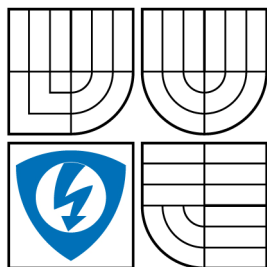


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH
TECHNOLOGIÍ
ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE



FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION
DEPARTMENT OF ELECTROTECHNOLOGY

HOŘLAVOST APROTICKÝCH ELEKTROLYTŮ PRO LITHIOVÉ SYSTÉMY

FLAMMABILITY APROTIC ELECTROLYTES FOR LITHIUM SYSTEMS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Josef Máca

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

DOC. ING. MARIE SEDLAŘÍKOVÁ, CSC.

BRNO 2009

Místo této stránky vložte zadání

Abstrakt:

Předkládaná práce se zabývá studiem hořlavosti aprotických elektrolytů a měření bodu vzplanutí. Stanovení bodu vzplanutí v závislosti na směsi rozpouštědel a přítomnosti nanočástic v elektrolytu pro lithiové systémy. Také se zabývá měřením vodivosti a její změny v závislosti na poměru rozpouštědel a druhu nanočástic.

Abstract:

Submitted thesis deal with study of flammability aprotic electrolytes and measuring theirs flashpoint. Definition flashpoint in depending on solvent mixtures and presents of nanoparticles in electrolyte for lithium systems. Thesis deal with conductivity measurement and her changes depending on the proportion of solvents and type of nanoparticle too.

Klíčová slova:

vodivost elektrolytů, rozpouštědla, bod vzplanutí, konduktometrie, impedanční spektroskopie

Keywords:

conductivity of electrolyte, solvents, flashpoint, conductometry, impedance spectroscopy

Bibliografická citace díla:

MÁCA, J. Hořlavost aprotických elektrolytů pro lithiové systémy. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2009. 52 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.

Prohlášení autora o původnosti díla:

Prohlašuji, že jsem tuto vysokoškolskou kvalifikační práci vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce, s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury. Jako autor uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této bakalářské práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

V Brně dne 2. 6. 2008

.....

Poděkování:

Děkuji vedoucímu bakalářské práce doc. Ing. Marii Sedlaříkové, CSc. za metodické a cíleně orientované vedení při plnění úkolů realizovaných v návaznosti na bakalářskou práci. Dále děkuji Prof. Ing. Jiřímu Vondrákovi, DrSc. za veškerou pomoc při řešení a vypracování bakalářské práce.

1. Obsah

1. Obsah.....	5
2. Seznam použitých symbolů a zkratk	6
Úvod.....	7
3. Elektrolyty	7
4. Elektrická vodivost.....	7
4.1 Iontová vodivost.....	8
4.2 Elektronová vodivost.....	8
4.3 Elektroforetická vodivost	9
5. Heterogenní systémy	9
6. Rozpouštědla	11
6.1 Rozpustnost	12
6.2 Fyzikální vlastnosti rozpouštědel	12
6.3 Chemické vlastnosti rozpouštědel	15
6.4 Užití v elektrochemii	17
7. Hořlavost	18
7.1 Bod vzplanutí	18
8. Elektroanalytická chemie	20
8.1 Nerovnovážná měření v elektrochemických člancích.....	20
9. Měření impedance	22
9.1 Konduktometrie.....	23
9.2 Nízkofrekvenční konduktometrie.....	24
9.2.1 Vodivostní nádoby a způsoby měření vodivosti	25
9.3 Elektrochemická impedanční spektroskopie	26
10. Praktická část.....	29
10.1 Měření bodu vzplanutí	29
10.1.1 Postup měření bodu vzplanutí	30
10.2 Měření vodivosti elektrolytu	31
10.2.1 Postup měření vodivosti	31
10.3 Použité vzorky.....	34
10.4 Naměřené hodnoty vodivosti	35
10.5 Naměřené hodnoty bodu vzplanutí pro elektrolyty	38
10.6 Zhodnocení.....	40
10.6.1 Vliv koncentrace sulfolanu a propylenkarbonátu na bod vzplanutí.....	40
10.6.2 Vliv nanočástic na vodivost	42
10.6.3 Vliv nanočástic na bod vzplanutí	43
11. Závěr.....	44
12. Použitá literatura	45
13. Seznam příloh.....	46
Příloha 13.1 Tabulky výsledků při měření bodu vzplanutí	46
Příloha 13.2 Tabulky měření bodu vzplanutí elektrolytu s nanočásticemi	51
13.2.1 Měření s nanočásticemi Al_2O_3	51
13.2.2 Měření s nanočásticemi TiO_2	52

2. Seznam použitých symbolů a zkratek

Tabulka 1: Seznam symbolů a zkratek

φ	vnitřní (Galvaniho) potenciál
ψ	vnější (Voltův) potenciál
U	elektrické napětí
I	elektrický proud
R	elektrický odpor
Z	impedance
X_C	kapacitní reaktance
ρ	měrný odpor
G	elektrická vodivost
γ	měrná vodivost
EMS	elektromotorická síla
Θ	konstanta vodivostní nádoby
C_{dl}	kapacita elektrické dvojvrstvy
Z_W	Warburgova impedance
v	teplota
D	Debye
ϵ_r	relativní permitivita
Z_{imag}	imaginární část impedance
Z_{real}	reálná část impedance
j	imaginární jednotka
PC	propylenkarbonát
U_{p-p}	napětí špička špička
c	koncentrace
m	hmotnost
hm%	hmotnostní procenta
KCl	chlorid draselný
LiClO ₄	chloristan lithný
TiO ₂	oxid titaničitý
Al ₂ O ₃	oxid hlinitý (Korund)
nic	vzorek nevzplál
vz	došlo k vzplanutí vzorku
hoři	vzorek trvale hořel

Úvod

V současné době se stále více používají přenosná zařízení vyžadující napájení elektrickou energií, ať už se jedná o notebooky, fotoaparáty či mobilní telefony. K jejich napájení je potřeba baterií nebo akumulátorů.

Snaha je, aby zařízení mělo minimální spotřebu bez poklesu výkonu a rychlosti. Paralelně s tím probíhá výzkum zdrojů, cílem je dosáhnout velké kapacity a současně malých rozměrů a hmotnosti. V neposlední řadě je také otázka bezpečnosti.

Práce se zabývá zkoumáním elektrolytů používaných v těchto chemických zdrojích elektrické energie za účelem zvýšení bezpečnosti a spolehlivosti. Elektrolyty jsou soli rozpuštěné v organickém rozpouštědle s vhodnými vlastnostmi. Nevýhodou těchto rozpouštědel je jejich hořlavost a tím pádem jsou potenciální zdroj nebezpečí. Jeden ze způsobů jak určit míru hořlavosti je měření bodu vzplanutí. Snahou práce je posoudit vhodnost použití sulfolanu jako náhrada stávajícího rozpouštědla, propylenkarbonátu, který má nižší bod vzplanutí, a jeho vliv na elektrické vlastnosti elektrolytu zejména vodivost. Budeme také sledovat vliv nanočástic přidávaných do elektrolytu.

Práce je rozdělena na dvě části teoretickou a praktickou. Teoretická část se zabývá elektrolyty a jeho složkami, bodem vzplanutí, metodami měření vodivosti elektrolytu a měřením bodu vzplanutí. Praktická část se zabývá závislosti bodu vzplanutí na koncentraci sulfolanu v propylenkarbonátu a stanovením vodivosti směsí těchto rozpouštědel bez přítomnosti nanočástic a s jejich přítomností.

3. Elektrolyty

Elektrolyty jsou jakékoliv látky kyseliny, zásady nebo soli. Slovem elektrolyt se označuje soustava, obsahující pohyblivé ionty. Nejčastějšími elektrolyty jsou roztoky iontové sloučeniny s vhodným rozpouštědlem.

Vrstva iontového vodiče – elektrolytu – slouží buď jako zdroj iontů pro inzerce do aktivní vrstvy nebo jako základna pro jejich odebrání. Z tohoto důvodu je nutný rychlý přenos nosných iontů mezi aktivními vrstvami[1].

4. Elektrická vodivost

Vedení elektrického proudu roztokem souvisí s pohybem elektrických nábojů a je umožněno:

- a. pohybem (migrací) iontů – částic nesoucích trvalý elektrický náboj, pohybujících se směrem k záporné (kationty) a kladné (anionty) elektrodě
- b. polarizací molekul nebo orientací dipólů

Je-li elektroneutrální molekula v elektrickém poli mezi elektrodami, přesunuje se uvnitř molekuly záporný náboj směrem ke kladné elektrodě a kladný náboj směrem k záporné elektrodě (*elektronová polarizace*), čímž molekula vytvoří indukovaný elektrický dipól orientovaný ve směru pole. Řada nesymetrických molekul má i bez působení vnějšího pole trvalý elektrický dipól; v nepřítomnosti elektrického pole jsou trvalé dipóly těchto látek v roztoku orientovány náhodně, teprve působením pole se orientují (*orientační polarizace*). K pohybu náboje v těchto případech dochází pouze při vzniku či zániku polarizačního jevu, tj. při vzniku nebo zániku elektrického pole nebo při změně jeho směru. Doba vzniku či zániku polarizačního jevu je v řádu mikrosekund. Polarizační jevy rovněž ovlivňují permitivitu roztoku[2].

Elektrická vodivost (též konduktivita) je fyzikální veličina, která udává velikost elektrického proudu procházející vodičem při jednotkovém napětí na koncích vodiče. Elektrická vodivost popisuje schopnost dobře vést elektrický proud. Čím větší je vodivost, tím silnější elektrický proud prochází vodičem při stejném napětí[2].

Lze dělit:

- a. iontová (ionty příměsí, nečistot; ionty vlastní látky)
- b. elektronová (v elektrických polích o velmi vysoké intenzitě)
- c. elektroforetická (koloidní částice v kapalných látkách) [3]

4.1 Iontová vodivost

Příčinou iontové vodivosti je pohyblivost iontů v krystalu. Ta je umožněna buď existencí dutin, tunelů či jiných prázdných prostor v mřížce nebo odchylkami od ideální struktury. Bez elektrického pole ionty v elektrolytu konají neusprádaný pohyb. Jakmile do elektrolytu ponoříme elektrody, na které je připojené jednosměrné elektrické napětí, tak elektrické pole uvnitř elektrolytu vyvolá usměrněný pohyb volných iontů [3].

4.2 Elektronová vodivost

Elektrony mají schopnost volně se pohybovat krystalem a vytvářet tak tzv. elektronový plyn. Pokud není krystal ovlivňován vnějším elektrickým polem, pohybují se jednotlivé elektrony chaoticky, vlivem vnějšího elektrického pole (resp. napětí mezi dvěma elektrickými póly) dojde k usměrnění elektronů a vzniká elektrický proud [3].

4.3 Elektroforetická vodivost

Vyskytuje se v systémech koloidních látek. Je charakteristická tím, že volnými nositeli nábojů jsou koloidní částice (skupiny molekul).

Koloidní částice mohou vznikat dvěma základními způsoby: kondenzací malých částic (molekul) do částic koloidní velikosti a rozpadem velkých částic na menší[1].

Důležité dělení koloidních soustav vychází z interakcí mezi molekulami disperzní fáze a disperzního prostředí.

- a. Lyofobní koloidy obvykle tvoří anorganické látky, jsou nestabilní, rychle dochází ke spojování (aglomeraci) částic a jejich následné sedimentaci.
- b. Lyofilní koloidy jsou naopak velmi stabilní, obvykle jsou to vlastně pravé roztoky makromolekulárních látek, jejichž molekuly jsou již tak velké, že nesou základní znaky příslušné makrofáze. Částice mají velkou afinitu k rozpouštědлу a jsou tedy solvatovány (obaleny rozpouštědlem)[4].

Z koloidních soustav se u kapalných izolantů vyskytují

- a. emulze, tj. kapalně koloidní soustavy vznikající ze dvou kapalných fází, které se navzájem jen omezeně mísí nebo se vůbec nemísí, přičemž jedna fáze je v druhé koloidně rozptýlena (v podobě jemných kapek) a
- b. suspenze, tj. hrubé disperzní soustavy nerozpustných tuhých látek jemně rozptýlených v kapalném disperzním prostředí[4].

Po přiložení elektrického pole se elektricky nabitě koloidní částice dostanou do pohybu – elektroforéza. Od elektrolýzy se elektroforéza odlišuje tím, že se na elektrodách nevylučují nové látky, vznikající elektrochemickými ději[4].

5. Heterogenní systémy

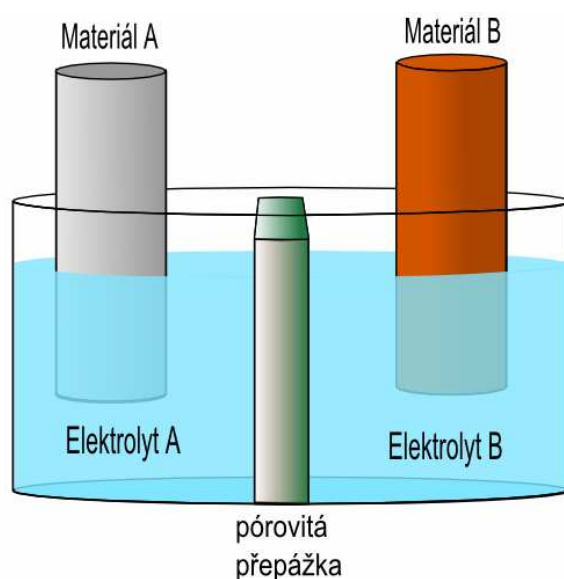
Fáze, které obsahují nabitě částice, např. ionty, elektrony, díry či dipóly, mají určité hodnoty termodynamicky definovaného potenciálu – vnitřní potenciál fáze, čili Galvaniho potenciál ϕ , a vnější, čili Voltův potenciál, ψ . Galvaniho potenciál souvisí s elektrickou prací, která je zapotřebí k přenesení jednotkového náboje ve vakuu z nekonečna do nitra fáze, Voltův potenciál souvisí s obdobným přenosem náboje pouze do těsné blízkosti povrchu fáze[2].

Dvoufázový systém, tedy vodivá (nebo polovodivá) tuhá (či kapalná, nemísitelná) fáze v kontaktu s elektrolytem, většinou kapalným, někdy však i tuhým, se nazývá *elektroda* a

rozdíl potenciálů na tomto mezifázi, $\Delta\phi$, se nazývá *elektrodový potenciál*. Je třeba ještě vzít v úvahu, že při měření je nutno připojit elektrodu k měřicímu přístroji – vznikne tedy ještě dvoufázové rozhraní mezi elektrodou a přívodem, na které je rovněž určitý potenciálový rozdíl; rozhraní má však konstantní vlastnosti a jeho vliv může být zahrnut do celkové konstanty přístroje. Některé elektrody obsahují ještě více fází: např. kov je pokryt vrstvou sraženiny či adsorbovaným filmem plynné nebo kapalně fáze, takže nejobecněji lze elektrodu definovat jako *sérii vodivých či polovodivých fází, přičemž krajní fáze jsou tvořeny kovovým přívodem a elektrolytem*[2].

Základním experimentálním omezením je skutečnost, že *individuální elektrodový potenciál je neměřitelný – lze změřit pouze rozdíl potenciálu dvou elektrod*. Proto je nezbytné spojit dvě elektrody do jednoho útvaru, *elektrochemického (galvanického) článku*, synonymem pojmu elektroda je proto pojem *poločlánek*. Hodnota, kterou takto změříme, se nazývá *napětí článku*, U , dříve nazývané též elektromotorická síla, EMS[2].

Jsou-li dva kapalně elektrolyty odděleny pórovitou přepážkou viz obr. 1, která brání jejich mechanickému promíchávání, avšak dovoluje přechod iontů elektrolytů a tak umožňuje fungování galvanického článku (převod elektrického náboje při zachování elektroneutality systému), vzniká na přepážce rozdíl potenciálu, způsobený různými rychlostmi transportu iontů (různá velikost, tvar a náboj iontů, různá rozpouštědla). Proto se tento potenciálový rozdíl nazývá *difúzní potenciál*, *kapalinový potenciál* či *potenciál kapalinového spoje*. Jeho hodnota může být velká, od jednotek až po stovky milivoltů, především v závislosti na rozdílech v charakteru a složení obou elektrolytů. Zvláště vysoké difúzní potenciály vznikají tehdy, je-li jeden elektrolyt vodný a druhý nevodný[2].



