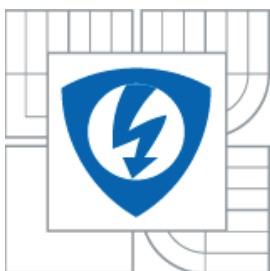




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH
TECHNOLOGIÍ
ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION
DEPARTMENT OF ELECTROTECHNOLOGY

KAPALNÉ ELEKTROLYTY PRO LITHNO-IONTOVÉ AKUMULÁTORY

Liquid electrolytes for lithium-ion accumulators

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

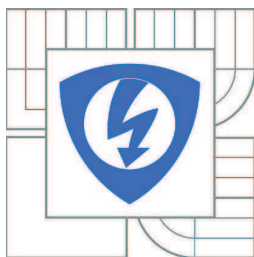
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

BC.ZUZANA ŠTICHOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

DOC. ING. MARIE SEDLAŘÍKOVÁ, CSC

BRNO 2011



VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky
a komunikačních technologií

Ústav elektrotechnologie

Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor
Elektrotechnická výroba a management

Studentka: Bc. Zuzana Štichová

ID: 98533

Ročník: 2

Akademický rok: 2010/2011

NÁZEV TÉMATU:

Kapalné elektrolyty pro lithno-iontové akumulátory

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Prostudujte literaturu zabývající se elektrickými vlastnostmi elektrolytů pro lithno-iontové akumulátory. Připravte elektrolyty na bázi sulfonátu a dalších vybraných rozpouštědel pro lithno-iontové akumulátory. Pomocí refraktometru určete jejich index lomu. Proměřte jejich elektrické parametry, jako např. vodivost a permitivitu. Pomocí kryoskopie určete body tuhnutí. Proměřte viskozitu těchto roztoků. Vyhodnoťte naměřené výsledky a zjistěte, jestli lze aplikovat Waldenovo pravidlo.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucí práce.

Termín zadání: 7.2.2011

Termín odevzdání: 26.5.2011

Vedoucí práce: doc. Ing. Marie Sedlářková, CSc.

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 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

Cieľom tejto diplomovej práce bolo meranie elektrickej vodivosti a dynamickej viskozity elektrolytov. Na základe týchto meraní bolo možné overiť Waldenov vzťah medzi meranými veličinami. Boli použité elektrolyty na bázy sulfolanu v kombinácii s propylenkarbonátom a so soľou. Diplomová práca sa tiež zaoberá meraním dielektrických vlastností elektrickou metódou a optickou metódou pomocou refraktometrie. Taktiež boli stanovené body tuhnutia zmesi sulfolanu a propylenkarbonátu pomocou kryoskopie.

KLÚČOVÉ SLOVÁ

kvapalný elektrolyt, lithno-iónový akumulátor, vodivosť, viskozita, Waldenov vzťah, permitivita, index lomu, bod tuhnutia, sulfolan, propylenkarbonát

ABSTRACT

The aim of this master's thesis was the measurement of electrical conductivity and dynamic viscosity of the electrolytes. Based on these measurements to verify Walden theorem between measured variables. Electrolytes were used on sulfolane base in combination with propylene carbonate and salt. The thesis also deals with the measuring method of dielectric properties of electrical and optical method with a refractometer. The freezing point of combination of sulfolan and propylene carbonate were determined by cryoscopy..

KEY WORDS

liquid electrolyte, lithium-ion accumulator, conductivity, viscosity, Walden theorem, permittivity, refractive index, freezing point, sulfolane, propylene carbonate

Bibliografická citácia

ŠTICHOVÁ, Z. *Kapalné 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..

Prehlásenie autora o pôvodnosti diela

Prehlasujem, že som túto vysokoškolskú kvalifikačnú prácu vypracoval samostatne pod vedením vedúcej diplomovej práce, s použitím odbornej literatúry a ďalších informačných zdrojov, ktoré sú všetky citované v práci a uvedené v zozname literatúry. Ako autorka tejto diplomovej práce ďalej vyhlasujem, že v súvislosti s vytvorením tejto semestrálnej práce som neporušila autorské práva tretích osôb, najmä som nezasiahla nedovoleným spôsobom do cudzích autorských práv osobnostných a som si plne vedomá následkom porušenia ustanovenia § 11 a nasledujúcich a autorského zákona č. 121/2000 Sb., vrátane možných trestnoprávnych dôsledkov vyplývajúcich z ustanovenia § 152 trestného zákona č. 140/1961 Sb.

V Brne dňa

.....

PodĎakovanie

Ďakujem vedúcej diplomovej práce doc. Ing. Marií Sedlaříkovej, CSc za odborné rady a za metodické vedenie, ktoré mi poskytla počas vypracovávania práce. Ďalej ďakujem svojej rodine a kamarátom za psychickú oporu.

OBSAH

ÚVOD.....	6
1 TEORETICKÁ ČASŤ	7
1.1 Kvapalné elektrolyty.....	7
1.1.1 Základy elektrochémie	7
1.1.2 Elektrochemické zdroje elektrickej energie a Li-Ion akumulátory	10
1.1.3 Charakteristika kvapalín	12
1.1.4 Rozpúšťadlá.....	14
1.2 Elektrická vodivosť aprotických elektrolytov	16
1.2.1 Teória k elektrickej vodivosti kvapalín	16
1.2.2 Iónová vodivosť	17
1.2.3 Elektroforetická vodivosť	18
1.3 Dynamická viskozita aprotických elektrolytov	19
1.3.1 Teória k dynamickej viskozite.....	19
1.3.2 Stokesov vzťah	22
1.3.3 Poiseuilleov vzťah	23
1.3.4 Kinematická viskozita	24
1.3.5 Höpplerov viskozimeter	24
1.4 Waldenov vzťah	25
1.4.1 Modifikovaný Waldenov vzťah.....	27
1.5 Dielektrické vlastnosti aprotických elektrolytov	27
1.5.1 Komplexná permitivita	27
1.5.2 Dielektrická relaxačná spektroskopia	28
1.5.3 Refraktometria	29
1.6 Body tuhnutia aprotických elektrolytov	30
1.6.1 Kryoskopia	30
2 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ	32
2.1 Príprava aprotických elektrolytov na meranie.....	32
2.2 Meranie elektrickej vodivosti aprotických elektrolytov	33

2.3 Meranie dynamickej viskozity aprotických elektrolytov	38
2.4 Overenie Waldenovho vzťahu	45
2.5 Meranie dielektrických vlastností aprotických elektrolytov	51
2.5 Meranie indexu lomu aprotických elektrolytov	57
2.6 Meranie bodov tuhnutia aprotických elektrolytov	58
ZÁVER	59
Zoznam použitých zdrojov	60
Zoznam použitých skratiek a symbolov	62

ÚVOD

V súčasnosti patria lithium-iónové akumulátory medzi najrozšírenejšie elektrochemické zdroje. Napriek rýchlemu rozvoju ďalších typov akumulátorov, napríklad lithium-polymérových, Li-Ion akumulátory stále dominujú vo svetovej produkcii. Preto je dôležité zaoberať sa ich vlastnosťami a skúmať ďalšie vhodné elektrolyty s ohľadom na ich bezpečnosť.

Vo svete je neustály nátlak na výrobcov akumulátorov s požiadavkami na zmenšenie hmotnosti a rozmerov akumulátorov a taktiež na zvýšenie bezpečnosti. To je možné dosiahnuť vhodnou voľbou elektrolytov. Je potreba, aby rozptätie pracovných teplôt akumulátorov bolo čo najširšie. To znamená zníženie bodov tuhnutia a zvýšenie bodov vzplanutia elektrolytov.

Diplomová práca sa zaoberá meraním dynamickej viskozity a elektrickej vodivosti elektrolytov na bázy sulfolanu. Overuje platnosť Waldenovho zákona. V ďalšej časti skúma dielektrické vlastnosti elektrolytov ako permitivitu a stratový činiteľ. Diplomová práca sa tiež zaoberá stanovením bodov tuhnutia elektrolytov.

Diplomová práca je členená do dvoch kapitol, pričom prvá kapitola sa zaoberá teóriou k elektrochemickým zdrojom elektrickej energie, k meraným veličinám a odvodeniam vzťahov pre merané veličiny. Druhá kapitola obsahuje postupy a opisy meraní s výsledkami a zdôvodneniami.

1 TEORETICKÁ ČASŤ

Táto kapitola je zameraná na teóriu k základom elektrochémie a kvapalným elektrolytom. Zaoberá sa tiež opisom a odvodením vzťahov pre elektrickú vodivosť a dynamickú viskozitu kvapalín. Odvodzuje vzťahy pre Waldenovo pravidlo. Zaoberá sa tiež teóriou k dielektrickým vlastnostiam ako je permitivita a stratový činiteľ. V závere popisuje metódu na meranie bodov tuhnutia kvapalín.

1.1 Kvapalné elektrolyty

1.1.1 Základy elektrochémie

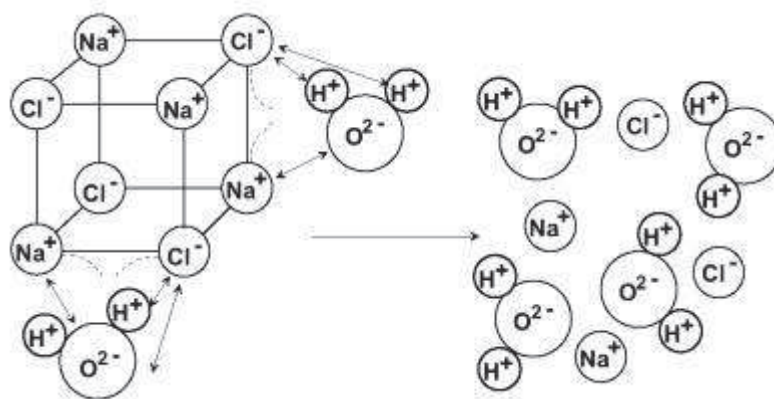
Elektrochémia je časť fyzikálnej chémie, ktorá sa zaoberá roztokmi elektrolytov a študuje deje prebiehajúce na rozhraniach elektród a elektrolytov. Skúma teda spojenie chemickej a elektrickej energie. Začiatky elektrochémie sa datujú od 18.storočia, kedy taliansky fyzik Luigi Galvani svojimi pokusmi inšpiroval vedcov z celej Európy. V roku 1799 bol Alessandro Voltom zostrojený prvý elektrický článok – Voltov stĺp. A.Volta tiež zostavil radu kovov podľa ich elektrochemických potenciálov. Ďalším významným vedcom v tejto oblasti bol Michael Faraday, ktorý definoval prvý a druhý elektrochemický zákon, elektrolýzu, elektrolyt, elektródu a ďalšie pojmy. V roku 1949 vznikla International Society of Electrochemistry (Medzinárodná elektrochemická spoločnosť)[2], ktorej cieľom je šíriť vedecké a technické poznatky z elektrochémie, podporovať medzinárodnú spoluprácu a udržiavať vysokú odbornú úroveň svojich členov.

V elektrochemických sústavách platia okrem obecných zákonitostí aj špecifické, ako napríklad elektrolytická disociácia, elektroneutralita roztokov elektrolytov, Faradayove zákony, chemické potenciály v elektrolytoch a iné.[1]

Elektrolytická disociácia

Elektrolytická disociácia (obr.1) je proces rozkladu elektrolytu na nabité častice (anióny a katióny). Podieľajú sa na tom molekuly rozpúšťadla, ktoré napomáhajú prekonaniu elektrostatických síl medzi iónmi a tým napomáhajú aj k ich oddialeniu, teda disociácii. Medzi iónom a molekulou rozpúšťadla dôjde k interakciám, ktorej hovoríme **solvatácia** (v prípade, že je rozpúšťadlom voda, tak je to hydratácia). Tento pojem vyjadruje, že ión, vďaka svojmu náboju, vytvorí asociát s určitým počtom molekúl rozpúšťadla. Pre každý ión je počet molekúl rozpúšťadla rôzny a je to vyjadrené solvatačným alebo hydratačným číslom. Napríklad pre ión Li^+ je hydratačné číslo 4.[1]

Pre kvantitatívne vyjadrenie disociácie je zavedený pojem **stupeň disociácie α** , ktorý je definovaný ako podiel látkového množstva elektrolytu disociovaného na ióny a celkového látkového množstva tohto elektrolytu. Stupeň disociácie závisí okrem koncentrácie aj na type rozpúšťadla. Podľa stupňa disociácie delíme elektrolyty na silné ($\alpha=1$; patria sem anorganické kyseliny a všetky soli) a slabé ($\alpha<1$; patria sem niektoré organické kyseliny). Pri veľkom zriedení je každý elektrolyt úplne disociovaný ($\alpha=1$), to znamená, že v roztoku sú katióny a anióny úplne oddelené molekulami rozpúšťadla.[1]



Obr. 1: Disociácia molekúl vo vode. [4]

Elektroneutralita roztokov elektrolytov

Pre roztoky elektrolytov platí podmienka elektrickej neutrality: kladné a záporné náboje sa v roztoku musia kompenzovať. To znamená, že roztok obsahuje rovnaké množstvo kladných a záporných nábojov.[1]

Chemické potenciály v roztokoch elektrolytov

Existencia iónov v elektrolytoch podmieňuje elektrostatickú silovú interakciu medzi nimi aj pri vysokých zriedeniach. Okrem toho sú tu aj interakcie medzi iónmi a molekulami rozpúšťadla. Menej dôležité sú interakcie medzi nedisociovanými molekulami. Tieto javy vedú k voľbe štandardného stavu pre rozpúšťadlo ako stavu čistého kvapalného rozpúšťadla za teploty a tlaku. Pre elektrolyt sa naopak volí hypotetický štandardný stav, pri ktorom by mal elektrolyt v roztoku o koncentracii 1 mol/dm^3 rovnaké interakcie ako v nekonečne zriedenom roztoku.[1]

Pretože je elektrolyt v roztoku aspoň čiastočne disociovaný na ióny, zavádzajú sa veličiny, ktoré vystihujú aktivitu a aktivitné koeficienty iónov. Kvôli podmienke elektrickej neutrality elektrolytov nie je možné dostať roztok, kde sú iba katióny alebo iba anióny, a tým oddelene zistiť aktivitu katiónov alebo aniónov. Preto sa zavádzajú veličiny stredná aktivita elektrolytu $a_{\pm}$, stredný aktivitný koeficient elektrolytu $\gamma_{\pm}$ a stredná relatívna koncentrácia elektrolytu $C_{r\pm}$. Tieto veličiny popisujú neideálne správanie zložiek v roztoku elektrolytu. Debye a Hückel vytvorili teóriu pre výpočet stredného aktivitného koeficientu elektrolytu. Berie však do úvahy iba elektrostatické interakcie medzi iónmi v roztoku.[1]

Faradayove zákony

1. Faradayov zákon (1) : Hmotnosť látky vylúčenej alebo chemicky premenenej na elektróde účinkom elektrického prúdu je úmerná elektrickému náboju, ktorý prešiel elektrolytom.

$$m = A \times Q = A \times I \times t \quad (1)$$

kde m je hmotnosť látky v kilogramoch [g]; A je konštanta úmernosti alebo elektrochemický ekvivalent (udáva množstvo látky, ktorá sa chemicky vylúči alebo premení nábojom 1 coulomb) v jednotkách kilogram na coulomb [g/C]; I je elektrický prúd, ktorý prejde elektrolytom v jednotkách ampér [A] a t je čas v sekundách [s]. [14]

2. Faradayov zákon (2) : Hmotnosti rozličných látok vylúčených alebo chemicky premenených na elektródach rovnakým nábojom Q sú v pomere svojich elektrochemických ekvivalentov.

$$A = \frac{M}{z \times F} \quad (2)$$

kde A je konštanta úmernosti alebo elektrochemický ekvivalent v jednotkách kilogram na coulomb [g/C]; M je molárna hmotnosť vylúčenej alebo chemicky premenenej látky v jednotkách gram na mól [g/mol]; z je počet elektrónov potrebných na oxidáciu alebo redukciu a F je Faradayova konštanta $F = 9,65 \times 10^4$ C/mol. [14]

1.1.2 Elektrochemické zdroje elektrickej energie a Li-Ion akumulátory

Elektrochemický článok je zdroj elektrickej energie a skladá sa z dvoch elektród, ktoré sú v priamom kontakte s elektrolytom. Elektrochemický článok premieňa voľnú energiu fyzikálneho alebo chemického deja na elektrickú prácu.

Na katóde sú pri spontánnej redukcii odoberané elektróny z elektródy a katóda tým získava kladný náboj. Na anóde prebieha oxidácia, pri ktorej sa elektróny prenášajú na elektródu a anóda získava záporný náboj. Oxidácia aj redukcia prebiehajú vždy v rovnakom čase, pretože sústava musí byť v každom čase elektroneutrálna. V článku tak vždy prebieha samovoľná elektrochemická reakcia, energia ktorej vytvára potenciálový rozdiel na elektródach označovaný ako elektromotorické napätie.

Elektrochemické zdroje môžeme rozdeliť na primárne a sekundárne. Primárne články sú zdroje jednosmerného elektrického prúdu a po skončení samovoľného deja sa článok vybije a neposkytuje už žiadne napätie. Sekundárne zdroje je možné po vybití opäť dodaním

energie nabiť. Pri nabíjaní článku sú schopné prijímať elektrickú energiu z vonkajšieho zdroja a ukladať ju vo svojich elektródach ako chemickú.

