



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH  
TECHNOLOGIÍ

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

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

# IÓNOVÉ KVAPALINY PRE ELEKTROCHEMICKÉ ZDROJE PRÚDU

IONIC LIQUIDS FOR ELECTROCHEMICAL POWER SOURCES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE  
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

PAVOL KOREC

VEDOUCÍ PRÁCE  
SUPERVISOR

doc. Ing. MARIE SEDLAŘÍKOVÁ, CSc

BRNO 2015



VYSOKÉ UČENÍ  
TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky  
a komunikačních technologií

Ústav elektrotechnologie

# Bakalářská práce

bakalářský studijní obor  
**Mikroelektronika a technologie**

**Student:** Pavol Korec

**ID:** 158166

**Ročník:** 3

**Akademický rok:** 2014/2015

## NÁZEV TÉMATU:

**Iontové kapaliny pro elektrochemické zdroje proudu**

## POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Prostudujte vlastnosti iontových kapalin.

Proměřte vodivost a potenciálové okno zadaných iontových kapalin .

U vybraných iontových kapalin zjistěte vliv přísady soli a rozpouštědla na tyto vlastnosti.

Výsledky vyhodnoťte a stanovte vhodnost využití těchto kapalin pro elektrochemické zdroje proudu.

## DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucí práce.

**Termín zadání:** 10.2.2015

**Termín odevzdání:** 4.6.2015

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

**Konzultanti bakalářské práce:**

**doc. Ing. Jiří Háze, Ph.D.**

*Předseda oborové rady*

## UPOZORNĚNÍ:

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

## **Abstrakt**

Bakalárska práca Iónové kvapaliny pre elektrochemické zdroje prúdu sa zaoberá meraním elektrických vlastností iónových kvapalín, konkrétne ich elektrickej vodivosti a veľkosti potenciálového okna, pre rozšírenie poznatkov o možnosti ich použitia ako elektrolytov lítium – iónových akumuláčnych článkov. Teoretická časť práce sa venuje vlastnostiam iónových kvapalín a ich využitiu, štruktúre a funkcii lítium – iónových akumulátorov a rozboru elektrochemickej impedančnej spektroskopie a cyklickej voltametrie. Praktická časť opisuje postup merania a vyhodnocuje výsledky merania vodivosti a potenciálového okna vybraných vzoriek iónových kvapalín a sleduje zmeny ich elektrických vlastností pridaním soli  $\text{LiBF}_4$  a rozpúšťadla propylenkarbonátu.

## **Abstract**

Bachelor thesis Ionic liquids for electrochemical power sources deals with the measurement of electrical properties of ionic liquids, their conductivity and potential window, to broaden the knowledge of their optional use as lithium – ion battery electrolytes. The theoretical section of the work deals with the properties and usage of ionic liquids, structure and functionality of lithium – ion batteries and measurement of electrochemical impedance spectroscopy and cyclic voltammetry. The practical section of the work describes the process of measuring the conductivity and potential window of ionic liquids, observes the changes made to the electrical properties of the samples by adding  $\text{LiBF}_4$  salt and propylenecarbonate solvent and summarizes results.

## **Kľúčové slová**

Iónové kvapaliny, lítium – iónové akumulátory, meranie vodivosti kvapalín, meranie potenciálového okna kvapalín.

## **Keywords**

Ionic liquids, lithium – ion batteries, measurement of conductivity of liquids, measurement of potential window of liquids.

## **Bibliografická citácia**

KOREC, P. *Iónové kvapaliny pre elektrochemické zdroje prúdu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačných technológií, 2015. 45 s. Vedúci bakalárskej práce doc. Ing. Marie Sedlářiková, CSc.

# Prohlášení

Prohlašuji, že svoji bakalářskou práci na téma „ Iónové kvapaliny pre elektrochemické zdroje prúdu “ jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské 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 bakalářské práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením tohoto projektu 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 18. prosince 2014

.....

podpis autora

# Poděkování

Děkuji vedoucímu bakalářské práce doc. Ing. Marii Sedlaříkové, CSc. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování projektu.

V Brně dňa 5. Juna 2015

.....

podpis autora

## OBSAH

Úvod .....	6
1 Iónové kvapaliny .....	7
1.1 Charakteristika iónových kvapalín .....	7
1.2 Porovnanie iónových kvapalín s bežným molekulárnymi rozpúšťadlami a ich využitie .....	7
1.3 Použitie iónových kvapalín ako elektrolytických roztokov v lítium - iónových akumuláčnych článkoch .....	8
2 Lítium – iónové akumuláčne články .....	10
2.1 Lítium .....	10
2.2 Lítiové batérie .....	10
2.3 Bezpečnosť lítium – iónových akumulátorov .....	10
2.4 Vlastnosti lítium – iónových akumulátorov .....	10
2.5 Štruktúra lítium – iónových batérií .....	11
3 Elektrochemická impedančná spektroskopia .....	13
4 Cyklická voltametria .....	15
5 Praktická časť .....	17
5.1 Meranie odporu a určenie vodivosti vzoriek iónových kvapalín a ich roztokov .....	17
5.1.1 Príprava kalibračnej vzorky, meranie odporu kalibračnej vzorky elektrochemickou impedančnou spektroskopiou a určenie kalibračnej konštanty meracej cely .....	17
5.1.2 Meranie odporu a určenie vodivosti iónových kvapalín metyl tributyl fosfónia TFSI, trimetyl silylmetyl tributyl fosfónia TFSI, EMIM (etyl trimetylimidazolium) TFSI, EMIM (etyl trimetylimidazolium) tetrafluoraborátu a BMIM (butyl trimetylimidazolium) tetrafluoraborátu .....	18
5.1.3 Meranie odporu a určenie vodivosti roztokov iónových kvapalín metyl tributyl fosfónia TFSI a trimetyl silylmetyl tributyl fosfónia TFSI, soli $\text{LiBF}_4$ a rozpúšťadla propylenkarbonátu .....	21
5.1.4 Meranie odporu a určenie vodivosti roztokov iónových kvapalín EMIM (etyl trimetylimidazolium) TFSI a EMIM (etyl trimetylimidazolium) tetrafluoraborátu, soli $\text{LiBF}_4$ a rozpúšťadla propylenkarbonátu .....	24
5.1.4 Meranie odporu a určenie vodivosti roztoku iónovej kvapaliny BMIM (butyl trimetylimidazolium) tetrafluoraborátu, soli $\text{LiBF}_4$ a rozpúšťadla propylenkarbonátu .....	28
5.2 Meranie šírky potenciálového okna iónových kvapalín a ich roztokov .....	32
5.2.1 Meranie šírky potenciálového okna iónovej kvapaliny metyl tributyl fosfónia TFSI .....	32
5.2.2 Meranie šírky potenciálového okna iónovej kvapaliny trimetyl silylmetyl tributyl fosfónia TFSI .....	33
5.2.3 Meranie šírky potenciálového okna iónovej kvapaliny EMIM (etyl trimetylimidazolium) TFSI .....	34

5.2.4 Meranie šírky potenciálového okna iónovej kvapaliny EMIM (etyl trimetylimidazolium) tetrafluoraborát .....	35
5.2.5 Meranie šírky potenciálového okna iónovej kvapaliny BMIM (butyl trimetylimidazolium) tetrafluoraborátu .....	36
5.3 Vyhodnotenie výsledkov meraní elektrických vlastností iónových kvapalín .....	38
5.3.1 Vyhodnotenie vodivostí iónových kvapalín .....	38
5.3.2 Vyhodnotenie veľkostí potenciálových okien iónových kvapalín .....	40
5.3.3 Vyhodnotenie vhodnosti použitia meraných vzoriek iónových kvapalín ako elektrolytov elektrochemických zdrojov prúdu .....	41
6 Záver.....	42
Použitá literatúra .....	43
Zoznam obrázkov .....	44
Zoznam tabuliek.....	45

## Úvod

Pre stále narastajúci energetický dopyt, obmedzenie dodávok energie a dopad spotrebovanej energie, vyprodukovanej dnes bežnými spôsobmi, na životné prostredie, sú alternatívne zdroje energie a nové spôsoby uskladnenia energie, oblasťou záujmu vedy.

Lítium – iónové akumulčné články patria v dnešnej dobe medzi najrozšírenejšie a najviac využívané akumulčné články, najmä v oblasti použitia v prenosných zariadeniach.

Iónové kvapaliny predstavujú možnosť nahradenia bežných elektrolytov lítium – iónových akumulátorov, so zámerom zníženia bezpečnostných rizík súvisiacich s používaním týchto akumulátorov a zvýšenia ich kapacity.

Bakalárska práca sa zameriava na teoretický rozbor možnosti použitia iónových kvapalín ako elektrolytov v lítium – iónových akumulátoroch, meranie vodivosti a potenciálového okna ich vybraných vzoriek a pozorovanie zmien týchto elektrických vlastností vzoriek pridaním soli  $\text{LiBF}_4$  a rozpúšťadla propylenkarbonátu.

# 1 Iónové kvapaliny

## 1.1 Charakteristika iónových kvapalín

Iónové kvapaliny sú soli, látky ktoré sú tvorené iónmi, v tekutom stave. Iónovými kvapalinami sa označujú soli, ktoré existujú v tekutom skupenstve pri teplote nižšej ako je 100°C. Množstvo iónových kvapalín je kvapalných pri izbovej teplote (označované anglicky ako room temperature ionic liquids – RTIL) a niektoré dosahujú bod topenia už pri -96°C.

Iónové kvapaliny sa skladajú výlučne z iónových párov a iónov, ktoré vznikli rozkladom takýchto párov. Tieto látky dokážu byť v kvapalnom stave, pri teplotách nižších ako 100°C, pri dvoch podmienkach, ich katióny musia byť veľké a nesymetrické, a anióny musia mať delokalizovaný elektrický náboj. Tieto dve vlastnosti zabraňujú vytvoreniu pravidelnej kryštalickej štruktúry v látke a jej tuhnutiu. [1]

## 1.2 Porovnanie iónových kvapalín s bežným molekulárnymi rozpúšťadlami a ich využitie

Množstvo reakcií môže prebiehať v iónových kvapalinách rovnako ako v bežných rozpúšťadlách, niektoré dokonca ešte efektívnejšie. Avšak chemické interakcie v iónových kvapalinách prebiehajú výrazne odlišne, ako v molekulárnych rozpúšťadlách, vďaka čomu vykazujú iónové kvapaliny v porovnaní s molekulárnymi rozpúšťadlami niektoré pozitívne vlastnosti:

- 1.) veľmi nízky tlak pary nad kvapalinou, pri teplote nižšej ako 100°C
- 2.) veľa možných iónových kombinácií v látke
- 3.) široké potenciálové okno
- 4.) odolnosť voči vznieteniu, tepelná stabilita
- 5.) vysoká vodivosť.

Tieto výhody poskytujú možnosť použiť iónové kyseliny ako alternatívne rozpúšťadlá.

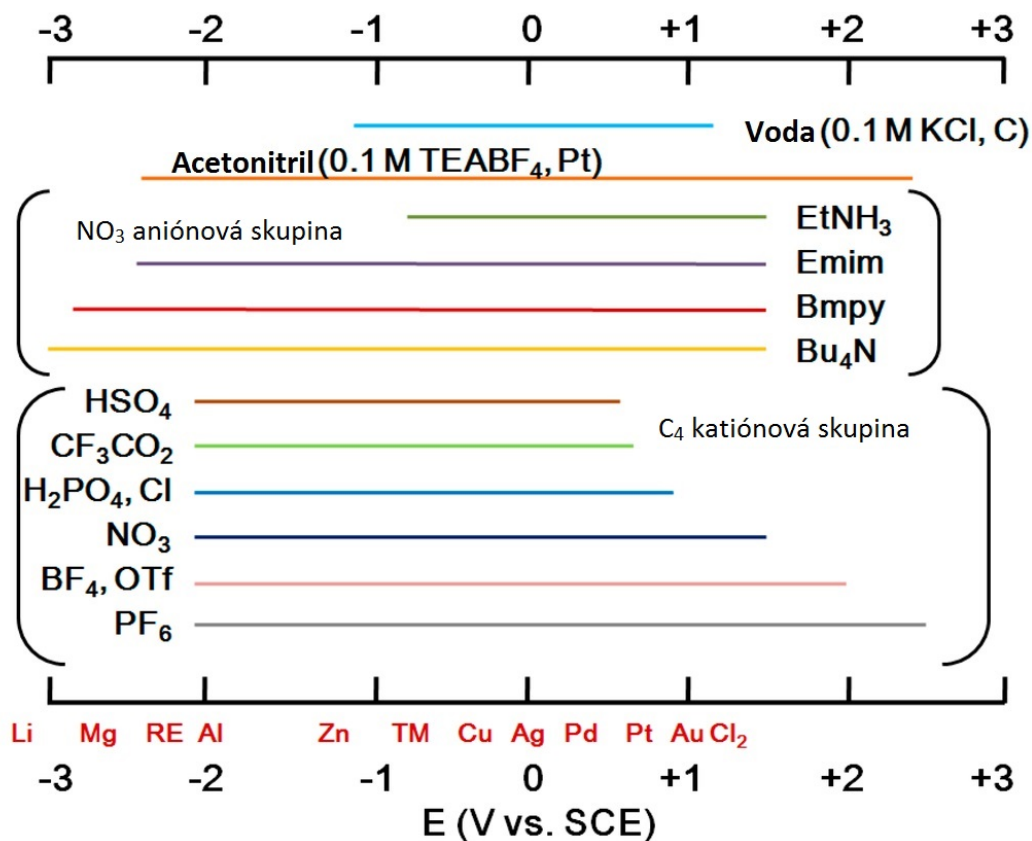
Vďaka nízkemu tlaku pár nad povrchom iónových kvapalín, sú tieto kvapaliny vnímané pozitívne pre ich dopad na životné prostredie, v porovnaní s inými molekulárnymi rozpúšťadlami, ktorých tlak pár nad povrchom je väčší a dochádza u nich k väčšiemu výparu organických kyselín, ktoré sú pre životné prostredie škodlivé. Napriek tomu, že existujú iónové kvapaliny ktoré nie sú toxické, množstvo z nich je vysoko toxických, preto môže byť tvrdenie, že iónové kvapaliny nemajú na životné prostredie negatívny vplyv, pomerne zavádzajúci. Iónové kvapaliny je možné upravovať, pre dosiahnutie ich požadovaných vlastností, zmena pomeru katiónov k aniónom, alebo použitie iného druhu katiónu či aniónu v iónových kvapalinách môže viesť k výraznej zmene takýchto vlastností. Molekulárne rozpúšťadlá naopak poskytujú iba málo možností, ako upraviť ich vlastnosti. Vo vedeckej praxi to znamená že existuje širšia možnosť vybrať si kvapalinu podľa požadovaných vlastností, oproti bežným rozpúšťadlám, ktoré sú viac výberovo obmedzené.

Ďalšie z vlastností iónových kvapalín, ako sú: široké potenciálové okno, odolnosť voči vznieteniu, vysoká vodivosť a rozpustnosť solí kovov, nám poskytujú možnosť ich použitia, ako elektrolyty pre lítium – iónové akumulátory, alebo superkondenzátory.

Iónové kvapaliny je možné aplikovať aj v biopalivových článkoch, využívajúcich celulózu, alebo použiť pri odstraňovaní kyselín. [1]

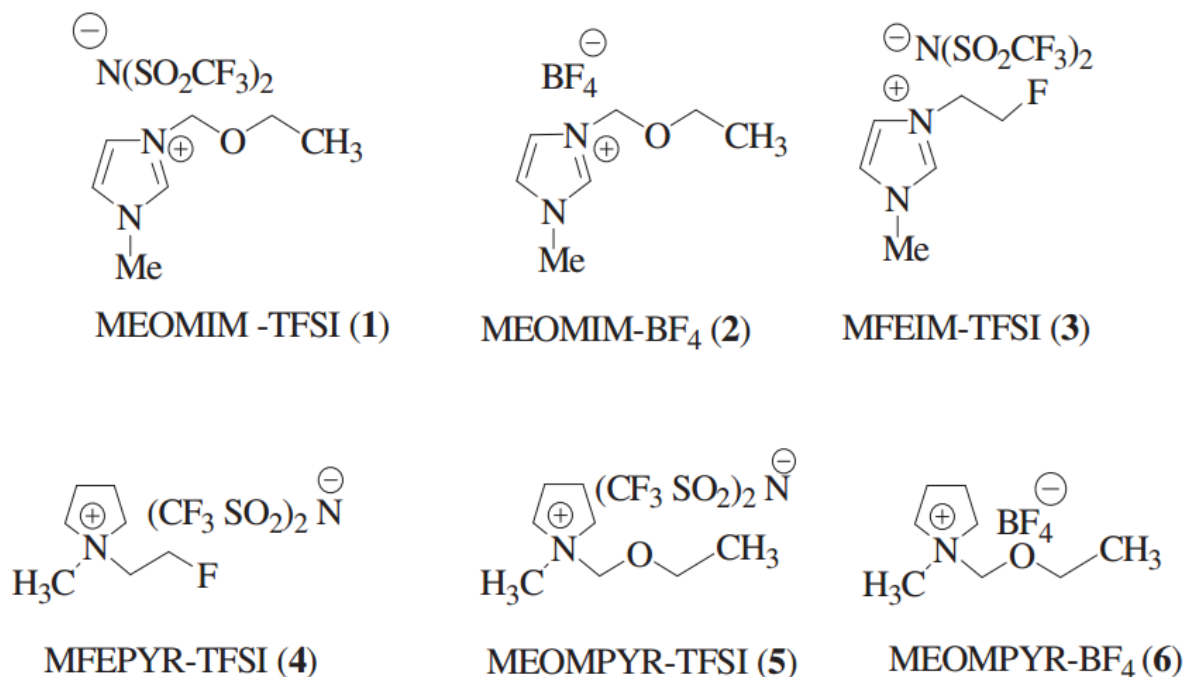
### 1.3 Použitie iónových kvapalín ako elektrolytických roztokov v lítium - iónových akumuláčnych článkoch

Komerčne používané elektrolyty tvorené uhličítymi roztokmi (etylenkarbonátu (EC), propylenkarbonátu (PC), dimetylkarbonátu (DMC) etyl metylkarbonátu (EMC) a dietylkarbonátu (DEC)) s prídavkami soli  $\text{LiPF}_4$ , dosahujú pri izbovej teplote ( $25^\circ\text{C}$  až  $30^\circ\text{C}$ ) hodnôt vodivosti približne  $10$  až  $11 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Dôležitý nedostatok bežného elektrolytického roztoku lítiových batérií, uhličitanu etylnatého – dimetylkarbonátu (anglicky ethylene carbonate-dimethyl carbonate (EMC-DMC)), je jeho slabá iónová vodivosť. Ďalší z nedostatkov EMC-DMC je jeho malé potenciálové okno. Bolo zistené že náhodné prebitie lítiovej batérie, využívajúcej roztok uhličitanu etylnatého – dimetylkarbonátu, môže viesť k prudkej oxidácii a zničeniu batérie. Pretože bolo zistené, že v bunkách lítiových batérií môže opakovane dochádzať k vedľajším reakciám, boli vykonané úpravy za použitia aprotických štvorzložkových amóniových solí, k vyriešeniu tohto problému. Hlavnou výhodou používania iónových kvapalín v lítiových batériách je ich bezpečnosť. Spomínané nechcené vedľajšie účinky v organickom elektrolyte etyl metylkarbonát – dimetylkarbonátu (EMC-DMC) môžu v prípade skratu alebo prebitia spôsobiť oheň, alebo dokonca explóziu. Pričom tento problém nepredstavuje závažné nebezpečenstvo pri pomerne malých lítiových batériách, pri batériách používaných pre uskladňovanie väčšieho množstva energie predstavuje vážne bezpečnostné riziko, ktoré je pred začatím používania týchto batérií nutné odstrániť. Iónové kvapaliny v tomto smere predstavujú možnosť použitia, pričom sú stabilnejšie, menej sa odparujú a sú odolné voči vznieteniu. Hodnoty elektrickej vodivosti a potenciálového okna iónových kvapalín sú porovnateľné s hodnotami organického elektrolytu etyl metylkarbonát – dimetylkarbonátu (EMC-DMC) a inými komerčne používanými elektrolytmi založenými na bázy organických riedidiel, stabilita iónových kvapalín je ešte lepšia. Obrázok 1 naznačuje že iónové kvapaliny majú široké potenciálové okno, v porovnaní s vodou obsahujúcou určité množstvo soli KCl. [1][2]



Obrázok 1: Potenciálové okno vody a niektorých iónových kvapalín

Príkladom iónových kvapalín použiteľných ako elektrolytov v lítium iónových akumuláčnych článkoch sú vďaka ich priaznivým fyzikálnochemickým a elektrochemickým vlastnostiam iónové kvapaliny na bázy imidazoliumu (Obrázok 2 (hore)), piperidiniumu a pyrrolidiniumu (Obrázok 2 (dole)). Tieto kvapaliny vykazujú nízku prchavosť, horľavosť a široké potenciálové okno, avšak pre ich vysokú viskozitu je ich výkonnosť pri nízkych teplotách neuspokojivá, pre použitie v štandardných akumuláčnych článkoch. Bolo zistené že iónové kvapaliny na bázy TFSI aniónov sú teplotne a elektrochemicky stabilnejšie ako iónové kvapaliny na bázy  $\text{BF}_4$ .



