QIAN, J., LI. L. Ionic liquid-based electrolyte with binary lithium salts for high performance lithium–sulfur batteries. J. powsour. 2015, vol. 296, p. 10-17.

[69] YOO, K., DESHPANDE, A., BANERJEE, S., DUTTA, P. Electrochemical Model for Ionic Liquid Electrolytes in Lithium Batteries. J. electacta. 2015, vol. 176, p. 301-310.

[70] PANDIAN, S., RAJU, S. G., HARIHARAN, K. S., KOLAKE, S. M., PARK, D. H., LEE, M. J. Functionalized ionic liquids as electrolytes for lithium-ion batteries. J. powsour. 2015, vol. 286, p. 204-209.

[71] DING, CH., NOHIRA, T., HAGIWARA, R., MATSUMOTO, K., OKAMOTO, Y., FUKUNAGA, A., SAKAI, S., NITTA, K., INAZAWA, S. Na[FSA]-[C3C1pyrr][FSA] ionic liquids as electrolytes for sodium secondary batteries: Effects of Na ion concentration and operation temperature. J. powsour. 2014, vol. 269, p. 124-128.

[72] KHAN, A., ZHAO, CH. Enhanced performance in mixture DMSO/ionic liquid electrolytes: Toward rechargeable Li–O2 batteries. Electrochem. Comm. 2014, vol. 49, p. 1-4.

[73] AKGÜL, F., FARSAK, M., KARDAS, G., DEHRI, I. Comparison of nonaqueous electrolytes on oxygen reduction in Li-air batteries. J. molliq. 2016, vol. 223, p. 343-349.

[74] AURBACH, D., GAMOLSKY, K., MARKOVSKY, B., GOFER, Y., SCHMIDT, M., HEIDER, U. On the use of vinylene carbonate (VC) as an additive to electrolyte solutions for Li-ion batteries. J. electacta. 2002, vol. 47, no. 9, p. 1423-1439.

[75] LI, Q., CHEN, J., FAN, L., KONG, X., LU, Y. Progress in electrolytes for rechargeable Li-based batteries and beyond. J. gee. 2016, vol. 1, p. 18-42.

[76] PEREIRA, N. M., TRIGUEIRO, J. P., MONTEIRO, I. F., NONTORO, L. A., SILVA, G. G. Graphene oxide - ionic liquid composite electrolytes for safe and high-performance supercapacitors. J. electacta. 2017, p. 1-37.

[77] PARAVANNOOR, A., AUGUSTINE, Ch. A. Interfacial properties of alloy anodes in combination with room temperature ionic liquid electrolytes: A review based on Li secondary batteries. J. jelechem. 2017, vol. 805, p. 98-109

[78] EFTEKHARI, A., LIU, Y., CHEN, P. Different roles of ionic liquids in lithium batteries. J. powsour. 2016, vol. 334, p. 221-239.

[79] BRDICKA, R., KALOUSEK, M., SCHÜTZ, A. Úvod do fyzikální chemie. 1st ed. Praha: SNTL, 1963. 315 p. Státní nakladatelství technické literatury. ISBN 0000

[80] VACIK, J, Obecná chemie. 1st ed. Praha: SNTL, 1986. 303 p. Státní nakladatelství technické literatury. ISBN 0000

[81] ZUZKOVA, I. Praktikum z fyzikální chemie. 1st ed. Praha: Univezita Karlova, 2009. 27 p.

[82] FRK M., MACA J., ROZSIVALOVA Z. Study of Dynamic Viscosity and Density of Aprotic Solvents for Lithium – ion Batteries. In INTERNATIONAL CONFERENCE ON RENEWABLE ENERGIES AND POWER QUALITY (ICREPQ'13), Bilbao: ICREPQ'13, 2013, vol. 1, p. 778-782.

[83] SEDLARIKOVA, M.; VONDRAK, J.; MACA, J.; BARTUSEK, K. Sulfolane as Solvent for Lithium Battery Electrolytes. N. Mat. Electrochem. Systems. 2013, vol. 16, no. 2, p. 065-071.

Vybraná publikační činnost autora

MACA, J., SEDLARIKOVA, M., VONDRAK, J., BARTUSEK, K. Physical propertis of Sulfolane - Dymethylcarbonate Mixure for Using in Electrolytes for Lithium - ion batteries. In *ECS Transaction. ECS Transactions.* St, Pennington, USA: ECS, 2012. p. 53-57. ISBN: 978-1-56677-988- 3. ISSN: 1938- 5862.