Primárne lithiové články boli objavené v 60tych rokoch minulého storočia a už od začiatku mali vysokú mernú energiu a kapacitu, nízky samovybíjací prúd a ďalšie pozitívne vlastnosti. Čoskoro na to sa ukázalo, že sú vyrobiteľné aj v „dobíjateľnej“ verzii. Najprv boli pre katódu použité sulfidy kovov a anóda bola lithium. Ukázalo sa však, že pri tejto kombinácii dochádza ku korózií a pasivácií kovov, čiže k vytvoreniu kompaktnej vrstvy zlúčenín na povrchu elektród a tým zabránenie prístupu iónov. Na začiatku 80tych rokov sa začali pokusy s článkami, kde anódu tvorili zlúčeniny LiWO_2 , $\text{Li}_6\text{Fe}_2\text{O}_3$ prípadne Li_9MoSe_6 a katódu tvorili zlúčeniny titánu, wolframu, niobu, vanádia alebo molybdénu. Články však mali nízke napätie, nízku kapacitu, komplikovanú a drahú výrobu. Až v roku 1990 bola firmou Sony predstavená nová technológia, ktorá využívala zmes uhlíku obohatenú lithiom a polyelefinom pre anódu. Ako materiály pre katódu sa používajú LiCoO_2 , Li_xMnO_4 , LiNiO_2 , LiV_2O_5 a ďalšie.

Lithium-iónové akumulátory môžeme rozdeliť do niekoľko kategórií:

- podľa tvaru sa delia na valcové, hranolové akumulátory;
- podľa zloženia katódy, kde môže prevládať kobalt, mangán, nikel, titan, železo-fosfát, vanád a ďalšie kovy;
- podľa uhlíkového materiálu pre anódu;
- podľa typu elektrolytu môžu byť kvapalné, gélové, polymérové;
- podľa vlastností ako menovité napätie, menovitá kapacita, životnosť, použitie, konštrukcia bezpečnostných prvkov ako sú prúdové poistky, ventily, elektronické obvody a iné.

Sú používané v mobilných telefónoch, notebookoch a iných elektronických zariadeniach a stále sú dominantné vo svetovej produkcii[3].

Na lithium-iónové akumulátory sú kladené požiadavky:

- veľká životnosť;
- malý samovybíjací prúd;

- malá hmotnosť;
- malé rozmery;
- veľká kapacita;
- bezpečnosť.

1.1.3 Charakteristika kvapalín

Kvapaliny sú látky, ktoré vznikajú kondenzáciou plynov alebo tavením tuhých látok. Z hľadiska štruktúry a usporiadania častíc zaujímajú miesto medzi plynnými a pevnými látkami. Kvapalné látky sú zložené z molekúl, ktoré vykonávajú tepelný pohyb. Tento tepelný pohyb sa skladá z dvoch zložiek: rotačnej a translačnej zložky. Translačný pohyb je možný za predpokladu voľného vedľajšieho miesta a dostatočnej energie na prekonanie energetickej bariéry. Väzby medzi molekulami sa neustále prerušujú a vznikajú nové. Vzájomné vzdialenosti molekúl v kvapalných látkach sú rádovo 0,1 nm, čo je vzdialenosť oveľa menšia ako v plynných látkach a porovnateľná so vzdialenosťami molekúl v tuhých látkach. Vyskytujú sa u nich silné medzimolekulové sily s krátkym dosahom. Usporiadanie týchto molekúl sa blíži usporiadaniu amorfných kryštálov, ktoré majú na určité malé vzdialenosti (približne rovnajúcim sa niekoľkým stredným vzdialenostiam medzi susednými molekulami látky) pravidelné usporiadanie. So zväčšujúcou sa vzdialenosťou sa táto pravidelnosť stráca. Molekuly kvapalín neustále kmitajú okolo rovnovážnych polôh s vysokou frekvenciou, ktorá je rádovo až 10^{12} Hz a po veľmi krátkom čase zaujímajú novú rovnovážnu polohu. Tento čas je rádovo v nanosekundách a so zvyšujúcou teplotou sa táto doba skracuje.

Podľa chemických väzieb v molekulách môžeme všetky látky v kvapalnom skupenstve rozdeliť na:

1. **Kvapaliny s kovalentnými väzbami**, ktoré majú v čistom stave elektroizolačné vlastnosti a podľa povahy ich môžeme rozdeliť na:
 - nepolárne – majú relatívnu permitivitu okolo 2,0
 - dipólové – majú relatívnu permitivitu od 3,0 do 6,5

- silne dipólové – majú relatívnu permitivitu väčšiu ako 10 a väčšina z nich á v čistom stave elektroizolačné vlastnosti a ich molekuly čiastočne disociujú na ióny, takže sa ako izolanty nepoužívajú

2. **Kvapaliny s iónovými alebo prevažne iónovými väzbami**, čo sú taveniny pevných látok s iónovými väzbami alebo roztoky takýchto látok v ionizujúcom rozpúšťadle. Sú to elektrolyty – vodiče druhej triedy, ktoré dobre vedú elektrický prúd a pri tom sa chemicky menia. Obecne sa pojmom „elektrolyt“ označuje sústava obsahujúca pohyblivé ióny. Vznikajú roztavením iónového kryštálu alebo jeho rozpustením vo vhodnom rozpúšťadle. Aby malo rozpúšťadlo vysokú vodivosť, musí spĺňať podmienky:

- ľahkú tvorbu iónov v roztoku sprostredkuje vysoká permitivita;
- nízka hodnota viskozity, ktorá je málo závislá na teplote;
- nízky bod tuhnutia a vysoký bod varu, kvôli bezpečnosti elektrolytu a širším rozpätím pracovných teplôt.

Správanie iónov v elektrolyte je opísané pomocou elektrolytickej disociácie a solvatácie, ktoré sú podrobne popísané v kapitole 1.1.1.

Iónová väzba

Iónová väzba môže vzniknúť vtedy, ak jeden z atómov má dostatočne nízku ionizačnú energiu a druhý má dostatočne veľkú elektrónovú afinitu. Ionizačná energia je energia potrebná na odtrhnutie najslabšie viazaného elektrónu z atómu. Elektrónová afinita je definovaná ako energia, ktorá je uvoľnená pridaním elektrónu k danému atómu. Tento atóm teda po prijatí elektrónu zníži svoju celkovú energiu. Keďže každý atóm má tendenciu zaujať stav s minimálnou možnou energiou, potom je pre atómy energeticky výhodné vzájomne si vymeniť elektrón a tým vytvoriť iónovú väzbu na základe príťažlivosti opačne nabitých iónov. Sila iónovej väzby závisí na vzdialenosti stredov iónov a na ich náboji.

3. **Kvapaliny s kovovými väzbami v kvapalnom stave** – sú to kovy a zliatiny kovov, ktoré sú vodičmi prvej triedy. To znamená, že dobre vedú elektrický prúd a pri tom sa chemicky nemenia. Ich vodivosť je spôsobená voľným pohybom valenčných elektrónov. [7]

1.1.4 Rozpúšťadlá

Na to aby sme vytvorili kvapalný elektrolyt, potrebujeme rozpúšťadlo spĺňajúce už spomínané podmienky. Kombináciou viacerých rozpúšťadiel môžeme ešte vylepšiť potrebné vlastnosti.

Rozpúšťadlo je tekutá fáza, ktorá rozpúšťa pevnú, kvapalnú alebo plynnú látku a vzniká roztok. Rozpustnosť patrí medzi hlavné vlastnosti rozpúšťadiel. Fyzikálne vlastnosti rozpúšťadiel sú dôležité pri správnom výbere rozpúšťadla pre jednotlivé aplikácie. Mali by byť kvapalné za tlaku a teploty, pri ktorých sa používajú. [17]

Elektrické vlastnosti rozpúšťadiel závisia na dipólovom momente molekúl a tiež na vzájomnom pôsobení susedných dipólov. Dipólový moment je miera oddelenia kladných a záporných nábojov v molekule. Jednotkou dipólového momentu je Debye. Niektoré rozpúšťadlá sú vysoko polárne s dipólovým momentom vyšším ako 4D. Do tejto skupiny patria aj použité rozpúšťadlá v tejto práci (sulfolan, propylenkarbonát). Elektrická vodivosť rozpúšťadiel je veľmi malá a výrazne závisí na čistote látky. Dynamická viskozita závisí na druhu rozpúšťadla a tiež je silne závislá na teplote. Z hľadiska magnetických vlastností patria rozpúšťadlá medzi diamagnetické látky. [17]

Delíme ich na polárne (hydrofilné) a nepochárne (lipofilné). Polárnosť rozpúšťadla určuje, aké typy chemických zlúčenín dokáže rozpustiť a s akými inými rozpúšťadlami alebo kvapalnými zlúčeninami je miešateľné. Zvyčajne polárne rozpúšťadlá najlepšie rozpúšťajú polárne zlúčeniny a nepochárne rozpúšťadlá zas nepochárne zlúčeniny. Polárne rozpúšťadlá je možné ďalej deliť na polárne protické rozpúšťadlá a polárne aprotické rozpúšťadlá. Ďalšími dôležitými vlastnosťami je bod varu rozpúšťadla, bod tuhnutia, bod vzplanutia, dynamická viskozita, hustota a iné. Na bod varu rozpúšťadla má vplyv okrem tlaku, aj obsah nečistôt, ktorý ho zvyšuje. [17]

Tab.1: Vlastnosti použitých aprotických rozpúšťadiel a vody. [17]

Názov	Chemický vzorec	Bod tuhnutia [°C]	Bod varu [°C]	Dynamická viskozita [mPa.s]	Molárna hmotnosť [g/mol]	Hustota [g/ml]
Voda	H ₂ O	0	100	0,890	18,015	0,998
Sulfolan	C ₄ H ₈ O ₂ S	27,5	287,3	10,270	120,17	1,261
Propylenkarbonát	C ₄ H ₆ O ₃	-55	243	2,8	102,09	1,190

Pozn.: Uvedené hodnoty dynamickej viskozity platia pre izbovú teplotu (20°C).

Medzi nevýhody rozpúšťadiel patrí ich schopnosť samovznietenia pri vyšších teplotách, ktoré sú charakteristické pre každé rozpúšťadlo. Preto treba brať ohľad na toto kritérium pri práci s nimi a pri ich uskladňovaní. Vhodnou kombináciou rozpúšťadiel sa zvýši bod vzplanutia a tým sa zvýši aj bezpečnosť elektrolytu. [17]

Sulfolan

Sulfolan je číra bezfarebná kvapalina bežne používaná v chemickom priemysle ako reakčné rozpúšťadlo. Bol vyvinutý v 60tych rokoch ako rozpúšťadlo na čistenie butadiénu. Je v skupine organických zlúčenín obsahujúcich skupinu sulfonyl. Táto skupina obsahuje atóm síry spojený dvojnásobnou väzbou s dvomi atómami oxidu. Táto väzba je veľmi polárna, čo umožňuje vysokú rozpustnosť vo vode. Atómy uhlíka v molekule sulfolanu poskytujú nepolárnu stabilitu. Keďže pri izbovej teplote je sulfolan v tuhom stave, je potreba ho zahriať na teplotu topenia 27,5 °C. Práve kvôli tejto teplote sa nepoužíva samotný a mieša sa s inými rozpúšťadlami. [15]

Propylenkarbonát

Propylenkarbonát je číra bezfarebná kvapalina, ktorá musí byť v uzavretom priestore, pretože po intenzívnom zahrievaní sú jej výpary v kombinácii so vzduchom prudko výbušné. Jej výpary sú ťažšie ako vzduch a môžu sa šíriť po podlahe. Spôsobuje silné podráždenie očí,

preto je nutné pri manipulácii s ním používať ochranné prostriedky. Má nízky bod tuhnutia - 55 °C a tým znižuje bod tuhnutia zmesi v kombinácii so sulfolanom. [16]

1.2 Elektrická vodivosť aprotických elektrolytov

1.2.1 Teória k elektrickej vodivosti kvapalín

Obece je elektrická vodivosť fyzikálna veličina, ktorá vyjadruje schopnosť vodiča viesť elektrický prúd. Jednotkou v SI sústave je Siemens.

V kvapalinách existujú oveľa silnejšie interakcie medzi molekulami ako v plynch avšak sú slabšie ako v pevných látkach. Je to spôsobené vzájomnou vzdialenosťou molekúl, ktorá odpovedá vlastným rozmerom molekúl. Elektrický prúd v kvapalinách vzniká pohybom voľných iónov alebo pohybom elektricky nabitých veľkých koloidných častíc. Voľné nosiče náboja môžu v kvapalinách vznikáť rôznymi dejmi:

- ionizácia neutrálnych molekúl pôsobením ionizujúceho žiarenia;
- elektrolytická disociácia vlastných molekúl a molekúl prímiesi;
- tepelná excitácia elektrónov;
- emisie elektrónov z katódy v silných elektrických poliach.

Elektrolytická disociácia rastie s relatívnou permitivitou prostredia. Dôležitú rolu hrá polárnosť alebo nepolárnosť látok a tiež väzby medzi molekulami. V polárnych látkach je stupeň disociácie väčší ako v nepolárnych kvapalinách, to znamená, že polárne látky majú väčšiu elektrickú vodivosť, ktorá je veľmi citlivá aj na malé množstvo nečistôt. [1]

Elektrickú vodivosť kvapalných izolantov môžeme zmenšiť čistením, ak pôsobíme na kvapalinu elektrickým prúdom. Pri tom sa určité nečistoty prúdom rozkladajú pri elektrolýze. Je veľmi obtiažné získať kvapaliny s veľmi malou vodivosťou, pretože nie je možné úplne odstrániť všetky prímiesi schopné disociácie.

Elektrická vodivosť kvapalných izolantov teda úzko súvisí s chemickým zložením, štruktúrou, s obsahom nečistôt a prímiesi. V prípade vodivosti spôsobenej prítomnosťou

prímesí alebo nečistôt neplatí Waldenovo pravidlo (kapitola 4). Elektrická vodivosť môže byť: iónová, elektroforetická alebo elektrónová (v prípade silných elektrických polí). [7]

1.2.2 Iónová vodivosť

Mechanizmus pohybu iónov pri iónovej vodivosti kvapalín spočíva v preskoku medzi rovnovážnymi polohami, ktoré sú oddelené potenciálovými bariérami. Iónovú elektrickú vodivosť môžeme rozdeliť na:

- vlastnú, ktorá je spôsobená pohybom iónov vzniknutých v dôsledku elektrolytickej disociácie molekúl
- nevlastnú, ktorá je spôsobená disociovanými prímesami a vyskytuje sa vo všetkých technicky čistých kvapalných dielektrikách

Silná závislosť elektrickej vodivosti na teplote je spôsobená predovšetkým výraznou teplotnou zmenou driftovej pohyblivosti iónov. S rastom teploty sa znižuje viskozita kvapaliny a tým rastie pohyblivosť voľných iónov. Pri vyššej teplote sa tiež môže zväčšiť disociácia prímesí. Oba tieto dôvody spôsobujú veľký rast vodivosti s teplotou.

Pomocou vzťahu pre driftovú pohyblivosť iónu(3):

$$b = \frac{v}{E} = \frac{f_0 q l^2}{6kT} \times e^{-\frac{W}{kT}} \quad (3)$$

a za predpokladu, že pohyblivosť katiónov a aniónov je rovnaká, odvodíme vzťah pre mernú elektrickú vodivosť γ kvapalných izolantov(4):

$$\gamma = n_0 \times q \times b = \frac{n_0 f_0 q^2 l^2}{6kT} \times e^{-\frac{W}{kT}} \quad (4)$$

ak dosadíme materiálovú konštantu a (5):

$$a = \frac{n_0 f_0 q^2 l^2}{6k} \quad (5)$$

Matematická formulácia teplotnej závislosti elektrickej vodivosti(6), odvodená z modelu dvojitej potenciálovej jamy:

$$\gamma = \frac{a}{T} \times e^{-\frac{W}{kT}} \quad (6)$$

Pretože výraz $\frac{a}{T}$ sa s teplotou mení podstatne menej ako exponenciálny vzťah, môžeme ďalej zjednodušiť vzťah a dosadiť ďalšie materiálové konštanty $A(7)$, $b(8)$:

$$A = \frac{a}{T} \quad (7)$$

$$b = \frac{W}{k} \quad (8)$$

a dostaneme vzťah pre vodivosť(9):

$$\gamma = A \times e^{-\frac{b}{T}} \quad (9)$$

kde γ je elektrická vodivosť kvapaliny a jednotkou je siemens [S]; a, A, b sú materiálové konštanty charakteristické pre každú kvapalinu; T je absolútna teplota v kelvinoch [K], W je energia v jouloch [J] a k je Boltzmanova konštanta $k=1,38 \times 10^{-23}$ J/K.

Z rovnice pre driftovú pohyblivosť iónov(4) vyplýva, že v slabých elektrických poliach nezávisí pohyblivosť iónov na intenzite elektrického poľa a tým platí Ohmov zákon. V silných elektrických poliach, čiže od určitej hodnoty intenzity elektrického poľa, ktorá je daná charakterom kvapaliny a obsahom nečistôt, už bude pohyblivosť iónov závisieť aj na intenzite elektrického poľa. Neplatí tam Ohmov zákon a počet voľných nositeľov náboja sa podstatne zväčší. [7]

1.2.3 Elektroforetická vodivosť

Elektroforetická vodivosť sa vyskytuje v systémoch koloidných látok. Voľnými nositeľmi náboja sú koloidné častice (skupiny molekúl). U kvapalín sa vyskytujú z koloidných sústav emulzie a suspenzie:

- Emulzie sú kvapalné koloidné sústavy, ktoré vznikajú z dvoch kvapalných fáz. Tieto kvapalné fázy sa navzájom miešajú len veľmi málo alebo vôbec, pričom jedna fáza je v druhej koloidne rozptýlená.

