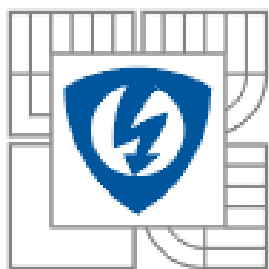


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



**FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH
TECHNOLOGIÍ**

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

DEPARTMENT OF MICROELECTRONICS

REDOXNÍ ELEKTRODOVÉ PROCESY V GELOVÝCH ELEKTROLYTECH S OBSAHEM NANOOXIDŮ

REDOX PROCESSES OF GEL POLYMER ELECTROLYTES WITH NANOOXIDES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

MARTIN HÁLA

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

PROF. ING. JIŘÍ VONDRÁK, DRSC.

BRNO 2009

stránka pro vložení zadání

Licenční smlouva poskytovaná k výkonu práva užít školní dílo

uzavřená mezi smluvními stranami:

1. Pan/paní

Jméno a příjmení: Martin Hála
Bytem: Osvobození 59, 683 35 Letonice u Vyškova
Narozen/a (datum a místo): 11.11.1982, Vyškov

(dále jen „autor“)

a

2. Vysoké učení technické v Brně

Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií
se sídlem Údolní 244/53, 602 00 Brno
jejímž jménem jedná na základě písemného pověření děkanem fakulty:
prof. Ing. Radimír Vrba, CSc.
(dále jen „nabyvatel“)

Čl. 1

Specifikace školního díla

9. Předmětem této smlouvy je vysokoškolská kvalifikační práce (VŠKP):

- ☐ disertační práce
 - ☐ diplomová práce
 - ☐ bakalářská práce
 - ☐ jiná práce, jejíž druh je specifikován jako
- (dále jen VŠKP nebo dílo)

Název VŠKP: Redoxní elektrodové procesy v gelových elektrolytech s
obsahem nanooxidů

Vedoucí/ školitel VŠKP: prof. Ing. Jiří Vondrák, DrSc.

Ústav: Ústav elektrotechnologie

Datum obhajoby VŠKP:

VŠKP odevzdal autor nabyvateli v:

- ☒ tištěné formě – počet exemplářů 2
- ☒ elektronické formě – počet exemplářů 2

10. Autor prohlašuje, že vytvořil samostatnou vlastní tvůrčí činností dílo shora popsané a specifikované. Autor dále prohlašuje, že při zpracovávání díla se sám nedostal do rozporu s autorským zákonem a předpisy souvisejícími a že je dílo dílem původním.
11. Dílo je chráněno jako dílo dle autorského zákona v platném znění.
12. Autor potvrzuje, že listinná a elektronická verze díla je identická.

Článek 2

Udělení licenčního oprávnění

1. Autor touto smlouvou poskytuje nabyvateli oprávnění (licenci) k výkonu práva uvedené dílo nevýdělečně užít, archivovat a zpřístupnit ke studijním, výukovým a výzkumným účelům včetně pořizování výpisů, opisů a rozmnoženin.
2. Licence je poskytována celosvětově, pro celou dobu trvání autorských a majetkových práv k dílu.
3. Autor souhlasí se zveřejněním díla v databázi přístupné v mezinárodní síti
 - ☒ ihned po uzavření této smlouvy
 - ☐ 1 rok po uzavření této smlouvy
 - ☐ 3 roky po uzavření této smlouvy
 - ☐ 5 let po uzavření této smlouvy
 - ☐ 10 let po uzavření této smlouvy(z důvodu utajení v něm obsažených informací)
4. Nevýdělečné zveřejňování díla nabyvatelem v souladu s ustanovením § 47b zákona č. 111/ 1998 Sb., v platném znění, nevyžaduje licenci a nabyvatel je k němu povinen a oprávněn ze zákona.

Článek 3

Závěrečná ustanovení

- [1] Smlouva je sepsána ve třech vyhotoveních s platností originálu, přičemž po jednom vyhotovení obdrží autor a nabyvatel, další vyhotovení je vloženo do VŠKP.
- [2] Vztahy mezi smluvními stranami vzniklé a neupravené touto smlouvou se řídí autorským zákonem, občanským zákoníkem, vysokoškolským zákonem, zákonem o archivnictví, v platném znění a popř. dalšími právními předpisy.
- [3] Licenční smlouva byla uzavřena na základě svobodné a pravé vůle smluvních stran, s plným porozuměním jejímu textu i důsledkům, nikoliv v tísní a za nápadně nevýhodných podmínek.
- [4] Licenční smlouva nabývá platnosti a účinnosti dnem jejího podpisu oběma smluvními stranami.

V Brně dne:.....

.....
Nabyvatel

.....
Autor

Abstrakt:

Tato práce se zabývá problematikou elektrodových oxidačně – redukčních reakcí v gelových elektrolytech s obsahem nanooxidů, dále chováním elektrochemicky aktivní látky ferocenu a Al_2O_3 . V teoretické části jsou popsány elektrochemické reakce, elektrolyty a jejich vlastnosti. V experimentální části je uvedena příprava elektrolytů a výsledky měření.

Abstract:

This work deals with the electrode oxidation-reduction reactions in gel electrolytes containing nanooxides, further with the reaction of the electroactive substance ferrocene and Al_2O_3 . The theoretical part provides description of electrochemical reaction, electrolytes and their properties. The experimental part is preparation electrolytes and measurement results.

Klíčová slova:

Elektrochemické reakce, gelové elektrolyty, redukce, vodivost elektrolytu, iontová vodivost, oxidace.

.

Keywords:

Electrochemical reactions, gel electrolytes, reduction, electrolyte conductivity, ion conductivity, oxidation.

Bibliografická citace díla:

HÁLA, M. Redoxní elektrodové procesy v gelových elektrolytech s obsahem nanooxidů. Brno, 2009. 47 s. Vedoucí bakalářské práce prof. Ing. Jiří Vondrák, DrSc. FEKT VUT v Brně.

Prohlášení autora o původnosti díla:

Prohlašuji, že jsem tuto vysokoškolskou kvalifikační práci vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce, s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury. Jako autor uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této diplomové 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 3. 6. 2006

.....

Poděkování:

Děkuji vedoucímu bakalářské práce prof. Ing. Jiřímu Vondrákovi, DrSc za metodické a cíleně orientované vedení při plnění úkolů realizovaných v návaznosti na bakalářskou práci. Rovněž děkuji Doc. Ing. Marii Sedlaříkové, CSc, za velmi užitečnou metodickou pomoc při řešení bakalářské práce. A dále za pomoc při řešení problémů v laboratoři panu Ing. Tiborovi Jirákovi. Za poskytnutí prostoru k realizaci experimentální práce Doc. RNDr. Jiřímu Sopouškovi, CSc z Ústavu chemie Masarykovy university za poskytnutou metodickou pomoc a odborné rady.

OBSAH

1 Úvod	8
2 Elektrochemie	9
2.1 Elektrochemické reakce	9
1.1.1 Oxidace.....	9
2.1.2 Redukce.....	9
2.1.3 Oxidace a redukce.....	10
2.2 Elektrochemická redukce kyslíku.....	10
2.2.1 Mechanismus redukce kyslíku.....	10
2.3 Redukce kyslíku na různých elektrodách.....	12
2.3.1 Platina a platinové kovy	12
2.3.2 Oxidační a redukční činidla.....	13
2.3.3 Rychlost elektrodových reakcí.....	14
2.4 Voltametrie.....	15
2.4.1 Princip metody.....	15
2.5 Děje na měřené polarizovatelné elektrodě.....	16
2.6 Transport elektroaktivní látky k povrchu elektrody.....	16
2.6.1 Difúze.....	17
2.6.2 Migrace.....	17
2.6.3 Konvekce.....	17
3 Elektrolyty a jejich vlastnosti.....	18
3.1 Vodivost elektrolýtů.....	18
3.1.1 Iontová vodivost.....	19
3.2 Rozdělení elektrolýtů.....	20
3.2.1 Tuhé elektrolity.....	20
3.2.2 Tekuté elektrolity.....	20
3.3 Polymerní gelové elektrolity.....	21
3.3.1 Vlastnosti polymerních gelových elektrolýtů.....	22
3.3.2 Využití polymerních gelových elektrolýtů.....	23
4 Experimentální část pro přípravu gelových elektrolýtů.....	23
4.1 Seznam látek a koncentrací pro jednotlivé vzorky.....	24
4.2 Příprava elektrolýtů.....	25
4.3 Voltametrická měření v prostředí gelových elektrolýtů.....	27
4.4 Použité chemikálie.....	30
4.5 Použité přístroje.....	31
5 Zjišťování teploty tuhnutí sulfolanu.....	31
5.1 Sulfolan.....	31
5.2 Tuhnutí.....	32
5.3 Změna objemu těles při tání a tuhnutí.....	33
5.4 Měrná elektrická vodivost.....	34
6 Experimentální část pro pozorování teploty tuhnutí sulfolanu.....	36
Postup měření.....	36
7 Závěr:	47
Použitá literatura.....	48

1 Úvod

Tato práce s názvem „Redoxní elektrodové procesy v gelových elektrolytech s obsahem nanooxidů“ se zabývá chováním elektrochemicky aktivních látek v gelových elektrolytech.