Obr. 1: Schéma elektrochemického článku

Dohodou bylo stanoveno že:

- a. Hodnota napětí galvanického článku se získá odečtením potenciálu poločlánku levého od poločlánku pravého.

$$U = \Delta\varphi(\text{pravá}) - \Delta\varphi(\text{levá}) \quad (1)$$

- b. Standardní vodíková elektroda má potenciál rovný nule při všech teplotách.
- c. Katodický proud má záporné znaménko, anodický proud má znaménko kladné. Platí tedy $I_a = I$, $I_k = -I$, kde I je proud procházející elektrickým obvodem

Měříme-li napětí článku za podmínek, kdy *článkem neprochází elektrický proud*, naměříme *rovnovážné napětí článku*. Na elektrodách neprobíhají konverzní reakce a složení elektrolytů u jednotlivých elektrod se nemění, článek je v *elektrochemické rovnováze*[2].

Standardní vodíková elektroda se skládá z plíšku či drátku z lesklé platiny pokryté platinovou černí (amorfní platinou vyloučenou elektrolyticky z roztoku kyseliny hexachlorplatičité). Vrstva platinové černi je kontinuálně sycena plynným vodíkem při tlaku 0,101 MPa. Tento systém je ponořen ve vodném roztoku, ve kterém aktivita vodíkových iontů je rovna jedné[2].

6. Rozpouštědla

Rozpouštědla jsou látky, které jsou za normálních podmínek kapalné a ve kterých se mohou jiné látky rozpustit, aniž s nimi chemicky reagují a které mohou být z rozpouštědla opět odstraněny, aniž by se změnily. Tuto definici splňuje mnoho látek, nebudeme, však uvažovat ty které lze zkapalnit za působení extrémních podmínek (teplota, tlak)[5].

Voda bývá nejvíce využívaná a užitečné rozpouštědlo, kterému byla věnována velká pozornost ve všech oborech zabývající se touto problematikou. Anorganické rozpouštědla byla dlouho dobu považována za typická bezvodá rozpouštědla. V minulých desetiletích získaly jen málo pozornosti organické bezvodé rozpouštědla. Velké množství zvláště dvojpólových aprotických rozpouštědel, se začala objevovat až v nových publikacích, nejvíce ve spojení s elektrolyty nebo ionty[5].

Rozdělení rozpouštědel

- a. nepolární rozpouštědla (jako hexan a tetrachlorometan)
- b. rozpouštědla s nízkou polarizací (toluen a chloroform)
- c. aprotická a dipolární rozpouštědla (aceon a dimethylformamide)

- d. protické a protogení rozpouštědla (ethanol nebo nitromethan)
- e. základní rozpouštědla (pyridin, diaminoethan)
- f. kyselé rozpouštědla (3-methylfenol a butanolová kyselina)[5]

6.1 Rozpustnost

Hlavní vlastností rozpouštědel je schopnost rozpustit látku do ní vloženou, ve skutečnosti praktický předpoklad že se látka rozpustí je, že látka vložená do rozpouštědla je schopna se v ní rozpustit. Jako hlavní rozpouštěcí proces nemusí být jen cizí látka v rozpouštědle, ale mohou to být molekuly samotného rozpouštědla, to znamená proces zahušťování výparů do kapaliny[5].

Pokud přijmeme tuto definici, termodynamika tohoto procesu zahrnuje vzájemné působení mezi rozpuštěnou látkou a částicemi v jeho okolí. Tedy všechny změny poloh molekul rozpuštěné látky a molekul rozpouštědla a současně vzájemné polohy molekul rozpuštěné látky[5].

6.2 Fyzikální vlastnosti rozpouštědel

Správná volba rozpouštědla pro jednotlivé aplikace závisí na několika faktorech, mezi nimiž fyzikální vlastnosti jsou nejdůležitější. Rozpouštědla by měla být především kapalná za teploty a tlaku, při kterých je používána. Termodynamické vlastnosti jako hustota a tlak par a jejich teplotní a tlakový součinitel, stejně jako tepelná kapacita a povrchové napětí. Dynamické vlastnosti jako viskozita, koeficient difuze a tepelná vodivost. Elektrické, optické a magnetické vlastnosti jako dipólový moment, permitivita, index lomu, magnetická vodivost a elektrická vodivost. Také molekulové charakteristiky jako velikost a orientace, relaxační doba má velký vliv na rozpouštěcí efekt[5].

Rozpouštědla jsou kapaliny mezi jejich bodem tuhnutí a bodem varu. Bod tuhnutí rozpouštědla v tekutém stavu je stejný jako bod tání v tuhém stavu. Jestliže je plynná fáze v rovnováze s táním nebo tuhnutím rozpouštědla a pokud se skládá jen z páry tohoto rozpouštědla, pak tři fáze, pára, kapalina a pevná látka daného rozpouštědla současně existují v trojném bodu, a ten bývá v těsné blízkosti bodu tání[5].

Standardní teplota varu je stanovena pro okolní tlak P_0 101,325 kPa. Pokud se tlak sníží, klesá i bod varu. Nečistoty zvyšují bod varu, ačkoliv účinek je menší než na bod tání. Hustota, rozpouštědla závisí na teplotě, tlaku v okolních podmínkách[5].

Těkavé vlastnosti

Tlak par rozpouštědla při 25°C je důležitá hodnota a je značně rozdílná mezi běžně používanými rozpouštědly, některé jsou značně těkavé (n-pentan a diethyl) zatímco jiné málo (n-hexadecane). Tlak výparů je značně závislý na teplotě[5].

Tepelná kapacita rozpouštědel

Rozpouštědlo je zahříváno v konstantním tlaku a pohlcuje energii, vibrace a rotace vnitřní struktury souvisí s jeho zvýšení teploty, kinetické energie částic. Velikost vstupní energie potřebné pro zvýšení teploty jednoho molu rozpouštědla o jednu jednotku je molární tepelná kapacita (v konstantním tlaku). Molární tepelná kapacita je v rozsahu (50 až 500) $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ a roste hlavně s počtem vazeb v molekule rozpouštědla[5].

Velikost molekul rozpouštědel

Může být charakterizovaná několika způsoby. Jedním z nich je přiřadit rozpouštědлу molekulový průměr, jestliže jeho molekuly jsou kulové (mnoho molekul je však zploštělých nebo protáhlých). Z jiného pohledu tento průměr charakterizuje obsazený prostor vlastních molekul v kapalině rozpouštědla. Dále můžeme zmínit vzdálenost mezi středy dvou přiléhajících molekul v kapalině. Průměr hraje důležitou roli v mnoha teoriích kapalného stavu, neposlední řadě ty jenž pokládají molekuly rozpouštědel za tvrdé koule, jako teorie částic. Podobné je množství průměrných srážek plynných molekul rozpouštědla, nebo vzdálenost charakterizující minimální potenciální energii dvou molekul rozpouštědla[5].

Elektrické vlastnosti

Odezva rozpouštědla na elektrické pole závisí nejen na dipólovém momentu molekul, ale také na vzájemném působení sousedních dipólů. Dipólový moment je míra oddělení kladných a záporných nábojů v molekule a lze nejlépe měřit pro plyn rozpouštědla mikrovlnou spektroskopií která není ovlivněna vzájemným působením sousedních dipólů. Dipólový moment se udává v jednotkách Debye ($1\text{D} = 3.33564 \cdot 10^{-30} \text{C}\cdot\text{m}$). Rozpouštědla s vysoce souměrnou molekulou mohou mít nulový dipólový moment, ale elektronegativní atomy připojené k aromatickým jádrům způsobí konečný dipólový moment. Některá rozpouštědla jsou vysoce polární s dipólovým momentem kolem 4D nebo vyšším jako glycerín, etylen karbonát, propylenkarbonát, sulfolan. Mnoho jiných rozpouštědel má dipólový moment blízký se této hodnotě, ale mají malou schopnost rozpouštět látky[5].

Při vložení izolantu mezi desky kondenzátoru je elektrické pole oslabeno vlivem dielektrických vlastností izolantu. Pokud nemají molekuly permanentní dipólový moment, pak jediný účinek je elektronová a atomová polarizace[5].

Hodnota ϵ_r uhlovodíků a dalších nepolárních rozpouštědel je v rozsahu 1,9 - 4 a pro polární rozpouštědla ϵ_r větší než 4. Rozpouštědlo s $\epsilon_r \leq 10$ může být buď polární nebo nepolární ale jsou považovány za rozpouštědla s nízkou primitivitou a elektrolyty nejsou schopny se v nich štěpit na ionty. Rozpouštědla s hodnotami $\epsilon_r \geq 30$ jsou polární a umožňují téměř kompletní štěpení elektrolytu[5].

Teplotní závislost relativní permitivity je u většiny rozpouštědel záporný a dosti velký hlavně kvůli tepelnému pohybu, který zmenší vzájemné působení mezi dipóly. Závislost ϵ_r na tlaku byla zjištěna jen u několika málo druhů rozpouštědel[5].

Elektrická vodivost

Elektrická vodivost rozpouštědel je obecně velmi malá a je velmi závislá na čistotě rozpouštědla. Například pohlcení oxidu uhličitého ze vzduchu způsobí zvýšení vodivosti až 200 krát než je vodivost čisté vody[5].

Magnetické vlastnosti

Rozpouštědla jsou diamagnetické látky, mají vlastnost být vytlačovány z oblasti vysokého magnetického toku do nižšího nebo v nehomogenním magnetickém poli úplně ven[5].

Povrchové a dynamické vlastnosti rozpouštědel

Povrchové napětí

Povrchové napětí je práce, která musí být vykonána za účelem zvětšení plochy povrchu do jedné jednotky a je definována jako silové působení v pravých úhlech na jednotku délky. Velikost závisí v zásadě na druhé fázi, proti které povrch působí. Prakticky je povrchové napětí měřeno proti vzduchu při konstantním tlaku vzduchu. Povrchové napětí lze měřit buď kapilárou, nebo metodou tlaku bubliny. Povrchové napětí zpravidla lineárně klesá s teplotou. Povrchové napětí bývá mezi 20 až 40 mN·m⁻¹. Vyšší hodnoty vykazuje voda a rozpouštědla se silně vodíkovou vazbou (peroxid vodíku)[5].

Viskozita

Dynamická viskozita je odpor, který klade rozpouštědlo proti laminárnímu toku. Značně se mění pro různá rozpouštědla, některé jako diethyl éter má nízkou viskozitu (0.240 mPa·s) kdežto jiné jako glycerin má velmi vysokou (945 mPa·s). Méně často se používá kinetická viskozita a lze měřit přímo v toku viskozimetru, je úměrná času potřebnému pro odtok definovaného množství. Viskozita silně závisí na teplotě[5].

Tepelná vodivost

Důležitá vlastnost co se týče odvodu tepla z exotermických reakcí. Nebo její využití jako kapaliny pro tepelnou výměnu. Tepelná vodivost je závislá na pohyblivosti molekul, a proto je tím vyšší, čím menší molekuly jsou. Pro kulové molekuly v plynné fázi je tepelná vodivost úměrná viskozitě[5].

6.3 Chemické vlastnosti rozpouštědel

Chemické vlastnosti rozpouštědel mají velký vliv na použitelnost v různých aplikacích. Rozpouštědlo by mělo selektivně rozpustit požadovanou látku a ne jinou, mělo by být netečné k chemickým reakcím probíhajících v rozpuštěné látce ale opět selektivně rozpouštět reagující složky během přechodného děje i jeho produkty. Toto chování může být dosaženo vhodným uspořádáním chemických vlastností, polaritou, elektronových párů, vodíkových vazeb, kyselostí a zásaditostí, hydrofobní a hydrofilní vlastnosti a další. Některé chemické vlastnosti mohou být odvozeny z fyzikálních, ale v některých případech musí být získány při chemické interakci například chemickými zkouškami (indikátory)[5].

Polarita

Polarita je z chemického hlediska součet všech molekulárních vlastností, odpovědné za vzájemné působení mezi rozpouštědlem a rozpuštěnou látkou tak že způsoby rozpouštěcí schopnost rozpouštědla[5].

Elektronový pár, donicita

Rozpouštěcí schopnost nezávisí pouze na její polaritě, která je nespecifická vlastnost, ale také z velké části na jejím specifickém chování k rozpuštěné látce. To znamená darovat nespojené dvojice elektronů z dotujícího atomu rozpouštědla rozpuštěné látce, nebo přijetí takového páru z rozpuštěné látky. Takováto přímá rozpustnost je často mnohem silnější než

nespecifikované polární ovlivňování založené na rozložení sil v multipólu a indukovaných dipólových interakcích[5].

Schopnost některého rozpouštědla darovat dvojici elektronů donorového atomu k utvoření koordinační vazby s atomem akceptoru některé rozpuštěné látky v roztoku je míra její donicity. [5].

Schopnost vázat vodík

Protická rozpouštědla jsou taková, která mají atom vodíku spojený s elektronegativním atomem a který může být odštěpen v kyselých reakcích nebo tvořit vodíkovou vazbu nebo můstek k dalšímu elektronegativnímu atomu druhé molekuly a nebo stejné jako vnitřní vodíková vazba. Také základní rozpuštěná látka může vytvořit vodíkovou vazbu s jiným atomem vodíku rozpouštědla - nazývaný protogenický[5].

Dipolární aprotické rozpouštědlo je rozpouštědlo s poměrně vysokou relativní permitivitou (dielektrickou konstantou) větší než 15 a velkým stálým dipólovým momentem, které nemůže darovat reaktivní atom vodíku. Atomy tvoří silné vodíkové vazby[5].

Vodíkové vazby

Lewisova zásaditost, elektronové páry a kyselost, dotovací schopnost vodíkové vazby se týká rozpouštědel, ve kterých jsou vytvořeny koordinační vazby mezi rozpuštěnou látkou nebo mezi molekulou rozpouštědla, ale neuskutečňuje se žádná chemická reakce. Jedná se o schopnost rozpouštědel přenést proton při reakci. Jde o důležitou vlastnost pro charakterizaci rozpouštědla a její použitelnost pro různé účely. Afinita (schopnost se slučovat) protonu molekulového rozpouštědla je její kyselost. V plynných fázích popisuje směr tvoření iontů přijímajících proton a na druhé straně reakcí kdy proton ztrácí a vytvoří negativní iont[5].

Rozpustnost ve vodě

Voda je velmi často používané rozpouštědlo a v mnoha případech je použita směs vody a dalšího rozpouštědla. Z tohoto důvodu je důležitou chemickou vlastností vzájemná rozpustitelnost s vodou. Je mnoho rozpouštědel, které se kompletně rozpustí ve vodě při pokojové teplotě. Mohou se však při určité teplotě opět oddělit na dvě samostatné fáze. Rozpustnost vody v rozpouštědle, se kterým není úplně mísitelný, je větší než rozpustnost rozpouštědla ve vodě, protože velmi malé molekuly vody se snadněji rozmístí mezi molekuly rozpouštědla. Mnoho rozpouštědel je dosti navlhavých a pohlcují vlhkost ze vzduchu. Je jistá souvislost mezi vzájemnou rozpustností a navlhavostí rozpouštědel[5].

6.4 Užití v elektrochemii

Mnoho elektrochemických procesů jako galvanické pokovení se provádí ve vodních roztocích. Voda je téměř ideální prostředek pro takové procesy, má vysokou relativní permitivitu, umožňuje iontové dělení mnoha elektrolytů a má dosti široké elektrochemické okno. Nízkou viskozitu, tak že pohyblivost iontů je velká. Voda má velmi dobrou rozpustnost. Speciální výhodou je že má malé molekuly, takže se jich mnoho vejde kolem iontu bez nadměrného zhuštění. Je běžně dostupná, levná a v dostatečném množství pro elektrochemické procesy, je netoxická a jednoduše čistitelná (deionizace a následně vícestupňová destilace)[5].

