



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH  
TECHNOLOGIÍ  
ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION  
DEPARTMENT OF ELECTROTECHNOLOGY

# APROTICKÉ ELEKTROLYTY PRO LITHNO-IONTOVÉ AKUMULÁTORY S VYŠŠÍ TEPLOTNÍ STABILITOU

APROTIC ELECTROLYTES FOR LITHIUM-ION BATTERIES WITH HIGHER TEMPERATURE  
STABILITY

DIPLOMOVÁ PRÁCE  
MASTER'S THESIS

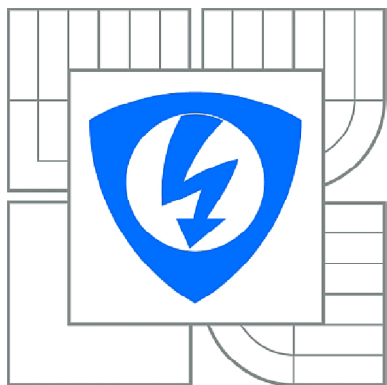
AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

Bc. Michal Bajer

VEDOUCÍ PRÁCE  
SUPERVISOR

DOC. ING. MARIE SEDLAŘÍKOVÁ, CSC.

BRNO 2013



**VYSOKÉ UČENÍ  
TECHNICKÉ V BRNĚ**

**Fakulta elektrotechniky  
a komunikačních technologií**

**Ústav elektrotechnologie**

## **Diplomová práce**

magisterský navazující studijní obor  
**Elektrotechnická výroba a management**

**Student:** Bc. Michal Bajer  
**Ročník:** 2

**ID:** 89528  
**Akademický rok:** 2012/2013

### **NÁZEV TÉMATU:**

**Aprotické elektrolyty pro lithno-iontové akumulátory s vyšší teplotní stabilitou**

### **POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:**

Prostudujte literaturu týkající se aprotických kapalných elektrolytů pro lithno-iontové akumulátory a možnosti zvýšení jejich tepelné stability pomocí retardérů hoření. Připravte vzorky kapalných elektrolytů a proměřte jejich měrnou vodivost, viskozitu a bod vzplanutí. Stanovte vliv retardéru hoření na sledované parametry. Výsledky vyhodnoťte a určete nejvhodnější složení elektrolytu.

### **DOPORUČENÁ LITERATURA:**

Podle pokynů vedoucí diplomové práce.

**Termín zadání:** 11.2.2013

**Termín odevzdání:** 30.5.2013

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

### **Konzultanti diplomové práce:**

**prof. Ing. Jiří Kazelle, CSc.**  
*Předseda oborové rady*

### **UPOZORNĚNÍ:**

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

## **Abstrakt**

Práce se zabývá bezpečností aprotických elektrolytů pro lithno-iontové akumulátory z hlediska teplotní stability. Kromě důležitých vlastností elektrolytů jako je vodivost a viskozita je práce zaměřena na posouzení vlivu retardéru hoření na bod vzplanutí. V hlavní části práce je stručně popsán lithno-iontový akumulátor a používané materiály, se zaměřením na funkci elektrolytu. Dále je popsán proces hoření, mechanismy jeho retardace a používané materiály.

V praktické části práce navazuje popisem jednotlivých metod měření a zhodnocením naměřených dat. V závislosti na získaných výsledcích je navrženo optimální složení elektrolytu s použitím retardéru hoření.

## **Abstract**

Master thesis deals with safety of aprotic electrolytes used in lithium – ion accumulators. Beside conductivity and viscosity of electrolytes is work focused to flashpoint of electrolytes with flame retardants. In main part of work is shortly explained lithium ion accumulator used materials and fundamentals. Flame retardancy mechanisms and used materials are discussed too.

In practical part work deals with description of used measuring methods and evaluation of gauged data. At least optimal composition of electrolyte with flame retardant is proposed.

## **Klíčová slova**

Vodivost elektrolytu, retardéry hoření, bod vzplanutí, viskozita, triethylfosfát, sulfolan

## **Key words**

Conductivity of electrolyte, flame retardants, flashpoint, viscosity, triethylphospite, sulfolane

## **Bibliografická citace díla:**

Bajer, M. Aprotické elektrolyty pro lithno-iontové akumulátory s vyšší teplotní stabilitou. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2013. 86 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.

## Prohlášení

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

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

V Brně dne 30. května 2013

.....  
podpis autora

## Poděkování

Děkuji vedoucí diplomové práce **doc. Ing. Marii Sedlařikové, Csc.** a **prof. Ing. Jiřímu Vondrákovi, DrSc.** za účinnou metodickou, pedagogickou pomoc a odborné vedení a další cenné rady při zpracování práce.

V Brně dne 30. května 2013

.....  
podpis autora

# Obsah

<b>1 ÚVOD</b> .....	<b>7</b>
<b>2 LITHNO IONTOVÉ AKUMULÁTORY</b> .....	<b>8</b>
2.1 ZÁKLADY KONSTRUKCE LITHNO-IONTOVÉHO AKUMULÁTORU.....	8
2.2 INTERKALAČNÍ PROCES.....	10
2.3 BEZPEČNOST LITHNO-IONTOVÝCH AKUMULÁTORŮ.....	11
<b>3 ELEKTROLYT</b> .....	<b>12</b>
3.1 PEVNÉ ELEKTROLYTY.....	12
3.2 KAPALNÉ ELEKTROLYTY.....	13
3.3 ELEKTRICKÁ VODIVOST KAPALNÉHO ELEKTROLYTU.....	13
3.3.1 Iontová vodivost.....	13
3.3.2 Vodivost elektrolytu.....	14
3.3.3 Elektroforetická vodivost.....	15
3.4 VISKOZITA KAPALNÉHO ELEKTROLYTU.....	16
3.5 ELEKTROLYTY V LITHNO-IONTOVÝCH AKUMULÁTORECH.....	17
<b>4 ROZPOUŠTĚDLA</b> .....	<b>18</b>
4.1 ZÁKLADNÍ DĚLENÍ ROZPOUŠTĚDEL.....	18
4.2 ZÁKLADNÍ VLASTNOSTI ROZPOUŠTĚDEL.....	18
4.3 FYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI ROZPOUŠTĚDEL.....	18
4.3.1 Interval tekutého stavu.....	18
4.3.2 Tlak par.....	19
4.3.3 Tepelná kapacita.....	19
4.3.4 Velikost molekul.....	19
4.4 ELEKTRICKÉ VLASTNOSTI ROZPOUŠTĚDEL.....	19
4.4.1 Dipólový moment.....	20
4.4.2 Relativní permitivita.....	20
4.4.3 Elektrická vodivost.....	20
4.5 DYNAMICKÉ VLASTNOSTI ROZPOUŠTĚDEL.....	20
4.5.1 Viskozita.....	20
4.5.2 Tepelná vodivost.....	21
4.6 CHEMICKÉ VLASTNOSTI ROZPOUŠTĚDEL.....	21
4.6.1 Polarita.....	21
4.6.2 Schopnost vázání vodíku.....	21
<b>5 APROTICKÁ ROZPOUŠTĚDLA PRO LITHIOVÉ SYSTÉMY</b> .....	<b>21</b>
<b>6 HOŘENÍ</b> .....	<b>22</b>
6.1 HOŘLAVOST MATERIÁLU.....	23
6.2 HOŘLAVOST ROZPOUŠTĚDEL PRO LITHNO-IONTOVÉ AKUMULÁTORY.....	23
<b>7 RETARDÉRY HOŘENÍ</b> .....	<b>23</b>
7.1 INTERAKCE RETARDÉRU S MATERIÁLEM.....	24
7.1.1 Aditivní retardéry.....	24
7.1.2 Reaktivní retardéry hoření.....	24
7.2 MECHANISMY ZPOMALOVÁNÍ HOŘENÍ.....	24
7.2.1 Fyzikální mechanismus.....	24
7.2.2 Chemický mechanismus.....	25
7.3 DĚLENÍ RETARDÉRŮ PODLE SLOŽENÍ.....	25
7.3.1 Anorganické (minerální).....	25
7.3.2 Halogenované retardéry.....	25
7.3.3 Retardéry na bázi fosforu.....	26
7.3.4 Retardéry na bázi boru.....	26

7.3.5	Retardéry na bázi křemíku .....	26
7.3.6	Retardéry na bázi nanočástic .....	27
7.3.7	Pěnotvorné a ochranné vrstvy .....	27
7.4	SYNERGIE ZPOMALOVAČŮ HOŘENÍ .....	27
7.5	POŽADAVKY NA RETARDÉRY .....	27
7.6	RETARDÉRY V ELEKTROLYTECH PRO LITHNO-IONTOVÉ AKUMULÁTORY .....	28
7.6.1	Rozdělení retardérů pro lithno-iontové elektrolyty .....	28
7.6.2	Retardéry na bázi fosforu v lithno-iontových elektrolytech .....	29
<b>8</b>	<b>VLASTNOSTI POUŽITÝCH MATERIÁLŮ .....</b>	<b>30</b>
8.1	VLASTNOSTI SULFOLANU .....	30
8.2	VLASTNOSTI PROPYLENKARBONÁTU .....	31
8.3	VLASTNOSTI ETYLENKARBONÁTU .....	32
8.4	VLASTNOSTI TRIETHYLFOSFÁTU .....	32
8.5	VLASTNOSTI CHLORISTANU LITHNÉHO .....	33
<b>9</b>	<b>POUŽITÉ MĚŘÍCÍ METODY .....</b>	<b>34</b>
9.1	MĚŘENÍ VIZKOZITY .....	34
9.1.1	Hagen- Poiseuilleov vztah .....	35
9.2	KONDUKTOMETRIE .....	36
9.2.1	Nízkofrekvenční konduktometrie .....	37
9.2.2	Měření impedance .....	39
9.3	MĚŘENÍ BODU VZPLANUTÍ .....	41
9.3.1	Celellandova metoda otevřeného kelímku .....	41
9.3.2	Marcusonova metoda otevřeného kelímku .....	42
9.3.3	Pensky-Martensova metoda uzavřeného kelímku .....	42
9.3.4	Korekce bodu vzplanutí .....	42
<b>10</b>	<b>PRAKTICKÁ ČÁST .....</b>	<b>42</b>
10.1	PŘÍPRAVA VZORKŮ .....	42
10.2	MĚŘENÍ VIZKOZITY .....	43
10.2.1	Výsledky měření viskozity .....	43
10.3	MĚŘENÍ KONDUKTIVITY .....	47
10.3.1	Výsledky měření konduktivity .....	49
10.4	MĚŘENÍ BODU VZPLANUTÍ .....	54
10.4.1	Výsledky měření bodu vzplanutí .....	54
<b>11</b>	<b>ZHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ MĚŘENÍ .....</b>	<b>58</b>
11.1	VLIV TRIETHYLFOSFÁTU NA VIZKOZITU ELEKTROLYTU .....	58
11.2	VLIV TRIETHYLFOSFÁTU NA KONDUKTIVITU ELEKTROLYTU .....	60
11.3	VLIV TRIETHYLFOSFÁTU NA BOD VZPLANUTÍ ELEKTROLYTŮ .....	62
11.4	OPTIMÁLNÍ SLOŽENÍ ELEKTROLYTU .....	64
<b>12</b>	<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>65</b>
	<b>LITERATURA .....</b>	<b>67</b>
<b>13</b>	<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK .....</b>	<b>69</b>
<b>14</b>	<b>SEZNAM PŘÍLOH .....</b>	<b>71</b>
14.1	TABULKY NAMĚŘENÝCH HODNOT VIZKOZITY ELEKTROLYTŮ .....	71
14.2	TABULKY NAMĚŘENÝCH HODNOT VODIVOSTI ELEKTROLYTŮ .....	78
14.3	TABULKY NAMĚŘENÝCH HODNOT BODU VZPLANUTÍ ELEKTROLYTŮ .....	80

# 1 Úvod

V současném trendu na trhu se spotřební elektronikou, tvoří mobilní zařízení zásadní podíl a je pravděpodobné, že jejich podíl na trhu i nadále poroste. Asi nikdo si v dnes nedovede představit život bez mobilního telefonu, notebooku, netbooku, tabletu, fotoaparátu nebo kamery a dalších zařízení. Rozvoj mobilních komunikací a sítí vytváří nové požadavky na výkon používaných zařízení což s sebou nese nutnost vývoje nových materiálů a technologií pro stále náročnější aplikace. V případě mobilních telefonů se díky prudkému rozvoji technologií dokonce hovoří o samostatném průmyslovém odvětví.

Všechna mobilní zařízení spojuje jedna věc, a to je napájení z přenosného zdroje. Téměř výhradně jsou zdrojem napájení běžných mobilních zařízení baterie a akumulátory na bázi lithia. Ačkoli jejich užité vlastnosti převyšují dříve používané typy elektrochemických zdrojů, jejich použití s sebou nese i určitá rizika kvůli materiálům používaným při jejich výrobě. Současný vývoj akumulátorů reflektuje rozvoj ostatní elektroniky a jeho snahou je dosažení maximální kapacity v kombinaci s minimální hmotností a dlouhou životností. Kromě elektrických, ekologických a ekonomických aspektů výroby lithno-iontových akumulátorů je současně kladen velký důraz na bezpečnost.

Diplomová práce se zabývá materiály pro elektrolyty v lithno-iontových akumulátorech z hlediska jejich bezpečnosti se zaměřením na teplotní stabilitu. Dále popisem důležitých vlastností elektrolytu jako jsou viskozita a vodivost. Nevýhodou rozpouštědel používaných v elektrolytech lithno-iontových akumulátorů je jejich hořlavost a riziko samovznícení při zvýšených teplotách. To představuje problém, zejména při nehodách, nebo nesprávném použití. Jednou z možností jak hořlavost a riziko vznícení omezit je kromě použití vhodných rozpouštědel pro konkrétní aplikace, použití látek omezujících hoření - retardérů hoření.

Práce je rozdělena do dvou hlavních částí. V teoretické části je popsán princip funkce lithno-iontových akumulátorů, důležité vlastnosti elektrolytu, proces hoření a jeho omezování, použité materiály a použité měřicí metody. V praktické části je potom navázáno popisem měření jednotlivých vlastností elektrolytu, jako je vodivost, viskozita a bod vzplanutí. Nakonec je na základě výsledků práce navrženo vhodné složení elektrolytu s použitím retardéru hoření.

## 2 Lithno iontové akumulátory

Na trhu jsou běžně dostupné od roku 1991 kdy je uvedla firma SONY. V dnešní době jsou majoritním elektrochemickým zdrojem používaným v oblasti spotřební elektroniky. Díky svým vlastnostem vytlačují dříve hodně používané NiCd a NiMH akumulátory. Zásadními výhodami lithno-iontových akumulátorů je vysoké napětí článků obvykle se pohybuje kolem 3,7 V podle výrobce a vysoká hustota energie, která se běžně pohybuje kolem 150 Wh/kg. Nevýhody lithno-iontových akumulátorů jsou vyšší cena a riziko degradace článku při přebíjení, nebo naopak úplném vybití.

Výhody lithno-iontových akumulátorů

- Dlouhá životnost (až tisíce nabíjecích cyklů).
- Dlouhá skladovatelnost a nízká míra samovybití (cca 5%).
- Téměř nulový paměťový efekt.
- Vysoká energetická hustota (150 – 200 Wh/kg).
- Bezúdržbovost.
- Velký teplotní rozsah použití ( $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  ÷  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  u komerčních typů akumulátorů).
- Vysoká variabilita tvarů, možnost přizpůsobení rozměrů požadavkům aplikace, možnost vytvářet tenké články vhodné pro mobilní telefony a obdobná zařízení.
- Nízká hmotnost.

Nevýhody

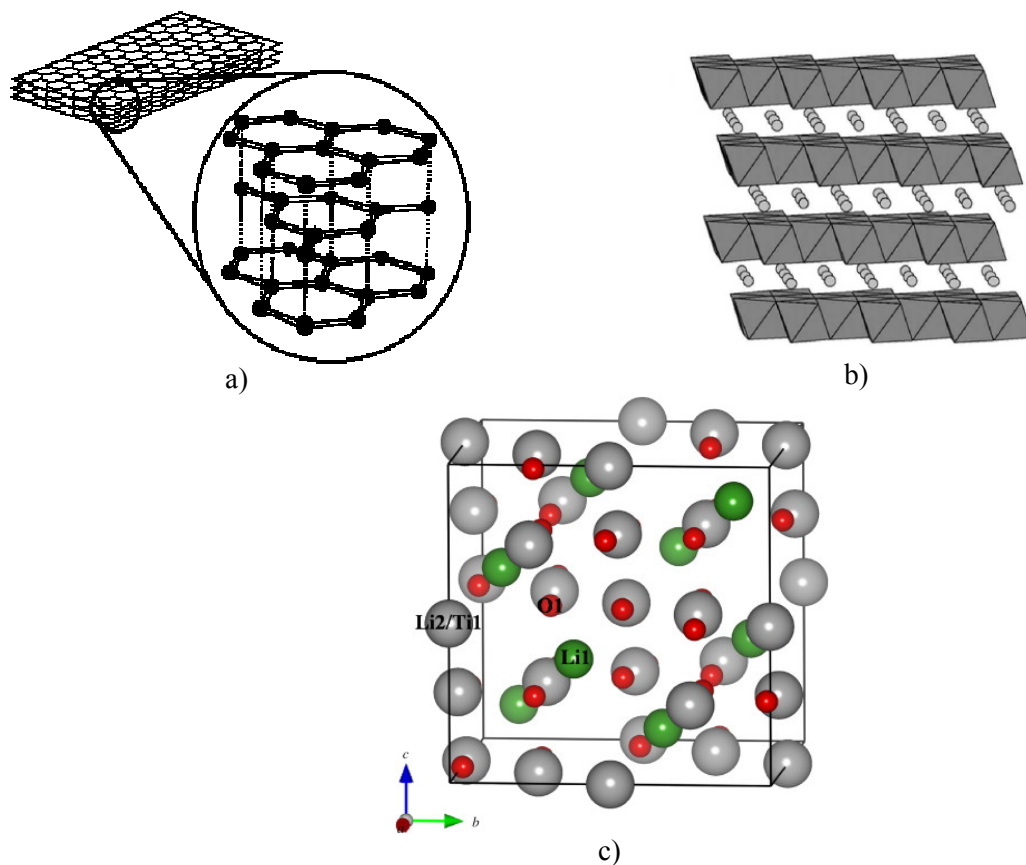
- Vysoká pořizovací cena, náročný technologický proces.
- Nutnost použití ochranných obvodů a z toho plynoucí vyšší náklady na zařízení.
- Degradace elektrodových materiálů při zvýšených teplotách.
- Riziko úplné degradace článku při velkém vybití.
- Riziko požáru, při nesprávném používání, nebo haváriích.

### 2.1 Základy konstrukce lithno-iontového akumulátoru

Základní článek lithno-iontového akumulátoru je kromě pouzdra tvořen čtyřmi hlavními částmi. Dvěma elektrodami, kladnou a zápornou, separátorem sloužícím k jejich oddělení a iontově vodivým elektrolytem. Elektrolyt umožňuje transport iontů z jedné elektrody do druhé. Podrobný popis elektrolytu následuje v kapitole 3.

Elektrody lithno-iontových akumulátorů jsou tenké přibližně  $200\mu\text{m}$ . Materiály používané pro výrobu elektrod jsou interkalační sloučeniny. To jsou látky, které jsou tvořeny vrstevnatou, nebo tunelovou strukturou a mohou do své atomové mřížky přijmout cizí částici (atom, iont, nebo molekulu).

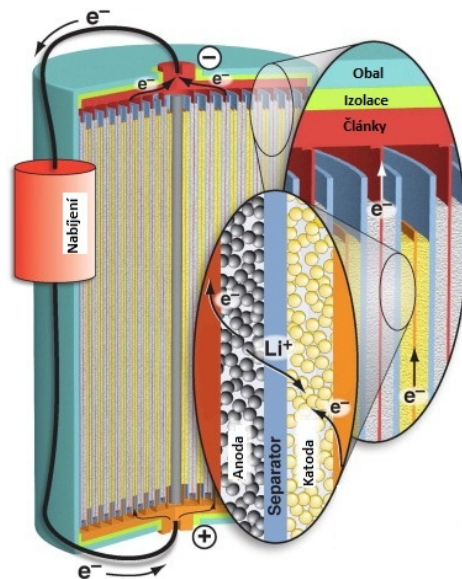
Kladná elektroda je obvykle tvořena vhodným materiálem s vrstevnatou strukturou. Pro výrobu elektrod nejčastěji bývají používány oxidy kovů jako např.  $\text{LiCoO}_2$  (kobaltan lithný), případně  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (lithium titanát), ten má však oproti  $\text{LiCoO}_2$  spinelovou strukturu (obr. 1b). Nevýhodou  $\text{LiCoO}_2$  je toxicita kobaltu, proto je od jeho používání postupně upouštěno a jsou prosazovány jiné materiály jako např.  $\text{LiFePO}_4$  (lithium železo fosfát), nebo  $\text{LiTi}_5\text{O}_{12}$  (lithium titanát) a  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (lithium magnesium oxid).



Obr. 1: Strukturní uspořádání elektrodových materiálů a) grafit, b)  $\text{LiCoO}_2$  c)  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . [26]

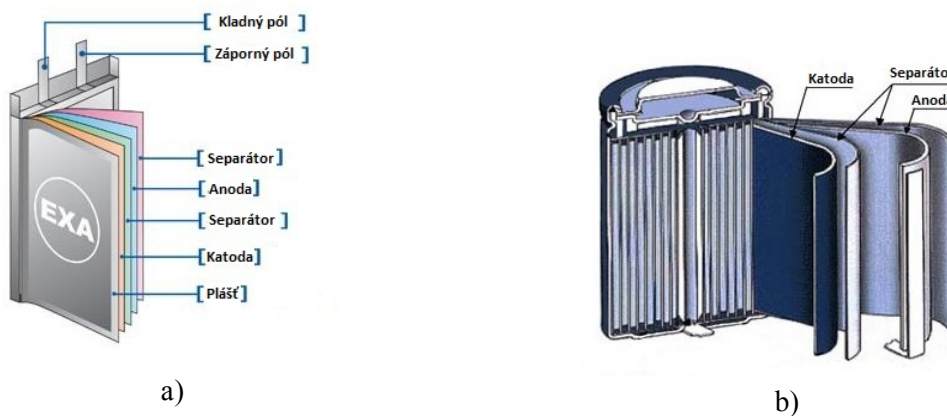
Elektrody jsou od sebe odděleny separátorem ve formě membrány u lithno-iontového akumulátoru obvykle tvořenou tkaným, nebo plstěným nylonem, který díky své mikroporéznosti zajišťuje kvalitní možnost prostupu iontů. Úkolem separátoru je zabránění kontaktu anody a katody a současně zajištění mechanické stability struktury článku. Zároveň působí jako plynová bariéra s minimálním iontovým odporem. Separátor musí být chemicky stabilní v elektrolytu i elektrochemicky stabilní vůči elektrodám. Struktura a konstrukce separátoru významně ovlivňuje výsledné parametry článku, jako jsou hustota energie, průběh životních cyklů (nabíjení a vybíjení) a bezpečnost. Struktura akumulátoru je znázorněna na obr. 2.

Dříve bylo k výrobě záporných elektrod používáno čisté lithium. Od jeho používání však bylo upuštěno kvůli rizikům souvisejícím s bezpečností, zejména při přebíjení nebo styku se vzdušnou vlhkostí. Pro záporné elektrody je opět využíváno materiálů s vrstevnatou, případně tunelovou strukturou. Nejčastěji používaným materiálem je grafit, případně jeho varianty jako je expandovaný grafit, nebo uhlíkové nanotrubičky. U těchto materiálů je modifikacemi dosahováno zvětšení efektivní plochy elektrody a tím zvýšení její kapacity.



Obr. 2: Struktura akumulátoru. [31]

Akumulátory a baterie se vyrábějí v celé škále provedení od knoflíkových, přes standardní typy jako ploché a válcové (obr. 3), až po speciální tenké, které nacházejí uplatnění v moderních přenosných zařízeních.



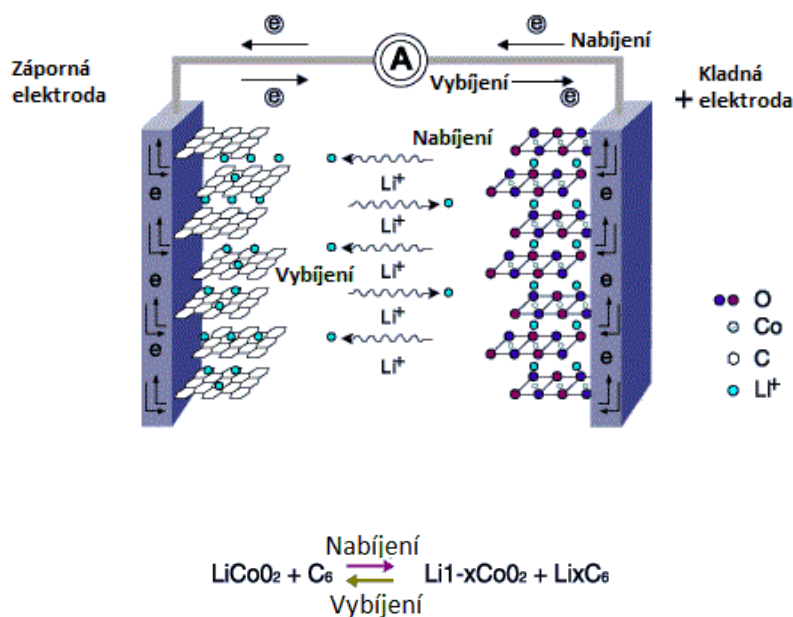
Obr. 3: Konstrukce akumulátorů a) plochý b) spirálový. [26]

## 2.2 Interkalační proces

Interkalačním procesem je nazýván děj kdy je částice (molekula nebo iont) implementován do hostitelské mřížky a vzniká tak interkalační sloučenina. Struktura hostitelské sloučeniny však zůstává zachována, případně se mění minimálně. Tato probíhající interakce je v ideálním případě kompletně vratná. Dvojice elektrod ani elektrolyt při tomto ději nemění svoji makroskopickou ani mikroskopickou strukturu. Stálostí použitých materiálů je podmíněna dlouhá životnost článku a vysoký počet nabíjecích a vybíjecích cyklů. Při nabíjení ionty zaplňují elektrodu hostitele a při vybíjení se přesunují skrz elektrolyt do druhé elektrody (obr. 4). Elektrolyt bývá zpravidla po celou dobu

životnosti akumulátoru nezměněn, slouží pouze jako transportní médium pro pohyb iontů, neprobíhají v něm žádné reakce. Proto lithno-iontové akumulátory potřebují velmi malé množství elektrolytu, což příznivě ovlivňuje jejich rozměry a hmotnost.

Interkalační chemie tvoří základ technologií lithno-iontových akumulátorů, superkondenzátorů atd. interkalační procesy umožňují syntézu nových látek při kontrolovaných změnách jejich vlastností. Kromě již zmíněných akumulátorů a superkondenzátorů jsou interkalační technologie využívány v katalyzátorech, senzorech, elektrochemických displejích a palivových článcích [26].



Obr. 4: Příklad interkalačního procesu v lithno-iontovém akumulátoru. [26]

### 2.3 Bezpečnost lithno-iontových akumulátorů

Ve spojitosti s lithiovými bateriemi a akumulátory je kladen zvýšený důraz na bezpečnost kvůli materiálům používaným při jejich výrobě. Oproti jiným typům s sebou nesou lithiové akumulátory při nesprávném použití určitá rizika. Běžný lithiový článek obsahuje materiály, které jsou buď prudce hořlavé, nebo u nich může dojít k samovznícení.

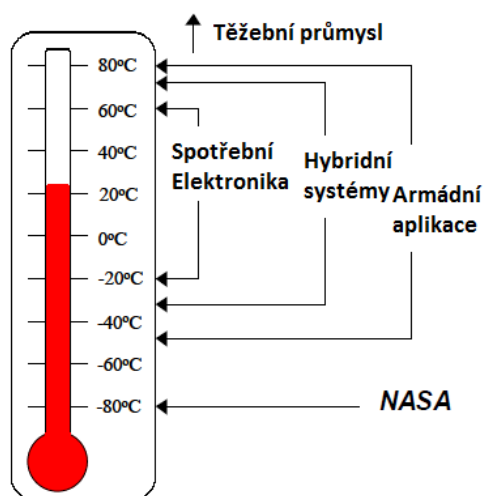
Ačkoli dnešní lithiové baterie už neobsahují čisté lithium v kovové formě, lithium je ve článku stále přítomno ve formě oxidů a jeho ionty jsou obsaženy v elektrolytu. Materiál kladných elektrod obsahuje množství vázaného kyslíku a je proto hořlavý. Materiály používané na výrobu záporných elektrod jsou často dokonce samozápalné.

Elektrolyt akumulátoru je tvořen směsí rozpouštědel a lithiové soli. Rozpouštědla jsou hořlavá a navíc těkavá. Zejména při vyšších teplotách může docházet ke zvýšení produkce výparů, u kterých je vysoké riziko vznícení, případně exploze. V praxi může dojít k ohrožení bezpečnosti lithiové baterie v následujících případech.

**Nadměrné proudové zatížení:** Platí pro vybíjení i nabíjení článku. Proto je nutné dodržení předepsaných pracovních podmínek a dále je nutné lithiové články nabíjet tzv. chytrými nabíječkami, které mají ochranné obvody řídící proces nabíjení (aktivní ochrana). Další podmínkou je aby se články v akumulátoru svojí kapacitou lišily minimálně a nedocházelo tak k nadměrnému zatěžování jednotlivých článků.

**Nadměrné tepelné zatížení:** V některých aplikacích (např. těžební stroje, letadla) jsou akumulátory vystaveny nadměrnému tepelnému zatížení (obr. 5). V podstatě vzniká to samé riziko jako u nadměrného proudového zatížení pouze s tím rozdílem, že akumulátor je zahříván působením vnějšího zdroje tepla. Vlivem ohřátí může dojít ke vzniku nadměrného množství výparů představující riziko vznícení. V akumulátorech pro takovéto aplikace je nutné v elektrolytech používat rozpouštědla a další materiály s vyšší odolností proti zvýšeným teplotám (pasivní ochrana). Případně je možné články chladit.

**Perforace pláště baterie s následným vnitřním zkratem:** Toto riziko nastává zejména při použití ve vojenských aplikacích (průstřel, zásah střepinou apod.), případně může nastat při nehodách a haváriích [22].



Obr. 5 : Teplotní zátěž akumulátorů v různých oblastech použití. [30]

### 3 Elektrolyt

Elektrolytem je nazývána soustava minimálně dvou látek, z nichž jedna bývá oproti druhé ve významném nadbytku. Tato složka bývá obvykle nazývána rozpouštědlem. V rozpouštědle jsou rozloženy elektroneutrální molekuly na kladně (kationty) a záporně (anionty) nabitě ionty. Jev, kdy jsou látky v elektrolytu rozkládány na ionty je nazýván disociace. Podle stupně disociace je možno elektrolyty dělit na slabé a silné [14].

Elektrolyty obsahují pohyblivé ionty a jsou proto schopny vést elektrický proud. Jsou označovány jako vodiče druhého řádu, protože na rozdíl od vodičů prvního řádu (kovy, polovodiče) v nich vedení proudu neumožňují elektrony, ale ionty. Může se jednat o kyseliny, soli, roztoky, nebo taveniny. Ionty jsou oproti elektronům větší a jejich pohyblivost je menší. Proto mají elektrolyty oproti vodičům prvního řádu menší vodivost [6].

#### 3.1 Pevné elektrolyty

Kromě kapalných a gelových elektrolytů existují i pevné elektrolyty. Pevnými elektrolyty jsou obvykle nazývány iontové krystaly s poruchami v iontové mřížce, které umožňují pohyb iontů skrz

krystal a tím způsobují jejich vodivost. Jsou rozlišovány Schottkyho a Frenkelovy poruchy. Schottkyho porucha (vakance) je absence částice v krystalické mřížce, Frenkelova porucha je potom definována jako částice v intersticiální poloze – částice v mimomřížkovém prostoru. Může být vlastní, nebo příměsová [6, 7]. Mezi pevné elektrolyty lze zařadit i některé iontově vodivé polymery. Ačkoli je mechanismus jejich vodivosti blízký spíše transportu iontů v roztocích elektrolytů [14].

## 3.2 Kapaln $\acute$ e elektrolyty

Pro kapaln $\acute$ e elektrolyty plat $\acute$ í z $\acute$ kladn $\acute$ í rozd $\acute$ len $\acute$ í na slab $\acute$ e a siln $\acute$ e. Siln $\acute$ e elektrolyty jsou kompletn $\acute$ e disociov $\acute$ ny. To znamen $\acute$ á, že p $\acute$ vodn $\acute$ í materi $\acute$ ály byly kompletn $\acute$ e rozlo $\acute$ ženy na ionty – byly kompletn $\acute$ e disociov $\acute$ ny. Oproti tomu u slab $\acute$ ých elektrolyt $\acute$ ů disociace neprob $\acute$ hla stoprocentn $\acute$ e a elektrolyt obsahuje jak ionty, tak nedisociovan $\acute$ e molekuly. Kapaln $\acute$ e elektrolyty mohou b $\acute$ yt d $\acute$ leny n $\acute$ sleduj $\acute$ ícím zp $\acute$ ůsobem.

**Vodn $\acute$ e roztoky:** Jsou to klasick $\acute$ e elektrolyty nap $\acute$ říklad kyselina s $\acute$ rov $\acute$ a H $_2$ SO $_4$ , hydroxid draseln $\acute$ ý KOH, nebo roztok chloridu sodn $\acute$ ho NaCl.