V teoretické části jsou obecně uvedeny poznatky a zásady elektrochemie související s problematikou gelových elektrolytů, je zde popsána fyzikální podstata elektrodových oxidačně–redukčních reakcí. Uvedena jsou zde jejich rozdělení, vlastnosti a jejich využití.

V experimentální části jsou informace o použitých chemikáliích, přístrojích a postup přípravy gelových elektrolytů.

2 Elektrochemie

Elektrochemické reakce se vyznačují přenosem elektronů z jednoho atomu či molekuly na druhou. Jde o heterogenní proces, který probíhá na rozhraní dvou fází, kde první fáze je tvořena elektrodou, tj. materiálem elektrody a druhá fáze je tvořena roztokem elektrolytu.

[2]

2.1 Elektrochemické reakce

Existují tři základní typy elektrochemických reakcí, které se liší změnou oxidačního stupně. Nazývají se po řadě oxidační, redukční a oxidačně redukční. Během oxidační reakce atomy zkoumaného prvku ztrácejí elektron, během redukční získávají a oxidačně redukční reakce se vyznačuje tím, že během ní dochází k oxidaci i redukci, přičemž elektrony odevzdané během oxidace jednoho prvku přijímá jiný prvek, který tak redukuje.

[2]

1.1.1 Oxidace

Oxidací v čistě chemickém průmyslu rozumíme především slučování látky s kyslíkem. Také je možno označit za chemickou oxidaci takovou reakci, při níž se látce odnímá vodík. Odnímání vodíku však lze označit jako oxidaci pouze tehdy, jestliže je možné tento děj považovat za pochod, který je podstatně způsoben vlivem kyslíku.

Oxidace v elektrochemickém smyslu zahrnuje všechny chemické pochody, při nichž jsou nějakému prvku (přímo nebo nepřímo) odtrhovány elektrony jiným prvkem.

[2]

2.1.2 Redukce

Redukce znamená uvedení látky (předtím oxidované) do původního stavu. Je to opačný pochod než oxidace. Obdobně jako u oxidace musíme také u redukce odlišovat čistě chemickou redukci (odnímání kyslíku nebo adici vodíku) od redukčních pochodů ve smyslu elektrochemickém, tj. od pochodů, jejichž podstatou

je přijímání elektronů od jiné látky. Redukční pochody jsou takové chemické nebo elektrochemické pochody, při nichž se látce odebírá kyslík nebo při nichž prvek přijímá elektrony. [2]

2.1.3 Oxidace a redukce

Za oxidačně redukční (redox) děj lze označit každou reakci, při níž dochází k převodu elektronů od jejich donoru (redukčního činidla) k akceptoru (oxidačnímu činidlu). Celkovým efektem redoxní reakce je změna oxidačního čísla. Každá oxidace je vázána na redukci a naopak. Pro elektrolytické redoxní děje to platí s tím rozdílem, že při nich mohou být oba odpovídající si pochody vzájemně prostorově odděleny. V tomto případě hovoříme o elektrolýze, její podstatou je rozklad látek elektrickým proudem. Dílčí reakce jsou zde realizovány odděleně na dvou elektrodách. Na anodě dochází k oxidaci, na druhé elektrodě, katodě, probíhá redukce. [2]

2.2 Elektrochemická redukce kyslíku

2.2.1 Mechanismus redukce kyslíku

Na elektrodách, se po ponoření do roztoku, obsahující kyslík, ustavuje vesměs klidový potenciál, který bývá nižší než hodnota standardního potenciálu. Pomalé ustavování rovnovážného potenciálu a hodnota, neodpovídající standardnímu potenciálu, je dána uplatňováním potenciálu řadu dalších dějů, mezi nimi i meziproductů redukce kyslíku a peroxidu vodíku. Tvorba peroxidu vodíku je meziproduct redukce kyslíku. Obecně (psáno pro kyselé prostředí, v alkalickém je schéma obdobné) je pro elektrochemickou redukci kyslíku, pokud se neuplatňují reakce oxidů, navrhován tento sled reakcí:

$O_2 + e$	$\longrightarrow$	O_2^-
$O_2^- + H^+$	$\longrightarrow$	HO_2
$HO_2 + e$	$\longrightarrow$	HO_2^-
$HO_2^- + H^+$	$\longrightarrow$	H_2O_2
$H_2O_2 + e$	$\longrightarrow$	$OH + OH^-$
$OH + e$	$\longrightarrow$	OH^-
$OH^- + H^+$	$\longrightarrow$	H_2O

Tab. č.1.: sled

reakcí redukce kyslíku

Nejstabilnějším meziproduktem celkového děje je peroxid vodíku, jehož vznik lze za určitých podmínek dokázat na všech běžně používaných elektrodách. Peroxid vodíku je nejsnáze prokazatelný na polarografických (voltametrických) křivkách závislosti proud-napětí na rtuťové, zlaté a neaktivní uhlíkové elektrodě, na nichž se peroxid redukuje s velkým přepětím.

Tvorba peroxidu vodíku jako meziprojektu redukce kyslíku je nejspíše dána pevností vazby mezi atomy v kyslíkové molekule. Přepětí redukce peroxidu vodíku na vodu je mnohem větší, než je tomu v případě redukce kyslíku a není příliš závislé na pH roztoku.

[3]

2.3 Redukce kyslíku na různých elektrodách

2.3.1 Platina a platinové kovy

Platina patří k nejvíce zkoumaným materiálům elektrod, přitom však redukce kyslíku je na ní dosti komplikovaná. Oxidový povrch je závislý na mechanické, chemické i elektrochemické úpravě elektrody a mění se pochopitelně s potenciálem, velikostí proudu a dobou elektrolýzy i stání elektrody v roztoku bez vloženého potenciálu. Aktivita povrchu platinové elektrody je velmi citlivá na přítomnost i nepatrných koncentrací absorpčních látek v roztoku.

Na voltametrických křivkách se na vysoce aktivním povrchu platinové elektrody vytváří zpravidla jediná vlna. Při poklesu aktivity elektrody, např. již v přítomnosti některých povrchově aktivních látek v roztoku, se vytváří na úkor vlny redukce kyslíku další vlna redukce peroxidu vodíku. Tato vlna bývá v kyselejších roztocích skryta ve vlně redukce vodíkových iontů, což závisí na vodíkovém přepětí.

Na platinové elektrodě se kyslík zpravidla redukuje v jediné čtyřelektronové voltametrické vlně (píku). To je dáno především takovým snížením přepětí peroxidu vodíku na platině oproti rtuti, že se peroxid redukuje pozitivněji než kyslík. Inaktivací elektrodového povrchu, např. absorbovanými látkami, klesá však tato vlna (pík) až na polovinu své původní výšky a peroxid vodíku, vzniklý elektrochemickou redukcí kyslíku, se redukuje s větším přepětím až u negativnějších potenciálů v samostatné vlně. V kyselejších roztocích bývá však tato vlna skryta v proudu daném vylučováním vodíku popř. ve vlnách tvorby filmů absorbovaného atomárního vodíku. Vlnu redukce kyslíku je nutno v každém případě odseparovat od vlny redukce oxidových filmů, které se vytvářejí tím více, čím je skutečný povrch, tj. hrubost elektrody, vyšší. Proto je nutno vždy znát polarografickou křivku elektrolytu zbaveného kyslíku, tj. tak zvaný zbytkový proud. Ten je na rozdíl od rtuťové elektrody mnohem výraznější právě tvorbou a redukcí oxidových i vodíkových filmů.