Pro některé aplikace jsou výhodnější bezvodá rozpouštědla. Elektrolyty rozpuštěné v rozpouštědle s relativní permitivitou větší než $\epsilon_r = 30$ jsou kompletně rozpuštěné na ionty. Nosiče nábojů v elektrolytu by měly mít co největší koncentraci a pohyblivost pro dosažení dobrého poměru výkon/velikosti baterie. Od dob kdy se začali používat reaktivní kovy na anody, se voda nebo protická rozpouštědla nemohou použít a proto se musíme omezit na dvojpólová aprotická rozpouštědla schopná rozpustit elektrolyt[5].

Další kritéria pro výběr vhodného rozpouštědla jsou:

- a. rozsah teplot pro kapalné skupenství např. (-50 až +50) °C hlavně pro aplikace ve spodní části rozsahu
- b. nízký tlak par až do maximální pracovní teploty pro danou aplikaci aby nedocházelo ke ztrátám nebo nebezpečí exploze
- c. vysokou relativní permitivitu, tak že hustota nosičů náboje je dána přímo nominální koncentrací elektrolytu
- d. dobrá rozpustnost pro oba druhy iontů (kationt i aniont)
- e. nízká viskozita a malou molární hmotnost - abychom zabezpečily vysokou pohyblivost (rozpuštěných) iontů
- f. chemickou stálost proti elektrodovému materiálu
- g. dostupnost, nízká cena, lehká čistitelnost, netoxické[5]

Tabulka 2: Seznam rozpouštědel s vlastnostmi vhodnými pro elektrolyty

Název	Vzorec	Bod tuhnutí [°C]	Bod varu [°C]	Bod vzplanutí [°C]	Bod samovzní- -cení [°C]	Permiti- vita ϵ_r [-]	Viskozita [mP·s]	Měr. hmotnost [kg·m ⁻³]
voda	H ₂ O	0,000	100,000	-	-	78,360	0,890	1000,000
γ - butyrolacton	C ₄ H ₆ O ₂	-43,000	202,000	98,000		39,000	1,717	1125,000
dimethylform-amid	C ₄ H ₇ NO	-60,500	153,000	58,000	445,000	36,710	0,802	944,600
dimethoxyethan	C ₄ H ₁₀ O ₂	-69,200	84,500	-2,000	202,000	7,200	0,455	859,000
propylenkarbonát	C ₄ H ₆ O ₃	-55,000	241,700	122,000	455,000	64,920	2,53	1190,000
dimethyl-sulfoxid	CH ₃ SO	18,550	189,000	89,000		46,600	1,960	1096,000
aniline	C ₆ H ₇ N	-6,000	184,400	70,000	617,000	6,980	3,770	1022,000
formamid	CH ₃ NO	2,500	210,500	175,000		109,500	3,302	1133,000
sulfolan	C ₄ H ₈ O ₂ S	28,400	287,300	177,000	528,000	43,260	10,270	1261,000
ethylen-karbonát	C ₃ H ₄ O ₃	36,300	248,200	152,00	465,000	89,780	1,930	1321,000
diethyl-karbonát	C ₅ H ₁₀ O ₃	-43,000	126,800	25,000		2,820	0,748	1071,000
acetonitril	CH ₃ CN	-43,900	81,600	6,000	524,000	35,940	0,341	771,300

7. Hořlavost

Riziko rozpouštědel spočívá ve schopnosti se samovznítit nebo jejich páry jsou schopny tvořit hořlavou dokonce i výbušnou směs se vzduchem. Na toto se musí brát ohled, při používání nebo skladování za zvýšených teplot, případně když je v blízkosti zdroj, který může způsobit zapálení[5].

Budeme se zabývat bodem vzplanutí jako jedním z kritérií stanovení hořlavosti.

7.1 Bod vzplanutí

Bod vzplanutí je nejnižší teplota zkušební vzorku přepočítaná na standardní atmosférický tlak 101,3 kPa při kterém jeho směs se vzduchem, která se vytváří nad hladinou vzorku, po přiblížení zkušební plaménku vzplane. Plamen se rozšíří po povrchu vzorku a opět zhasne. Je to jedna z několika vlastností, která může být považována jako hodnocení celkové hořlavosti materiálu. Bod vzplanutí se zjišťuje v otevřeném nebo uzavřeném kelímku.

Existují tři základní metody měření bodu vzplanutí:

a. Tagova metoda pro uzavřený kelímek

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

Pro zajištění dostatečné přesnosti je tato dynamická metoda použita s pevně nastavenou rychlostí zvyšování teploty materiálu během zkoušky. Tato metoda může být použita jako indikace vysoce těkavých a hořlavých složek v relativně nehořlavém materiálu. Např. neobvykle nízká hodnota bodu vzplanutí u petroleje může indikovat znečištění benzínem[6].

b. Pensky-Martensova metoda uzavřeného kelímku

Pro měření bodu vzplanutí ropných produktů.

Metoda A pro naftu a mazací oleje a další stejnorodé kapaliny

Metoda B pro nesterodné materiály jako směsi kapalin a pevné látky[6]

c. Clavelandova metoda otevřeného kelímku

Dynamická zkušební metoda závislá na přesnosti konečné teploty. Hlavní využití je pro materiály s vyšší viskozitou a teplotou vznícení mezi 79°C a 400°C kromě palivových olejů. Vzorek je ze začátku ohříván rychle a po dosažení dané teploty konstantní rychlostí. Plamínek přejíždí přes pohár ve stanovených intervalech a zjišťuje, zda výpary nad vzorkem vytvořily hořlavou směs[6].

Tabulka 3: Dělení do tříd nebezpečnosti podle bodu vzplanutí

Třída	Bod vzplanutí [$^\circ\text{C}$]
I.	< 21
II.	21 – 55
III.	55 – 100
VI.	100 – 250

8. Elektroanalytická chemie

Jediným způsobem, jak můžeme získat informace o okolním světě, je sledovat, jak složky našeho okolí reagují na nějaký podnět, který je vychýlí z rovnoměrného (případně ustáleného, či základního) stavu – svět, který nás obklopuje, očima vidíme proto, že na něj dopadá sluneční elektromagnetické záření, které ovlivňuje atomy a molekuly, ze kterých se svět skládá. Při jakémkoli, tedy i elektrochemickém experimentu ovlivňujeme definovaným způsobem objekt našeho studia (dodáme mu definovaným způsobem určité množství energie) a sledujeme jeho odezvu tím, že měříme jeho vhodnou vlastnost. V elektrochemii samozřejmě převládá měření elektrických veličin (náboj, proud, napětí, impedance atd.), avšak často kombinujeme měření elektrická s jinými, např. spektrálními[2].

Pro analytická měření se především nabízejí jednak rovnováhy v roztocích elektrolytů, dále pak transportní procesy v heterogenních soustavách a přenos elektrického náboje přes rozhraní dvou fází. Transportní procesy v heterogenních systémech a reakce přenosu náboje jsou základními kroky elektrochemických dějů, k nimž dochází ve všech elektroanalytických metodách[2].

Elektroanalytické metody se dělí na:

elektrochemické – metody které jsou založené na redoxní reakci, tj. analyt je stanoven z velikosti potenciálu, který se ustálí v důsledku redoxní rovnováhy mezi dvěma fázemi, nebo z velikosti proudu či náboje potřebného k jeho oxidaci nebo redukci

elektrometrické – metody, při níž je měřena určitá elektrická vlastnost roztoku jako celku: vodivost či permitivita, sem patří konduktometrie a DK – metrie[2]

8.1 Nerovnovážná měření v elektrochemických člancích

Není-li elektrochemický článek v rovnováze, probíhají v něm makroskopické reakce na elektrodách, přenáší se elektrický náboj, a tudíž článkem prochází elektrický proud. V důsledku procházejícího proudu dochází v článku k *elektrolýze* a v roztocích elektrolytů dochází k chemickým změnám, jejich složení se mění. Vnější vodičem, který spojuje elektrody článku a obsahuje zdroj energie (pokud je zapotřebí) a měřicí zařízení, proudí elektrony, které vstupují do elektrolytu *katodou*, na které dochází k *redukci* látek přítomných

v elektrolytu. Elektrony vystupují z článku *anodou*, na které dochází k *oxidaci* látek. Odpovídající proudy jsou tedy *proud katodický* a *proud anodický*[2].

Pokud je napětí galvanického článku kladné, článek generuje elektrickou energii. Když však k článku připojíme zdroj napětí působící v opačném směru než napětí článku a je dostatečně velké z článku se stane *elektrolyzátor*, který elektrickou energii spotřebovává[2].

V průběhu elektrochemického děje dochází k chemickým změnám v elektrolytech a jejich složení se mění. Hmotnostní bilanci elektrochemického děje vyjadřují dva Faradayovy zákony[20].

Prochází-li elektrochemickým článkem proud a dochází-li tudíž k chemickým změnám v elektrolytech článků, začnou se měnit i potenciály elektrod a nebudou hodnot odlišných od hodnot rovnovážných. Tomuto jevu se říká *polarizace* a elektrody s potenciály odlišnými od rovnovážných hodnot se nazývají *polarizované elektrody*. Jev polarizace je způsoben omezenou rychlostí dějů, které určují elektrodový potenciál tj. rychlostmi transportu elektroaktivní látky do mezifází a produktů elektrodové reakce z mezifází, a rychlostí elektrochemické přeměny látky v mezifází; látky, které na elektrodě reagují, snižují stupeň polarizace, a proto se často nazývají *depolarizátory*. Při nekonečně velké rychlosti všech zúčastněných dějů by samozřejmě elektroda vždy vykazovala rovnovážný potenciál[2].

Příspěvky v celkové hodnotě polarizace se rozlišují podle příčiny: polarizace způsobená transportem depolarizátoru se nazývá *koncentrační polarizace*, zatím co omezená rychlost vlastní elektrodové reakce (přesunu náboje) způsobuje *aktivační* neboli *přenosovou polarizaci*. Ke změně elektrodových potenciálů přispívá rovněž elektrický odpor článku: prochází-li proud I článkem, který má odpor R , pak podle Ohmova zákona platí, že napětí článku se změní o hodnotu $R \cdot I$, která se nazývá *ohmická polarizace*[2].

Celkový elektrodový děj závisí v zásadě na třech krocích:

- a) transport elektroaktivních látek do mezifází – elektrodových materiálů a elektrolytů
- b) elektrodová reakce – v mezifází, při které se vyměňují elektrony mezi elektrodou a elektroaktivní látkou – elektroaktivní látka se oxiduje nebo redukuje – proto se tato reakce nazývá *reakce přenosu náboje*
- c) transport produktů elektrodové reakce do mezifází

Toto základní schéma může být komplikováno různými jevy, jako jsou spřažené chemické reakce, adsorpce, katalýza apod. Obecně platí, že celková rychlost děje, tedy odpovídající hodnota proudu, je určena nejpomalejším dějem v tomto souboru procesů[2].

V mezifázích elektroodového materiálu a elektrolytu se elektrostatickými interakcemi vytvoří útvar, který se nazývá *elektrická dvojvrstva*. V těsném okolí mezifází vzniknou dvě vrstvy orientovaných nábojů opačného znaménka, jedna v elektroodovém materiálu a druhá v přilehající elektrolytu, v elektrolytu se vrstva ještě v důsledku snadnější pohyblivosti částic rozdělí na vrstvu kompaktní (Helmholtzovu), jejíž tloušťka je určena poloměry částic v nejtěsnějším možném přiblížení k povrchu elektroodového materiálu, a vrstvu difúzní, jejíž tloušťka je podstatně větší a je určena konkurencí mezi intenzitou elektrického pole v mezifázích a neuspořádaným pohybem částic v roztoku. Tento útvar se chová jako kondenzátor se svodem a jeho diferenciální kapacita má hodnotu jednotek až stovek $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ [2].

Elektroaktivní látky jsou transportovány v elektroodovém mezifázích trojím mechanismem:

- a) difúzí – která je vyvolávána koncentračním gradientem
- b) konvekci – která je způsobena mechanickými vlivy (prouděním roztoku, mícháním a teplotními gradienty)
- c) migrací – nabitých částic v elektrickém poli [2]

9. Měření impedance

Dvě základní analytické metody založené na měření impedance jsou *konduktometrie* a *dielektrimetrie*. Jde o metody, při nichž se analyt stanovuje na základě měření určité *elektrické vlastnosti analyzovaného roztoku jako celku*. Je-li touto měřenou vlastností **elektrická vodivost**, charakterizující schopnost roztoku vést elektrický proud, jde o *konduktometrii*, je-li měřenou vlastností *permittivita* roztoku (někdy je používán termín dielektrická konstanta), charakterizující schopnost molekul vytvářet elektrické dipóly (polarizovat se) či schopnost již vytvořených dipólů orientovat se v elektrickém poli, jde o *dielektrimetrii* (dk-metrii). Na uvedených vlastnostech roztoku se více či méně podílejí všechny látky v analyzovaném roztoku a příspěvky jednotlivých látek nelze rozlišit. Konduktometrie a dk-metrie jsou proto *neselektivní analytické metody*, poskytující informace o celkovém obsahu látek v analyzovaném roztoku. Principiální rozdíl oproti ostatním elektroanalytickým metodám spočívá v tom, že stanovení analytu v elektrochemickém článku není založeno na elektrochemické reakci (oxidaci či redukci) na rozhraní elektroda/roztok (naopak, elektroodové reakce jsou při těchto měřeních nežádoucí), ale na měření elektrických vlastností celého objemu roztoku mezi elektrodami [2].

9.1 Konduktometrie

Analyzovaný roztok je ve vodivostní (konduktometrické) nádobce mezi dvěma elektrodami, jimiž prochází konstantní proud I . Náhradní obvod ideální vodivostní nádoby by se skládal z jedné součástky (rezistoru) a odpor měřeného roztoku by se vypočítal ze Ohmova zákona[2].

Náhradí elektrický odvod reálné vodivostní nádoby je však nepoměrně složitější obvodem nemůže protékat stejnosměrný proud, pokud je napětí na elektrodách menší než napětí, při němž se některá z komponent roztoku na jedné elektrodě oxiduje a na druhé redukuje. Pokud je napětí na elektrodách dostatečně velké, tak aby na elektrodách mohlo docházet k elektrodové reakci (elektrolýze), reakční impedance mají malou hodnotu a proud obvodem prochází. Je zřejmé, že za těchto podmínek nelze z napětí na elektrodách určit hledanou hodnotu R , protože toto napětí je určováno převážně elektrodovými reakcemi na rozhraní elektroda/roztok[2].

Řešením je použít střídavého elektrického proudu. Náhradní obvod vodivostní nádoby lze pak při vhodné konstrukci nádoby zjednodušit viz obr 2. Průchod střídavého proudu vodivostní nádobkou je za těchto podmínek charakterizován *impedancí* Z , která je rovna vektorovému součtu ohmického odporu nádoby R a kapacitní reaktance X_C .

$$Z = \sqrt{R^2 + X_C^2} \quad (2)$$

kde Z je impedance v Ω , R odpor Ω a X_C kapacitní reaktance v Ω . Ohmický odpor je na frekvenci střídavého proudu nezávislá složka impedance, a reaktance, představující příspěvek kapacitní nádoby, je složka impedance na frekvenčně závislá.

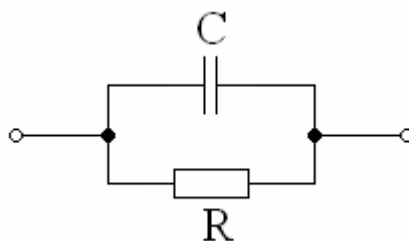
$$X_C = \frac{1}{2\pi f C} \quad (3)$$

kde f je frekvenci v Hz a C kapacita ve F.

Vztah mezi napětím změřeným voltmetrem, U , a zjišťovanou impedancí je dána Ohmovým zákonem.

$$U = I \cdot Z \quad (4)$$

kde U je elektrické napětí ve V, I elektrický proud v A a Z impedance v Ω . Je-li střídavý proud konstantní, je naměřené napětí přímo úměrné impedanci vodivostní nádoby s analyzovaným roztokem[2].



Obr. 2: Zjednodušené schéma vodivostní nádoby pro střídavý proud

9.2 Nízkofrekvenční konduktometrie

Při nízkofrekvenční konduktometrii je podle vodivosti analyzovaného roztoku měření optimalizováno volbou frekvence střídavého proudu (řádově *desetiny až jednotky kHz*), jeho amplitudou a konstrukcí vodivostní nádoby, aby dominantní složkou impedance byl ohmický odpor[2].