**Bezvod $\acute$ e roztoky:** Jsou obvykle tvo $\acute$ řeny sm $\acute$ es $\acute$ í organick $\acute$ ých rozpou $\acute$ št $\acute$ del, ve kter $\acute$ ých je disociovan $\acute$ á vhodn $\acute$ á s $\acute$ l'. Jsou pou $\acute$ žív $\acute$ ny v aplikac $\acute$ ích s materi $\acute$ ály, které vlivem p $\acute$ ůsoben $\acute$ í vody bu $\acute$ ď degraduj $\acute$ í, nebo u nich nast $\acute$ ává prudk $\acute$ á reakce, jako jsou lithiov $\acute$ e  $\acute$ l $\acute$ anky, nebo superkondenz $\acute$ átory. Lze mezi n $\acute$ ě zařadit b $\acute$ žn $\acute$ e pou $\acute$ žívan $\acute$ á rozpou $\acute$ št $\acute$ edla jako propylenkarbon $\acute$ át, dimethylkarbon $\acute$ át, dimethylformamid atd. ve kter $\acute$ ých je rozpu $\acute$ št $\acute$ en $\acute$ á elektrolytick $\acute$ á s $\acute$ l' nap $\acute$ ř. LiClO $_4$ , nebo LiPF $_6$ .

**Roztaven $\acute$ e soli:** Lze mezi n $\acute$ ě zařadit nap $\acute$ říklad fluoridy, chloridy, bromidy a jodidy  $\acute$ i oxidy Li, Na, K, Rb, Cs. Jsou to nejkonzentrov $\acute$ n $\acute$ jší elektrolytick $\acute$ e kapaliny.

## 3.3 Elektrick $\acute$ á vodivost kapaln $\acute$ ho elektrolytu

### 3.3.1 Iontov $\acute$ á vodivost

Mechanismus p $\acute$ enosu n $\acute$ boje pomoc $\acute$ í pohybu iont $\acute$ ů je matematicky pops $\acute$ án modelem dvoj $\acute$ it $\acute$ e potenci $\acute$ alov $\acute$ e j $\acute$ my, kdy se  $\acute$ ástice pohybuje skokem mezi dv $\acute$ ěma rovnov $\acute$ ážn $\acute$ ými polohami a p $\acute$ ř $\acute$  tom p $\acute$ ekon $\acute$ ává potenci $\acute$ alovou bari $\acute$ eru. V elektrolytech jsou rozlišov $\acute$ ny dva z $\acute$ kladn $\acute$ í druhy iontov $\acute$ e vodivosti.

- Vlastn $\acute$ í vodivost zp $\acute$ ůsoben $\acute$ á pohybem iont $\acute$ ů vznikl $\acute$ ých p $\acute$ ř $\acute$  disociaci molekul.
- Nevlastn $\acute$ í vodivost zp $\acute$ ůsoben $\acute$ á pohybem iont $\acute$ ů p $\acute$ ř $\acute$ m $\acute$ es $\acute$ í a ne $\acute$ istot.

Vodivost elektrolyt $\acute$ ů je siln $\acute$ e z $\acute$ avisl $\acute$ á na teplot $\acute$ ě, protože s rostoucí teplotou roste driftov $\acute$ á pohyblivost iont $\acute$ ů. P $\acute$ ř $\acute$  zvyšov $\acute$ ání teploty z $\acute$ rove $\acute$ n kles $\acute$ á viskozita elektrolytu. Ni $\acute$ šší viskozita umo $\acute$ žňuje snadn $\acute$ ějš $\acute$ í pohyb iont $\acute$ ů a t $\acute$ ím kladn $\acute$ e ovliv $\acute$ ňuje vodivost.

Driftov $\acute$ á pohyblivost iont $\acute$ ů je definov $\acute$ ána vztahem

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

Kde  $v$  [ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ] je střední rychlost iontů,  $E$  [ $\text{V}\cdot\text{m}^{-1}$ ] intenzita elektrického pole,  $f_0$  [Hz] frekvence kmitů iontu v rovnovážné poloze,  $q$  [C] elektrický náboj,  $l$  [m] difúzní délka,  $k$  Boltzmanova konstanta,  $W$  [J] energie a  $T$  [K] je termodynamická teplota.

Pokud uvažujeme ekvivalentní vodivost kladných a záporných iontů je pro měrnou vodivost

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

Vztah  $\frac{n_0 f_0 q^2 l^2}{6k}$  reprezentuje materiálovou konstantu charakteristickou pro konkrétní materiál,  $n_0$  [ $\text{m}^{-3}$ ] je koncentrace nosičů.

Po dosazení dostáváme matematickou formulaci vztahu pro vodivost odvozenou z modelu dvojité potenciálové jámy.

$$\gamma = \frac{a}{T} \cdot e^{-\frac{W}{kT}} \quad [\text{S}\cdot\text{m}^{-1}] \quad (3)$$

Protože výraz  $\frac{a}{T}$  se s teplotou mění podstatně méně než exponenciální vztah je možno výraz dále zjednodušit. Také je možno dosadit další materiálové konstanty.

$$A = \frac{a}{T}$$

$$b = \frac{W}{T}$$

Výsledkem je zjednodušený vztah pro vodivost

$$\gamma = A \cdot e^{-\frac{b}{T}} \quad [\text{S}\cdot\text{m}^{-1}] \quad (4)$$

Kde  $\gamma$  [ $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ ] popisuje konduktivitu a  $A$ ,  $b$  jsou materiálové konstanty charakteristické pro konkrétní kapalinu,  $T$  [K] je termodynamická teplota,  $W$  [J] je energie a  $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$  je Boltzmanova konstanta.

### 3.3.2 Vodivost elektrolytu

Vedení elektrického proudu roztokem závisí na pohybu elektrického náboje. Ten je umožněn buď usměrněným pohybem částic vlivem působením elektrického pole, nebo polarizací.

Při působení elektrického pole je podmínkou, že velikost působícího pole nesmí být tak velká, aby v době mezi jednotlivými srážkami iontu s okolními částicemi, byla kinetická energie srovnatelná, nebo větší než je energie tepelných kmitů  $v = \frac{3}{2} k \cdot T$ , v tom případě platí Ohmův zákon [27]. Měrná vodivost je potom určena součinem koncentrace nosičů, nábojem a pohyblivostí

$$\sigma = n_i \cdot q \cdot \mu \quad [\text{S}\cdot\text{m}^{-1}] \quad (5)$$

Kde  $n_i$  [ $\text{m}^{-3}$ ] je koncentrace iontů,  $q$  [c] elektrický náboj a  $\mu$  [ $\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ] je pohyblivost nosičů (iontů).

Rovnice v tomto tvaru je užívána ve fyzice polovodičů a v elektrochemii pevných elektrolytů. V elektrochemii kapalných elektrolytů jsou na místo koncentrace nosičů  $n_i$  užívány koncentrace chemické.

Při polarizaci dochází pohybu náboje v závislosti na druhu polarizace. V případě elektronové polarizace dochází k vychylování obalů atomů ve směru působícího elektrického pole. Tím jsou vytvořeny elektrické dipóly. Některé látky vytvářejí dipólové momenty i bez působení elektrického pole. V takovém případě je však výsledný moment vykompenzovaný. V případě, že je taková látka vystavena účinkům elektrického pole jsou její dipóly natáčeny ve směru jeho působení, hovoříme o orientační polarizaci. K pohybu náboje vlivem polarizace však dochází pouze při změnách působení elektrického pole. Polarizačními jevy je též ovlivněna permitivita roztoku [8].

U kapalných elektrolytů rozeznáváme tři typy vodivostních mechanismů. Jedná se o vodivost iontovou, elektronovou a elektroforetickou.

V případě iontové vodivosti se jedná o pohyb samotných iontů. Transport iontů a nabitých částic v roztocích probíhá jako nahodilý Brownův pohyb, který má za následek opakované srážení rozpuštěných částic [14]. Bez působení vnějšího pole je pohyb iontů neuspořádaný. Po připojení pole dojde k jeho usměrnění a elektrolytem začne procházet proud. Stejný mechanismus je možno popsat u vodivosti elektronové. V případě elektroforetické vodivosti nemůže být hovořeno o pohybu jednotlivých nabitých částic, ale pohybu nabitých koloidních částic (skupin molekul) [8].

Elektrická vodivost je fyzikální veličina popisující schopnost látky vést elektrický proud. Základní jednotkou je Siemens, značí se  $G$  a její velikost je dána převrácenou hodnotou elektrického odporu.

$$G = \frac{1}{R} \quad [\text{S}] \quad (6)$$

V praxi je u roztoků též pro vyjádření vodivosti používána tzv. konduktivita, což je vodivost vztažená na jednotku plochy. Je značena  $\gamma$  a jednotkou je  $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$  [6].

$$\gamma = \frac{1}{\rho} \quad [\text{S}\cdot\text{m}^{-1}] \quad (7)$$

Kde  $\rho$  [ $\Omega\text{m}$ ] značí rezistivitu.

### 3.3.3 Elektroforetická vodivost

V případě elektroforetické vodivosti jsou nositeli náboje shluky molekul jinak nazývané koloidní částice. Mechanismus elektroforetické vodivosti se vyskytuje u kapalin skládajících se z více fází. Jedná se o emulze a suspenze. Emulze je soustava dvou kapalných látek, které se kompletně nesloučí (buď částečně, nebo vůbec). Potom je jedna fáze rozptýlena ve druhé. Suspenze je tvořena pevnou, nerozpustnou látkou rozptýlenou v kapalném disperzním prostředí.

Stabilita emulze, nebo suspenze je zajištěna elektrickými náboji na koloidních částicích dispergované fáze. Při vystavení takovéto soustavy působení elektrického pole dochází k elektroforéze, při které se oproti elektrolýze na elektrodách nevyučují nové látky, ale vznikají elektrochemickými ději při průchodu proudem elektrolytem.

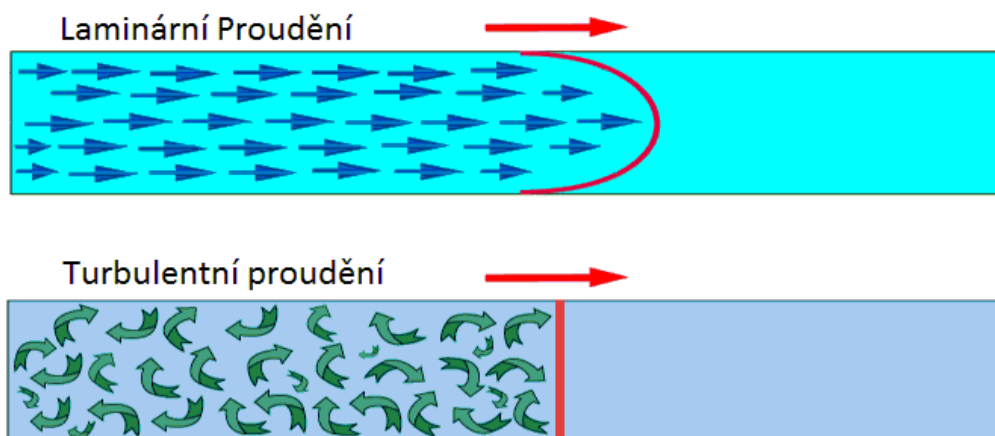
V praxi se elektroforetická vodivost vyskytuje u kapalin spolu s iontovou vodivostí. Obvykle bývají obě složky vodivosti adekvátní, případně může převažovat elektroforetická v závislosti na míře disociace elektrolytu [13].

### 3.4 Viskozita kapalného elektrolytu

Viskozita je jednou z nejdůležitějších neelektrických veličin sloužících k popisu vlastností kapalin. Vyjadřuje míru vnitřního tření kapalin, které v kapalině vzniká následkem přitažlivých sil mezi molekulami. Projevuje se brzdícími účinky a odporem, který kapalina klade pohybujícímu se tělesu. Ideální (teoretická) kapalina má viskozitu rovnu nule. Dynamická viskozita je odvozena ze zákona laminárního proudění, kdy reálná kapalina proudí trubičkou ve vrstvách pohybujících se různými rychlostmi. Vrstva těsně u stěny ke stěně přilíná, a proto se pohybuje velmi pomalu. Zároveň však zpomaluje i sousední vrstvu kapaliny, ta se naopak snaží tuto pomalou vrstvu urychlit. Mezi sousedními vrstvami tak vzniká napětí, které je označováno jako vnitřní tření kapaliny - dynamická viskozita.

Laminární proudění je však možné udržet pouze do určité rychlosti toku kapaliny. Po jejím překročení nastává mísení vnitřních vrstev a tím vzniká turbulentní proudění (obr. 6) při kterém vznikají víry a dochází ke snížení rychlosti kapaliny. Viskozita je silně teplotně závislá veličina. S rostoucí teplotou se viskozita snižuje.

V technické praxi je používána také tzv. kinematická viskozita. Jedná se o poměr dynamické viskozity a hustoty kapalin při stejné teplotě [12].



Obr. 6: Druhy proudění. [33]

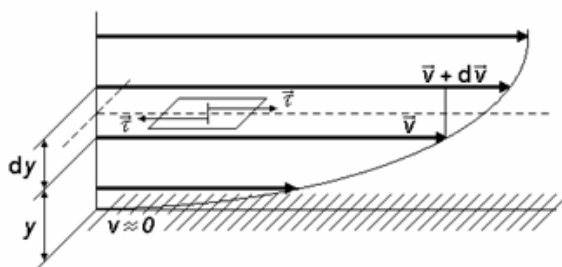
Dvě sousední vrstvy pohybující se různou rychlostí na sebe vzájemně působí na stykové ploše tangenciálním napětím. To je úměrné gradientu rychlosti v kolmém směru k vektoru rychlosti (viz. obr. 7).

$$\tau = \eta \frac{dv}{dy} \quad [\text{Pa}] \quad (8)$$

Z předchozího vztahu lze vyjádřit dynamickou viskozitu

$$\eta = \frac{\tau dy}{dv} \quad [\text{Pa}\cdot\text{s}] \quad (9)$$

Kde  $\tau$  [Pa] je tangenciální napětí na stykových plochách sousedících vrstev,  $\eta$  [Pa·s] je dynamická viskozita,  $v$  [m·s<sup>-1</sup>] rychlost molekul a poměr  $dv/dy$  [s<sup>-1</sup>] je gradient rychlosti definovaný v kolmém směru k jednotlivým vrstvám kapaliny. Tyto vztahy jsou použitelné pouze pro newtonovské kapaliny.



Obr. 7: Laminární proudění [13]

Rychlost proudění jednotlivých vrstev je rozdílná. V ideálním případě, kdy se kapalina nachází mezi dvěma rovnoběžnými plochami, z nichž je spodní v klidu a na vrchní působí síla  $F$ , která uděluje kapalině rychlost  $v_0$  lze rychlost stanovit vztahem

$$v_0 = \frac{1}{\eta} \cdot F \cdot d \quad [\text{m} \cdot \text{s}^{-1}] \quad (10)$$

Kde  $\eta$  [Pa·s] je dynamická viskozita,  $F$  [N] síla působící na horní plochu,  $d$  [m] je vzdálenost mezi jednotlivými plochami.

Rychlost jednotlivých vrstev lze stanovit vztahem

$$v = \frac{v_0}{d} \cdot y \quad [\text{m} \cdot \text{s}^{-1}] \quad (11)$$

Kde  $y$  [m] je vzdálenost od spodní plochy a  $v_0$  [m·s<sup>-1</sup>] je rychlost vrstvy přiléhající ke spodní ploše.

### 3.5 Elektrolyty v lithno-iontových akumulátorech

Elektrolyty užívané v lithno-iontových akumulátorech je podle skupenství možno dělit na pevné, kapalné a gelové. Pro praktické použití je vhodnější gelový elektrolyt díky svým užitným vlastnostem, jako je vysoká vodivost, menší riziko vylití při poškození nebo převrnutí akumulátoru, lepší manipulovatelnost a zpravidla absenci těkavých rozpouštědel. Pro laboratorní zkoušky je však vhodnější použití kapalných elektrolytů. Důvodem je jednoduchost jejich přípravy, vysoká iontová vodivost a lepší kontakt s povrchem elektrod. Iontová vodivost, bez které by nebyl realizovatelný interkalační proces je základní podmínkou pro použití elektrolytu v lithno-iontových akumulátorech.

Kapalné elektrolyty pro li-akumulátory jsou tvořeny obvykle směsí rozpouštědel, ve kterých je disociovaná lithná sůl. Typicky používanými rozpouštědly jsou propylenkarbonát, etylenkarbonát, dimetylsulfid, sulfolan, dimetylsulfoxid atd. V případě lithných solí mezi nejpoužívanější patří chloristan lithný (LiClO<sub>4</sub>), lithium hexafluorofosfát (LiPF<sub>6</sub>), lithium tetrafluorborát (LiBF<sub>4</sub>).

## 4 Rozpouštědla

Rozpouštědla jsou látky, které mají schopnost rozpustit jiné látky, tak že utvoří homogenní směs s jejich částicemi. Výsledná směs potom bývá nazývána roztokem. Hlavním předpokladem je to, aby rozpouštědlo s rozpouštěným materiálem nijak nereagovalo. Dalším požadavkem potom bývá možnost rozpouštědlo z roztoku odstranit tak aby nedošlo ke změně původních látek.

### 4.1 Základní dělení rozpouštědel

**Polární rozpouštědla:** Jejich molekula není symetrická, takže mají nenulový dipólový moment. Tato rozpouštědla velmi dobře rozpouští soli, nebo jiné polární látky.

Polární rozpouštědla je možné dále dělit na protická a aprotická. Protická rozpouštědla obsahují odštěpitelný proton. Dále mají atom vodíku vázán s elektronegativním atomem. Ten může být odštěpen, případně vytvářet vodíkové můstky k jiným molekulám s elektronegativními atomy. Dále může vodíkové vazby vytvářet rozpouštěná látka s atomy rozpouštědla. Oproti tomu aprotická rozpouštědla mají silné vodíkové vazby a nemohou proto darovat atomy vodíku [9].

**Nepolární rozpouštědla:** Molekula je symetrická, nemají dipólový moment. Používají se k rozpouštění nepolárních látek.

### 4.2 Základní vlastnosti rozpouštědel

Při volbě vhodného rozpouštědla pro dané aplikace je nutné znát jeho vlastnosti s ohledem na oblast jeho použití. Vlastnosti rozpouštědel mohou být děleny na fyzikální a chemické. Z fyzikálních vlastností rozpouštědel jsou nejdůležitější zejména: interval tekutého stavu (teplota tání a tuhnutí), těkavé vlastnosti, tepelná kapacita, tepelná vodivost, velikost molekul, viskozita a dále zejména elektrické vlastnosti – permitivita, vodivost. Mezi chemické vlastnosti mohou být zařazeny polarita, donicita, schopnost vázat, nebo uvolňovat vodík. Také molekulové charakteristiky jako velikost molekul a jejich orientace a relaxační doba má velký vliv na rozpouštěcí efekt [7].

### 4.3 Fyzikální vlastnosti rozpouštědel

#### 4.3.1 Interval tekutého stavu

Jedním ze základních požadavků na rozpouštědla je to aby teplotní interval kdy je rozpouštědlo v tekutém stavu byl co nejvhodnější pro běžné aplikace. Interval tekutosti leží mezi teplotou tuhnutí a bodem varu. Za normálních podmínek je bod tání tuhého rozpouštědla stejný jako bod tuhnutí tekutého rozpouštědla. Jestliže je plynná fáze v rovnováze s táním nebo tuhnutím rozpouštědla a pokud se skládá jen z páry tohoto rozpouštědla, pak tři fáze, pára, kapalina a pevná látka daného rozpouštědla současně existují v trojném bodu, a ten bývá v těsné blízkosti bodu tání. Teplota tání rozpouštědla stanovená s přesností 0,01K (odchylka od tabelované hodnoty) potvrzuje, že

je rozpouštědlo velmi čisté, protože nečistoty snižují teplotu tání. Kontaminace rozpouštědla nečistotami v objemu 0,01% posune bod tání v intervalu  $0,01 \div 1,2$  K v závislosti na druhu rozpouštědla [9].

Standardní teplota varu je stanovena pro okolní tlak  $P_0$  101,325 kPa. Pokud se tlak sníží, klesá i bod varu. Za působení vnějšího tlaku rozpouštědlo začne vařit jen v případě, že se jeho tlak par vyrovná tomuto vnějšímu tlaku. Nečistoty zvyšují bod varu, ačkoliv účinek je menší než na bod tání. Hustota rozpouštědla závisí na teplotě, tlaku a okolních podmínkách [9].

### 4.3.2 Tlak par

Tlak par je důležitým parametrem rozpouštědla. Tlak par udává míru těkavosti rozpouštědla. Hodnota tlaku je udávána k teplotě 25 °C a je značně rozdílná pro běžně používaná rozpouštědla. Hodnota tlaku par vykazuje silně rostoucí teplotní závislost. Některá rozpouštědla jsou vysoce těkavá (Diethyl), jiná málo (N-hexadecane).

### 4.3.3 Tepelná kapacita

Při zahřívání rozpouštědlo akumuluje dodávanou energii. Vlivem absorbované energie dochází k vibracím a rotacím vnitřní struktury, také ke zvýšení kinetické energie částic. Energie potřebná k ohřátí molární jednotky látky je nazývána jako molární tepelná kapacita. Ta se zvyšuje hlavně s počtem vazeb v molekule rozpouštědla [9].

### 4.3.4 Velikost molekul

Na velikost molekul rozpouštědla je možno nahlížet několika způsoby. V prvním případě je možno molekulám přiřadit průměr, v případě, že jsou kulovitěho tvaru. Řada rozpouštědel má však molekuly zploštělé, nebo protáhlé. V jiném případě může být průměr definován jako vzdálenost středů molekul, nebo může být charakterizován obsazeným prostorem vlastních molekul v kapalině rozpouštědla. Molekulový průměr hraje velkou roli v teoriích zabývajících se kapalným stavem rozpouštědel a souvisejícími mechanismy jako průměrný počet srážek molekul, nebo vzdálenost charakterizující minimální potenciální energii dvou molekul.

## 4.4 Elektrické vlastnosti rozpouštědel

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

### 4.4.1 Dipólový moment

Odezva rozpouštědla na působící elektrické pole je závislá jednak na přímém dipólovém momentu molekul, ale i na vzájemném působení jednotlivých dipólů v objemu látky. Dipólový moment vyjadřuje míru oddělení kladného a záporného náboje v molekule. Jednotkou je Debye,  $1D = 3.33564 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ . Rozpouštědla se souměrnými molekulami mohou vykazovat nulový dipólový moment, avšak elektronegativní atomy připojené k aromatickým jádrům mohou mít za následek vznik dipólového momentu [8].

### 4.4.2 Relativní permitivita

Relativní permitivita obecně, udává míru polarizovatelnosti materiálu, značí se  $\epsilon_r$ , někdy je označována jako dielektrická konstanta. Teplotní závislost permitivity rozpouštědel je obvykle velmi vysoká a má záporný charakter. To je způsobeno následkem zmenšení vzdálenosti mezi dipóly vlivem tepelného pohybu. Podle velikosti permitivity lze rozpouštědla rozdělit.

- Rozpouštědla s nízkou permitivitou.  $\epsilon_r = 1,9 \div 4$ , jsou nepolární.
- Rozpouštědla s permitivitou  $\epsilon_r \leq 10$ , mohou být polární, nebo nepolární, ale jsou považována za rozpouštědla s nízkou permitivitou a nemají schopnost štěpit látky.
- Rozpouštědla s  $\epsilon_r \geq 30$  bývají polární a umožňují kompletní disociaci elektrolytu [8].

### 4.4.3 Elektrická vodivost

Vodivost rozpouštědel je obvykle velmi malá a závisí na jejich čistotě. Při kontaminaci rozpouštědla nečistotami, nebo vodou dojde ke zvýšení jeho vodivosti [9].

## 4.5 Dynamické vlastnosti rozpouštědel

### 4.5.1 Viskozita

Pro viskozitu rozpouštědel platí stejné podmínky jako pro ostatní newtonovské kapaliny. Viskozita určuje míru vnitřního tření molekul a je jednou ze zásadních charakteristik kapaliny. Z hlediska rozpouštědel použitých v lithno-iontových akumulátorech je jedním z nejdůležitějších parametrů, protože přímo ovlivňuje celkovou viskozitu a vodivost elektrolytu. Viskozita je podrobně rozebrána v kapitole 3.4.

## 4.5.2 Tepelná vodivost

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

## 4.6 Chemické vlastnosti rozpouštědel

Na chemických vlastnostech rozpouštědla závisí možnosti jeho aplikace. Základním požadavkem na rozpouštědla je aby rozpouštědlo nijak nereagovalo jednak s požadovanou látkou ani s produkty chemických reakcí probíhajících v rozpouštěné látce. Mělo by pouze rozpustit požadovanou látku. Požadovaných vlastností může být dosaženo vhodnou konfigurací chemických vlastností, jako jsou polarita elektronových párů, vodíkových vazeb, kyselostí, zásaditostí, případně dalšími jako jsou hydrofilnost, nebo hydrofobnost.

### 4.6.1 Polarita

Polarita je z chemického hlediska součet všech molekulárních vlastností, odpovědné za vzájemné působení mezi rozpouštědlem a rozpouštěnou látkou tak že způsobí rozpouštěcí schopnost rozpouštědla [8].

### 4.6.2 Schopnost vázání vodíku

Podle schopnosti vytvoření vodíkové vazby je možno rozpouštědla dělit na protická a aprotická. Zatímco protické rozpouštědlo má atom vodíku spojený s odštěpitelným elektronegativním atomem, může tak vytvářet vodíkové vazby k jiným molekulám, nebo může být odštěpen v kyselých reakcích. Oproti tomu aprotické rozpouštědlo obsahuje silné vodíkové vazby a nemůže atom vodíku darovat. Obvykle má vysokou relativní permitivitu a stabilní dipólový moment [8].

## 5 Aprotická rozpouštědla pro lithiové systémy

V akumulátorech ve kterých je použito lithium není možno kvůli jeho prudké reakci s vodou použít protické (vodné) rozpouštědlo. Rozpouštědla používaná v těchto systémech musí být výhradně aprotická (bezvodá). Aprotické rozpouštědlo je charakterizováno silnými vazbami kvůli kterým nemůže darovat atom vodíku. U těchto rozpouštědel je kladen velký důraz na jejich čistotu. Rozpouštědla musí být předestilovaná a pečlivě sušená vysoušecími látkami (molekulová síta). Aprotická rozpouštědla mají typický obsah vody řádově v jednotkách ppm [11]. Při kontaminaci

rozpouštědla ať už vodou, nebo jinými látkami dochází ke změně jeho vlastností, např. vodivosti, bodu tání a tuhnutí.

Vodivost rozpouštědel je velmi malá a úzce souvisí s jejich čistotou. Například při kontaminaci rozpouštědla oxidem uhličitým ze vzduchu dojde ke zvýšení jeho vodivosti až dvěstěkrát oproti vodě. Vodivost je obecně vnímána jako kritický problém v oblasti aprotické elektrochemie. Vzhledem k tomu, že aprotická rozpouštědla jsou obvykle méně polární než voda, dojde jejich vlivem k horšímu rozpuštění elektrolytu, horšímu rozložení náboje a proto je při jejich použití dosaženo menší vodivosti, oproti protickým rozpouštědlům [11].

Výběr vhodného rozpouštědla závisí na jeho vlastnostech vhodných pro danou aplikaci. V případě aprotických rozpouštědel pro lithiové systémy je důležité aby rozpouštědlo mělo požadované parametry :

- Vhodný teplotní rozsah kapalného stavu (alespoň od -50 do 50 °C pro standardní aplikace) zejména ve spodní části teplotního rozsahu.
- Nízký tlak par v pracovním rozsahu teplot. Tím jsou jednak omezeny ztráty a zároveň sníženo riziko výnicení, nebo exploze.
- Vysoká relativní permitivita. Aprotická rozpouštědla užívaná v praxi mívají obvykle permitivitu vyšší než 30. To zajišťuje, že hustota nosičů náboje je přímo úměrná koncentraci elektrolytu (elektrolyt je kompletně disociován).
- Dobrou rozpustnost pro oba typy iontů (kationty, anionty)
- Nízká viskozita a malá molární hmotnost. Viskozita přímo ovlivňuje pohyblivost nosičů náboje v elektrolytu a tím jeho vodivost.
- Chemickou stálost proti elektrodovému materiálu. Rozpouštědlo nesmí s elektrolytem nijak reagovat.
- Další vlastnosti jako jsou nízká cena, nízká toxicita, šetrnost k životnímu prostředí, dostupnost, snadná odstranitelnost atd.

## 6 Hoření

Hořením je nazýván exotermický děj, při kterém dochází k oxidaci látky při uvolňování tepla a světla. K tomu aby mohlo dojít ke vzniku hoření je nutná přítomnost hořlaviny, oxidačního činidla a zdroje iniciace hoření. Přitom podmínka nutná pro hoření je pouze přítomnost hořlaviny. Je rozpoznáváno několik druhů hoření

**Dokonalé hoření:** Při reakci probíhající u dokonalého hoření nevznikají zplodiny schopné dalšího hoření. Zpravidla vzniká pouze oxid uhličitý, nebo vodní pára. V praxi se takový případ vyskytuje pouze v případě spalování některých plynů za ideálních podmínek.

**Nedokonalé hoření:** Při nedokonalém hoření vznikají zplodiny schopné dalšího hoření. Zejména při hoření organických hmot je častým produktem nedokonalého hoření oxid uhelnatý, který je jedovatý, případně ve směsi se vzduchem může vytvořit explozivní směs.

**Explozivní hoření:** Hoření může probíhat také formou exploze. V případě exploze se jedná o velmi rychlý fyzikálně chemický proces doprovázený uvolněním velkého množství energie. Buď dojde k explozivnímu hoření (deflagraci), nebo k detonaci. Rozdíl mezi uvedenými případy je v rychlosti děje a intenzitě tlakové vlny. Detonace se šíří rychlostí větší než  $1000 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , převyšuje tedy rychlost zvuku. Tlak v detonační vlně dosahuje až dvojnásobek hodnot tlaku při deflagraci [21].

## 6.1 Hořlavost materiálu

Je schopnost materiálů vznítit se a hořet při zahřívání a za zvýšených teplot. Je definována charakteristickými teplotami, kdy dojde ke vzplanutí, vznícení a hoření [20].

**Teplota vzplanutí:** Nejnižší teplota vzduchu proudícího kolem vzorku, při které dojde působením vnějšího zápalného zdroje k zapálení směsi plynných produktů rozkladu.

**Teplota vznícení:** Nejnižší teplota vzduchu proudícího kolem vzorku, při které dojde k samovolnému zapálení vzorku nebo produktů rozkladu bez přítomnosti vnějšího zápalného zdroje.

**Teplota hoření:** Nejnižší teplota, při které se látka zapálí a dále hoří po stanovenou dobu po přiložení malého plamene k jeho povrchu za normalizovaných zkušebních podmínek.

Podle bodu vzplanutí jsou hořlavé kapaliny děleny do následujících tříd.

- I. třída – bod vzplanutí do 21 °C
- II. třída – bod vzplanutí nad 21 °C do 55 °C
- III. třída – bod vzplanutí nad 55 °C do 100 °C
- IV. třída – bod vzplanutí nad 100 °C do 250 °C

## 6.2 Hořlavost rozpouštědel pro lithno-iontové akumulátory

Rozpouštědla používaná v lithno-iontových akumulátorech jsou z velké části organická a tudíž hořlavá. Značná část těchto rozpouštědel je schopná samovznícení. Velké riziko také představují jejich páry, které mohou ve směsi se vzduchem vytvořit výbušnou směs. Jednou z možností snížení rizika vznícení elektrolytu je použití rozpouštědel s vyššími teplotami vzplanutí oproti aktuálně používaným rozpouštědlům, za současného přidávání látek potlačujících hoření- retardérů hoření [22].

## 7 Retardéry hoření

Retardéry hoření jsou nazývány látky zpomalující, případně zabraňující jak dějům při hoření materiálů, tak i samotnému hoření (vzniku a šíření plamene). Retardéry hoření jsou používány pro všechna skupenství hmoty. Pro látky pevné, kapalné i plynné. Retardéry zasahují do hoření v konkrétních fázích jeho procesu, např. při zvyšování teploty, rozkladu látek, samotném hoření. V praxi bývá obvykle kombinováno několik retardérů hoření pro umocnění požadovaného účinku. Příprava a použití vhodných retardačních sloučenin je náročná zejména v nutnosti blízké spolupráce několika vědních oborů, jako jsou makromolekulární a fyzikální chemie, fyzika přenosu tepla a reologie a fyzika hmoty. Současně je nutné, aby použité materiály byly dostupné, levné a splňovaly ekologické a bezpečnostní normy [1].

## 7.1 Interakce retardéru s materiálem

Při používání retardérů hoření ve výrobě existují dvě možnosti interakce se základním materiálem. Podle toho je možno retardéry dělit na aditivní a reaktivní.

### 7.1.1 Aditivní retardéry

Přidavné (aditivní) retardéry hoření jsou v látce obsaženy, avšak nejsou s ní spojeny na molekulární úrovni (na úrovni atomových vazeb). Obvykle bývají do materiálu přidány v konečných fázích, nebo až po ukončení výroby základního materiálu. Reagují nezávisle na základním materiálu. Účinek těchto retardérů je zpravidla fyzikální povahy. Podmínkou jejich aktivace bývá buď přítomnost plamene, nebo zvýšená teplota. Výhodou těchto retardérů je, že jejich ovlivnění výsledných vlastností materiálu (např. mechanických u polymerů) není natolik zásadní oproti reaktivním retardérům. Nevýhoda je nižší účinnost a snadnější migrace molekul k povrchu a riziko nehomogenního rozptýlení ve směsi. Další nevýhodou bývá zpravidla nutnost použití vyššího množství retardéru oproti reaktivním, při zachování požadovaného efektu [4].