[3]

Tvorba peroxidu vodíku, meziprojektu redukce kyslíku, byla prokázána i v případě vzniku jedné polarografické vlny pomocí metody rotační diskové elektrody jen tenkou izolací oddělené od koncentrické elektrody prstencové. Peroxid vyloučený redukcí na disku difunduje k elektrodě prstencové, kde je jeho

koncentrace měřena pomocí anodického proudu jeho oxidace. Na vlně redukce kyslíku je na rotující elektrodě často pozorován pokles limitního proudu. To je zřejmě dáno ztrátou katalytické účinnosti elektrody redukcí povrchových oxidů. Současně s tímto poklesem limitního proudu kyslíku roste koncentrace nezredukovaného, resp. nerozloženého peroxidu vodíku na disku, což se projevuje vyšším anodickým proudem na prstencové elektrodě.

Na základě velké řady experimentů lze uvažovat, že při redukci kyslíku na platinové elektrodě probíhá několik souběžných reakcí. Kyslík se může redukovat buď přímo čtyř elektronově na vodu, nebo jen dvou elektronově na peroxid vodíku. Peroxid se buď redukuje dále dvou elektronově na vodu, anebo se katalyticky rozkládá na elektrodovém povrchu na kyslík a vodu. Do jaké míry se uplatňují jednotlivé reakce, závisí na jejich rychlosti a tím i na charakteru elektrodového povrchu. Byla odvozena kritéria, podle nichž je možno za určitých předpokladů i vypočítat jednotlivé rychlostní konstanty. Jelikož však velice snadno vznikají experimentální chyby, mohou být výpočty značně nepřesné.

Peroxid vodíku, jak bylo řečeno výše, se redukuje na aktivní platinové elektrodě pozitivněji než kyslík a zároveň při stejném potenciálu se oxiduje. Na polarografické (voltametrické) křivce vidíme při použití rotační diskové elektrody anodicko-katodickou vlnu.

[3]

2.3.2 Oxidační a redukční činidla

Látka, která při chemické reakci odevzdává kyslík nebo přijímá elektrony, se označuje jako oxidační činidlo, a látka, která přijímá kyslík nebo poskytuje elektrony, jako činidlo redukční. Obvykle se však těchto výrazů používá v poněkud užším smyslu. K vlastním oxidačním činidlům se obvykle počítají jen takové látky, u nichž se snaha odevzdávat kyslík nebo přijímat elektrony projevuje velmi výrazně ve vztahu k četným jiným látkám. Právě tak se k vlastním redukčním činidlům obvykle počítají jen takové látky, které mají velmi význačnou snahu odnímat kyslík jiným látkám nebo jim odevzdávat elektrony.

Taková oxidační činidla, jejichž schopnost odevzdávat kyslík nebo přijímat elektrony je zvlášť vyhraněná, se nazývají silná oxidační činidla. U slabých

oxidačních činidel není tato schopnost tak vyvinuta, vždy je však zřetelně patrná. Obdobně se také rozlišují silná a slabá redukční činidla. [3]

2.3.3 Rychlost elektrodových reakcí

Určení rychlosti a výsledku každé reakce vychází z vlastností reakční soustavy. Vzhledem k heterogennímu charakteru elektrodové reakce bude její rychlost obecně záviset na vlastnostech všech fází. Rychlost elektrodové reakce je jako u každé jiné chemické reakce daná rychlostní konstantou, která charakterizuje úměrnost rychlosti koncentracím reagujících látek. Rychlost elektrodové reakce je také exponenciální funkcí elektrodového potenciálu, přičemž rychlost katodické (redukční) elektrodové reakce vzrůstá směrem k negativním hodnotám elektrodového potenciálu, zatímco rychlost anodické (oxidační) elektrodové reakce vzrůstá se vzrůstem elektrodového potenciálu. Rychlost oxidační reakce (tj. množství látky, které se zoxidovalo na jednotkové ploše za jednotku času) je dána vztahem:

$$v_{ox} = k_{ox} \cdot c_{red} \quad (1)$$

a rychlost redukční reakce vztahem

$$v_{red} = k_{red} \cdot v_{ox} \quad (2)$$

Vliv materiálu elektrody na rychlost a mechanismus elektrodové reakce úzce souvisí s pojmem elektrokatalýza.

Vlivy materiálu elektrod na rychlost elektrodové reakce lze rozdělit do dvou skupin.

Jako primární se označují efekty spojené s přímým vlivem materiálu na rychlost elektrodové reakce. Jejich velikost závisí na velikosti interakce částic, které se účastní elektrodové reakce, s povrchem elektrody, což je také podmínkou k uskutečnění elektrodové reakce.

Rychlost elektrodové reakce obecně závisí také na přítomnosti jiných částic v elektrodovém mezifázi, které se elektrodové reakce nemusí přímo účastnit, jako jsou molekuly rozpouštědla a ionty základního elektrolytu. Vliv materiálu elektrody na stav těchto částic pak představuje zprostředkovaný vliv na rychlost elektrodové reakce. [3]

2.4 Voltametrie

Patří mezi analytické, nestacionární metody. Při voltametrických metodách jsou snímány závislosti proudu na potenciálu pracovní elektrody.

2.4.1 Princip metody

Mezi elektrody ponořené do roztoku elektrolytu je vkládáno měnící se napětí a je sledován procházející proud. Elektrodě je vnucován potenciál, který se definovaným způsobem mění s časem. Ze závislosti proudu na napětí usuzujeme druh a obsah sledované látky (tzv. elektroaktivní látky).

Rozlišujeme dva typy voltametrie, lineární nebo cyklickou.

Lineární voltametrii realizujeme obvykle na pevných elektrodách (platinové, uhlíkové). Při velkých rychlostech nárůstu se používá mikroelektrod, u kterých jsou malé nabíjecí proudy. [5]

U cyklické voltametrie se potenciál elektrody posouvá lineárně s časem od počátečního potenciálu do tzv. bodu zvratu. Poté následuje lineární posun zpět k počátečnímu potenciálu a celý cyklus lze znovu opakovat.

Základní zapojení ve voltametrii je tříelektrodové zapojení (pomocná, měřená polarizovatelná a referentní elektroda). Třetí elektrodu používáme, abychom dostali informace o procesech probíhajících jen na jedné z elektrod. Jako třetí elektrodu používáme elektrodu, které říkáme referentní. Referentní elektrodou neprochází téměř žádný proud. Referentní elektroda je zakončena tzv. Lugginovou kapilárou ústící blízko u povrchu pracovní elektrody, takže v tom místě je hodnota odporu mezi referentní a pracovní elektrodou malá. Tato metoda je vhodná pro případ, kdy se jedná o získání rychlých informací o elektrochemických vlastnostech elektrodově aktivních látek. [5]

2.5 Děje na měřené polarizovatelné elektrodě

Polarizace je jedním z konkrétních případů akce a reakce. Při vložení vnějšího napětí se elektroda snaží zabránit účinkům tohoto napětí, tedy průchodu proudu. Polarizace se projevuje při velmi malém aktivním povrchu elektrody. Prochází-li elektrolyzérem nebo galvanickým článkem proud, pak potenciály každé z elektrod nabudou hodnoty, jež se liší od rovnovážných hodnot, které by elektrody měly mít v témž systému bez průchodu proudu. Tento jev se nazývá polarizace elektrod. Příčinou polarizace je malá rychlost některého z dílčích dějů celkového elektrodového děje. Nejpomalejší proces určuje celkovou rychlost děje. Ostatní rychlejší děje se pak neprojeví. [7]

K elektrodovému procesu dochází v oblasti kolem elektrody. Elektrodový proces zahrnuje děje spojené s transportem elektroaktivní látky k elektrodě, vlastním elektrodovým dějem čili reakcí přenosu náboje a vylučováním produktu na elektrodě nebo jeho transportem od elektrody. [7]

2.6 Transport elektroaktivní látky k povrchu elektrody

Termodynamickou rovnováhu elektrolytu určuje splnění čtyř podmínek. Ve všech místech musí být stejné:

- chemické potenciály jednotlivých složek
- elektrický potenciál
- teplota
- musí být vyrovnány mechanické síly

Nesplnění některé z podmínek rovnováhy znamená, že v systému probíhá nějaký děj. Není-li stejná aktivita složky v různých místech roztoku, dochází k difusi složky; je-li na systém vloženo vnější elektrické pole, dochází k průchodu proudu; není-li všude stejná teplota, nastane převod tepla; působí-li mechanické síly (např. při míchání), dochází k proudění a k objemovým změnám. Tyto jevy obecně nazýváme transportní. Transport elektroaktivní látky je důležitý děj pro elektrochemická měření. Bereme v úvahu tři způsoby transportu při elektrodových reakcích. [9]

2.6.1 Difúze

Samovolný, neuspořádaný, termální pohyb částic následkem přítomnosti koncentračního gradientu, ke kterému dochází vždy, když na povrchu elektrody probíhá elektrodová reakce. U povrchu elektrody důsledkem odčerpání elektroaktivní látky vzniká difúzní vrstvička. V nemíchaném roztoku za přítomnosti indiferentního elektrolytu je difúze jedinou formou transportu elektroaktivních látek. V nepřítomnosti vnějšího elektrického pole a míchání se kladné i záporné ionty pohybují stejným směrem, takže elektrický proud neprochází. Difúze tedy představuje tok látky analogický toku ve vnějším silovém poli. Vnější hnací síla zde ovšem není, jako hnací síla zde působí u roztoků neelektrolytů gradient chemického potenciálu. U roztoků elektrolytů je to gradient elektrochemického potenciálu.

[9]

2.6.2 Migrace

Pohyb nabitých částic mezi elektrodami, na něž bylo vloženo napětí. Elektrický proud prochází roztokem důsledkem migrace nabitých částic. Proud procházející vnějším okruhem musí být vyvážen tokem iontů roztokem v prostoru mezi elektrodami (kationty putují ke katodě, anionty k anodě). Přenos náboje nemusí být realizován nabitými částicemi, které podléhají elektrodové reakci, může být realizován jakýmkoliv nabitými částicemi přítomnými v roztoku.

[9]

2.6.3 Konvekce

Je to pohyb, který je dán mechanickými silami. Samovolná konvekce je způsobena malými rozdíly v hustotě vzorku, teplotními změnami, otřesy nebo vibracemi vzorku. Při provádění elektrolýzy v průmyslu bývá obvykle roztokem mícháno nebo elektrolyt protéká kolem elektrody. Jedná se o formy vynucené konvekce, kterou se značně zvyšuje hodnota procházejícího proudu.

[9]

3 Elektrolyty a jejich vlastnosti

Elektrolytem nazval Arrhenius jakoukoliv látku, která ve vodném roztoku disociuje za vzniku iontů. Silný elektrolyt tvoří látka, která ve vodném roztoku disociuje zcela (např. chlorid sodný NaCl), slabý pak látka, která disociuje jen částečně, poněvadž část ji zůstává v molekulární formě. Tak například silná kyselina (H_2SO_4 , HNO_3 , HCl, HClO_4) poskytuje silný elektrolyt obsahující oxoniové kationy, silná zásada (NaOH, KOH) naopak dává silný elektrolyt s hydroxylovými anionty. Elektrolyt ovšem také můžeme získat rozpuštěním různých solí nebo jiných látek. Díky přítomnosti pohyblivých kladně či záporně nabitých iontů je elektrolyt schopen vést elektrický proud. [10]

Existují dva základní mechanismy, jak během rozpouštění tyto ionty vznikají. Prvním způsobem je disociace pevných iontových sloučenin. Iontovou sloučeninou rozumíme jakoukoliv chemickou látku, pro jejíž molekuly je charakteristická iontová vazba. Druhá možnost vzniku iontů je ionizace látek s polární kovalentní vazbou. Tyto látky se vyznačují molekulami s malým dipólovým momentem vyvolaným dvěma opačnými náboji na obou koncích molekuly. [10]

3.1 Vodivost elektrolytů

V roce 1857 švýcarský fyzik Rudolph Clausius jako první zjistil, že molekuly elektrolytických látek se v roztocích štěpí na ionty. S. Arrhenius v roce 1883 vypracoval teorii elektrolytické disociace. Na tyto práce navázal v roce 1889 německý chemik Friedrich Kohlrausch, který prokázal mnohými experimenty, že vedení elektrického proudu v elektrolytech podléhá Ohmovu zákonu. V této době byla rovněž pro elektrolyty definována vodivost a specifická vodivost. [10]

Podobně jako v jiných (elektronových) vodičích, i v elektrolytech platí Ohmův zákon

$$\Delta U = R \cdot I, \quad (3)$$

kde ΔU je úbytek napětí (V), R je odpor (Ω) a I je protékající proud (A). Celkový odpor lze opět určit ze vztahu

$$R = \rho \cdot \frac{l}{S}, \quad (4)$$

kde ρ je měrný odpor nebo rezistivita (Ωm), l je délka cesty (m) a S je průřez, kterým proud protéká (m^2). V elektrochemii je však výhodné počítat s konduktancí a měrnou konduktancí či konduktivitou

$$G = \frac{1}{R} = \gamma \cdot \frac{S}{l} \quad (5)$$

kde G je celková konduktance (S) a γ konduktivita (S/m).

V kovech je proud přenášen elektrony, které se volně pohybují v krystalové mřížce kovu, kdežto ve vodných roztocích proud přenášejí kladně a záporně nabitě hmotné částice, které se protisměrně pohybují v roztoku.

3.1.1 Iontová vodivost

Vodivost iontů je zapříčiněna vodivostí iontů v krystalu. Ta je umožněna buď existencí dutin, tunelů či jiných prázdných prostor v mřížce nebo odchytkami od ideální struktury.

Za nepřítomnosti elektrického pole ionty v elektrolytu konají neuspořádaný tepelný pohyb. Jakmile do elektrolytu (iontového vodiče) ponoříme elektrody, na které je připojené jednosměrné elektrické napětí, tak elektrické pole uvnitř elektrolytu vyvolá usměrněný pohyb volných iontů. Kladné ionty (kationty) směřují k záporné elektrodě a záporné ionty (anionty) ke kladné. Přes elektrolyt teče elektrický proud. Zpočátku elektrolytem prochází slabý proud, který rychle zanikne. Trvalý proud v elektrolytu vzniká, až když překročíme jisté hraniční napětí U_r , nazvané rozkladné napětí. Slabý proud, který prochází elektrolytem před dosáhnutím rozkladného napětí, vzniká tím, že produkty elektrolýzy difundují z elektrod do roztoku, přičemž nahrazování jejich úbytku způsobuje přechod ekvivalentního proudu. Pro napětí U větší než U_r je proud lineární funkcí napětí, takže platí:

$$U = U_r + RI \quad (6)$$

kde R je při stálé teplotě konstanta a nazývá se odpor elektrolytu. [9]

3.2 Rozdělení elektrolytů

Existují tři základní typy elektrolytů – tuhé, tekuté a gelové elektrolyty.

3.2.1 Tuhé elektrolyty

Iontově vodivé polymery byly jako pevné elektrolyty článků poprvé vyzkoušeny koncem sedmdesátých let. Tyto elektrolyty obsahují pevný polymer, např. PEO (polypropylen), lithiovou nebo jinou sůl a keramický oxid Al_2O_3 . Kationtové převodové číslo závisí na objemu přidané keramiky. Experimentálním sledováním se zjistilo, že velikost částic Al_2O_3 by měla být menší než $0,3\mu\text{m}$, aby se dosáhlo vysokých převodových čísel. Avšak je obtížné tvarovat z těchto materiálů tenké vrstvy, protože jsou velmi nestabilní ve vlhkých podmínkách. Lze také využít dielektrické nebo izolační porézní vrstvy, které spontánně vstřebávají vodu pocházející ze vzdušného prostředí. Pokud je tato vrstva vložena mezi dvě elektrody s napětím větším než 1,3V, voda se rozloží na H^+ a OH^- , které fungují jako nosiče iontů. [9]

3.2.2 Tekuté elektrolyty

Látky, jejichž roztoky vedou elektrický proud, dělíme na ionofory a ionogeny. Ionofor je látka, jejíž krystal se skládá výhradně z iontů. Vodivost roztoku ionoforu závisí na koncentraci a dále na dielektrické konstantě a viskozitě rozpouštědla. Ionogen je látka, jejíž krystaly se skládají z molekul (skupin kovalentně vázaných atomů) a která při reakci s vhodným rozpouštědlem vytváří ionty. Typickým příkladem takové látky je kyselina octová: krystaly se skládají z molekul CH_3COOH a ledová kyselina octová nevede elektrický proud. Jejím rozpuštěním v amoniaku vznikají octanové a amonné ionty. Tyto ionty se pak chovají v amoniaku jako ionty chloridu sodného, pokud jde o závislost na experimentálních proměnných. Jinými slovy, ionofor v čistém stavu obsahuje ionty, zatímco z ionogenů vznikají ionty jen při reakci s rozpouštědlem o větší nebo menší kyselosti.