Odpor, R (Ω), ve vodivostní nádobce mezi elektrodami o ploše A umístěnými ve vzdálenosti l je

$$R = \rho \cdot \frac{l}{A} \quad (5)$$

kde ρ je měrný odpor, který má rozměr $\Omega \cdot \text{m}$, l je vzdálenost elektrod v m a A je plocha elektrod v m^2 . Jelikož odpor mezi elektrodami je nepřímo úměrný koncentraci iontů, je z analytického hlediska výhodnější měřit vodivost, G ($\Omega^{-1} = \text{S}$)

$$G = \frac{1}{R} = \gamma \cdot \frac{A}{l} \quad (6)$$

kde G je vodivost v S a γ je měrná vodivost v $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$. Ta charakterizuje analyzovaný roztok, zatímco podíl A/l charakterizuje experimentální zařízení, vodivostní nádobku[2].

Pro hledanou měrnou vodivost platí:

$$\gamma = G \cdot \Theta \quad (7)$$

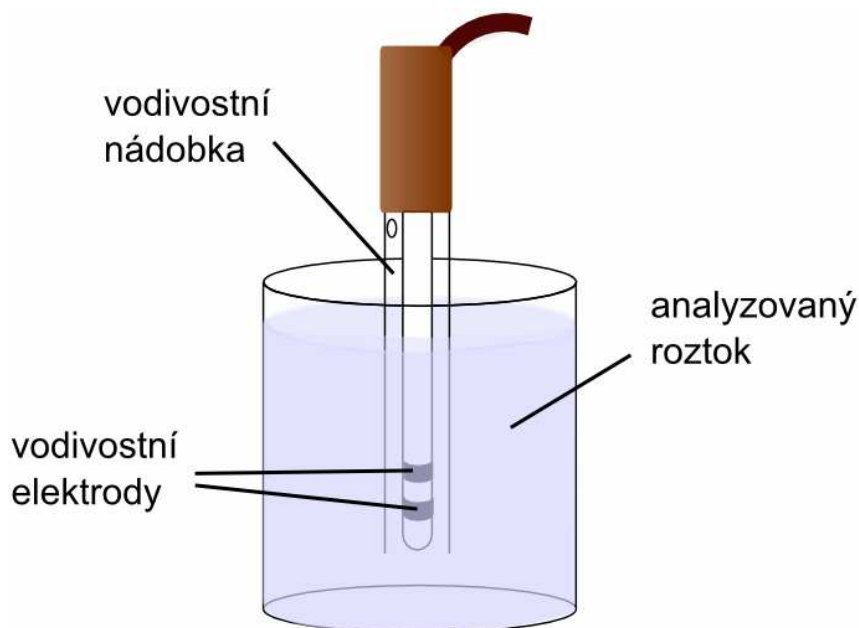
kde Θ je tzv. konstanta vodivostní nádoby v m^{-1} . Aby bylo možno ze změřené vodivosti G v dané vodivostní nádobce určit měrnou vodivost analyzovaného roztoku, musí být hodnota Θ známa. Ve většině případů ji nelze určit z geometrických rozměrů. Elektrody v nádobkách nejsou přesně planární a paralelní, elektrické pole mezi nimi není přesně ohraničeno jejich rozměry. Proto se danou nádobkou změří vodivost standardního roztoku o známé měrné vodivosti a konstanta Θ se vypočítá z rovnice (7) např. destilovaná voda (na vzduchu)

s $\gamma = 3 \cdot 10^{-5} - 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ nebo 20 %ní HCl ($6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) $\gamma = 1 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (platí pro teplotu 25 °C). Často se používá roztok KCl o různých koncentracích[2].

Při řádně optimalizovaném vodivostním měření se nesmí konstanta vodivostní nádoby měnit s frekvencí střídavého proudu. Vhodné geometrické uspořádání nádoby je obvykle zajištěno výrobcem, optimální frekvenci a amplitudu střídavého proudu je třeba nastavit při analýze. Moderní konduktometry optimalizují tyto parametry automaticky[2].

9.2.1 Vodivostní nádoby a způsoby měření vodivosti

Nádoby k měření vodivosti jsou různých konstrukcí, podle účelu, ke kterému mají sloužit. Pro jednorázová měření vodivosti se používají *nádoby ponorné*, viz obr. 3. Pro kontinuální monitorování vodivosti různé typy *nádobek průtokových*. Vodivostní elektrody jsou zpravidla elektrolytický pokrývány platinovou černí pro zvětšení povrchu a tím se sníží možnost jejich polarizace. Protože vodivost, závisí výrazně na teplotě, používají se pro přesná měření termostátové nádoby[2].



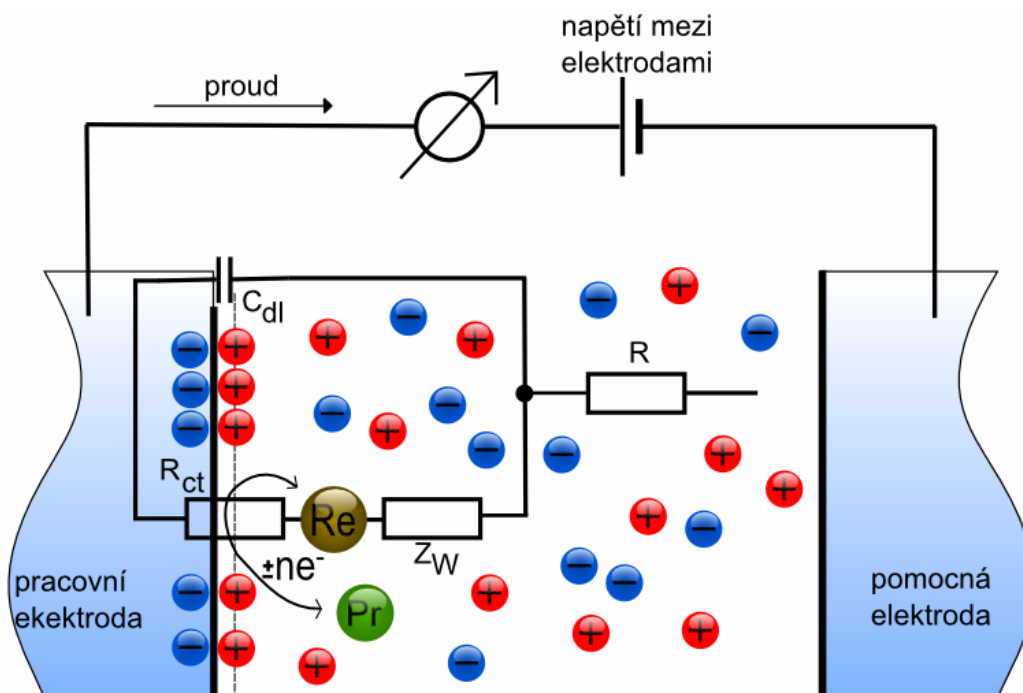
Obr. 3: Příklad konstrukčního uspořádání ponorné nádoby

Vodivost lze měřit v *dvoelektrodovém uspořádání* vodivostní nádoby nebo v *uspořádání čtyřelektrodovém*. V dvoelektrodovém uspořádání se v důsledku procházejícího proudu mohou na elektrodách vytvářet různé povlaky, které přispívají k celkovému odporu v nádobce, může se projevit i ne zcela eliminovaná polarizace elektrod. Velikost měřeného napětí proto závisí na celkovém odporu v nádobce (roztoku i rozhraní fází) tj. nejen na odporu roztoku, který je analytickým signálem, ale i stavu elektrod, a odporech na rozhraní elektroda/roztok. Ve čtyřelektrodovém uspořádání prochází proud jen jednou dvojicí

elektrod a mezi ně je vložena další dvojice elektrod, na nichž je měřeno napětí za potenciometrických podmínek (bezproudivého stavu). Takto změřené napětí není ovlivněno jevy, k nimž dochází na elektrodách, jimiž prochází proud, a závisí proto pouze na odporu analyzovaného roztoku[2].

9.3 Elektrochemická impedanční spektroskopie

V důsledku rozdílu potenciálu mezi elektrodami elektrochemického článku, ač již galvanického nebo elektrolytického, prochází článkem elektrický proud. Prochází-li elektrochemickým článkem proud, dochází na elektrodách k *polarizačním jevům, které průchodu proudu brání*. Příčinou je pomalost některého z kroků, z nichž se skládá elektrodový proces. Jednotlivé kroky, v nejjednodušším případě transport elektroaktivního materiálu mezi povrchem elektrody a roztokem, reakce přenosu náboje a odpor v roztoku elektrolytu, přispívají k celkové polarizaci příspěvkem, jimiž jsou koncentrační, aktivační a ohmická polarizace. Příspěvky jednotlivých kroků si lze proto přestavit jako jakési „odpory“ či „impedance“, které, dle aktuálních podmínek v elektrochemické cele, více či méně ovlivňují velikost proudu procházející elektrodou. Elektrodu tak lze popsat *náhradním (ekvivalentním) elektrickým obvodem* elektrody ve voltametrické cele popisuje např. tzv. Randlesův ekvivalentní obvod, viz obr. 4. Obsahuje kapacitu elektrické dvojvrstvy C_{dl} , odpor elektrolytu R , reakční odpor R_{ct} reprezentující aktivační polarizaci a tzv. Warburgovu impedanci Z_w , reprezentující transport reagující částice z roztoku k povrchu elektrody[2].



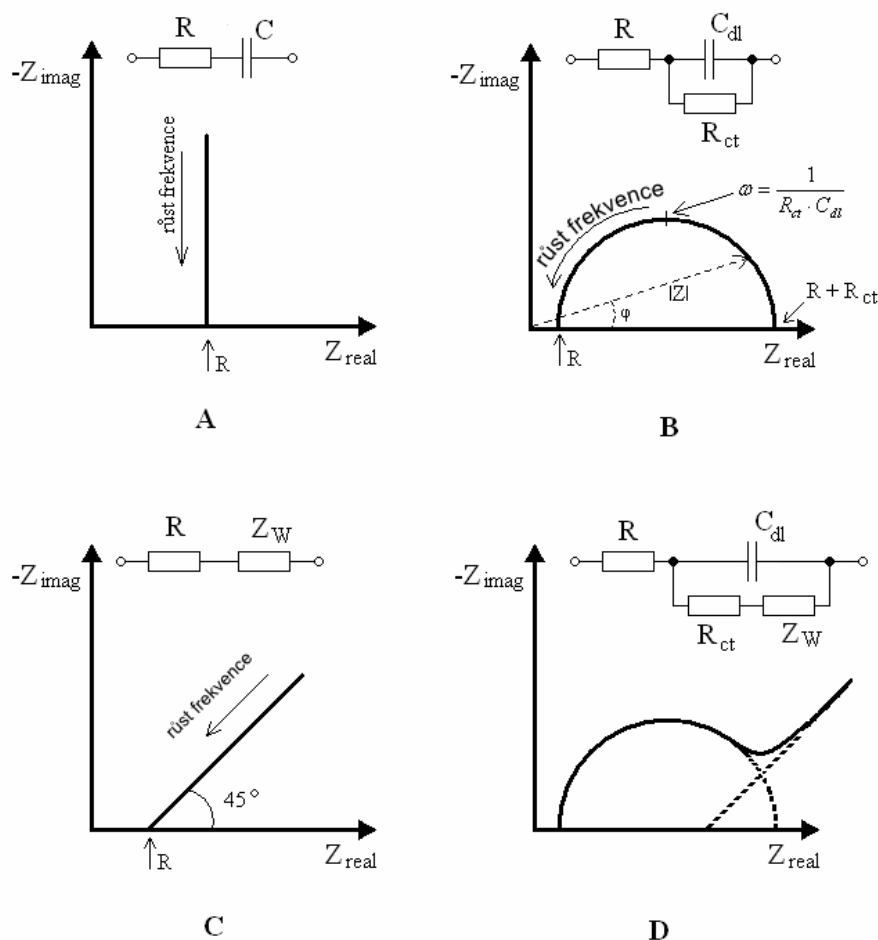
Obr. 4 Randlesův ekvivalentní obvod – Re je částice reagující na elektrodě, Pr je produkt elektrodové reakce princip převzat z[2]

Pokud takto charakterizovanou elektrodou prochází střídavý proud o programově řízené frekvenci (v intervalu řádově jednotek mHz až stovky kHz a o amplitudách řádově jednotek mV), jednotlivé komponenty se projevují při různých frekvencích různě. Fázově citlivým usměrněním proudu a vhodným zobrazením a interpretací získaných dat lze hodnoty jednotlivých komponent náhradního obvodu určit a tak charakterizovat vlastnosti studované elektrody. A tím se zabývá *elektrochemická impedanční spektroskopie*[2].

Celková impedance obvodu, Z , jímž prochází střídavý proud sinusového tvaru lze vyjádřit součtem reálné a imaginární složky

$$Z = R - jX_C = Z_{real} + Z_{imag} \quad (8)$$

kde j je imaginární jednotka definována jako $j^2 = -1$. Reálná složka je frekvenčně nezávislá, imaginární na frekvenci závisí. V impedanční spektroskopii se zpravidla zobrazuje závislost Z_{imag} na Z_{real} při různých frekvencích, tzv. Nynquistův graf. Na tomto grafu se různé kombinace odporů a kapacit projevují různě viz obr. 5 [2].



Obr. 5: Nynquistovy grafy pro různé ekvivalentní obvody elektrody[1]

Obr. 5A. Odpor v sérii s kapacitou se projevuje jako série bodů (každý odpovídá určité frekvenci) ležících na přímce rovnoběžné s imaginární osou. Při vysokých frekvencích, kdy se impedance kondenzátoru neprojevuje, $X_C \rightarrow 0$, protíná přímka reálnou osu v bodě odpovídající hodnotě odporu R . Tento případ představuje elektrodu dokonale pokrytou filmem izolantu (dielektrika) ponořenou do roztoku elektrolytu[2].

Obr. 5B. Odpor a kapacita v paralelním zapojení se projevuje jako polokružnice, při vysokých frekvencích je impedance kondenzátoru malá, takže paralelní odpor se neprojeví (je jakoby zkratován), celkovou impedanci určuje pouze odpor R . Naopak, při velmi malých frekvencích, kdy $X_C \rightarrow \infty$, určuje celkovou impedanci součet $R + R_{ct}$. Maximum na polokružnici je při frekvenci, pro níž platí:

$$\omega = \frac{1}{R_{ct} \cdot C_{dl}} \quad (9)$$

kde ω je úhlová rychlost v $\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$. Z grafu lze pro každou frekvenci určit celkovou impedanci obvodu $|Z|$, a fázový úhel φ , jimiž se liší registrovaný proud od vstupního sinusového napětí. Tento případ by odpovídal elektrochemické cele, v níž by do elektrodového děje nezasahovaly transportní procesy[2].

Obr. 5C. Pokud by byl elektrodový děj řízen čistě difúzí k planární elektrodě a jiné impedance by se neuplatňovaly, určovala by závislost Z_{imag} na Z_{real} pouze Warburgova impedance a Nynquistův graf by byl přímkou o směrnici 45° . Při vysokých frekvencích transportní impedance klesá, protože pohybující se ion urazí jen velmi malou dráhu, než změní směr, pokud by se ještě projevoval odpor elektrolytu R , protněla by přímka reálnou osu v bodě rovném hodnotě tohoto odporu[2].

Obr. 5D. V případě reálné voltametrické elektrody se zpravidla uplatňují všechny uvedené jevy, takže se projeví i na Nynquistově grafu. Je nutné podotknout, že elektrody v praxi používané bývají často charakterizovány komplikovanějším náhradním obvodem. Na procházející proud mají vliv i jiné než diskutované impedance, např. různé filmy absorbovaných či elektrochemicky vyloučených látek, současně probíhající reakce at' již heterogenní na elektrodě, či homogenní v roztoku, korozní reakce atd. Správným vyhodnocením „elektrochemického impedančního spektra“ – Nynquistova grafu, a navržením ekvivalentního obvodu, lze zjistit řadu parametrů tyto jevy charakterizujících[2]

10. Praktická část

Zadání práce bylo:

- připravit směsi propylenkarbonátu a sulfalonu v různých procentních poměrech a stanovit bod vzplanutí
- připravit elektrolyty s rozpouštědlem propylenkarbonátu a sulfolanu o různých poměrech a konstantní koncentraci soli LiClO_4 a změřit jejich elektrickou vodivost
- do připravených elektrolytů přimíchat nanočástice Al_2O_3 a TiO_2 , 7 hmotnostních procent, a změřit vodivost a bod vzplanutí

10.1 Měření bodu vzplanutí

Měření probíhalo na zařízení SETAFLASH SERIES 3 otevřený kelímek, Model 31000–0 viz obr. 6.