### 7.1.2 Reaktivní retardéry hoření

Reaktivní retardéry jsou svázány s materiálem prostřednictvím atomových vazeb. Jsou integrovány do jeho struktury, proto jsou přidávány už během výroby základního materiálu. Výhodou je vyšší účinnost (použití nižšího množství retardéru), stabilita. Mezi nevýhody patří ovlivnění vlastností materiálu, náročnější technologický proces.

## 7.2 Mechanismy zpomalování hoření

Jsou známy dva základní mechanismy zpomalování hoření. První způsob retardace hoření je založen na fyzikální interakci, druhou možností je retardace chemickým způsobem.

### 7.2.1 Fyzikální mechanismus

Retardér je v látce obvykle ve formě aditiva. Aditivum je rozkládáno působením tepla na činitele, které omezují hoření, šíření tepla a plamene. Jedná se o látky s vysokou tepelnou kapacitou a endotermickým působením. Retardér ochlazuje směs při hoření tím, že absorbuje část tepelné energie a ochlazuje tak směs pod teplotu vzplanutí, případně hoření. Současně dochází ke zředění hořlavých plynů inertními plyny, které vznikají při rozkladu retardéru. To zabraňuje opětovnému vznícení. Mezi

retardéry pracující na tomto principu je možné řadit např. hydratovaný  $\text{Al}(\text{OH})_3$  nebo  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , které začnou při  $200 \div 300 \text{ }^\circ\text{C}$  uvolňovat vodní páru.

Některé samozhášecí přísady vytváří pevnou nebo plynnou vrstvu mezi plynnou fází, kde nastává spalování a pevnou fází, kde dochází k degradaci (použití zejména u pevných látek). Tato nehořlavá vrstva pak omezuje přenos hořlavých plynů. Také může účinkem retardéru hoření dojít k oddělení kyslíku a hořlavých plynů [1]. Mechanismy retardace hoření fyzikálním způsobem lze dále dělit následujícím způsobem.

**Ředění netečným plynem:** Generování netečného plynu. Retardér při zahřátí, nebo hoření produkuje velké množství netečného plynu, který prakticky vytlačí molekuly kyslíku z okolí plamene a tak zabrání jeho dalšímu hoření.

**Hašení:** Retardér je látka s vysokou tepelnou kapacitou. Při hoření absorbuje tepelnou energii a tím ochladí směs pod zápalnou teplotu.

## 7.2.2 Chemický mechanismus

Chemická interakce – reakce v plynné fázi. Retardér se působením tepla, nebo chemických reakcí při hoření rozkládá na sloučeniny, nebo látky zabraňující hoření. (např. vodní pára, dusík, netečné plyny, inhibitory aj.) Ty potom přímo substituují radikály vzniklé při hoření jinými (netečnými) radikály. Tyto látky se mohou vyskytovat v plynné i v kondenzované formě. Tím je zabraňováno šíření tepla, omezení vzniku nebo šíření plamene [4].

## 7.3 Dělení retardérů podle složení

### 7.3.1 Anorganické (minerální)

Jako anorganické retardéry bývají používány zejména hydroxidy kovů (zejména hliníku a hořčíku), uhličitany a boritany. Obvykle se využívá fyzikálního účinku retardace. Tyto retardéry uvolňují netečné plyny  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  či  $\text{HCl}$ , které rozředí vznikající hořlavé radikály. Anorganické retardéry představují zhruba 50% veškerých použitých sloučenin pro zpomalování hoření. To je podmíněno zejména jejich příznivou cenou oproti halogenovým, nebo fosforovým retardantům [3]. Dalším nezanedbatelným aspektem jejich použití je nízká míra toxicity [3,4].

### 7.3.2 Halogenované retardéry

Tyto retardéry patří mezi nejúčinnější a komerčně nejvyužívanější činidla při zpomalování hoření. Mechanismus jejich účinku je závislý na rozštěpení vazby mezi uhlíkem a halogenem. Halogenované retardéry pracují na principu vytěsnění aktivních radikálů, případně na jejich neutralizaci při tepelné oxidaci materiálu při hoření pomocí uvolněných inhibitorů [3]. Halogenované retardéry jsou používány jako aditivní, stejně tak jako reaktivní retardéry. Retardéry na bázi halogenidů tvoří v komerčním užívání nezanedbatelnou část sloučenin pro zpomalování hoření.

Zejména proto, že jsou relativně levné a dostupné. Jejich velkou nevýhodou je však vysoká toxicita a to, že nejsou biologicky odbouratelné. Z tohoto důvodu jsou k halogenovým retardérům hledány vhodnější alternativy [4]. Mezi nejběžnější halogenové retardéry je možno zařadit např. TBBPA (*tetrabrom-bisfenol A*), HDCD (*hexabrom-cyklododekan*), TBPA (*tetrabrom-anhydridkyseliny ftalové*), PDBE (*polybromovaný-difenyl-ether*).

### 7.3.3 Retardéry na bázi fosforu

Použití fosforu jako retardéru hoření je již zavedeným standardem. V posledních letech však stoupá jeho využití jako alternativa k toxickým halogenovaným retardérům. Fosforové sloučeniny jsou oproti těm halogenovaným prakticky neškodné vůči životnímu prostředí. Fosforu se využívá zejména v synergických sloučeninách spolu s dusíkem, anorganickými nanoplňivy, nebo již zmíněnými halogenovanými sloučeninami. Základním principem funkce retardérů s obsahem fosforu je potlačení vzniku radikálů vznikajících v plynné fázi při hoření. Velkou výhodou těchto retardérů je vyšší účinnost např. oproti halogenovaným. Proto je možno použít nižší množství retardéru ve směsi. Retardéry na bázi fosforu lze použít jako aditivní i reaktivní retardéry. Mezi retardéry s obsahem fosforu je možno zařadit červený fosfor, anorganické fosfáty, organofosforové sloučeniny a chlorfosforové sloučeniny [3, 4].

### 7.3.4 Retardéry na bázi boru

Sloučeniny boru jako je borax a kyselina boritá jsou od 80. let 20 století běžně používané retardéry hoření ve výrobcích z celulosy a v různých nátěrech. Mezi významné sloučeniny boru patří boritan zinečnatý, pentaboritan amonný, melamin boritan, oxid boritý, bór fosfát a jiné kovové boritany. Tyto retardéry hoření mají široké spektrum aplikací (multifunkční retardéry hoření). Jejich efekt spočívá v retardaci plamene odbouráváním vody, snižováním množství kouře při hoření, tvorba skelné vrstvy při povrchu (stabilizace materiálu). Kromě toho mají další užitečné vlastnosti jako vyrovnávání pH, inhibici koroze, konzervační schopnosti [3].

### 7.3.5 Retardéry na bázi křemíku

Křemík je jedním z nejvíce využívaných materiálů v moderním průmyslu. Jednou z možností jeho využití schopnosti některých jeho sloučenin zpomalovat hoření materiálů, zejména polymerů. Křemík je možno používat jako aditivní tak i reaktivní retardér. Mezi sloučeniny křemíku využívané pro retardaci hoření patří silikony, silany, silsesquioxany, oxid křemičitý a silikáty. Retardéry na bázi křemíku obvykle fungují na principu vytváření ochranných vrstev (např. vrstva křemičitého popela, nebo vrstva amorfních křemičitanů) na povrchu materiálu [3]. Velkou výhodou křemíkových retardérů je jejich dostupnost. Křemík je na zemi prakticky “nevyčerpatelný” materiál, protože tvoří zhruba jednu třetinu zemské kůry.

### 7.3.6 Retardéry na bázi nanočástic

Jsou obvykle tvořeny anorganickými materiály o řádové velikosti 100nm. Nanočástice lze dělit do čtyř skupin, jsou to nanonočástice, nanovlákná, nanovrstvy a nanosítě. Nanočástice mohou být oxidy kovů (např. křemene, titanu, oxidu hlinitého), karbidy kovů a polyhedrální oligomerní silsesquioxany, dále pak titaničitany, silikáty. Významnou skupinou nanočástic jsou uhlíkové nanotrubičky, které mohou být buď jednovrstvé, nebo vícevrstvé. Mechanismus retardace hoření pomocí nanočástic byl doposud podroben mnoha studiím avšak zatím nebyl uspokojivě vysvětlen [3]. Použití nanočástic v současné době podléhá zkoumání z hlediska vlivu na lidský organismus. Vzhledem k jejich snadnému pronikání do tkání, kde se mohou hromadit a působit nepříznivě na lidské zdraví. Závěry však zatím nejsou k dispozici [1].

### 7.3.7 Pěnotvorné a ochranné vrstvy

Některé retardéry pracují na principu vytváření ochranných vrstev, povlaků, glazur a pěnových vrstev na povrchu materiálu (nejčastěji polymeru), které potom v podstatě oddělí plamen od hořícího povrchu materiálu a dále pak zabraňují tepelnému transféru z plamene zpět do materiálu. Tím ochladí směs a omezí plamen. Ochranná funkce generovaných vrstev trvá tak dlouho, dokud vrstva není mechanicky, nebo tepelně porušena.

Jako retardéry jsou používána nadouvadla (u polymerů) uvolňující amoniak, CO<sub>2</sub>, nebo vodní páru. Jedná se např. o melamin, glycerol, močovinu a chlorovaný parafin z polysacharidů jsou to glukóza, maltóza, arabinóza. Mezi nejpoužívanější pěnotvorné systémy patří anorganické sloučeniny dusíku a fosforu fosforečnan amonný. Mezi další zástupce této skupiny patří melamin, guanidin a jejich soli. Výhodou těchto systémů je zanedbatelný vliv na životní prostředí. Tyto retardéry jsou obvykle kombinovány s halogenovými systémy.

## 7.4 Synergie zpomalovačů hoření

Málokterý retardér hoření má ideální vlastnosti pro samostatné použití. Obvykle jsou retardéry kombinovány tak aby docházelo k využití více mechanismů zhášení kvůli zvýšení efektivity zhášecího procesu. Vhodnou kombinací retardérů je také možné dosáhnout snížení celkového objemu retardéru v materiálu a tím snížit ovlivnění vlastností materiálu jeho přítomností. V neposlední řadě není možno zanedbat ekologické a ekonomické aspekty věci [4].

Vhodné kombinace retardérů jsou předmětem zkoumání a je nutné přizpůsobit je konkrétním materiálům a podmínkám ve kterých mají pracovat.

## 7.5 Požadavky na retardéry

Kromě samotných vlastností potlačující hoření a vznik toxických zplodin při hoření jsou u retardérů hoření vyžadovány další vlastnosti. Jsou to

- Aktivační teplota retardéru by měla být co nejbližší rozkladné teplotě látky. Interakce retardéru s látkou musí být minimální, nejlépe žádné aby nedocházelo ke změně vlastností materiálu.
- Při výrobě a zpracování retardéru by se neměly uvolňovat toxické, nebo zdraví škodlivé zplodiny, nebo jiné odpadní látky.
- Cenová dostupnost, nenáročný technologický proces.

## 7.6 Retardéry v elektrolytech pro lithno-iontové akumulátory

Retardéry hoření používané v systémech lithno-iontových akumulátorů jsou obvykle do elektrolytu přidávány ve formě aditiva. Není však výjimkou že se spolu účastní rozpouštěcích procesů a podporují disociaci elektrolytu. Některé z nich jsou používány jako samostatná rozpouštědla. Mezi klasické zástupce pro lithno-iontové systémy je možno zařadit triethylfosfát, trimethylfosfát, trisfosfát, fosfazen, trifenylfosfát a tributylfosfát. Zejména poslední dva jmenované retardéry skýtají velkou perspektivu kvůli minimálnímu ovlivnění elektrochemických vlastností elektrolytu [36, 37]. Obvyklé množství retardéru v používaných elektrolytech se v praxi pohybuje mezi 5÷10% v závislosti na druhu retardéru. Při vyšších koncentracích se i přes požadovaný efekt omezení hořlavosti u některých retardérů (triethylfosfát, trimethylfosfát) mohou projevovat nežádoucí vlivy jako je snížení kapacity elektrod vlivem rozkladných procesů retardéru na uhlíkové elektrodě. Současně už při koncentracích nad 10 % není možno na retardér nahlížet pouze jako na aditivní složku k potlačení hoření. Vzhledem k množství v celkovém objemu elektrolytu dochází jeho přítomností k nezanedbatelnému vlivu na rozpouštění soli, tudíž je na retardér v těchto případech nutno nahlížet spíše jako na pomocné rozpouštědlo. Bohužel mají tyto látky obvykle nižší rozpouštěcí schopnost oproti organickým rozpouštědlům [24]. To může v případě vyšší koncentrace v elektrolytu způsobit horší disociaci molekul. Omezení hořlavosti elektrolytu pomocí fosforových retardérů s sebou většinou nese zhoršení elektrochemických vlastností elektrolytu. V praxi jde spíše o nalezení přijatelného kompromisu mezi bezpečnostními a elektrochemickými vlastnostmi [37]. Například v případě triethylfosfátu použitého v této práci je dosaženo kompletně nehořlavého elektrolytu až při 40% koncentraci. Tato koncentrace je však v praxi nepoužitelná vzhledem ke zmíněným nepříznivým vlivům na uhlíkové elektrody [24].

### 7.6.1 Rozdělení retardérů pro lithno-iontové elektrolyty

Pro použití v lithno-iontových systémech byly zkoumány čtyři základní skupiny retardérů hoření. První skupinu tvoří sloučeniny na bázi fosforu, organofosfátové směsi mezi které patří organické fosfáty, fosfonáty, fosforitany a fosfazeny.

Druhou a třetí skupinu tvoří hydrofloroethery, flourové estery a uhličitany u kterých byl také prokázán žádaný účinek při posunu bodu vzplanutí [24].

Poslední skupinu tvoří iontové kapaliny, které jsou nehořlavé. Jejich dalšími výhodami je vysoká teplotní stabilita, nízká toxicita a časová stálost. Zejména nulová tenze par je velkou výhodou oproti těkavým organickým rozpouštědlům. Protože jsou často složeny z čistě koordinovaných iontů jsou proto používány jako vysoce polární rozpouštědla. Jsou také mísitelné s některými organickými rozpouštědly a tak poskytují vhodnou aprotickou alternativu pro dvoufázové systémy. Nevýhodou některých iontových kapalin je vysoká viskozita což má za následek malou iontovou vodivost.

Řešením tohoto problému je právě kombinace iontových kapalin s organickými rozpouštědly případně dalšími látkami s depresivním vlivem na viskozitu (např. zmíněný triethylfosfát). Už 10% koncentrace etylenkarbonátu s 10% triethylfosfátu v elektrolytu iontové kapaliny má zásadní vliv na výslednou viskozitu [38]. Mezi iontové kapaliny použitelné pro elektrolyty v lithnoiontových akumulátorech je možno zařadit např. tryfluormetylsulfonát, bis (tryflurmetyl) sulfonylamid, nebo bis (tryflurmetyl) sulfonylamid [19, 23, 24].

## 7.6.2 Retardéry na bázi fosforu v lithno-iontových elektrolytech

Mechanismus funkce retardérů založených na bázi fosforu spočívá v nahrazení radikálů uvolňujících se z materiálu substitučními radikály, které jsou netečné a proto naruší řetězec reakcí probíhajících při hoření.

Při zahřívání elektrolytu dochází ke zvyšování produkce výparů z rozpouštědel, současně dochází k aktivaci retardéru v tomto případě triethylfosfátu, který současně s rozpouštědly přechází do plynné fáze.



Působením tepla se plynný triethylfosfát rozkládá a uvolňují se z něj částice fosforu, které dále pronikají do plamene.



Uvolněné radikály fosforu nahrazují radikály vodíku  $H\bullet$ , které jsou hlavním činidlem při prvotních reakcích provázejících hoření.



Absencí radikálů vodíku jsou omezeny navazující reakce probíhající při hoření. Tím je zabráněno běžné řetězové reakci rozkladu materiálu na hořlavé radikály při šíření plamene [35].



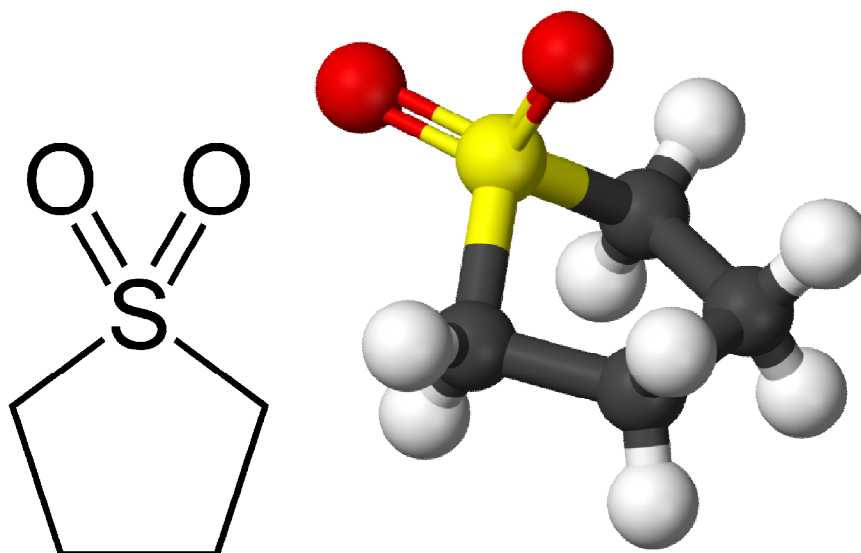
V případě použití triethylfosfátu je nehořlavého elektrolytu dosaženo přibližně při 40% koncentraci při použití etylenkarbonátu jako hlavního rozpouštědla, přitom doporučená koncentrace s ohledem na životnost elektrod se pohybuje mezi 5 ÷ 10%. V případě trimethylfosfátu je nehořlavého elektrolytu dosaženo při koncentracích mezi 15% a 20%. Doporučená koncentrace je však zhruba 10% [24, 29, 35].

## 8 Vlastnosti použitých materiálů

V této kapitole jsou popsány materiály které byly použity v praktické části této práce.

### 8.1 Vlastnosti sulfolanu

Sulfolan je čirá bezbarvá kapalina. V chemickém průmyslu je běžně používána jako aprotické rozpouštědlo. Původně byl vyvinut společností Shell jako rozpouštědlo používané při čištění butadienu [15]. Díky svým vhodným vlastnostem se rozšířilo jeho použití zejména v petrochemickém průmyslu, kde se používá k čištění plynu, nebo aromatů. Další výhodou je jeho snadná odstranitelnost, a stabilita dovolující opětovné použití. Struktura sulfolanu se skládá z dvou atomů kyslíku dvojnou vazbou navázaných k atomu síry a uhlíkového prstence (obr. 8). Uhlíkový prstenec je nepolární, což umožňuje mísitelnost sulfolanu s vodou i s uhlovodíky. Současně umožňuje širokou použitelnost sulfolanu jako rozpouštědla při čištění směsí uhlovodíků.



Obr. 8 : Molekula sulfolanu. [15]

Tab. 1: Důležité vlastnosti sulfolanu

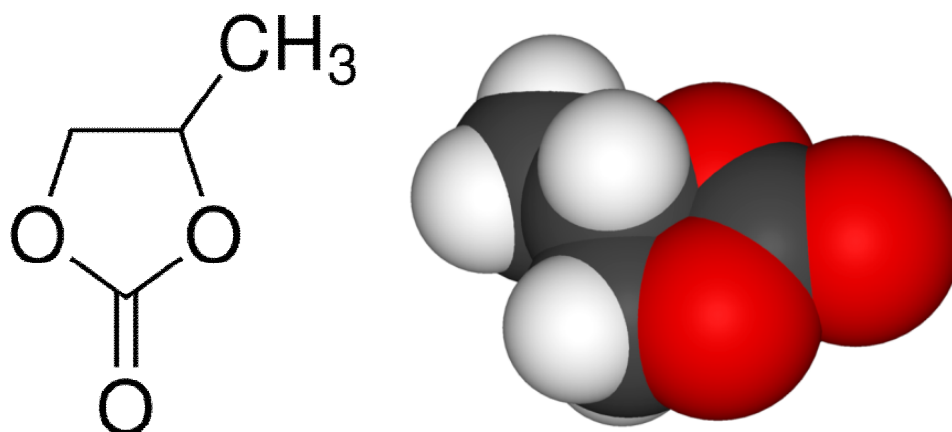
Vzorec		C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> S
Molární hmotnost	[g·mol <sup>-1</sup> ]	120,17
Hustota	[kg·m <sup>-3</sup> ]	1261
Bod varu	[°C]	285
Bod tání	[°C]	27,5
Bod vzplanutí	[°C]	165
Bod samovznícení	[°C]	528
Viskozita (25°C)	[mPa·s]	10,07
Dipólový moment	[D]	4,35
Relativní permitivita	[-]	44

## 8.2 Vlastnosti propylenkarbonátu

Bezbarvé polární aprotické rozpouštědlo, obvykle bez zápachu. Vzniká jako vedlejší produkt při syntéze polypropylenkarbonátu s karbon dioxidem. Může být také připraveno z močoviny a propylenglykolu s použitím katalyzátorů. Má vysoký dipólový moment a vysokou permitivitu.

Propylenkarbonát (obr. 9) je běžně používán jako aprotické rozpouštědlo např. při získávání sodíku, draslíku a dalších alkalických kovů pomocí elektrolyzy z jejich solí.

Díky své vysoké permitivitě je často používán v elektrolytech pro lithiové baterie a akumulátory, obvykle v kombinaci s rozpouštědlem o nízké viskozitě (např. dimethoxyethan). Vysoká permitivita umožňuje kvalitní štěpení elektrolytu na ionty a zajišťuje tak jeho vysokou vodivost. Mezi další aplikace propylenkarbonátu patří použití při výrobě lepidel, plastů, barev, změkčovadlo při výrobě polymerů. Z hlediska vlivu na lidské zdraví nebyly prokázány negativní účinky propylenkarbonátu při obvyklých používaných koncentracích (do 5%).



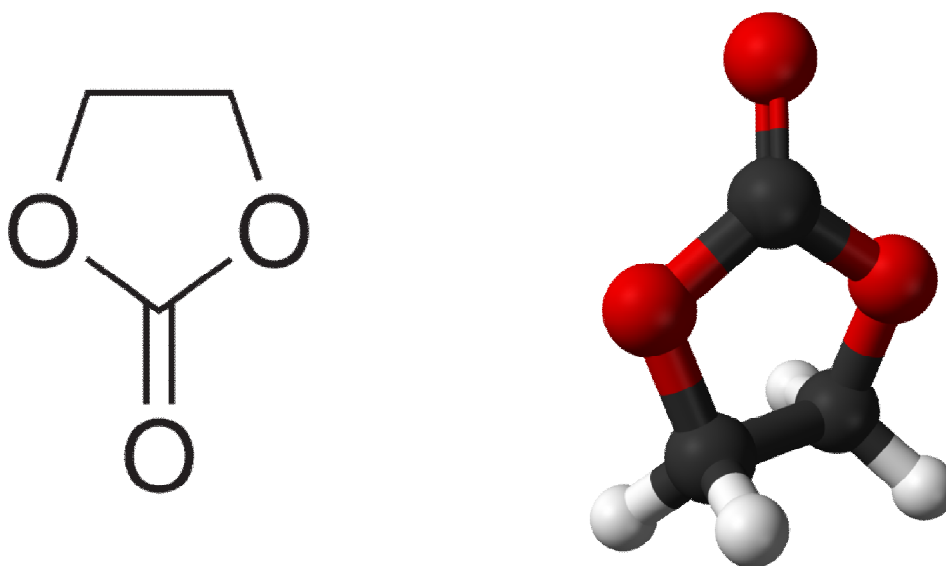
Obr. 9: Molekula propylenkarbonátu. [17]

Tab. 2: Důležité vlastnosti propylenkarbonátu

Vzorec		C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>
Molární hmotnost	[g·mol <sup>-1</sup> ]	102,09
Hustota	[kg·m <sup>-3</sup> ]	1205
Bod varu	[°C]	240,0
Bod tání	[°C]	-55,0
Bod vzplanutí	[°C]	132,0
Bod samovznícení	[°C]	455,0
Viskozita (25 °C)	[mPa s]	2,5
Dipólový moment	[D]	4,92
Relativní permitivita	[-]	64,0

### 8.3 Vlastnosti etylenkarbonátu

Aprotické bezbarvé rozpouštědlo, bez zápachu. Při pokojové teplotě vytváří čirou krystalickou strukturu. Etylenkarbonát (EC) je obvykle vyráběn při reakci etylen oxidu s oxidem uhličitým. Má vynikající rozpustnost, nízkou toxicitu a je biologicky odbouratelný. Jeho nevýhodou je vysoký bod tuhnutí. Etylenkarbonát je obvykle využíván jako polární rozpouštědlo v aplikacích pro iontové baterie. Mezi další aplikace patří výroba barev, maziv, pohonných hmot, inkoustů a hnojiv. Dále je využíván jako změkčovadlo při výrobě polymerů.



Obr. 10: Molekula etylenkarbonátu. [18]

Tab. 3: Důležité vlastnosti etylenkarbonátu

Vzorec		C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>
Molární hmotnost	[g·mol <sup>-1</sup> ]	88,06
Hustota	[kg·m <sup>-3</sup> ]	1321
Bod varu	[°C]	260,7
Bod tání	[°C]	34-37
Bod vzplanutí	[°C]	150,0
Bod samovznícení	[°C]	465,0
Viskozita (25 °C)	[mPa·s]	1,50
Dipólový moment	[D]	5,35
Relativní permitivita	[-]	89,78

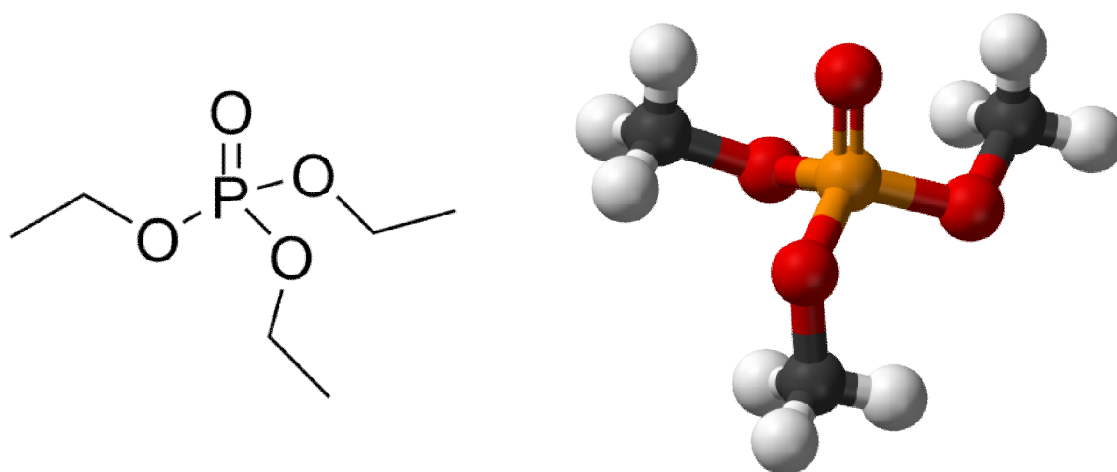
### 8.4 Vlastnosti triethylfosfátu

Bezbarvá kapalina, která je obvykle bez zápachu, dalším názvem může být triethyl ester. Obsahuje 17 hmotnostních procent fosforu. Molekula je tvořena atomem fosforu, na který jsou

navázány atomy kyslíku (obr. 11). Vyznačuje se nízkým tlakem par a je mísitelný s vodou i organickými rozpouštědly. Typická čistota dodávaného materiálu je 99,3 %. Celosvětová produkce triethylfosfátu (TEP) meziročně překračuje 10 000 tun. Obvykle je používán jako katalyzátor, stabilizátor, přísada pro polyesterové pryskyřice a lamináty (zde zároveň působí jako depresor viskozity), retardér hoření. Dále je využíván při výrobě celulosy, jako změkčovadlo polymerních sloučenin, léčiv a pesticidů [2]. Až 60% vyrobeného triethylfosfátu je využito jako retardér hoření.

Z hlediska lidského zdraví nebyly při standardně používaných koncentracích prokázány negativní účinky triethylfosfátu na lidský organismus. Při akutní intoxikaci (např. požití) může dojít k selhání nervové soustavy a selhání ledvin. Při dlouhodobých expozicích existuje zvýšené riziko ztráty fertility. Data o vlivu na rakovinné bujení nejsou dostupná [2].

Protože sloučeniny obsahující fosfor mohou být použity při výrobě chemických zbraní (konkrétně nervových plynů) podléhá nakládání s nimi striktnímu dozoru v rámci mezinárodních dohod o nebezpečných materiálech [25].



Obr. 11: Molekula triethylfosfátu. [5]

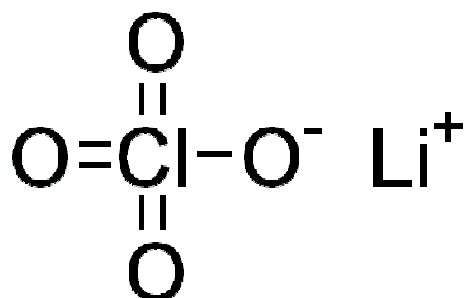
Tab. 4 : Důležité vlastnosti triethylfosfátu

Vzorec		$C_6H_{15}O_4P$
Molární hmotnost	$[g \cdot mol^{-1}]$	182,15
Měrná hustota	$[kg \cdot m^{-3}]$	1072
Teplota tání	$[^{\circ}C]$	-112
Teplota varu	$[^{\circ}C]$	215
Viskozita (25 °C)	$[mPa \cdot s]$	0,657
Dipólový moment	$[D]$	2.6
Relativní permitivita	$[-]$	13,2

## 8.5 Vlastnosti chloristanu lithného

Chloristan lithný je anorganická sloučenina dodávaná ve formě bílé krystalické soli. Disociací chloristanu lithného v organickém rozpouštědle vznikne roztok elektrolytu, který je běžně využíván v lithno-iontových akumulátorech a to zejména kvůli své vysoké vodivosti (až  $10 S \cdot cm^{-1}$  v závislosti na použitých rozpouštědlech). Další důležitá vlastnost je snadná rozpustitelnost v organických

rozpuštědlech [26]. V současnosti je však často nahrazován vhodnějším lithiumhexafluorofosfátem (LiPF<sub>6</sub>).



Obr. 12: Chloristan lithný. [39]

Tab. 5: Důležité vlastnosti chloristanu lithného

Vzorec		LiClO <sub>4</sub>
Molární hmotnost	[g·mol <sup>-1</sup> ]	106,39
Hustota	[kg·m <sup>-3</sup> ]	242
Bod varu	[°C]	430
Bod tání	[°C]	236
Bod vzplanutí	[°C]	400

## 9 Použité měřicí metody

### 9.1 Měření viskozity

Viskozita je měřena pomocí viskozimetru. Podle principu funkce jsou viskozimetry děleny na kapilární, kuličkové, rotační a vibrační. Všechny tyto viskozimetry jsou použitelné pro měření newtonovských kapalin (současně i pro plyny). Měření viskozity neneutronovských kapalin jako emulzí a suspenzí je problematická úloha, při které je nutné analyzovat celou tokovou křivku – renogram [28].

Kapilární viskozimetry obvykle patří mezi nejpřesnější. Jsou buď průtokové, nebo výtokové a jsou založeny na platnosti Hagen – Poiseuilleova zákona při laminárním proudění kapaliny v kapiláře kruhového průřezu. U kapilárních viskozimetrů se nejčastěji používá provedení s konstantním tlakovým spádem a je měřen objemový průtok kapaliny. Tlakový spád je v tomto případě vytvářen sloupcem měřené kapaliny, jehož výška se mění v několika polohách, nebo tlakem inertního plynu na hladinu a to buď prostřednictvím pístu (tzv. výtlačné viskozimetry), nebo i bez něj.

### 9.1.1 Hagen- Poiseuilleov vztah

Vztah platí pro newtonovskou kapalinu při laminárním proudění malou rychlostí úzkou kapilárou kruhového průřezu. V případě, že rozložení vektoru rychlosti kapaliny v osovém řezu je parabolické. Pro objem kapaliny protékající kapilárou platí

$$V = \frac{4\pi}{8\eta} \cdot \frac{\Delta p}{l} \cdot t \quad [\text{m}^3] \quad (19)$$

Kde  $\eta$  [Pa.s] je dynamická viskozita,  $\Delta p$  [Pa] rozdíl tlaků,  $l$  [m] délka kapiláry a  $t$  [s] čas.

Rozdíl tlaku  $\Delta p$  lze určit z rozdílu hydrostatického tlaku zmenšeného o kinetickou energii objemové jednotky v ústí kapiláry použitím Bernouliho rovnice.

$$\Delta p = p \cdot h \cdot g - \frac{1}{2} \cdot p \cdot v^2 \quad [\text{Pa}] \quad (20)$$

Kde  $p$  [Pa] je tlak,  $h$  [m] výška sloupce v kapiláře,  $g$  [ $\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$ ] gravitační zrychlení a  $v$  [ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ] je rychlost kapaliny.

Po dosazení vztahu pro výpočet střední rychlosti proudění  $\bar{v} = \frac{V}{\pi r^2 t}$  do Bernouliho rovnice dostáváme vztah pro výpočet dynamické viskozity

$$\eta = \rho \cdot \frac{\pi r^2}{8vl} \cdot hgt - \frac{\rho V}{16\pi lt} \quad [\text{Pa}\cdot\text{s}] \quad (21)$$

Kde  $\rho$  [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ] je hustota kapaliny,  $r$  [m] poloměr kapiláry,  $V$  [ $\text{m}^3$ ] objem kapaliny,  $l$  [m] je délka kapiláry,  $\Delta p$  [Pa] rozdíl tlaků a  $t$  [s] je čas.