3.2.3 Gelové elektrolyty

Většinou se jedná o tekuté elektrolyty, do nichž se přidá polymerní složka ve vyváženém poměru tak, aby proces polymerace vytvořil gelovou strukturu.

Používanými polymery jsou:

polypropylen PEO

polyvinylpyrrolidon PVP

polyethylenimin PEI

polypropylenglykol–methylemethakrylát PPG-PMMA

polyperfluorosírová kyselina (Nafion)

superacryl SA a další

Elektrolyty: LiClO_4 , LiCF_3 , H_3PO_4 , $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, a další většinou sloučeniny alkalických kovů. [6]

3.3 Polymerní gelové elektrolyty

Hlavním úkolem při výzkumu litino-iontových baterií bylo od 60. a 70. let 20. století, tedy od doby středně-východní ropné krize, nalézt nové materiály, které by nahradily dosud používané kapalně elektrolyty. Použití bezvodých kapalných elektrolytů přináší některé nevýhody, především možnost vylití a nutnost práce ve zvolené poloze. Pro sekundární litinové články je dále kritické nabíjení záporné elektrody z kovového lithia, což je v podstatě elektrochemické vylučování kovu. Reakcí mezi kovovým lithiem a elektrolytem na povrchu záporné elektrody vzniká povlak špatně vodivých sloučenin, které umožňují tvorbu kovového lithia jen ve svých mechanických defektech. Lithium se proto tvoří ve formě nesouvislých agregátů, a to zpravidla jehličkovitých, vláknitých a i jinak nepravidelných útvarů.

Již v osmdesátých letech 20. století se proto objevily snahy o vývoj polymerních látek s dostatečnou vodivostí. Tyto elektrolyty byly založeny na bázi polyethylenoxidu (PEO), což je polymer obsahující strukturní jednotku

[CH₂ – CH₂ – O]_n. Příprava tenkých filmů tohoto materiálu se prováděla tak, že se PEO rozpustil v těkavém rozpouštědle, zpravidla acetonitrilu, obsahujícím např. chloristan lithný. Po odpaření organického rozpouštědla v absolutně suché atmosféře vznikla fólie o tloušťce 50 - 80 μm.

Zásadním problémem těchto elektrolytů je značná teplotní závislost jejich vodivosti. Za teplot okolo 20°C je měrná vodivost velmi nízká – $\gamma \approx 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$. Tento problém se měl řešit přidavkem plastifikátorů, známých z technologie plastů. Přidavkem polyethylenglykol-dimethyletheru se vodivost zvýší asi o dva řády, ale pouze v oblasti nízkých teplot pod 0°C. Za běžných teplot k významnému nárůstu vodivosti nedošlo.

Nejnovější vývoj v oblasti aprotických elektrolytů představují elektrolyty gelové. Ty vycházejí z opačné představy než tomu bylo u materiálů předchozích. Zatímco elektrolyty 2. generace na bázi PEO jsou látky, u nichž je polymer změkčen plastifikátorem, gelové elektrolyty lze naopak považovat za roztok elektrolytu, který je uzavřen v zesíťované struktuře polymeru. Tyto materiály se nazývají také polymerní elektrolyty 3. generace.

Principem přípravy těchto gelových elektrolytů je kombinace těchto složek: polymerní sítě vhodného složení, chemických vlastností a míry síťování (např. polyvinylchlorid či jeho kopolymery) a iontového elektrolytu ve vhodném rozpouštědle. Přítomnost kovového lithia vylučuje použití vody a alkoholů, vhodnými rozpouštědly jsou acetonitril, propylenkarbonát, ethylenkarbonát či dimethoxyethan. Jako lithná sůl se používá chloristan, hexafluorofosforečnan nebo tetrafluoroboritan. Podmínkou pro jejich použití je jejich dokonalé vysušení.

Pro vznik gelové struktury elektrolytu se používají tyto tři možnosti:

tepelným formováním

světelným formováním

chemickým formováním

3.3.1 Vlastnosti polymerních gelových elektrolytů

Polymerní elektrolytické gely jsou dnes nejvíce progresivními elektrolyty. Jejich výhoda spočívá v možnosti nanášení a tvarování v polotekuté až tuhé formě. Tato vlastnost umožňuje velmi levné a spolehlivé technologické postupy. Jednou z podmínek pro použití polymerních elektrolytických gelů např. v elektrochromických zobrazovačích je jejich světelná propustnost. Ta se odvíjí od prvku používaného jako iontový vodič a látky, do níž je iontový vodič implementován. Další vlastností nutnou pro rozšíření těchto materiálů je jejich velká měrná vodivost (malý elektrický odpor).

[6]

3.3.2 Využití polymerních gelových elektrolytů

Polymerní elektrolyty a v současné době hlavně gelové polymerní elektrolyty lze využít hned v několika odlišných aplikacích. V akumulátorech a superkondenzátorech nahrazují tekutý elektrolyt, protože je chemicky a elektricky stabilnější, v elektrochromickém zobrazovači jsou ionty z elektrolytu vkládány do struktury elektrochemického interkalačního materiálu, obsahujícího barevná centra pro absorpci záření ve viditelné části spektra a majícího směsnou - iontovou a elektronovou vodivost pro udržení elektroneutality. V tomto zobrazovači je gelový elektrolyt daleko výhodnější než tekutý, jelikož nehrozí nebezpečí vysychání nebo vytečení elektrolytu.

[1,8]

4 Experimentální část pro přípravu gelových elektrolytů

4.1 Seznam látek a koncentrací pro jednotlivé vzorky

Vzorek č. 1 1M LiClO_4 + PC

Vzorek č. 2 1M LiClO_4 + PC + SA + MMA + 0.05M Fc

Vzorek č. 3 1M LiClO_4 + PC + ABIN + MMA + 0.05M Fc

Vzorek č. 4 LiClO_4 + PC + 3wt% Al_2O_3 + SA + MMA + 0.05M Fc

Vzorek č. 5 LiClO_4 + PC + 7wt% Al_2O_3 + SA + MMA + 0.05M Fc

Vzorek č. 6 LiClO_4 + PC + 3wt% Al_2O_3 + ABIN + MMA + 0.05M Fc

Vzorek č. 7 LiClO_4 + PC + 7wt% Al_2O_3 + ABIN + MMA + 0.05M Fc

Tab. č. 2.: Koncentrace látek pro jednotlivé vzorky:

vzorek	jednotka	vzorek č. 2	vzorek č. 3
$m(\text{LiClO}_4)$	g	0,1064	0,1064
$V_{(\text{PC})}$	ml	1	1
$V_{(\text{MMA})}$	ml	1,5	1,75
$m_{(\text{SA})}$	g	0,7	-
$M_{(\text{EDMA})}$	μl	-	10,5
$M_{(\text{AIBN})}$	g	-	0,027
$M_{(\text{Al}_2\text{O}_3)}$	g	-	-
Fc	g	0,093	0,093

vzorek	jednotka	vzorek č. 4	vzorek č. 5	vzorek č. 6	vzorek č. 7
$m(\text{LiClO}_4)$	g	0,1064	0,1064	0,1064	0,1064
$V_{(\text{PC})}$	ml	1	1	1	1
$V_{(\text{MMA})}$	ml	1,5	1,5	1,75	1,75
$m_{(\text{SA})}$	g	0,7	0,7	-	-
$M_{(\text{EDMA})}$	μl	-	-	10,5	10,5
$M_{(\text{AIBN})}$	g	-	-	0,027	0,027
$M_{(\text{Al}_2\text{O}_3)}$	g	0,1051	0,2559	0,0919	0,237
Fc	g	0,093	0,093	0,093	0,093