Parametry přístroje:

Teplotní rozsah:	do 300 °C
Množství vzorku:	2 ml
Čas testu:	(1 – 99) minut
Materiál kelímku:	Hliník
Rozměry (V×Š×H):	(25,6×28×25,6) cm
Hmotnost:	4 kg



Obr. 6: SETAFLASH SERIES 3 Model 31000–0

10.1.1 Postup měření bodu vzplanutí

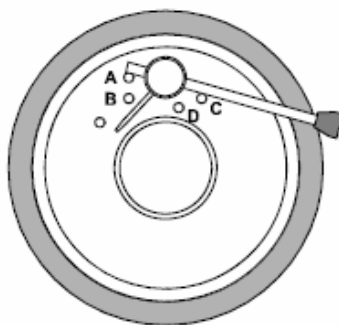
Měření bylo prováděno pro pozici ramen v **bodech A a C** viz obrázek 7. V druhém kroku byla nastavena velikost plamene. Pomocí kontrolního ventilu na plynové nádobě byl nastaven plamen testovací trysky tak, aby byl jeho **průměr 4 mm**, podle vyrytého kroužku na testovacím kelímku. Před posledním nastavením se plamen nechal ustálit po dobu 30 sekund.

Nastavení časovače: Stisknutím tlačítka *nastavení časovače* po dobu několika sekund zazněl akustický signál a na displeji byl zobrazen nápis pro nastavení časovače (Set Test Time). Pomocí kontrolního knoflíku byla nastavena doba **60 sekund**. Toto nastavení bylo použito pro všechna měření. Pokud se kontrolním knoflíkem netočí, po dobu 4 sekund, nastavená hodnota bude uložena.

Nastavení teploty: Stisknutím tlačítka *nastavení teploty* dokud nezazní akustický signál a na displeji se nezobrazí nápis pro nastavení teploty (Set Temperature). Poté se uvolní tlačítko pro *nastavení teploty*. Otáčením kontrolního knoflíku byla nastavena teplota očekávaného bodu vzplanutí. Pokud se kontrolním knoflíkem netočí, po dobu 4 sekund, nastavená hodnota bude uložena. Pohárek se nyní začíná zahřívat, poté co dojde ke stabilizaci teploty pohárku na nastavené teplotě a zazní varovný signál.

Postup testu: Do injekční stříkačky byl nabrán vzorek o **objemu 2 ml** a byl vstříknut do pohárku. Stisknutím a uvolněním tlačítka *nastavení časovače* byl spuštěn časovač. V tomto čase byl zapnut přívod plynu a zapálen plamínek, v případě potřeby byl donastaven na požadovaný průměr. Po dokončení odpočítávání časovače zazněl varovný signál. Plamínek byl pomalu a plynule posouván nad vzorkem z výchozí do krajní polohy a zpět. Posun plamínku byl aplikován dvakrát nebo třikrát. Vizuálně bylo kontrolováno, jestli došlo k vzplanutí, někdy se kolem plamínku objevuje modrý světelný kruh (halo efekt) toto však není považováno za vzplanutí. Teplota a výsledek byl zaznamenán.

Ukončení testu: Byl vypnut přívod plynu a pomocí injekční stříkačky vyjmut vzorek z pohárku a pohárek byl vyčištěn.



Obr. 7 Nastavení ramínek přístroje

10.2 Měření vodivosti elektrolytu

Měření bylo provedeno TMS vodivostní elektrodou typ 602, dvouelektrodová platinová vodivostní elektroda ve skleněném pouzdře pro všeobecné použití. Elektrody tvaru čtverců umístěných proti sobě. Vodivostní elektroda byla ponořována do nádoby se vzorkem. Pomocí impedanční spektroskopie na automatickém zařízení BioLogic za pokojové teploty 25 °C.

Parametry měření:

Mode: Single Sine

Rozsah frekvencí: od 1 MHz do 100 Hz

Napětí: $U_{p-p} = 10 \text{ mV}$

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

Počet cyklů: 10

10.2.1 Postup měření vodivosti

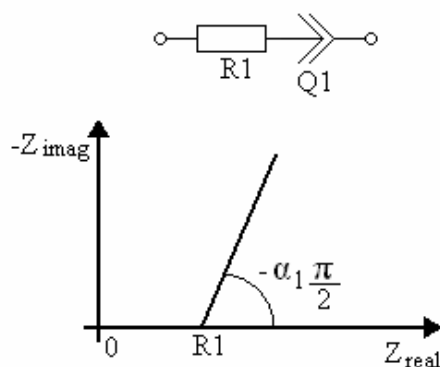
Vzorky byly měřeny ve skleněných lahvičkách. Všechny vzorky včetně kalibračního měly objem 5 ml. Jako kalibrační vzorek, pro určení konstanty vodivostní nádoby, byl použit rozpuštěný chlorid draselný v destilované vodě o koncentraci 0,5M. Před měřením každé sady vzorků (bez nanočástic, Al_2O_3 , TiO_2) byl změřen kalibrační vzorek. Při měření byl dán pozor, aby nedocházelo ke změně teploty vzorku během měření – minimální cirkulace vzduchu, zabránění dopadu přímého slunečního světla (hlavně při použití TiO_2). Při výměně vzorky byla vodivostní nádoba vždy opláchnuta v propylenkarbonátu a osušena jak z vnějšku tak z vnitřku. Čištění vnitřku probíhalo tak aby nedošlo k pohnutí měřících elektrod. Vzorky obsahující nanočástice byly minimálně 15 minut před měřením promíchávány na válcovém mixéru. Měření probíhalo automaticky na BioLogicu. Výsledky byly považovány za správné,

pokud jednotlivé průběhy vytvořily jednu tlustou čáru (stále stejný průběh) a nedocházelo k jejich velkému posunu. Změřené průběhy byly uloženy pro pozdější vyhodnocení.

Vyhodnocení probíhalo na programu EC – Lab. Byla využita analýzy Z Fit při které program vypočítá z naměřeného průběhu hodnoty součástí zvoleného náhradního obvodu. Náhradní obvod pro všechna měření měl označení R1+Q1, schéma obvodu a příslušný Nynquistův graf je na obr. 8. Kde R_1 je odpor elektrolytu a Q_1 je zdroj konstantní fáze. Q_1 je frekvenčně závislý. Nyquistův graf tohoto prvku je přímka v kladné části imaginární osy s úhlem $-\frac{\alpha\pi}{2}$ vůči reálné ose. Impedance prvku s rostoucí frekvencí roste.

Impedance použitého náhradního obvodu lze vypočítat pomocí vzorce:

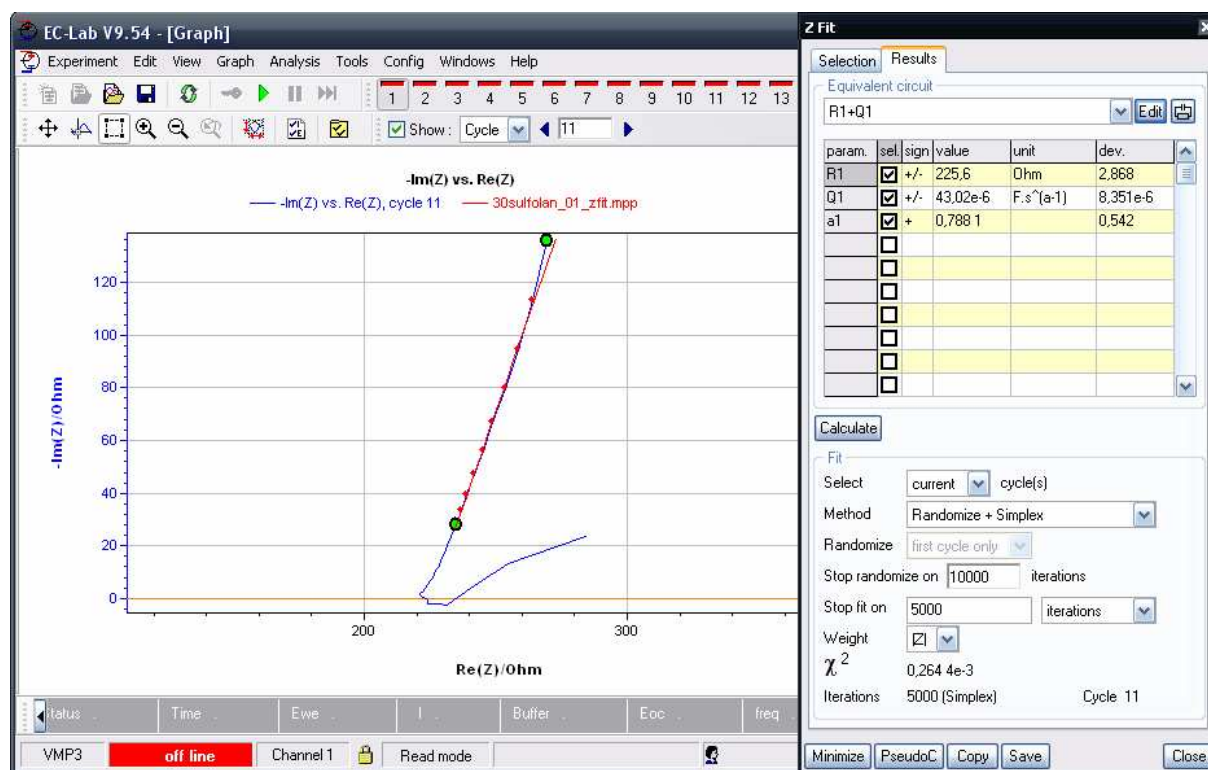
$$Z(f) = R_1 + \frac{1}{Q_1(j2\pi f)^{\alpha_1}} \quad (10)$$



Obr. 8 Náhradní schéma pro určení odporu elektrolytu

Nejlineárnější část průběhu byla vybrána pro analýzu. Pro možnost srovnání výsledků byla vždy vybrána část od bodu 441 do maxima 450 (zelené body v obrázku 9).

Na obrázku 9 je zobrazeno uživatelské rozhraní programu EC – Lab s průběhem pro vzorek 30 % sulfolanu bez přítomnosti nanočástic kde modrá čára je změřený průběh a červená vypočtená analýzou. Analýza byla provedena vždy na poslední z 10 cyklů pro daný vzorek.



Obr. 9 Uživatelské rozhraní programu EC – Lab

Příklad výpočtu:

Výpočty jsou pro tabulku 7. Jako odpor elektrolytu byla brána hodnota R_1 vypočtená EC – Labem.

Kalibrační vzorek 0,5M KCl v destilované vodě, $R = 14,05 \Omega$.

Měrná vodivost KCl 0,5M pro 25°C je $\gamma = 58,67 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$

Výpočet konstanty vodivostní nádoby a měrné vodivosti

$$\gamma = \frac{\Theta}{R} \text{ [S} \cdot \text{m}^{-1} \text{]} \quad (11)$$

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

$$\gamma = \frac{\Theta}{R} \Rightarrow \Theta = \gamma \cdot R \text{ [m}^{-1} \text{]}$$

$$\gamma = \frac{\Theta}{R}$$

$$\Theta = 5,867 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} \cdot 14,05 \Omega$$

$$\gamma = \frac{82,43 \text{ m}^{-1}}{182,5 \Omega}$$

$$\underline{\underline{\Theta = 82,43 \text{ m}^{-1}}}$$

$$\underline{\underline{\gamma = 0,4517 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} = 4,517 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}}}$$

Výpočet vodivosti vzorku:

$$G = \frac{1}{R} [S]$$

$$G = \frac{1}{182,5\Omega}$$

$$G = 5,4795mS$$

10. 3 Použité vzorky

V následujících tabulkách jsou popsány vzorky použité pro stanovení bodu vzplanutí (tabulka 4). V tabulce 5 a 6 jsou vzorky pro měření vodivosti a následně bodu vzplanutí.

Tabulka 4: Poměry rozpouštědel pro měření bodu vzplanutí

Koncentrace sulfolanu [%]	propylenkarbonát [ml]	sulfolan [ml]
0	20	0
10	18	2
20	16	4
30	14	6
40	12	8
50	10	10
60	8	12
70	6	14
80	4	16
90	2	18
100	0	20

Tabulka 5: Vzorky pro měření vodivosti elektrolytů

Koncentrace sulfolanu [%]	PC [ml]	sulfolan [ml]	objem [ml]	c [mol]	m LiClO ₄ [g]	m Al ₂ O ₃ [g]
10	4,500	0,500	5,000	0,500	0,266	0,417
30	3,500	1,500	5,000	0,500	0,266	0,427
50	2,500	2,500	5,000	0,500	0,266	0,419
80	1,000	4,000	5,000	0,500	0,266	0,427

Tabulka 6: Vzorky pro měření vodivosti elektrolytů

Koncentrace sulfolanu [%]	PC [ml]	sulfolan [ml]	objem [ml]	c [mol]	m LiClO ₄ [g]	m TiO ₂ [g]
10	4,500	0,500	5,000	0,500	0,266	0,441
30	3,500	1,500	5,000	0,500	0,266	0,443
50	2,500	2,500	5,000	0,500	0,266	0,453
80	1,000	4,000	5,000	0,500	0,266	0,460

Příklad výpočtu hmotnosti LiClO_4 :

$$m = M \cdot V \cdot c \quad [\text{g}] \quad (12)$$

kde m je hmotnost v g rozpuštěné soli LiClO_4 , M je molární hmotnost v $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, V je objem v l, c je koncentrace v mol
pro LiClO_4 je $M = 106,39 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

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

$$m = 106,39 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,005 \text{ l} \cdot 0,5 \text{ mol}$$

$$\underline{m = 0,266 \text{ g}}$$

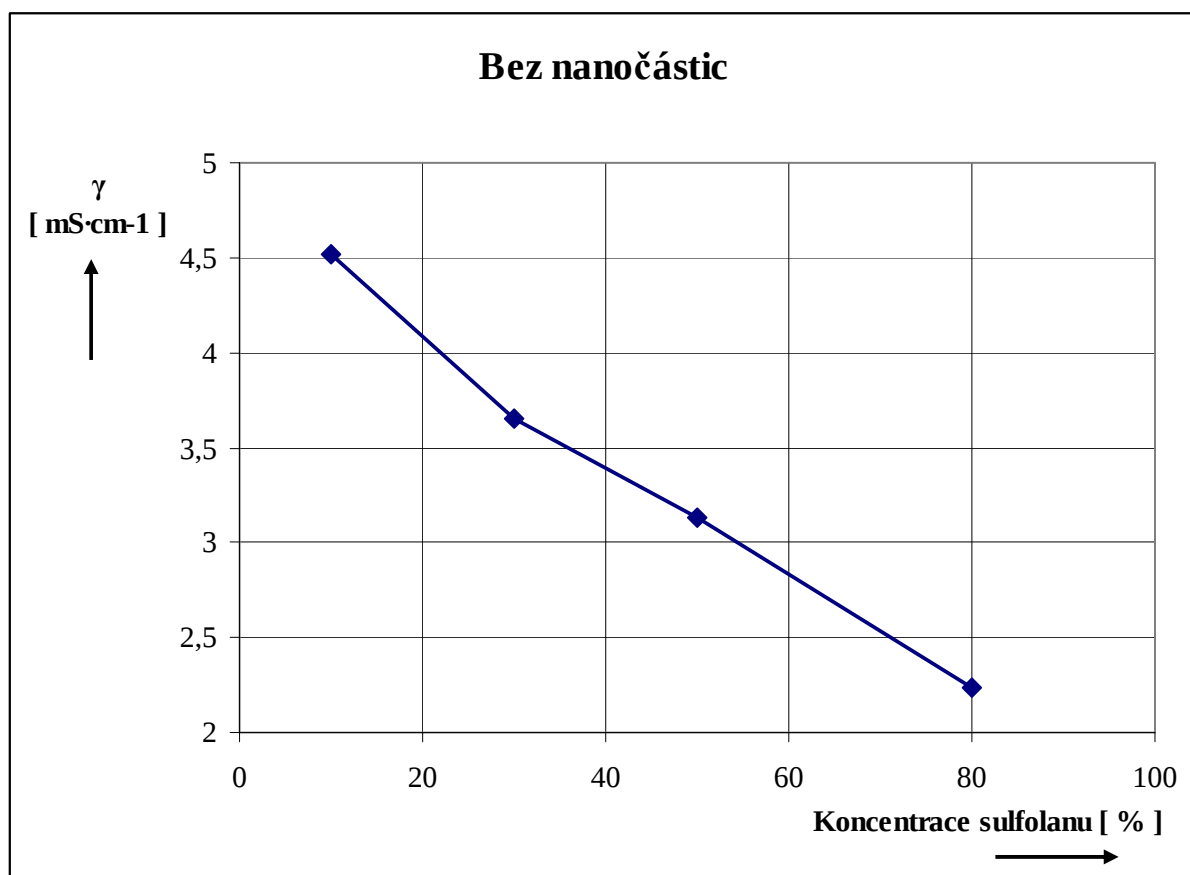
10.4 Naměřené hodnoty vodivosti

Při měření vodivosti bylo postupováno od elektrolytu bez nanočástic k měření elektrolytů s nanočásticemi aby bylo možno porovnáním stanovit vliv různých druhů nanomateriálu na vlastnosti elektrolytu. Předpoklad byl, že se vodivost při použití nanočástic bude zvyšovat a pokud ano do jaké míry. Předmětem zájmu také bylo jaký vliv má koncentrace sulfolanu na vodivost.