SEDLARIKOVA, M., VONDRAK, J., MACA, J., BARTUSEK, K. Sulfolane as Solvent for Lithium Battery Electrolytes. *New Materials for Electrochemical Systems,* 2013, vol. 16, no. 2, p. 065-071. ISSN: 1480- 2422.

MACA, J., SEDLARIKOVA, M., VONDRAK, J., FRK, M. The Phosphate Flame Retardant Influence on Electrolytes Physical Properties. In *15th International Conference on Advanced Batteries, Accumulators and Fuel Cells (ABAF 2014). ECS Transactions.* 63. USA: ECS Transaction, 2014. s. 81-84. ISBN: 978-1-56677-988- 3. ISSN: 1938- 5862.

MACA, J., FRK, M., ROZSIVALOVA, Z., SEDLARIKOVA, M. Properties Of Sulfolane Base Aprotic Electrolytes. *Portugaliae, Electrochimica Acta,* 2014, vol. 6, p. 12-20. ISSN: 1647- 1571.

MACA, J., VONDRAK, J., SEDLARIKOVA, M. Use of Dimethyl Sulfone as Additive in Aprotic Electrolytes. In *ECS Transaction. ECS Transactions.* US: ECS, 2014, vol. 1, p. 135-140. ISBN: 978-1-56677-988- 3. ISSN: 1938- 5862.

MACA, J., FRK, M., SEDLARIKOVA, M. Teplotní závislosti měrné vodivostí aprotických elektrolytů. *ElectroScope - http://www.electroscope.zcu.cz,* 2014, vol. 2, p. 6-9. ISSN: 1802-4564.

LIBICH, J., MACA, J., SEDLARIKOVA, M., VONDRAK, J., STRAKOVA FEDORKOVA, A. Influence of New Aprotic Electrolytes on Negative Electrode Materials for Lithium- ion Batteries. *INTERNATIONAL JOURNAL OF ELECTROCHEMICAL SCIENCE,* 2015, vol. 10, no. 7, p. 5264-5275. ISSN: 1452- 3981.

MACA, J.; HLAVA, K.; VONDRAK, J.; SEDLARIKOVA, M. Application of Fire Retardants in Electrolytes for Lithium Ion Batteries. In *ECS Transaction. ECS Transactions.* 70. USA: The electrochemical society, 2015, p. 105-111. ISSN: 1938- 5862.

MACA, J.; SEDLARIKOVA, M.; LIBICH, J.; KAZDA, T.; VONDRAK, J. Ionic Liquids as Electrolytes and Aging Process. In *Advanced Batteries Accumulators and Fuel Cells - 17th ABAF. ECS Transaction.* 2016, vol. 1, p. 10-15. ISBN: 978-80-214-5384- 5. ISSN: 1938-6737.