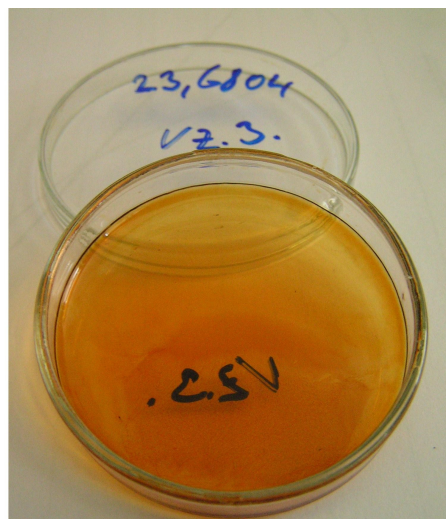
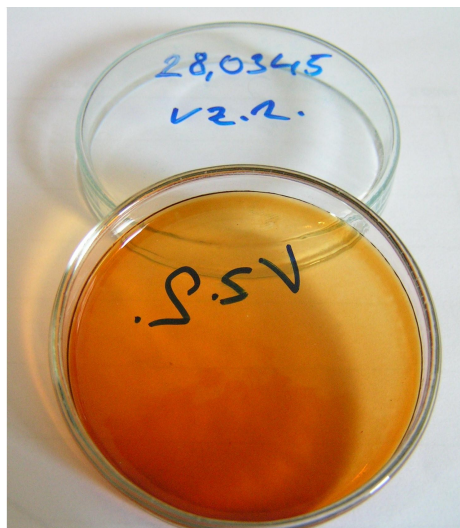
4.2 Příprava elektrolytů

Nejprve jsem si připravil roztok LiClO_4 + propylenkarbonát (PC), který se používá jako rozpouštědlo a pro zvýšení vodivosti elektrolytu. Do nádoby o obsahu 25ml jsem namíchal propylenkarbonát s chloristanem lithným dle hodnot zadání. Tento roztok jsem použil pro každý ze vzorků v poměru 1 ml.

Pak jsem si navázil a popsal pro jednotlivé vzorky Petriho misky o průměru 3cm. Nejprve jsem pracoval na přípravě vzorku dva a tři, které byly bez aluminia. Pro patřičné promíchání mi napomohla ultrazvuková míchačka a foukání dusíku. Pro zabránění vysoušení vzorků jsem použil exsikátor. Vzorek dva a tři jsem v tekutém stavu umístil do Petriho misek. Vzorky, které obsahovaly superacryl (SA) jsem vkládal do pece na dobu 2,5 hodiny při teplotě 90°C a vzorky s AIBN na dobu 2 hodin a při teplotě 80°C .

Obr. č.1.: Výsledné vzorky č.2 (1M LiClO_4 + PC + SA + MMA + 0.05M Fc)

a č.3. (1M LiClO_4 + PC + ABIN + MMA + 0.05M Fc)



Tab. č.3.: Váha Petriho misek při jednotlivých fázích měření:

Petriho miska pro vzorek číslo:	Váha misek bez vzorku [g]	Váha misek se vzorkem před pecí [g]	Váha misek se vzorkem po peci [g]
2	28,0345	30,8779	30,2002
3	23,6804	26,5061	26,0015
4	32,5392	35,0252	34,6382
5	30,5940	33,2424	32,8178
6	33,5984	35,9873	35,4311
7	32,9570	35,2312	34,7329

Stejně jsem pokračoval i s dalšími vzorky dle zadání, které obsahovaly aluminium. Po vytažení z pece jsem zjistil, že u vzorků číslo 4, 5, 6, 7 nedošlo k vytvoření gelové struktury podle mých představ. Došlo k tomu jak lze vidět z obrázku č.2., že aluminium Al_2O_3 se usadilo na dně Petriho misek. Myslel jsem, že nedošlo k dostatečnému promíchání pomocí ultrazvukové lázně. Proto jsem tyto vzorky vytvořil znovu a zaměřil jsem se na jejich promíchání. Po vytažení z pece jsem ale zjistil, že v míchání problém nebyl. Proto jsem zkusil vše znovu, ale s tím, že jsem použil Petriho misky o průměru už ne 3cm, ale 5cm. Vše se ale opakovalo znovu i přesto, že výška gelu v poměru dle zadání a Petriho misky se dost zmenšila. Vznikla znovu nehomogenní struktura gelu, kde si aluminium sedlo během vytvrzení gelu v peci na dno Petriho misky a tím se stal gel neměřitelným.

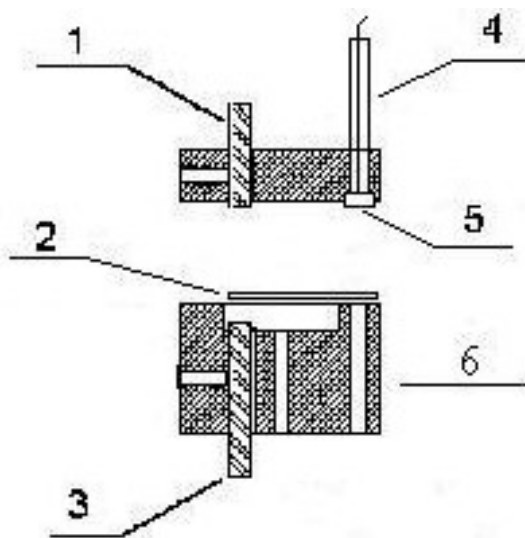
Obr. č. 2.: Vzorek obsahující aluminium Al_2O_3 .



4.3 Voltametrická měření v prostředí gelových elektrolytů

Elektrochemický výzkum gelových elektrolytů se pohybuje na hranici mezi pevnou a kapalnou fází. Jsou využívány známé metody a přístroje, ale v některých případech je nutné upravit je či dokonce vyvinout zcela nové tak, aby vyhovovaly specifickým požadavkům.

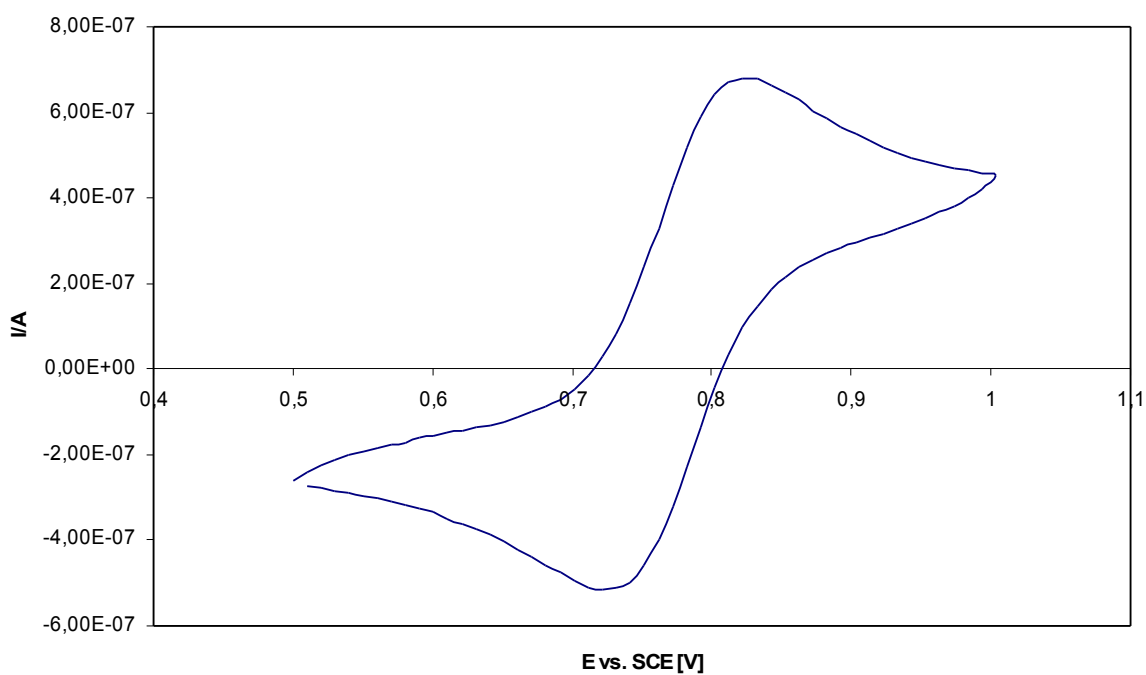
K oblastem výzkumu, pro které je nutno vyvinout nové postupy a zařízení, patří cyklická voltametrie v prostředí gelových elektrolytů. Pro tyto účely byla vyvinuta PTFE cela (obr.č. 3).