Tabulka 7: Vodivosti elektrolytů bez nanočástic

Koncentrace sulfolanu [%]	R [Ω]	G [mS]	γ [$\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$]
10,0000	182,5000	5,4795	4,5168
30,0000	225,6000	4,4326	3,6539
50,0000	262,9000	3,8037	3,1355
80,0000	368,5000	2,7137	2,2369

Odpor kalibračního vzorku, 0,5M KCl v destilované vodě, pro tabulku 7 byl $R = 14,05 \Omega$.



Obr. 10 Závislost měrné vodivosti elektrolytu bez nanočástic na koncentraci sulfolanu

Tabulka 8: Vodivosti elektrolytů s nanočásticemi Al_2O_3

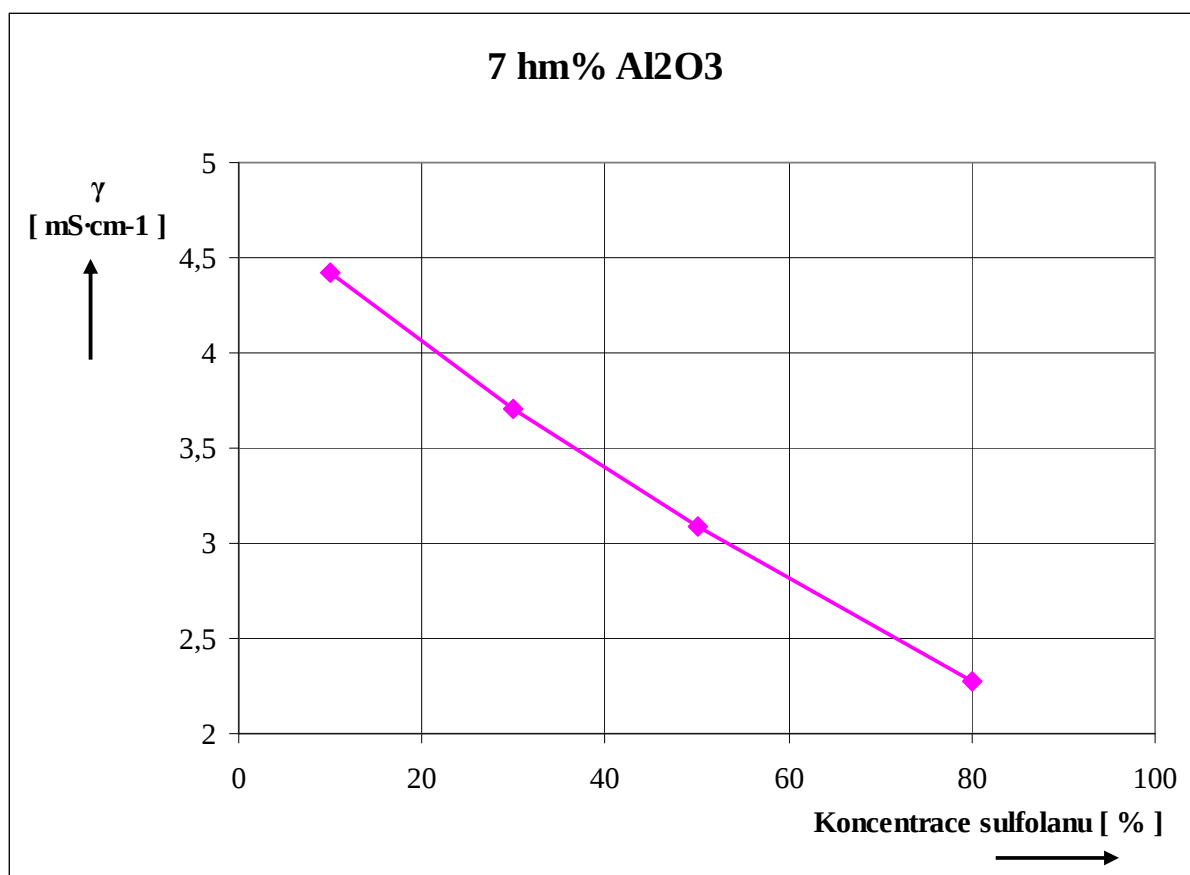
Koncentrace sulfolanu [%]	R [Ω]	G [mS]	γ [mS·cm ⁻¹]
10,0000	188,1000	5,3163	4,4260
30,0000	224,7000	4,4504	3,7051
50,0000	279,4000	3,5791	3,0868
80,0000	378,9000	2,6392	2,2762

Odpor kalibračního vzorku, 0,5M KCl v destilované vodě, pro tabulku 8 byl:

$R = 14,19 \Omega$, pro koncentrace 10 % a 30 %

$R = 14,70 \Omega$, pro koncentrace 50 % a 80 %.

Kalibrační vzorek byl měřen dvakrát, protože během čištění vodivostní elektrody došlo k pohnutí elektrod.

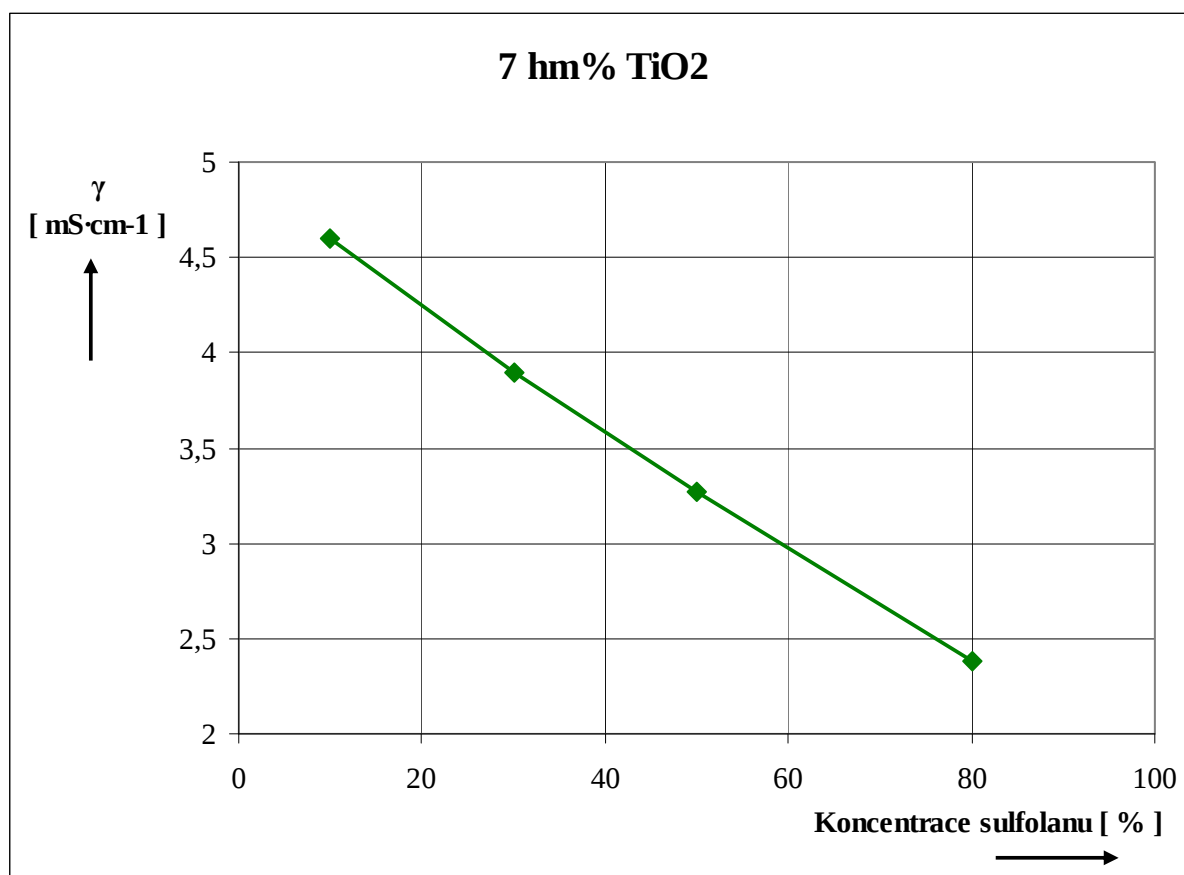


Obr. 11 Závislost měrné vodivosti elektrolytu s nanočásticemi Al₂O₃ na koncentraci sulfolanu

Tabulka 9: Vodivosti elektrolytů s nanočásticemi TiO₂

Koncentrace sulfolanu [%]	R [Ω]	G [mS]	γ [mS·cm ⁻¹]
10,0000	194,6000	5,1387	4,6007
30,0000	229,6000	4,3554	3,8994
50,0000	273,4000	3,6576	3,2747
80,0000	376,7000	2,6546	2,3767

Odpor kalibračního vzorku, 0,5M KCl v destilované vodě, byl pro tabulku 9 byl R = 15,26 Ω .



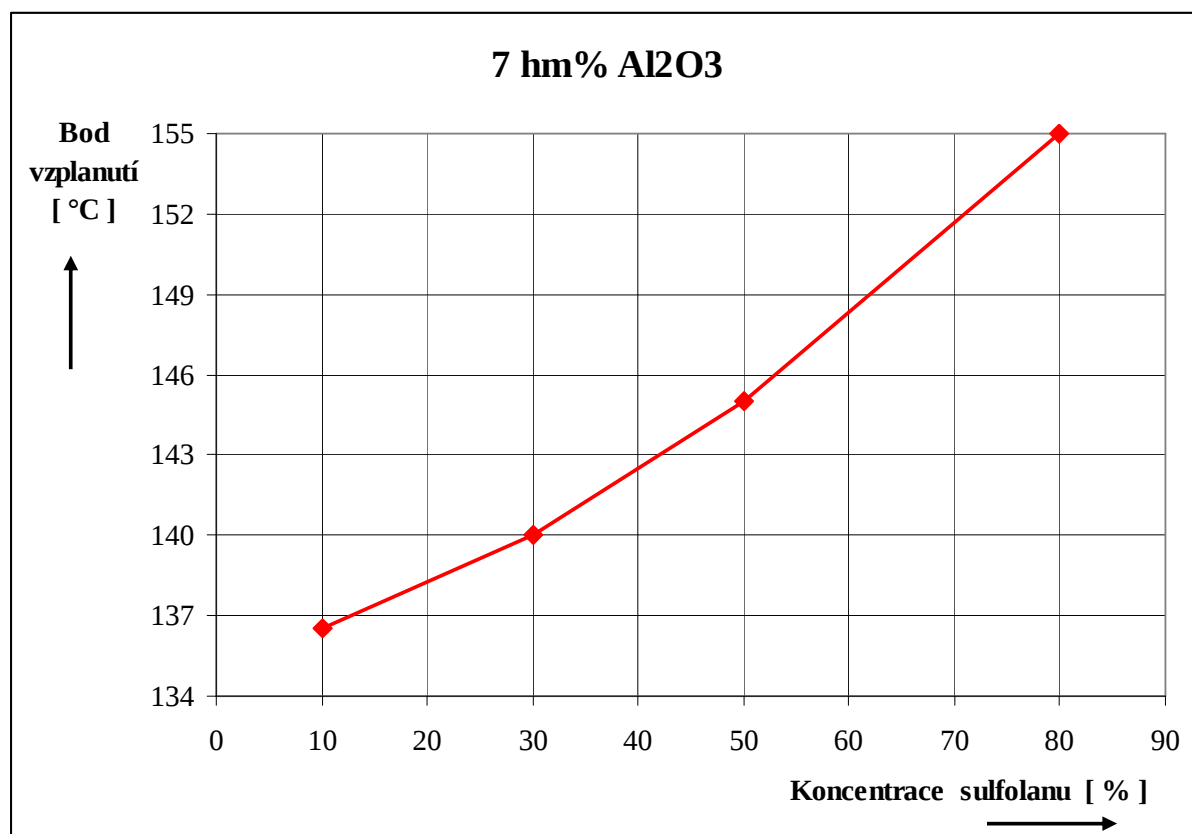
Obr. 12 Závislost měrné vodivosti elektrolytu s nanočásticemi TiO₂ na koncentraci sulfolanu

10.5 Naměřené hodnoty bodu vzplanutí pro elektrolyty

Bod vzplanutí byl měřen na stejných vzorcích jako vodivost. Měření však neprobíhalo ve stejný den a proto museli být skladovány. Při měření Al₂O₃ nebyly třeba žádné větší požadavky ale při TiO₂ bylo třeba vzorek skladovat v temnu bez přístupu slunečního světla, protože je fotocitlivý a mohlo by dojít ke změně vlastností. Měření probíhalo dle popsaného postupu v části 10.1.1 se dvěma změnami. Vzorky byly před měřením promíchány na válcovém mixéru, protože během skladování došlo k usazení nanočástic na dno lahvičky. Při měření byl vzorek před každou změnou teploty promíchán, aby se omezilo usazování nanočástic. Přítomnost nanočástic TiO₂ zabarvoval testovací plamínek do růžova. Hodnoty bodu vzplanutí v tabulkách 10 a 11 jsou již stanovené teploty, výsledky jednotlivých měření viz příloha 13.2.