11 Seznam obrázků

Obr. 1: Vývoj lithium iontových akumulátorů 12
Obr. 2: Dvojitá potenciálová jáma ve vnějším elektrickém poli 13
Obr. 3: Situace na rozhraní elektroda elektrolyt 15
Obr. 4: Schéma elektrochemického článku 16
Obr. 5: Soli používané v lithium-iontových akumulátorech 19
Obr. 6: Rozdělení rozpouštědel 19
Obr. 7: Elektrolytická disociace polární molekuly v polárním rozpouštědle 20
Obr. 8: Řez lithium iontovým článkem – princip převzat z [29] 24
Obr. 9: Rozdělení do tříd nebezpečnosti podle bodu vzplanutí 26
Obr. 10: Rozdělení retardéru hoření 28
Obr. 11: Chemická struktura retardéru hoření A) TEP, B) DMMP, C) TPP 28
Obr. 12: Princip delokalizovaného náboje 30
Obr. 13: Potenciálová okna vybraných iontových kapalin a vody 31
Obr. 14: A) Iontová kapalina EMIM-TFSI, B) Organické rozpouštědlo EC se soli $LiPF_6$ 32
Obr. 15: Průběh chladnutí směsi 34
Obr. 16: Princip pracoviště pro měření bodu tuhnuti 35
Obr. 17: SETAFLASH SERIES 3 Model 31000–0 36
Obr. 18: Princip pracoviště pro měření komplexní permitivity 37
Obr. 19: Měřící pracoviště pro stanovení viskozity, A) analytické váhy plus kit na měření hustoty kapalin, B) sinker (etalon objemu), C) princip měření hustoty, D) vibrační viskozimetr převzato z [82] 38
Obr. 20: Způsoby vyhodnocování mezního napětí pro potenciálové okno 39
Obr. 21: 3D vyobrazení výstupu EIS 40
Obr. 22: Princip pracoviště pro měření impedanční spektroskopie 40
Obr. 23: Nyquistův graf pro náhradní obvod 42
Obr. 24: Závislost měrné vodivosti směsi SL – DMC na koncentraci SL 44
Obr. 25: Závislost měrné vodivosti směsi SL – PC na koncentraci SL 45
Obr. 26: Závislost měrné vodivosti směsi SL – EC na koncentraci SL 45
Obr. 27: Závislost měrné vodivosti směsi SL – DMSX na koncentraci SL 46
Obr. 28: Závislost měrné vodivosti směsi SL – DMFA na koncentraci SL 46
Obr. 29: Graf závislosti měrných vodivostí elektrolytů na koncentraci SL [83] 47
Obr. 30: Závislost bodu vzplanutí směsi SL – DMC na koncentraci SL 48
Obr. 31: Závislost bodu vzplanutí směsi SL – PC na koncentraci SL 49
Obr. 32: Závislost bodu vzplanutí směsi SL – EC na koncentraci SL 49
Obr. 33: Závislost bodu vzplanutí směsi SL – DMSX na koncentraci SL 50
Obr. 34: Závislost bodu vzplanutí směsi SL – DMFA na koncentraci SL 50
Obr. 35: Závislost bodu vzplanutí směsi SL – DMSO na koncentraci SL 51
Obr. 36: Graf závislosti bodu vzplanutí elektrolytů na koncentraci SL [83] 52
Obr. 37: Graf závislosti teploty tuhnutí na koncentraci $LiClO_4$ 53

Obr. 38: Graf závislosti teploty tuhnutí směsi SL – DMC na koncentraci SL [83]..... 54
Obr. 39: Graf závislosti měrné vodivosti elektrolytu DMSO – DMC na koncentraci DMSO 56
Obr. 40: Graf závislosti měrné vodivosti elektrolytu DMSO – PC na koncentraci DMSO 56
Obr. 41: Graf závislosti měrné vodivosti elektrolytu DMSO – SL na koncentraci DMSO 57
Obr. 42: Graf závislosti měrné vodivosti elektrolytu DMSO – EC na koncentraci DMSO 57
Obr. 43: Graf závislosti měrných vodivostí elektrolytů s DMSO na koncentraci DMSO 58
Obr. 44: Graf závislosti bodu vzplanutí elektrolytu DMSO – PC na koncentraci DMSO 59
Obr. 45: Graf závislosti bodu vzplanutí elektrolytu DMSO - EC na koncentraci DMSO 60
Obr. 46: Graf závislosti bodu vzplanutí elektrolytů s DMSO 60
Obr. 47: Graf závislosti proudové hustoty pro kombinaci DMSO – PC bez soli, kde P0 obsahuje 0% DMSO, P5 obsahuje 5% DMSO, P10 obsahuje 10% DMSO a P15 obsahuje 15% DMSO 62
Obr. 48: Graf závislosti proudové hustoty pro kombinaci DMSO – PC se solí 1M $LiClO_4$, kde P0 obsahuje 0% DMSO, P5 obsahuje 5% DMSO, P10 obsahuje 10% DMSO a P15 obsahuje 15% DMSO 62
Obr. 49: Graf závislosti potenciálového okna na koncentraci DMSO pro kombinaci DMSO – DMC 63
Obr. 50: Graf závislosti potenciálového okna na koncentraci DMSO pro kombinaci DMSO – PC 63
Obr. 51: Graf závislosti potenciálového okna na koncentraci DMSO pro kombinaci DMSO – SL 64
Obr. 52: Graf závislosti potenciálového okna na koncentraci DMSO pro kombinaci DMSO – EC 64
Obr. 53: Graf závislosti měrné vodivosti na teplotě směsi SL – DMSO 66
Obr. 54: Graf závislosti viskozity na teplotě směsi SL – DMSO 67
Obr. 55: Modifikovaný Waldenův zákon pro mezní směsi SL – DMSO 68
Obr. 56: Závislost měrné vodivosti elektrolytů na koncentraci retardéru hoření DMMP 71
Obr. 57: Závislost měrné elektrické vodivosti elektrolytů na koncentraci retardéru hoření TPP 72
Obr. 58: Závislost měrné elektrické vodivosti elektrolytů na koncentraci retardéru hoření TEP 73
Obr. 59: Závislost bodu vzplanutí elektrolytů na koncentraci retardéru hoření DMMP 74
Obr. 60: Závislost bodu vzplanutí elektrolytů na koncentraci retardéru hoření TPP 75
Obr. 61: Závislost bodu vzplanutí elektrolytů na koncentraci retardéru hoření TEP 75