Obr. č.3.: Schéma nádoby pro cyklickou voltametrii v prostředí gelového elektrolytu: 1 – pomocná elektroda (uhlíkový váleček), 2 – gel se studovanou látkou, 3 – pracovní elektroda (uhlíkový váleček), 4 – referentní elektroda, 5 – gel referentní elektrody (PMMA-Cd-Cd(ClO₄)₂), 6 – PTFE nádoba. [4]

Výsledky voltametrie vzorků č. 2 a 3.

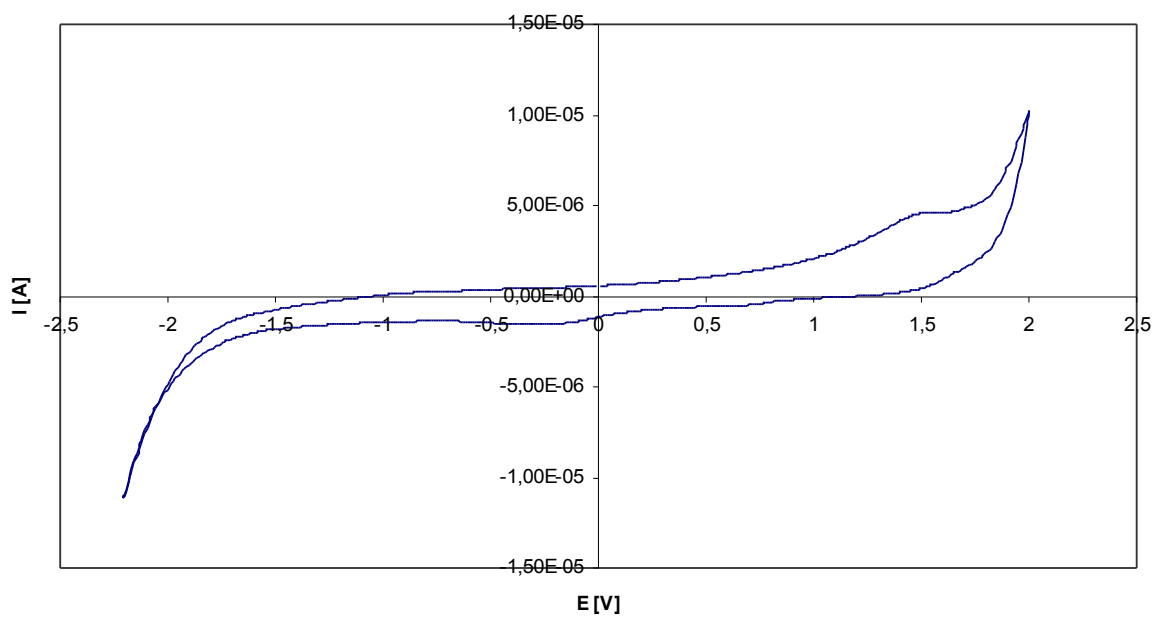
Obr. č.4.: Cyklická voltametrie elektrolytu vzorku č.2 1M LiClO₄ + PC + SA + MMA + 0.05M Fc (Teplota měření 25°C, pátý scan).



Tab. č.4.: Potenciál a proudu peaku pro obrázek č. 4.

SCE		pozice [V]	výška proudu [A]
	Peak 1	0,802	6,412 E-07
	Peak 2	0,722	-5,163 E-07

Obr. č.5. Cyklická voltametrie elektrolytu vzorku č.3 1M LiClO₄ + PC + AIBN + MMA+0.05M Fc (Teplota měření 25°C, pátý scan).



Tab. č.5.: Potenciál a proudu peaku pro obrázek č. 5.

SCE		pozice [V]	výška proudu [A]
	Peak 1	1,511	4,60E-06
	Peak 2	0,695	-5,00E-07
	Peak 3	-0,131	-1,46E-06

4.4 Použité chemikálie

pro přípravu gelových elektrolytů jsem použil tyto látky:

LiClO ₄	Chloristan lithný
PC	Propylenkarbonát (99,7%; obsah vody pod 0,005%)
SA	Superacryl (Syntetická bazální pryskyřice)
MMA	methylnmethakrylát (99%)
AIBN	Azobisisobutyronitrile
Al ₂ O ₃	keramický oxid (42 – 47nm Aldrich)
Ferrocen	(98%)

4.5 Použité přístroje

Základním přístrojem pro elektrochemický výzkum byl Eco Autolab. Pro vyhodnocení naměřených dat byl použit software dodávaný spolu s tímto přístrojem. Pro změření jsem použil PTFE celu pro výzkum gelových elektrolytů. Dále mi pro přípravu a vytvoření gelového elektrolytu pomohly tyto pomůcky:

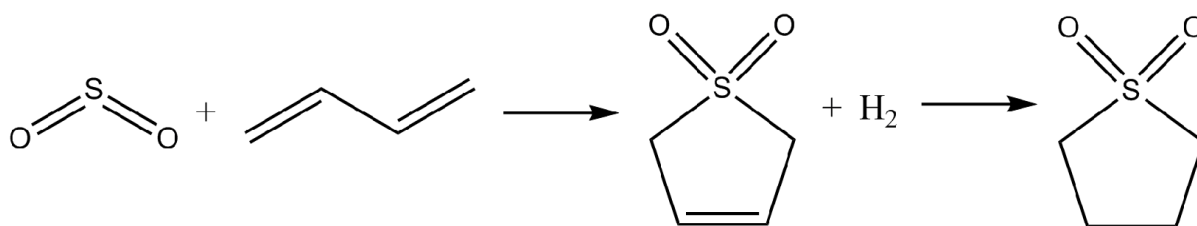
váha (Mettler AE200)
ultrazvuková míchačka (Elma S10H, f = 50/60 Hz)
zařízení pro možnost regulaci dusíku Manostat
sušárna (Memmert UM 500)

5 Zjišťování teploty tuhnutí sulfolanu

5.1 Sulfolan

Sulfolan je čistý bezbarvý roztok, obvykle se používá v chemickém průmyslu, jako extra aktivní destilační rozpouštědlo nebo reakční rozpouštědlo. Sulfolan byl původně vyvinut v Shell Oil Company v roce 1960 jako rozpouštědlo pro čistý butadiene (butadiene je důležitá průmyslová chemikálie, používaná jako monomer ve výrobě syntetické gumy).

Sulfolan je klasifikován jako sulfon, skupina organosloučenin síry obsahující sufonylovou skupinu a funkční skupiny. Skupina sulfonylu je atom síry vázaný dvojnými vazbami s dvěma atomy kyslíku. Dvojitá vazba kyslíku je vysoce polární, což umožňuje jeho výbornou rozpustnost ve vodě, přičemž čtyři karbonové prsteny zajišťují nepolární stabilitu. Tyto vlastnosti jej umožňují mísitelnost s vodou i s uhlovodíky. Z toho vyplývá jeho široké použití jako rozpouštědlo pro čištění směsí uhlovodíků.



Obr. č.6.: Chemické stavba sulfolanu.

Originální metoda, která byla vyvinuta společností Shell Oil Company byla prvně získána z butadienu s reakcí síry s dvěma atomy kyslíku. Tento získaný sulfolen, který je hydrogenizován, používán jako katalyzátor pro výrobu sulfolanu.

Sulfolan je široce používaný jako průmyslové rozpouštědlo, hlavně k získání aromatických hydrokarbonátů pro hydrokarbonové směsi a čištění přírodního plynu.

[11]

5.2 Tuhnutí

Ochlazujeme-li kapalinu vzniklou táním krystalické látky, mění se při teplotě tuhnutí v pevné těleso téže teploty. Hovoříme o tuhnutí látky. Pro chemicky čisté látky je teplota tuhnutí látky rovna teplotě tání za téhož vnějšího tlaku.