Obrázok 2: Chemické štruktúry iónových kvapalín na bázy imidazoliumu (hore) a pyrrolidiniumu (dole), derivovaných z alkoxyalkylu a flúoralkylu

Napriek tomu že bol dosiahnutý pokrok pri zavádzaní iónových kvapalín do lítium- iónových, ako aj lítium - vzduchových batérií, pred tým aby sa mohli začať komerčne využívať, je ešte nutné aby ich cena klesla a ich výkon vzrástol. [1][3]

## 2 Lítium – iónové akumulčné články

Prvý lítium – iónový akumulčný článok (nazývaný aj v skratke Li – ion akumulčný článok) voľne dostupný na trhu bol vyrobený v roku 1991 spoločnosťou Sony.

### 2.1 Lítium

Lítium(Li) je prvý alkalický kov v periodickej tabuľke prvkov. V prírode sa nachádza ako zmes izotopov  $Li_6$  a  $Li_7$ . Je to najľahší tuhý kov, je mäkký, strieborno-bielej farby, má nízku teplotu tavenia a je reaktívny. Medzi jeho najvýraznejšie vlastností patrí vysoká merná tepelná kapacita, vysoká teplotná vodivosť a veľmi nízka hustota. Taktiež má zo všetkých kovov najvyšší elektrochemický potenciál a poskytuje najviac mernej energie v pomere k jeho váhe. [4][5]

### 2.2 Lítiové batérie

Prvá komerčne dostupná nenabíjateľná lítiová batéria vznikla v roku 1970. Následné pokusy vytvoriť nabíjateľnú lítiovú batériu neuspeli z dôvodu nestability anódy tvorenej lítiovým kovom, najmä počas nabíjania batérie, a z toho vyplývajúcich bezpečnostných dôvodov. Z týchto dôvodov vznikla batéria v ktorej boli časti pôvodne tvorené kovovým lítiom nahradené nekovovými zlúčeninami využívajúcimi ióny lítia, lítium – iónová batéria. [5]

### 2.3 Bezpečnosť lítium – iónových akumulátorov

Napriek nižšej špecifickej energie, akú má kov lítia, je použitie lítiových iónov v batériách bezpečné, ak sa pri ich výrobe dodržia bezpečnostné postupy k udržaniu napätia a prúdu na bezpečných hladinách a zároveň tieto batérie budú obsahovať ochranné prvky. Tieto ochranné prvky sa rozdeľujú do niekoľkých stupňov a zaisťujú bezpečnosť používania batérií bežných užívateľov pri skoro všetkých situáciách. Medzi tieto prvky patria vnútorné a vonkajšie ochranné prvky. Vnútorné ochranné prvky batérie zahŕňajú zabudovaný teplotný spínač (PTC), ktorého úlohou je ochrana proti vysokému nárastu prúdu, zariadenie pre prerušenie obvodu (CID), ktoré v prípade zvýšenia vnútorného tlaku batérie na 1000 kPa, ako dôsledku prebitia, otvorí obvod a bezpečnostný ventil uvoľňujúci plyn z batérie v prípade rýchleho nárastu tlaku v batérii. Medzi vonkajšie ochranné prvky ďalej patrí ochranný elektrický obvod zabráňujúci prekročeniu nabíjacieho napätia 4,30 V článku, poistka prerušujúca prúd v prípade zvýšenia povrchovej teploty článku na 90 °C a kontrolný obvod, ktorý obvod rozopne v prípade prílišného vybitia, asi pri 2,20 V na článok. Každý článok viacnásobného usporiadania batérie zároveň potrebuje samostatnú kontrolu. Pre možnosť výskytu závady vo vnútri článku je nutné vykonať ďalšie ochranné opatrenia. Tieto ochranné prvky sa neskôr prejavujú na cene batérie. [6]

### 2.4 Vlastnosti lítium – iónových akumulátorov

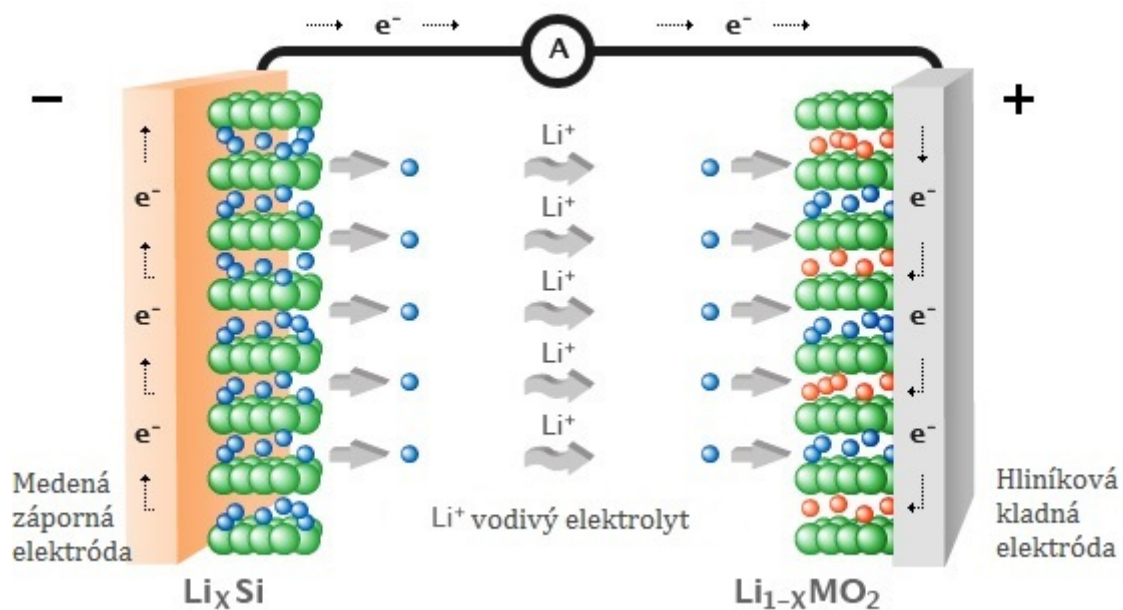
Merná energia lítium – iónovej batérie je v porovnaní s nikel – kadmiovou (NiCd) batériou dvojnásobne vyššia a menovité napätie lítium – iónovej batérie je 3,60 V, v porovnaní s 1,20 V nikel – kadmiovej. Zlepšenie aktívnych materiálov elektród lítium – iónových batérií má predpoklad následného zvýšenia energetickej hustoty. Zaťažovacie charakteristiky batérie sú dobré a plochá krivka vybíjacej charakteristiky poskytuje efektívne využitie akumulovanej energie v požadovanom napäťovom rozsahu od 3,70 do 2,80 voltu na článok. Lítium – iónová batéria formátu 18650

(valcovitá batéria s rozmermi 18x65 mm) s vysokou energetickou hustotou dokáže v dnešnej dobe obsiahnuť kapacitu 3000 mAh. Zvýšenie mernej energie a absencia toxických látok viedli k zavedeniu lítium – iónových batérií pre všeobecné použitie pre prenosné aplikácie, hlavne v spotrebnom priemysle. Postupne sa tento spôsob uskladňovania energie začína využívať aj v odvetví ťažkého priemyslu, včetně zdrojov energie pre dopravné prostriedky.

Lítium – iónové batérie sú nenáročné na údržbu a nenastáva pri nich takzvaný pamäťový efekt, pri ktorom dochádza k znižovaniu kapacity batérie, ak nebola pred opakovaným nabitím úplne vybitá. Strata energie pri nečinnosti je o viac ako polovicu menšia ako pri niklových batériách. Nevýhoda lítium – iónových akumulátorov spočíva v nutnosti ich ochranných prvkov a v ich vysokej cene. [6]

## 2.5 Štruktúra lítium – iónových batérií

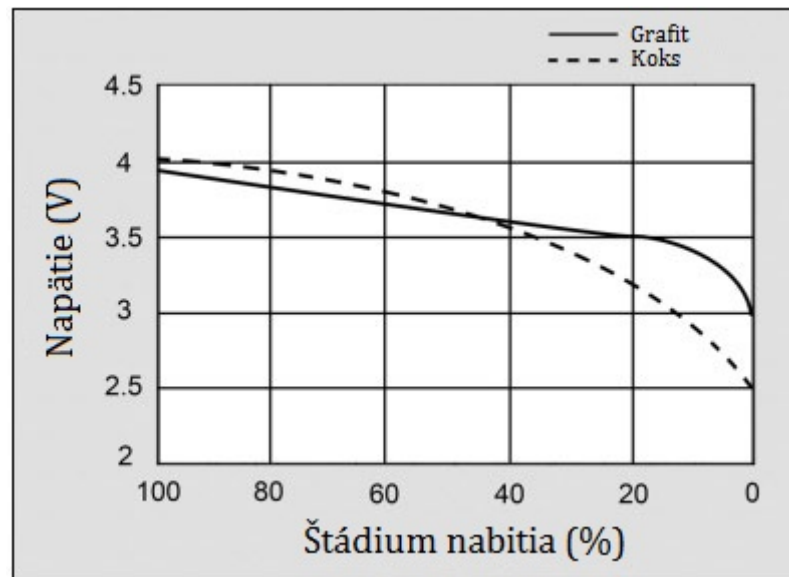
Podobne ako olovené a niklové batérie, lítium – iónové batérie používajú katódu (kladnú elektródu), anódu (zápornú elektródu) a elektrolyt ako vodič. Počas vybíjania prechádzajú ióny z anódy na katódu cez elektrolyt a separátor, pričom elektróny tečú cez elektrický obvod, pri nabíjaní dochádza k opačnému pohybu. Proces vybíjania batérie je znázornený na Obrázku 3. [7]



Obrázok 3: Vybíjanie lítium – iónovej batérie

Lítium – iónových batérií existuje mnoho variant, ktoré sa líšia vo výkone. Vlastnosti batérií ovplyvňuje najviac materiál z ktorého je vyrobená katóda. Bežné materiály pre výrobu katódy sú  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiFePO}_4$  a  $\text{LiNiMnCoO}_2$ . Všetky z týchto materiálov majú určitú teoretickúmernú energiu ako aj dané limity (lítiové ióny majú teoretickú kapacitu 2000 kWh, viac ako desaťnásobok bežnej lítium – iónovej batérie).

Pôvodná batéria vyrobená firmou Sony používala anódu vyrobenú z koksu. Väčšina výrobcov batérií neskôr prešla ku grafitu, pre dosiahnutie plochejšej vybíjacej charakteristiky. Z uhlíkových materiálov je v dnešnej dobe grafit najčastejšie využívaný anodický materiál, nasledovaný tvrdým a mäkkým uhlíkom. Porovnanie vybíjacej charakteristiky koksovej a grafitovej anódy je zobrazené na Obrázku 4.



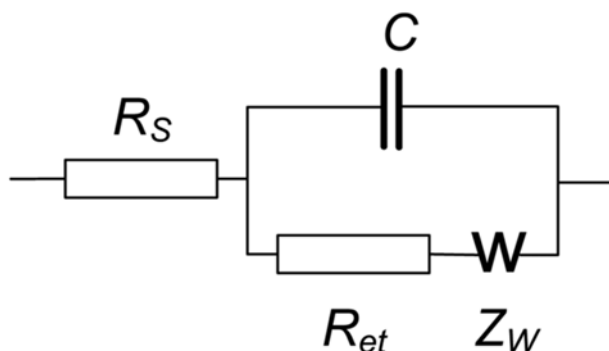
Obrázok 4: Porovnanie anodických materiálov koksu a grafitu na vybíjacej charakteristike lítium – iónovej batérie

Vylepšenia anód prebiehajú neustále, pričom je niekoľko prídavkov vo fázy výskumu, medzi ne patria zliatiny na bázy kremíku. Kombinovanie katódového a anódového materiálu umožňuje výrobcovi vylepšovať štandardné vlastnosti batérií, avšak vylepšenie jednej vlastnosti môže zhoršiť vlastnosť inú. [5]

### 3 Elektrochemická impedančná spektroskopia

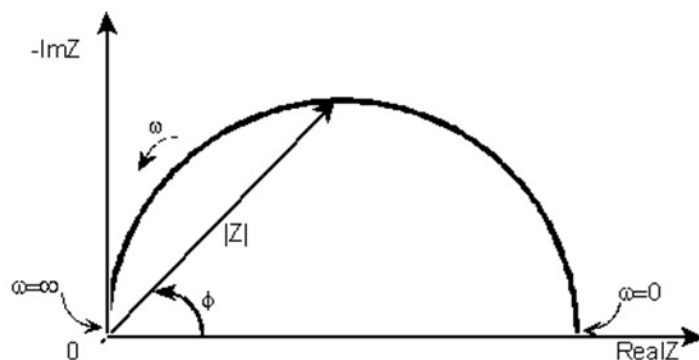
Elektrochemická impedančná spektroskopia (EIS) je dlho využívaná metóda pre štúdium a popis elektrochemických systémov a meranie vodivosti a permitivity tekutín a plynov.

Impedančné meranie prebieha pomocou vytvorenia slabého harmonického napätia medzi elektródami meracej cely (typicky v rozmedzí 2 až 10 mV) a vyhodnocovania prúdovej odozvy, na toto napätie. Frekvencia napätia sa mení s časom, pričom obvykle sa postupuje z vyšších frekvencií k nižším a meranie môže prebiehať napríklad v rozsahu frekvencií od 1 MHz do 0,1 mHz. Frekvencie sa zadávajú buď postupne, single-sine technika, alebo superpozíciou viacerých frekvencií, multi-sine technika. Výhodou merania pomocou single-sine je vyššia presnosť a možnosť merania pri vyšších frekvenciách, nevýhodou je nižšia rýchlosť merní pri nízkych frekvenciách. Prúdová odozva s rovnakou fázou definuje reálnu(odporovú) zložku impedancie, pričom prúd s fázovým posunom oproti budiacemu napätiu definuje imaginárnu(kapacitnú) zložku impedancie. Striedavé budiace napätie by malo byť natoľko nízke, aby bola odozva systému lineárna a umožňovalo tak analýzu pomocou vytvorenia charakteristického jednoduchého ekvivalentného obvodu. Namerané dáta sú ďalej preložené krivkou, popísanou rovnicou odpovedajúcemu elektrickému obvodu. Meraný systém je opísaný zapojením obsahujúcim elektrické prvky, ktoré nahrádzajú skutočný dej prebiehajúci na fázovom rozhraní elektródy a elektrolytu. Medzi tieto prvky patria reálne prvky z elektrochemickej praxe, ako odpor roztoku  $R_s$ , odpor prenosu náboja  $R_{et}$  a kapacitu dvojvrstvy popísaná kondenzátorom  $C$ , alebo prvky špecifické len pre elektrochémiu, napríklad Warburgová impedancia  $Z_w$ . Warburgová impedancia popisuje difúzne riadené procesy, či chovanie systému, pri ktorom sa mení elektrochemická aktivita naprieč elektródov. Najjednoduchším zapojením je Randlesov obvod (Obrázok 5).



Obrázok 5: Randlesov obvod

Vydelením vkladného napätia vzorkovaným prúdom je získaná impedancia  $Z$ , tvorená reálnou a imaginárnou zložkou, ktorú možno prepočítať na fázový posun  $\theta$  ( $\tan \theta = \text{Im}/\text{Re}$ ) a absolútnu hodnotu impedancie  $|Z|$  ( $|Z| = \sqrt{\text{Re}^2 + \text{Im}^2}$ ). Získané závislosti sa zobrazujú niekoľkými spôsobmi, medzi najčastejšie z nich patrí Nyquistov graf, ktorý je zobrazený pre Randlesov obvod na Obrázoku 6.