- Suspenzia je látka, v ktorej sú hrubé disperzné sústavy nerozpustných tuhých látok jemne rozptýlených v kvapalnom dispergujúcom prostredí.

Stálosť emulzií a suspenzií je spôsobená tým, že na koloidných časticiach dispergovanej fáze sú elektrické náboje. Po pripojení elektrického poľa sa elektricky nabité koloidné častice dostanú do pohybu a dochádza k elektroforéze. Rozdiel medzi elektroforézou a elektrolýzou je v tom, že na elektródach sa nevylučujú nové látky, ale vznikajú elektrochemickými dejmi pri prechode elektrického prúdu elektrolytom.

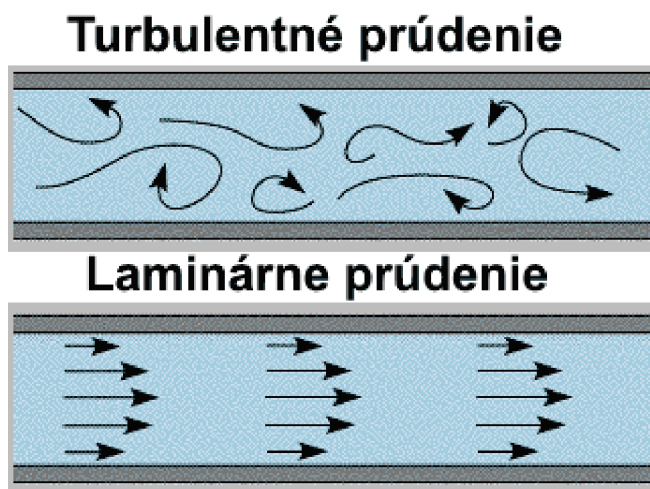
V praxi sa elektroforetická vodivosť vyskytuje spolu s iónovou a obe zložky môžu byť rádovo rovnaké, prípadne môže byť elektroforetická vodivosť o trochu silnejšia.

Pre elektroforetickú vodivosť platí Waldenovo pravidlo. [6]

1.3 Dynamická viskozita aprotických elektrolytov

1.3.1 Teória k dynamickej viskozite

Dynamická viskozita patrí medzi najdôležitejšie neelektrické fyzikálne veličiny charakterizujúce kvapaliny. Je to miera vnútorného trenia kvapalín. Označuje sa η a jednotkou dynamickej viskozity v jednotkovej sústave SI je pascal sekunda [Pa.s]. Dynamická viskozita je odvodená zo zákonitosti laminárneho prúdenia (obr. 3), pri ktorom sa kvapalina pohybuje po vrstvách rôznymi rýchlosťami (z latinčiny: *lamina* - doštička). Vzájomne sa tieto vrstvy nepremiešavajú a predpokladá sa existencia vnútorného trenia medzi jednotlivými vrstvami. Laminárne prúdenie je možné udržať iba do určitej kritickej rýchlosti. Po jej prekročení nastáva vírenie a miešanie jednotlivých vrstiev – turbulentné prúdenie. To so sebou prináša straty energie, ktorá sú spôsobené na vytváranie vírov a tým sa celková rýchlosť kvapaliny znižuje. V praxi je snaha preto udržiavať laminárne prúdenie. [20]



Obr. 2: Laminárne a turbulentné prúdenie kvapalín. [20]

Dve susedné vrstvy, ktoré sa pohybujú rôznymi rýchlosťami, na seba navzájom pôsobia na stykovej ploche tangenciálnym napätím τ (10), ktoré je úmerné gradientu rýchlosti v smere kolmom na vektor rýchlosti.

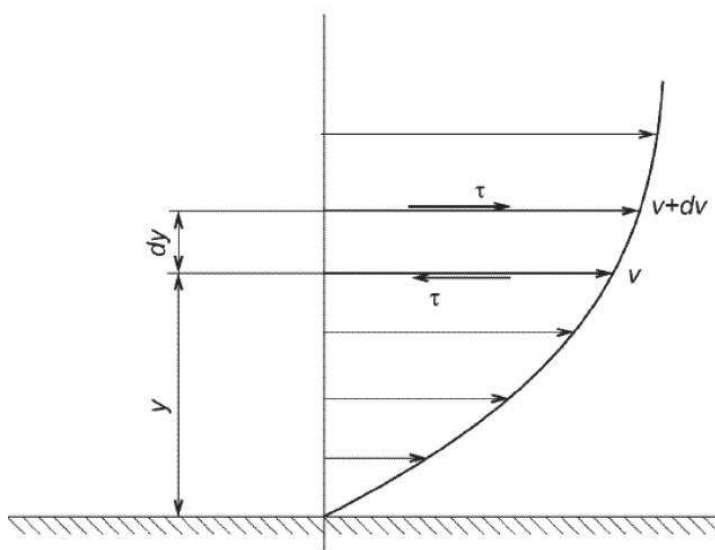
$$\tau = \eta \frac{dv}{dl} \quad (10)$$

z toho nám vychádza vzťah pre dynamickú viskozitu η (11):

$$\eta = \frac{\tau}{dv/dl} \quad (11)$$

kde τ je tangenciálne napätie na stykovej ploche susedných vrstiev kvapaliny v pascaloch [Pa]; η je dynamická viskozita v jednotkách Pascal sekunda [Pa.s]; v je rýchlosť molekúl v metroch za sekundu [m/s] a dv/dl je gradient rýchlosti v kolmom smere, ktorý môžeme definovať aj ako zmenu rýchlosti v smere kolmom na jednotlivé vrstvy kvapaliny v $[s^{-1}]$.

Kvapaliny pre ktoré platia tieto vzťahy (10),(11) nazývame newtonovské kvapaliny.



Obr. 3: Rýchlostný profil newtonovskej kvapaliny.[4]

Dynamická viskozita závisí od teploty kvapaliny a s rastúcou teplotou sa viskozita znižuje.

Kvapalina sa nachádza medzi dvoma rovnobežnými plochami, pričom dolná plocha je v pokoji a na hornú pôsobí sila F udeľujúca rýchlosť v_0 (12). Vrstva kvapaliny priliehajúca k hornej ploche má rovnakú rýchlosť v_0 ako plocha. Každá vrstva kvapaliny medzi dvoma plochami sa pohybuje inou rýchlosťou.

$$v_0 = \frac{1}{\eta} \times F \times d \quad (12)$$

Rýchlosť kvapaliny jednotlivých vrstiev(13) je vyjadrený nasledovným vzťahom:

$$v = \frac{v_0}{d} \times y \quad (13)$$

Rozdiel medzi rýchlosťami jednotlivých vrstiev(14) sa dá vyjadriť nasledovne:

$$v = \frac{v_0}{d} \times (y_2 - y_1) \quad (14)$$

kde d je vzájomná vzdialenosť medzi oboma rovnobežnými plochami v metroch [m]; y je vzdialenosť od spodnej plochy v metroch [m]; v je rýchlosť kvapaliny v danej vrstve v metroch za sekundu [m/s]; v_0 je rýchlosť vrstvy kvapaliny priliehajúca k hornej ploche v metroch za sekundu [m/s]; F je sila pôsobiaca na hornú plochu v newtonoch [N] a η je dynamická viskozita v pascal sekundách [Pa.s].

Na stanovenie dynamickej viskozity sa využívajú závislosti medzi dynamickými a kinetickými veličinami, ktorými je charakterizované prúdenie kvapalín. Na meranie dynamickej viskozity sa používajú viskozimetre, ktoré sú založené na Stokesovom a Poiseuillovom vzťahu. [5] [7]

1.3.2 Stokesov vzťah

Na začiatku sa spustená guľička v kvapaline pohybuje rovnomerne zrýchlene, pretože na ňu pôsobí tiažová sila, ktorá je zmenšená o vztlakovú silu. Výsledná sila pôsobiaca smerom nadol je(15):

$$F_1 = m \times g - V \times \rho \times g = \frac{4\pi}{3} \times r^3 \times g \times (\rho_s - \rho_l) \quad (15)$$

kde m je hmotnosť guľičky v kilogramoch [kg]; g je gravitačné zrýchlenie $g=9,823 \text{ m/s}^2$; ρ je hustota kvapaliny v kilogramoch na meter kubický [kg/m^3]; V je objem kvapaliny v metroch kubických [m^3]; ρ_l je hustota kvapaliny v kilogramoch na meter kubický [kg/m^3]; ρ_s je hustota guľičky v kilogramoch na meter kubický [kg/m^3]; r je priemer guľičky v metroch [m].

So zvyšujúcou sa rýchlosťou pádu guľičky priamo úmerne narastá odpor prostredia(16), ktorý kladie kvapalina pohybu guľičky. Tento vzťah odvodil Stokes z pohybovej rovnice nestlačiteľnej kvapaliny s vnútorným trením a platí pre menšie rýchlosti pohybu guľičky, kedy je obtekanie laminárne.

$$F = 6 \times \pi \times \eta \times r \times v \quad (16)$$

Rýchlosť v bude rásť až kým nedosiahne určitú maximálnu hodnotu, tzv. medznú rýchlosť, pri ktorej bude $F_1=F$ a teda táto rýchlosť je daná podmienkou(17):

$$\frac{4\pi}{3} \times r^3 \times g \times (\rho_s - \rho_l) = 6 \times \pi \times \eta \times r \times v \quad (17)$$

Ďalej sa guľička pohybuje zotrvačným pohybom s konštantnou rýchlosťou. Rýchlosť rovnomerného priamočiareho pohybu guľičky(18) môžeme vypočítať ak odmeriame dobu t , za ktorú prejde dráhu s .

$$v = \frac{s}{t} \quad (18)$$

Viskozitu prostredia(19), v ktorom sa guľička pohybuje môžeme potom vypočítať zo vzťahu (14):

$$\eta = \frac{2}{9} \times g \times (\rho_s - \rho_l) \times \frac{r^2 t}{s} \quad (19)$$

kde η je dynamická viskozita v pascal sekundách [Pa.s]; ρ_l je hustota kvapaliny v kilogramoch na meter kubický [kg/m³]; ρ_s je hustota guľičky v kilogramoch na meter kubický [kg/m³]; g je gravitačné zrýchlenie $g=9,823 \text{ m/s}^2$; r je priemer guľičky v metroch [m]; s je dráha, ktorú prejde guľička v metroch [m]; t je čas v sekundách [s]. [6]

1.3.3 Poiseuilleov vzťah

Za predpokladu, že newtonovská kvapalina prúdi malou rýchlosťou cez úzku trubicu, je rozloženie vektoru rýchlosti v osovom reze parabolické a prúdenie laminárne a Poiseuille odvodil vzťah(20):

$$V = \frac{4\pi}{8\eta} \times \frac{\Delta p}{l} \times t \quad (20)$$

Úbytok tlaku môžeme určiť z hydrostatického tlakového rozdielu zmenšeného o kinetickú energiu objemovej jednotky v ústí kapiláry podľa Bernoulliovej rovnice(21):

$$\Delta p = \rho \times h \times g - \frac{1}{2} \times \rho \times v^2 \quad (21)$$

Strednú rýchlosť prúdenia(22) môžeme určiť zo vzťahu:

$$\bar{v} = \frac{V}{\pi r^2 t} \quad (22)$$

Dosadením rovnice (22) do Bernoulliovej rovnice, dostaneme vzťah pre dynamickú viskozitu(23):

$$\eta = \rho \times \frac{\pi r^2}{8Vl} \times hgt - \frac{\rho V}{16\pi l t} \quad (23)$$

kde V je objem kvapaliny v metroch kubických [m^3]; η je dynamická viskozita v pascal sekundách [$\text{Pa}\cdot\text{s}$]; ρ je hustota kvapaliny v kilogramoch na meter kubický [kg/m^3]; l je dĺžka trubice v metroch [m]; r je polomer trubice v metroch [m]; Δp je úbytok tlaku v Pascaloch [Pa], t je čas v sekundách [s]. [6]

1.3.4 Kinematická viskozita

V praxi sa ešte používa tzv. kinematická viskozita ν (24), ktorej jednotkou je m^2/s . Platí pre ňu nasledovný vzťah:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (24)$$

kde η je dynamická viskozita v pascal sekundách [$\text{Pa}\cdot\text{s}$] a ρ je hustota kvapaliny v kilogramoch na meter kubický [kg/m^3]. [6]

1.3.5 Höpplerov viskozimeter

Viskozimetre môžeme rozdeliť na výtokové, telieskové, rotačné, vibračné a ďalšie. V tejto diplomovej práci je dynamická viskozita meraná pomocou Höpplerovho viskozimetru (obr.5), ktorý patrí medzi telieskové viskozimetre. Konštrukčne najjednoduchším viskozimetrom v tejto kategórii je Stokesov viskozimeter.

V Höpplerovom viskozimetri sa sleduje pád guľičky sklenenou trubicou naplnenou meranou kvapalinou a využíva sa skutočnosť, že rýchlosť pádu telieska v tejto kvapaline je závislá na viskozite tejto kvapaliny. Sklenená trubica je odklonená od vertikály o

10°. Dynamická viskozita sa potom určuje z doby pádu guľičky na dráhe 200 mm. Veličiny, ktoré sú konštantné pre daný viskozimeter a guľičku sú zahrnuté do tzv. konštanty guľičky. Dynamická viskozita sa tak počíta zo vzťahu (25):

$$\eta = t \times (\rho_g - \rho) \times K \quad (25)$$

kde t je doba pádu guľičky v sekundách [s]; ρ_g je hustota guľičky v kilogramoch na meter kubický [kg/m^3]; ρ je hustota kvapaliny v kilogramoch na meter kubický [kg/m^3] a K je konštanta guľičky. Je možné počítať aj s jednotkami hustoty [g/cm^3].



Obr. 4: Höpplerov viskozimeter. [12]

1.4 Waldenov vzťah

Walden sa teoreticky aj experimentálne zaoberal vzájomným vzťahom medzi dynamickou viskozitou(26) a elektrickou vodivosťou(4) v teplotnej závislosti. Zistil, že súčin elektrickej vodivosti a dynamickej viskozity kvapalného izolantu je konštantný a nezávisí na teplote.

$$\eta = \frac{\tau}{dv/dl} \quad (26)$$

Tangenciálna sila, ktorá pôsobí na molekulu prúdiacej kvapaliny je τl^2 , kde l je priemerná vzdialenosť susedných molekúl. Dosadením vzťahu pre rýchlosť pohybu iónu v (27)

$$v = \frac{f_0 \tau l^4}{6kT} \times e^{-\frac{W}{kT}} \quad (27)$$

do obecného vzťahu pre viskozitu (16), dostaneme vzťah pre dynamickú viskozitu(28):

$$\eta = \frac{6kT}{f_{0m} l_m^3} \times e^{+\frac{W_i}{kT}} \quad (28)$$

Vynásobením vzťahu pre dynamickú viskozitu(28) a vzťahu pre mernú elektrickú vodivosť(4),

$$\gamma = \frac{n f_{0i} q^2 l_i^2}{6kT} \times e^{-\frac{W_m}{kT}} \quad (4)$$

kde veličiny s indexom i sú pre ióny a index m pre molekuly, dostaneme súčin(29):

$$\eta \times \gamma = \left[\frac{6kT}{f_{0m} l_m^3} \times e^{+\frac{W_i}{kT}} \right] \times \left[\frac{n f_{0i} q^2 l_i^2}{6kT} \times e^{-\frac{W_m}{kT}} \right] \quad (29)$$

a za predpokladu, že $W_i=W_m$, $f_{0i}=f_{0m}$ a $l_i=l_m$ je nárast vodivosti rovnaký ako nárast viskozity. Za týchto podmienok platí Waldenov vzťah(30):

$$\eta \times \gamma = \frac{nq^2}{l} = \text{konštanta} \quad (30)$$

kde η je dynamická viskozita v Pascal sekundách [Pa.s]; γ je merná elektrická vodivosť v Siemens na meter [S.m⁻¹]; n je koncentrácia [m⁻³]; T je absolútna teplota v Kelvinoch [K]; W je energia v Jouloch [J]; k je Boltzmanova konštanta $k=1,38 \times 10^{-23}$ J/K a f je frekvencia v Hertzoch [Hz].

Merná elektrická vodivosť je teda nepriamo závislá na dynamickej viskozite kvapaliny.

Waldenov vzťah platí pre iónovú aj elektroforetickú vodivosť kvapalných izolantov. Neplatí v širšom rozsahu teplôt a pre všetky kvapaliny. Uplatňuje sa hlavne v nepolárnych kvapalinách, kde súčin $\eta \times \gamma$ mierne stúpa s teplotou, pretože s rastúcou teplotou stúpa aj

stupeň disociácie molekúl nečistôt. Pri dipólových látkach je tento súčin konštantný pri rôznych teplotách.

Waldenov vzťah neplatí pre silne znečistené kvapaliny, ktorých vodivosť je spôsobená hlavne prímiesami a pre silne dipólové kvapaliny. [7]

1.4.1 Modifikovaný Waldenov vzťah

Je to empirický vzťah, ktorý bol odvodený na základe výsledkov pozorovaní a meraní. Tento zistený modifikovaný Waldenov vzťah (31) zavádza exponent dynamickej viskozity.

$$\gamma \times \eta^{\alpha} = \text{konštanta} \quad (31)$$

kde exponent α je v rozmedzí hodnôt $0 < \alpha \leq 1$. Tento vzťah má charakter empirického pravidla a nie fyzikálne zdôvodnenej rovnice. [21]

1.5 Dielektrické vlastnosti aprotických elektrolytov

1.5.1 Komplexná permitivita

Komplexná permitivita(32) je základná fyzikálna veličina, ktorá popisuje vzťah medzi vektormi elektrického poľa a elektrickej indukcie. Skladá sa z dvoch zložiek: reálnej a imaginárnej. Reálna zložka komplexnej permitivity sa tiež nazýva relatívna permitivita a je mierou kapacitného charakteru dielektrika. Imaginárna zložka komplexnej permitivity je úmerná stratám v striedavom elektrickom poli a nazýva sa tiež stratový činiteľ.