Měření viskozity probíhalo pomocí kapilárního viskozimetru Ubbelohde, principem metody je měření času, za který definované množství kapaliny proteče kapilárou o přesném průměru (1,13 mm). Měření je čas, což může způsobovat odchylky v měření v závislosti na přesnosti spuštění a vypnutí stopek při průchodu kapaliny ryskou na viskozimetru. Zejména u méně viskózních vzorků, kdy je pohyb kapaliny skrz kapiláru poměrně rychlý. Ze změřených časů byla pomocí vztahu (22) stanovena kinematická viskozita a následně dynamická viskozita (vztah 23).

Výpočet kinematické viskozity

$$\nu = A \cdot t \quad [\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}] \quad (22)$$

Kde  $A$  [-] je konstanta viskozimetru (v tomto případě  $A=0,0987$ ),  $t$  [s] je čas za který proteče definované množství kapaliny mezi ryskami na viskozimetru.

Výpočet dynamické viskozity

$$\eta = \nu \cdot \rho \quad [\text{mPa}\cdot\text{s}] \quad (23)$$

Kde  $\nu$  [ $\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ] je kinematická viskozita a  $\rho$  [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ] je měrná hustota kapaliny.

Pro stanovení dynamické viskozity bylo nejprve nutno stanovit měrnou hustotu roztoku vážením definovaného množství a výpočtem ze vztahu (24) Pro vážení bylo použito vždy 1ml množství roztoku. Měření bylo pětkrát opakováno a pro výpočet měrné hustoty byl stanoven aritmetický průměr těchto měření.

Výpočet hustoty roztoku

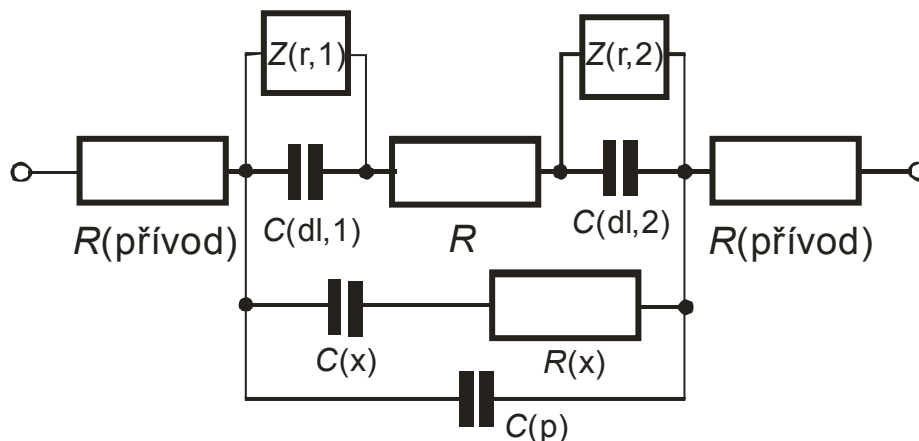
$$\rho = \frac{m}{V} \quad [\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}] \quad (24)$$

Kde  $m$  [kg] je hmotnost a  $V$  [m<sup>3</sup>] objem.

## 9.2 Konduktometrie

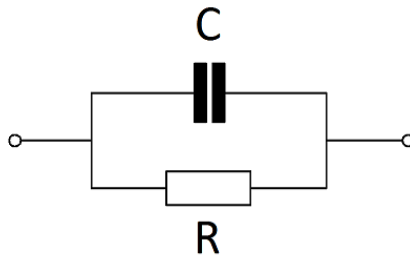
Je metoda sloužící k analýze vodivosti roztoků. Rozdíl proti jiným elektroanalytickým metodám je v tom, že není založena na redoxní reakci a je neselektivní. Do roztoku je ponořena dvojice elektrod (vodivostní cely) kterými skrz roztok prochází konstantní proud. V ideálním případě je náhradní obvod takového obvodu charakterizován jednoduchým rezistorem, jehož hodnotu lze určit z Ohmova zákona.

V praxi bohužel nastává hned několik problémů. Ve skutečnosti je náhradní obvod vodivostní cely podstatně složitější (obr. 13). Dále nelze pro analýzu roztoku použít stejnosměrný proud v případě, že bude napětí na elektrodách nižší, než je napětí, při kterém dochází k oxidačním nebo redoxním dějům na některé z elektrod. V případě, že je napětí dostatečně velké, tak aby mohlo docházet k elektrodoým dějům, reakční impedance mají malou hodnotu a obvodem prochází proud. Potom není možné ze zjištěného napětí určit hledanou hodnotu odporu, protože je toto napětí určováno hlavně elektrodoým reakcemi na rozhraní elektroda-roztok.



Obr. 13 : Náhradní obvod reálné vodivostní cely [34]

Náhradní obvod reálné vodivostní cely (obr. 13). Kde  $Z(r)$  je reakční impedance,  $C(dl)$  kapacita dvojvrstvy,  $C(p)$  kapacita mezi elektrodami v roztoku,  $C(x)$ ,  $R(x)$  parazitní komponenty,  $R$  značí odpor elektrolytu.



Obr. 14: RC článek

Východiskem je použití střídavého proudu. Při vhodné konstrukci je možné zjednodušit náhradní obvod vodivostní nádoby až do stavu na obr (14). Vzhledem k prvkům přítomným v náhradním obvodu je měřena celková impedance.

$$Z = \sqrt{R^2 + X_c^2} \quad [\Omega] \quad (25)$$

Kde  $Z$  [ $\Omega$ ] značí impedanci,  $R$  [ $\Omega$ ] odpor a  $X_c$  [ $\Omega$ ] kapacitní reaktanci.

Impedance je definována vektorovým součtem odporu  $R$  reprezentujícího ohmický odpor nádoby a kapacitní reaktance  $X_c$ . Odpor  $R$  je frekvenčně nezávislá složka.

Reaktance je naopak frekvenčně závislá veličina.

$$X_c = \frac{1}{2\pi f C} \quad [\Omega] \quad (26)$$

Kde  $f$  [Hz] je frekvence a  $C$  [F] kapacita.

Napětí je potom stanoveno pomocí Ohmova zákona.

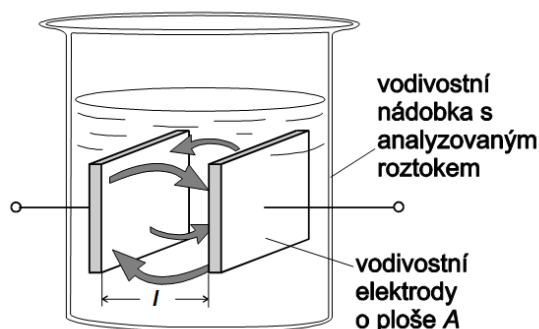
$$U = Z \cdot I \quad [\text{V}] \quad (27)$$

### 9.2.1 Nízkofrekvenční konduktometrie

Při nízkofrekvenční konduktometrii jsou pomocí vhodné frekvence, amplitudy proudu, uspořádání elektrod a konstrukci vodivostní cely (obr. 15) podmínky měření nastaveny tak aby dominantní složkou impedance roztoku byl ohmický odpor. Použitá frekvence se obvykle pohybuje v rozmezí ( $10^1$  až  $10^4$  Hz). Odpor elektrolytu je potom možno stanovit ze vztahu

$$R = \rho \cdot \frac{l}{A} \quad [\Omega] \quad (28)$$

Kde  $\rho$  [ $\Omega\text{m}$ ] značí rezistivitu,  $l$  [m] vzdálenost elektrod a  $A$  [ $\text{m}^2$ ] jejich plochu.



Obr. 15: Uspořádání elektrod v nádobce [34]

Protože odpor mezi elektrodami není přesně úměrný koncentraci iontů v roztoku, je vhodnější měřit jeho vodivost. Ta je dána vztahem

$$G = \frac{1}{R} = \gamma \cdot \frac{A}{l} \quad [\text{S}] \quad (29)$$

Kde  $G$  [S] je vodivost,  $R$  [ $\Omega$ ] odpor,  $\gamma$  [ $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ ] měrná vodivost,  $A$  [ $\text{m}^2$ ] plocha elektrod a  $l$  [m] vzdálenost elektrod.

Na závěr je nutné hodnotu změřené vodivosti vynásobit vodivostní konstantou charakteristickou pro každou celou. Konstantu ve většině případů nelze určit výpočtem, ale je nutné ji změřit. Důvodem nutnosti korekce měření je nepřesnost konstrukce elektrod a to, že elektrické pole mezi nimi není přesně ohraničeno jejich rozměrem. Konstanta je stanovena porovnáním naměřené a známé vodivosti kalibračního roztoku, v tomto případě 1 molární KCl (chloristan draselný).

Výslednou vodivost získáme vztahem

$$\gamma = \theta \cdot G \quad [\text{S}\cdot\text{m}^{-1}] \quad (30)$$

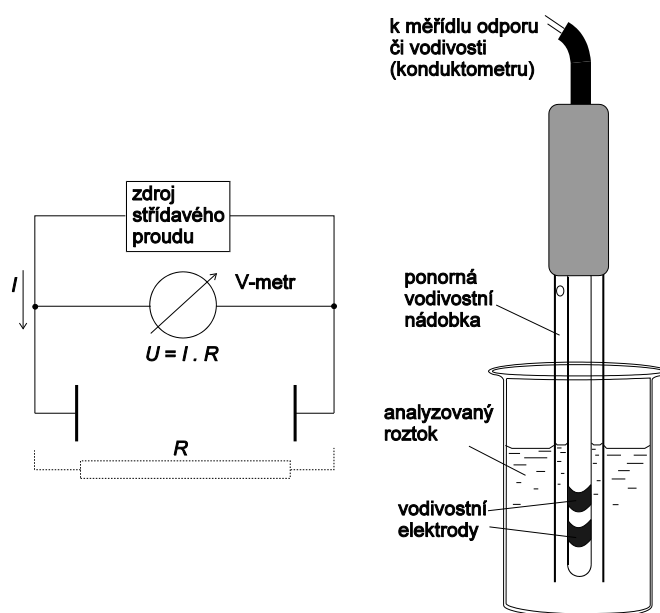
Kde  $\theta$  [ $\text{m}^{-1}$ ] značí vodivostní konstantu nádoby.

Při měření pomocí konduktometrie nesmí docházet k tomu, aby se během měření měnila velikost vodivostní konstanty. Elektrody proto musí být pevně fixovány a celá musí mít vhodné konstrukční uspořádání. To je zaručeno výrobcem. Velikost a amplituda použitého proudu musí být vhodně nastavena pro konkrétní měření.

Konstrukce vodivostních cel se může lišit dle výrobce, nebo podle druhu měření. Základní uspořádání cely je dvouelektrodové (obr. 16), nebo čtyřelektrodové. Ve dvouelektrodovém uspořádání se mohou projevit nežádoucí vlivy jako je možné vylučování povlaků na povrchu elektrod, což může vést až ke znemožnění měření, a také se může projevit zcela nevykompenzovaná polarizace elektrod. Velikost napětí je z Ohmova zákona závislá na proudu a celkovém odporu v cele, tedy nejen na odporu roztoku, ale i na odporu rozhraní elektroda/roztok. Při nevyhovujícím stavu elektrod vzniká riziko, že odezva signálu nebude odpovídající skutečným hodnotám pro analyzovaný roztok.

Výhodnější je čtyřelektrodové uspořádání, kdy je jedna dvojice vložena mezi druhou dvojici elektrod kterou prochází proud. Vložené elektrody slouží ke měření napětí pomocí potenciometrie - bez přítomnosti proudu. Takto sestavené měření není zatíženo parazitními vlivy vznikajícími u elektrod, kterými prochází proud. Dále je možno cely dělit na ponorné a průtokové. Konstrukce musí umožňovat, aby se neměnila vzdálenost elektrod a při měření byly kompletně ponořeny

v analyzovaném roztoku. Elektrody jsou obvykle elektrolyticky pokryty platinovou černí, kvůli zvětšení efektivní plochy a snížení možnosti jejich polarizace.



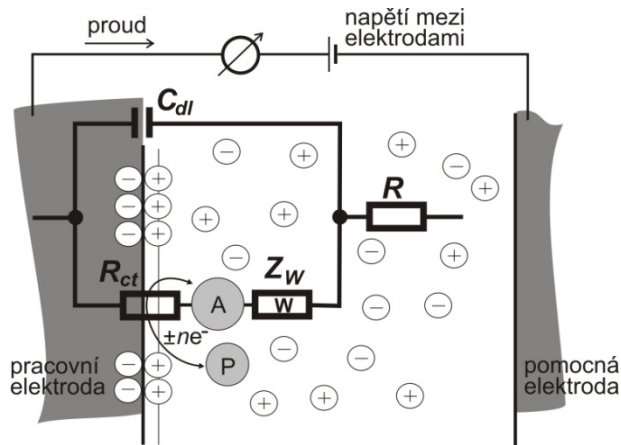
Obr. 16: Vodivostní cela [34]

## 9.2.2 Měření impedance

Pro měření impedance byla použita metoda elektrochemické impedanční spektroskopie. Kdy je do analyzovaného roztoku ponořena dvojice elektrod skrz které prochází definovaný proud.

Prochází li elektrochemickým článkem proud, nastávají na jeho elektrodách polarizační jevy zabraňující průchodu tohoto proudu. Příčinou polarizačních jevů je pomalost některého z probíhajících elektrodových procesů. Jednotlivé procesy transportu náboje, nebo transport elektroaktivního materiálu, mezi povrchem elektrody a roztokem, reakce přenosu náboje a odpor v roztoku elektrolytu, přispívají k celkové polarizaci příspěvkem, jimiž jsou koncentrační, aktivační a ohmická polarizace. Dohromady tvoří celkovou polarizaci elektrody. Tyto polarizační příspěvky lze chápat jako odpory, nebo impedance v náhradním schématu elektrody. Pro příklad je možno uvést Randlesův ekvivalentní obvod (obr. 17) Obsahuje kapacitu elektrické dvojvrstvy  $C_{dl}$ , odpor elektrolytu  $R$ , reakční odpor  $R_{ct}$  reprezentující aktivační polarizaci a tzv. Warburgovu impedanci  $Z_w$ , reprezentující transport reagující částice z roztoku k povrchu elektrody.

V případě, že elektrodovou soustavou bude procházet střídavý proud o řízené frekvenci, dojde k tomu, že při různých frekvencích se uplatní různé složky elektrodových jevů. Při vhodné interpretaci a fázovém usměrnění proudu lze získat hodnoty prvků náhradního obvodu a tak určit vlastnosti studované soustavy [7].



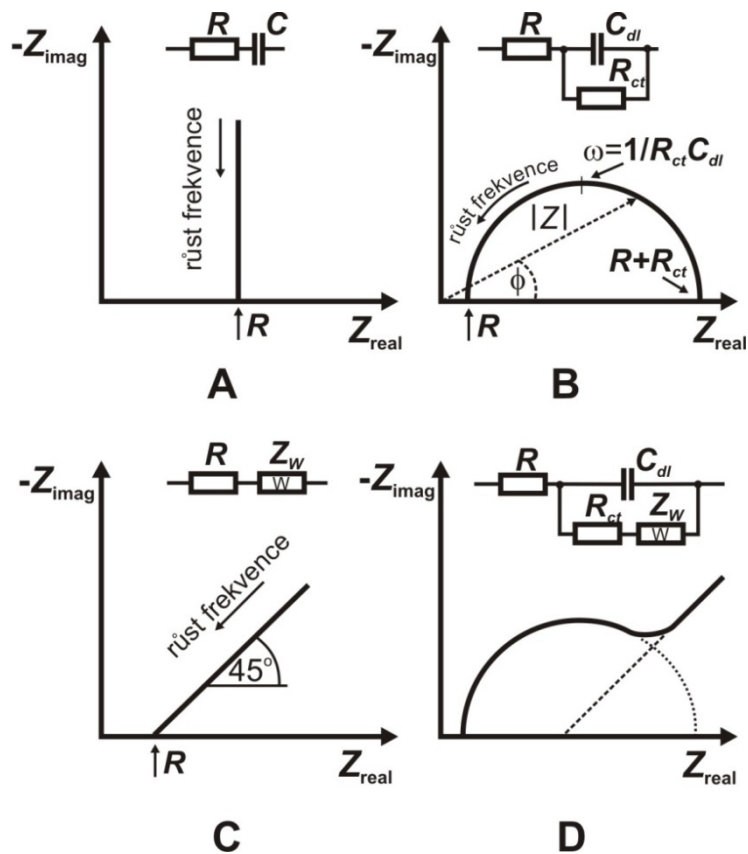
Obr. 17: Randlesův ekvivalentní obvod. [34]

Pomocí impedanční spektroskopie je obvykle popisována závislost imaginární části impedance na reálné, pomocí tzv. Nyquistova grafu (obr. 18). Nyquistovy grafy popisují závislosti složek impedance pro různé frekvence, resp. pro uplatnění různých složek elektrodoových jevů [7].

Obecný tvar impedance obvodu střídavého proudu

$$Z = Z_R + Z_I \quad [\Omega] \quad (31)$$

kde indexy  $R$  a  $I$  popisují reálnou a imaginární složku.



Obr. 18: Nyquistovy ekvivalentní grafy pro různé obvody [34]

Nyquistovy grafy popisují jednotlivé náhradní obvody uplatňující se při různých frekvencích a podmínkách.

Odpor v sérii s kapacitou (obr. 18 A) se uplatní při vysokých frekvencích, kdy se impedance kapacitoru neprojeví. Výsledkem je přímka rovnoběžná s imaginární osou. Každý její bod reprezentuje určitou frekvenci. Tento případ představuje elektrodu dokonale pokrytou filmem izolantu (dielektrika) ponořenou do roztoku elektrolytu.

Odpor a kapacita v paralelním zapojení (obr. 18 B) reprezentuje elektrodový děj, do kterého nezasahují transportní procesy. Při vysokých frekvencích se uplatní pouze impedance odporu, protože se neuplatní paralelní kombinace odporu a kondenzátoru. Naopak při malých frekvencích, kdy se uplatní impedance kondenzátoru a celková impedance je dána součtem  $R+R_{ct}$ . Výsledkem je polokružnice v Nyquistově grafu.

Při jevu řízeném čistě difúzí, kdy se jiné jevy neuplatní je závislost imaginární části impedance na reálné určována pouze Warburgovou impedancí. Graf by v tomto případě byl tvořen přímkou se směrnici  $45^\circ$  (obr. 18 C). Při vysokých frekvencích transportní impedance klesá, protože pohybující se iont urazí jen velmi malou dráhu, než změní směr, pokud by se ještě projevoval odpor elektrolytu  $R$ , protněla by přímka reálnou osu v bodě rovném hodnotě tohoto odporu.

V praxi se však většinou uplatňují všechny tyto jevy. Ve skutečnosti jsou reálné elektrody charakterizovány ještě komplikovanějším obvodem. Existence všech polarizačních mechanismů se projeví v Nyquistově grafu (obr. 18 D). Dále je nutno podotknout, že v praxi se kromě uvedených mechanismů vyskytují další parazitní jevy jako filmy absorbovaných či elektrochemicky vyloučených látek, současně probíhající reakce ať již heterogenní na elektrodě, či homogenní v roztoku, korozní reakce atd. [8].

### 9.3 Měření bodu vzplanutí

Bod vzplanutí je nazývána minimální teplota látky, při které dojde následkem iniciace ke vzplanutí výparů smíšenými se vzduchem na povrchu látky. Dojde ke vzplanutí výparů, následně plamen se rozšíří po celém povrchu a zhasne. Naměřená teplota vzplanutí je následně stanovena pro standardní atmosférický tlak 101,3 kPa. Měření bodu vzplanutí je jednou ze základních metod pro posuzování hořlavosti látek.

V praxi existují dvě základní metody pro stanovení bodu vzplanutí. Metoda otevřeného a uzavřeného kelímku. Pro silně těkavé látky (benzíny, petroleje apod.) se užívá uzavřených kelímků a pro látky netěkavé, nebo málo těkavé (oleje, naftové produkty) kelímků otevřených. Teplota vzorku se zvyšuje normovanou rychlostí zahřívání. Normě podléhá i interval přibližování a délka působení iniciačního plamene [32].

#### 9.3.1 Celevlandova metoda otevřeného kelímku

Používá se zejména pro látky s vyšší teplotou vznícení (až  $400^\circ\text{C}$ ). Vzorek je ohříván až do požadované teploty, která je udržována. Přítomností plamene nad povrchem vzorku je zjišťováno jestli výpary ve směsi se vzduchem vytvořily hořlavou směs [7].

### 9.3.2 Marcusonova metoda otevřeného kelímku

Používá pro určení bodu vzplanutí ropných výrobků, které neobsahují snadno těkavé látky a jejichž bod vzplanutí je vyšší než 50 °C. v případě obsahu vody jsou vzorky nejprve vysušeny zahřátím na 80 ÷ 100 °C. Vzorek je umístěn v kelímku nad zdrojem ohřevu a je pomalu zvyšována jeho teplota. Současně je ve dvoustupňových intervalech testována iniciace pomocí plamene až do bodu kdy dojde ke vzplanutí výparů. Toto měření je obvykle opakováno třikrát a výsledná hodnota bodu vzplanutí je stanovena jako aritmetický průměr hodnot.

### 9.3.3 Pensky-Martensova metoda uzavřeného kelímku

Tohoto postupu se používá pro určení bodu vzplanutí ropných produktů, které mají sklon tvořit povrchovou vrstvu za podmínek zkoušky. Obsahuje-li vzorek vodu, musí se nechat ustálit a vysušit (bez zahřívání) chloridem vápenatým a přefiltrovat. Při samotné zkoušce je nejprve za stálého míchání (90 ÷ 120 min<sup>-1</sup>) ohříván na teplotu 17 °C pod očekávaným bodem vzplanutí. Následně je teplota zvyšována po jednom stupni a pokaždé je testována iniciace plamenem po dobu 5 vteřin až do doby vzplanutí výparů. Po dobu manipulace s plamenem není vzorek míchán. Jako teplota vzplanutí je akceptována teplota kdy v prostoru kelímku dojde ke zřetelnému vznícení par, nesmí být zaměňováno za falešné efekty někdy předcházející bod vzplanutí [32].

Existují dvě modifikace Pensky-Martensova metody

- Metoda A pro naftu a mazací oleje a další stejnorodé kapaliny.
- Metoda B pro nesterodné materiály jako směsi kapalin a pevné látky.

### 9.3.4 Korekce bodu vzplanutí

Naměřené hodnoty bodu vzplanutí je v souladu s normovaným postupem měření nutno přepočítat na hodnotu pro standardní atmosférický tlak 101,325 kPa. K přepočtu slouží následující vztah

$$t = t_b + 2,588 \cdot 10^{-4} \cdot (p_0 - p) \quad [^{\circ}\text{C}] \quad (32)$$

Kde  $t_b$  [°C] je teplota naměřená v laboratoři,  $p$  [Pa] tlak naměřený v laboratoři a  $p_0$  [Pa] je standardní atmosférický tlak 101325 Pa.

## 10 Praktická část

### 10.1 Příprava vzorků

V rámci práce v laboratoři bylo připraveno celkem 30 vzorků elektrolytů s použitím směsných rozpouštědel. Vždy byl použit sulfolan ve směsi s dalším rozpouštědlem. Objem vzorku byl

s ohledem na plánovaná měření stanoven na 15ml. Koncentrace sulfolanu ve vzorcích byla 0%, 25%, 50%, 75% a 100%. Dalšími použitými rozpouštědly byl etylenkarbonát a propylenkarbonát. Od každé kombinace rozpouštědel byly vytvořeny tři sady vzorků, do kterých byl přidán retardér hoření v koncentraci 3 %, 10% a 20% nad původní objem vzorku. Použitým retardérem byl triethylfosfát (TEP). Přehlednější popis koncentrací připravených vzorků následuje v tabulce 6. Do připravených roztoků byla přidána elektrolytická sůl chloristan lithný v jednomolární koncentraci.

Tab. 6: Koncentrace připravených elektrolytů

TEP 3%		TEP 10%		TEP 20%	
SF [%]	PC (EC) [%]	SF [%]	PC (EC) [%]	SF [%]	PC (EC) [%]
0	100	0	100	0	100
25	75	25	75	25	75
50	50	50	50	50	50
75	25	75	25	75	25
100	0	100	0	100	0

V případě druhé sady elektrolytů bylo složení z hlediska koncentrací identické pouze s tím rozdílem, že bylo ve směsi se sulfolanem použit na místo propylenkarbonátu etylenkarbonát.

Výpočet jedno molárního množství  $\text{LiClO}_4$  pro 15ml roztoku

$$n = M \cdot c \cdot V = 106,3 \cdot 1 \cdot 15 \cdot 10^{-3} = 1,5945g \quad (33)$$

Kde  $M$  [ $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ] je molární hmotnost,  $c$  [mol] je koncentrace a  $V$  [ $\text{m}^3$ ] je množství roztoku.

Na připravených elektrolytech byla v rámci zadání práce provedena řada měření. Měřenými veličinami byla viskozita, vodivost a bod vzplanutí.

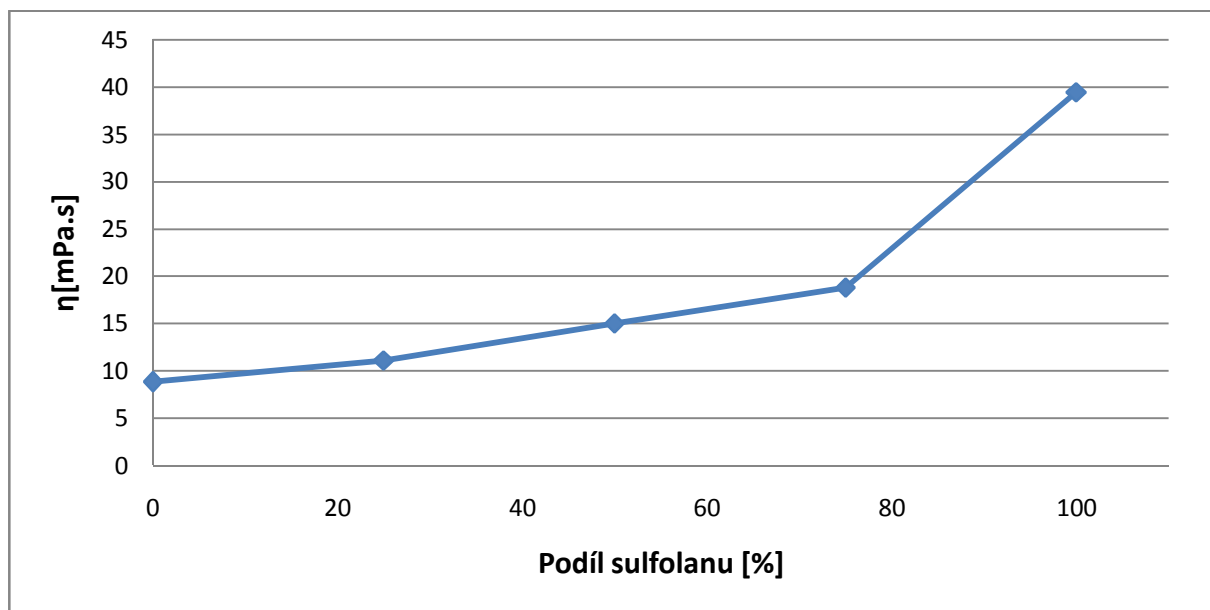
## 10.2 Měření viskozity

Měření bylo pro každý vzorek opakováno pětkrát u méně viskózních vzorků desetkrát. Jako výsledná hodnota viskozity byl stanoven aritmetický průměr těchto měření. Stejně bylo postupováno i při měření hustoty vzorků. Hustota byla měřena kvůli výpočtu dynamické viskozity.

### 10.2.1 Výsledky měření viskozity

Tab. 7: Dynamická viskozita elektrolytu propylenkarbonát + sulfolan + 3% TEP

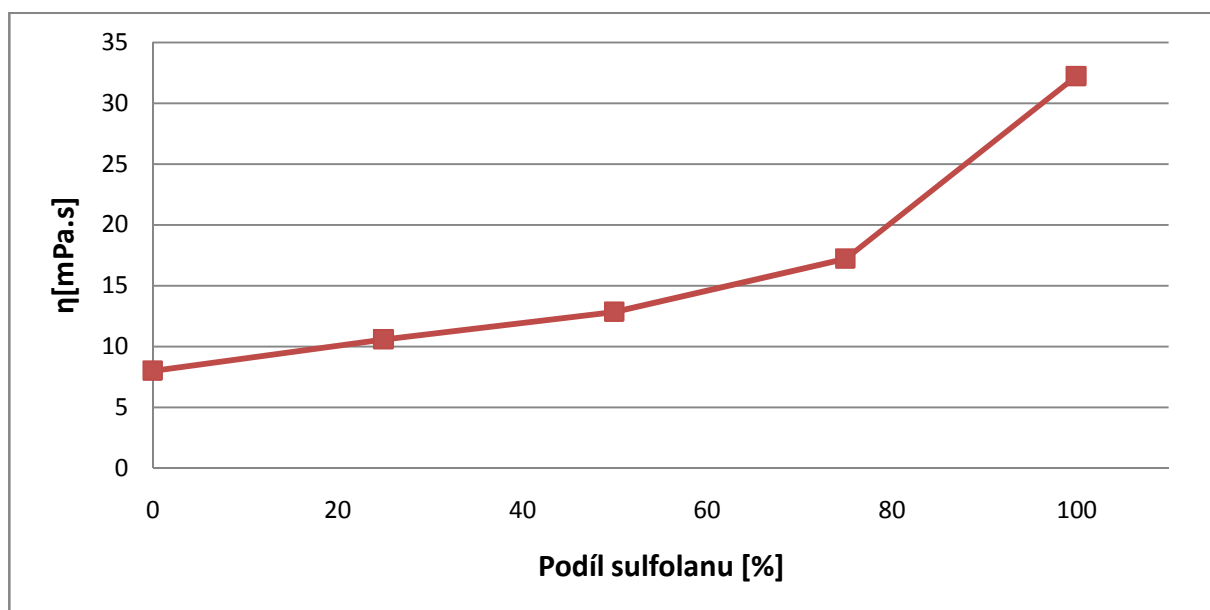
Elektrolyt		3% TEP
PC [%]	sulfolan [%]	$\eta$ [mPa.s]
0	100	39,441
25	75	18,804
50	50	14,984
75	25	11,097
100	0	8,816



Obr. 19: Viskozita elektrolytu sulfolan + PC + 3% TEP

Tab. 8: Dynamická viskozita elektrolytu propylenkarbonát + sulfolan + 10 % TEP

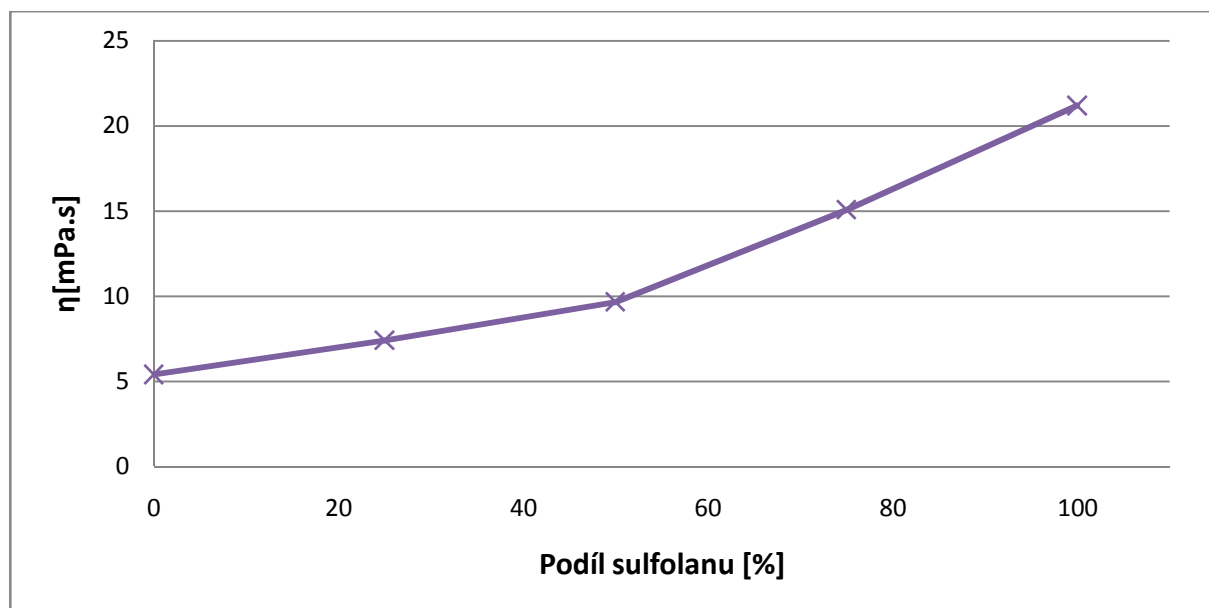
Elektrolyt		10% TEP
PC [%]	sulfolan [%]	$\eta$ [mPa.s]
0	100	32,192
25	75	17,176
50	50	12,839
75	25	10,584
100	0	7,977