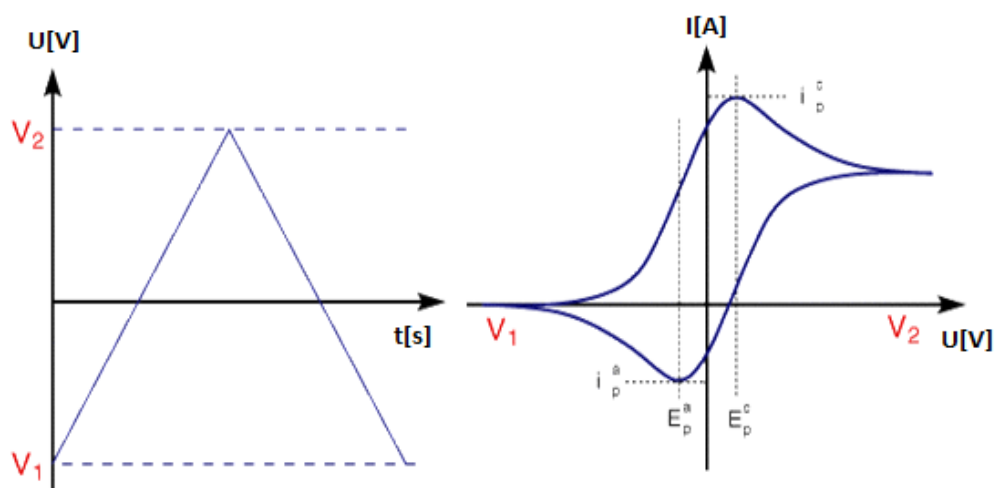


Obrázok 6: Nyquistov graf pre Randlesov obvod

V Nyquistovom grafe vynášame reálnu zložku impedancie v závislosti na imaginárnej, graf teda explicitne neobsahuje nezávislú premennú frekvenciu. Pre vysoké frekvencie sa chová kondenzátor ako vodič a celková impedancia je daná iba odporom  $R_s$ . Pre nízke frekvencie sa zase chová kondenzátor ako izolant a celková impedancia je daná súčtom odporov  $R_s$  a  $R_{et}$ . Zmena vodivosti roztoku ( $R_s$ ) spôsobí posun kruhu po ose x. Odpor k prenosu náboja ( $R_{et}$ ) mení veľkosť polkruhu. Zmena kapacity sa v Nyquistovom grafe prejaví zmenou rozloženia bodov na polkruhu. [8][9]

## 4 Cyklická voltametria

Cyklická voltametria (anglicky cyclic voltammetry, CV) je jednou z metód odvodených od polarografie, pri ktorej prechádza skúmanou sústavou elektrický prúd. Pri CV je skúmaný roztok podrobený potenciálu vloženému na elektródy nasledujúcim spôsobom: potenciál je lineárne zvyšovaný od počiatočného (initial) k “zlomovému” (vertex) potenciálu, pričom ide o scan smerom dopredu (forward scan) a potom je znižovaný ku konečnému (final) potenciálu, vtedy ide o spätný (reverse) scan, priebeh je zobrazený na Obrázku 7 (vľavo). Počiatočný potenciál je väčšinou zhodný s konečným potenciálom, scan smerom dopredu a následne dozadu potom tvoria jeden cyklus. Podľa potreby sa vykonávajú jeden alebo viacej cyklov, ak je technika obmedzená len na polovicu cyklu, hovoríme o lineárne rozmetanej technike (linear sweep voltammetry, LSV). Rýchlosť, s akou je potenciál menený (scan rate), určuje časové okno experimentu. Výsledkom CV experimentu je závislosť prúdu tečúceho sústavou na vloženom napätí, tzv. voltamogram, zobrazený na Obrázku 7 (vpravo).



Obrázok 7: Tvar vkladaneho napätia (vľavo) a výsledná charakteristika merania CV - voltamogram (vpravo)

V prípade že sa sústredíme na meranie celkového napätia cely, ako je tomu pri štúdiu energetických zariadení (akumulačné články, palivové články, superkondenzátory), je používané zapojenie s dvomi elektródami. Dvojelektrodové zapojenie je jednoduchšie ako trojelektrodové avšak výsledky merania a analýzy sú často zložitejšie. Pri tomto zapojení sú elektródy cez ktoré tečie prúd použité aj ako meracie. Pri meraní je použitá pracovná a referenčná elektróda, ktorá zároveň plní funkciu pomocnej elektródy, používanej v trojelektrodovom zapojení. Zapojenie s dvomi elektródami sa používa aj v prípade že sa napätie pomocnej elektródy počas experimentu nemení. Toto zapojenie sa všeobecne využíva v systémoch ktoré vykazujú veľmi nízke hodnoty prúdov alebo meranie prebieha pomerne krátku dobu, pracovná elektróda musí byť zároveň omnoho väčšia ako referenčná a zároveň pomocná elektróda.

Roztok vhodný pre voltametrické štúdium musí obsahovať okrem skúmanej látky ešte nadbytok pomocného (indiferentného) elektrolytu. Koncentrácia pomocného elektrolytu by mala byť taká, aby iónová sila skúmanej látky tvorila maximálne 3% z celkovej iónovej sily roztoku. Pri práci s pevnými elektródami je potrebné material elektródy pred každým scanom vyleštiť pomocou oxidu hlinitého (sklenený uhlík), alebo diamantovou pastou (kovové elektródy). V určitých prípadoch postačuje na elektródu vložiť dostatočne vysoký potenciál, ktorý spôsobí desorbciu nečistôt z povrchu elektródy a oxidáciu alebo redukciu povrchovej vrstvy (tzv. elektrochemické čistenie elektródy).

Elektrolýza prebieha iba v malej vrstve v okolí elektródy, preto je možné získať z jedného roztoku prakticky neobmedzený počet voltamogramov. Potenciál vložený na elektródu môže spôsobiť oxidáciu alebo redukciu látok prítomných v meranom roztoku. Priebeh oxidačno – redukčného procesu je na voltamograme indikovaný nárastom prúdu typického tvaru. Pozícia tohto nárastu prúdu charakterizuje látku kvalitatívne a je viac – menej komplexnou funkciou jej oxidačno – redukčného potenciálu. Výška nárastu prúdu je priamo úmerná koncentrácii látky v roztoku je ju možné využiť ku kvantitatívnemu stanoveniu.

Kľúčovým rysom cyklickej voltametrie je možnosť pri spätnom scane reoxidovať či znovu zredukovať produkt ktorý vznikol pri scane smerom dopredu. Zo separácie nárastov prúdov vo voltamograme, z ich tvarov, pomerov ich výšok a zo zmien týchto parametrov s rýchlosťou scanu je možné získať rozmanité informácie o kinetike prenosu náboja, posúdiť existenciu reakcií, ktoré prenosu náboja predchádzali, alebo nasledovali. CV voltamogram môže byť komplikovaný ak sa niektorá z látok zapojených do následnosti elektródových reakcií absorbuje na povrch elektródy. Oxidačno – redukčné premeny absorbovaných látok totiž obecné prebiehajú pri potenciáloch odlišných od potenciálov, pri ktorých sa premieňajú látky voľne prítomné v roztoku. Potenciál nárastu prúdu odpovedajúci oxidácii absorbovanej látky je rovnaký ako potenciál nárastu prúdu odpovedajúci jej redukcii. Preto je voltamogram symetrický podľa prúdovej osi a je ho možné ľahko rozoznať. [10][11][12]

## 5 Praktická časť

### 5.1 Meranie odporu a určenie vodivosti vzoriek iónových kvapalín a ich roztokov

Hodnoty vodivostí vzoriek iónových kvapalín a ich roztokov boli určené výpočtom, z nameraných hodnôt odporov týchto vzoriek. Odporov vzoriek boli zmerané elektrochemickou impedančnou spektroskopiou (EIS). Pre výpočet vodivostí z hodnôt odporov bolo potrebné určiť kalibračnú konštantu meracej cely, pomocou ktorej meranie EIS prebiehalo. Vodivosť meranej vzorky bola následne vypočítaná podľa rovnice 5.1.1

$$\gamma_{vz} = \frac{\theta}{R_{vz}} [\text{mS.cm}^{-1}]. \quad (5.1.1)$$

V rovnici 5.1.1 značí  $\gamma_{vz}$  vodivosť vzorky,  $\theta$  kalibračnú konštantu meracej cely a  $R_{vz}$  odpor vzorky.

Meranie EIS prebiehalo pomocou meracej cely pripojenej na meracie zariadenie a ponorenej v meranej vzorke. Pre ovládanie meracieho zariadenia, nastavenie možností merania, zobrazenie a vyhodnotenie výsledkov merania EIS slúžil softvér EC – Lab. Bola použitá technika jedného harmonického signálu (Single Sine) v rozmedzí frekvencií od 1 MHz do 1 Hz a s amplitúdou 10 mV. Bolo opakovaných 6 cyklov jedného merania. Náhradný obvod EIS bol vybraný  $R_1 + Q_1$ . Výsledkom merania EIS bola závislosť imaginárnej zložky impedancie na reálnej zložke impedancie meraného systému. Pre vyhodnotenie merania EIS bol vybraný šiesty cyklus merania, ktorého výsledná charakteristika  $\text{Re}(Z) = f(\text{Im}(Z))$  bola v pracovnej oblasti frekvencií meracej cely, od 4kHz do 40Hz, aproximovaná rovnicou náhradného obvodu a následne bola zistená skutočná hodnota odporu vzorky.

#### 5.1.1 Príprava kalibračnej vzorky, meranie odporu kalibračnej vzorky elektrochemickou impedančnou spektroskopiou a určenie kalibračnej konštanty meracej cely

Kalibračná vzorka 10 ml roztoku destilovanej vody a soli KCl s koncentráciou 1 mol/l bola pripravená rozpustením 0,7456 g soli KCl v 10 ml destilovanej vody. Potrebná hmotnosť soli pre vytvorenie roztoku bola vypočítaná z rovnice 5.1.2

$$m = M \cdot c \cdot V [\text{g}]. \quad (5.1.2)$$

V rovnici 5.1.2 značí  $m$  neznámu hmotnosť soli KCl,  $M$  molárnu hmotnosť soli KCl, ktorej hodnota je 74,56 g/mol,  $c$  požadovanú koncentráciu roztoku a  $V$  objem roztoku. Výpočet je následný:

$$m = 74,56 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 1 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 0,01 \text{ l} = 0,7456 \text{ g}$$

Hodnota odporu kalibračnej vzorky  $R_{\text{kal}}$  bola zmeraná elektrochemickou impedančnou spektroskopiou. Rovnaký postup merania EIS a nastavenia merania boli použité aj pri meraniach odporov vzoriek iónových kvapalín.

Hodnota kalibračnej konštanty meracej cely  $\theta$  bola určená výpočtom podľa rovnice 5.1.3, z nameranej hodnoty odporu kalibračnej vzorky  $R_{kal}$  a vodivosti kalibračnej vzorky  $\gamma_{kal}$ , ktorej hodnotu udával výrobca pre jednotlivé teploty merania.

$$\theta = R_{kal} \cdot \gamma_{kal} \text{ [ m}^{-1}\text{]} \quad (5.1.3)$$

Merania vodivostí vzoriek iónových kvapalín prebiehali pri teplote 24,5 °C, ktorej zodpovedá hodnota vodivosti kalibračnej vzorky  $\gamma_{kal} = 109,84 \text{ mS.cm}^{-1}$ . Meranie odporu kalibračnej vzorky a určenie kalibračnej konštanty bolo opakovane vykonané pred niektorými osobitnými meraniami pre zaistenie presnosti meracej cely, keďže manipuláciou s celou mohlo dôjsť k zmene konštanty.

### **5.1.2 Meranie odporu a určenie vodivosti iónových kvapalín metyl tributyl fosfónia TFSI, trimetyl silylmetyl tributyl fosfónia TFSI, EMIM (etyl trimetylimidazolium) TFSI, EMIM (etyl trimetylimidazolium) tetrafluoraborátu a BMIM (butyl trimetylimidazolium) tetrafluoraborátu**

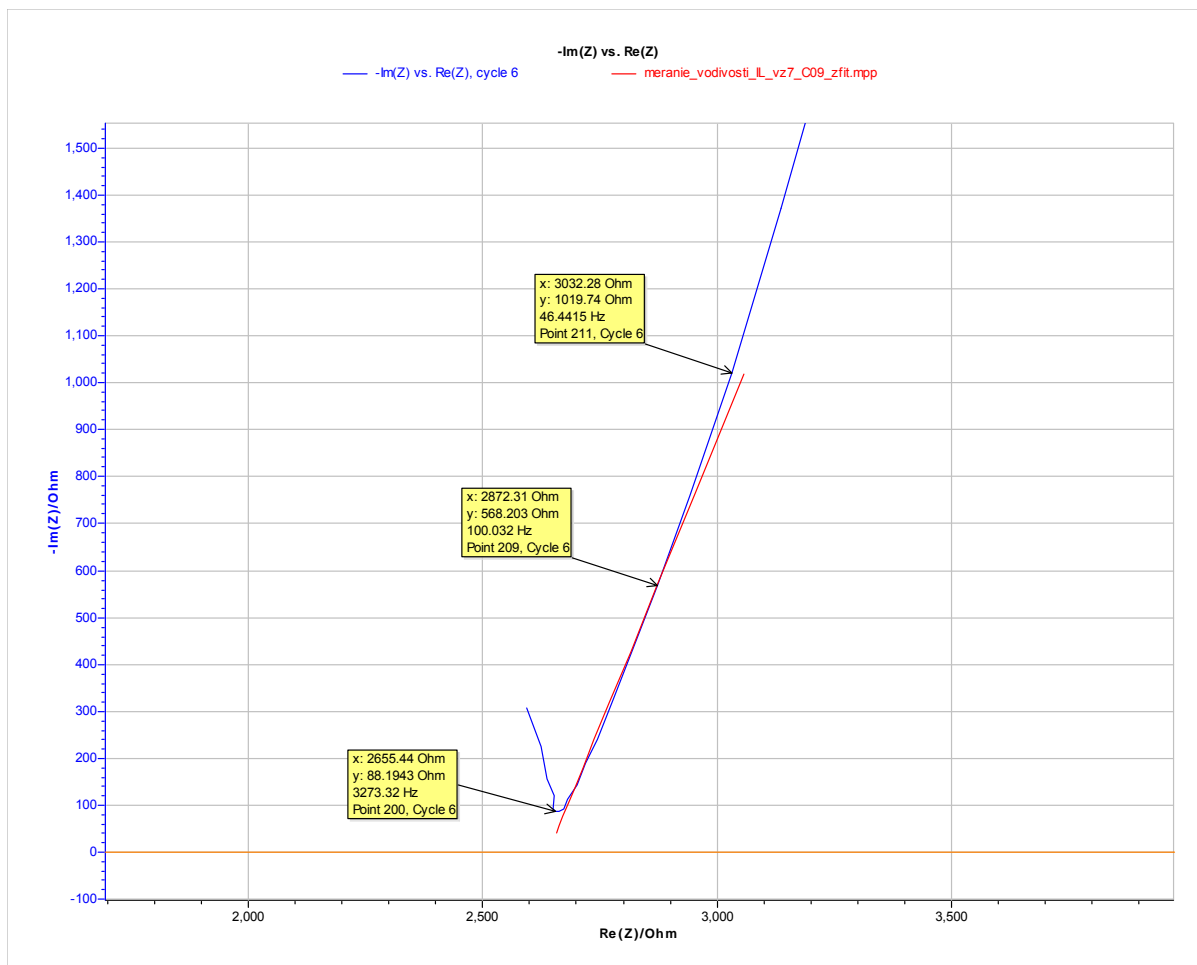
Vzorky iónových kvapalín metyl tributyl fosfónia TFSI (označované indexom VZ 7) a trimetyl silylmetyl tributyl fosfónia TFSI (označované indexom VZ 8) boli vytvorené prenesením požadovanej veľkosti objemu kvapaliny pipetou do samostatných nádob. Objem týchto vzoriek bol 2ml.

Elektrochemickou impedančnou spektroskopiou bol zmeraný odpor kalibračnej vzorky roztoku destilovanej vody a soli KCl  $R_{kal} = 16,84 \Omega$ . Meranie prebiehalo pri teplote 24,5 °C. Hodnota vodivosti kalibračnej vzorky udávaná výrobcom meracej cely pri tejto teplote bola

$\gamma_{kal} = 109,84 \text{ mS.cm}^{-1}$ . Z hodnôt kalibračného odporu a vodivosti bola podľa rovnice 5.1.3 vypočítaná kalibračná konštantka cely  $\theta = 184,970 \text{ m}^{-1}$ .

$$\theta = 16,84 \Omega \cdot 109,84 \text{ mS.cm}^{-1} = 184,970 \text{ m}^{-1}$$

Použitím rovnakého postupu merania a ponechanými nastaveniami merania EIS kalibračnej vzorky, bola zmeraná EIS vzoriek iónových kvapalín metyl tributyl fosfónia TFSI a trimetyl silylmetyl tributyl fosfónia TFSI. V pracovnej oblasti frekvencií meracej cely bola ich výsledná charakteristika merania aproximovaná náhradným ekvivalentným obvodom  $R_1 + Q_1$ , z aproximácie priebehov bola následne určená hodnota reálnej zložky impedancie meraného systému, odpor meraného elektrolytu – iónovej kvapaliny. Príklad aproximácie impedančnej charakteristiky vzorky VZ 7, s orientačnými hodnotami frekvencií meracieho signálu, je zobrazená na Obrázku 8. Rozmer zobrazenia umožňoval aproximáciu v oblasti od 3273 Hz do 46 Hz.



Obrázok 8: Aproximácia výslednej charakteristiky merania EIS vzorky VZ 7

Zmeraný odpor iónovej kvapaliny metyl tributyl fosfónia bol  $R_{vz7} = 2646 \Omega$  a iónovej kvapaliny trimetyl silylmetyl tributyl fosfónia  $R_{vz8} = 2949 \Omega$ . Pre určenie vodivosti vzoriek z nameraných odporov bol použitý vzťah 5.1.1:

$$\gamma_{vz7} = \frac{184,970 m^{-1}}{2646 \Omega} = 0,699 mS \cdot cm^{-1}$$

$$\gamma_{vz8} = \frac{184,970 m^{-1}}{2949 \Omega} = 0,627 mS \cdot cm^{-1}$$

Hodnota vodivosti iónovej kvapaliny metyl tributyl fosfónia bola  $\gamma_{vz7} = 0,699 mS \cdot cm^{-1}$  a trimetyl silylmetyl tributyl fosfónia  $\gamma_{vz8} = 0,627 mS \cdot cm^{-1}$ .