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega) \quad (32)$$

Relatívna permitivita je látková bezrozmerná konštanta, ktorá vyjadruje koľkokrát sa zväčší kapacita kondenzátoru ak sa medzi elektródy umiestni dielektrikum. Relatívnou permitivitu(33) môžeme definovať ako pomer kapacity C kondenzátoru vyplneného meranou kvapalinou a kapacity geometricky zhodného vákuového kondenzátora C_0 .

$$\varepsilon' = \frac{c}{c_0} \quad (33)$$

Alebo môže byť relatívna permitivita(34) definovaná ako podiel absolútnej permitivity daného materiálu a absolútnej permitivity vákua.

$$\varepsilon' = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \quad (34)$$

Stratové číslo(35) potom vyjadruje mieru celkových strát v dielektriku. [8]

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (35)$$

1.5.2 Dielektrická relaxačná spektroskopia

Je to nedeštruktívna diagnostická metóda, ktorá sleduje odozvy dielektrickej polarizácie na zmenu elektrického poľa v striedavom a jednosmernom elektrickom poli.

Priebeh dielektrickej relaxácie popisujú empirické funkcie. To znamená, že vychádzajú z experimentálne zistených priebehov vybíjacieho a nabíjacieho prúdu v závislosti na čase alebo zo zložiek komplexnej permitivity v závislosti na frekvencií. Patrí sem Cole-Coleho, Cole-Davisovo a Havriliak-Negamiho rozdelenie. Sleduje sa závislosť týchto parametrov na vonkajších vplyvoch.

Zobrazenie pomocou Cole-Coleho kruhového diagramu predpokladá pre ideálny systém existenciu jednej relaxačnej doby, ktorá je nezávislá na čase a závislá na teplote, a je popísaný pomocou Debyeho funkcie (36). Tá je odvodená pre ideálne, navzájom sa neovplyvňujúce elektrické dipóly, ktoré sú umiestnené vo vonkajšom striedavom elektrickom poli.

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau_0} \quad (36)$$

podľa Cole-Coleho(37)

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1 + j\omega\tau_0)^{1-\alpha}} \quad (37)$$

podľa Cole-Davidsona(38)

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1 + j\omega\tau_0)^\beta} \quad (38)$$

podľa Havriliak-Negamiho rozdelenia(39), ktorý zohľadňuje aj vodivostnú zložku stratového čísla

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{[(1 + j\omega\tau_0)^{1-\alpha}]^\beta} + \frac{\gamma}{\omega\varepsilon_0} \quad (39)$$

kde ε_s je statická permitivita; ε_∞ je optická permitivita a α je činiteľ vyjadrujúci rozloženie relaxačných dôb $\alpha \in (0,1)$; β je parameter charakterizujúci asymetriu disperznej krivky; τ je najpravdepodobnejšia relaxačná doba. [6][8]

1.5.3 Refraktometria

Je to optická metóda analytickej chémie na meranie indexu lomu pomocou refraktometra. Pri dopade monochromatického lúča na rozhranie dvoch prostredí, ktoré sa líšia hustotou, čiastočne sa lúč odrazí od rozhrania a čiastočne ním prejde. Prostredie kladie prechodu lúča určitý odpor, ktorý závisí od hustoty. Pri prechode rozhraním dvoch prostredí sa mení rýchlosť aj smer šírenia lúča. Pomer rýchlosti lúča v prvom a druhom prostredí sa nazýva index lomu(40).

$$n = \frac{c_1}{c_2} \quad (40)$$

kde $c_{1,2}$ sú rýchlosti prieniku lúča prostrediami a n je index lomu.

Ak by sme zvolili jedno prostredie ako vákuum, kde je rýchlosť svetla $c=2,997 \cdot 10^8$ m/s, dostaneme tzv. absolútny index lomu(41).

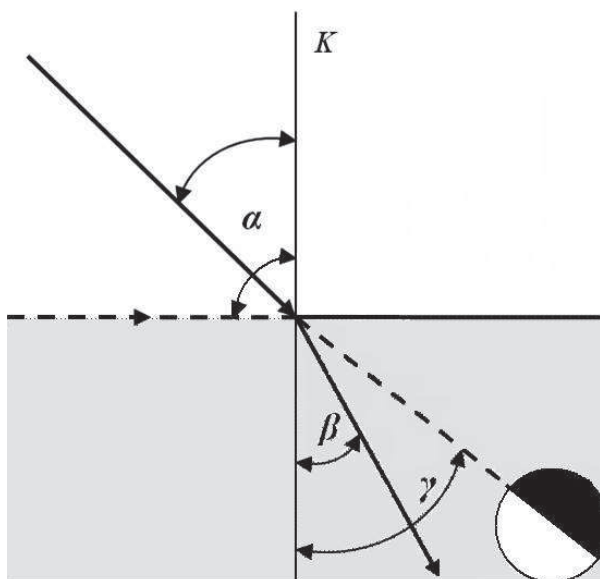
$$n = \frac{c}{c_2} \quad (41)$$

Index lomu sa tiež dá vyjadriť pomocou zmeny smeru prieniku lúča prostredím, podľa Snellovho zákona(42).

$$n = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} \quad (42)$$

kde α je uhol dopadu a β je uhol odrazu lúča.

Lúč sa na rozhraní prostredí láme v dôsledku rozdielnej rýchlosti svetla v oboch prostrediach. V refraktometrií sa sleduje tzv. medzný uhol lomu γ (obr.5). [9]



Obr. 5: Lom svetla na rozhraní dvoch prostredí.[9]

1.6 Body tuhnutia aprotických elektrolytov

1.6.1 Kryoskopia

Kryoskopia je metóda na meranie závislosti bodu tuhnutia roztokov na ich zložení. V minulosti bola významnou metódou merania molárnych hmotností a používa sa v laboratóriách dodnes.

Táto metóda vychádza z Raultovho zákona, ktorý popisuje závislosť tlaku nasýtenej pary nad kvapalným roztokom na množstve rozpustenej látky. Do roztoku sa pridáva polymér

a metóda je založená na skutočnosti, že vplyv rozpusteného polyméru na bod tuhnutia resp. bod varu závisí na jeho molekulovej hmotnosti. Rozpustením polyméru v kvapalnom roztoku sa zníži tlak pár nad roztokom a to sa prejaví znížením bodu tuhnutia roztoku oproti pôvodnému. Pre správnu aplikáciu kryoskopie je nutné, aby sa rozpúšťadlo vylučovalo z roztoku ako čistá zložka. [11][22]

2 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Cieľom tejto časti je popis prípravy aprotických elektrolytov použitých na meranie. Zaoberá sa tiež opisom meraní elektrickej vodivosti a dynamickej viskozity v teplotných závislostiach a zhodnoteniami výsledkov. Overuje platnosť Waldenovho pravidla, konkrétne jeho modifikovanej podoby. Zaoberá sa meraním dielektrických vlastností a stanovuje teploty tuhnutia elektrolytov.

2.1 Príprava aprotických elektrolytov na meranie

V diplomovej práci boli použité rozpúšťadlá sulfolan a propylenkarbonát. Ako soľ bol použitý chloristan lithný LiClO_4 . Zmesi boli pripravované za náležitých bezpečnostných podmienok a hmotnosti soli boli počítané podľa vzťahu (43):

$$m = M \times c \times V \quad (43)$$

kde m je hmotnosť rozpustenej látky v jednotkách gramu [g], v tomto prípade LiClO_4 ; M je molárna hmotnosť (alebo relatívna molekulová hmotnosť) v jednotkách gram na mól [g/mol]; c je koncentrácia rozpustenej látky v jednotkách mol na liter [mol/l] a V je objem roztoku v litroch [l]. Samozrejme sa môže počítať aj v kilogramoch a iných jednotkách, jednotky však musia byť zhodné pri všetkých veličinách.

Pre merania v tejto diplomovej práci boli použité tieto roztoky:

- sulfolan + LiClO_4 (1 mólový roztok)
- sulfolan (70%) +propylenkarbonát (30%)
- sulfolan (70%) +propylenkarbonát (30%) + LiClO_4 (1 mólový roztok)

Pri roztokoch, kde bola použitá soľ, trvalo približne 5 dní kým sa soľ úplne rozpustila. Faktory, ktorými by sme mohli ovplyvniť túto dobu je napríklad teplota.

2.2 Meranie elektrickej vodivosti aprotických elektrolytov

Elektrická vodivosť pripravených roztokov bola meraná pomocou konduktometrie a to prostredníctvom vodivostnej cely (obr.6), ktorá obsahuje 2 elektródy z inertného materiálu ako je grafit, platina a ďalšie. Každá vodivostná cela je charakterizovaná tzv. odporovou konštantou C . Udáva sa v jednotkách m^{-1} a je definovaná vzťahom(44):

$$C = l/A \quad (44)$$

kde l je vzdialenosť elektród v metroch [m] a A je plocha elektród v metroch štvorcových [m^2].

Táto konštanta sa určuje meraním vodivosti roztoku so známou hodnotou mernej elektrickej vodivosti. Používa sa 0,1 M roztok chloridu draselného vo vode, ktorý sa naleje do vodivostnej cely tak, aby boli elektródy celé ponorené. Následne sa vypočíta hodnota odporovej konštanty C zo vzťahu(45):

$$C = \gamma_{KCl}/G_{KCl} \quad (45)$$

kde γ_{KCl} je merná elektrická vodivosť roztoku KCl v Siemens na meter [S/m] a G_{KCl} je elektrická vodivosť roztoku KCl v Siemens [S].

Z tabuliek vieme mernú elektrickú vodivosť 0,1 M roztoku KCl, ktorá je pri izbovej teplote 22 °C rovná $\gamma_{KCl}=0,1332 \text{ Sm}^{-1}$ a nameraná hodnota elektrickej vodivosti roztoku je $G_{KCl}=0,0197 \text{ S}$. Z rovnice (41) je vypočítaná odporová konštanta vodivostnej cely $C=6,7614 \text{ m}^{-1}$.

Následne je merná elektrická vodivosť meraného vzorku vypočítaná zo vzťahu(46):

$$\gamma_x = C \times G_x \quad (46)$$

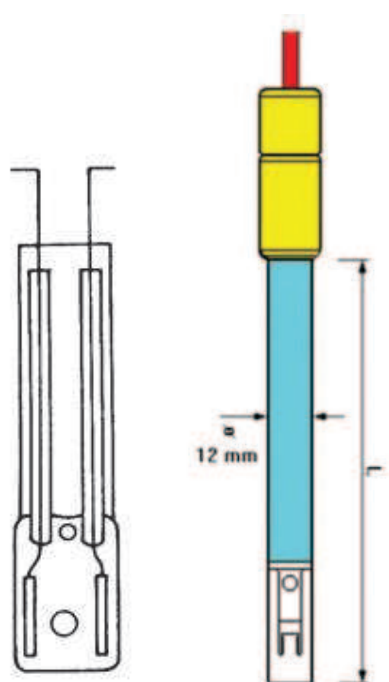
kde γ_x je merná elektrická vodivosť meraného vzorku v Siemens na meter [S/m], C je odporová konštanta v [m^{-1}] a G_x je elektrická vodivosť meraného vzorku v Siemens [S]. [18]

Vodivostná cela bola pripojená na LCRG prístroj TESLA BM 591. Je to prístroj na meranie pasívnych aj aktívnych súčiastok pri dvoch kmitočtoch 100 Hz a 1 kHz. Pri meraní bol použitý rozsah 1 kHz. Výsledky meraní sú zobrazované na jednom displeji

s alfanumerickým zobrazením jednotiek. Po pripojení vodivostnej cely k LCRG prístroju, bola cela naplnená vzorkou tak, aby obidve meracie elektródy boli celým svojím objemom ponorené v elektrolyte. Pre meranie teplotnej závislosti sme ponorili vodivostnú celu do termostatu Medingen E20.

Meranie elektrickej vodivosti bolo začaté pri izbovej teplote 22 °C a postupne zvyšované po 10 °C až do 90 °C.

Výsledky meraní sú uvedené v tabuľkách 2,3,4 a grafické spracovanie v grafoch 1,2.



Obr. 6: Vodivostné cely. [13]

Tab. 2: Namerané hodnoty teplotnej závislosti elektrickej vodivosti zmesi sulfolan + LiClO₄.

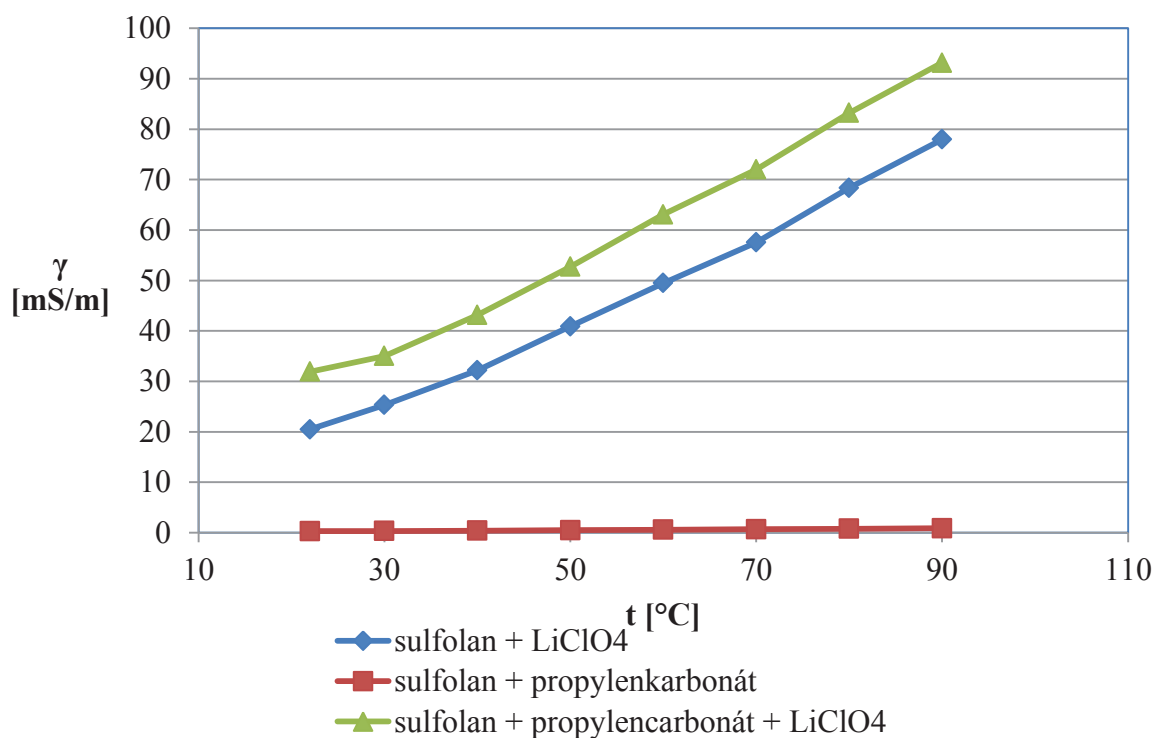
t [°C]	G [mS]	γ [mS/m]	R [Ω]	ρ [Ωm]
22	3,03	20,49	330,03	48,81
30	3,75	25,32	267,02	39,49
40	4,76	32,18	210,08	31,07
50	6,05	40,91	165,29	24,45
60	7,32	49,49	136,61	20,21
70	8,51	57,54	117,51	17,38
80	10,11	68,36	98,91	14,63
90	11,53	77,96	86,73	12,83

Tab. 3: Namerané hodnoty teplotnej závislosti elektrickej vodivosti zmesi sulfolan + propylenkarbonát.