Obr. 62: Závislost potenciálového okna elektrolytů na koncentraci retardéru hoření DMMP 76
Obr. 63: Závislost potenciálového okna elektrolytů na koncentraci retardéru hoření TPP 77
Obr. 64: Závislost potenciálového okna elektrolytů na koncentraci retardéru hoření TEP 78
Obr. 65: Závislost bodu tuhnutí elektrolytů EC – DMC na typu retardéru hoření 79
Obr. 66: Závislost bodu tuhnutí elektrolytů PC – DMC na typu retardéru hoření 79
Obr. 67: Závislost bodu tuhnutí elektrolytů SL – DMC na typu retardéru hoření..... 80
Obr. 68: Závislost bodu tuhnutí elektrolytů DMSO – DMC na typu retardéru hoření.. 80
Obr. 69: Graf závislosti měrné vodivosti iontové kapaliny EMIM – BF4 pro různé soli 85
Obr. 70: Graf závislosti měrné vodivosti iontové kapaliny BMIM – BF4 pro různé soli 85
Obr. 71: Graf závislosti proudové hustoty vzorku EMIM – BF4 0,1M $LiBF_4$ v celém napěťovém rozsahu 86
Obr. 72: Porovnání potenciálových oken EMIM – BF4 a soli $LiBF_4$ 87
Obr. 73: Porovnání potenciálových oken EMIM – BF4 a soli $NaBF_4$ 87
Obr. 74: Porovnání potenciálových oken EMIM – BF4 a soli $NaPF_6$..... 88
Obr. 75: Porovnání potenciálových oken BMIM – BF4 a soli $LiBF_4$ 88
Obr. 76: Porovnání potenciálových oken BMIM – BF4 a soli $NaBF_4$ 89
Obr. 77: Graf závislosti mezního napětí v závislosti na koncentraci a druhu soli v EMIM – BF4..... 91
Obr. 78: Graf závislosti mezního napětí v závislosti na koncentraci a druhu soli v BMIM – BF4..... 91
Obr. 79: Porovnání měrné vodivosti s iontovou kapalinou EMIM – BF4 92
Obr. 80: Porovnání měrné vodivosti s iontovou kapalinou EMIM – TFSI 92
Obr. 81: Porovnání měrné vodivosti s iontovou kapalinou BMIM – BF4 93
Obr. 82: Porovnání potenciálových oken s iontovou kapalinou EMIM – BF4 93
Obr. 83: Porovnání potenciálových oken s iontovou kapalinou EMIM – TFSI..... 94
Obr. 84: Porovnání potenciálových oken s iontovou kapalinou BMIM – BF4..... 94
Obr. 85: Graf závislosti poklesu teploty tuhnutí na koncentraci $LiBF_4$..... 96

12 Seznam tabulek

Tabulka 1: Seznam vlastností rozpouštědel 23
Tabulka 2: Vlastnosti vybraných retardérů hoření na bázi fosforu 28
Tabulka 3: Seznam měřených vzorků 41
Tabulka 4: Parametry EIS 41
Tabulka 5: Měrné vodivosti elektrolytů se sulfolanem 44
Tabulka 6: Body vzplanutí elektrolytů se sulfolanem 48
Tabulka 7: Teplota bodu tuhnutí sulfolanu se solí $LiClO_4$ 53
Tabulka 8: Teploty tuhnutí směsi SL - DMC 54
Tabulka 9: Rozpustnost DMSO v rozpouštědlech 55
Tabulka 10: Měrné vodivosti elektrolytů obsahující dimethyl sulfon 55
Tabulka 11: Body vzplanutí elektrolytů obsahující dimethyl sulfon 59
Tabulka 12: Potenciálová okna směsí DMSO s vybranými rozpouštědly 61
Tabulka 13: Relativní permitivita směsí rozpouštědel s DMSO 65
Tabulka 14: Měrná vodivost v závislosti na teplotě směsi SL - DMSO 65
Tabulka 15: Viskozita v závislosti na teplotě směsi SL - DMSO 66
Tabulka 16: Měrné vodivosti elektrolytů s obsahem retardéru hoření 81
Tabulka 17: Body vzplanutí elektrolytů s obsahem retardéru hoření 82
Tabulka 18: Potenciálová okna elektrolytů s obsahem retardéru hoření 83
Tabulka 19: Seznam vzorků iontových kapalin 84
Tabulka 20: Měrné elektrické vodivosti pro EMIM – BF4 89
Tabulka 21: Měrné elektrické vodivosti pro BMIM – BF4 90
Tabulka 22: Potenciálová okna pro EMIM – BF4 90
Tabulka 23: Potenciálová okna pro BMIM – BF4 90
Tabulka 24: Měrné vodivosti iontových kapalin 95
Tabulka 25: Potenciálová okna iontových kapalin 95
Tabulka 26: Body tuhnutí iontových kapalin 96