Bola vytvorená vzorka iónovej kvapaliny EMIM (etyl trimetylimidazolium) TFSI, s objemom 2,5 ml (označovaná indexom EMIM<sub>TFSI</sub>). Meranie jej vodivosti prebiehalo v určitom časovom odstupe od predchádzajúcich meraní, preto bola kontrolne určená kalibračná konštanta meracej cely  $\theta = 168,384 m^{-1}$  (odpor kalibračnej vzorky bol  $R_{kal} = 15,33 \Omega$ ). Použitím EIS bol zmeraný odpor vzorky iónovej kvapaliny  $R_{EMIM_{TFSI}} = 165,7 \Omega$  a pomocou rovnice 5.1.1 bola určená jej vodivosť  $\gamma_{EMIM_{TFSI}} = 10,162 mS \cdot cm^{-1}$ .

$$\gamma_{EMIM_{TFSI}} = \frac{168,384 \text{ m}^{-1}}{165,7 \Omega} = 10,162 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$$

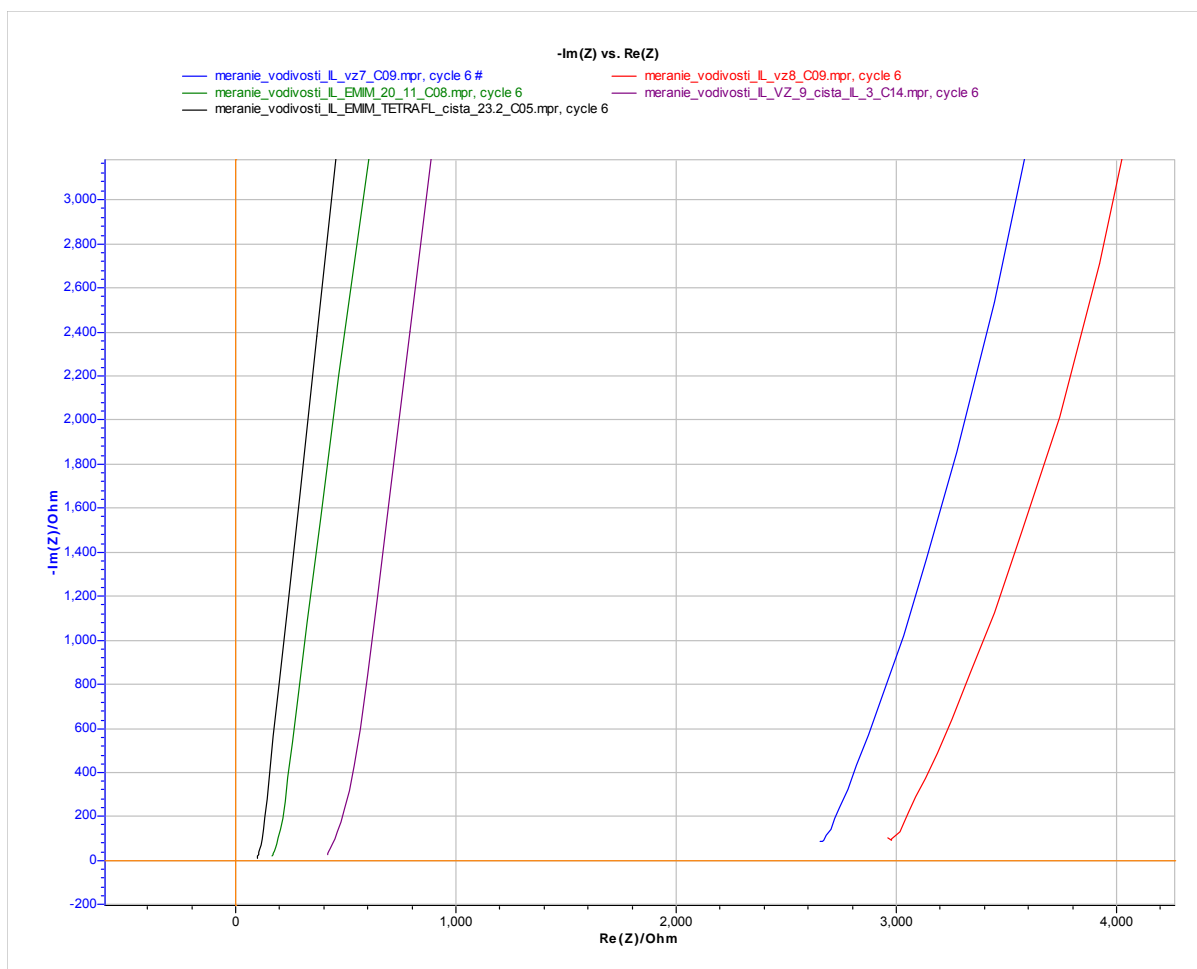
Bola vytvorená vzorka čistej iónovej kvapaliny EMIM (etyl trimetylimidazolium) tetrafluoraborátu s objemom 2,5 ml (označovaná indexom  $EMIM_{TETRAFL}$ ) a použitím EIS bol zmeraný jej odpor. Veľkosť konštanty kalibračnej cely bola  $\theta = 170,142 \text{ m}^{-1}$  a zmeraný odpor vzorky  $R_{EMIM_{TETRAFL}} = 97,24 \Omega$ . Následne bola určená jej vodivosť  $\gamma_{EMIM_{TETRAFL}} = 17,497 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

$$\gamma_{EMIM_{TETRAFL}} = \frac{170,142 \text{ m}^{-1}}{97,24 \Omega} = 17,497 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$$

Bola vytvorená vzorka iónovej kvapaliny BMIM (butyl trimetylimidazolium) tetrafluoraborátu, s objemom 3,5ml (označovaná indexom VZ 9). Meranie jej vodivosti prebiehalo v určitom časovom odstupe od ostatných meraní, preto bola kontrolne určená kalibračná konštanta meracej cely  $\theta = 170,142 \text{ m}^{-1}$  (odpor kalibračnej vzorky bol  $R_{kal} = 15,49 \Omega$ ). Použitím EIS bol zmeraný odpor vzorky iónovej kvapaliny a bola určená jej vodivosť. Odpor kvapaliny bol  $R_{vz9} = 414,3 \Omega$  a jej vodivosť  $\gamma_{vz9} = 4,107 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ , vypočítaná podľa vzťahu 5.1.1 so zaokrúhlením na 3 desatinné miesta.

$$\gamma_{vz9} = \frac{170,142 \text{ m}^{-1}}{414,3 \Omega} = 4,107 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$$

Na Obrázku 9 sú zobrazené výsledné priebehy merania EIS iónových kvapalín metyl tributyl fosfónia TFSI, trimetyl silylmetyl tributyl fosfónia TFSI, EMIM TFSI, EMIM tetrafluoraborátu a BMIM tetrafluoraborátu. Z priebehov vyplýva že najvyššiu vodivosť vykazovala vzorka EMIM tetrafluoraborátu, po nej nasledovala vzorka EMIM TFSI, BMIM tetrafluoraborátu a najnižšie vodivosti boli namerané pri vzorkách metyl tributyl fosfónia TFSI a trimetyl silylmetyl tributyl fosfónia TFSI.



Obrázok 9: Impedančné priebehy merania EIS vzoriek iónových kvapalín metyl tributyl fosfónia TFSI (modrý), trimetyl silylmetyl tributyl fosfónia TFSI (červený), EMIM TFSI (zelený), BMIM tetrafluoraborátu (fialový) a EMIM tetrafluoraborátu (čierny)

### 5.1.3 Meranie odporu a určenie vodivosti roztokov iónových kvapalín metyl tributyl fosfónia TFSI a trimetyl silylmetyl tributyl fosfónia TFSI, soli $\text{LiBF}_4$ a rozpúšťadla propylenkarbonátu

Do vzoriek 2 ml iónových kvapalín metyl tributyl fosfónia TFSI (VZ 7) a trimetyl silylmetyl tributyl fosfónia TFSI (VZ 8) bolo jednotlivo pridaných 0,01875 g soli  $\text{LiBF}_4$ , pre získanie roztokov s koncentráciou 0,1 mol/l soli  $\text{LiBF}_4$ . Potrebné množstvo soli bolo vypočítané podľa vzťahu 5.1.2, pričom molárna hmotnosť soli  $\text{LiBF}_4$  je  $M = 93,746 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

$$m = 93,746 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot \frac{0,1 \text{ mol}}{\text{l}} \cdot 0,002 \text{ l} = 0,01875 \text{ g}$$

Keďže sa soľ v kvapalinách sama nerozpustila, bol do nich jednotlivo pridaný 1 ml propylenkarbonátu, čím sa zvýšil objem roztokov na 3 ml a klesla koncentrácia soli v roztokoch na  $c = 0,067 \text{ mol/l}$  (vypočítaná podľa upravenej rovnice 5.1.2).

$$c = \frac{0,01875 \text{ g}}{93,746 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 0,003 \text{ l}} = 0,067 \text{ mol/l}$$

Po rozpustení solí v roztokoch iónových kvapalín bol použitím EIS zmeraný ich odpor a bola určená ich vodivosť. Hodnota kalibračnej konštanty cely bola  $\theta = 168,384 \text{ m}^{-1}$ . Zmeraný odpor roztoku iónovej kvapaliny metyl tributyl fosfónia TFSI a  $\text{LiBF}_4$  s koncentráciou  $0,067 \text{ mol/l}$   $\text{LiBF}_4$  a 33% obsahom propylenkarbonátu bol  $R_{vz7} = 422,3 \text{ } \Omega$  a jeho vodivosť  $\gamma_{vz7} = 3,987 \text{ mS.cm}^{-1}$ . Odpor roztoku trimetyl silylmetyl tributyl fosfónia TFSI a  $\text{LiBF}_4$  s koncentráciou  $0,067 \text{ mol/l}$   $\text{LiBF}_4$  a 33% obsahom propylenkarbonátu bol  $R_{vz8} = 441,1 \text{ } \Omega$  a jeho vodivosť  $\gamma_{vz8} = 3,817 \text{ mS.cm}^{-1}$ . Vodivosti boli určené podľa vzťahu 5.1.1:

$$\gamma_{vz7} = \frac{168,384 \text{ m}^{-1}}{422,3 \text{ } \Omega} = 3,987 \text{ mS.cm}^{-1}$$

$$\gamma_{vz8} = \frac{168,384 \text{ m}^{-1}}{441,1 \text{ } \Omega} = 3,817 \text{ mS.cm}^{-1}$$

Zo vzoriek roztokov iónových kvapalín metyl tributyl fosfónia TFSI,  $\text{LiBF}_4$  a propylenkarbonátu (VZ 7) a trimetyl silylmetyl tributyl fosfónia TFSI,  $\text{LiBF}_4$  a propylenkarbonátu (VZ 8) bolo pre účely merania potenciálového okna odobratých  $130 \text{ } \mu\text{l}$  objemu. Objem každej vzorky klesol na  $2,87 \text{ ml}$ . Klesla aj hmotnosť soli  $\text{LiBF}_4$ , rovnomerne rozpustenej v objeme vzorky (množstvo odobranej soli tvorilo  $6,5\%$  z pôvodnej hmotnosti). Následne bol do vzoriek jednotlivo pridaný  $1 \text{ ml}$  rozpúšťadla propylenkarbonátu, pre možnosť štúdie zmien elektrických vlastností roztoku. Pre jednoduchosť výpočtu koncentrácie soli  $\text{LiBF}_4$  vo vzorkách, po následnom riedení propylenkarbonátom, bola zmena jej hmotnosti pri odobratí  $130 \text{ } \mu\text{m}$  vzorky považovaná za zanedbateľnú a aktuálna koncentrácia soli bola počítaná z pôvodnej hmotnosti pridanej do vzorky (veľkosť chyby výpočtu je do  $6,5\%$ ). Objem vzoriek teraz tvoril  $3,87 \text{ ml}$  a podľa upravenej rovnice 5.1.2 bola vypočítaná koncentrácia soli  $\text{LiBF}_4$  vo vzorkách  $c = 0,052 \text{ mol/l}$ , po zaokrúhlení na tri desatinné miesta:

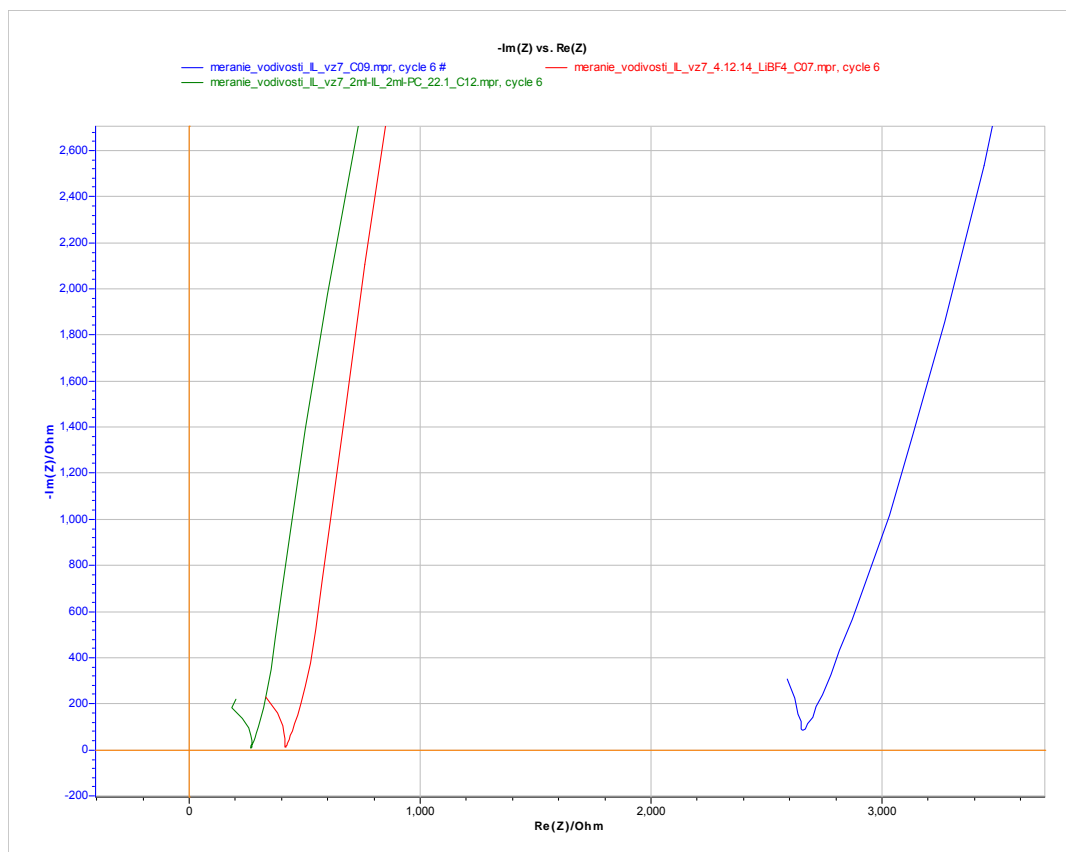
$$c = \frac{0,01875 \text{ g}}{93,746 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 0,00387 \text{ l}} = 0,05168 \text{ mol/l}$$

Použitím EIS boli zmerané odpory novo vytvorených vzoriek, ktoré obsahovali  $0,052 \text{ mol/l}$   $\text{LiBF}_4$  a  $50\%$  propylenkarbonátu. Hodnota odporu roztoku iónovej kvapaliny metyl tributyl fosfónia TFSI bola  $R_{vz7} = 271,7 \text{ } \Omega$  a jeho vodivosť  $\gamma_{vz7} = 6,197 \text{ mS.cm}^{-1}$ . Hodnota odporu roztoku iónovej kvapaliny trimetyl silylmetyl tributyl fosfónia TFSI bola  $R_{vz8} = 435,8 \text{ } \Omega$  a jeho vodivosť  $\gamma_{vz8} = 3,864 \text{ mS.cm}^{-1}$ . Vodivosti boli určené podľa vzťahu 5.1.1:

$$\gamma_{vz7} = \frac{168,384 \text{ m}^{-1}}{271,7 \text{ } \Omega} = 6,197 \text{ mS.cm}^{-1}$$

$$\gamma_{vz8} = \frac{168,384 \text{ m}^{-1}}{435,8 \text{ } \Omega} = 3,864 \text{ mS.cm}^{-1}$$

Na Obrázku 10 sú zobrazené výsledné priebehy merania EIS iónovej kvapaliny metyl tributyl fosfónia TFSI s rôznymi koncentraciami soli  $\text{LiBF}_4$  a propylenkarbonátu. Pri vzorke obsahujúcej 0,067 mol/l soli  $\text{LiBF}_4$  a 33% propylenkarbonátu, môžeme pozorovať výrazný nárast vodivosti, v porovnaní s čistou iónovou kvapalinou. Opakovaný nárast vodivosti môžeme pozorovať aj pri následnom zvýšení objemu propylenkarbonátu na približne 50% objemu vzorky a poklesu koncentrácie soli  $\text{LiBF}_4$  na 0,052 mol/l. V Tabuľke 1 sú uvedené hodnoty vodivostí vzoriek.

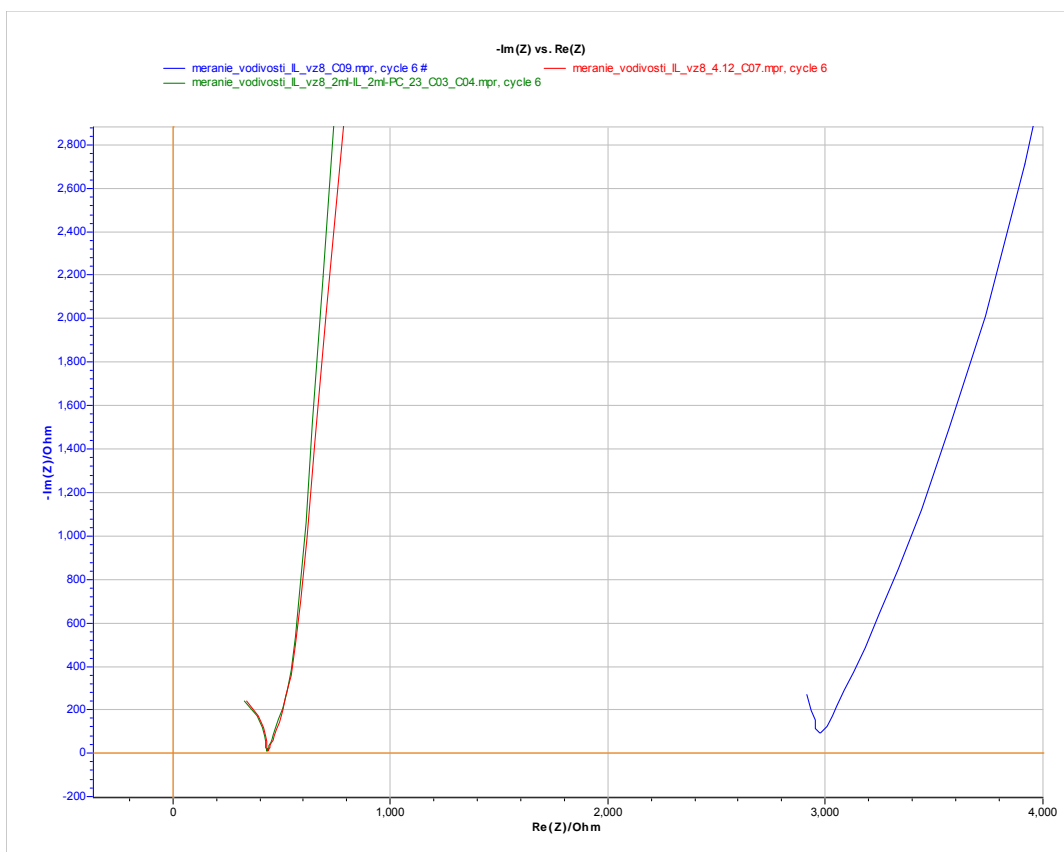


Obrázok 10: Priebehy merania EIS vzoriek čistej iónovej kvapaliny metyl tributyl fosfónia TFSI (modrý), kvapaliny s obsahom 0,067 mol/l  $\text{LiBF}_4$  a 33% objemu propylenkarbonátu (červený), kvapalina s obsahom 0,052 mol/l  $\text{LiBF}_4$  a približne 50% objemu propylenkarbonátu (zelený).

Tabuľka 1: Hodnoty vodivostí vzoriek iónovej kvapaliny metyl tributyl fosfónia TFSI.

Koncentrácia soli $\text{LiBF}_4$ [mol/l]	Obsah propylenkarbonátu [%]	Vodivosť [ $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ ]
0	0	0,699
0,067	33	3,987
0,052	50	6,197

Na Obrázku 11 sú zobrazené priebehy meraní EIS iónovej kvapaliny trimetyl silylmetyl tributyl fosfónia TFSI. Vo vzorke iónovej kvapaliny obsahujúcej 0,067 mol/l soli  $\text{LiBF}_4$  a 33% objemu propylenkarbonátu, môžeme oproti čistej iónovej kvapaline pozorovať výrazný nárast vodivosti. Pri opakovanom zvýšení objemu propylenkarbonátu na približne 50% objemu vzorky a poklesu koncentrácie  $\text{LiBF}_4$  na 0,052 mol/l sa však vodivosť vzorky zvýšila len o malú hodnotu. V Tabuľke 2 sú uvedené hodnoty vodivostí vzoriek.



Obrázok 11: Priebehy merania EIS vzoriek čistej iónovej kvapaliny trimetyl silylmetyl tributyl fosfónia TFSI (modrý), kvapaliny s obsahom 0,067 mol/l  $\text{LiBF}_4$  a 33% objemu propylenkarbonátu (červený) a kvapaliny s obsahom 0,052 mol/l  $\text{LiBF}_4$  a približne 50% objemu propylenkarbonátu (zelený).