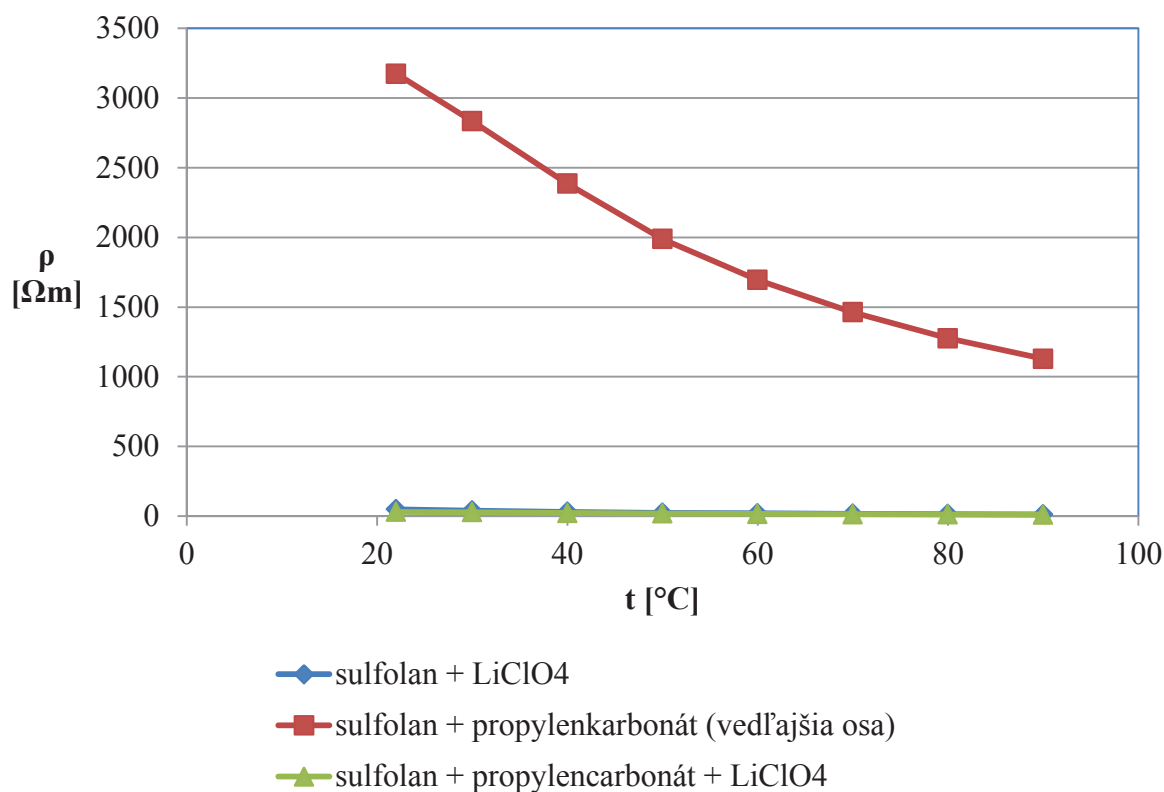
t [°C]	G [μS]	γ [μS/m]	R [kΩ]	ρ [Ωm]
22	46,60	315,08	21,46	3173,78
30	52,20	352,95	19,16	2833,29
40	62,00	419,21	16,13	2385,45
50	74,40	503,05	13,44	1987,88
60	87,30	590,27	11,45	1694,13
70	101,10	683,58	9,89	1462,89
80	115,90	783,65	8,63	1276,08
90	131,00	885,75	7,63	1128,99

Tab. 4: Namerané hodnoty teplotnej závislosti elektrickej vodivosti zmesi sulfolan + propylenkarbonát + LiClO₄.

t [°C]	G [mS]	γ [mS/m]	R [Ω]	ρ [Ωm]
22	4,72	31,91	211,86	31,33
30	5,18	35,02	193,05	28,55
40	6,38	43,14	156,74	23,18
50	7,80	52,74	128,21	18,96
60	9,33	63,08	107,18	15,85
70	10,65	72,01	93,90	13,89
80	12,31	83,23	81,23	12,01
90	13,78	93,17	72,57	10,73



Graf 1: Teplotná závislosť mernej elektrickej vodivosti elektrolytov.



Graf 2: Teplotná závislosť merného elektrického odporu.

Z výsledkov je vidieť, že sa vodivosť s teplotou zvyšovala. Pri nižších teplotách dochádzalo k prudšej zmene elektrickej vodivosti. Najvyššiu vodivosť mala zmes so sulfolanom, propylenkarbonátom a chloristanom lithným a naopak najmenšiu vodivosť mal elektrolyt bez soli, u ktorého boli hodnoty rádovo nižšie. V elektrolyte bez soli totiž nedochádza k disociácii iónov a vodivosť je pravdepodobne spôsobená nečistotami. Opačný priebeh má teplotná závislosť odporu $R(47)$, ktorý je prevrátenou hodnotou elektrickej vodivosti G :

$$R = \frac{1}{G} \quad (47)$$

kde odpor R je v jednotkách Ohm [Ω] a vodivosť G v jednotkách Siemens [S]

Analogicky to platí pre merný elektrický odpor ρ (48), ktorý je prevrátenou hodnotou mernej elektrickej vodivosti.

$$\varrho = \frac{1}{\gamma} \quad (48)$$

kde merný elektrický odpor ρ je v jednotkách Ohm meter [Ωm] a merná elektrická vodivosť γ v jednotkách Siemens na meter [S/m].

2.3 Meranie dynamickej viskozity aprotických elektrolytov

Dynamická viskozita bola meraná v Höpplerovom viskozimetri v teplotnej závislosti od izbovej teploty 22 °C po 10 °C až do 90 °C. Použitá bola sklenená guľička, ktorej parametre sú uvedené v tabuľke 3 . Höpplerov viskozimeter bol pripojený na termostat Medingen E20. Sklenená trubica bola čistená izopropylalkoholom a destilovanou vodou a následne vysušená. Meranie prebehlo pri každej teplote štyri krát a z vypočítaných hodnôt dynamickej viskozity bol urobený aritmetický priemer. Dynamická viskozita bola počítaná zo vzťahu (24).

Hustota guľičky(49) bola vypočítaná zo vzťahu:

$$\rho_g = \frac{m}{V} = \frac{m}{\frac{1}{6}\pi d^3} \quad (49)$$

kde m je hmotnosť guľičky v kilogramoch [kg]; V je objem guľičky v metroch kubických [m^3]; d je priemer guľičky v metroch [m].

Tab. 5 : Parametre sklenenej guľičky použitej pre meranie viskozity Höpplerovým viskozimetrom.

Priemer guľičky [mm]	Hustota guľičky [g/cm ³]	Hmotnosť guľičky [g]	Konštanta K [mPa.cm ³ .g ⁻¹]
15,6348	2,22699	4,4565	0,07402

Tab. 6: Namerané a vypočítané hodnoty dynamickej viskozity pre zmes sulfolan+LiClO₄.

T [°C]	t [s]	K [mPa.cm ³ /g]	ρ_g [g/cm ³]	ρ [g/cm ³]	η [mPa.s]	η̄ [mPa.s]
22	533,74	0,07402	2,22699	1,308	36,307	36,286
	532,58				36,228	
	538,82				36,653	
	528,59				35,957	
30	434,67	0,07402	2,22699	1,308	29,568	29,474
	435,02				29,592	
	434,61				29,564	
	428,84				29,171	
40	314,15	0,07402	2,22699	1,308	21,369	21,123
	310,88				21,147	
	307,45				20,914	
	309,63				21,062	
50	229,04	0,07402	2,22699	1,308	15,580	15,498
	224,61				15,279	
	229,63				15,620	
	228,07				15,514	
60	174,4	0,07402	2,22699	1,308	11,863	11,870
	174,01				11,837	
	173,16				11,779	
	176,45				12,003	
70	136,2	0,07402	2,22699	1,308	9,265	9,110
	134,57				9,154	
	130,74				8,893	
	134,19				9,128	
80	106,58	0,07402	2,22699	1,308	7,250	7,241
	106,45				7,241	
	106,26				7,228	
	106,49				7,244	
90	86,01	0,07402	2,22699	1,308	5,851	5,913
	87,13				5,927	
	88,01				5,987	
	86,58				5,889	

Tab. 7: Namerané a vypočítané hodnoty dynamickej viskozity pre zmes sulfolan+propylenkarbonát.

T [°C]	t [s]	K [mPa.cm ³ /g]	ρ_g [g/cm ³]	ρ [g/cm ³]	η [mPa.s]	$\bar{\eta}$ [mPa.s]
22	96,32	0,07402	2,22699	1,2763	6,778	6,742
	95,57				6,725	
	95,69				6,734	
	95,66				6,732	
30	81,37	0,07402	2,22699	1,2763	5,726	5,733
	80,36				5,655	
	82,42				5,800	
	81,73				5,751	
40	64,7	0,07402	2,22699	1,2763	4,553	4,521
	63,63				4,478	
	64,4				4,532	
	64,29				4,524	
50	51,75	0,07402	2,22699	1,2763	3,642	3,675
	52,23				3,675	
	53,37				3,756	
	51,53				3,626	
60	43,47	0,07402	2,22699	1,2763	3,059	3,012
	41,93				2,951	
	42,66				3,002	
	43,21				3,041	
70	35,79	0,07402	2,22699	1,2763	2,519	2,513
	35,55				2,502	
	35,88				2,525	
	35,67				2,510	
80	29,89	0,07402	2,22699	1,2763	2,103	2,144
	30,24				2,128	
	31,24				2,198	
	30,52				2,148	
90	26,67	0,07402	2,22699	1,2763	1,877	1,824
	25,69				1,808	
	26,09				1,836	
	25,24				1,776	

Tab. 8: Namerané a vypočítané hodnoty dynamickej viskozity pre zmes
sulfolan+propylenkarbonát+LiClO₄.

T [°C]	t [s]	K [mPa.cm ³ /g]	ρ_g [g/cm ³]	ρ [g/cm ³]	η [mPa.s]	$\bar{\eta}$ [mPa.s]
22	233,57	0,07402	2,22699	1,3115	15,828	16,003
	232,69				15,768	
	234,58				15,896	
	243,83				16,522	
30	195,36	0,07402	2,22699	1,3115	13,238	13,340
	196,77				13,334	
	196,94				13,345	
	198,38				13,443	
40	145,46	0,07402	2,22699	1,3115	9,857	9,879
	145,81				9,881	
	146,85				9,951	
	145,03				9,827	
50	112,7	0,07402	2,22699	1,3115	7,637	7,605
	111,9				7,583	
	112,62				7,631	
	111,71				7,570	
60	86,88	0,07402	2,22699	1,3115	5,887	5,914
	86,99				5,895	
	87,02				5,897	
	88,19				5,976	
70	71,35	0,07402	2,22699	1,3115	4,835	4,834
	70,95				4,808	
	71,71				4,859	
	71,31				4,832	
80	57,88	0,07402	2,22699	1,3115	3,922	3,932
	57,52				3,898	
	58,57				3,969	
	58,13				3,939	
90	48,69	0,07402	2,22699	1,3115	3,299	3,304
	48,84				3,310	
	48,69				3,299	
	48,79				3,306	

Tab.9: Vypočítané hodnoty dynamickej viskozity pre sulfolan+LiClO₄.

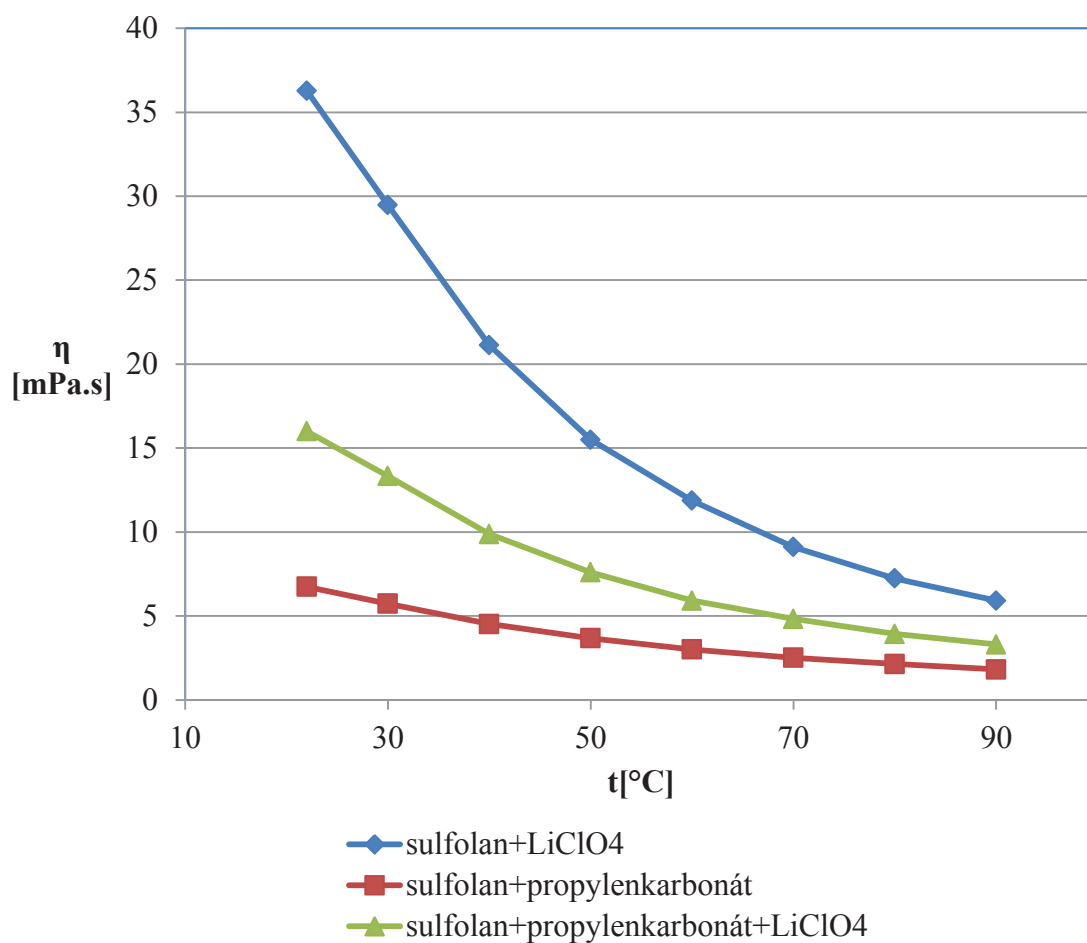
t [°C]	T [K]	1/T [K ⁻¹]	η [mPa.s]	η [Pa.s]	ln η [-]
22	295,15	0,003388	36,285	0,036	-3,316
30	303,15	0,003299	29,473	0,029	-3,524
40	313,15	0,003193	21,123	0,021	-3,857
50	323,15	0,003095	15,498	0,015	-4,167
60	333,15	0,003002	11,870	0,012	-4,434
70	343,15	0,002914	9,110	0,009	-4,698
80	353,15	0,002832	7,241	0,007	-4,928
90	363,15	0,002754	5,913	0,006	-5,131

Tab.10: Vypočítané hodnoty dynamickej viskozity pre sulfolan+propylenkarbonát.

t [°C]	T [K]	1/T [K ⁻¹]	η [mPa.s]	η [Pa.s]	ln η [-]
22	295,15	0,003388	6,742	0,007	-4,999
30	303,15	0,003299	5,733	0,006	-5,162
40	313,15	0,003193	4,522	0,005	-5,399
50	323,15	0,003095	3,675	0,004	-5,606
60	333,15	0,003002	3,013	0,003	-5,805
70	343,15	0,002914	2,514	0,003	-5,986
80	353,15	0,002832	2,144	0,002	-6,145
90	363,15	0,002754	1,824	0,002	-6,307

Tab.11: Vypočítané hodnoty dynamickej viskozity pre sulfolan+propylenkarbonát+LiClO₄.

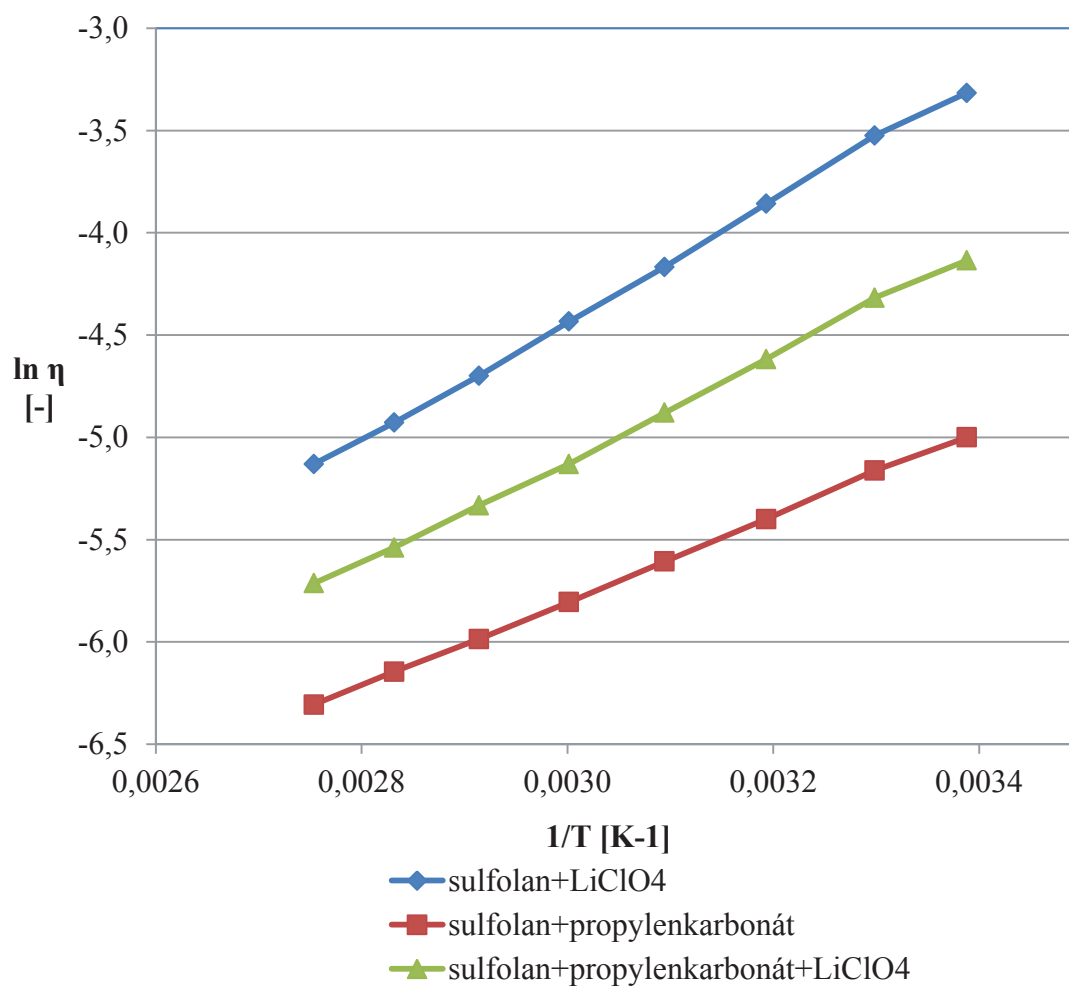
t [°C]	T [K]	1/T [K ⁻¹]	η [mPa.s]	η [Pa.s]	ln η [-]
22	295,15	0,003388	16,003	0,016	-4,135
30	303,15	0,003299	13,340	0,013	-4,317
40	313,15	0,003193	9,879	0,010	-4,617
50	323,15	0,003095	7,605	0,008	-4,879
60	333,15	0,003002	5,914	0,006	-5,130
70	343,15	0,002914	4,834	0,005	-5,332
80	353,15	0,002832	3,932	0,004	-5,539
90	363,15	0,002754	3,304	0,003	-5,713



Graf 3: Teplotná závislosť dynamickej viskozity aprotických elektrolytov.