13 Seznam symbolů

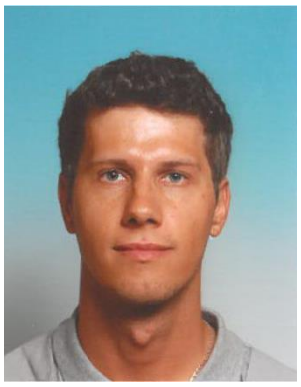
A	materiálová konstanta
Å	angstrom
Ag	stříbro
Al	hliník
b	materiálová konstanta
BF_4	tetrafloroborát
BMIM	1 butyl 3 methylimidazolium
°C	stupeň Celsia
c	koncentrace
$C_2H_6O_2S$	dimethyl sulfon
$C_3H_4O_3$	etylen karbonát
$C_4H_{10}O_2$	dimetoxyethan
$C_4H_6O_2$	g - butyrolacton
$C_4H_6O_3$	propylen karbonát
C_4H_7NO	dimetylform amid
$C_4H_8O_2$	1,4 - dioxan
$C_4H_8O_2S$	sulfolan
$C_5H_{10}O_3$	dietyl karbonát
C_6H_7N	aniline
CO_2	oxid uhličitý
$C_6H_{11}BF_4N_2$	1 ethyl 3 methylimidazolium tetrafloroborát
$C_8H_{15}BF_4N_2$	1 butyl 3 methylimidazolium tetrafloroborát
Co_3O_4	oxid kobaltnato kobaltitý
C_p	paralelní kapacita
Cs	cesium
C_s	sériová kapacita
Cu	měď
CuO_2	oxid měďný
CV	cyklická voltametrie
D	Debye
DMC	dimetyl karbonát
DMFA	N,N dimethyformamid
DMMP	dimetyl metylfosfonát
DMSO	dimetyl sulfon
DMSOX	dimetyl sulfoxid
e	Eulerovo číslo
E	intenzita elektrického pole
E_{a0}	standartní potenciál záporné elektrody

EC	etylen karbonát
$E_{čl}$	napětí článku
EIS	elektrochemická impedanční spektroskopie
E_{k0}	standartní potenciál kladné elektrody
EMIM	1 ethyl 3 methylimidazolium
ε_0	permitivita vakua
ε'	reální části koplexní permitivity
ε''	imaginární část komlexní permitivity
ε_r	relativní permitivia
F	fluor
f_0	frekvence tepelných kmitů
Fe_2O_3	oxid železitý
γ	měrná vodivost
h	vzorek hořel
H_2O	voda
H_2SO_4	kyselina sírová
HCl	kyselina chlorovodíková
HF	kyselina fluorovodíková
CH_3CN	acetonitril
CH_3NO	formamid
CH_3SO	dimethyl sulfoxid
I	jód
I	proud
IHM	vnitřní Helmholtzova vrstva
IM	imidazol
J	proudová hustota
j	imaginární jednotka
k	Boltzmanova konstanta
K	draslík
c_k	kryoskopická konstanta
KOH	hydroxid draselný
l	vzdálenost
Li	Lithium
$Li_4Ti_5O_{12}$	lithium titan oxid
$LiAsF_6$	lithium hexafluoroarsen
$LiBF_4$	lithium tetrafloroborát
LIBOB	lithium bis(oxalato)borat
$LiClO_4$	chloristan lithný
$LiCoO_2$	oxid kobalto lithný
LiF	fluorid lithný
$LiFePO_4$	lithno - železnatý fosfát
$LiMn_2O_4$	oxid manganičito lithný