Tabuľka 2: Hodnoty vodivostí vzoriek iónovej kvapaliny trimetyl silylmetyl tributyl fosfónia TFSI.

Koncentrácia soli $\text{LiBF}_4$ [mol/l]	Obsah propylenkarbonátu [%]	Vodivosť [ $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ ]
0	0	0,627
0,067	33	3,817
0,052	50	3.987

#### 5.1.4 Meranie odporu a určenie vodivosti roztokov iónových kvapalín EMIM (etyl trimetylimidazolium) TFSI a EMIM (etyl trimetylimidazolium) tetrafluoraborátu, soli $\text{LiBF}_4$ a rozpúšťadla propylenkarbonátu

Zo vzoriek iónových kvapalín EMIM TFSI (VZ EMIM<sub>TFSI</sub>) a EMIM tetrafluoraborátu (VZ EMIM<sub>TETRAFL</sub>) s objemom 2,5 ml boli pridaním soli  $\text{LiBF}_4$  vytvorené roztoky s koncentráciou 0,1 mol/l. Hmotnosť soli pridanej do vzoriek bola  $m = 0,02344$  g, vypočítaná podľa vzťahu 5.1.2:

$$m = \frac{93,746 \text{ g}}{\text{mol}} \cdot \frac{0,1 \text{ mol}}{\text{l}} \cdot 0,0025 \text{ l} = 0,02344 \text{ g}$$

Keďže sa soľ  $\text{LiBF}_4$  vo vzorkách rozpustila, nebolo z dôvodu jej rozpustenia potrebné do vzoriek pridávať rozpúšťadlo propylenkarbonát.

Bola zmeraná EIS vzorky roztoku iónovej kvapaliny EMIM TFSI a soli LiBF<sub>4</sub> s koncentráciou 0,1 mol/l. Kalibračná konštanta meracej cely bola  $\theta = 170,142 \text{ m}^{-1}$ . Zmeraný odpor vzorky bol  $R_{EMIM_{TFSI}} = 200,7 \text{ } \Omega$  a použitím vzťahu 5.1.1 bola určená vodivosť roztoku  $\gamma_{EMIM_{TFSI}} = 8,477 \text{ mS.cm}^{-1}$ .

$$\gamma_{EMIM_{TFSI}} = \frac{170,142 \text{ m}^{-1}}{200,7 \text{ } \Omega} = 8,477 \text{ mS.cm}^{-1}$$

Bola zmeraná EIS vzorky roztoku iónovej kvapaliny EMIM tetrafluoraborátu a soli LiBF<sub>4</sub> s koncentráciou 0,1 mol/l. Kalibračná konštanta meracej cely bola  $\theta = 170,142 \text{ m}^{-1}$ . Nameraný odpor vzorky bol  $R_{EMIM_{TETRAFL}} = 106,8 \text{ } \Omega$  a použitím vzťahu 5.1.1 bola určená vodivosť roztoku  $\gamma_{EMIM_{TETRAFL}} = 15,931 \text{ mS.cm}^{-1}$ .

$$\gamma_{EMIM_{TETRAFL}} = \frac{170,142 \text{ m}^{-1}}{106,8 \text{ } \Omega} = 15,931 \text{ mS.cm}^{-1}$$

Z objemov 2,5 ml oboch vzoriek bolo pre účeli merania ich potenciálových okien odobratých 130 $\mu$ l a ich objem klesol na  $V = 2,37 \text{ ml}$ . Do vzoriek bol následne pridaný objem rozpúšťadla propylenkarbonátu odpovedajúci 5% objemu čistej iónovej kvapaliny. Objem pridaného propylenkarbonátu bol  $V_{pc} = 0,119 \text{ ml}$ , vypočítaný ako:

$$V_{pc} = \frac{5\%}{100\%} \cdot 2,37 \text{ ml} = 0,119 \text{ ml}$$

Objem vzoriek stúpol na  $V = 2,489 \text{ ml}$  a podľa upravenej rovnice 5.1.2 v nich bola určená približná koncentrácia soli LiBF<sub>4</sub>  $c = 0,1 \text{ mol/l}$ , so zanedbaním množstva odobranej soli, v objeme použitom pre meranie potenciálového okna.

$$c = \frac{0,02344 \text{ g}}{93,746 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 0,002489 \text{ l}} = 0,1 \text{ mol/l}$$

Keďže rozdiel hmotností odobranej soli pri procese merania potenciálového okna, ako aj pridaný objem propylenkarbonátu vo vzorke, je v pomere k pôvodnej hodnote vzorky malý, výde po zaokrúhlení na dve desatinné miesta rovnaká koncentrácia LiBF<sub>4</sub> ako bola jej prvotná hodnota, pri pridaní soli do kvapaliny.

Bola zmeraná EIS vzorky roztoku iónovej kvapaliny EMIM TFSI, soli LiBF<sub>4</sub> a propylenkarbonátu. Koncentrácia LiBF<sub>4</sub> v tejto vzorke bola približne 0,1 mol/l a objem propylenkarbonátu tvoril 5% objemu čistej iónovej kvapaliny. Odpor tejto vzorky bol  $R_{EMIM_{TFSI}} = 187,2 \text{ } \Omega$  a vodivosť  $\gamma_{EMIM_{TFSI}} = 9,089 \text{ mS.cm}^{-1}$  ( $\theta = 170,142 \text{ m}^{-1}$ ).

$$\gamma_{EMIM_{TFSI}} = \frac{170,142 \text{ m}^{-1}}{187,2 \text{ } \Omega} = 9,089 \text{ mS.cm}^{-1}$$

Bola zmeraná EIS vzorky roztoku iónovej kvapaliny EMIM tetrafluoraborátu, soli LiBF<sub>4</sub> a propylenkarbonátu. Koncentrácia LiBF<sub>4</sub> v tejto vzorke bola približne 0,1 mol/l a objemu propylenkarbonátu tvoril 5% z objemu čistej iónovej kvapaliny. Odpor tejto vzorky bol  $R_{EMIM_{TETRAFL}} = 101,8 \Omega$  a vodivosť  $\gamma_{EMIM_{TETRAFL}} = 16,713 \text{ mS.cm}^{-1}$  ( $\theta = 170,142 \text{ m}^{-1}$ ).

$$\gamma_{EMIM_{TETRAFL}} = \frac{170,142 \text{ m}^{-1}}{187,2 \Omega} = 16,713 \text{ mS.cm}^{-1}$$

Zo vzoriek roztokov iónových kvapalín EMIM TFSI a EMIM tetrafluoraborátu bolo pre účely merania potenciálového okna odobratých 130 $\mu$ l a objem vzoriek klesol na 2,359ml.

Vo vzorkách roztokov iónových kvapalín EMIM TFSI a EMIM tetrafluoraborátu bol zvýšený objem propylenkarbonátu na hodnotu 10% objemu iónovej kvapaliny. Keďže vzorky už obsahovali 5% objemu iónovej kvapaliny propylenkarbonátu, bolo do nich znovu pridaných 5%. Do vzoriek bol pridaný objem  $V_{pc} = 0,112\text{ml}$ , vypočítaný ako:

$$V_{pc} = \frac{5\%}{105\%} \cdot 2,359\text{ml} = 0,112\text{ml}$$

Novo vytvorené vzorky mali objem  $V = 2,471\text{ml}$ . Podľa upravenej rovnice 5.1.2 bola vypočítaná koncentrácia soli LiBF<sub>4</sub> vo vzorkách, približne  $c = 0,1 \text{ mol/l}$  (hodnota bola vypočítaná so zanedbaním odobranej hmotnosti soli v objeme pre meranie potenciálového okna, veľkosť chyby výpočtu je až do 10%):

$$c = \frac{0,02344 \text{ g}}{93,746 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 0,002471\text{l}} = 0,1 \text{ mol/l}$$

Bola zmeraná EIS vzorky EMIM TFSI s koncentráciou soli LiBF<sub>4</sub> približne  $c = 0,1 \text{ mol/l}$  a koncentráciou propylenkarbonátu 10%. Odpor vzorky bol  $R_{EMIM_{TFSI}} = 153 \Omega$  a vodivosť  $\gamma_{EMIM_{TFSI}} = 11,120 \text{ mS.cm}^{-1}$  ( $\theta = 170,142 \text{ m}^{-1}$ ).

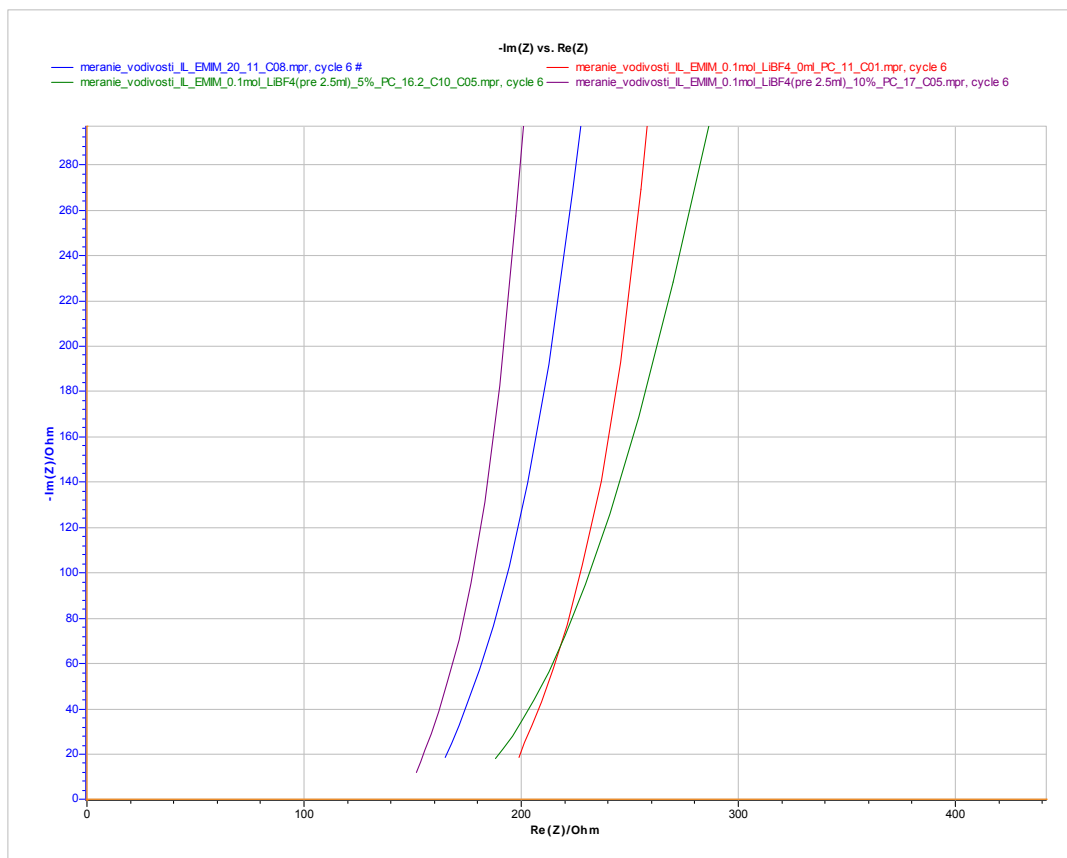
$$\gamma_{EMIM_{TFSI}} = \frac{170,142 \text{ m}^{-1}}{153 \Omega} = 11,120 \text{ mS.cm}^{-1}$$

Bola zmeraná EIS vzorky EMIM tetrafluoraborátu s koncentráciou soli LiBF<sub>4</sub> približne  $c = 0,1 \text{ mol/l}$  a koncentráciou propylenkarbonátu 10%. Odpor vzorky bol  $R_{EMIM_{TETRAFL}} = 101,4 \Omega$  a vodivosť  $\gamma_{EMIM_{TETRAFL}} = 16,779 \text{ mS.cm}^{-1}$  ( $\theta = 170,142\text{m}^{-1}$ ).

$$\gamma_{EMIM_{TETRAFL}} = \frac{170,142 \text{ m}^{-1}}{101,4 \Omega} = 16,779 \text{ mS.cm}^{-1}$$

Na Obrázku 12 sú zobrazené výsledné priebehy merania EIS iónovej kvapaliny EMIM (etyl trimetylimidazolium) TFSI a jej roztokov. Po pridaní soli LiBF<sub>4</sub>, s koncentráciou 0,1 mol/l do čistej kvapaliny EMIM TFSI vodivosť vzorky klesla. K zvýšeniu vodivosti vzorky došlo po pridaní 5%

objemu kvapaliny propylenkarbonátu a k opakovanému zvýšeniu došlo po zvýšení koncentrácie propylenkarbonátu na 10% objemu iónovej kvapaliny. V Tabuľke 3 sú uvedené hodnoty vodivosti vzoriek.

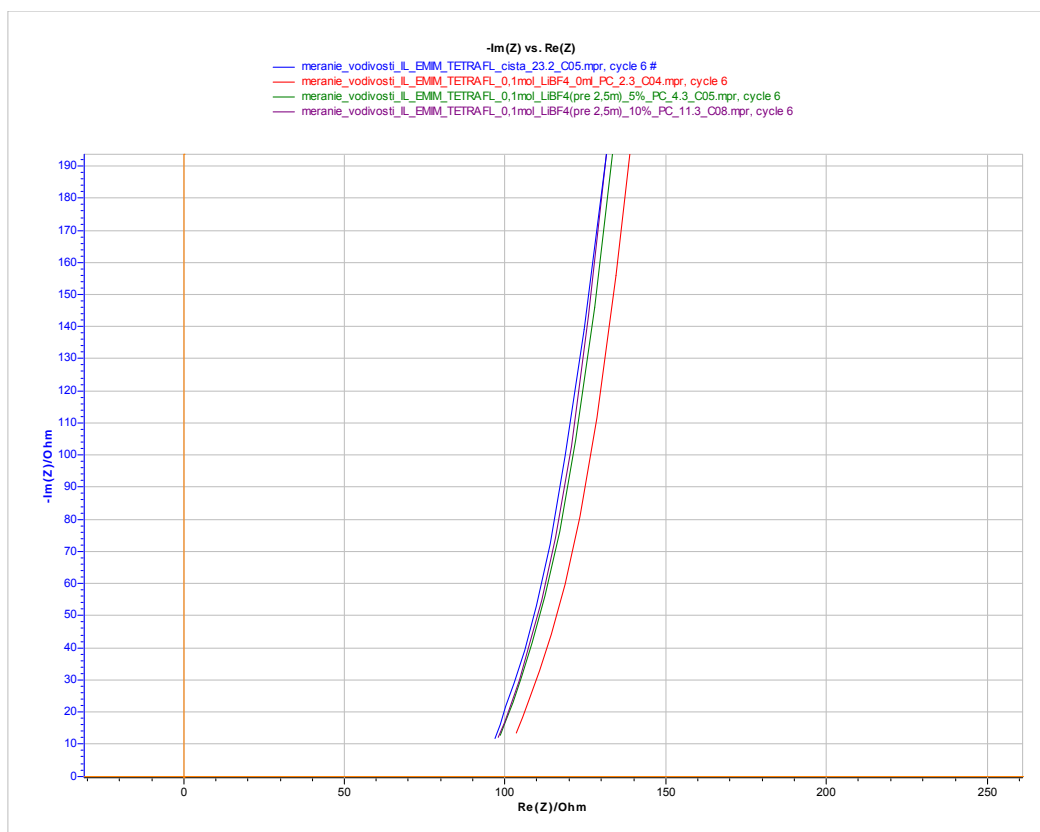


Obrázok 12: Výsledné priebehy merania EIS iónovej kvapaliny EMIM TFSI, čistá kvapalina (modrý), kvapalina s obsahom 0,1 mol/l LiBF<sub>4</sub> (červený), 0,1 mol/l LiBF<sub>4</sub> a 5% propylenkarbonátu (zelený) a 0,1 mol/l LiBF<sub>4</sub> a 10% propylenkarbonátu (fialový)

Tabuľka 3: Hodnoty vodivosti vzoriek iónovej kvapaliny EMIM TFSI.

Koncentrácia soli LiBF <sub>4</sub> [mol/l]	Obsah propylenkarbonátu [%]	Vodivosť [mS . cm <sup>-1</sup> ]
0	0	10,162
0,1	0	8,477
0,1	5	9,089
0,1	10	11,120

Na Obrázku 13 sú zobrazené výsledné priebehy merania EIS iónovej kvapaliny EMIM (etyl trimetylimidazolium) tetrafluoraborátu a jej roztokov. Jednotlivé priebehy sa nachádzajú pomerne blízko seba a v niektorých miestach sa prekrývajú. Zmeny vodivosti kvapaliny po pridaní soli a rozpúšťadla v pomere k vodivosti samotnej kvapaliny sú menšie ako pri ostatných iónových kvapalinách. Iónová kvapalina obsahujúca 0,1 mol/l soli LiBF<sub>4</sub> vykazovala nižšiu vodivosť oproti čistej kvapaline. Vodivosť kvapaliny obsahujúcej rovnaké množstvo LiBF<sub>4</sub> sa po zriedení 5 a 10% propylenkarbonátu jednotlivo zvýšila, avšak nedosiahla hodnoty vodivosti pôvodne čistej kvapaliny. V Tabuľke 4 sú uvedené hodnoty vodivosti vzoriek.



Obrázok 13: Výsledné priebehy merania EIS iónovej kvapaliny EMIM tetrafluoraborátu, čistá kvapalina (modrý), kvapalina s obsahom 0,1 mol/l LiBF<sub>4</sub> (červený), 0,1 mol/l LiBF<sub>4</sub> a 5% propylenkarbonátu (zelený) a 0,1 mol/l LiBF<sub>4</sub> a 10% propylenkarbonátu (fialový)

Tabuľka 4: Hodnoty vodivostí vzoriek iónovej kvapaliny EMIM tetrafluoraborát.

Koncentrácia soli LiBF <sub>4</sub> [mol/l]	Obsah propylenkarbonátu [%]	Vodivosť [mS · cm <sup>-1</sup> ]
0	0	17,497
0,1	0	15,931
0,1	5	16,713
0,1	10	16,779

#### 5.1.4 Meranie odporu a určenie vodivosti roztoku iónovej kvapaliny BMIM (butyl trimetylimidazolium) tetrafluoraborátu, soli LiBF<sub>4</sub> a rozpúšťadla propylenkarbonátu

Do vzorky iónovej kvapaliny BMIM tetrafluoraborátu s objemom 3,5 ml bola pridaná soľ LiBF<sub>4</sub> s hmotnosťou  $m = 0,03281$  g a bol z nej vytvorený roztok s koncentráciou 0,1 mol/l soli. Pridaná hmotnosť bola vypočítaná podľa vzťahu 5.1.2:

$$m = \frac{93,746 \text{ g}}{\text{mol}} \cdot \frac{0,1 \text{ mol}}{\text{l}} \cdot 0,0035 \text{ l} = 0,03281 \text{ g}$$

Soľ sa v kvapaline samostatne rozpustila a nebolo do nej potrebné pridávať za účelom jej rozpustenia propylenkarbonát.