Obr. 20: Viskozita elektrolytu sulfolan + PC + 10% TEP

Tab. 9: Dynamická viskozita elektrolytu propylenkarbonát + sulfolan + 20 % TEP

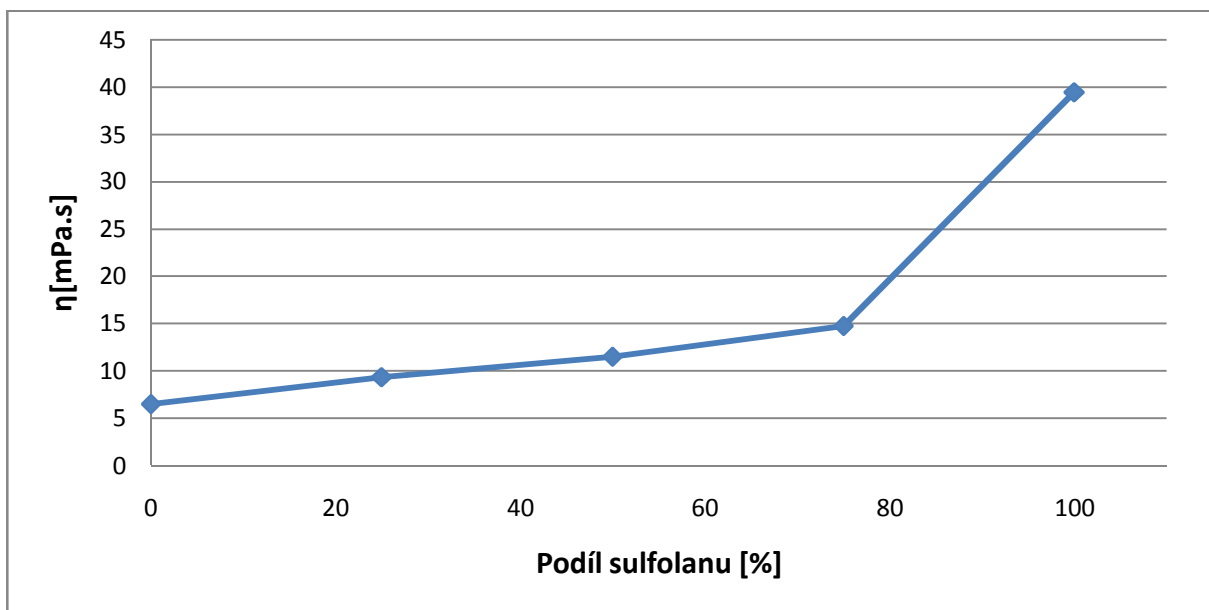
Elektrolyt		20% TEP
PC [%]	sulfolan [%]	$\eta$ [mPa.s]
0	100	21,175
25	75	15,068
50	50	9,648
75	25	7,382
100	0	5,386



Obr. 21: Viskozita elektrolytu sulfolan + PC + 20% TEP

Tab. 10: Dynamická viskozita elektrolytu etylenkarbonát + sulfolan + 3% TEP

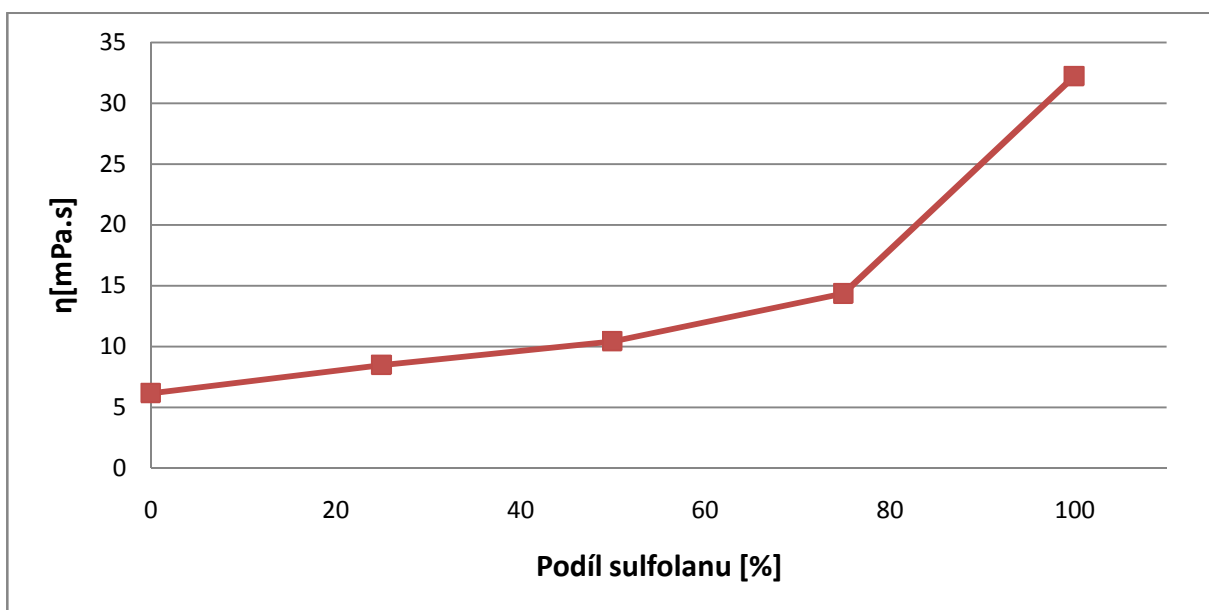
Elektrolyt		3% TEP
EC [%]	sulfolan [%]	$\eta$ [mPa.s]
0	100	39,441
25	75	14,732
50	50	11,508
75	25	9,313
100	0	6,491



Obr. 22: Viskozita elektrolytu sulfolan + EC + 3% TEP

Tab. 11: Dynamická viskozita elektrolytu etylenkarbonát + sulfolan + 10 % TEP

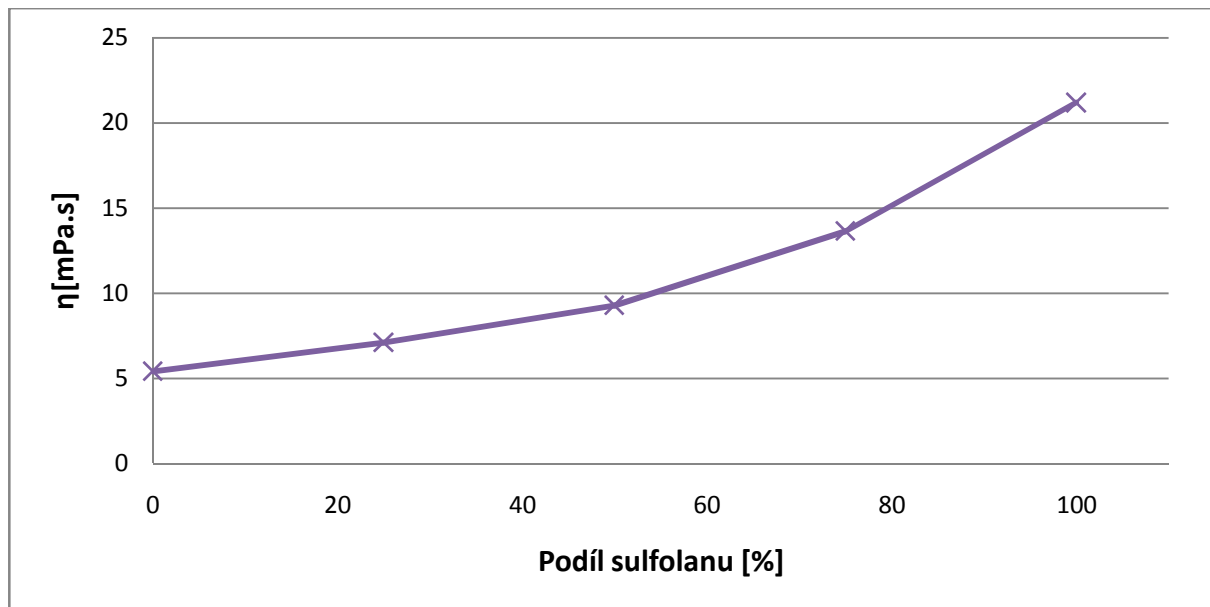
Elektrolyt		10% TEP
EC [%]	sulfolan [%]	η [mPa.s]
0	100	32,192
25	75	14,325
50	50	10,412
75	25	8,440
100	0	6,123



Obr. 23: Viskozita elektrolytu sulfolan + EC + 10% TEP

Tab. 12: Dynamická viskozita elektrolytu etylenkarbonát + sulfolan + 20 % TEP

Elektrolyt		20% TEP
EC [%]	sulfolan [%]	$\eta$ [mPa.s]
0	100	21,175
25	75	13,644
50	50	9,266
75	25	7,091
100	0	5,403



Obr. 24: Viskozita elektrolytu sulfolan + EC + 20% TEP

Příklad výpočtu dynamické viskozity pro elektrolyt 50% PC + 50% sulfolan + 10% TEP

$$v = A \cdot t \quad (22)$$

$$v = 0,0987 \cdot 102,8 = 10,146 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\eta = v \cdot \rho \quad (23)$$

$$\eta = 10,146 \cdot 1,265 = \underline{12,839 \text{ mPa} \cdot \text{s}}$$

### 10.3 Měření konduktivity

Pro měření vodivosti byla použita vodivostní cela KC 503, dvouelektrodová platinová vodivostní elektroda ve skleněném pouzdře pro všeobecné použití. Měření bylo prováděno na automatizovaném pracovišti BioLogic s následujícími parametry.

Parametry měření:

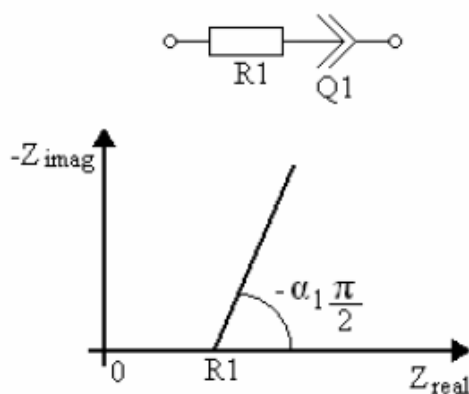
- Mode: Single Sine
- Rozsah frekvencí: od 1 MHz do 100 Hz
- Napětí:  $U_{p-p} = 10 \text{ mV}$
- Průměrný počet měření pro jednu frekvenci:  $N_a = 5$
- Počet cyklů: 3

Měření probíhalo tak, že elektroda byla ponořena do vzorku a bylo spuštěno automatické měření. Během měření byl brán ohled na minimální cirkulaci vzduchu, teplotní stabilizaci vzorků při přechodu do jiné místnosti a zabránění dopadu slunečního záření. Po skončení měření byla elektroda vždy opláchnuta v čistém sulfolanu a osušena. Podmínkou správnosti měření bylo to, aby naměřené hodnoty tvořily souvislý průběh. V případě, že naměřené hodnoty neodpovídaly požadavkům (například vlivem zmíněné změny teploty při přenášení vzorků z jiné místnosti) bylo měření opakováno.

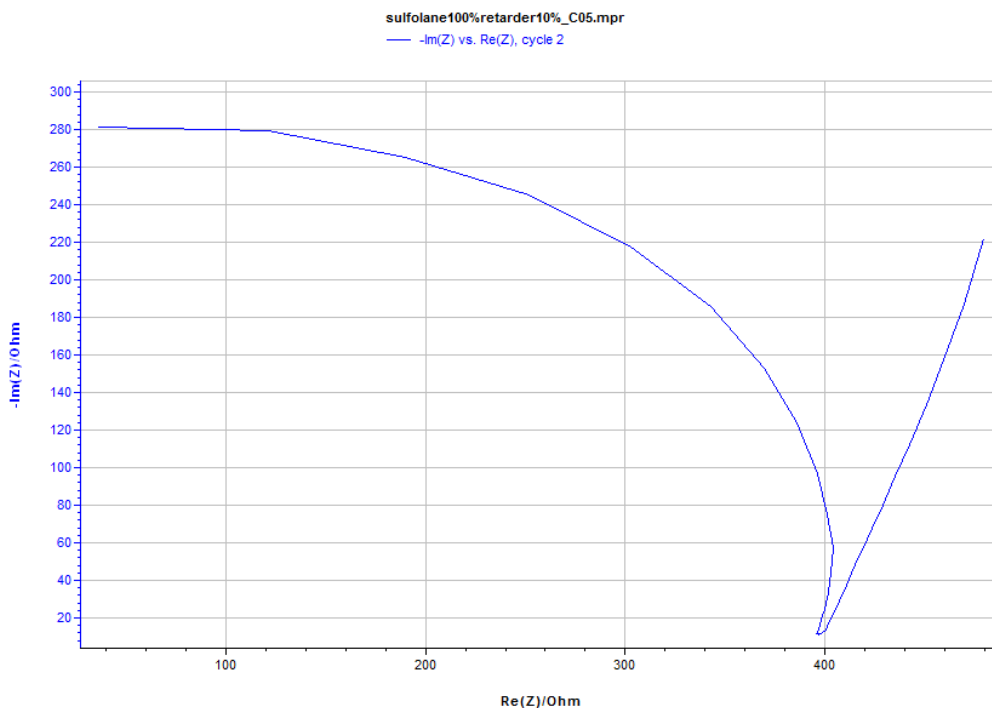
Pro vyhodnocení měření byla použita analýza Z Fit, kdy jsou stanoveny prvky náhradního obvodu z naměřeného průběhu. Pro analýzu byla použita vždy co největší část lineárního průběhu změřené charakteristiky (obr. 26) a pro vyhodnocení měření byl vždy použit poslední z měřených cyklů. Hodnoty jsou automaticky vypočítané programem ze změřené charakteristiky (obr. 27).

Pro výpočet impedance byl použit náhradní obvod R1+Q1 (obr. 25). Kde R1 je odpor elektrolytu a Q1 je zdroj konstantní fáze. Nyquistův graf tohoto prvku je přímka v kladné části imaginární osy s úhlem  $-\alpha\pi/2$  vůči reálné ose. Impedance prvku se stoupající frekvencí roste. Celková impedance tohoto obvodu je dána vztahem

$$Z(f) = R_1 + \frac{1}{Q_1(j2\pi f)^{\alpha_1}} \quad [\Omega] \quad (34)$$



Obr. 25 : Náhradní schéma pro určení odporu elektrolytu [7]



Obr. 26: Graf v programu EC- Lab.

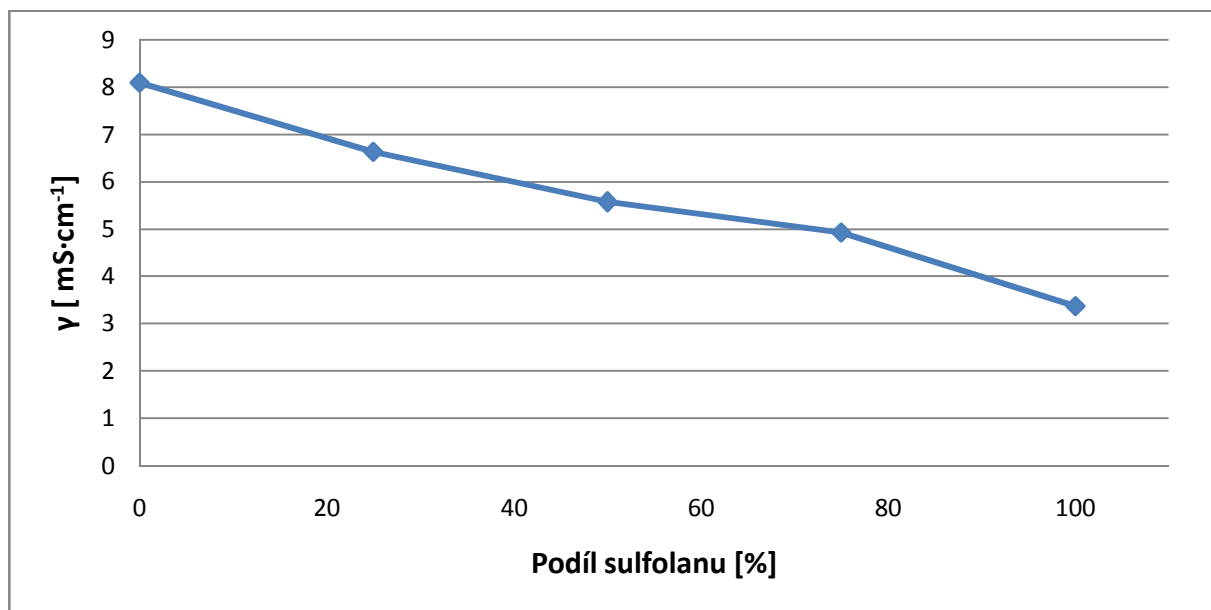
param.	sel.	sign	value	unit	dev.
R1	<input checked="" type="checkbox"/>	+/-	395,6	Ohm	5,394
Q1	<input checked="" type="checkbox"/>	+/-	32,45e-6	F.s <sup>-(a-1)</sup>	6,786e-6
a1	<input checked="" type="checkbox"/>	+	0,752 1		0,538 8
	<input type="checkbox"/>				
	<input type="checkbox"/>				
	<input type="checkbox"/>				

Obr. 27 : Hodnoty vypočítané programem EC - Lab.

### 10.3.1 Výsledky měření konduktivity

Tab. 13: Konduktivita elektrolytu propylenkarbonát + sulfolan + 3% TEP

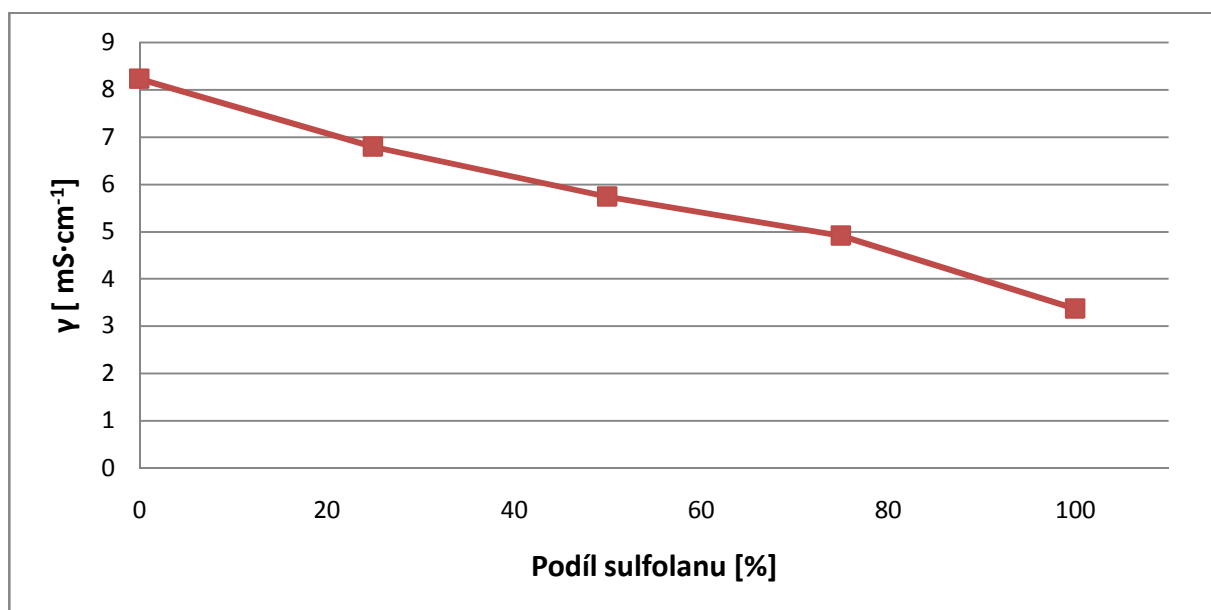
Elektrolyt		3% TEP
SF [%]	PC [%]	$\gamma$ [ mS·cm <sup>-1</sup> ]
0	100	8,09
25	75	6,63
50	50	5,56
75	25	4,91
100	0	3,36



Obr. 28: Konduktivita elektrolytu sulfolan + PC + 3% TEP

Tab. 14: Konduktivita elektrolytu propylenkarbonát + sulfolan + 10% TEP

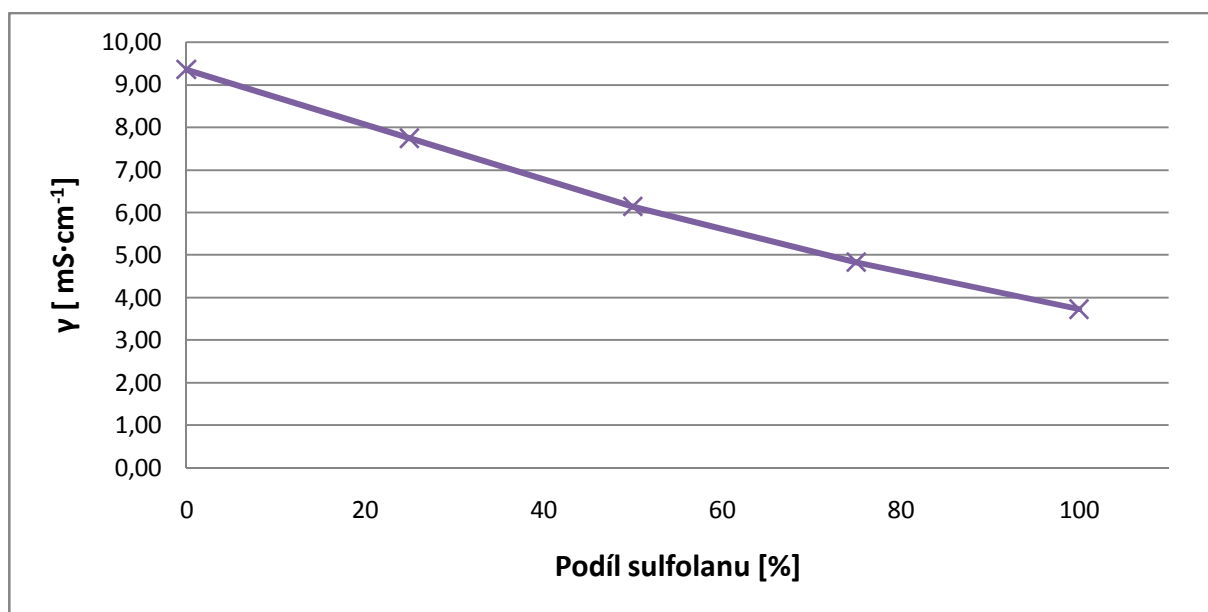
Elektrolyt		10% TEP
SF [%]	PC [%]	$\gamma$ [mS·cm <sup>-1</sup> ]
0	100	8,23
25	75	6,68
50	50	5,73
75	25	4,90
100	0	3,36



Obr. 29: Konduktivita elektrolytu sulfolan + PC + 10% TEP

Tab. 15: Konduktivita elektrolytu propylenkarbonát + sulfolan + 20% TEP

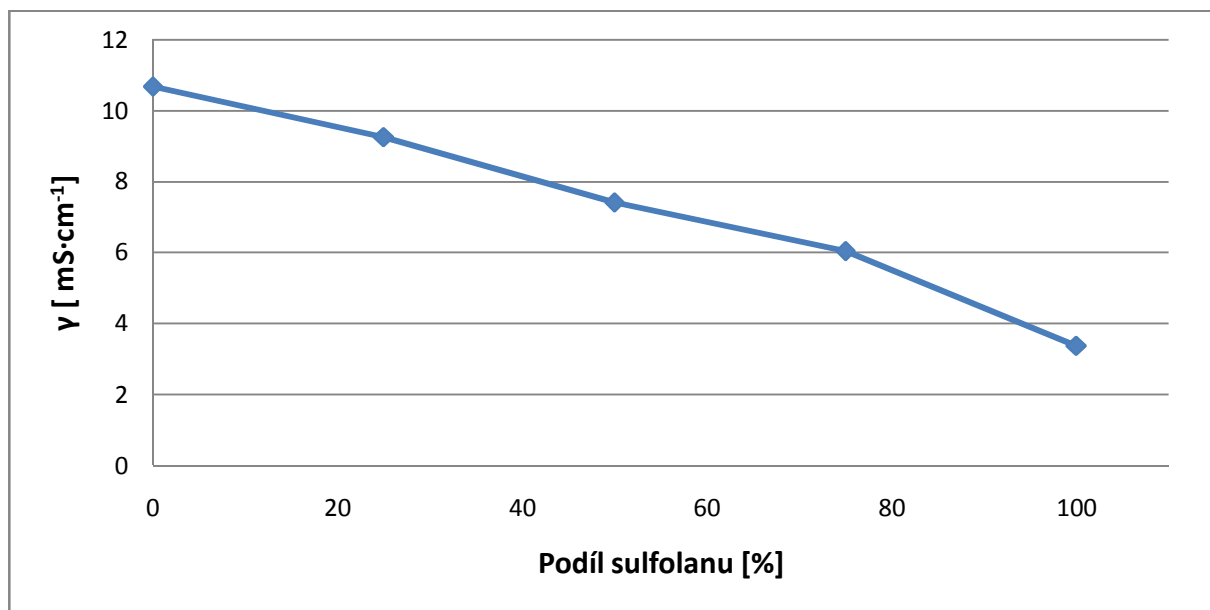
Elektrolyt		20% TEP
SF [%]	PC [%]	$\gamma$ [ mS·cm <sup>-1</sup> ]
0	100	9,35
25	75	7,73
50	50	6,13
75	25	4,82
100	0	3,71



Obr. 30: Konduktivita elektrolytu sulfolan + PC + 20% TEP

Tab. 16: Konduktivita elektrolytu etylenkarbonát + sulfolan + 3% TEP

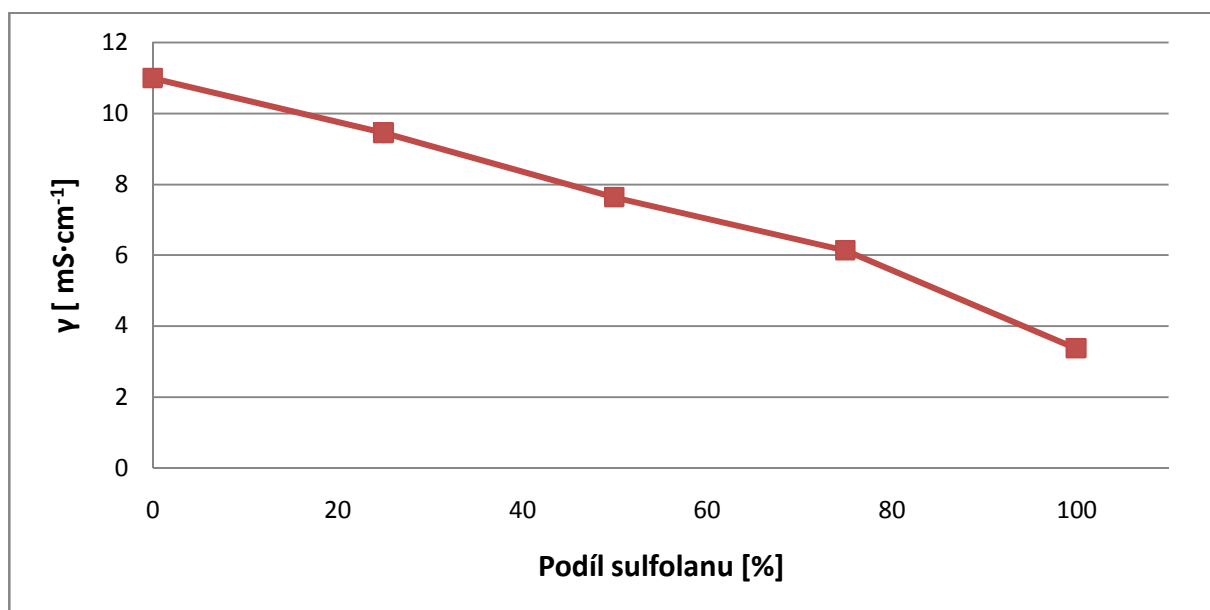
Elektrolyt		3% TEP
SF [%]	EC [%]	$\gamma$ [ mS·cm <sup>-1</sup> ]
0	100	10,68
25	75	9,26
50	50	7,41
75	25	6,03
100	0	3,36



Obr. 31: Konduktivita elektrolytu sulfolan + EC + 3% TEP

Tab. 17: Konduktivita elektrolytu etylenkarbonát + sulfolan + 10% TEP

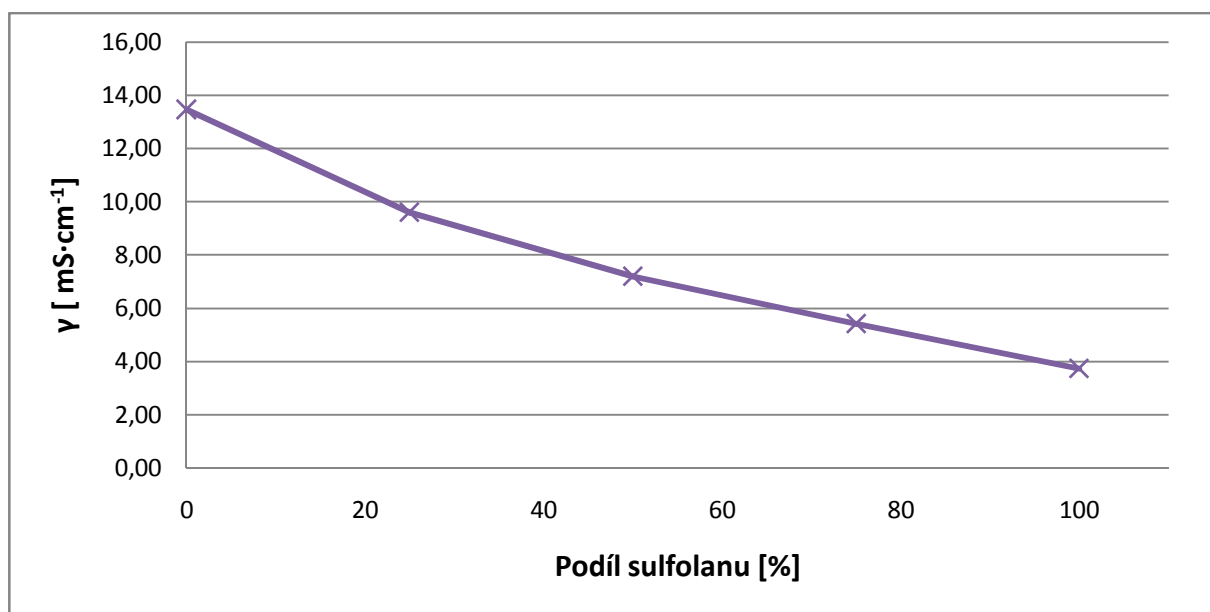
Elektrolyt		10% TEP
SF [%]	EC [%]	$\gamma$ [mS·cm <sup>-1</sup> ]
0	100	10,98
25	75	9,44
50	50	7,63
75	25	6,12
100	0	3,36



Obr. 32: Konduktivita elektrolytu sulfolan + EC + 10% TEP

Tab. 18: Konduktivita elektrolytu etylenkarbonát + sulfolan + 20% TEP

Elektrolyt		20% TEP
SF [%]	EC [%]	$\gamma$ [ mS·cm <sup>-1</sup> ]
0	100	13,46
25	75	9,58
50	50	7,18
75	25	5,41
100	0	3,71



Obr. 33: Konduktivita elektrolytu sulfolan + EC + 20% TEP

Příklad výpočtu konduktivity pro elektrolyt 50% PC + 50% sulfolan + 10% TEP

Výpočet konstatnty vodivosti nádoby

Kalibrační vzorek 1 molární KCL:  $R = 11,92 \Omega$ ,  $\gamma = 111,8 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$

$$\gamma = \frac{\Theta}{R} \Rightarrow \Theta = \gamma \cdot R \quad (35)$$

$$\Theta = 111,8 \cdot 11,92 = \underline{133,26 \text{ m}^{-1}}$$

Výpočet konduktivity

$$\gamma = \theta \cdot G \quad (30)$$

$$\gamma = 133,26 \cdot 4,30 = \underline{5,73 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}}$$

## 10.4 Měření bodu vzplanutí

Bod vzplanutí elektrolytů byl měřen pomocí zařízení SETFLASH SERIES 3 Model 31000–0. Přístroj je konstruován pro měření metodou otevřeného kelímku.

V první fázi měření byla na přístroji nastavena očekávaná teplota vzplanutí příslušného elektrolytu. Dále byla nastavena intenzita plamene tak aby odpovídala značce na testovacím kelímku. Průměr plamene byl v tomto případě 4mm. Po nastavení byl plamen ustálen po dobu přibližně 30 vteřin. Průměr plamene byl v průběhu dalších měření v případě potřeby korigován podle uvedených parametrů.

Při samotném měření bodu vzplanutí elektrolytů bylo postupováno následujícím způsobem. Nejprve byla prvním měřením orientačně zjištěna teplota vzplanutí. Vzorek elektrolytu byl injekční stříkačkou vstříknut do pohárku testovacího přístroje a postupně byla zvyšována teplota po 5 °C až do dosažení teploty vzplanutí. S ohledem na to, že v některých případech trvalo orientační měření poměrně dlouhou dobu, mohlo díky tomu dojít k degradaci vzorku následkem rozdílné těkavosti jednotlivých složek vlivem dlouhého zahřátí. Proto první měření sloužilo pouze jako orientační zjištění bodu vzplanutí pro další měření a jeho výsledek nebyl započítáván do výsledného vyhodnocení.