Tabulka 10: Bod vzplanutí při použití nanočástic Al_2O_3

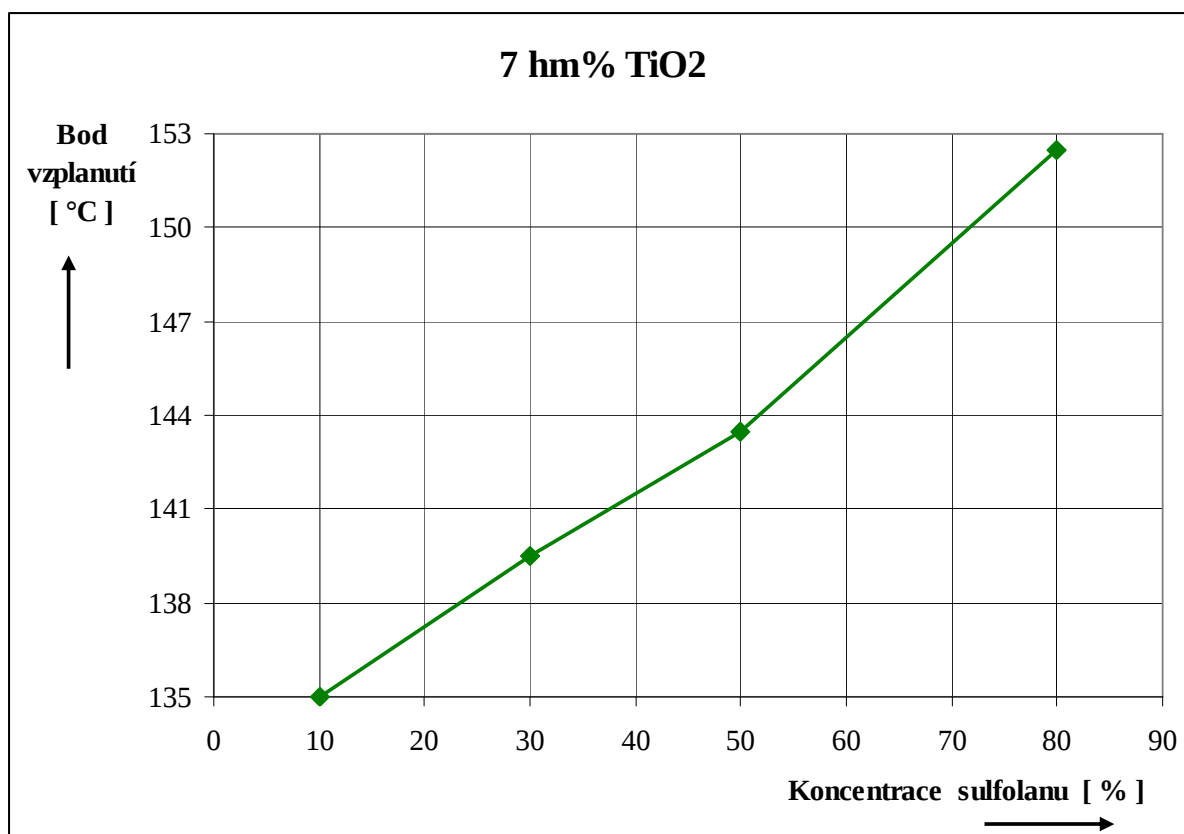
Koncentrace sulfolanu [%]	Bod vzplanutí [°C]
	+ PC 0,5M LiClO_4 7 hm% Al_2O_3
10,0	136,5
30,0	140,0
50,0	145,0
80,0	155,0



Obr. 13 Závislost bodu vzplanutí elektrolytu s nanočásticemi Al_2O_3 na koncentraci sulfolanu

Tabulka 11: Bod vzplanutí při použití nanočástic TiO_2

Koncentrace sulfolanu [%]	Bod vzplanutí [°C]
	+ PC 0,5M LiClO_4 7 hm% TiO_2
10,0	135,0
30,0	139,5
50,0	143,5
80,0	152,5



Obr. 14 Závislost bodu vzplanutí elektrolytu s nanočásticemi TiO₂ na koncentraci sulfolanu

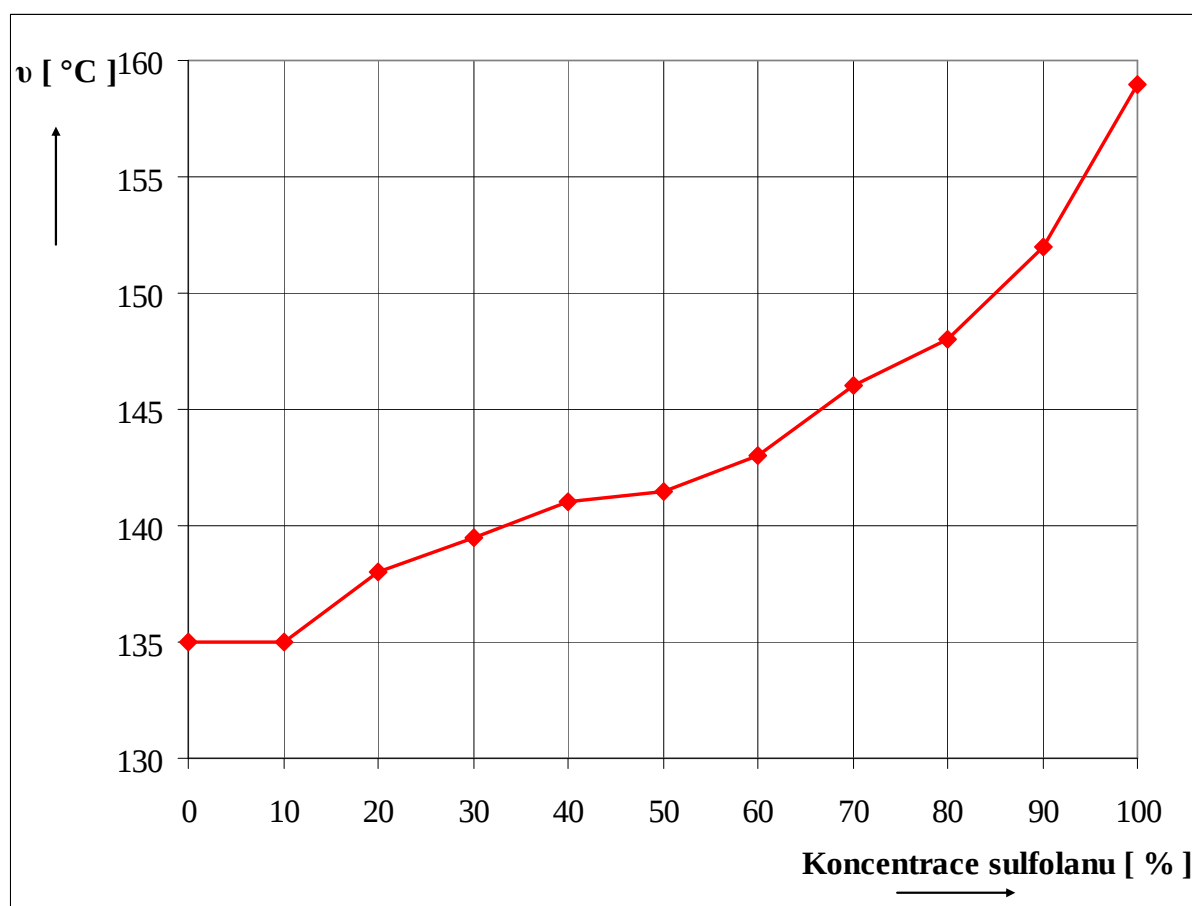
10.6 Zhodnocení

10.6.1 Vliv koncentrace sulfolanu a propylenkarbonátu na bod vzplanutí

Hodnoty v tabulce 12 jsou již stanoveny hodnoty bodu vzplanutí pro dané koncentrace. Výsledky jednotlivých měření, dle postupu popsany v kapitole 10.1.1, jsou z důvodu rozsáhlosti tabulek zpracovány v příloze 13.1. Hodnoty jsou ponechány v diskrétních bodech, protože při jednotlivých měřeních nebyli stejné podmínky okolního prostředí. U dalších měření bude potřeba zaznamenávat teplotu, vlhkost a hlavně tlak. Výsledky se poté přepočtou pro standardní atmosférický tlak 101,3 kPa.

Tabulka 12: Změna bodu vzplanutí s koncentrací sulfolanu

Koncentrace sulfolanu [%]	Bod vzplanutí [°C]
0,0	135,0
10,0	135,0
20,0	138,0
30,0	139,5
40,0	141,0
50,0	141,5
60,0	143,0
70,0	146,0
80,0	148,0
90,0	152,0
100,0	159,0



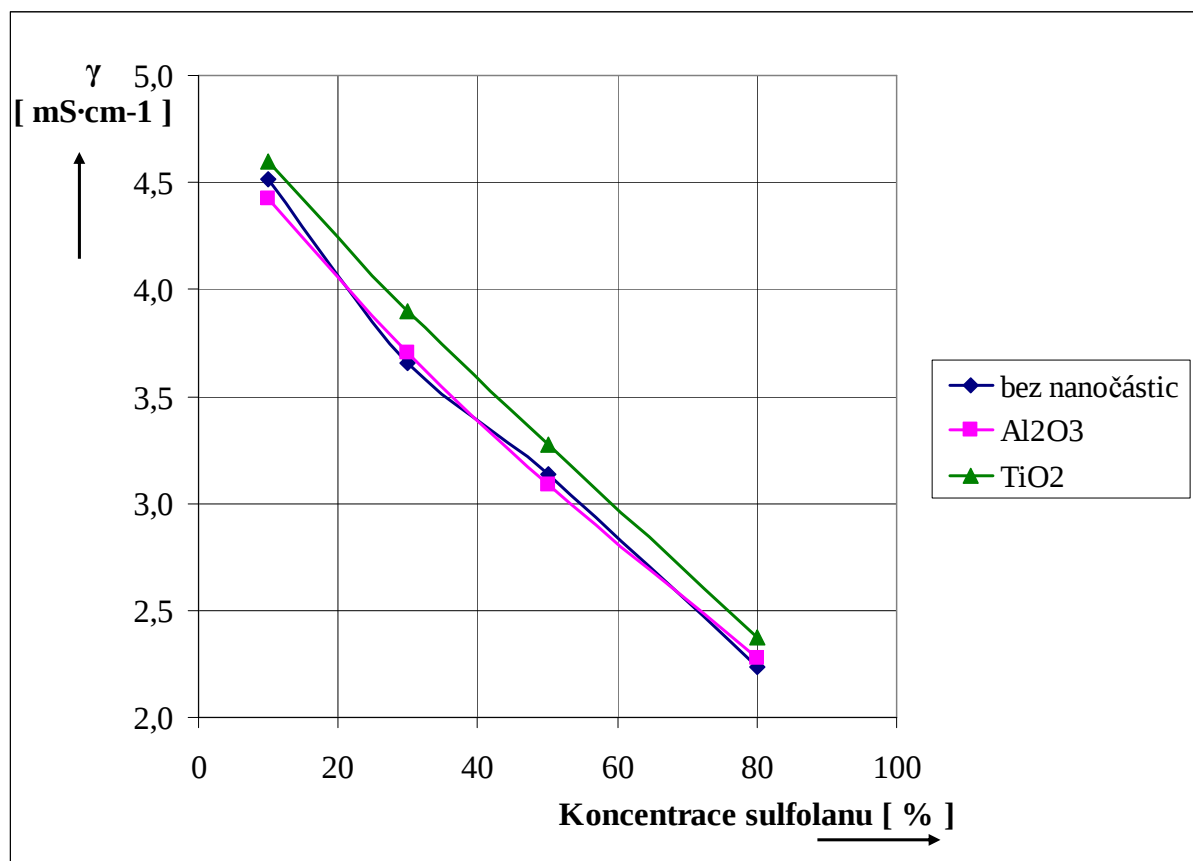
Obr. 15 Graf závislosti bodu vzplanutí na koncentraci sulfolanu.

10.6.2 Vliv nanočástic na vodivost

V tabulce 13 je porovnání měrné vodivosti jednotlivých elektrolytů. Z obrázku 16 je vidět že různé nanočástice mají rozdílný vliv na měrnou vodivost. Při použití Al_2O_3 měrná vodivost kolísala kolem měrné vodivosti elektrolytu bez nanočástic. Použitím TiO_2 měrná vodivost vzrostla.

Tabulka 13: Porovnání měrné vodivosti vlivem nanočástic

Koncentrace sulfolanu [%]	γ [$\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$]		
	+ PC	+ PC 0,5M LiClO_4 7 hm% Al_2O_3	+ PC 0,5M LiClO_4 7 hm% TiO_2
10,0000	4,5168	4,4260	4,6007
30,0000	3,6539	3,7051	3,8994
50,0000	3,1355	3,0868	3,2747
80,0000	2,2369	2,2762	2,3767



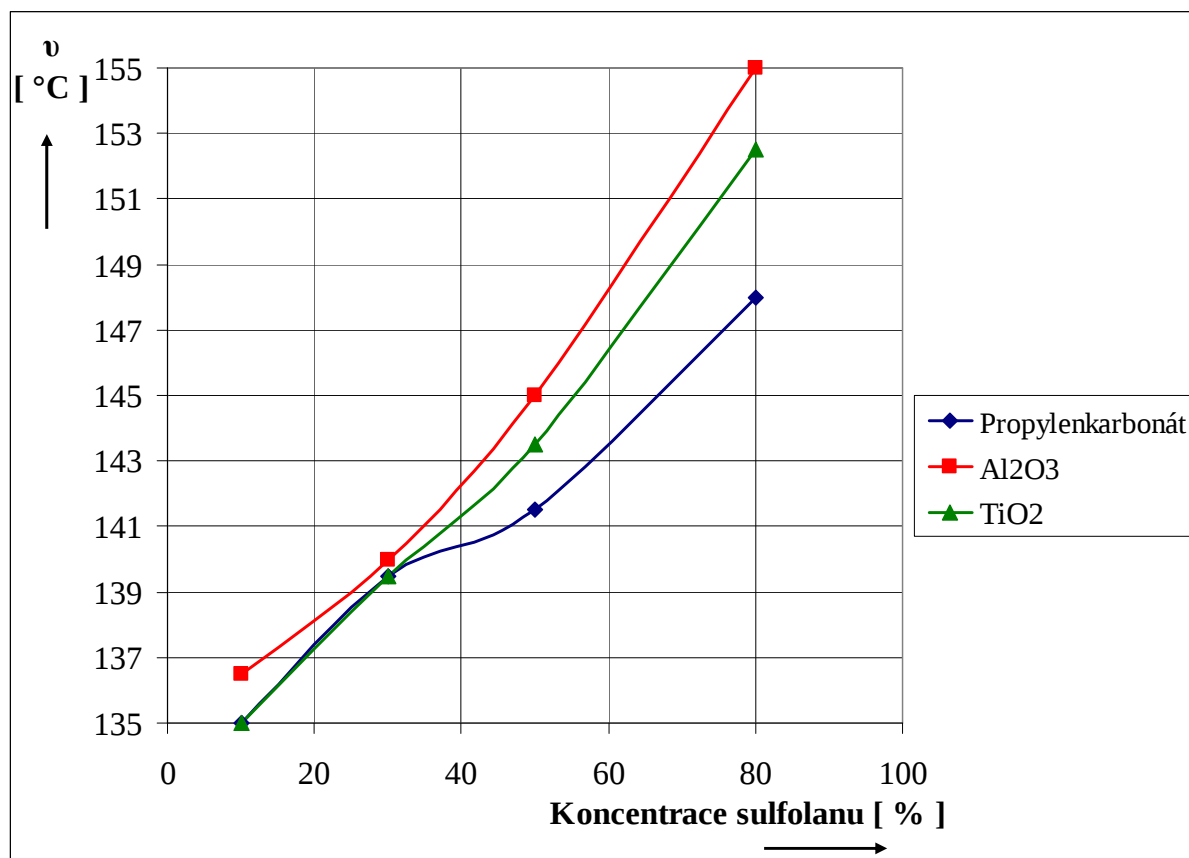
Obr. 16 Závislost měrné vodivosti na koncentraci sulfolanu pro všechny druhy vzorků

10.6.3 Vliv nanočástic na bod vzplanutí

Pro porovnání, jsou v následující tabulce výsledky z jednotlivých měření. Na obrázku 17 je vidět že přítomnost nanočástic zvýšila bod vzplanutí. Lepších výsledků bylo dosaženo s nanočásticemi Al_2O_3 až 7 °C pro koncentraci sulfolanu 80 %. Pro stejnou koncentraci zvýšily nanočástice TiO_2 teplotu bodu vzplanutí o 4,5 °C. Z průběhu je vidět že zvýšení bodu vzplanutí je tím větší čím vyšší je koncentrace sulfolanu. Vizualním pozorováním vzorků bylo zjištěno, že usazování nanočástic TiO_2 probíhalo rychleji než Al_2O_3 .

Tabulka 14: Porovnání bodu vzplanutí vlivem nanočástic

Koncentrace sulfolanu [%]	Bod vzplanutí [°C]		
	+ PC	+ PC 0,5M LiClO_4 7 hm% Al_2O_3	+ PC 0,5M LiClO_4 7 hm% TiO_2
10,0	135,0	136,5	135,0
30,0	139,5	140,0	139,5
50,0	141,5	145,0	143,5
80,0	148,0	155,0	152,5



Obr. 17 Závislost bodu vzplanutí na koncentraci sulfolanu pro všechny druhy vzorků

11. Závěr

Zadání práce bylo připravit vzorky elektrolytů s obsahem lithia. Z důvodu prudké reakce lithia s vodou bylo použito bezvodé aprotické rozpouštědlo. Použitá rozpouštědla byla sulfolan a propylenkarbonát. Čistý sulfolan má teplotu tání 28 °C a za pokojových podmínek byl v zmrzlý a proto bylo pro měření použito různých směsí těchto rozpouštědel.