Bola zmeraná EIS vzorky roztoku iónovej kvapaliny BMIM tetrafluoraborátu a soli  $\text{LiBF}_4$  s koncentráciou 0,1 mol/l. Kalibračná konštanta meracej cely bola  $\theta = 170,142 \text{ m}^{-1}$ . Nameraný odpor vzorky bol  $R_{vz9} = 480,2 \Omega$  a použitím vzťahu 5.1.1 bola určená vodivosť roztoku  $\gamma_{vz9} = 3,543 \text{ mS.cm}^{-1}$ .

$$\gamma_{vz9} = \frac{170,142 \text{ m}^{-1}}{480,2 \Omega} = 3,543 \text{ mS.cm}^{-1}$$

Z objemu 3,5 ml vzorky roztoku BMIM tetrafluoraborátu bol pre účely merania potenciálového okna odobratý objem 130  $\mu\text{l}$ . Objem vzorky klesol na 3,37 ml. Následne do nej bol pridaný objem  $V_{pc} = 0,169 \text{ ml}$  propylenkarbonátu, odpovedajúci 5% čistej iónovej kvapaliny. Objem propylenkarbonátu bol vypočítaný následne:

$$V_{pc} = \frac{5\%}{100\%} \cdot 3,37 \text{ ml} = 0,169 \text{ ml}$$

Po pridaní propylenkarbonátu mala vzorka objem 3,539 ml. Podľa rovnice 5.1.2 bola vypočítaná koncentrácia soli  $\text{LiBF}_4$  vo vzorke  $c = 0,099 \text{ mol/l}$ , so zaokrúhľením na tri desatinné miesta, pričom bola pri výpočte zanedbaná hmotnosť soli v objeme kvapaliny odobranej pre účely merania potenciálového okna:

$$c = \frac{0,032801 \text{ g}}{93,746 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 0,003539 \text{ l}} = 0,099 \text{ mol/l}$$

Bola zmeraná EIS vzorky roztoku iónovej kvapaliny BMIM tetrafluoraborátu s koncentráciou 0,099 mol/l soli  $\text{LiBF}_4$  a obsahom 5% propylenkarbonátu. Odpor tejto vzorky bol  $R_{vz9} = 364,9 \Omega$  a jej vodivosť  $\gamma_{vz9} = 4,663 \text{ mS.cm}^{-1}$  ( $\theta = 170,142 \text{ m}^{-1}$ ). Výpočet podľa rovnice 5.1.1:

$$\gamma_{vz9} = \frac{170,142 \text{ m}^{-1}}{364,9 \Omega} = 4,663 \text{ mS.cm}^{-1}$$

Zo vzorky roztoku iónovej kvapaliny BMIM tetrafluoraborátu s objemom 3,539 ml bolo pre účely merania potenciálového okna odobratých 130  $\mu\text{l}$ . Objem vzorky klesol na 3,409 ml. Následne bol vo vzorke zvýšený obsah propylenkarbonátu na 10% objemu iónovej kvapaliny. Keďže vzorka pôvodne obsahovala 5% propylenkarbonátu, bolo do nej pridaných ďalších 5%. Objem pridaného rozpúšťadla bol  $V_{pc} = 0,162 \text{ ml}$ , vypočítaný ako:

$$V_{pc} = \frac{5\%}{105\%} \cdot 3,409 \text{ ml} = 0,162 \text{ ml}$$

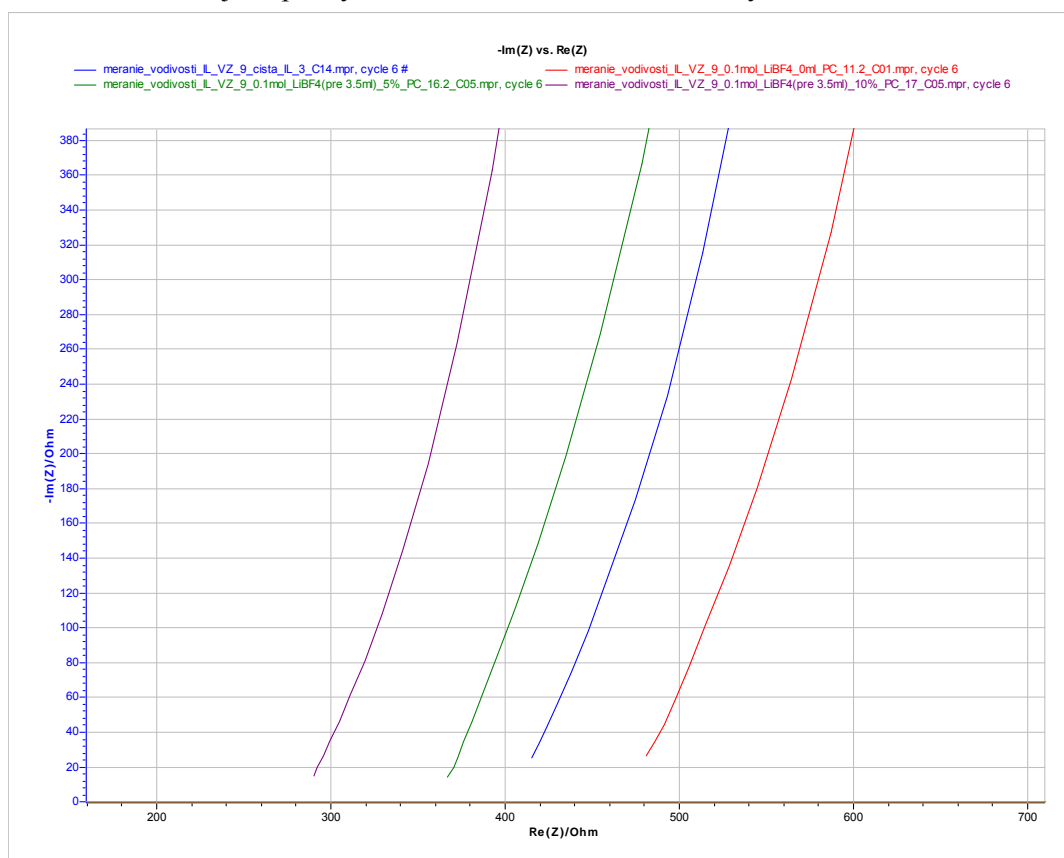
Novo vytvorená vzorka BMIM tetrafluoraborátu mala objem  $V = 3,571 \text{ ml}$ . Podľa upravenej rovnice 5.1.2 v nej bola určená koncentrácia soli  $c = 0,098 \text{ mol/l}$ .

$$c = \frac{0,03281\text{g}}{93,746 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 0,003571\text{l}} = 0,098 \text{ mol/l}$$

Bola zmeraná EIS vzorky BMIM tetrafluoraborátu s koncentráciou soli  $\text{LiBF}_4$   $c = 0,098 \text{ mol/l}$  a obsahom 10% propylenkarbonátu. Odpor vzorky bol  $R_{vz9} = 288,5 \ \Omega$  a vodivosť  $\gamma_{vz9} = 5,897 \text{ mS.cm}^{-1}$  ( $\theta = 170,142 \text{ m}^{-1}$ ).

$$\gamma_{vz9} = \frac{170,142 \text{ m}^{-1}}{288,5 \ \Omega} = 5,897 \text{ mS.cm}^{-1}$$

Na Obrázku 13 sú zobrazené výsledné priebehy merania EIS iónovej kvapaliny BMIM tetrafluoraborátu a jej roztokov. Po pridaní soli  $\text{LiBF}_4$  s koncentráciou  $0,1 \text{ mol/l}$  do čistej kvapaliny vodivosť vzorky klesla. K zvýšeniu vodivosti vzorky došlo po pridaní 5% objemu vzorky propylenkarbonátu a k opakovanému zvýšeniu vodivosti došlo po zvýšení koncentrácie propylenkarbonátu na 10%, pričom po pridaní oboch množstiev propylenkarbonátu presiahla hodnota vodivosti vodivosť čistej kvapaliny. V Tabuľke 5 sú uvedené hodnoty vodivosti.



Obrázok 14: Výsledné priebehy meranie iónovej kvapaliny BMIM tetrafluoraborátu, čistá kvapalina (modrý), kvapalina s koncentráciou  $0,1 \text{ mol/l}$   $\text{LiBF}_4$  (červený),  $0,1 \text{ mol/l}$   $\text{LiBF}_4$  a 5% propylenkarbonátu (zelený), s  $0,1 \text{ mol/l}$   $\text{LiBF}_4$  a 10% propylenkarbonátu (fialový)

Tabuľka 5: Hodnoty vodivostí vzoriek iónovej kvapaliny BMIM tetrafluoraborát.

Koncentrácia soli LiBF <sub>4</sub> [mol/l]	Obsah propylenkarbonátu [%]	Vodivosť [mS . cm <sup>-1</sup> ]
0	0	4,107
0,1	0	3,543
0,1	5	4,663
0,1	10	5,897

## 5.2 Meranie šírky potenciálového okna iónových kvapalín a ich roztokov

Šírka potenciálových okien vzoriek iónových kvapalín bola meraná metódou lineárne rastúcej voltametrie (linear sweep voltammetry, LSV). LSV je metóda cyklickej voltametrie, pri ktorej prebieha iba polovica cyklu merania (scan smerom dopredu). Vzorka meraného elektrolytu, s objemom 130  $\mu\text{l}$ , bola pipetou nanosená na separátor, vložený medzi elektródy meracej cely, pomocou ktorej meranie LSV prebiehalo. Výsledkom merania bola závislosť prúdu, tečúceho elektrolytom, na veľkosti napätia vloženého na elektródy meracej cely. Ako šírka potenciálového okna skúmanej vzorky bola následne vyhodnotená veľkosť vloženého potenciálu, pri ktorej prúd tečúci elektrolytom presiahol hodnotu  $5\mu\text{A}$ .

Pre ovládanie meracieho zariadenia, nastavenie parametrov merania a vyhodnotenie merania slúžil softvér EC-Lab. Scan merania LSV smerom dopredu prebiehal od počiatočnej hodnoty 0,1 V do konečnej hodnoty 4 V a parameter nárastu napätia v čase (Scan Ewe,  $\frac{dE}{dt}$ ) bol nastavený na hodnotu 0,5 mV/s.

### 5.2.1 Meranie šírky potenciálového okna iónovej kvapaliny metyl tributyl fosfónia

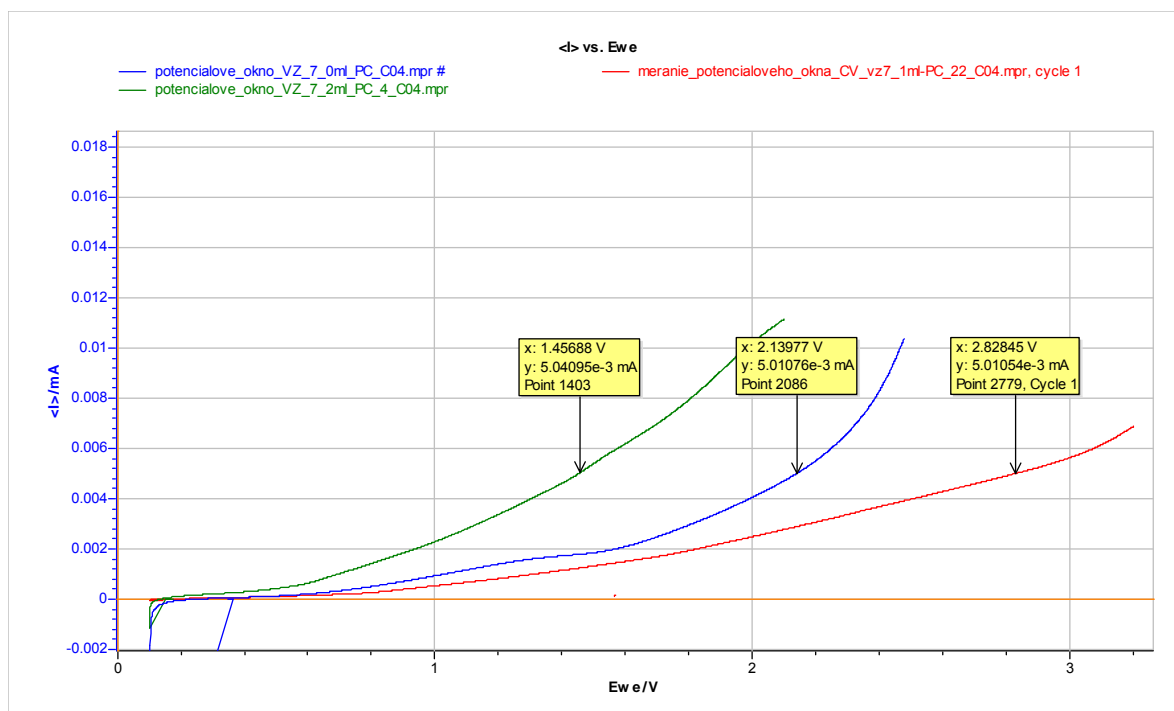
#### TFSI

Bola zmeraná LSV čistej iónovej kvapaliny metyl tributyl fosfónia TFSI a vzoriek tejto kvapaliny s rôznymi koncentraciami soli  $\text{LiBF}_4$  a obsahom propylenkarbonátu. V prostredí EC – lab bola pomocou kurzorov v priebehoch vzoriek nájdená najbližšia hodnota napätia pri ktorej prekročil prúd tečúci vzorkou  $5\mu\text{A}$  a táto hodnota bola určená ako šírka potenciálového okna vzorky. Hodnoty potenciálových okien vzoriek sú uvedené v Tabuľke 6.

Tabuľka 6: Hodnoty potenciálových okien vzoriek iónovej kvapaliny metyl tributyl fosfónia TFSI.

Koncentrácia soli $\text{LiBF}_4$ [mol/l]	Obsah propylenkarbonátu [%]	Potenciálové okno [V]
0	0	2,14
0,067	33	2,83
0,052	50	1,46

Výsledné priebehy merania a vyznačené hodnoty potenciálových okien vzoriek metyl tributyl fosfónia TFSI sú zobrazené na Obrázku 15 (priebehy sú zobrazené najmä v oblasti merania potenciálového okna). Veľkosť potenciálového okna iónovej kvapaliny metyl tributyl fosfónia TFSI, pridaním 0,067 mol/l soli  $\text{LiBF}_4$  a 33% propylenkarbonátu oproti čistej iónovej kvapaline stúpila. Následným znížením koncentrácie soli  $\text{LiBF}_4$  v kvapaline na hodnotu 0,052 mol/l a zvýšením obsahu propylenkarbonátu na 50% veľkosť potenciálového okna klesla.



Obrázok 15: Výsledný priebeh merania LSV čistej iónovej kvapaliny metyl tributyl fosfónia TFSI (modrý), iónovej kvapaliny s obsahom 0,067 mol/l soli  $\text{LiBF}_4$  a 33% propylenkarbonátu (červený) a 0,052 mol/l  $\text{LiBF}_4$  a 50% propylenkarbonátu (zelený)

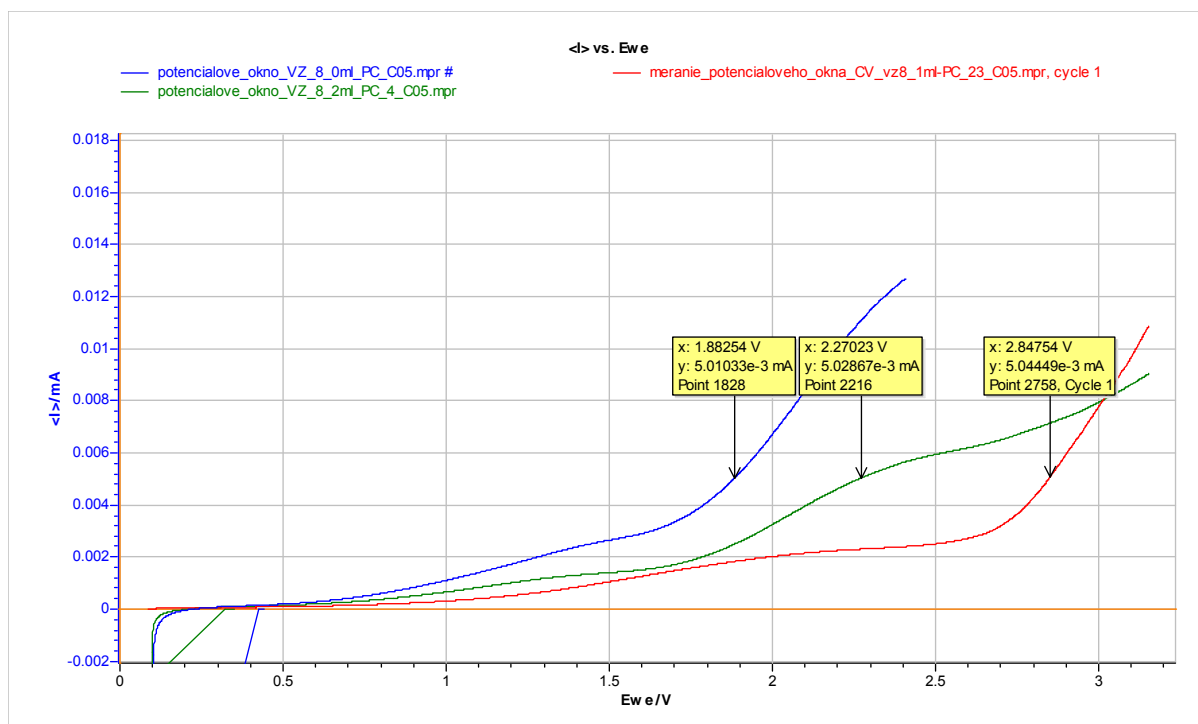
## 5.2.2 Meranie šírky potenciálového okna iónovej kvapaliny trimetyl silylmetyl tributyl fosfónia TFSI

Bola zmeraná LSV čistej iónovej kvapaliny trimetyl silylmetyl tributyl fosfónia TFSI a vzoriek tejto kvapaliny s rôznymi koncentraciami soli  $\text{LiBF}_4$  a obsahom propylenkarbonátu. Z výsledných priebehov merania boli určené veľkosti potenciálových okien vzoriek a ich hodnoty sú uvedené v Tabuľke 7.

Tabuľka 7: Hodnoty potenciálových okien vzoriek iónovej kvapaliny silylmetyl tributyl fosfónia TFSI.

Koncentrácia soli $\text{LiBF}_4$ [mol/l]	Obsah propylenkarbonátu [%]	Potenciálové okno [V]
0	0	1,88
0,067	33	2,85
0,052	50	2,27

Výsledné priebehy merania a vyznačené hodnoty potenciálových okien vzoriek trimetyl silylmetyl tributyl fosfónia TFSI sú zobrazené na Obrázku 16. Veľkosť potenciálového okna vzorky čistej iónovej kvapaliny trimetyl silylmetyl tributyl fosfónia TFSI pridaním 0,067 mol/l soli  $\text{LiBF}_4$  a 33% propylenkarbonátu oproti čistej iónovej kvapaline stúpla. Následným znížením koncentrácie soli  $\text{LiBF}_4$  v kvapaline na 0,052 mol/l a zvýšením obsahu propylenkarbonátu na 50%, veľkosť potenciálového okna klesla.