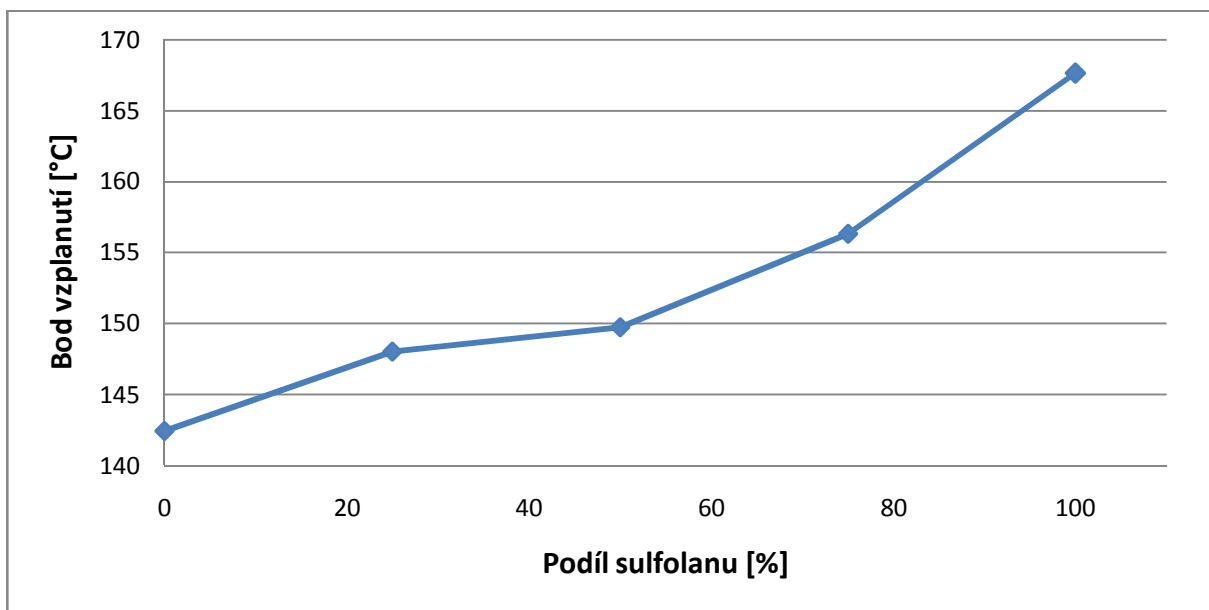
Při relevantním měření bodu vzplanutí bylo postupováno obdobným způsobem. Na začátku byla teplota nastavena 3÷5 °C pod očekávaný bod vzplanutí a byla testována iniciací plamenem. V případě, že k iniciaci nedošlo, byla teplota zvýšena o 1°C, případně v závislosti na míře falešných efektů vzplanutí o 0,5 °C až do bodu vzplanutí. Takto byla stanovena vždy nejnižší teplota vzplanutí. Měření bylo pro každý elektrolyt opakováno pětkrát a jako výsledná hodnota pro přepočítání na standardní atmosférický tlak byl stanoven aritmetický průměr těchto měření.

Po skončení měření byl vzorek z pohárku odstraněn a přístroj byl očištěn od případných zbytků.

### 10.4.1 Výsledky měření bodu vzplanutí

Tab. 19: Body vzplanutí elektrolytu propylenkarbonát + sulfolan + 3 % TEP

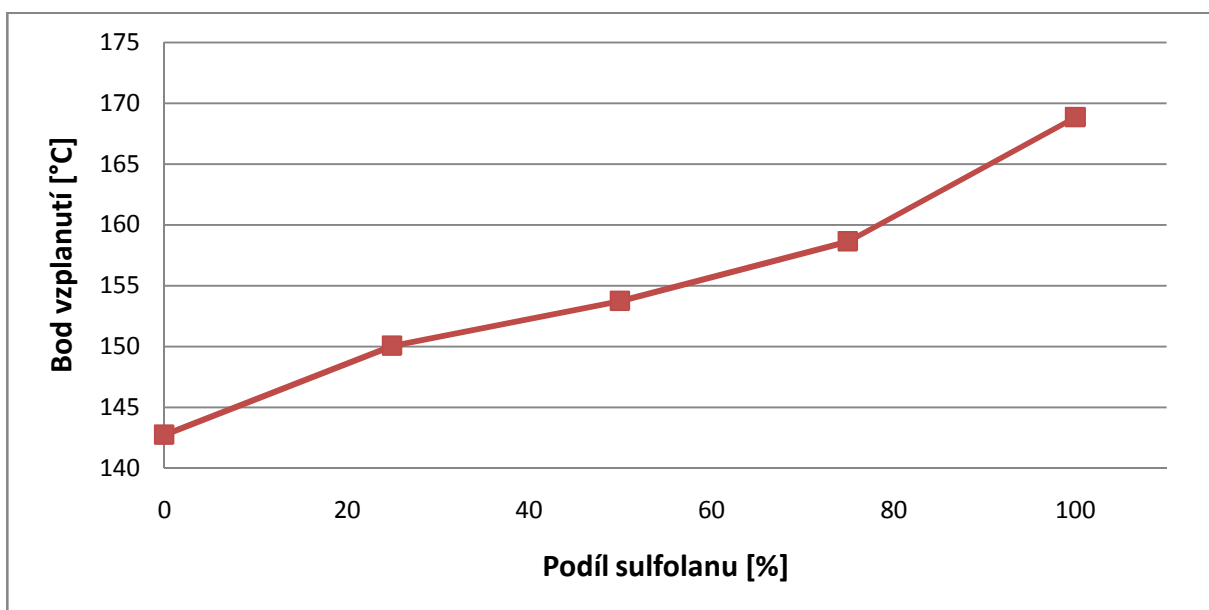
Elektrolyt		3% TEP
SF [%]	PC [%]	θ [°C]
0	100	142,42
25	75	148,02
50	50	149,72
75	25	156,32
100	0	167,62



Obr. 34: Body vzplanutí elektrolytu sulfolan + PC + 3% TEP

Tab. 20: Body vzplanutí elektrolytu propylenkarbonát + sulfolan + 10 % TEP

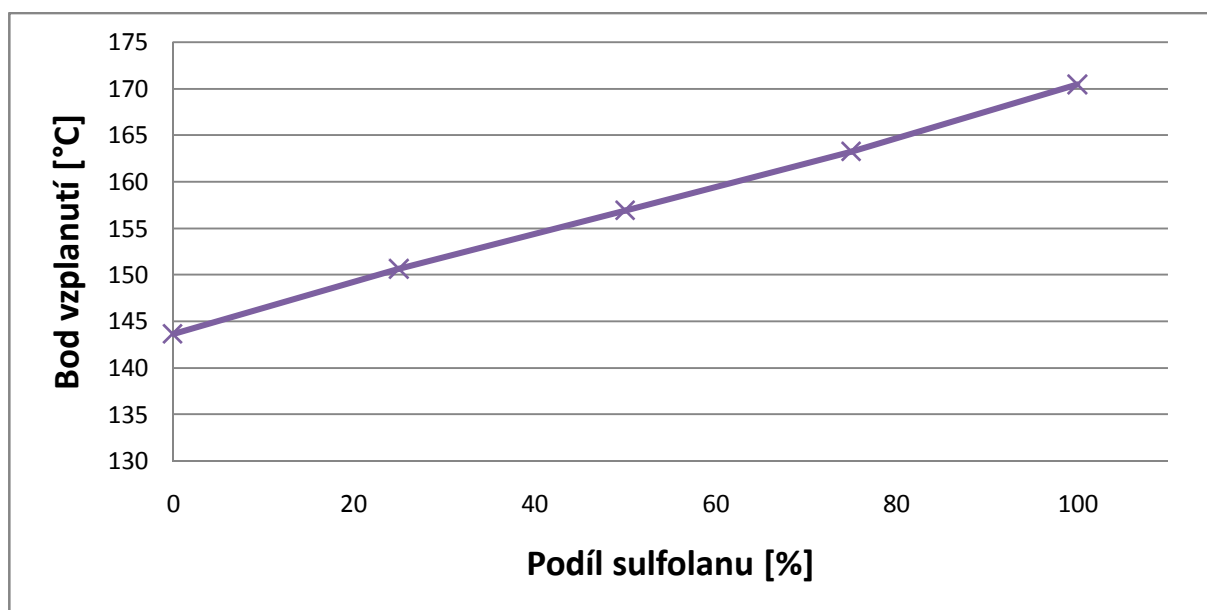
Elektrolyt		10% TEP
SF [%]	PC [%]	θ [°C]
0	100	142,72
25	75	150,02
50	50	153,72
75	25	158,62
100	0	168,82



Obr. 35 : Body vzplanutí elektrolytu sulfolan + PC + 10% TEP

Tab. 21: Body vzplanutí elektrolytu propylenkarbonát + sulfolan + 20 % TEP

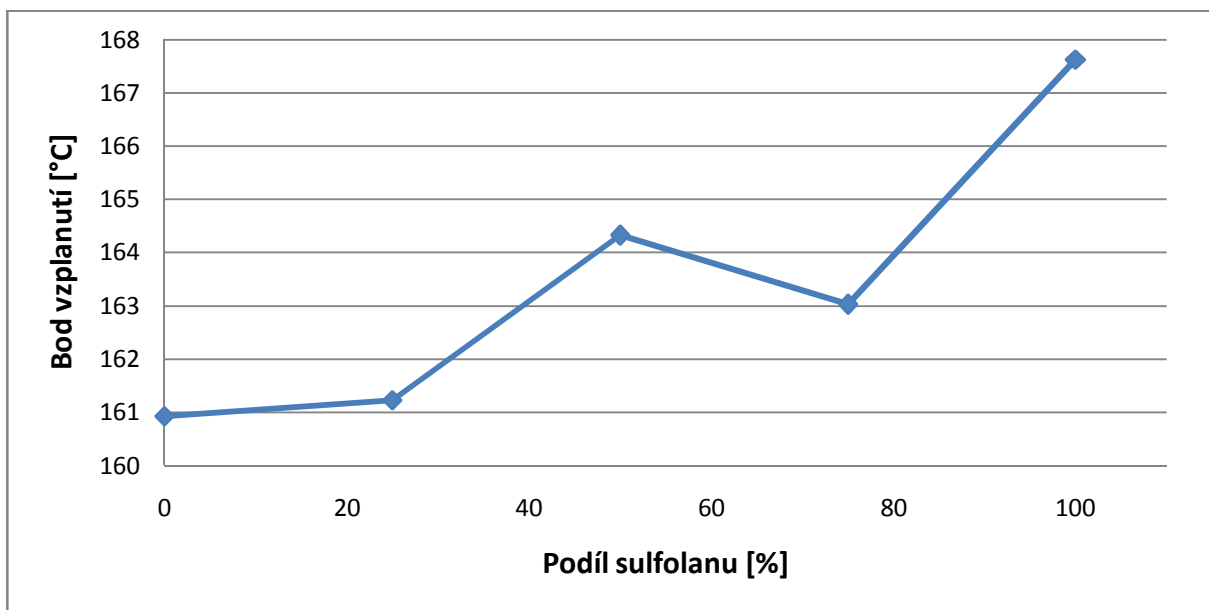
Elektrolyt		20% TEP
SF [%]	PC [%]	$\vartheta$ [°C]
0	100	143,62
25	75	150,62
50	50	156,92
75	25	163,22
100	0	170,42



Obr. 36 : Body vzplanutí elektrolytu sulfolan + PC + 20% TEP

Tab. 22: Body vzplanutí elektrolytu etylenkarbonát + sulfolan + 3% TEP

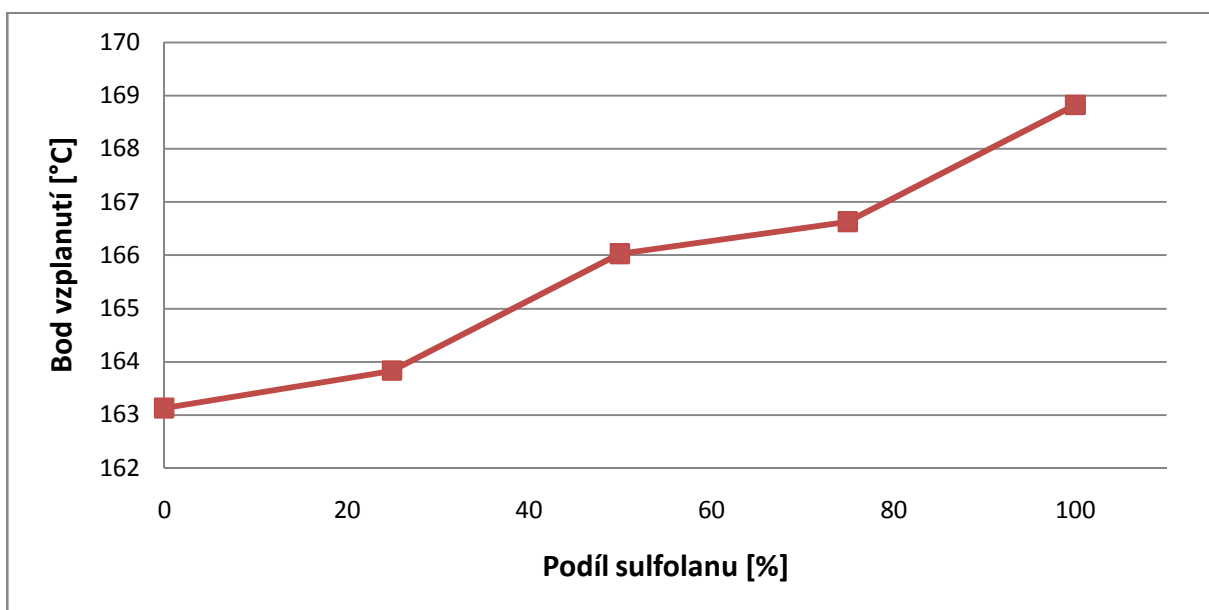
Elektrolyt		3% TEP
SF [%]	EC [%]	$\vartheta$ [°C]
0	100	160,92
25	75	161,22
50	50	164,32
75	25	163,02
100	0	167,62



Obr. 37 : Body vzplanutí sulfolan elektrolytu + EC + 3% TEP

Tab. 23: Body vzplanutí elektrolytu etylenkarbonát + sulfolan + 10% TEP

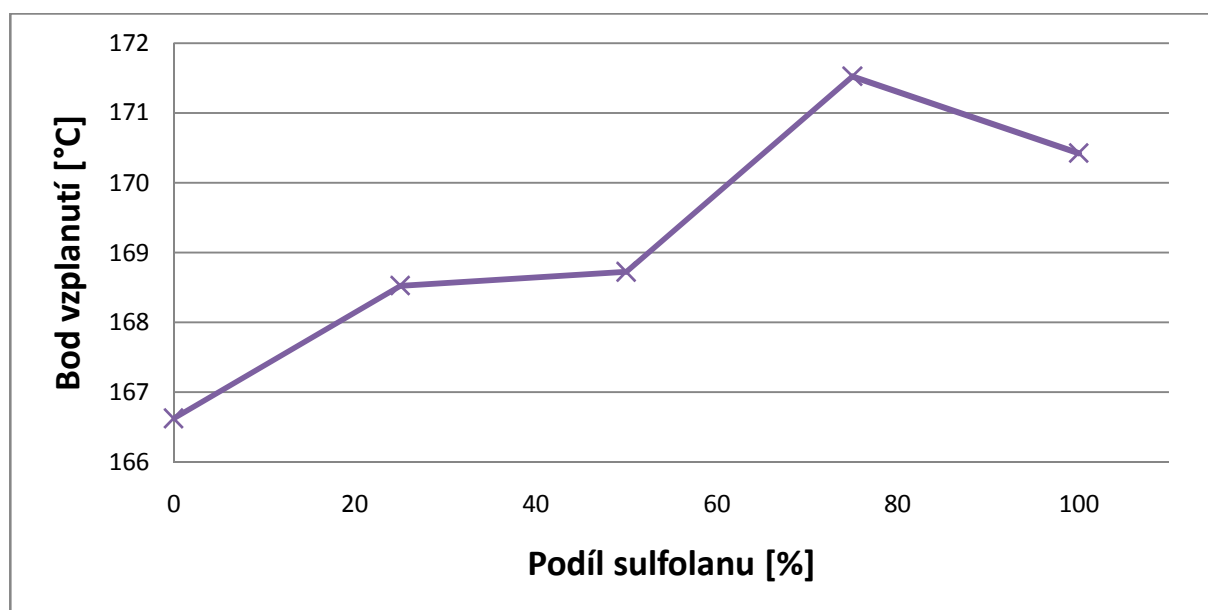
Elektrolyt		10% TEP
SF [%]	EC [%]	θ [°C]
0	100	163,12
25	75	163,82
50	50	166,02
75	25	166,62
100	0	168,82



Obr. 38: Body vzplanutí elektrolytu sulfolan + EC + 10% TEP

Tab. 24: Body vzplanutí elektrolytu etylenkarbonát + sulfolan + 20% TEP

Elektrolyt		20% TEP
SF [%]	EC [%]	$\vartheta$ [°C]
0	100	166,62
25	75	168,52
50	50	168,72
75	25	171,52
100	0	170,42



Obr. 39 : Body vzplanutí elektrolytu sulfolan + EC + 20% TEP

Příklad výpočtu bodu vzplanutí pro elektrolyt 50% PC + 50% sulfolan + 10%TEP

$$t = t_b + 2,588 \cdot 10^{-4} \cdot (p_0 - p) \quad (32)$$

$$t = 154,0 + 2,588 \cdot 10^{-4} \cdot (101325 - 102400) = \underline{153,72 \text{ °C}}$$

## 11 Zhodnocení výsledků měření

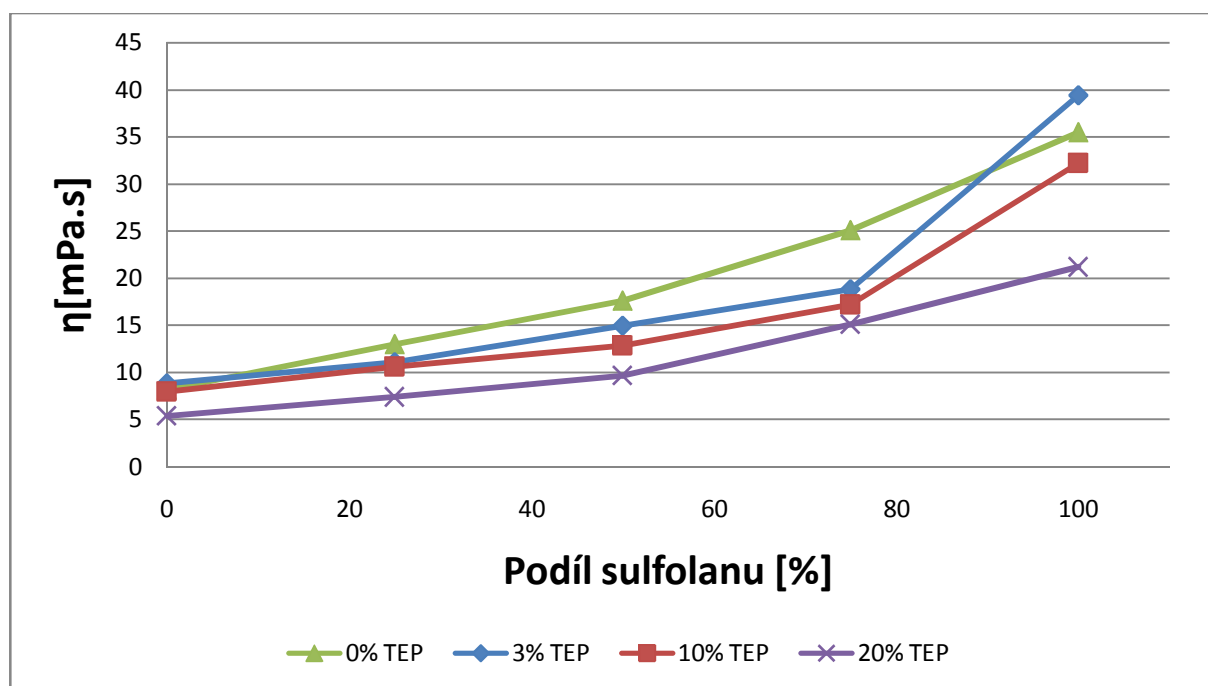
### 11.1 Vliv triethylfosfátu na viskozitu elektrolytu

Souhrnné výsledky měření viskozity jsou v tab. 25. Tabulky naměřených hodnot jsou vzhledem ke svojí rozsáhlosti zařazeny do přílohy 14.1. Současně byly závislosti vyneseny do grafů (obr. 40 a obr. 41). Bohužel kvůli omezenému laboratornímu vybavení, byla viskozita měřena pouze při pokojové teplotě. Měřením viskozity byl potvrzen předpoklad použitelnosti směsi etylenkarbonátu

se sulfolanem jako výhodnější, oproti směsi s propylenkarbonátem, pro elektrolyty lithno-ionotvých akumulátorů. Směs sulfolanu s propylenkarbonátem vykázala, dle očekávání, mírně horší vlastnosti vzhledem k vyšší viskozitě propylenkarbonátu. Celková viskozita elektrolytů byla významně ovlivněna množstvím sulfolanu, jehož viskozita je řádově vyšší oproti ostatním použitým rozpouštědlům. Současně se projevil vliv TEP jako depresoru viskozity. Přidáním 3% TEP do elektrolytu, došlo k mírnému skokovému snížení viskozity oproti elektrolytům, ve kterých nebyl TEP obsažen. Se stoupajícím obsahem TEP ve směsných elektrolytech v rámci použitých koncentrací však nedocházelo k výraznějšímu snížení viskozity. Vliv TEP se nejvíce projevil u elektrolytů s vyšším podílem sulfolanu. Nejvíce potom u elektrolytu kde byl jako rozpouštědlo použit pouze sulfolan. V tomto případě zároveň došlo k anomálii, kdy viskozita přidáním 3% TEP nejprve vzrostla a začala klesat až při vyšších koncentracích TEP. Pravděpodobně se jedná o chybu měření způsobenou vnějšími vlivy (např. změna teploty v místnosti apod.). Měření bylo časově náročné a bylo prakticky nemožné udržet po celou dobu konstantní podmínky.

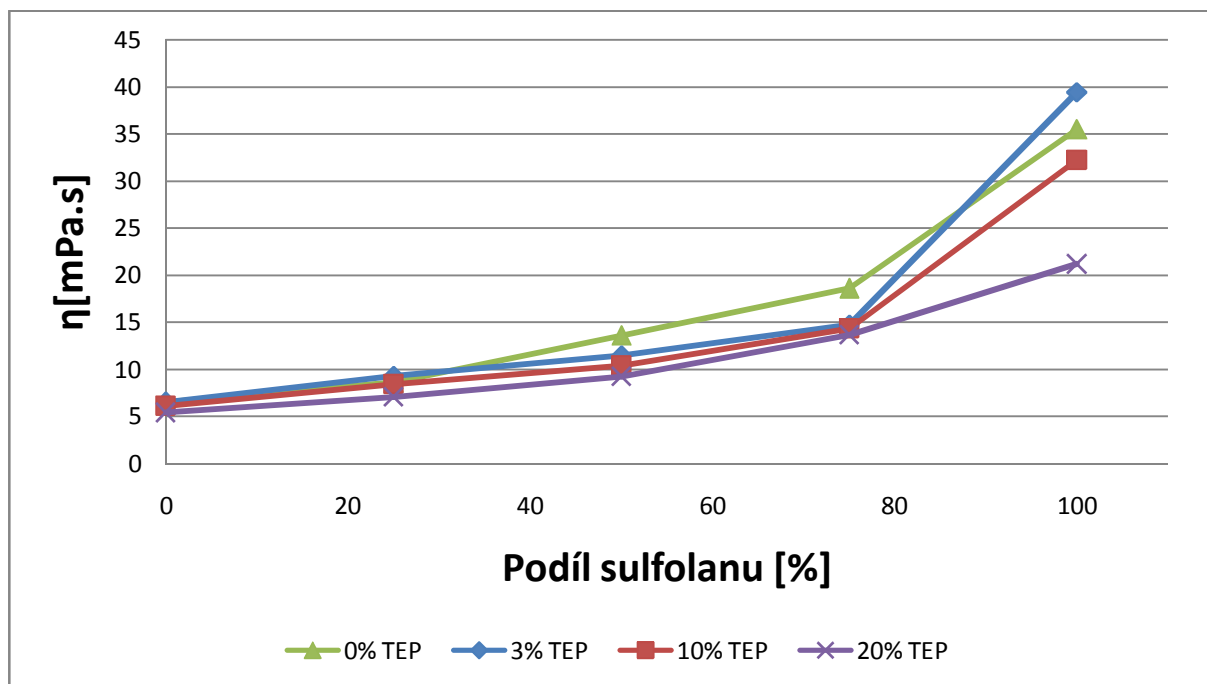
Tab. 25: Srovnání viskozity elektrolytů

sulfolan [%]	+PC				+EC			
	$\eta$ [mPa.s]				$\eta$ [mPa.s]			
	0% TEP <sup>1</sup>	3% TEP	10% TEP	20% TEP	0% TEP <sup>1</sup>	3% TEP	10% TEP	20% TEP
100	35,483	39,441	32,192	21,175	35,483	39,441	32,192	21,175
75	25,084	18,804	17,176	15,068	18,584	14,732	14,325	13,644
50	17,615	14,984	12,839	9,648	13,612	11,508	10,412	9,266
25	12,966	11,097	10,584	7,382	8,600	9,313	8,440	7,091
0	8,143	8,816	7,977	5,386	6,501	6,491	6,123	5,403



Obr. 40: Srovnání viskozity elektrolytů sulfolan + propylenkarbonát + TEP

<sup>1</sup> Hodnoty viskozity elektrolytů bez přidaného TEP jsou výstupem semestrálního projektu 2, předcházejícího této práci [40].



Obr. 41 : Srovnání viskozity elektrolytů sulfolan + etylenkarbonát + TEP

## 11.2 Vliv triethylfosfátu na konduktivitu elektrolytu

V případě měření konduktivity jsou souhrnné hodnoty obsaženy v tab. 26. Současně byly vyneseny do grafů (obr. 42 a obr. 43). Naměřená data jsou zaznamenána v příloze 14.2. Z naměřených hodnot vyplývá, že vhodnější pro použití v akumulátoru je směs sulfolanu s etylenkarbonátem. Dále je patrné, že konduktivita klesá se zvyšujícím se množstvím sulfolanu ve směsi. Současně však dochází k mírnému zvýšení konduktivity u vzorků s obsahem TEP oproti vzorkům bez přidaného retardéru. Přidáním 3% TEP do elektrolytu došlo k mírnému skokovému zvýšení vodivosti. Vlivem vyšší koncentrace TEP (10%) se vodivost dále zvyšovala. Vliv TEP na konduktivitu elektrolytu přímo reflektuje změny viskozity (kap. 11.1). Zvýšení vodivosti elektrolytu je podmíněno snížením jeho viskozity. To potvrzuje tzv. Waldenovo pravidlo vodivosti kapalných elektrolytů, které říká, že součin konduktivity a viskozity kapalného elektrolytu je vždy konstantní a nezávisí na teplotě (platí za předpokladu, že je změna koncentrace zanedbatelná).

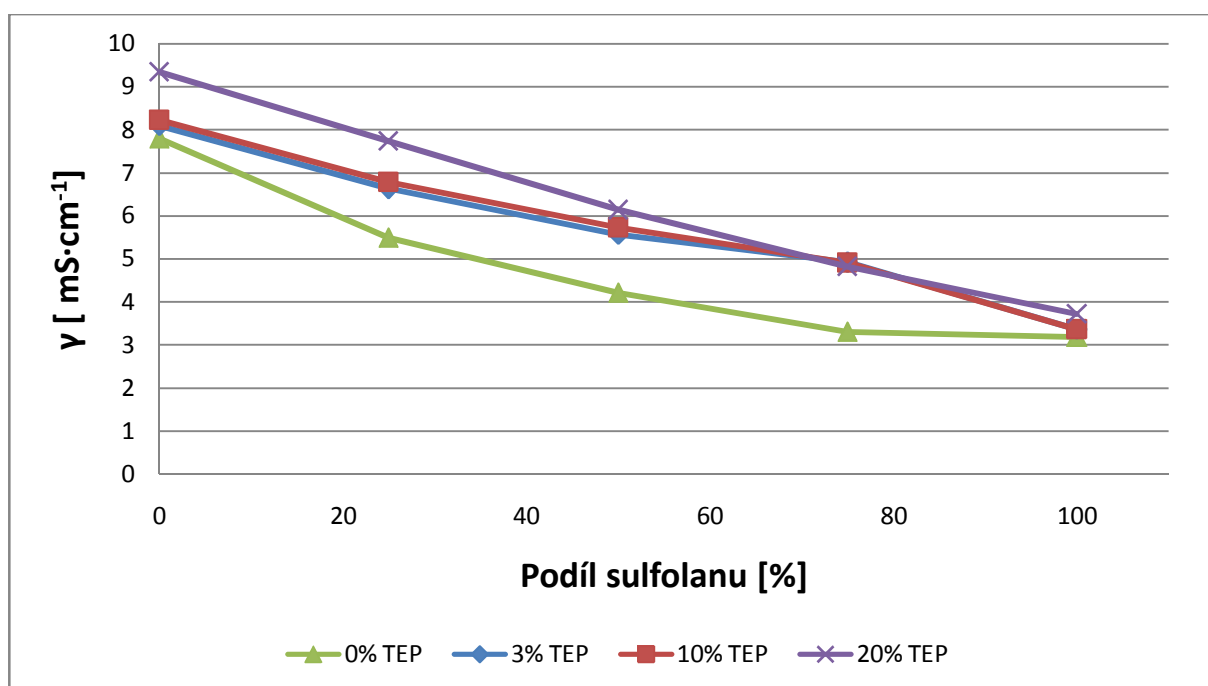
V případě 20% koncentrace TEP došlo ke zvýšení vodivosti, oproti elektrolytům s 10% TEP, pouze u elektrolytů s koncentrací sulfolanu pod 50%. Při vyšším podílu sulfolanu došlo ke snížení vodivosti oproti elektrolytům s 10% TEP. Snížení vodivosti těchto elektrolytů je pravděpodobně způsobeno současným působením vysoké viskozity sulfolanu, jeho vysokou koncentrací v elektrolytu, spolu s možnou zhoršenou disociací elektrolytů vlivem vysokého obsahu TEP. Ke snížení vodivosti došlo u elektrolytů s propylenkarbonátem i etylenkarbonátem.

Celkově nejvyšší konduktivitu vykázaly elektrolyty s vyšším obsahem EC. V případě směsného rozpouštědla je to elektrolyt tvořený 75% etylenkarbonátem 25% sulfolanem s 20% podílem TEP. Pozitivní vliv na vodivost se až na zmíněné výjimky projevil u ostatních elektrolytů s vysokým podílem sulfolanu, kde vliv TEP mírně kompenzuje jinak poměrně nízkou vodivost způsobenou vysokou viskozitou sulfolanu. V případě konduktivity elektrolytu tvořeného samotným sulfolanem sice vodivost rostla s rostoucí koncentrací TEP, změna vodivosti je však minimální i při vyšších

koncentracích. Kde se opět mohla projevit zhoršená disociace elektrolytu vlivem vyššího podílu retardéru za současného působení vysoké viskozity rozpouštědla.

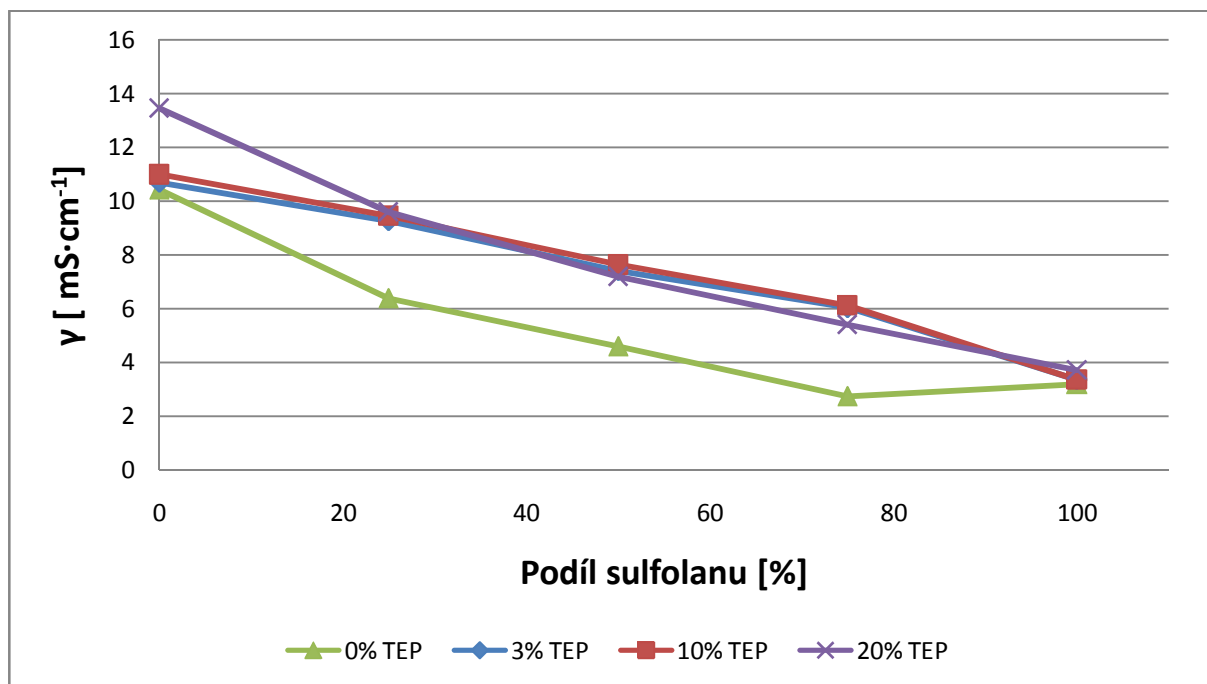
Tab. 26: Srovnání konduktivity elektrolytů

sulfolan [%]	+PC				+EC			
	$\gamma$ [mS·cm <sup>-1</sup> ]				$\gamma$ [mS·cm <sup>-1</sup> ]			
	0% TEP <sup>2</sup>	3% TEP	10% TEP	20% TEP	0% TEP <sup>2</sup>	3% TEP	10% TEP	20% TEP
0	7,81	8,09	8,23	9,35	10,43	10,68	10,98	13,46
25	5,49	6,63	6,68	7,73	6,39	9,26	9,44	9,58
50	4,21	5,56	5,73	6,13	4,59	7,41	7,63	7,18
75	3,31	4,91	4,90	4,82	2,74	6,03	6,12	5,41
100	3,19	3,36	3,36	3,71	3,19	3,36	3,36	3,71



Obr. 42: Srovnání konduktivity elektrolytů sulfolan + propylenkarbonát + TEP

<sup>2</sup> Hodnoty konduktivity elektrolytů bez přidaného TEP jsou výstupem semestrálního projektu 2, předcházejícího této práci [40].