Oproti zadání byl navíc, pro ověření předpokladu vzrůstu bodu vzplanutí přidáním sulfolanu do elektrolytu, změřen bod vzplanutí samotného sulfolanu a propylenkarbonátu a jejich směsí odstupňovaných po 10 %. Bod vzplanutí vzrůstal od 135 °C pro samostatný propylenkarbonát do 159 °C pro samostatný sulfolan. Růst bodu vzplanutí způsobuje vyšší bodu varu sulfolanu. Proto je třeba vyšší teploty, aby vznikl dostatek výparů a mohlo dojít k vzplanutí.

Pro zjištění vlivu nanočástic na vodivost elektrolytu byly nejdříve měřeny vzorky bez přítomnosti nanočástic. Pro porovnání výsledků byl vždy použit elektrolyt s 0,5M LiClO₄ pro různé poměry sulfolanu a propylenkarbonátu. Z naměřených hodnot vyplývá, že s rostoucí koncentrací sulfolanu klesá měrná vodivost elektrolytu. Pokles je pravděpodobně způsoben vlastnostmi sulfolanu jenž má nižší permitivitou a větší viskozitou (klesá pohyblivost iontů) oproti propylenkarbonátu.

V měření byly použity nanočástice Al₂O₃ a TiO₂, sedm hmotnostních procent pro oba druhy. Nanočástice Al₂O₃ nemají vliv na vodivost elektrolytu. Použitím nanočástic TiO₂ došlo k zvýšení vodivosti.

Bod vzplanutí při použití nanočástic, oproti směsi rozpouštědel, vzrostl a to jak při Al₂O₃ tak TiO₂. Hodnota bodu vzplanutí vykazuje vyšší nárůst pro Al₂O₃ než pro TiO₂.

Nanočástice aluminy (Al₂O₃) mají příznivější vliv na bod vzplanutí, neovlivňují však vodivost elektrolytu, oproti tomu TiO₂ zvyšuje vodivost ale vzrůst bodu vzplanutí je menší než při použití Al₂O₃. Z hlediska zvýšení bezpečnosti akumulátorů by bylo vhodnější použít nanočástice Al₂O₃. Pokud bychom chtěly zároveň zvýšit i vodivost bylo by výhodnější použít TiO₂. Pro použití v lithno – iontových akumulátorech je třeba volit vhodný kompromis mezi vodivostí a bodem vzplanutí. Například použitím obou druhů nanočástic.

12. Použitá literatura

- [1] Petra Šíková, P. Gelové elektrolyty se sodnými kationy-diplomová práce Brno 2006
72 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Marie Sedlářková, CSc. FEKT VUT v Brně
- [2] Barek, J. Opekar, F. Štulík, K. *Elektroanalytická chemie*. Praha: Univerzita Karlova
v Praze, 2005. 190 stran. Karolinum 382-130-05
- [3] Doc. Ing. Josef Jiráček, CSc. Prof. Ing. Rudolf Autrata, DrSc. Doc. Ing. Karel
Liedermann, CSc. Ing. Zdenka Rozsívalová Doc. Ing. Marie Sedlářková, CSc.
Materiály a technická dokumentace Část Materiály v elektrotechnice, Brno 2008
- [4] chemikálie. [cit. 2008-10-25]. Dostupné z www:
<http://chemikalie.upal.cz/skripta/fch/Koloidy.doc>
- [5] Marcus, Y. *The properties of solvents*. John Wiley & Sons Ltd, 1998. 399 stran.
- [6] Flashpoint. [cit. 2009-04-12]. Dostupné z www:
http://www.petrolab.com/upload/956_flashpoint-e.pdf

13. Seznam příloh

Příloha 13.1: Tabulky výsledků při měření bodu vzplanutí

Příloha 13.2: Tabulky měření bodu vzplanutí elektrolytu s nanočásticema

Příloha 13.1 Tabulky výsledků při měření bodu vzplanutí

Měřeno: 18. 3. 2009

Teplota 23°C

Tabulka 15: Propylenkarbonát / Sulfolan 90% / 10%

Výměna vzorku	Pořadí pokusu											
	1		2		3		4		5		6	
	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav
1	133,0	nic	140,0	hoří	138,0	vz	137,5	vz	137,0	vz	136,0	vz
2	136,5	vz	136,0	vz	136,0	vz						
3	136,0	vz	135,5	vz								
4	135,5	vz	135,0	vz								
5	135,0	nic	135,5	vz								
6	135,5	vz	135,0	nic								
7	135,0	vz										
8	135,0	vz	134,5	nic								

Tabulka 16: Propylenkarbonát / Sulfolan 80% / 20%

Výměna vzorku	Pořadí pokusu							
	1		2		3		4	
	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav
1	135,0	nic	137,0	nic	139,0	nic	139,0	vz
2	139,0	hoří	138,5	vz				
3	138,5	vz	138,0	vz				
4	138,0	vz	138,0	vz	137,5	vz		
5	137,5	vz						
6	137,5	nic	138,0	vz				
7	138,0	vz	137,5	vz				
8	137,5	nic	138,0	vz				
9	138,0	vz	138,0	nic				
10	138,0	vz	137,0	nic				

Měřeno: 19. 3. 2009

Teplota: 22 °C

Tabulka 17: Propylenkarbonát / Sulfolan 70% / 30%

Výměna vzorku	Pořadí pokusu							
	1		2		3		4	
	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav
1	138,0	nic	140,0	nic	142,0	vz	143,0	vz
2	142,0	vz	141,5	vz	141,0	vz	141,0	vz
3	141,0	vz	140,5	vz	140,0	vz	139,5	vz
4	139,5	nic	140,0	vz	139,5	nic		
5	140,0	vz	139,5	vz				
6	139,0	nic	139,5	vz	140	vz		
7	140,0	vz	140,0	vz	139,5	vz		
8	139,5	vz	139,5	vz	138,0	nic		
9	139,0	vz	139,5	vz	139,0	vz		
10	139,5	nic	139,5	vz				

Měřeno: 23. 3. 2009

Teplota: 24 °C

Tabulka 18: Propylenkarbonát / Sulfolan 60% / 40%

Výměna vzorku	Pořadí pokusu							
	1		2		3		4	
	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav
1	139,0	nic	141,0	nic	143,0	nic	144,0	vz
2	143,0	vz	142,5	vz	143,0	vz		
3	142,5	vz	142,0	vz	141,5	vz		
4	141,5	vz	141	vz				
5	141,0	vz	140,5	vz	140,0	nic		
6	140,0	nic	140,5	vz	141,0	vz		
7	140,0	nic	140,5	nic	141,0	vz		
8	140,5	nic	141,0	vz	141,5	nic	142,0	vz
9	141,0	vz	141,5	vz	142,0	vz		
10	141,5	vz	142,0	vz	141,0	vz		

Měřeno: 26. 3. 2009

Teplota: 23 °C

Tabulka 19: Propylenkarbonát / Sulfolan 50% / 50%

Výměna vzorku	Pořadí pokusu							
	1		2		3		4	
	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav
1	141,0	nic	143,0	nic	145,0	vz		
2	144,0	vz	143,5	vz	143,0	vz	142,5	nic
3	142,5	nic	143,0	nic	143,5	vz	144,0	vz
4	143,0	vz	142,5	vz	142,0	nic		
5	142,5	vz	143,0	vz	143,5	vz		
6	142,0	vz	141,5	vz	141,0	nic		
7	141,5	nic	142,0	vz	141,5	nic		
8	141,5	vz	141,0	vz	140,5	nic		
9	141,0	vz	140,5	nic	141,0	nic		
10	141,0	nic	141,5	vz	142,0	vz		

Měřeno: 26. 3. 2009

Teplota: 23 °C

Tabulka 20: Propylenkarbonát / Sulfolan 40% / 60%

Výměna vzorku	Pořadí pokusu									
	1		2		3		4		5	
	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav
1	142,0	nic	144,0	nic	145,0	nic	146,0	vz	147,0	vz
2	145,0	vz	144,5	vz	144,0	nic				
3	144,0	vz	143,5	nic	144,0	nic				
4	143,5	vz	143,0	nic	143,5	vz				
5	143,0	vz	142,5	nic	143,0	vz				
6	142,5	nic	143,0	nic	143,5	vz	144,0	vz		
7	143,0	vz	143,5	vz	142,5	vz				
8	142,5	nic	143,0	vz	143,5	vz				
9	143,0	vz	142,5	nic	143,0	vz				
10	142,5	nic	143,0	vz	143,5	vz				

Měřeno: 30. 3. 2009

Teplota: 23 °C

Tabulka 21: Propylenkarbonát / Sulfolan 30% / 70%

Výměna vzorku	Pořadí pokusu									
	1		2		3		4		5	
	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav
1	143,0	nic	145,0	nic	147,0	nic	148,0	vz	149,0	vz
2	147,0	vz	146,5	nic	146,0	vz	145,5	nic		
3	146,0	vz	145,5	vz	145,0	vz				
4	145,0	nic	145,5	nic	146,0	vz				
5	145,5	nic	146,0	vz	146,5	vz				
6	146,0	vz	146,5	vz	147,0	vz				
7	145,0	nic	145,5	nic	146,0	vz				
8	145,5	nic	146,0	vz	147,0	vz				
9	144,5	nic	145,5	vz	146,0	vz				
10	146,0	nic	146,5	vz	147,0	vz				

Měřeno: 30. 3. 2009

Teplota: 23 °C

Tabulka 22: Propylenkarbonát / Sulfolan 20% / 80%

Výměna vzorku	Pořadí pokusu							
	1		2		3		4	
	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav
1	146,0	nic	148,0	vz	150,0	vz	152,0	vz
2	148,0	nic	148,5	nic	149,0	vz		
3	148,0	vz	147,5	vz	147,0	vz		
4	147,0	nic	147,5	nic	148,0	vz	148,5	vz
5	148,0	nic	148,5	nic	149,0	vz		
6	148,5	vz	149,0	vz	149,5	vz		
7	148,0	vz	148,5	vz	149,0	vz		
8	148,5	vz	149,0	vz	148,0	vz		
9	148,0	vz	147,5	nic	148,0	nic		
10	147,5	nic	148,0	vz	148,5	vz		

Měřeno: 31. 3. 2009

Teplota: 23 °C

Tabulka 23: Propylenkarbonát / Sulfolan 10% / 90%

Výměna vzorku	Pořadí pokusu											
	1		2		3		4		5		6	
	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav
1	148,0	nic	149,0	nic	150,0	vz	151,0	vz	152,0	vz	154,0	vz
2	149,0	vz	148,5	nic	148,0	nic						
3	148,0	nic	148,5	nic	149,0	nic	149,5	nic	150,0	vz		
4	148,5	nic	149,0	nic	149,5	nic						
5	148,5	nic	149,0	nic	149,5	nic	150,0	nic	150,5	vz		
6	149,0	nic	150,0	nic	151,0	nic	152,0	nic	153,0	nic	154,0	vz
7	150,0	nic	151,0	nic	152,0	nic	152,5	nic	153,0	vz	153,5	vz
8	153,0	vz	152,5	vz	152,0	vz	151,5	nic				
9	151,5	nic	152,0	vz	152,5	vz	153,0	vz				
10	152,0	vz	151,5	nic	152,5	vz						

Měřeno: 1. 4. 2009

Teplota: 23 °C

Tabulka 24: Propylenkarbonát / Sulfolan 0% / 100%

Výměna vzorku	Pořadí pokusu									
	1		2		3		4		5	
	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav
1	152,0	nic	154,0	nic	158,0	vz	160,0	vz	162,0	hoří
2	160,0	nic	162,0	vz	161,0	vz	170,0	hoří		
3	160,0	vz	159,5	vz	159,0	vz				
4	159,0	nic	159,5	vz	160,0	vz				
5	158,5	nic	159,0	vz	159,5	vz				
6	159,0	vz	158,5	vz	158,0	vz				
7	158,0	nic	158,5	vz	159,0	vz				
8	158,5	nic	159,0	vz	158,5	nic				
9	159,0	vz	159,5	vz	159,0	vz				
10	158,0	nic	158,5	vz	159,0	vz				

Příloha 13.2 Tabulky měření bodu vzplanutí elektrolytu s nanočásticemi

13.2.1 Měření s nanočásticemi Al_2O_3

Měřeno: 24. 4. 2009

Teplota: 20 °C

Tabulka 25: Propylenkarbonát / Sulfolan 90% / 10%; 0,5M LiClO_4 ; 7 hmotnostních % nano Al_2O_3

Výměna vzorku	Pořadí pokusu											
	1		2		3		4		5		6	
	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav
1	135,0	nic	136,0	vz	137,0	vz	137,5	vz	136,5	vz		
2	136,5	nic	137,0	vz	136,5	vz	123,0	nic	135,5	nic	136,0	nic

Tabulka 26: Propylenkarbonát / Sulfolan 70% / 30%; 0,5M LiClO_4 ; 7 hmotnostních % nano Al_2O_3

Výměna vzorku	Pořadí pokusu									
	1		2		3		4		5	
	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav
1	139,0	nic	140,0	vz	140,5	vz	139,5	vz	139,0	nic
2	139,5	nic	140,0	vz	140,5	vz	138,5	nic	138,0	nic

Tabulka 27: Propylenkarbonát / Sulfolan 50% / 50%; 0,5M LiClO_4 ; 7 hmotnostních % nano Al_2O_3

Výměna vzorku	Pořadí pokusu											
	1		2		3		4		5		6	
	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav
1	141,0	nic	142,0	vz	141,5	nic	142,5	nic	143,0	nic	143,5	nic
2	143,0	nic	144,0	nic	145,0	vz	144,5	nic	146,0	vz	145,5	vz

Tabulka 28: Propylenkarbonát / Sulfolan 20% / 80%; 0,5M LiClO_4 ; 7 hmotnostních % nano Al_2O_3

Výměna vzorku	Pořadí pokusu											
	1		2		3		4		5		6	
	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav
1	148,0	nic	150,0	nic	152,0	nic	154,0	nic	156,0	nic	157,0	vz
2	157,0	vz	156,0	vz	155,0	vz	154,0	nic	154,5	nic	155,0	vz

13.2.2 Měření s nanočásticemi TiO₂

Měřeno: 11. 5. 2009

Teplota: 23 °C

Tabulka 29: Propylenkarbonát / Sulfolan 90% / 10%; 0,5M LiCLO₄; 7 hmotnostních % nano TiO₂

Výměna vzorku	Pořadí pokusu											
	1		2		3		4		5		6	
	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav
1	135,0	nic	136,0	vz	137,0	vz	135,5	vz	136,0	vz	135,0	nic
2	136,0	vz	135,5	vz	135,0	vz	134,0	nic	134,5	vz	135,0	vz

Tabulka 30: Propylenkarbonát / Sulfolan 70% / 30%; 0,5M LiCLO₄; 7 hmotnostních % nano TiO₂

Výměna vzorku	Pořadí pokusu											
	1		2		3		4		5		6	
	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav
1	139,0	nic	140,0	vz	140,5	nic	140,0	vz	141,0	vz	140,5	vz
2	140,0	vz	139,5	vz	139,0	vz	138,0	nic	138,5	nic	139,0	nic

Tabulka 31: Propylenkarbonát / Sulfolan 50% / 50%; 0,5M LiCLO₄; 7 hmotnostních % nano TiO₂

Výměna vzorku	Pořadí pokusu											
	1		2		3		4		5		6	
	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav
1	141,0	nic	142,0	nic	143,0	nic	144,0	vz	143,5	vz	143,0	nic
2	143,0	nic	143,5	vz	144,0	vz	143,5	vz	143,0	vz	142,5	nic

Tabulka 32: Propylenkarbonát / Sulfolan 20% / 80%; 0,5M LiCLO₄; 7 hmotnostních % nano TiO₂

Výměna vzorku	Pořadí pokusu											
	1		2		3		4		5		6	
	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav
1	148,0	nic	150,0	nic	152,0	nic	153,0	vz	154,0	vz	155,0	vz
2	153,0	vz	152,5	vz	152,0	nic	151,5	nic	152,5	vz	153,0	vz