Obrázok 16: Výsledný priebeh merania LSV čistej iónovej kvapaliny trimetyl silylmetyl tributyl fosfónia TFSI (modrý), iónovej kvapaliny s obsahom 0,067 mol/l soli  $\text{LiBF}_4$  a 33% propylenkarbonátu (červený) a 0,052 mol/l  $\text{LiBF}_4$  a 50% propylenkarbonátu (zelený)

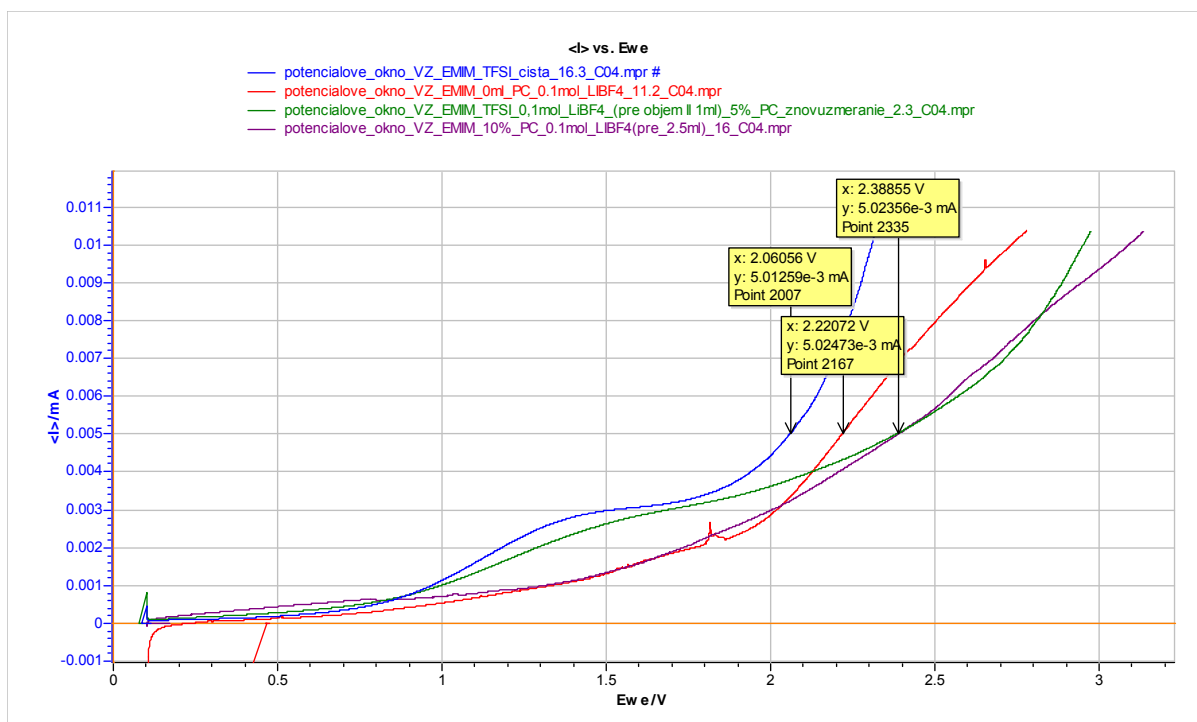
### 5.2.3 Meranie šírky potenciálového okna iónovej kvapaliny EMIM (etyl trimetylimidazolium) TFSI

Bola zmeraná LSV čistej iónovej kvapaliny EMIM (etyl trimetylimidazolium) TFSI a vzoriek tejto kvapaliny s rôznymi koncentraciami soli  $\text{LiBF}_4$  a obsahom propylenkarbonátu. Z výsledných priebehov merania boli určené veľkosti potenciálových okien vzoriek a ich hodnoty sú uvedené v Tabuľke 8.

Tabuľka 8: Hodnoty potenciálových okien vzoriek iónovej kvapaliny EMIM TFSI.

Koncentrácia soli $\text{LiBF}_4$ [mol/l]	Obsah propylenkarbonátu [%]	Potenciálové okno [V]
0	0	2,06
0,1	0	2,22
0,1	5	2,39
0,1	10	2,39

Výsledné priebehy meraní LSV vzoriek iónovej kvapaliny EMIM TFSI a určené hodnoty potenciálových okien sú zobrazené na Obrázku 17. Veľkosť potenciálového okna tejto kvapaliny pridaním 0,1 mol/l soli  $\text{LiBF}_4$  v porovnaní s čistou kvapalinou stúpla. Po pridaní propylenkarbonátu s objemom 5% objemu iónovej kvapaliny do vzorky sa hodnota potenciálového okna opakovane zvýšila. Po zvýšení obsahu propylenkarbonátu na 10% sa tvar priebehu oproti predošlému meraniu mierne zmenil, napriek tomu ostala hodnota potenciálového okna vzorky rovnaká.



Obrázok 17: Výsledný priebeh merania LSV čistej iónovej kvapaliny EMIM TFSI (modrý), iónovej kvapaliny s obsahom 0,1 mol/l soli LiBF<sub>4</sub> (červený), iónovej kvapaliny s obsahom 0,1 mol/l LiBF<sub>4</sub> a 5% propylenkarbonátu (zelený) a 0,1 mol/l LiBF<sub>4</sub> a 10% propylenkarbonátu (fialový)

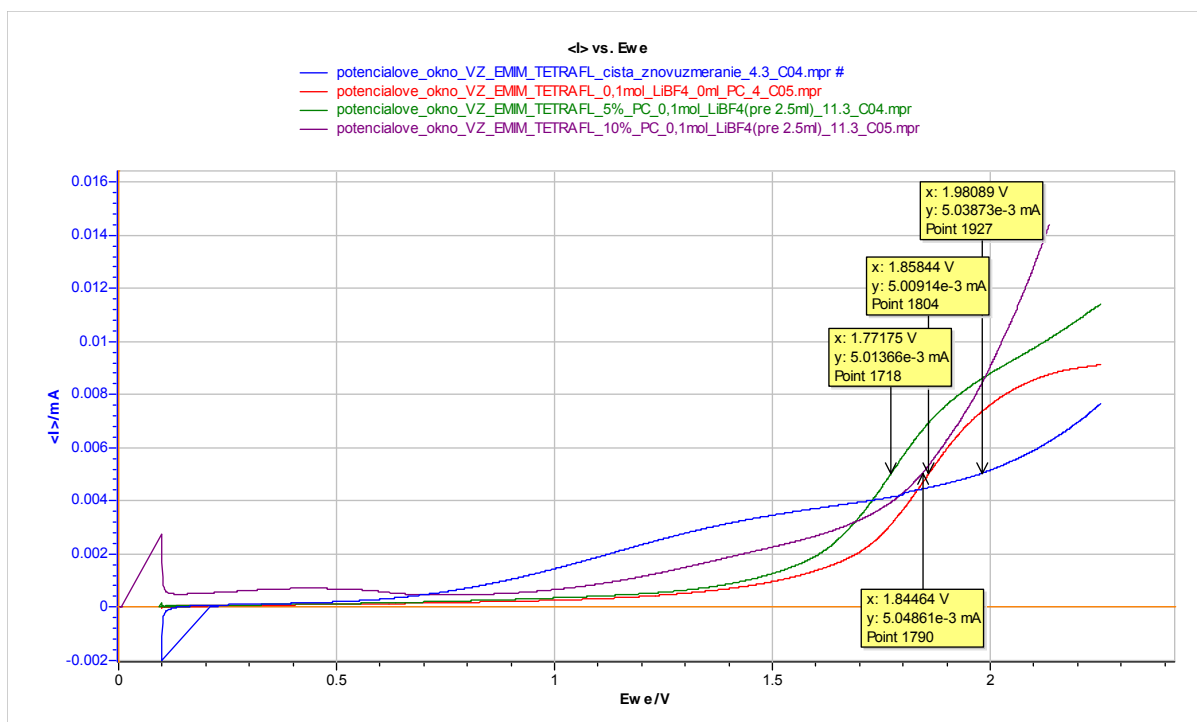
#### 5.2.4 Meranie šírky potenciálového okna iónovej kvapaliny EMIM (etyl trimetylimidazolium) tetrafluoraborát

Bola zmeraná LSV čistej iónovej kvapaliny EMIM (etyl trimetylimidazolium) tetrafluoraborátu a vzoriek tejto kvapaliny s rôznymi koncentraciami soli LiBF<sub>4</sub> a obsahom propylenkarbonátu. Z výsledných priebehov merania boli určené veľkosti potenciálových okien vzoriek a ich hodnoty sú uvedené v Tabuľke 9.

Tabuľka 9: Hodnoty potenciálových okien vzoriek iónovej kvapaliny EMIM tetrafluoraborát.

Koncentrácia soli LiBF <sub>4</sub> [mol/l]	Obsah propylenkarbonátu [%]	Potenciálové okno [V]
0	0	1,98
0,1	0	1,86
0,1	5	1,77
0,1	10	1,84

Výsledné priebehy meraní a určené hodnoty potenciálových okien vzoriek EMIM tetrafluoraborátu sú zobrazené na Obrázku 18. Veľkosť potenciálového okna vzorky iónovej kvapaliny EMIM tetrafluoraborátu pridaním 0,1 mol/l LiBF<sub>4</sub> do čistej kvapaliny klesla. Následným pridaním 5% objemu kvapaliny propylenkarbonátu hodnota potenciálového okna opakovane klesla a zvýšením obsahu propylenkarbonátu na 10% táto hodnota stúpila.



Obrázok 18: Výsledný priebeh merania LSV čistej iónovej kvapaliny EMIM tetrafluoraborát (modrý), iónovej kvapaliny s obsahom 0,1 mol/l soli LiBF<sub>4</sub> (červený), iónovej kvapaliny s obsahom približne 0,1 mol/l LiBF<sub>4</sub> a 5% propylenkarbonátu (zelený) a približne 0,1 mol/l LiBF<sub>4</sub> a 10% propylenkarbonátu (fialový)

### 5.2.5 Meranie šírky potenciálového okna iónovej kvapaliny BMIM (butyl trimetylimidazolium) tetrafluoraborátu

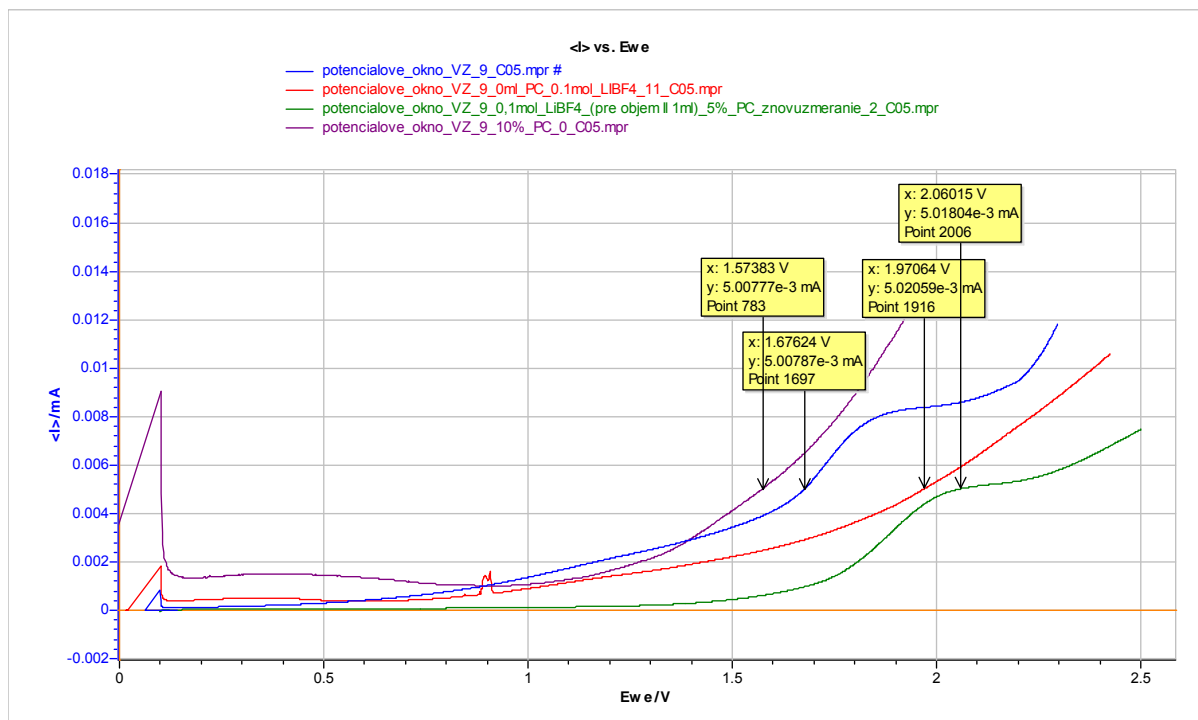
Bola zmeraná LSV čistej iónovej kvapaliny BMIM (butyl trimetylimidazolium) tetrafluoraborátu a vzoriek tejto kvapaliny s rôznymi koncentraciami soli LiBF<sub>4</sub> a obsahom propylenkarbonátu. Z výsledných priebehov merania boli určené veľkosti potenciálových okien vzoriek a ich hodnoty sú uvedené v Tabuľke 10.

Tabuľka 10: Hodnoty potenciálových okien vzoriek iónovej kvapaliny BMIM tetrafluoraborát.

Koncentrácia soli LiBF <sub>4</sub> [mol/l]	Obsah propylenkarbonátu [%]	Potenciálové okno [V]
0	0	1,68
0,1	0	1,97
0,99	5	2,06
0,98	10	1,57

Výsledné priebehy meraní a hodnoty potenciálových okien vzorky BMIM tetrafluoraborátu sú zobrazené na Obrázku 19. Veľkosť potenciálového okna vzorky, pridaním 0,1 mol/l LiBF<sub>4</sub> do čistej kvapaliny stúpla. Následným pridaním 5% objemu kvapaliny propylenkarbonátu hodnota potenciálového okna opakovane stúpla. Zvýšením obsahu propylenkarbonátu na 10% táto hodnota

klesla.



Obrázok 19: Výsledný priebeh merania LSV čistej iónovej kvapaliny BMIM tetrafluoraborátu (modrý), kvapaliny s obsahom 0,1 mol/l soli LiBF<sub>4</sub> (červený), iónovej kvapaliny s obsahom 0,099 mol/l LiBF<sub>4</sub> a 5% propylenkarbonátu (zelený) a 0,098 mol/l LiBF<sub>4</sub> a 10% propylenkarbonátu (fialový)

### 5.3 Vyhodnotenie výsledkov meraní elektrických vlastností iónových kvapalín

V kapitole sú porovnané a vyhodnotené výsledky meraní elektrických vlastností vzoriek iónových kvapalín z kapitol 5.1 a 5.2, opísané pozorované zmeny týchto vlastností pridávaním soli  $\text{LiBF}_4$  a propylenkarbonátu do vzoriek a vyhodnotená vhodnosť použitia vzoriek ako elektrolytov elektrochemických zdrojov prúdu.

#### 5.3.1 Vyhodnotenie vodivosti iónových kvapalín

V Tabuľke 11 sú uvedené vodivosti vzoriek iónových kvapalín a ich roztokov zmeraných v kapitole 5.1. Vzorky sú zoradené podľa jednotlivých iónových kvapalín a podľa hodnoty vodivosti.

Tabuľka 11: Hodnoty vodivosti vzoriek iónových kvapalín a ich roztokov.

Iónová kvapalina	Koncentrácia $\text{LiBF}_4$ [mol/l]	Obsah propylenkarbonátu [%]	Vodivosť [ $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ]
EMIM tetrafluoraborát	0	0	17,497
EMIM tetrafluoraborát	0,1	10	16,779
EMIM tetrafluoraborát	0,1	5	16,713
EMIM tetrafluoraborát	0,1	0	15,931
EMIM TFSI	0,1	10	11,120
EMIM TFSI	0	0	10,162
EMIM TFSI	0,1	5	9,089
EMIM TFSI	0,1	0	8,477
BMIM tetrafluoraborát	0,99	10	5,897
BMIM tetrafluoraborát	0,098	5	4,663
BMIM tetrafluoraborát	0	0	4,107
BMIM tetrafluoraborát	0,1	0	3,543
metyl tributyl fosfónium TFSI	0,052	50	6,197
metyl tributyl fosfónium TFSI	0,06667	33	3,987
metyl tributyl fosfónium TFSI	0	0	0,699
trimetyl silylmetyl tributyl fosfónium TFSI	0,052	50	3,864
trimetyl silylmetyl tributyl fosfónium TFSI	0,06667	33	3,817
trimetyl silylmetyl tributyl fosfónium TFSI	0	0	0,627

Najvyššia vodivosť bola nameraná čistej iónovej kvapaline EMIM tetrafluoraborát ( $17,497 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), za ňou nasledovali jej roztoky soli  $\text{LiBF}_4$  a propylenkarbonátu. Všeobecne dosahovala druhej najvyššej vodivosti iónová kvapalina EMIM TFSI a jej roztoky. K najvyššej zmene vodivosti v pomere k jej pôvodnej hodnote došlo pridaním 50% objemu propylenkarbonátu a koncentrácie  $0,052 \text{ mol/l}$  soli  $\text{LiBF}_4$  do vzorky čistej kvapaliny metyl tributyl fosfónia TFSI.

Pri vzorkách iónových kvapalín EMIM TFSI, EMIM tetrafluoraborátu a BMIM tetrafluoraborátu všeobecne došlo k zníženiu ich vodivosti pridaním samotnej soli  $\text{LiBF}_4$ ,s koncentráciou  $0,1 \text{ mol/l}$ , k následnému nárastu vodivosti vzoriek došlo ich zriedením rozpúšťadlom propylenkarbonátom, pričom pri riedených vzoriek 5 až 10% propylenkarbonátom bola pri vzorkách EMIM tetrafluoraborát a BMIM tetrafluoraborát prekročená hodnota pôvodnej vodivosti čistej kvapaliny. Zo všetkých vytvorených vzoriek iónovej kvapaliny EMIM tetrafluoraborátu mala najvyššiu vodivosť vzorka čistej iónovej kvapaliny, samotná vodivosť tejto kvapaliny však bola vysoká a pridaním  $\text{LiBF}_4$  a propylenkarbonátu došlo k menšej zmene vodivosti, v pomere k jej pôvodnej vodivosti, ako pri ostatných vzorkách.

Zmenu vodivosti iónových kvapalín metyl tributyl fosfónium a trimetyl silylmetyl tributyl fosfónium pridaním samotnej soli  $\text{LiBF}_4$  nebolo možné pozorovať, keďže sa v nich soľ sama nerozpustila. Pre rozpustenie soli do nich bolo pridaných 33,33% propylenkarbonátu, pričom ich vodivosť z pomerne nízkej hodnoty výrazne stúpla. K nárastu vodivosti došlo aj zvýšením obsahu propylenkarbonátu na 50% objemu iónovej kvapaliny, pričom vodivosť vzorky metyl tributyl fosfónia stúpla výrazne, vodivosť vzorky trimetyl silylmetyl tributyl fosfónia však stúpla len o nepatrnú hodnotu.

### 5.3.2 Vyhodnotenie veľkostí potenciálových okien iónových kvapalín

V Tabuľke 12 sú uvedené veľkosti potenciálových okien vzoriek iónových kvapalín a ich roztokov zmeraných v kapitole 5.2, určených ako veľkosť vloženého napätia pri ktorom prekročí prúd tečúci vzorkou 5  $\mu$ A. Vzorky sú zoradené podľa iónových kvapalín a veľkostí potenciálových okien.