Z výsledkov je vidieť, že dynamická viskozita má klesajúcu tendenciu s rastúcou teplotou. Najprudšia zmena nastala pri zmesi sulfolanu+LiClO₄ a to pri teplotách do 50 °C. Z toho sa dá predpokladať, že pri teplotách nižších ako izbová teplota dochádza k ešte prudším zmenám dynamickej viskozity týchto elektrolytov.

Experimentálne bolo zistené, že dynamická viskozita kvapalín η je nepriamo úmerná počtu preskokov n_z , takže jej prirodzený logaritmus $\ln \eta$ musí prebiehať lineárne s $1/T$, čo je potvrdené v grafe 4.



Graf 4: $\ln \eta = F(1/T)$

Chyba merania mohla byť spôsobená nepresným odmeraním času pádu guľičky, pretože boli použité ručné stopky a tým sa preniesla chyba zapríčinená ľudským faktorom do výpočtov. Túto chybu som sa snažila eliminovať opakovanými meraniami a z nich urobeným aritmetickým priemerom hodnôt

2.4 Overenie Waldenovho vzťahu

V predchádzajúcich kapitolách boli namerané teplotné závislosti elektrickej vodivosti a dynamickej viskozity vybraných zmesí aprotických elektrolytov. V tejto časti sa bude pojednávať o platnosti Waldenovho vzťahu.

Na určenie konštanty je najjednoduchšie využiť grafické zobrazenie mernej elektrickej vodivosti a dynamickej viskozity a z nich pomocou funkcií v programe Microsoft Excell zobraziť rovnicu regresie. V grafoch 7,8 a 9 sú zobrazené teplotné závislosti veličín v logaritmických súradniciach. Závislosti vyšli lineárne.

Tab. 12: Vypočítané hodnoty pre overenie Waldenovho vzťahu pre sulfolan+LiClO₄

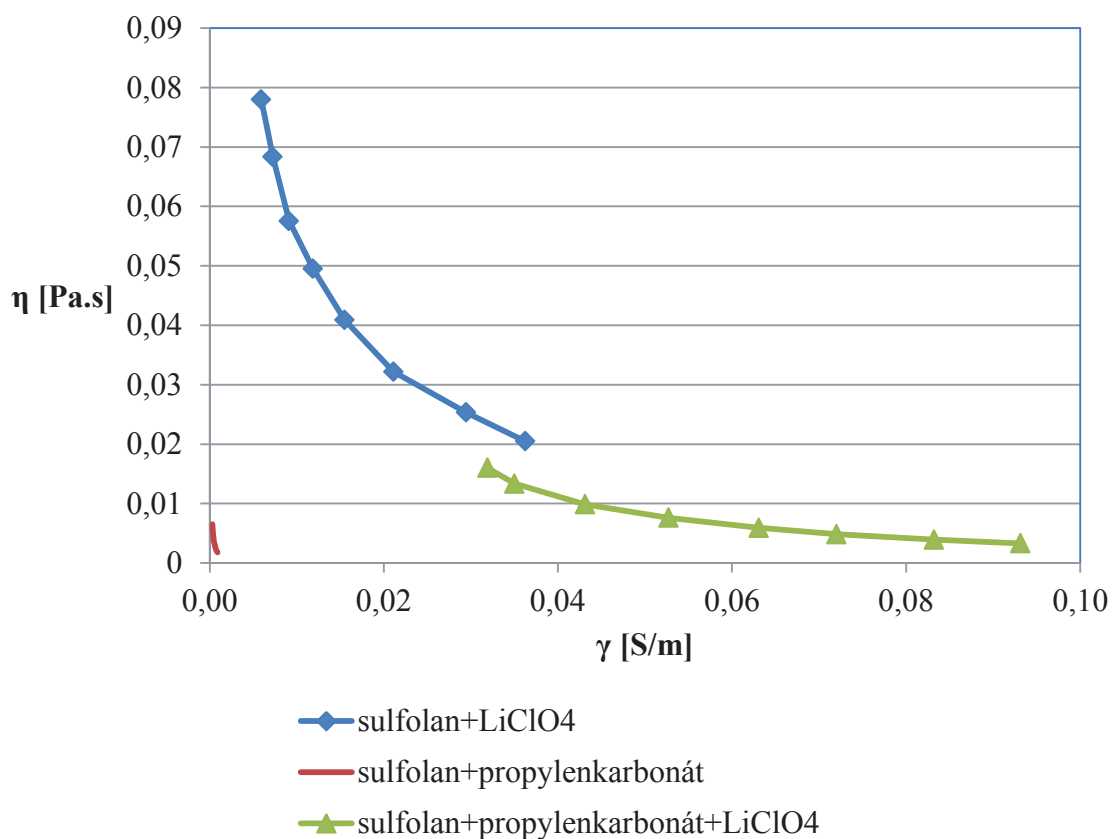
T [K]	1/T [1/K]	η [Pa.s]	γ [S/m]	K [S.m ⁻¹ .Pa.s]	log η [-]	log γ [-]
295,15	0,00339	0,03629	0,02049	0,000743	-1,44027	-1,68852
303,15	0,00330	0,02947	0,02532	0,000746	-1,53058	-1,59651
313,15	0,00319	0,02112	0,03218	0,000679	-1,67525	-1,49236
323,15	0,00309	0,01550	0,04091	0,000634	-1,80972	-1,38821
333,15	0,00300	0,01187	0,04949	0,000588	-1,92554	-1,30545
343,15	0,00291	0,00911	0,05754	0,000524	-2,04049	-1,24003
353,15	0,00283	0,00724	0,06836	0,000495	-2,14022	-1,16521
363,15	0,00275	0,00591	0,07796	0,000461	-2,22817	-1,10813

Tab. 13: Vypočítané hodnoty pre overenie Waldenovho vzťahu pre sulfolan+propylenkarbonát

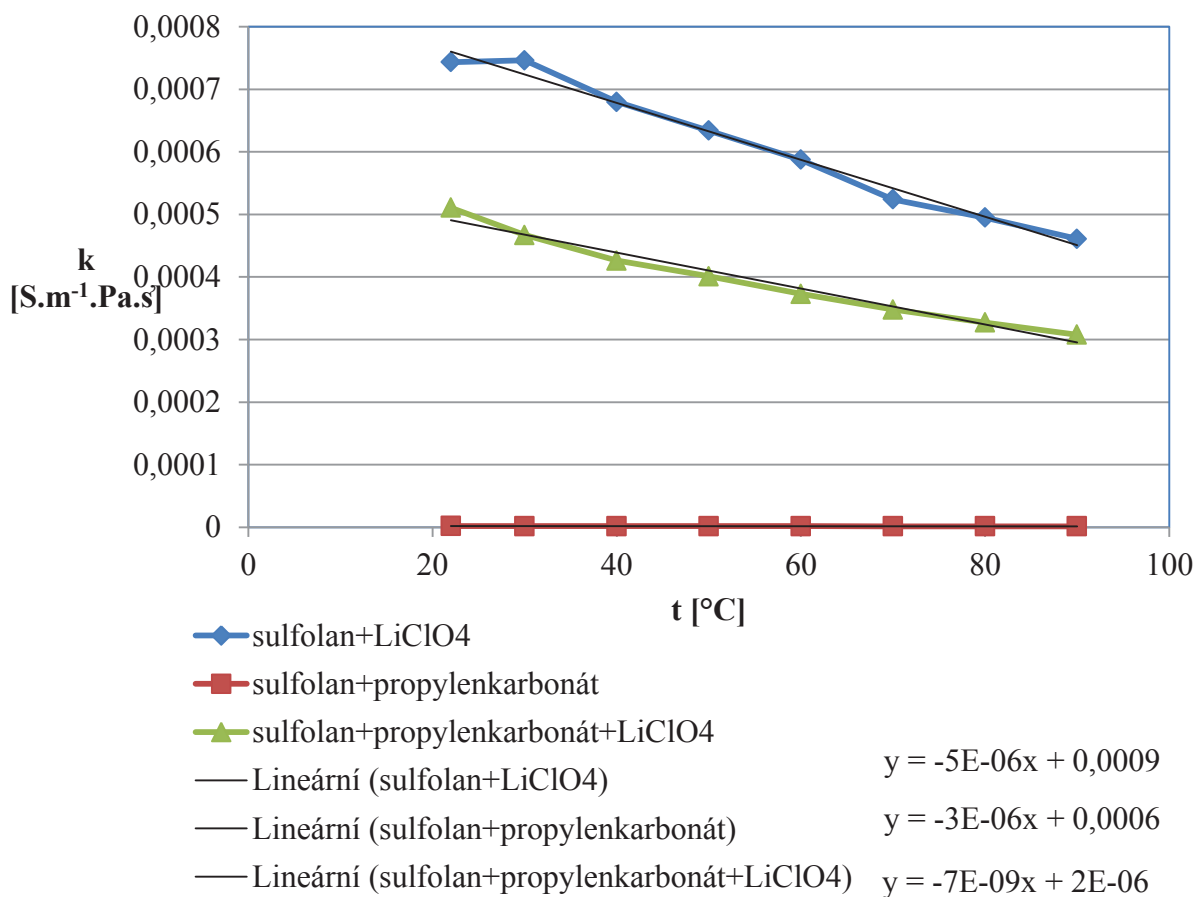
T [K]	1/T [1/K]	η [Pa.s]	γ [S/m]	K [S.m ⁻¹ .Pa.s]	log η [-]	log γ [-]
295,15	0,00339	0,00652	0,00032	2,05346E-06	-2,18594	-3,50158
303,15	0,00330	0,00554	0,00035	1,95595E-06	-2,25635	-3,45229
313,15	0,00319	0,00437	0,00042	1,83226E-06	-2,35944	-3,37757
323,15	0,00309	0,00355	0,00050	1,78689E-06	-2,44951	-3,29839
333,15	0,00300	0,00291	0,00059	1,71919E-06	-2,53573	-3,22895
343,15	0,00291	0,00243	0,00068	1,66105E-06	-2,61441	-3,16521
353,15	0,00283	0,00207	0,00078	1,62435E-06	-2,68344	-3,10588
363,15	0,00275	0,00176	0,00089	1,56184E-06	-2,75367	-3,05269

Tab. 14: Vypočítané hodnoty pre overenie Waldenovho vzťahu pre sulfolan+propylenkarbonát+LiClO₄

T [K]	1/T [1/K]	η [Pa.s]	γ [S/m]	K [S.m ⁻¹ .Pa.s]	log η [-]	log γ [-]
295,15	0,00339	0,01600	0,03191	0,000511	-1,79579	-1,49602
303,15	0,00330	0,01334	0,03502	0,000467	-1,87484	-1,45563
313,15	0,00319	0,00988	0,04314	0,000426	-2,00529	-1,36514
323,15	0,00309	0,00761	0,05274	0,000401	-2,11889	-1,27787
333,15	0,00300	0,00591	0,06308	0,000373	-2,22814	-1,20008
343,15	0,00291	0,00483	0,07201	0,000348	-2,31573	-1,14261
353,15	0,00283	0,00393	0,08323	0,000327	-2,40539	-1,07970
363,15	0,00275	0,00330	0,09317	0,000308	-2,48101	-1,03071



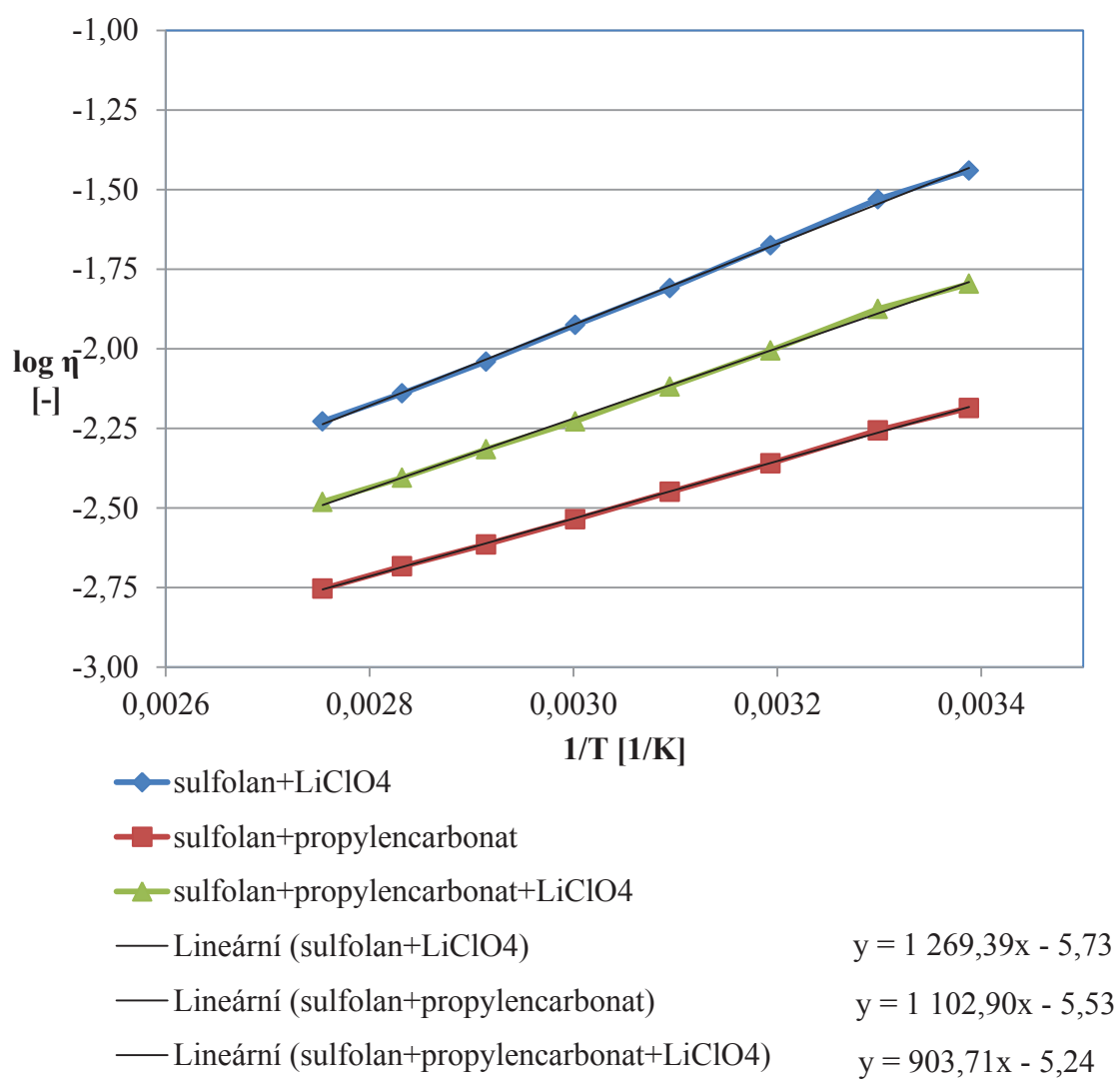
Graf 5: Závislosť dynamickej viskozity na elektrickej vodivosti.



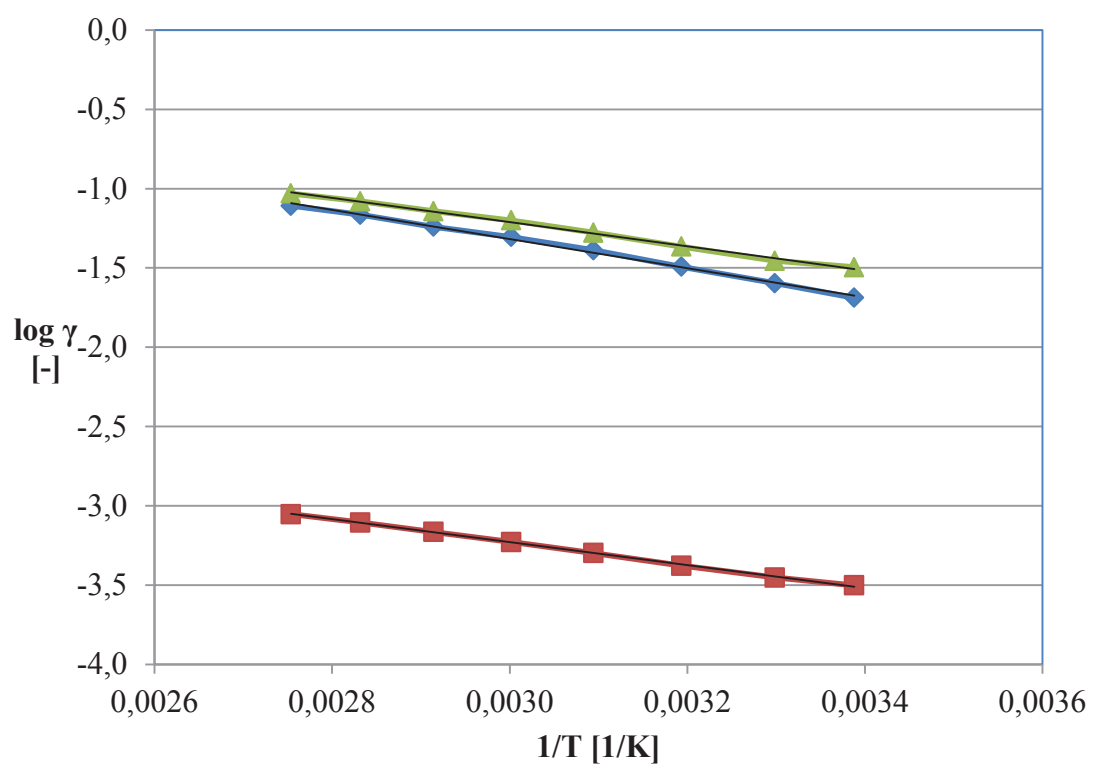
Graf 6: Závislosť súčinu dynamickej viskozity a mernej elektrickej vodivosti na teplote.