Obr. 43: Srovnání konduktivity elektrolytů sulfolan + etylenkarbonát + TEP

### 11.3 Vliv triethylfosfátu na bod vzplanutí elektrolytů

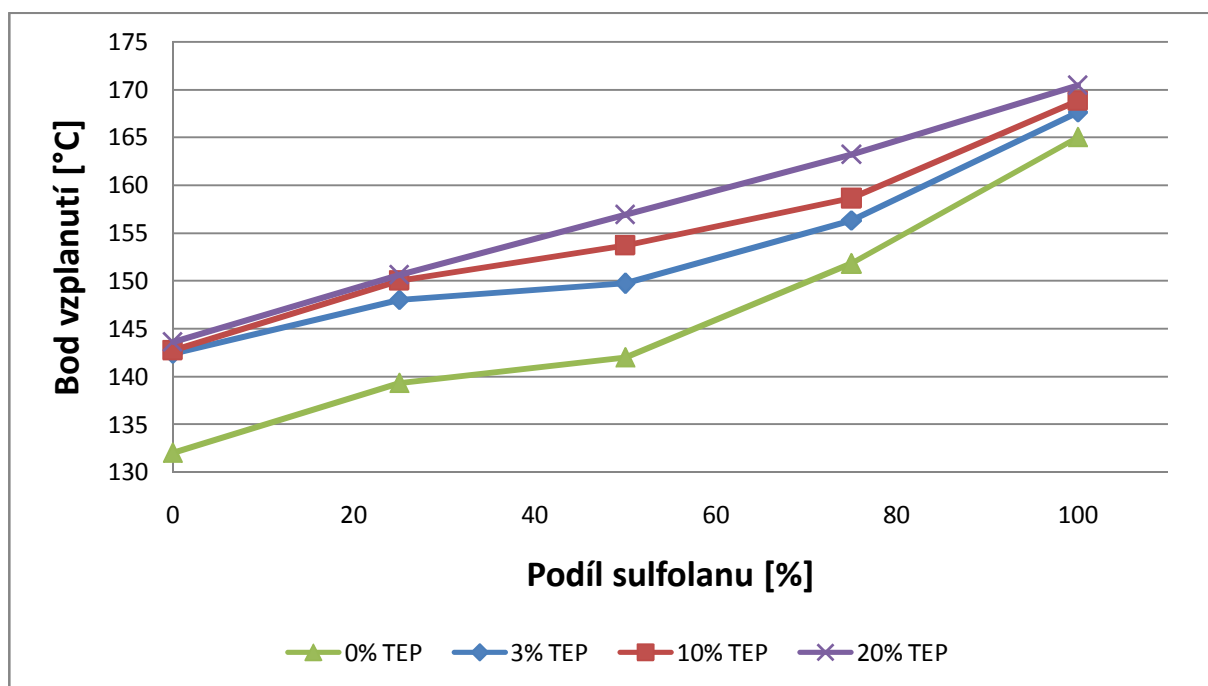
Zpracované hodnoty bodů vzplanutí jsou v tab. 27. Grafické závislosti jsou na obr. 44 a obr. 45. Naměřená data jsou obsažena v příloze č. 14.3. Z naměřených hodnot je patrný posun bodů vzplanutí se stoupajícím množstvím TEP. Přidáním 3% TEP došlo ke skokovému zvýšení bodu vzplanutí. Zároveň se stoupajícím množstvím sulfolanu ve směsi se vliv TEP na bod vzplanutí snižoval. Nejnižší vliv retardéru se projevil u elektrolytu, kde byl jako rozpouštědlo použitý čistý sulfolan. Nejvyšší posun byl naopak u elektrolytů tvořených čistými rozpouštědly, etylenkarbonátem a propylenkarbonátem.

Dalším zvyšováním množství TEP v elektrolytu nedocházelo k výraznému posunu bodu vzplanutí. Výraznější změnu vykazaly elektrolyty s etylenkarbonátem oproti směsím s propylenkarbonátem. Tyto elektrolyty měly současně vyšší teplotu vzplanutí.

Nejvyšší hodnoty bodů vzplanutí byly i přes minimální vliv TEP naměřeny u elektrolytů s vysokým podílem sulfolanu což je způsobeno vysokým bodem vzplanutí samotného sulfolanu (165 °C). Pokud se jedná o směsné rozpouštědlo, nejvyšší hodnoty bodu vzplanutí vykazala směs 75 % sulfolan a 25% etylenkarbonát která vykazala vyšší teplotu vzplanutí než směs čistého sulfolanu s TEP. Vzhledem k míře rozdílu bodu vzplanutí zmíněných elektrolytů se pravděpodobně jedná o chybu způsobenou vnějšími vlivy, případně lidským faktorem, který v posuzování bodu vzplanutí hraje velkou roli.

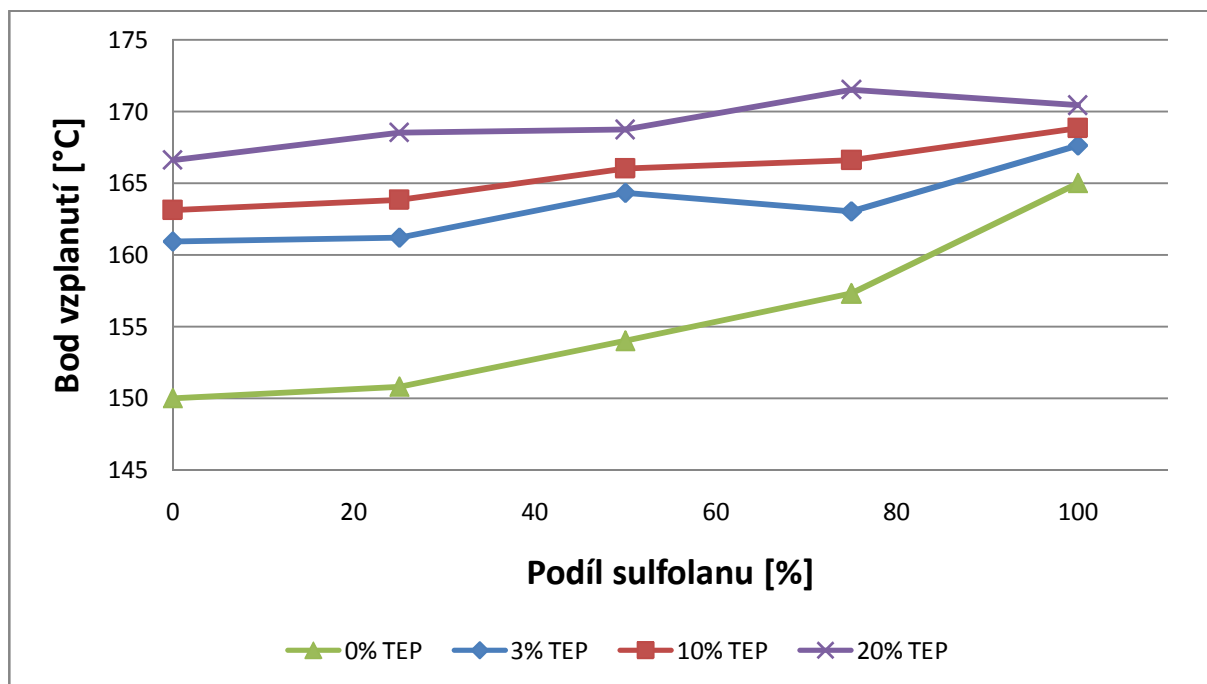
Tab. 27 : Srovnání bodu vzplanutí elektrolytů

sulfolan [%]	+PC				+EC			
	θ [°C]				θ [°C]			
	0% TEP <sup>3</sup>	3% TEP	10% TEP	20% TEP	0% TEP <sup>3</sup>	3% TEP	10% TEP	20% TEP
0	132,0	142,42	142,72	143,62	150,0	160,92	163,12	166,62
25	139,3	148,02	150,02	150,62	150,8	161,22	163,82	168,52
50	142,0	149,72	153,72	156,92	154,0	164,32	166,02	168,72
75	151,8	156,32	158,62	163,22	157,3	163,02	166,62	171,52
100	165,0	167,62	168,82	170,42	165,0	167,62	168,82	170,42



Obr. 44: Srovnání bodu vzplanutí elektrolytů sulfolan + propylenkarbonát + TEP

<sup>3</sup> Pro srovnání byly použity výsledky diplomové práce ing. Josefa Mácy [8].



Obr. 45: Srovnání bodu vzplanutí elektrolytů sulfolan + etylenkarbonát + TEP

## 11.4 Optimální složení elektrolytu

Součástí zadání práce je návrh optimálního složení elektrolytu, založený na získaných výsledcích. Návrh v praxi použitelného elektrolytu je složitou vědní disciplínou, kdy je nutno hledat kompromis mezi bezpečnostními a elektrickými vlastnostmi a současně vyhovět požadavkům z hlediska podmínek ve kterých bude akumulátor pracovat. Na základě výsledků dosažených v této práci se jako perspektivnější jeví směs etylenkarbonátu se sulfolanem, která měla oproti směsi s propylenkarbonátem vyšší vodivost a současně vyšší bod vzplanutí.

Zpočátku se jevil jako zajímavý potenciál směsi samotného etylenkarbonátu s TEP, která vykazovala nejvyšší vodivost. Bohužel při všech použitých koncentracích TEP spolu s etylenkarbonátem, měla směs při pokojových teplotách i přes přítomnost lithné soli stále tendenci tvořit krystaly, případně úplně zamrznat s tím, že došlo k separaci krystalů rozpouštědla od retardéru. Proto je nutný alespoň částečný obsah jiného rozpouštědla s nižším bodem tuhnutí. V této práci použitý sulfolan při 25% koncentraci zajistil tekutost elektrolytu při pokojových teplotách. Přesto je však nutné takto připravené elektrolyty podrobit analýze bodu tuhnutí.

S ohledem na výsledky této práce lze tedy pro další výzkum doporučit elektrolyty na základě etylenkarbonátu s nižším podílem sulfolanu. Doporučená koncentrace TEP v elektrolytu se v souladu s literaturou [24, 29] pohybuje okolo 5%.

Současně je nutno zdůraznit, že ucelený závěr lze odvodit až po kompletní elektrochemické analýze zkoumaných elektrolytů. Bez podrobnější analýzy jsou jakékoli definitivní závěry předčasné.

## 12 Závěr

Hlavním cílem diplomové práce bylo posouzení vlivu retardérů hoření na bezpečnost elektrolytů pro lithno-iontové akumulátory. Dalším cílem bylo ověření vlivu přidaného retardéru na zásadní vlastnosti elektrolytu, vodivost a viskozitu.

V teoretické části práce byla popsána konstrukce a funkce lithno-iontového akumulátoru, použité materiály a jejich vlastnosti ovlivňující funkci elektrolytu a jeho bezpečnost z hlediska teplotní stability. Dále byly popsány mechanismy omezování hoření a měřicí metody použité v praktické části práce.

Pro praktická laboratorní měření byla vybrána rozpouštědla, standardně používaná v elektrolytech lithno-iontových akumulátorů, etylenkarbonát, propylenkarbonát a sulfolan. Použitá rozpouštědla byla vybrána s ohledem na svoje vlastnosti, zejména permitivitu a bod vzplanutí. Sulfolan má sám o sobě poměrně vysoký bod vzplanutí (165 °C), bohužel má vysokou viskozitu (10,07 mPa·s) a nižší permitivitu ( $\epsilon_r = 44$ ). Pro kompenzaci těchto nedostatků k němu bylo přidáno druhé rozpouštědlo. Etylenkarbonát i propylenkarbonát jsou rozpouštědla s nízkou viskozitou. Překážkou v použití propylenkarbonátu v elektrolytu je nižší permitivita ( $\epsilon_r = 64$ ) a u etylenkarbonátu je to vysoký bod tání (36 °C). Z vybraných rozpouštědel byly připraveny směsné elektrolyty s jednomolární koncentrací lithné soli chloristanem lithným (kap. 10.1). Nakonec byl do připravených elektrolytů přidán triethylfosfát jako složka potlačující hoření.

V případě měření viskozity elektrolytů se směsnými rozpouštědly se potvrdil předpoklad rostoucí závislosti na množství sulfolanu v objemu elektrolytu (kap. 11.1). V souladu s udávanými hodnotami vykázaly elektrolyty s podílem propylenkarbonátu vyšší viskozitu oproti elektrolytům s podílem etylenkarbonátu. Vlivem přidání 3% TEP do elektrolytu došlo ke skokovému snížení celkové viskozity elektrolytu. Viskozita směsných elektrolytů se s rostoucí koncentrací TEP dále snižovala, další změny s rostoucí koncentrací TEP však nejsou tak výrazné. Ačkoli mají elektrolyty tvořené sulfolanem a etylenkarbonátem stále nižší viskozitu oproti směsi s propylenkarbonátem, v případě směsi s propylenkarbonátem byla změna viskozity vlivem TEP výraznější.

Při měření viskozity elektrolytů tvořených čistými rozpouštědly došlo k výraznějším změnám až při 20% koncentraci TEP. Nejvíce se viskozita snížila u čistého sulfolanu při obsahu 20% TEP. Změna v případě PC není změna tak zásadní, a v případě EC pro nižší koncentrace TEP než 20% je prakticky zanedbatelná (kap. 11.1).

Měrná vodivost připravených elektrolytů obdobně s viskozitou vykázala silnou závislost na podílu sulfolanu v elektrolytu (kap. 11.2). S rostoucím množstvím sulfolanu vodivost klesala, to je způsobeno jeho vysokou viskozitou, která omezuje pohyblivost iontů což má negativní dopad na vodivost elektrolytu. Vlivem nižších koncentrací TEP (3% a 10%) došlo k nárůstu vodivosti oproti elektrolytům bez přítomnosti TEP v souladu se snížením viskozity. Ovšem v případě 20% koncentrace TEP došlo u elektrolytů s vyšším než 50% podílem sulfolanu ke snížení vodivosti oproti stejným elektrolytům s nižším obsahem TEP, ačkoli jejich viskozita se nadále snižovala. To je pravděpodobně způsobeno současným působením vysoké viskozity sulfolanu a zhoršené disociace elektrolytu vlivem vysoké koncentrace TEP. Elektrolyty s obsahem etylenkarbonátu měly vyšší vodivost oproti elektrolytům s propylenkarbonátem. Nejvyšší vodivost měl elektrolyt tvořený pouze etylenkarbonátem s 20% podílem TEP. V případě směsného elektrolytu měl nejvyšší vodivost 75% etylenkarbonát s 25% sulfolanu při 20% koncentraci TEP.

Při měření vlivu TEP na bod vzplanutí byla prokázána rostoucí závislost bodu vzplanutí na objemu TEP v elektrolytu (kap. 11.3). Současně byla teplota vzplanutí silně vázána na podíl sulfolanu, který má z použitých rozpouštědel nejvyšší bod vzplanutí. Se zvyšujícím se podílem sulfolanu se snižovala míra vlivu TEP na bod vzplanutí. Přidáním 3% TEP do elektrolytu došlo ke skokovému

posunu bodu vzplanutí u obou typů připravených elektrolytů. Dalším zvyšováním koncentrace TEP rostla i teplota vzplanutí elektrolytů. U elektrolytů tvořených propylenkarbonátem je posun bodu vzplanutí vlivem vyšších koncentrací TEP výraznější oproti etylenkarbonátu. Přesto elektrolyty s etylenkarbonátem vykázaly vyšší teplotu vzplanutí. Ze směsných elektrolytů měla nejvyšší teplotu (171,52 °C) směs 25 % EC 75% sulfolan s obsahem 20% TEP. Bohužel s ohledem na to, že takto vysoký podíl TEP zhoršuje, ve zmíněných případech, vlastnosti elektrolytu (vodivost), současně má negativní vliv na kapacitu uhlíkových elektrod a jeho vliv na bod vzplanutí není výrazný, nelze vysoké koncentrace TEP v elektrolytu doporučit.

Diplomová práce poskytuje základní soubor znalostí a praktických zkušeností pro další řešení problému bezpečnosti aprotických elektrolytů s užitím retardérů hoření. Do budoucna je nutné se při výzkumu zaměřit jednak na detailní elektrochemickou analýzu takto připravených elektrolytů a dále pak na další důležité vlastnosti jako je ovlivnění bodu tuhnutí přítomností retardéru, teplotní závislost viskozity, konduktivity a permitivity. V souladu se získanými výsledky a literaturou je vhodné v případě použití TEP jako retardéru uvažovat nižší koncentrace v elektrolytu (kap. 11.4). Doporučené množství je okolo 5%. Současně je vhodné využívat obvyklejší sůl  $\text{LiPF}_6$  namísto použité  $\text{LiClO}_4$ . V případě, že se prokáže nevhodnost triethylfosfátu jako použitého retardéru je možno využít jiných sloučenin, které dle literatury nemají natolik negativní vliv na elektrochemické vlastnosti elektrolytu resp. kapacitu elektrod (kap. 7.6). Použitelnými alternativami mohou být např. trifenylofosfát a tributylfosfát (kap. 7.6).

## LITERATURA

- [1] Janošová M. Aditiva užívaná pro snížení hořlavosti styrenových kopolymerů. Zlín: Universita Tomáše Bati ve Zlíně, fakulta technologická 2009. 72 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Alena Kalendová.
- [2] Triethylphospite, [online] <http://www.inchem.org/documents/sids/sids/122521.pdf>
- [3] Münster L. Modifikace hořlavosti polymerních materiálů a hodnocení těchto modifikací. Zlín: Universita Tomáše Bati ve Zlíně, fakulta technologická 2011. 57s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Tomáš Sedláček, Ph.D.
- [4] Types of chemical flame retardants. [online] <http://www.epa.gov/dfe/pubs/flameret/altrep-v1/altrep-v1a-sec2.pdf>
- [5] Triethylphosphate. [online] [www.virtualchemistry.org/molecules/78-40-0/index.php](http://www.virtualchemistry.org/molecules/78-40-0/index.php)
- [6] MUSÍLEK, V. Aprotické elektrolyty pro superkondenzátory. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2010. 69 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Petr Dvořák.
- [7] MÁČA, J. Elektrolyty s rozpouštědly typu sulfolanu. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2011. 69 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.
- [8] MÁČA, J. Hořlavost aprotických elektrolytů pro lithiové systémy. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2009. 52 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.
- [9] Marcus, Y. The properties of solvents. John Wiley & Sons Ltd, 1998. Chichester, West Sussex PO19 1UD, England. ISBN 0-471-98369-1. 399 s.
- [10] Vondrák, J. Vodivost kapalných a pevných elektrolytů. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Učební text, 21s.
- [11] Aurbach, D. Nonaqueous electrochemistry. Headquarters Marcel Dekker, Inc. 1999, New York. ISBN: 0-8247-7334-9. 607s
- [12] Janalík, J. Viskozita tekutin a její měření. VŠB Ostrava, Fakulta technologická, Ostrava 2010, 66 s.
- [13] ŠTICHOVÁ, Z. Kapalně elektrolyty pro lithno-iontové akumulátory. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2011. 63 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.
- [14] Samec, Z. Elektrochemie. Praha: Univerzita Karlova v Praze – Nakladatelství Karolinum, 1999. ISBN 80-7184-948-0. 105s.
- [15] Sulfolane [online] : <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/t22209?lang=en&region=CZ>

- [16] VILHELM, O. Vliv koncových skupin kapalných oligobutadiénu na dielektrická spektra. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2008. 55 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Martin Frk, Ph.D.
- [17] Propylene carbonate [online]  
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/w502804?lang=en&region=CZ>
- [18] Etylene Carbonate [online]  
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/e26258?lang=en&region=CZ>
- [19] Schubert T., Hilbert D., Taige M., Mixtures of ionic liquids as possible electrolytes for lithium ion batteries. [online] [www.iolitec.de/Mixtures-of-Ionic-Liquids-as-electrolytes.pdf](http://www.iolitec.de/Mixtures-of-Ionic-Liquids-as-electrolytes.pdf)
- [20] ČSN 64 0149. Stanovení vznětlivosti materiálů. Praha: Český normalizační institut, 1977. 8 s.
- [21] Volf, O. Proces hoření - Požární taktika. 11s. [online] <http://metodika.cahd.cz/konspekty/1-1-1.pdf>
- [22] Bezpečnost lithiových baterií. 2s. [online] <http://www.odbornecasopisy.cz/res/pdf/42041.pdf>
- [23] Iontové kapaliny. [online] [http://is.muni.cz/th/77987/prif\\_m/Iontove\\_kapalinyi.pdf](http://is.muni.cz/th/77987/prif_m/Iontove_kapalinyi.pdf)
- [24] Xianxia Y. Hansan L., Zhang J., Lithium-Ion Batteries: Advanced Materials and Technologies. CRC Press, 2011. ISBN-10: 1439841284, 420s.
- [25] Triethylphospite, [online] <http://www.inchem.org/documents/sids/sids/122521.pdf>
- [26] Jiráček, T. Materiály a komponenty pro lithno iontové zdroje proudu. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2010. 120s. Vedoucí disertační práce Prof. Ing. Jiří Vondrák DrSc.
- [27] Vondráček, J. Vlastnosti kapalných a pevných elektrolytů. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Učební text, 25s.
- [28] Janalík, J. Viskozita tekutin a její měření. VŠB Ostrava, Fakulta technologická, Ostrava 2010, 66 s. [online] [www.338.vsb.cz/PDF/TEXTviskozitaPDF.pdf](http://www.338.vsb.cz/PDF/TEXTviskozitaPDF.pdf)
- [29] Schalkwijk W., Scrosati B. Advances in Lithium ion batteries . Kluwer Academic/Plenum Publishers New York 2002. 0-306-47356-9. 513s.
- [30] Tikhonov K., Koch V., Li-ion battery electrolytes designed for wide temperature range <http://www.dtic.mil/cgi-bin/GetTRDoc?AD=ADA507154>
- [31] Colclasure A., Kee R. Thermodynamically consistent modeling of elementary electrochemistry in lithium-ion batteries [online]  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468610010789>
- [32] Stanovení bodu vzplanutí [online] <http://www.vscht.cz/ktt/studium/predmety/lap/bodvzpl.pdf>
- [33] LAMINAR and TURBULENT FLOW [online]  
<http://www.equipmentexplained.com/physics/fluids/flow/flow.html>

- [34] Opekar F. KONDUKTOMETRIE A DIELEKTRIMETRIE [online]  
<http://web.natur.cuni.cz/~opekar/elchem/c230p03.html>
- [35] Schartel B. Phosphorus-based Flame Retardancy Mechanisms—Old Hat or a Starting Point for Future Development? 2010. 6s [online] [www.mdpi.com/journal/materials](http://www.mdpi.com/journal/materials)
- [36] Hyung Y., Vissers D., Amine K., Flame- retardant additives for lithium-ion batteries. 2003. [online] <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775303002258>
- [37] Yao X., Xie S., Chen Ch., Wang Q. Comparative study of trimethylphospite and trimethylphosphate as electrolyte additives in lithium ion batteries. 2005. [online] <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775304012017>
- [38] Boor L., Nobuko Y., Minato E., Masayuki M. A mixture of triethylphosphate and ethylenecarbonate as a safe additive for ionic liquid-based electrolytes of lithium ion batteries. 2010. [online] <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775310009080>
- [39] Lithium perchlorate [online]  
[http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Lithium\\_perchlorate.png](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Lithium_perchlorate.png)
- [40] BAJER, M. Aprotická rozpouštědla na bázi sulfolanu: *semestrální projekt*. Brno: FEKT VUT v Brně, 2012. 30 s. Vedoucí semestrálního projektu doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.

## 13 Seznam použitých symbolů a zkratek

Tab. 28: Seznam použitých symbolů a zkratek

$G$ [S]	Elektrická vodivost
$D$ [-]	Debye
$\gamma$ [ $S \cdot m^{-1}$ ]	Konduktivita
$\varepsilon_r$ [-]	Relativní permitivita
$ppm$	Parts per million
$R$ [ $\Omega$ ]	Elektrický odpor
$\rho$ [ $\Omega \cdot m$ ]	Rezistivita
$V_m$ [ $m^3 \cdot mol^{-1}$ ]	Molární objem
$M_m$ [-]	Molekulová hmotnost
$\eta$ [ $Pa \cdot s$ ]	Dynamická viskozita
$\nu$ [ $m^2 \cdot s$ ]	Kinematická viskozita
$A$ [-]	Konstanta viskozimetru
$t$ [s]	Čas
$\rho$ [ $kg \cdot m^{-3}$ ]	Měrná hustota
$m$ [kg]	Hmotnost
$n$ [kg]	Látkové množství
$c$ [mol]	Koncentrace
$M$ [ $kg \cdot mol^{-1}$ ]	Molární hmotnost
$\Theta$ [ $m^{-1}$ ]	Konstanta vodivostní cely
$A$ [ $m^2$ ]	Plocha elektrod
$l$ [m]	Vzdálenost elektrod
$Z, Z_R, Z_I$ [ $\Omega$ ]	Impedance
$E$ [ $V \cdot m^{-1}$ ]	Intenzita elektrického pole
$k$ [ $J \cdot K^{-1}$ ]	Boltzmanova konstanta
$W$ [J]	Energie elektrostatického pole
$\mu$ [ $m^2 V^{-1} s^{-1}$ ]	pohyblivost nosičů náboje
$\tau$ [Pa]	Tangenciální napětí
$dv/dy$ [ $s^{-1}$ ]	Gradient rychlosti
$v_0$ [ $m \cdot s^{-1}$ ]	Rychlost
$F$ [N]	Síla
$d, y$ [m]	Vzdálenost
$p, p_0$ [Pa]	Tlak
$t, t_b$ [ $^{\circ}C$ ]	Teplota
$h$ [m]	Výška
$g$ [ $m \cdot s^{-2}$ ]	Gravitační zrychlení
$r$ [m]	Poloměr
$X_c$ [ $\Omega$ ]	Kapacitní reaktance
$C$ [F]	Kapacita
$U$ [V]	Elektrické napětí
$I$ [A]	Elektrický proud
$n$ [kg]	Molární množství
$U_{p-p}$ [V]	Napětí peak to peak
$a, A, b$ [-]	Materiálové konstanty
$\vartheta$ [ $^{\circ}C$ ]	Teplota
$SF$	Sulfolan
$KCL$	Chlorid draselný
$LiClO_4$	Chloristan lithný
$C_4H_8O_2S$	Sulfolan
$C_4H_6O_3$	Propylenkarbonát

<i>PC</i>	Propylenkarbonát
$C_3H_4O_3$	Etylenkarbonát
<i>EC</i>	Etylenkarbonát
$C_6H_{15}O_4P$	Triethylfosfát
<i>TEP</i>	Triethylfosfát
<i>Vz</i>	Vzplanutí

## 14 Seznam příloh

Příloha 14.1 Tabulky naměřených hodnot viskozity elektrolytů.

Příloha 14.2 Tabulky naměřených hodnot vodivosti elektrolytů.

Příloha 14.3 Tabulky naměřených hodnot bodů vzplanutí elektrolytů.

### 14.1 Tabulky naměřených hodnot viskozity elektrolytů

Tab. 29: Viskozita elektrolytu sulfolan 100% + LiClO<sub>4</sub>

Měření	$t [s]$	$\bar{t} [s]$	$\nu [mm^2/s]$	$\rho [g/cm^3]$	$\eta [mPa \cdot s]$
1	269,11	274,6	27,10302	1,309	35,483
2	260,54				
3	274,69				
4	284,78				
5	286,01				

Tab. 30: Viskozita elektrolytu propylenkarbonát 100% + LiClO<sub>4</sub>

Měření	$t [s]$	$\bar{t} [s]$	$\nu [mm^2/s]$	$\rho [g/cm^3]$	$\eta [mPa \cdot s]$
1	66,45	65,9	6,50433	1,252	8,143
2	67,63				
3	67,52				
4	67,44				
5	66,11				
6	65,70				
7	66,20				
8	65,12				
9	65,33				
10	65,69				

Tab. 31: Viskozita elektrolytu sulfolan 25% + propylenkarbonát 75% + LiClO<sub>4</sub>

Měření	$t [s]$	$\bar{t} [s]$	$v[mm^2/s]$	$\rho [g/cm^3]$	$\eta [mPa \cdot s]$
1	79,85	80,74	7,975	1,625	12,966
2	82,38				
3	80,91				
4	81,53				
5	80,62				
6	81,00				
7	81,66				
8	78,10				
9	80,60				
10	81,37				

Tab. 32: Viskozita elektrolytu sulfolan 50%+ propylenkarbonát 50%+ LiClO<sub>4</sub>

Měření	$t [s]$	$\bar{t} [s]$	$v[mm^2/s]$	$\rho [g/cm^3]$	$\eta [mPa \cdot s]$
1	109,18	110,51	10,914	1,614	17,615
2	109,69				
3	113,41				
4	109,41				
5	110,25				
6	113,31				
7	108,85				
8	109,17				
9	112,88				
10	109,66				

Tab. 33: Viskozita elektrolytu sulfolan 75%+ propylenkarbonát 25%+ LiClO<sub>4</sub>

Měření	$t [s]$	$\bar{t} [s]$	$v[mm^2/s]$	$\rho [g/cm^3]$	$\eta [mPa \cdot s]$
1	153,44	154,38	15,238	1,646	25,084
2	154,50				
3	154,69				
4	155,00				
5	154,31				

Tab. 34: Viskozita elektrolytu sulfolan 25% + etylenkarbonát 75% + LiClO<sub>4</sub>

Měření	$t [s]$	$\bar{t} [s]$	$v[mm^2/s]$	$\rho [g/cm^3]$	$\eta [mPa \cdot s]$
1	52,31	53,13	5,241	1,641	8,600
2	53,44				
3	53,56				
4	53,26				
5	53,02				

Tab. 35: Viskozita elektrolytu sulfolan 50% + etylenkarbonát 50% + LiClO<sub>4</sub>

Měření	$t [s]$	$\bar{t} [s]$	$v[mm^2/s]$	$\rho [g/cm^3]$	$\eta [mPa \cdot s]$
1	79,44	81,91	8,084	1,683	13,612
2	80,37				
3	85,93				
4	82,71				
5	81,27				

Tab. 36: Viskozita elektrolytu sulfolan 75% + etylenkarbonát 25% + LiClO<sub>4</sub>

Měření	$t [s]$	$\bar{t} [s]$	$v[mm^2/s]$	$\rho [g/cm^3]$	$\eta [mPa \cdot s]$
1	119,88	122,11	12,036	1,544	18,584
2	121,97				
3	124,00				
4	123,70				
5	120,08				

Tab. 37: Viskozita elektrolytu 100% propylenkarbonát+ 3% TEP + LiClO<sub>4</sub>

Měření	$t [s]$	$\bar{t} [s]$	$v[mm^2/s]$	$\rho [g/cm^3]$	$\eta [mPa \cdot s]$
1	70,01	71,2	7,02744	1,254	8,816
2	72,36				
3	72,94				
4	71,44				
5	71,20				

Tab. 38: Viskozita elektrolytu 75% propylenkarbonát + 25% sulfolan + 3% TEP + LiClO<sub>4</sub>

Měření	$t [s]$	$\bar{t} [s]$	$v[mm^2/s]$	$\rho [g/cm^3]$	$\eta [mPa \cdot s]$
1	88,45	90,2	8,90274	1,275	11,356
2	93,78				
3	93,62				
4	90,36				
5	91,45				
6	90,95				
7	86,98				
8	91,40				
9	91,21				
10	89,99				

Tab. 39: Viskozita elektrolytu 50% propylenkarbonát + 50% sulfolan + 3% TEP + LiClO<sub>4</sub>

Měření	$t [s]$	$\bar{t} [s]$	$v[mm^2/s]$	$\rho [g/cm^3]$	$\eta [mPa \cdot s]$
1	111,12	117,8	11,626	1,288	14,984
2	110,10				
3	121,45				
4	122,31				
5	125,00				

Tab. 40: Viskozita elektrolytu 75% propylenkarbonát + 25% sulfolan + 3% TEP + LiClO<sub>4</sub>

Měření	$t [s]$	$\bar{t} [s]$	$\nu [mm^2/s]$	$\rho [g/cm^3]$	$\eta [mPa \cdot s]$
1	146,18	146,4	14,449	1,301	18,804
2	146,96				
3	147,01				
4	147,06				
5	146,81				

Tab. 41: Viskozita elektrolytu 100% etylenkarbonát + 3% TEP + LiClO<sub>4</sub>

Měření	$t [s]$	$\bar{t} [s]$	$\nu [mm^2/s]$	$\rho [g/cm^3]$	$\eta [mPa \cdot s]$
1	47,54	47,7	4,707	1,378	6,491
2	48,09				
3	44,40				
4	46,21				
5	47,27				
6	47,39				
7	49,28				
8	50,59				
9	49,73				
10	50,91				

Tab. 42: Viskozita elektrolytu 75% etylenkarbonát + 25% sulfolan + 3% TEP + LiClO<sub>4</sub>

Měření	$t [s]$	$\bar{t} [s]$	$\nu [mm^2/s]$	$\rho [g/cm^3]$	$\eta [mPa \cdot s]$
1	67,98	68,6	6,770	1,375	9,313
2	69,91				
3	69,82				
4	69,38				
5	69,94				

Tab. 43: Viskozita elektrolytu 50% etylenkarbonát + 50% sulfolan + 3% TEP + LiClO<sub>4</sub>

Měření	$t [s]$	$\bar{t} [s]$	$\nu [mm^2/s]$	$\rho [g/cm^3]$	$\eta [mPa \cdot s]$
1	86,14	86	8,488	1,355	11,508
2	86,25				
3	86,36				
4	86,58				
5	86,96				