$LiNiO_2$	oxid niklo lithný
$LiPF_6$	lithium hexafluorofosfát
LiTFSI	bis(trifluoromethan)sulfonimide lithium
LSV	lineární voltametrie
LTO	lithium titan oxid
M	koncentrace mol · l^{-1}
Na	sodík
$NaBF_4$	sodium tetrafloroborát
$NaClO_4$	chloristan sodný
$NaPF_6$	sodium hexafluorofosfát
η	viskozita
η_{zd}	zdánlivá viskozita
n_z	počet
O	kyslík
OHP	vnější Helmholtzova vrstva
Pa	pascal
PC	Propylen karbonát
PE	polyetylen
π	Ludolfovo číslo
POF_3	phosphoryl fluorid
$P_{př}$	pravděpodobnost přeskoku
PVDF	polyvinylidenfluorid
Py	pyrrol
q	náboj
Q	prvek konstantní fáze
QA	kvarterní látka
R	odpor
Rb	rubidium
ρ	hustota
R_p	paralelní odpor
RTIL	room temperature ionic liquids
S	síra
s	sekunda
S_{ef}	efektivní plocha
SEI	solid electrolyte intreface
Si	křemík
SiO	oxid křemenný
SL	sulfolan
SO_2	oxid siřičitý
SoŠ	Střední odborná škola
SoU	Střední odborné učiliště
T	termodynamická teplota

t	čas
TEP	triethyl fosfonát
TFSI	bis(trifluoromethane) sulfonimide
$tg\ \delta$	ztrátové číslo
TPP	trifenil fosfonát
T_t	teplota tuhnutí [K]
ϑ_t	teplota tuhnutí [°C]
U	napětí
UETE	Ústav elektrotechnologie
$U_{p\text{-}p}$	napětí špička - špička
VUT	Vysoké Učení Technické v Brně
W	energie potenciálové bariery
x	poloha
z	vzorek byl zmrzlý
Z	impedance
Z_{imag}	imaginární část impedance
Z_{real}	reálná část impedance
ϑ_m	teplota tání
ϑ_{vz}	teplota vzplanutí

Curriculum vitae



Osobní data

Jméno a příjmení:	Josef Máca, Ing.
Datum narození:	28. 3. 1986
Bydliště:	Otín 12, Stonařov 58833
E-mail:	macaj@feec.vutbr.cz

Vzdělání

2011 – současnost	VUT v Brně, doktorské studium obor Mikroelektronika a technologie
2009 – 2011	VUT v Brně, magisterské studium obor Mikroelektronika
2006 – 2009	VUT v Brně, bakalářské studium, Mikroelektronika a technologie
2004 – 2006	SoŠ, SoU a U Blansko, Bezručova 33, obor Elektrotechnika
2001 – 2004	SouS a U Jihlava, Polenská 2, obor Elektrikář - slaboproud

Kvalifikace

Ing. v oboru Mikroelektronika (červen 2011)
Bc. v oboru Mikroelektronika a technologie (červen 2009)

Znalosti

Jazyky:	Angličtina – pokročile
	Němčina – pokročile
PC:	Microsoft Office, Inkscape, Blender
Řidičský průkaz:	B, A1

Praxe

od 01.01.2013	Centrum výzkumu a využití obnovitelných zdrojů energie, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, VUT v Brně, pozice: junior researcher
od 01.01.2012	Ústav elektrotechnologie, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, VUT v Brně, pozice: technicko - hospodářský pracovník

Zahraniční stáže

25.4.2016 – 22.5.2016	Studijní stáž – Technische Universitet Wien, Vienna, Austria
1.3.2015 – 30.5.2015	Studijní stáž – Univesità Degli Studi Di Palermo, Palermo, Italy
19.8.2014 – 28.8.2014	Studijní stáž – Nanyang Technological University, Singapore
7.5.2014 – 14.5.2014	Pracovní stáž – Institute INL Nanotechnology, Braga, Portugal
6.4.2014 – 14.4.2014	Studijní stáž – Univesity of Padova, Padova, Italy
20.11.2013 – 26.11. 2013	Studijní stáž – Frumkin Instiut, Moskva, Russia
19.6.2013 – 2.7.2013	Pracovní stáž – Institue ICIN2, Barcelona, Spain

Zájmy

Obnovitelné zdroje elektrické energie, sci-fi, knihy, plavání