Z grafov 4 a 5 nie je úplne jasne vidieť závislosti veličín dynamickej viskozity na mernej elektrickej vodivosti, preto je vhodné zobrazit' dané závislosti v logaritmických hodnotách a následne zobrazit' lineárne rovnice regresie. Z grafov je ale evidentné, že súčin veličín je závislý na teplote. Tu je možné aplikovať modifikovaný Waldenov vzťah.(31), ktorý túto závislosť do určitej miery zohľadňuje.

V grafe závislosti konštanty k na teplote je vidieť klesajúcu tendenciu kriviek, čo znamená, že ióny sú viazané s molekulami slabšie ako molekuly navzájom. Neplatí rovnosť ich väzbových energií.



Graf 7: $\log \eta = f(1/T)$



—◆— sulfolan+LiClO4

—■— sulfolan+propylenkarbonát

—▲— sulfolan+propylenkarbonát+LiClO4

— Lineární (sulfolan+LiClO4)

$$y = -918,09x + 1,44$$

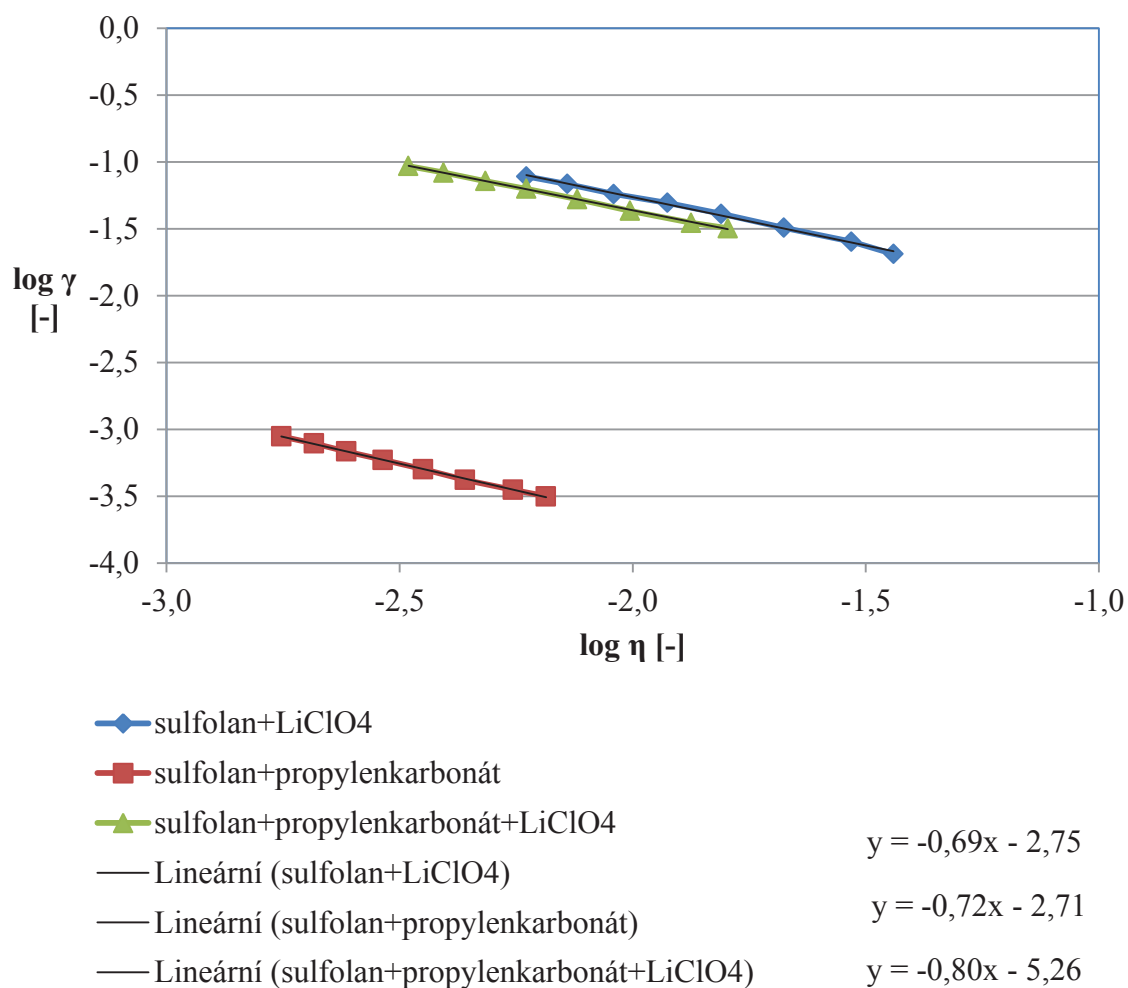
— Lineární (sulfolan+propylenkarbonát)

$$y = -764,38x + 1,08$$

— Lineární (sulfolan+propylenkarbonát+LiClO4)

$$y = -724,21x - 1,06$$

Graf 8: $\log \gamma = f(1/T)$



Graf 9: $\log \eta = f(\log \gamma)$

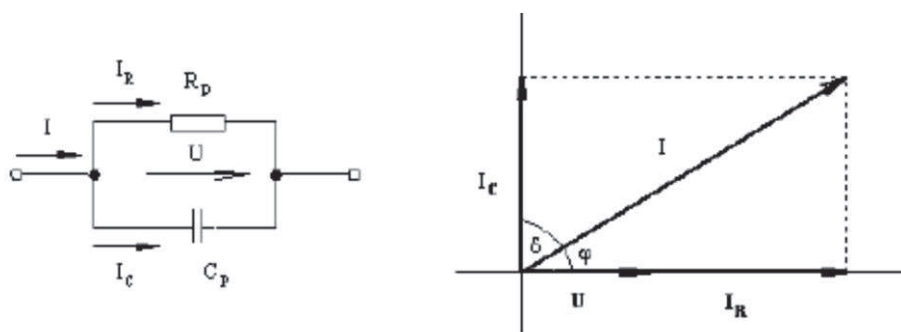
Z grafu vyplýva, že závislosť dynamickej viskozity na elektrickej vodivosti je lineárna v logaritmických súradniciach. Tým môžeme potvrdiť platnosť modifikovaného Waldenovho vzťahu pre merané vzorky aprotických elektrolytov. V rovniciach regresie pre elektrolyty, v ktorých bola použitá soľ, je smernica lineárnej priamky veľmi podobná okolo 0,7.

2.5 Meranie dielektrických vlastností aprotických elektrolytov

Pre meranie permitivity bola zvolená metóda dielektrickej relaxačnej spektroskopie. Hodnota relatívnej permitivity pre nepolárne rozpúšťadlá je v rozsahu od 1,9 do 4 a pre polárne rozpúšťadlá je táto hodnota väčšia ako 4. Pre rozpúšťadlá s relatívnou permitivitou menšou ako 10 sa elektrolyty neštiepia na ióny. Pri hodnote väčšej ako 30 sú rozpúšťadlá polárne a umožňujú takmer kompletne štiepenie elektrolytu. Permitivita propylenkarbonátu je 60 a sulfolanu je 43.[19]

Permitivita bola meraná na LCR metru Agilent 4284A, ktorý pracuje vo frekvenčnom rozsahu 20 Hz až 1 MHz a v rozsahu meracích napätí 5 mV_{rms} až 2 V_{rms}. Ten bol pripojený na trojelektrodový systém Agilent 16452A, ktorý je určený na meranie kvapalných dielektrík. Následne pomocou programu E4284.vxe boli odmerané frekvenčné charakteristiky kapacity a stratového činiteľa meranej vzorky, ktorou bol sulfolan+propylenkarbonát. Najprv bola nameraná hodnota geometrickej kapacity bez vzorky a tá bola použitá na ďalšie výpočty. Meranie prebiehalo vo frekvenčnom rozsahu od 100 Hz do 1 MHz a výsledky sú uvedené v tabuľke 15 a grafoch 10,11 a 12.

Paralelné zapojenie náhradného obvodu kondenzátoru (obr.7) predpokladá fázový posun prúdu kondenzátorom I_C pred napätím U o uhol $\varphi=90^\circ$. Vplyvom dielektrických strát a odporom elektród sa však uhol vždy znižuje. Po pripojení kondenzátoru do obvodu so striedavým napätím sa zníži fázový posun φ o stratový uhol δ .



Obr.7: Náhradný obvod kondenzátoru s ideálnym dielektrikom.[8]

Hodnoty boli prepočítané na sériový náhradný obvod, kde napätie kondenzátora U_c zaostáva za napätím rezistora U_r . Geometrická kapacita elektrodového systému bola $1,04 \cdot 10^{-11} \text{F}$. Je veľmi malá a jej odčítanie od nameraných hodnôt pri nižších frekvenciách je zanedbateľné.

Tab. 15: Namerané hodnoty kapacity a stratového činiteľa.

f [Hz]	C [F]	tg δ [-]	f [Hz]	C [F]	tg δ [-]
100	2,2E-06	3,47	12632	1,02E-09	69,53
126	1,53E-06	4,11	15790	8,59E-10	65,98
159	1,05E-06	4,88	20000	7,43E-10	60,09
199	7,2E-07	5,82	25000	6,69E-10	53,30
251	4,87E-07	6,95	31579	6,17E-10	45,67
316	3,27E-07	8,32	40000	5,82E-10	38,16
398	2,19E-07	9,97	50000	5,6E-10	31,72
500	1,47E-07	11,92	62500	5,45E-10	26,06
631	9,79E-08	14,30	80000	5,34E-10	20,79
791	6,59E-08	17,05	100000	5,27E-10	16,84
1000	4,37E-08	20,42	125000	5,22E-10	13,59
1250	2,97E-08	24,15	160000	5,19E-10	10,69
1579	1,98E-08	28,69	200000	5,16E-10	8,59
2000	1,32E-08	33,98	250000	5,15E-10	6,89
2500	9,12E-09	39,55	320000	5,13E-10	5,40
3158	6,23E-09	45,88	400000	5,13E-10	4,33
4000	4,29E-09	52,59	500000	5,12E-10	3,47
5000	3,07E-09	58,75	640000	5,12E-10	2,71
6316	2,22E-09	64,35	800000	5,11E-10	2,17
7895	1,67E-09	68,39	1000000	5,11E-10	1,74
10000	1,27E-09	70,49			

Prepočet hodnôt prvkov náhradného paralelného obvodu na sériový je nasledovný. Najprv spočítame uhlovú frekvenciu $\omega(50)$:

$$\omega = 2 \times \pi \times f \quad (50)$$

jedno možné riešenie ako sa dopracovať k výsledku je tvrdenie, že prístroj neukazoval hodnoty stratového činiteľa, ale stratového uhlu. Potom je možné vypočítať uhol φ v radiánoch(51):

$$\varphi = \delta \times \frac{180}{\pi} \quad (51)$$

a doplnkom do 90 je úhol ψ .

Imaginárna zložka admitancie Y (52), ako celkového odporu paralelného náhradného obvodu, je potom:

$$im(Y) = \omega C \quad (52)$$

z nej následne je možné dopočítať reálnu zložku admitancie(53):

$$re(Y) = \frac{im(Y)}{\operatorname{tg} \varphi} \quad (53)$$

Absolútnu hodnotu admitancie potom spočítame zo vzťahu(54):

$$|Y| = \sqrt{re(Y)^2 + im(Y)^2} \quad (54)$$

Obrátená hodnota admitancie je impedancia sériového odporu Z (55):

$$|Z| = \frac{1}{|Y|} \quad (55)$$

Reálna(56) a imaginárna(57) zložka impedancie:

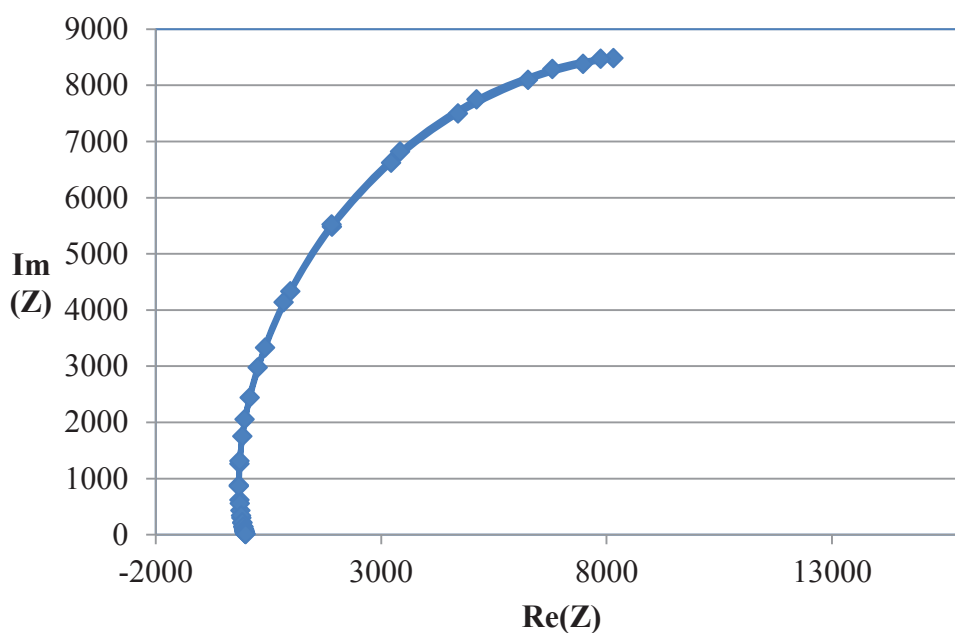
$$re(Z) = Z \times \cos \psi \quad (56)$$

$$im(Z) = Z \times \sin \psi \quad (57)$$

Tab. 16: Prepočet paralelného na sériový obvod.

ϕ	Re(Y)	Im(Y)	ψ	abs (Y)	abs (Z)	Re(Z)	Im(Z)
0,061	2,28E-02	1,38E-03	89,939	0,022855	43,753	-17,201	40,230
0,072	0,016898	0,001213	89,928	0,016942	59,025	-22,600	54,527
0,085	0,012304	0,001051	89,915	0,012349	80,979	-29,991	75,221
0,102	0,008855	0,000902	89,898	0,0089	112,354	-39,902	105,030
0,121	0,006306	0,000769	89,879	0,006353	157,415	-52,987	148,229
0,145	0,004453	0,000651	89,855	0,0045	222,218	-69,783	210,976
0,174	0,003123	0,000549	89,826	0,003171	315,371	-90,364	302,148
0,208	0,002191	0,000463	89,792	0,00224	446,473	-113,266	431,866
0,250	0,001525	0,000389	89,750	0,001573	635,605	-135,651	620,961
0,298	0,001068	0,000328	89,702	0,001117	895,075	-148,851	882,611
0,356	0,000738	0,000275	89,644	0,000787	1269,887	-137,232	1262,450
0,421	0,00052	0,000233	89,579	0,000569	1756,010	-75,689	1754,378
0,501	0,000359	0,000197	89,499	0,00041	2440,684	88,143	2439,092
0,593	0,000247	0,000166	89,407	0,000298	3358,071	430,089	3330,415
0,690	0,000173	0,000143	89,310	0,000225	4446,762	995,020	4334,008
0,801	0,00012	0,000124	89,199	0,000172	5808,551	1915,689	5483,558
0,918	8,25E-05	0,000108	89,082	0,000136	7365,519	3225,830	6621,547
1,025	5,86E-05	9,65E-05	88,975	0,000113	8855,122	4709,452	7498,950
1,123	4,23E-05	8,8E-05	88,877	9,77E-05	10238,623	6265,143	8097,986
1,194	3,28E-05	8,27E-05	88,806	8,9E-05	11239,146	7486,974	8382,340
1,230	2,84E-05	8,01E-05	88,770	8,5E-05	11766,721	8154,496	8482,919
1,213	3,02E-05	8,1E-05	88,787	8,65E-05	11563,548	7872,676	8469,747
1,152	3,8E-05	8,52E-05	88,848	9,33E-05	10722,431	6800,536	8289,949
1,049	5,37E-05	9,33E-05	88,951	0,000108	9288,287	5122,227	7748,230
0,930	7,83E-05	0,000105	89,070	0,000131	7632,853	3426,757	6820,395
0,797	0,00012	0,000122	89,203	0,000171	5843,034	1906,802	5523,147
0,666	0,000186	0,000146	89,334	0,000237	4223,680	845,291	4138,231
0,554	0,000285	0,000176	89,446	0,000335	2989,203	265,787	2977,364
0,455	0,000437	0,000214	89,545	0,000487	2053,457	-19,907	2053,361
0,363	0,000707	0,000268	89,637	0,000756	1322,923	-134,484	1316,070
0,294	0,001094	0,000331	89,706	0,001143	875,170	-148,667	862,451
0,237	0,001696	0,00041	89,763	0,001745	573,016	-129,183	558,264
0,187	0,002761	0,000521	89,813	0,00281	355,843	-97,657	342,180
0,150	0,004297	0,000649	89,850	0,004345	230,125	-71,232	218,823
0,120	0,006691	0,000809	89,880	0,00674	148,366	-50,082	139,657
0,094	0,010921	0,001032	89,906	0,010969	91,164	-32,997	84,983
0,075	0,017044	0,001289	89,925	0,017092	58,506	-22,195	54,132
0,060	0,026582	0,00161	89,940	0,026631	37,550	-14,765	34,525
0,047	0,043467	0,002058	89,953	0,043515	22,980	-9,314	21,008
0,038	0,067808	0,002571	89,962	0,067857	14,737	-6,099	13,415
0,030	0,10578	0,003212	89,970	0,105829	9,449	-3,976	8,572

Nyqvistove zobrazenie ukazuje závislosť imaginárnej zložky na reálnej zložke impedancie sériového obvodu a je vidieť v grafe 10. Má tvar takmer dokonalého nedokončeného polkruhu. Pre vyššie kmitočty je už obvod rezonančný v dôsledku parazitnej indukčnosti.