Tabuľka 12: Hodnoty potenciálových okien vzoriek iónových kvapalín a ich roztokov.

Iónová kvapalina	Koncentrácia LiBF <sub>4</sub> [mol/l]	Obsah propylenkarbonátu [%]	Šírka potenciálového okna [V]
trimetyl silylmetyl tributyl fosfónium TFSI	0,067	33	2,85
trimetyl silylmetyl tributyl fosfónium TFSI	0,052	50	2,27
trimetyl silylmetyl tributyl fosfónium TFSI	0	0	1,88
metyl tributyl fosfónium TFSI	0,067	33	2,83
metyl tributyl fosfónium TFSI	0	0	2,14
metyl tributyl fosfónium TFSI	0,052	50	1,46
EMIM TFSI	0,1	5	2,39
EMIM TFSI	0,1	10	2,39
EMIM TFSI	0,1	0	2,22
EMIM TFSI	0	0	2,06
BMIM tetrafluoraborát	0,099	5	2,06
BMIM tetrafluoraborát	0,1	0	1,97
BMIM tetrafluoraborát	0	0	1,68
BMIM tetrafluoraborát	0,098	10	1,57
EMIM tetrafluoraborát	0	0	1,98
EMIM tetrafluoraborát	0,1	0	1,86
EMIM tetrafluoraborát	0,1	10	1,84
EMIM tetrafluoraborát	0,1	5	1,77

Najvyšších hodnôt potenciálových okien (2,85 a 2,83 V) dosiahly iónové kvapaliny trimetyl silylmetyl tributyl fosfónium TFSI a metyl tributyl fosfónium TFSI s koncentráciou 0,067 mol/l soli LiBF<sub>4</sub> a 33% obsahom propylenkarbonátu. Pomerne veľkú hodnotu potenciálového okna z pomedzi meraných vzoriek 2,39 V dosiahla iónová kvapalina EMIM TFSI s koncentráciou 0,1 mol/l LiBF<sub>4</sub> a 5 a 10% obsahom propylenkarbonátu. Pripravené vzorky iónovej kvapaliny EMIM tetrafluoraborát dosiahli hodnôt potenciálových okien v rozmedzí od 1,98 do 1,77 V a prejavili sa na nich v porovnaní s ostatnými kvapalinami najmenšie zmeny, v dôsledku pridávania soli LiBF<sub>4</sub> a propylenkarbonátu.

Vzorky iónovej kvapaliny BMIM tetrafluoraborátu dosiahly hodnôt potenciálových okien v rozmedzí od 2,06 do 1,57 V.

Zmeny hodnôt potenciálových okien vzoriek iónových kvapalín pridávaním rôzneho množstva soli  $\text{LiBF}_4$  a propylenkarbonátu boli charakteristické pre jednotlivé kvapaliny.

### **5.3.3 Vyhodnotenie vhodnosti použitia meraných vzoriek iónových kvapalín ako elektrolytov elektrochemických zdrojov prúdu**

Vhodnosť použitia iónových kvapalín metyl tributyl fosfónium TFSI, trimetyl silylmetyl tributyl fosfónium TFSI, EMIM (etyl trimetylimidazolium) TFSI, EMIM (etyl trimetylimidazolium) tetrafluoraborát a BMIM tetrafluoraborátu ako elektrolytov elektrochemického zdroja prúdu je vyhodnotená, porovnaním zmeraných vodivostí vzoriek s vodivosťami komerčne používaných elektrolytov na bázi organických rozpúšťadiel s prídavkami soli  $\text{LiPF}_4$ , ktoré dosahujú pri izbovej teplote (okolo  $25^\circ\text{C}$ ) hodnôt približne 10 až  $11 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

Najvhodnejšia vzorka pre použitie ako elektrolyt elektrochemického zdroja prúdu, je čistá iónová kvapalina EMIM tetrafluoraborát, ktorá dosiahla vodivosti  $17,497 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  a prevýšila hodnotu vodivosti komerčne používaných elektrolytov na bázi organických rozpúšťadiel. Veľkosť potenciálového okna tejto vzorky bola 1,98 V. Dobrých výsledkov merania vodivosti dosiahli aj jej roztoky soli  $\text{LiBF}_4$  a propylenkarbonátu ( $15,931$  až  $16,779 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ).

Dobrá výsledok merania vodivosti  $11,120 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ , dosiahla vzorka iónovej kvapaliny EMIM TFSI s obsahom  $0,1 \text{ mol/l}$   $\text{LiBF}_4$  a 10% objemu propylenkarbonátu, čo je približne zhodná vodivosť s hodnotami komerčne používaných elektrolytov. Táto vzorka taktiež dosiahla v porovnaní s ostatnými meranými vzorkami pomerne vysokej hodnoty potenciálového okna, 2,39 V.

## 6 Záver

V teoretickej časti bakalárskej práce bola opísaná charakteristika a vlastností iónových kvapalín a možnosti ich využitia ako elektrolytov lítium – iónových akumulátorov, štruktúra, vlastnosti a funkčnosť lítium – iónových akumulátorov a metódy štúdia vlastností tekutín elektrochemickou impedančnej spektroskopiou a cyklickou voltametrou.

V praktickej časti bol uvedený postup merania a výsledky meraní vodivosti a veľkostí potenciálových okien iónových kvapalín metyl tributyl fosfónia TFSI, trimetyl silylmetyl tributyl fosfónia TFSI, EMIM TFSI, EMIM tetrafluoraborátu a BMIM tetrafluoraborátu elektrochemickou impedančnou spektroskopiou a technikou cyklickej voltametrie – lineárne rastúcou voltametrou. Boli pozorované zmeny veľkostí vodivosti a potenciálových okien pridávaním soli  $\text{LiBF}_4$  a rozpúšťadla propylenkarbonátu rôznych koncentrácií do vzoriek iónových kvapalín. Výsledky meraní a pozorovaní zmien vlastností vzoriek pridaním  $\text{LiBF}_4$  a riedením propylenkarbonátom boli zhrnuté a vyhodnotené.

Najvyššiu vodivosť dosiahla iónová kvapalina EMIM tetrafluoraborátu a jej roztoky. Pomerne vysokú vodivosť dosiahla taktiež iónová kvapalina EMIM TFSI a jej roztoky.

Najvyšších hodnôt potenciálových okien dosiahly roztoky iónových kvapalín metyl tributyl fosfónia TFSI a trimetyl silylmetyl tributyl fosfónia TFSI s koncentráciou  $0,067 \text{ mol/l LiBF}_4$  a 33% propylenkarbonátu. Pomerne vysokých hodnôt potenciálového okna z meraných vzoriek dosiahla aj iónová kvapalina EMIM TFSI s koncentráciou  $0,1 \text{ mol/l LiBF}_4$  a 5 a 10% propylenkarbonátu.

Vyhodnotením vhodnosti použitia pripravených vzoriek iónových kvapalín, podľa ich veľkostí vodivosti, ako elektrolytov elektrochemických zdrojov prúdu, bola najvhodnejšiou vzorkou vyhodnotená vzorka čistej iónovej kvapaliny EMIM tetrafluoraborátu, s hodnotou vodivosti  $17,497 \text{ mS.cm}^{-1}$ . Veľkosť potenciálového okna vzorky bola  $1,98 \text{ V}$ . Pomerne vysokej hodnoty vodivosti  $11,120 \text{ mS.cm}^{-1}$ , zhodnej s hodnotami komerčne používaných organických elektrolytických rozpúšťadiel, dosiahla vzorka EMIM TFSI s obsahom  $0,1 \text{ mol/l LiBF}_4$  a 10% propylenkarbonátu. Veľkosť potenciálového okna vzorky bola  $2,39 \text{ V}$ .

## Použitá literatura

- [1] Christopher Daly. Ionic Liquids and their Applications in Lithium Batteries. *Literature Seminar*. [online]. The Department of Chemistry at University of Illinois. November 21, 2013. [cit. 15.11.2014]. Dostupné z: [http://www.chemistry.illinois.edu/research/materials/seminar\\_abstracts/documents/DalyLitSeminarAbstractcopy.pdf](http://www.chemistry.illinois.edu/research/materials/seminar_abstracts/documents/DalyLitSeminarAbstractcopy.pdf)
- [2] Makoto Ue , Yukio Sasaki , Yasutaka Tanaka , Masayuki Morita. Nonaqueous Electrolytes with Advances in Solvents. *Electrolytes for Lithium and Lithium-Ion Batteries*. © Springer Science+Business Media New York. [online]. *Electrolytes for Lithium and Lithium-Ion Batteries, Modern Aspects of Electrochemistry*. 2014. Chapter 2. [cit. 17.4.2015]. Dostupné z: [http://www.springer.com/cda/content/document/cda\\_downloaddocument/9781493903016-c1.pdf?SGWID=0-0-45-1460310-p176403360](http://www.springer.com/cda/content/document/cda_downloaddocument/9781493903016-c1.pdf?SGWID=0-0-45-1460310-p176403360)
- [3] Ninu Madria, T.A. Arunkumar, Nanditha G. Nair, Avinash Vadapalli, Yue-Wern Huang, Simon C. Jones, V. Prakash Reddy. Ionic liquid electrolytes for lithium batteries: Synthesis, electrochemical, and cytotoxicity studies. *Journal of Power Sources* [online]. Elsevier. 2013. vol. 234, 277-284. [cit. 15.11.2014]. 0378-7753. Dostupné z: <http://web.mst.edu/~huangy/Publications/2013%20J%20Power%20Sources.pdf>
- [4] *Lithium*. [online]. Copyright © 1998-2014 Lenntech B.V. [cit. 15.11.2014]. Dostupné z: <http://www.lenntech.com/periodic/elements/li.htm>
- [5] Lithium – based Batteries. *Battery University™*. [online]. © 2014 Isidor Buchmann. [cit. 17.11.2014]. Dostupné z: [http://batteryuniversity.com/learn/article/lithium\\_based\\_batteries](http://batteryuniversity.com/learn/article/lithium_based_batteries)
- [6] Protection Circuits. *Battery University™*. [online]. © 2014 Isidor Buchmann. [cit. 17.11.2014]. Dostupné z: [http://batteryuniversity.com/learn/article/safety\\_circuits\\_for\\_modern\\_batteries](http://batteryuniversity.com/learn/article/safety_circuits_for_modern_batteries)
- [7] About Li – ion batteries. *Nexeon®*. [online]. © Nexeon Limited. 2014. [cit. 17.11.2014]. Dostupné z : <http://www.nexeon.co.uk/technology/about-li-ion-batteries/>
- [8] Ian I. Suni. Impedance methods for electrochemical sensors using nanomaterials. *Trends in Analytical Chemistry*[online]. Elsevier. 2008, Volume 27, Issue 7, 604-611. [cit. 15.11.2014]. 0165-9936. Dostupné z: <http://people.clarkson.edu/~isuni/pubs/TrAC-27-604.pdf>
- [9] Michal Tatarkovič, Gabriela Broncová, Martin Krond'ák. Elektroimpedanční spektroskopie a její využití v chemické analýze. *Chemické Listy*. [online]. 2012, 106, 1067 – 1074. [cit. 15.11.2014]. Dostupné z: [http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2012\\_11\\_1067-1074.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2012_11_1067-1074.pdf)
- [10] Univerzita Palackého v Olomouci. Přírodovědecká fakulta. Katedra fyzikální chemie. Cyklická voltametrie [online]. September 2008 [cit. 24.1.2015]. Dostupné z: [http://fch.upol.cz/skripta/pok1/Cyklicka\\_voltametrie.pdf](http://fch.upol.cz/skripta/pok1/Cyklicka_voltametrie.pdf)
- [11] Two-, Three-, and Four-Electrode Experiments. © 2015 Gamry Instruments. [online]. 2015. [cit. 25.1.2015]. Dostupné z: <http://www.gamry.com/application-notes/two-three-and-four-electrode-experiments/>
- [12] Linear Sweep and Cyclic Voltametry: The Principles . *University of Cambridge. Department of Chemical Engineering and Biotechnology*. [online]. © 2014 University of Cambridge [cit. 25.1.2015]. Dostupné z: <http://www.ceb.cam.ac.uk/research/groups/rg-eme/teaching-notes/linear-sweep-and-cyclic-voltametry-the-principles>

## Zoznam obrázkov

Obrázok 1: Potenciálové okno vody a niektorých iónových kvapalín.....	8
Obrázok 2: Chemické štruktúry iónových kvapalín na bázy imidazoliumu (hore) a pyrrolidiniumu (dole), derivovaných z alkoxyalkylu a fluóralkylu.....	9
Obrázok 3: Vybíjanie lítium – iónovej batérie .....	11
Obrázok 4: Porovnanie anodických materiálov koksu a grafitu na vybíjacej charakteristike lítium – iónovej batérie .....	12
Obrázok 5: Randlesov obvod.....	13
Obrázok 6: Nyquistov graf pre Randlesov obvod.....	14
Obrázok 7: Tvar vkladaneho napätia (vľavo) a výsledná charakteristika merania CV - voltamogram (vpravo) .	15
Obrázok 8: Aproximácia výslednej charakteristiky merania EIS vzorky VZ 7.....	19
Obrázok 9: Impedančné priebehy merania EIS vzoriek iónových kvapalín metyl tributyl fosfónia TFSI (modrý), trimetyl silylmetyl tributyl fosfónia TFSI (červený), EMIM TFSI (zelený), BMIM tetrafluoroborátu (fialový) a EMIM tetrafluoroborátu (čierny).....	21
Obrázok 10: Priebehy merania EIS vzoriek čistej iónovej kvapaliny metyl tributyl fosfónia TFSI (modrý), kvapaliny s obsahom 0,067 mol/l LiBF <sub>4</sub> a 33% objemu propylenkarbonátu (červený), kvapalina s obsahom 0,052 mol/l LiBF <sub>4</sub> a približne 50% objemu propylenkarbonátu (zelený).....	23
Obrázok 11: Priebehy merania EIS vzoriek čistej iónovej kvapaliny trimetyl silylmetyl tributyl fosfónia TFSI (modrý), kvapaliny s obsahom 0,067 mol/l LiBF <sub>4</sub> a 33% objemu propylenkarbonátu (červený) a kvapaliny s obsahom 0,052 mol/l LiBF <sub>4</sub> a približne 50% objemu propylenkarbonátu (zelený).....	24
Obrázok 12: Výsledné priebehy merania EIS iónovej kvapaliny EMIM TFSI, čistá kvapalina (modrý), kvapalina s obsahom 0,1 mol/l LiBF <sub>4</sub> (červený), 0,1 mol/l LiBF <sub>4</sub> a 5% propylenkarbonátu (zelený) a 0,1 mol/l LiBF <sub>4</sub> a 10% propylenkarbonátu (fialový).....	27
Obrázok 13: Výsledné priebehy merania EIS iónovej kvapaliny EMIM tetrafluoroborátu, čistá kvapalina (modrý), kvapalina s obsahom 0,1 mol/l LiBF <sub>4</sub> (červený), 0,1 mol/l LiBF <sub>4</sub> a 5% propylenkarbonátu (zelený) a 0,1 mol/l LiBF <sub>4</sub> a 10% propylenkarbonátu (fialový).....	28
Obrázok 14: Výsledné priebehy meranie iónovej kvapaliny BMIM tetrafluoroborátu, čistá kvapalina (modrý), kvapalina s koncentráciou 0,1 mol/l LiBF <sub>4</sub> (červený), 0,1 mol/l LiBF <sub>4</sub> a 5% propylenkarbonátu (zelený), s 0,1 mol/l LiBF <sub>4</sub> a 10% propylenkarbonátu (fialový).....	30
Obrázok 15: Výsledný priebeh merania LSV čistej iónovej kvapaliny metyl tributyl fosfónia TFSI (modrý), iónovej kvapaliny s obsahom 0,067 mol/l soli LiBF <sub>4</sub> a 33% propylenkarbonátu (červený) a 0,052 mol/l LiBF <sub>4</sub> a 50% propylenkarbonátu (zelený).....	33
Obrázok 16: Výsledný priebeh merania LSV čistej iónovej kvapaliny trimetyl silylmetyl tributyl fosfónia TFSI (modrý), iónovej kvapaliny s obsahom 0,067 mol/l soli LiBF <sub>4</sub> a 33% propylenkarbonátu (červený) a 0,052 mol/l LiBF <sub>4</sub> a 50% propylenkarbonátu (zelený).....	34
Obrázok 17: Výsledný priebeh merania LSV čistej iónovej kvapaliny EMIM TFSI (modrý), iónovej kvapaliny s obsahom 0,1 mol/l soli LiBF <sub>4</sub> (červený), iónovej kvapaliny s obsahom 0,1 mol/l LiBF <sub>4</sub> a 5% propylenkarbonátu (zelený) a 0,1 mol/l LiBF <sub>4</sub> a 10% propylenkarbonátu (fialový).....	35
Obrázok 18: Výsledný priebeh merania LSV čistej iónovej kvapaliny EMIM tetrafluoroborát (modrý), iónovej kvapaliny s obsahom 0,1 mol/l soli LiBF <sub>4</sub> (červený), iónovej kvapaliny s obsahom približne 0,1 mol/l LiBF <sub>4</sub> a 5% propylenkarbonátu (zelený) a približne 0,1 mol/l LiBF <sub>4</sub> a 10% propylenkarbonátu (fialový).....	36
Obrázok 19: Výsledný priebeh merania LSV čistej iónovej kvapaliny BMIM tetrafluoroborátu (modrý), kvapaliny s obsahom 0,1 mol/l soli LiBF <sub>4</sub> (červený), iónovej kvapaliny s obsahom 0,099 mol/l LiBF <sub>4</sub> a 5% propylenkarbonátu (zelený) a 0,098 mol/l LiBF <sub>4</sub> a 10% propylenkarbonátu (fialový).....	37

## Zoznam tabuliek

Tabuľka 1: Hodnoty vodivosti vzoriek iónovej kvapaliny metyl tributyl fosfónia TFSI. ....	23
Tabuľka 2: Hodnoty vodivosti vzoriek iónovej kvapaliny trimetyl silylmetyl tributyl fosfónia TFSI. ....	24
Tabuľka 3: Hodnoty vodivosti vzoriek iónovej kvapaliny EMIM TFSI.....	27
Tabuľka 4: Hodnoty vodivosti vzoriek iónovej kvapaliny EMIM tetrafluoraborát.....	28
Tabuľka 5: Hodnoty vodivosti vzoriek iónovej kvapaliny BMIM tetrafluoraborát.....	31
Tabuľka 6: Hodnoty potenciálových okien vzoriek iónovej kvapaliny metyl tributyl fosfónia TFSI.....	32
Tabuľka 7: Hodnoty potenciálových okien vzoriek iónovej kvapaliny silylmetyl tributyl fosfónia TFSI. .....	33
Tabuľka 8: Hodnoty potenciálových okien vzoriek iónovej kvapaliny EMIM TFSI.....	34
Tabuľka 9: Hodnoty potenciálových okien vzoriek iónovej kvapaliny EMIM tetrafluoraborát.....	35
Tabuľka 10: Hodnoty potenciálových okien vzoriek iónovej kvapaliny BMIM tetrafluoraborát.....	36
Tabuľka 11: Hodnoty vodivosti vzoriek iónových kvapalín a ich roztokov. ....	38
Tabuľka 12: Hodnoty potenciálových okien vzoriek iónových kvapalín a ich roztokov.....	40