Tab. 44: Viskozita elektrolytu 25% etylenkarbonát + 75% sulfolan + 3% TEP + LiClO<sub>4</sub>

Měření	$t [s]$	$\bar{t} [s]$	$\nu [mm^2/s]$	$\rho [g/cm^3]$	$\eta [mPa \cdot s]$
1	116,10	116,8	11,52	1,278	14,732
2	118,02				
3	115,30				
4	116,31				
5	119,37				

Tab. 45: Viskozita elektrolytu 100% sulfolan + 3% TEP + LiClO<sub>4</sub>

Měření	$t [s]$	$\bar{t} [s]$	$\nu [mm^2/s]$	$\rho [g/cm^3]$	$\eta [mPa \cdot s]$
1	303,45	305	30,10	1,310	39,441
2	305,46				
3	306,78				
4	305,01				
5	306,26				

Tab. 46: Viskozita elektrolytu 100% propylenkarbonát + 10% TEP + LiClO<sub>4</sub>

Měření	$t [s]$	$\bar{t} [s]$	$\nu [mm^2/s]$	$\rho [g/cm^3]$	$\eta [mPa \cdot s]$
1	64,45	64,6	6,376	1,251	7,977
2	65,69				
3	64,64				
4	65,13				
5	65,14				

Tab. 47: Viskozita elektrolytu 75% propylenkarbonát + 25% sulfolan + 10% TEP + LiClO<sub>4</sub>

Měření	$t [s]$	$\bar{t} [s]$	$\nu [mm^2/s]$	$\rho [g/cm^3]$	$\eta [mPa \cdot s]$
1	85,45	85	8,389	1,261	10,584
2	85,97				
3	83,66				
4	86,54				
5	86,12				

Tab. 48: Viskozita elektrolytu 50% propylenkarbonát + 50% sulfolan + 10% TEP + LiClO<sub>4</sub>

Měření	$t [s]$	$\bar{t} [s]$	$\nu [mm^2/s]$	$\rho [g/cm^3]$	$\eta [mPa \cdot s]$
1	102,95	102,8	10,146	1,265	12,8392
2	102,37				
3	102,38				
4	104,96				
5	104,08				

Tab. 49: Viskozita elektrolytu 25% propylenkarbonát + 75% sulfolan + 10% TEP + LiClO<sub>4</sub>

Měření	$t [s]$	$\bar{t} [s]$	$\nu [mm^2/s]$	$\rho [g/cm^3]$	$\eta [mPa \cdot s]$
1	138,49	137,4	13,561	1,266	17,176
2	137,46				
3	138,74				
4	137,71				
5	137,39				

Tab. 50: Viskozita elektrolytu 100% etylenkarbonát + 10% TEP + LiClO<sub>4</sub>

Měření	$t [s]$	$\bar{t} [s]$	$\nu [mm^2/s]$	$\rho [g/cm^3]$	$\eta [mPa \cdot s]$
1	48,46	48,7	4,80	1,274	6,123
2	47,98				
3	48,61				
4	49,63				
5	53,55				
6	48,98				
7	50,47				
8	48,93				
9	49,66				
10	47,41				

Tab. 51: Viskozita elektrolytu 75% etylenkarbonát + 25% sulfolan + 10% TEP + LiClO<sub>4</sub>

Měření	$t [s]$	$\bar{t} [s]$	$\nu [mm^2/s]$	$\rho [g/cm^3]$	$\eta [mPa \cdot s]$
1	63,74	62,8	6,198	1,361	8,440
2	63,12				
3	62,32				
4	63,65				
5	63,48				

Tab. 52: Viskozita elektrolytu 50% etylenkarbonát + 50% sulfolan + 10% TEP + LiClO<sub>4</sub>

Měření	$t [s]$	$\bar{t} [s]$	$\nu [mm^2/s]$	$\rho [g/cm^3]$	$\eta [mPa \cdot s]$
1	78,98	78,2	7,718	1,349	10,412
2	78,65				
3	78,32				
4	78,21				
5	79,87				

Tab. 53: Viskozita elektrolytu 25% etylenkarbonát + 75% sulfolan+10% TEP + LiClO<sub>4</sub>

Měření	$t [s]$	$\bar{t} [s]$	$\nu [mm^2/s]$	$\rho [g/cm^3]$	$\eta [mPa \cdot s]$
1	109,01	108,333	10,692	1,339	14,325
2	109,06				
3	109,69				
4	108,03				
5	108,99				

Tab. 54: Viskozita elektrolytu 100% sulfolan + 10% TEP + LiClO<sub>4</sub>

Měření	$t [s]$	$\bar{t} [s]$	$\nu [mm^2/s]$	$\rho [g/cm^3]$	$\eta [mPa \cdot s]$
1	252,47	251,4	24,813	1,297	32,192
2	251,56				
3	251,15				
4	252,19				
5	251,26				

Tab. 55: Viskozita elektrolytu 100% propylenkarbonát + 20% TEP + LiClO<sub>4</sub>

Měření	$t [s]$	$\bar{t} [s]$	$\nu [mm^2/s]$	$\rho [g/cm^3]$	$\eta [mPa \cdot s]$
1	47,19	46,8	4,619	1,166	5,386
2	47,48				
3	47,26				
4	46,35				
5	47,54				

Tab. 56: Viskozita elektrolytu 75% propylenkarbonát + 25% sulfolan + 20% TEP + LiClO<sub>4</sub>

Měření	$t [s]$	$\bar{t} [s]$	$\nu [mm^2/s]$	$\rho [g/cm^3]$	$\eta [mPa \cdot s]$
1	62,57	62,2	6,139	1,202	7,382
2	62,24				
3	62,36				
4	62,98				
5	63,68				

Tab. 57: Viskozita elektrolytu 50% propylenkarbonát + 50% sulfolan + 20% TEP + LiClO<sub>4</sub>

Měření	$t [s]$	$\bar{t} [s]$	$\nu [mm^2/s]$	$\rho [g/cm^3]$	$\eta [mPa \cdot s]$
1	80,39	79,4	7,836	1,231	9,648
2	79,54				
3	79,87				
4	79,97				
5	80,00				

Tab. 58: Viskozita elektrolytu 25% propylenkarbonát + 75% sulfolan + 20% TEP + LiClO<sub>4</sub>

Měření	$t [s]$	$\bar{t} [s]$	$\nu [mm^2/s]$	$\rho [g/cm^3]$	$\eta [mPa \cdot s]$
1	117,68	118,4	11,686	1,289	15,068
2	118,48				
3	119,59				
4	118,26				
5	120,78				

Tab. 59: Viskozita elektrolytu 100% etylenkarbonát + 20% TEP + LiClO<sub>4</sub>

Měření	$t [s]$	$\bar{t} [s]$	$\nu [mm^2/s]$	$\rho [g/cm^3]$	$\eta [mPa \cdot s]$
1	40,11	40,2	3,967	1,361	5,403
2	40,59				
3	40,61				
4	41,48				
5	40,39				

Tab. 60: Viskozita elektrolytu 75% etylenkarbonát + 25% sulfolan + 20% TEP + LiClO<sub>4</sub>

Měření	$t [s]$	$\bar{t} [s]$	$\nu [mm^2/s]$	$\rho [g/cm^3]$	$\eta [mPa \cdot s]$
1	55,48	54,2	5,349	1,325	7,091
2	54,98				
3	54,78				
4	54,48				
5	54,37				

Tab. 61: Viskozita elektrolytu 50% etylenkarbonát + 50% sulfolan + 20% TEP + LiClO<sub>4</sub>

Měření	$t [s]$	$\bar{t} [s]$	$\nu [mm^2/s]$	$\rho [g/cm^3]$	$\eta [mPa \cdot s]$
1	72,39	72,2	7,126	1,300	9,266
2	69,65				
3	75,37				
4	72,19				
5	73,33				

Tab. 62: Viskozita elektrolytu 25% etylenkarbonát + 75% sulfolan + 20% TEP + LiClO<sub>4</sub>

Měření	$t [s]$	$\bar{t} [s]$	$\nu [mm^2/s]$	$\rho [g/cm^3]$	$\eta [mPa \cdot s]$
1	109,49	108	10,659	1,280	13,644
2	105,43				
3	109,67				
4	109,39				
5	108,45				

Tab. 63: Viskozita elektrolytu 100% sulfolan + 20% TEP + LiClO<sub>4</sub>

Měření	$t [s]$	$\bar{t} [s]$	$\nu [mm^2/s]$	$\rho [g/cm^3]$	$\eta [mPa \cdot s]$
1	174,14	174,2	17,193	1,231	21,175
2	174,45				
3	174,92				
4	174,26				
5	175,64				

## 14.2 Tabulky naměřených hodnot vodivosti elektrolytů

Tab. 64: Vodivost elektrolytu sulfolan + propylenkarbonát + LiClO<sub>4</sub>

Elektrolyt		0% TEP		
SF [%]	PC [%]	R [ $\Omega$ ]	G [mS]	$\gamma [mS \cdot cm^{-1}]$
0	100	158,90	6,29	7,81
25	75	123,45	8,12	5,49
50	50	160,25	6,24	4,21
75	25	204,08	4,90	3,31
100	0	395,50	2,52	3,36

Tab. 65: Vodivost elektrolytu sulfolan + propylenkarbonát + 3% TEP + LiClO<sub>4</sub>

Elektrolyt		3 % TEP		
SF [%]	PC [%]	R [ $\Omega$ ]	G [ mS ]	$\gamma$ [ mS·cm <sup>-1</sup> ]
0	100	164,7	6,071	8,091
25	75	201,0	4,975	6,630
50	50	239,4	4,177	5,566
75	25	270,9	3,691	4,919
100	0	396,0	2,525	3,365

Tab. 66: Vodivost elektrolytu sulfolan + propylenkarbonát + 10% TEP + LiClO<sub>4</sub>

Elektrolyt		10% TEP		
SF [%]	PC [%]	R [ $\Omega$ ]	G [ mS ]	$\gamma$ [ mS·cm <sup>-1</sup> ]
0	100	161,9	6,176	8,231
25	75	196,3	5,094	6,788
50	50	232,5	4,301	5,731
75	25	271,5	3,683	4,908
100	0	395,5	2,528	3,369

Tab. 67: Vodivost elektrolytu sulfolan + propylenkarbonát + 20% TEP + LiClO<sub>4</sub>

Elektrolyt		20% TEP		
SF [%]	PC [%]	R [ $\Omega$ ]	G [ mS ]	$\gamma$ [ mS·cm <sup>-1</sup> ]
0	100	142,6	7,01	9,35
25	75	172,3	5,80	7,73
50	50	217,1	4,60	6,13
75	25	276,0	3,62	4,82
100	0	358,5	2,78	3,71

Tab. 68: Vodivost elektrolytu sulfolan + etylenkarbonát + LiClO<sub>4</sub>

Elektrolyt		0 % TEP		
SF [%]	EC [%]	R [ $\Omega$ ]	G [ mS ]	$\gamma$ [ mS·cm <sup>-1</sup> ]
0	100	116,6	8,57	10,42
25	75	105,8	9,45	6,39
50	50	147,05	6,8	4,59
75	25	246,3	4,06	2,74
100	0	395,5	2,52	3,36

Tab. 69: Vodivost elektrolytu sulfolan + etylenkarbonát + 3 % TEP + LiClO<sub>4</sub>

Elektrolyt		3 % TEP		
SF [%]	EC [%]	R [ $\Omega$ ]	G [ mS ]	$\gamma$ [ mS·cm <sup>-1</sup> ]
0	100	120,3	8,312	11,077
25	75	143,9	6,940	9,260
50	50	179,7	5,564	7,416
75	25	220,7	4,531	6,038
100	0	395,8	2,526	3,366

Tab. 70: Vodivost elektrolytu sulfolan + etylenkarbonát + 10 % TEP + LiClO<sub>4</sub>

Elektrolyt		10 % TEP		
SF [%]	EC [%]	R [ $\Omega$ ]	G [ mS ]	$\gamma$ [ mS·cm <sup>-1</sup> ]
0	100	121,3	8,244	10,98
25	75	141,1	7,087	9,444
50	50	174,6	5,727	7,632
75	25	217,4	4,599	6,129
100	0	396,1	2,524	3,364

Tab. 71: Vodivost elektrolytu sulfolan+ etylenkarbonát + 20% TEP + LiClO<sub>4</sub>

Elektrolyt		20% TEP		
SF [%]	EC [%]	R [ $\Omega$ ]	G [ mS ]	$\gamma$ [ mS·cm <sup>-1</sup> ]
0	100	99,03	10,10	13,46
25	75	139,0	7,190	9,580
50	50	185,5	5,390	7,180
75	25	246,2	4,060	5,410
100	0	358,5	2,780	3,710

### 14.3 Tabulky naměřených hodnot bodu vzplanutí elektrolytů

Tab. 72: Body vzplanutí pro elektrolyt 100% propylenkarbonát + 3% TEP + LiClO<sub>4</sub>

Vzorek 1		Vzorek 2		Vzorek 3		Vzorek 4		Vzorek 5	
$\vartheta$ [°C]	stav	$\vartheta$ [°C]	stav	$\vartheta$ [°C]	stav	$\vartheta$ [°C]	stav	$\vartheta$ [°C]	stav
140,0	Nic	143,0	Vz	142,0	Vz	141,0	Nic	141,0	Nic
141,0	Nic	144,0	Hoření	143,0	Nic	142,0	Nic	141,5	Nic
142,0	Nic					142,0	Nic	142,0	Nic
143,0	Vz					142,5	Vz	142,5	Nic
144,0	Hoření							143,0	Vz

Tab. 73: Body vzplanutí pro elektrolyt 75% propylenkarbonát + 25 % sulfolan + 3% TEP + LiClO<sub>4</sub>

Vzorek 1		Vzorek 2		Vzorek 3		Vzorek 4		Vzorek 5	
$\vartheta$ [°C]	stav	$\vartheta$ [°C]	stav	$\vartheta$ [°C]	stav	$\vartheta$ [°C]	stav	$\vartheta$ [°C]	stav
150,0	Nic	147,0	Nic	147,0	Nic	145,0	Nic	145,0	Nic
151,0	Nic	148,0	Vz	147,5	Vz	146,0	Nic	145,5	Nic
152,0	Nic	150,0	Hoření	148,0	Hoření	147,0	Nic	146,0	Nic
153,0	Vz					147,5	Vz	146,5	Vz
155,0	Hoření								

Tab. 74: Body vzplanutí pro elektrolyt 50% propylenkarbonát + 50 % sulfolan + 3% TEP + LiClO<sub>4</sub>

Vzorek 1		Vzorek 2		Vzorek 3		Vzorek 4		Vzorek 5	
θ [°C]	stav	θ [°C]	stav	θ [°C]	stav	θ [°C]	stav	θ [°C]	stav
145,0	Nic	148,0	Nic	149,0	Nic	147,0	Nic	148,0	Nic
150,0	Nic	149,0	Nic	149,5	Nic	148,0	Nic	149,0	Vz
152,0	Vz	150,0	Vz	150,0	Vz	149,0	Nic		
153,0	Hoření	151,0	Hoření			149,0	Vz		
155,0	Hoření								

Tab. 75: Body vzplanutí pro elektrolyt 25% propylenkarbonát + 75 % sulfolan + 3% TEP + LiClO<sub>4</sub>

Vzorek 1		Vzorek 2		Vzorek 3		Vzorek 4		Vzorek 5	
θ [°C]	stav	θ [°C]	stav	θ [°C]	stav	θ [°C]	stav	θ [°C]	stav
150,0	Nic	156,5	Nic	155,0	Nic	154,0	Nic	154,0	Nic
155,0	Nic	157,0	Nic	156,0	Vz	154,5	Nic	155,0	Nic
157,0	Vz	158,0	Nic			155,0	Nic	155,5	Nic
158,0	Hoření	159,0	Vz			155,5	Vz	156,0	Vz
		160,0	Hoření						

Tab. 76: Body vzplanutí pro elektrolyt 100% etylenkarbonát 3% TEP + LiClO<sub>4</sub>

Vzorek 1		Vzorek 2		Vzorek 3		Vzorek 4		Vzorek 5	
θ [°C]	stav	θ [°C]	stav	θ [°C]	stav	θ [°C]	stav	θ [°C]	stav
160,0	Nic	160,0	Nic	159,0	Nic	158,0	Nic	158,0	Nic
161,0	Nic	161,0	Vz	159,5	Nic	159,0	Nic	158,5	Nic
162,0	Nic			160,0	Nic	160,0	Vz	159,0	Vz
163,0	Nic			160,5	Nic				
164,0	Nic			161,0	Vz				
165,0	Vz								
170,0	Hoření								

Tab. 77: Body vzplanutí pro elektrolyt 75% etylenkarbonát + 25 % sulfolan + 3% TEP + LiClO<sub>4</sub>

Vzorek 1		Vzorek 2		Vzorek 3		Vzorek 4		Vzorek 5	
θ [°C]	stav	θ [°C]	stav	θ [°C]	stav	θ [°C]	stav	θ [°C]	stav
155,0	Nic	158,0	Nic	159,0	Nic	160,0	Nic	159,0	Nic
158,0	Nic	159,0	Nic	160,0	Nic	161,0	Nic	160,0	Nic
159,0	Nic	159,5	Nic	160,5	Nic	162,0	Nic	161,0	Nic
160,0	Nic	160,0	Vz	161,0	Nic	162,5	Vz	161,5	Nic
161,0	Vz			162,0	Vz			162,0	Vz

Tab. 78: Body vzplanutí pro elektrolyt 50% etylenkarbonát + 50 % sulfolan + 3% TEP + LiClO<sub>4</sub>

Vzorek 1		Vzorek 2		Vzorek 3		Vzorek 4		Vzorek 5	
θ [°C]	stav	θ [°C]	stav	θ [°C]	stav	θ [°C]	stav	θ [°C]	stav
160,0	Nic	160,0	Nic	161,0	Nic	160,0	Nic	160,0	Nic
162,0	Nic	162,0	Nic	162,0	Nic	161,0	Nic	161,0	Nic
164,0	Nic	164,0	Nic	163,0	Nic	162,0	Nic	161,5	Nic
166,0	Nic	165,0	Vz	164,0	Nic	163,0	Nic	162,0	Vz
168,0	Vz			164,5	Vz	163,5	Vz		

Tab. 79: Body vzplanutí pro elektrolyt 25% etylenkarbonát + 75 % sulfolan + 3% TEP + LiClO<sub>4</sub>

Vzorek 1		Vzorek 2		Vzorek 3		Vzorek 4		Vzorek 5	
θ [°C]	stav	θ [°C]	stav	θ [°C]	stav	θ [°C]	stav	θ [°C]	stav
160,0	Nic	161,0	Nic	160,0	Nic	160,0	Nic	162,0	Nic
161,0	Nic	162,0	Nic	161,0	Nic	161,0	Nic	162,5	Nic
161,5	Nic	163,0	Nic	162,0	Nic	162,0	Nic	163,0	Nic
162,0	Vz	164,0	Nic	162,5	Nic	163,0	Vz	163,5	Nic
165,0	Hoření	164,5	Vz	163,0	Vz			164,0	Vz

Tab. 80: Body vzplanutí pro elektrolyt 100% sulfolan + 3% TEP + LiClO<sub>4</sub>

Vzorek 1		Vzorek 2		Vzorek 3		Vzorek 4		Vzorek 5	
θ [°C]	stav	θ [°C]	stav	θ [°C]	stav	θ [°C]	stav	θ [°C]	stav
165,0	Nic	165,0	Nic	165,0	Nic	165,0	Nic	165,0	Nic
166,0	nic	166,0	Nic	166,0	Nic	166,0	Nic	166,0	Nic
167,0	Nic	167,0	Nic	167,0	Nic	167,0	Nic	167,0	Nic
168,0	Vz	167,5	Nic	168,0	Vz	167,5	Vz	167,5	Nic
170,0	Hoření	168,0	Vz					168,0	Vz

Tab. 81: Body vzplanutí pro elektrolyt 100% propylenkarbonát + 10% TEP + LiClO<sub>4</sub>

Vzorek 1		Vzorek 2		Vzorek 3		Vzorek 4		Vzorek 5	
θ [°C]	stav	θ [°C]	stav	θ [°C]	stav	θ [°C]	stav	θ [°C]	stav
138,0	Nic	140,0	Nic	140,0	Nic	142,5	Nic	140,0	Nic
139,0	Nic	141,5	Nic	142,5	Nic	143,5	Nic	141,0	Nic
140,0	Nic	142,0	Nic	143,0	Nic	144,0	Vz	141,5	Nic
141,0	Nic	142,5	Nic	143,5	Nic			142,0	Vz
142,0	Vz	143,0	Vz	144,0	Vz				

Tab. 82: Body vzplanutí pro elektrolyt 75% propylenkarbonát + 25% sulfolan + 10% TEP + LiClO<sub>4</sub>

Vzorek 1		Vzorek 2		Vzorek 3		Vzorek 4		Vzorek 5	
θ [°C]	stav	θ [°C]	stav	θ [°C]	stav	θ [°C]	stav	θ [°C]	stav
140,0	Nic	151,0	Nic	147,0	Nic	147,0	Nic	147,0	Nic
145,0	Nic	152,0	Vz	148,0	Nic	148,0	Nic	148,0	Nic
150,0	Nic	154,0	Hoření	149,0	Nic	148,5	Nic	148,5	Vz
151,0	Vz			150,0	Nic	149,0	Vz		
				151,0	Vz				

Tab. 83: Body vzplanutí pro elektrolyt 50% propylenkarbonát + 50 % sulfolan + 10% TEP + LiClO<sub>4</sub>

Vzorek 1		Vzorek 2		Vzorek 3		Vzorek 4		Vzorek 5	
θ [°C]	stav	θ [°C]	stav	θ [°C]	stav	θ [°C]	stav	θ [°C]	stav
151,0	Nic	152,0	Nic	151,0	Nic	150,0	Nic	151,0	Nic
152,0	Nic	153,0	Nic	152,0	Nic	151,0	Nic	152,0	Nic
153,0	Nic	154,0	Nic	152,5	Nic	152,0	Nic	153,0	Nic
154,0	Nic	154,5	Vz	153,0	Vz	152,5	Vz	154,0	Nic
155,0	Vz							155,0	Vz

Tab. 84: Body vzplanutí pro elektrolyt 25% propylenkarbonát + 75 % sulfolan + 10% TEP + LiClO<sub>4</sub>

Vzorek 1		Vzorek 2		Vzorek 3		Vzorek 4		Vzorek 5	
θ [°C]	stav	θ [°C]	stav	θ [°C]	stav	θ [°C]	stav	θ [°C]	stav
158,0	Nic	160,0	Nic	154,0	Nic	154,0	Nic	154,0	Nic
159,0	Nic	160,5	Nic	155,0	Nic	155,0	Nic	155,0	Nic
160,0	Nic	161,0	Nic	156,0	Nic	155,5	Nic	155,5	Nic
162,0	Nic	161,5	Nic	156,5	Vz	156,0	Vz	156,0	Vz
164,0	Vz	162,0	Vz						

Tab. 85: Body vzplanutí pro elektrolyt 100% etylenkarbonát + 10% TEP + LiClO<sub>4</sub>

Vzorek 1		Vzorek 2		Vzorek 3		Vzorek 4		Vzorek 5	
θ [°C]	stav	θ [°C]	stav	θ [°C]	stav	θ [°C]	stav	θ [°C]	stav
150,0	Nic	155,0	Nic	155,0	Nic	160,0	Nic	160,0	Nic
155,0	Nic	160,0	Nic	160,0	Nic	161,0	Nic	161,0	Nic
160,0	Nic	161,0	Nic	161,0	Nic	162,0	Nic	161,5	Nic
165,0	Nic	162,0	Nic	161,5	Vz	162,5	Nic	162,0	Vz
166,0	Nic	163,0	Vz			163,0	Nic		
167,0	Vz					163,5	Vz		

Tab. 86: Body vzplanutí pro elektrolyt 75% etylenkarbonát + 25 % sulfolan + 10% TEP + LiClO<sub>4</sub>

Vzorek 1		Vzorek 2		Vzorek 3		Vzorek 4		Vzorek 5	
θ [°C]	stav	θ [°C]	stav	θ [°C]	stav	θ [°C]	stav	θ [°C]	stav
155,0	Nic	161,0	Nic	161,0	Nic	161,0	Nic	161,0	Nic
160,0	Nic	162,0	Nic	162,0	Nic	162,0	Nic	162,0	Nic
162,0	Nic	163,0	Vz	163,0	Nic	163,0	Nic	163,0	Nic
163,0	Nic			164,0	Vz	164,0	Vz	164,0	Nic
165,0	Vz							164,5	Vz

Tab. 87: Body vzplanutí pro elektrolyt 50% etylenkarbonát + 50 % sulfolan + 10% TEP + LiClO<sub>4</sub>

Vzorek 1		Vzorek 2		Vzorek 3		Vzorek 4		Vzorek 5	
θ [°C]	stav	θ [°C]	stav	θ [°C]	stav	θ [°C]	stav	θ [°C]	stav
164,0	Nic	163,0	Nic	165,0	Nic	165,0	Nic	164,5	Nic
165,0	Nic	164,0	Nic	166,0	Nic	166,0	Nic	165,0	Vz
166,0	Nic	165,0	Nic	166,5	Nic	167,0	Vz		
167,0	Vz	165,5	Vz	167,0	Vz				

Tab. 88: Body vzplanutí pro elektrolyt 25% etylenkarbonát + 75 % sulfolan + 10% TEP + LiClO<sub>4</sub>

Vzorek 1		Vzorek 2		Vzorek 3		Vzorek 4		Vzorek 5	
θ [°C]	stav	T [°C]	stav	T [°C]	stav	T [°C]	stav	T [°C]	stav
161,0	Nic	162,0	Nic	164,0	Nic	165,0	Nic	165,0	Nic
162,0	Nic	163,0	Nic	165,0	Nic	166,0	Nic	166,0	Nic
163,0	Nic	164,0	Nic	166,0	Nic	167,0	Nic	167,0	Nic
164,0	Nic	165,0	Nic	167,0	Nic	167,5	Nic	168,0	Nic
165,0	Vz	165,5	Vz	167,5	Vz	168,0	Vz	168,5	Vz

Tab. 89: Body vzplanutí pro elektrolyt 100% sulfolan + 10% TEP + LiClO<sub>4</sub>

Vzorek 1		Vzorek 2		Vzorek 3		Vzorek 4		Vzorek 5	
θ [°C]	stav	θ [°C]	stav	θ [°C]	stav	θ [°C]	stav	θ [°C]	stav
167,0	Nic	166,0	Nic	165,0	Nic	165,0	Nic	165,0	Nic
168,0	Nic	167,0	Nic	166,0	Nic	166,0	Nic	166,0	Nic
169,0	Nic	168,0	Nic	167,0	Nic	167,0	Nic	167,0	Nic
170,0	Nic	169,0	Nic	168,0	Nic	167,5	Vz	168,0	Nic
171,0	Vz	170,0	Vz	168,5	Vz			168,5	Vz

Tab. 90: Body vzplanutí pro elektrolyt 100% propylenkarbonát + 20% TEP + LiClO<sub>4</sub>

Vzorek 1		Vzorek 2		Vzorek 3		Vzorek 4		Vzorek 5	
θ [°C]	stav	θ [°C]	stav	θ [°C]	stav	θ [°C]	stav	θ [°C]	stav
142,0	Nic	142,0	Nic	140,0	Nic	140,0	Nic	142,0	Nic
143,0	Nic	142,5	Nic	141,5	Nic	141,0	Nic	143,0	Nic
144,0	Nic	143,0	Nic	142,0	Nic	142,0	Nic	143,5	Vz
145,0	Nic	144,0	Nic	142,5	Vz	143,0	Vz		
146,0	Vz	144,5	Vz						

Tab. 91: Body vzplanutí pro elektrolyt 75% propylenkarbonát +25% sulfolan + 20% TEP + LiClO<sub>4</sub>

Vzorek 1		Vzorek 2		Vzorek 3		Vzorek 4		Vzorek 5	
θ [°C]	stav	θ [°C]	stav	θ [°C]	stav	θ [°C]	stav	θ [°C]	stav
145,0	Nic	146,0	Nic	148,0	Nic	150,0	Nic	148,0	Nic
146,0	Nic	147,0	Nic	149,0	Nic	151,0	Nic	149,0	Nic
147,0	Nic	148,0	Nic	150,0	Nic	152,0	Vz	150,0	Nic
148,0	Nic	149,0	Nic	151,0	Vz			150,5	Vz
149,0	Nic	150,0	Vz						
150,0	Nic								
151,0	Vz								

Tab. 92: Body vzplanutí pro elektrolyt 50% propylenkarbonát +50% sulfolan + 20% TEP + LiClO<sub>4</sub>

Vzorek 1		Vzorek 2		Vzorek 3		Vzorek 4		Vzorek 5	
θ [°C]	stav	θ [°C]	stav	θ [°C]	stav	θ [°C]	stav	θ [°C]	stav
155,0	Nic	155,0	Nic	155,0	Nic	154,0	Nic	155,5	Nic
156,0	Nic	156,0	Nic	156,0	Vz	155,0	Nic	156,0	Nic
157,0	Nic	157,0	Vz			156,0	Nic	156,5	Vz
158,0	Nic					157,0	Nic		
159,0	Vz					157,5	Vz		

Tab. 93: Body vzplanutí pro elektrolyt 25% propylenkarbonát +75% sulfolan + 20% TEP + LiClO<sub>4</sub>

Vzorek 1		Vzorek 2		Vzorek 3		Vzorek 4		Vzorek 5	
θ [°C]	stav	θ [°C]	stav	θ [°C]	stav	θ [°C]	stav	θ [°C]	stav
158,0	Nic	158,0	Nic	160,0	Nic	160,0	Nic	162,0	Nic
159,0	Nic	159,0	Nic	161,0	Nic	161,0	Nic	163,0	Nic
160,0	Nic	160,0	Nic	161,5	Nic	162,0	Nic	164,0	Nic
161,0	Nic	161,0	Nic	162,0	Nic	163,0	Nic	165,0	Vz
162,0	Nic	162,0	Vz	162,5	Vz	164,0	Vz		
163,0	Nic								
164,0	Vz								

Tab. 94: Body vzplanutí pro elektrolyt 100% etylenkarbonát + 20% TEP + LiClO<sub>4</sub>

Vzorek 1		Vzorek 2		Vzorek 3		Vzorek 4		Vzorek 5	
θ [°C]	stav	θ [°C]	stav	θ [°C]	stav	θ [°C]	stav	θ [°C]	stav
162,0	Nic	165,0	Nic	166,0	Nic	165,0	Nic	165,0	Nic
163,0	Nic	166,0	Nic	166,5	Nic	166,0	Nic	166,0	Nic
164,0	Nic	167,0	Vz	167,0	Vz	167,0	Vz	167,0	Nic
165,0	Nic							167,5	Vz
166,0	Vz								

Tab. 95: Body vzplanutí pro elektrolyt 75% etylenkarbonát +25% sulfolan + 20% TEP + LiClO<sub>4</sub>

Vzorek 1		Vzorek 2		Vzorek 3		Vzorek 4		Vzorek 5	
θ [°C]	stav	θ [°C]	stav	θ [°C]	stav	θ [°C]	stav	θ [°C]	stav
162,0	Nic	168,0	Nic	167,0	Nic	167,0	Nic	168,0	Nic
164,0	Nic	170,0	Nic	168,0	Nic	168,0	Nic	169,0	Vz
166,0	Nic	171,0	Vz	169,0	Nic	169,0	Vz		
168,0	Nic			170,0	Vz				
170,0	Vz								

Tab. 96: Body vzplanutí pro elektrolyt 50% etylenkarbonát +50% sulfolan + 20% TEP + LiClO<sub>4</sub>

Vzorek 1		Vzorek 2		Vzorek 3		Vzorek 4		Vzorek 5	
θ [°C]	stav	θ [°C]	stav	θ [°C]	stav	θ [°C]	stav	θ [°C]	stav
165,0	Nic	166,0	Nic	166,0	Nic	166,0	Nic	167,0	Nic
166,0	Nic	167,0	Nic	166,5	Nic	167,0	Nic	168,0	Nic
167,0	Nic	168,0	Vz	167,0	Nic	169,0	Nic	169,0	Vz
169,0	Vz			168,0	Vz	171,0	Vz		

Tab. 97: Body vzplanutí pro elektrolyt 25% etylenkarbonát +75% sulfolan + 20% TEP + LiClO<sub>4</sub>

Vzorek 1		Vzorek 2		Vzorek 3		Vzorek 4		Vzorek 5	
θ [°C]	stav	θ [°C]	stav	θ [°C]	stav	θ [°C]	stav	θ [°C]	stav
165,0	Nic	171,0	Nic	171,0	Nic	170,0	Nic	169,0	Nic
166,0	Nic	171,5	Nic	171,5	Vz	171,0	Nic	170,0	Nic
168,0	Nic	172,0	Vz			171,5	Vz	170,5	Nic
169,0	Nic							171,0	Vz
171,0	Nic								
173,0	Vz								

Tab. 98: Body vzplanutí pro elektrolyt 100% sulfolan + 20% TEP + LiClO<sub>4</sub>

Vzorek 1		Vzorek 2		Vzorek 3		Vzorek 4		Vzorek 5	
θ [°C]	stav	θ [°C]	stav	θ [°C]	stav	θ [°C]	stav	θ [°C]	stav
165,0	Nic	168,0	Nic	168,0	Nic	168,0	Nic	170,5	Nic
166,0	Nic	169,0	Nic	168,5	Nic	169,0	Nic	171,0	Nic
167,0	Nic	170,0	Vz	169,0	Vz	170,0	Vz	172,0	Vz
168,0	Nic								
169,0	Nic								
169,5	Vz								