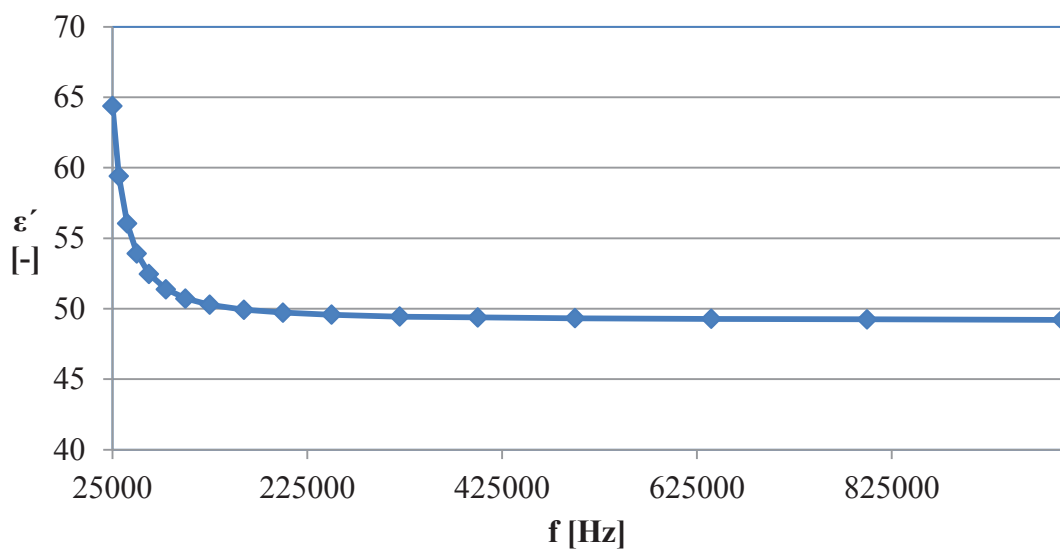
Graf 10: Závislosť imaginárnej zložky impedancie na reálnej zložke.

Hodnoty kapacity pri najvyšších frekvenciách sú približne $5 \cdot 10^{-10}$ F pri parazitnej kapacite prázdnej nádoby $0,1 \cdot 10^{-10}$ F a súhlasia s hodnotami permitivít sulfolanu a organických karbonátov uvádzanými v literatúre, ktoré sú približne 40 až 65. Približná hodnota permitivity meraného roztoku je teda 50.

Priebehy impedancií alebo admitancií pri nižších frekvenciách súvisia s typom vodivosti roztokov, ktoré sa vyznačujú iónovou vodivosťou a ktorá predpokladá zložité vzťahy pre impedanciu rozhrania pevných elektród s kvapalným elektrolytom.

Tab. 17: Namerané a vypočítané hodnoty permitivity a stratového čísla.

f [Hz]	C [F]	tg δ [-]	C ₀ [F]	ϵ' [-]	ϵ'' [-]
25000	6,69E-10	53,07	1,04E-11	64,38	3416,31
31579	6,17E-10	45,54	1,04E-11	59,40	2705,24
40000	5,82E-10	38,12	1,04E-11	56,04	2136,15
50000	5,6E-10	31,71	1,04E-11	53,90	1709,28
62500	5,45E-10	26,07	1,04E-11	52,46	1367,65
80000	5,34E-10	20,80	1,04E-11	51,38	1068,66
100000	5,27E-10	16,86	1,04E-11	50,72	855,04
125000	5,22E-10	13,61	1,04E-11	50,27	684,12
160000	5,19E-10	10,71	1,04E-11	49,93	534,54
200000	5,16E-10	8,60	1,04E-11	49,72	427,68
250000	5,15E-10	6,90	1,04E-11	49,57	342,19
320000	5,13E-10	5,41	1,04E-11	49,43	267,39
400000	5,13E-10	4,33	1,04E-11	49,38	213,95
500000	5,12E-10	3,47	1,04E-11	49,33	171,20
640000	5,12E-10	2,72	1,04E-11	49,28	133,81
800000	5,11E-10	2,17	1,04E-11	49,24	107,09
1000000	5,11E-10	1,74	1,04E-11	49,21	85,72



Graf. 11: Závislosť relatívnej permitivity na frekvencií v rozsahu od 25 kHz do 1 MHz.

2.5 Meranie indexu lomu aprotických elektrolytov

Prístroje na meranie indexu lomu sa nazývajú refraktometre. Rozdeľujeme ich do kategórií podľa konštrukcie, účelu a podľa použitého žiarenia. Podľa konštrukcie ich delíme na :

- refraktometre, pri ktorých je lámavý hranol a d'alekohľad voči sebe pohyblivé (Abbeho a Pulfrichov refraktometer)
- refraktometre, pri ktorých má lámavý hranol a d'alekohľad voči sebe nemennú polohu (ručný a ponorný refraktometer)[9]

Podľa Maxwellovej elektromagnetickej teórie svetla je známe, že index lomu homogenného izotropného prostredia n_D je daný vzťahom(58):

$$n_D = \sqrt{\varepsilon^* \mu^*} \quad (58)$$

kde μ^* je komplexná permeabilita prostredia, ktorá je v dielektrických prostrediach rovná 1, takže platí:

$$\varepsilon^* = n_D^2 \quad (59)$$

kde ε^* je komplexná permitivita. (59) je Maxwellov vzťah pre index lomu a permitivitu. [7]

V tejto diplomovej práci boli indexy lomu merané pomocou refraktometru. Namerané výsledky sú v tabuľke 14.

Tab. 18: Výsledky meraní indexu lomu a permitivity.

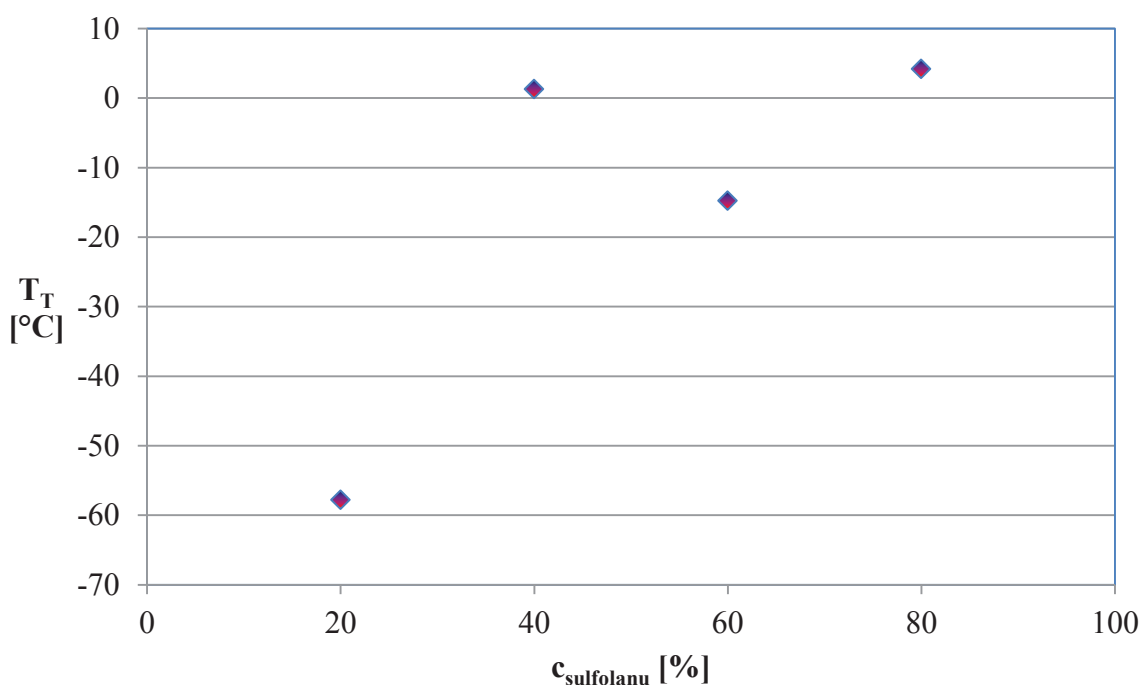
Látka	n_D [-]	ε^* [-]
destilovaná voda	1,337	1,787569
sulfolan	1,485	2,205225
propylenkarbonát	1,424	2,027776
sulfolan+LiClO ₄	1,472	2,166784
sulfolan+propylenkarbonat	1,468	2,155024
sulfolan+propylenkarbonat+LiClO ₄	1,469	2,157961

2.6 Meranie bodov tuhnutia aprotických elektrolytov

Kapitola sa zaoberá experimentálnym určením bodov tuhnutia pripravených elektrolytov. Boli merané zmesi sulfolanu+propylenkarbonátu s rôznymi kombináciami. Samotný sulfolan má teplotu tuhnutia 27,5 a propylenkarbonát -55. Pri tejto kombinácii dochádza k zníženiu celkovej teploty tuhnutia. Meranie prebiehalo ponorením nádoby so vzorkou do chladiaceho kúpeľa, ktorý tvorila voda s ľadom. Následne bol do vzorky ponorený termočlánok. Vzorka aj chladiaci kúpeľ boli pravidelne miešané, aby dochádzalo k rovnomernému odvodu tepla zo vzorky do kúpeľa. Teplota bola pravidelne zaznamenávaná.

Tab. 19: Body tuhnutia pre roztok sulfolan+propylenkarbonát.

Koncentrácia sulfolanu [%]	T_T [°C]
0	-
20	-57,78
40	1,28
60	-14,79
80	4,19



Graf 12: Závislosť bodov tuhnutia na koncentrácií pre roztok sulfolan+propylenkarbonát.

ZÁVER

Diplomová práca sa zaoberala lithno-iónovými akumulátormi a konkrétne ich elektrolytmi. V práci sú merané elektrolyty na bázy sulfolanu s propylenkarbonátom a soľou LiClO_4 .

V experimentálnej časti diplomovej práce boli opísané merania dynamickej viskozity a elektrickej vodivosti vybraných elektrolytov na bázy sulfolanu. Na základe týchto meraní, konkrétne ich teplotných závislostí, bolo možné overiť Waldenov vzťah. Ten predpokladá nezávislosť na teplote. Súčin veličín však bol závislý na teplote a preto sa naň dal aplikovať iba modifikovaný Waldenov vzťah.

Pri meraniach dielektrických vlastností elektrolytov bol najprv odmeraný index lomu, a to pomocou refraktometrie, a z neho vypočítaná komplexná permitivita. Následne bola permitivita odmeraná dielektrickou impedančnou spektroskopiou a to vo frekvenčnom rozsahu od 100 Hz do 1 MHz. Relatívna permitivita zmesi sulfolan+propylenkarbonát je približne 50.

V poslednej časti boli experimentálne stanovené body tuhnutia pomocou kryoskopie. Kombináciou sulfolanu a propylenkarbonátu sa znížila teplota tuhnutia. Tým sa rozšíril rozsah pracovných teplôt akumulátorov s týmto elektrolytom. Z toho plyní aj zvýšenie bezpečnosti akumulátorov.

Zoznam použitých zdrojov

- [1] MATEJEC: *Elektrochemie; Institute of Photonics and Electronics*. Online z: http://www.ufe.cz/~matejec/docs/fyzikalni_chemie/prednaska-5-elektrochemie.pdf
- [2] *Internation Society of Electrochemistry*. Online z: <http://www.ise-online.org>
- [3] ČERNÝ, M.: *Li-ion baterie: principy, provoz, rady*. 2011. Online z: <http://extranotebook.cnews.cz/li-ion-baterie-principy-provoz-rady-1cast>
- [4] MAKÓWKA, T. *Diagnostika vlastností elektroizolačních kapalin*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2010. 62 s.
- [5] KAZELLE, J. LIEDERMANN, K. JIRÁK, J.: *Elektrotechnické materiály a výrobní procesy*. Brno : Vysoké učení technické v Brně,,. 272 s.
- [6] LIEDERMANN, K. JIRÁK, J. ROZSIVALOVA, Z.: *Materiály a technická dokumentace*. Brno: Vysoké učení technické v Brně,. 129 s.
- [7] KOČMAN, V.: *Fyzika a technologie elektrotechnických materiálů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 1971.
- [8] KAMENICKÁ, Z.: *Nejistoty měření v diagnostice izolačních materiálů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2009. Diplomová práce
- [9] URBÁNEK, D.: *Optické metody se zaměřením na refraktometrii a polarimetrii a jejich využití v chemické analýze*. BRNO, 2008: Masarykova univerzita, Katedra chemie. Bakalářská práce
- [10] NESMERÁK, K.: *Nevodná prostředí v analytické chemii*. Katedra analytické chemie, Přírodovědecká fakulta UK, 2011. Online z: http://web.natur.cuni.cz/~analchem/nesmerak/1011_nevoda.pdf
- [11] MÁČA, J.: *Decreasing of melting point of sulfolane*. Brno: Vysoké učení technické v Brně. Online z: <http://www.feec.vutbr.cz/EEICT/2011/sbornik/02-Magisterske%20projekty/06-Mikroelektronika%20a%20technologie/05-xmacaj00.pdf>

- [12] Verkon: VISKOZIMETRY KULIČKOVÉ HÖPPLER. Online z :
<http://www.verkon.cz/viskozimetry-kulickove-hoppler/>
- [13] Verkon: ELEKTRODY PH THETA. Online z: <http://www.verkon.cz/elektrody-ph-theta/>
- [14] KRČEK, M. *Analýza využití vodíku v energetice*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2010. 40 s.
- [15] bezpečnostný list SULFOLANu od firmy: Merck KGaA
- [16] bezpečnostný list PROPYLENKARBONÁTu od firmy: Merck KGaA
- [17] MÁČA, J. Hořlavost aprotických elektrolytů pro lithiové systémy. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2009. 52s.
- [18] *Elektrochemické metody v analýze vod*. Olomouc: Univerzita Palacného v Olomouci, Katedra fyzikálnej chémie. Online z: <http://fch.upol.cz/skripta/zfcm/elch/elch.pdf>
- [19] MARCUS, Y. *The properties of solvents*. John Wiley & Sons Ltd, 1998. 399 s.
- [20] *Laminárne a Turbulentné prúdenie*. Stránky Oddelenia didaktiky fyziky, Ústavu fyzikálnych vied, PF UPJŠ v Košiciach. Online z:
<http://physedu.science.upjs.sk/kvapaliny/lamturprud.htm>
- [21] S.J.SMEDLEY: *Interpretation of Ionic Conductivity in Liquids*. New York 1980
- [22] VALENT, I.: *Kryoskopické stanovenie mólových hmotností*. 2010. Online z:
<http://www.posterus.sk/?p=8243>

Zoznam použitých skratiek a symbolov

η	[Pa s]	dynamická viskozita
v, v_0, c	[m ² .s ⁻¹]	rýchlosť
d, h	[m]	vzdialenosť, výška
τ	[Pa]	tangenciálne napätí
ρ	[kg.m ⁻³]	hustota
ν	[m ² s ⁻¹]	kinematická viskozita
T	[K]	termodynamická teplota
dv/dl	[s ⁻¹]	gradient rýchlosti
F	[N]	sila
K	[mPa.cm ³ /g]	konštanta guľičky v Höpplerovom viskozimetri
l	[m]	rozmer molekúl kvapaliny
μ	[m ² V ⁻¹ s ⁻¹]	driftová pohyblivosť nosičov náboja elektrického náboj
q	[C]	elektrický náboj
G	[S]	elektrické vodivosť
γ	[S.m ⁻¹]	merná elektrická vodivosť
r	[m]	polomer
t	[s]	čas
V	[m ³]	objem
g	[m.s ⁻²]	tiažové zrýchlenie
ω	[rad.s ⁻¹]	uhlová rýchlosť
f	[Hz]	frekvencia
m	[kg]	hmotnosť

t	[°C]	teplota
ε	[-]	relatívna permitivita
ε_0	[-]	permitivita vákua
ε_∞	[-]	optická permitivita
ε_s	[-]	statická permitivita
R	[Ω]	elektrický odpor
ρ	[Ω.m]	merný elektrický odpor
$\tan \delta$	[-]	stratový činiteľ
C_0	[F]	geometrická kapacita
W	[J]	energie elektrostatického pole
k	[J.K ⁻¹]	Boltzmannova konštanta
A	[g.C ⁻¹]	konštanta úmernosti alebo elektrochemický ekvivalent
I	[A]	elektrický prúd
M	[g/mol]	molárna hmotnosť
F	[C/mol]	Faradayova konštanta $F=9,65 \times 10^4$ C/mol
n	[-]	index lomu
a, A, b		materiálové konštanty
$LiClO_4$		chloristan lithný
<i>Li-Ion akumulátory</i>		lithium-iónové akumulátory