Při tuhnutí nevzniká pevné skupenství okamžitě. Dosáhne-li kapalina teploty tuhnutí, začnou se v kapalině vytvářet vlivem vazebných sil kondenzační jádra (zárodky). K nim se postupně připojují a pravidelně uspořádávají další částice látky. V tavenině tak vzniká při krystalizaci soustava volně se pohybujících krystalků nepravidelného tvaru. V okamžiku, kdy všechna látka ztuhne, se krystalky vzájemně dotýkají a vytvářejí zrna. Tímto způsobem vzniká krystalizací polykrystalická látka, jejíž vlastnosti jsou ovlivněny velikostí zrn.

Pokud se v tavenině vytvoří pouze jeden zárodek, k němuž se postupně připojují další částice látky, vzniká monokrystal. V technické přípravě monokrystalů se jako zárodek používá malý monokrystal téže látky, který se vnoří do taveniny. Táhne-li se pak zárodečný krystal pomalu z taveniny a zajistí-li se dostatečný odvod energie na rozhraní pevného a kapalného skupenství, vyroste z taveniny monokrystal větších rozměrů.

Při tuhnutí čisté látky se často stává, že zárodky pevného skupenství se vytvoří až za teploty menší, než je teplota tuhnutí dané látky. Kapalinu, která má nižší teplotu, než je teplota tuhnutí dané látky, nazýváme podchlazená kapalina (přechlazená kapalina). Přechlazenou kapalinu lze pak převést do pevného skupenství vhozením několika krystalků dané pevné látky, čímž přejde rychle v pevnou látku a teplota vzroste na teplotu tuhnutí. Někdy stačí též prudce trhnout nádobou s danou kapalinou.

Při tuhnutí odevzdává kapalina svému okolí skupenské teplo tuhnutí, které je stejné jako skupenské teplo tání pevného tělesa z téže látky a stejné hmotnosti. Samozřejmě, že také měrné skupenské teplo tuhnutí je u téže látky stejné jako měrné skupenské teplo tání.

[12]

5.3 Změna objemu těles při tání a tuhnutí

Většina látek při tání zvětšuje svůj objem a při tuhnutí ho zmenšuje. Existují ale látky (led, antimon, bismut, některé slitiny, ...), které při tání svůj objem zmenšují a při tuhnutí zvětšují.

U ledu je relativní zvětšení objemu největší - asi 9 %, což souvisí s jeho krystalovou strukturou. Krystalová mřížka ledu je prostoupena prostornými kanálky. Při tání se krystalová mřížka bortí a volný prostor postupně zaplňují molekuly vody. Odtud je tedy zřejmé, že neupořádanému rozložení molekul vody odpovídá menší objem než uspořádanému rozložení v krystalové mřížce ledu.

Teplota tání krystalické látky závisí také na vnějším tlaku. U látek, u nichž je tání doprovázeno zvětšením objemu, roste při zvýšení tlaku také teplota tání. Je-li tání doprovázeno zmenšením objemu, pak se při zvýšení vnějšího tlaku sníží teplota tání látky. U ledu způsobí zvýšení tlaku o 10^5 Pa pokles teploty o 7,5 mK. Tento jev lze demonstrovat regelací ledu (znovu zamrznutím ledu). Pomocí tohoto jevu bývá často vysvětlována kluzkost ledu (při bruslení, ...) v důsledku zvýšeného tlaku klesá teplota tání a led částečně odtává. Přesnější pokusy ukázaly, že tenká vrstva vody podmiňující kluzkost ledu vzniká při tření brusle o led - konáním práce se zvětšuje vnitřní energie tenké povrchové vrstvy ledu a tak led na povrchu taje.

Zvětšení objemu při tuhnutí vody má značný význam v přírodě. Led má menší hustotu než voda a proto plave na vodě a svou malou tepelnou vodivostí zabraňuje zamrznutí vody do větších hloubek. Led vzniklý při zamrznutí způsobuje také rozrušování skal, praskání zdiva a další problémy. [12]

5.4 Měrná elektrická vodivost

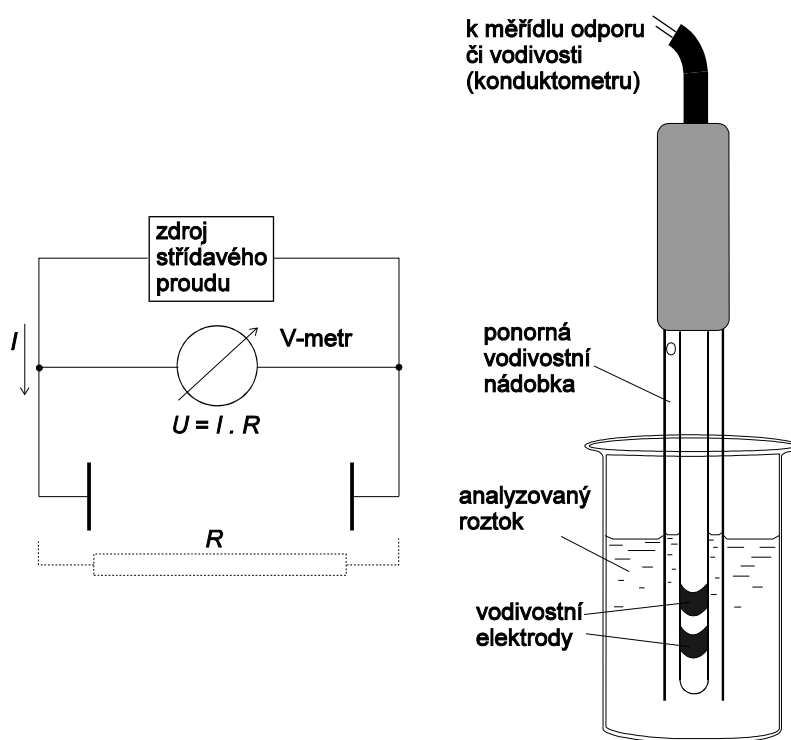
Konduktivita (měrná elektrická vodivost) je fyzikální veličina, která popisuje schopnost látky dobře vést elektrický proud. Látka, která je dobrým vodičem, má vysokou hodnotu konduktivity, špatně vodící látky mají nízkou hodnotu konduktivity. Konduktivita závisí na teplotě, zejména u polovodičů je tato závislost velmi významná. [13]

Konduktometrie

- je elektroanalytická metoda, při níž se analyt stanovuje na základě měření určité elektrické vlastnosti roztoku jako celku. Při měření vodivosti se používá střídavý proud. [13]

Nízkofrekvenční konduktometrie (101 až 104 Hz)

Vodivostní nádobka - dvouelektrodové uspořádání:



Obr. č.7.: Schéma měření vodivosti v dvouelektrodovém uspořádání a příklad praktické vodivostní nádoby, R = celkový odpor ve vodivostní nádobce.

Podmínky při měření nízkofrekvenční vodivosti

Pt elektrody se pokrývají Pt černí. Elektrody jsou ve vodivostní nádobce fixovány ve stabilní poloze, aby se neměnilo jejich geometrické uspořádání a tím i hodnota konstanty nádoby. Při přesných měření měrné vodivosti je nutné vodivostní nádoby temperovat. Hodnota odporové konstanty nádoby se určí měřením vodivosti roztoku elektrolytu, známé měrné vodivosti (KCl).

[13]

Elektrochemická impedanční spektroskopie, EIS

Elektrochemické cely lze popsat náhradními obvody, v nichž vystupují rezistory (představující ohmické odpory) a kondensátory (představující kapacitance). Při průchodu střídavého proudu sinusového průběhu celou, chová se cela jako impedance mající reálnou a imaginární složku. Studium závislosti imaginární a reálné složky impedance na frekvenci střídavého proudu umožňuje odhalit a charakterizovat jednotlivé komponenty náhradního obvodu elektrochemické cely.

[13]

6 Experimentální část pro pozorování teploty tuhnutí sulfolanu

Postup měření

Měření proběhlo v Dewardově nádobě, kterou jsem do poloviny naplnil vodou a postupně ochlazoval ledem. Když jsem se dostal s teplotou do okolí 0°C , tak jsem do nádoby umístil připravený vzorek, v kterém jsem měl elektrodu digitálního měřiče teploty, který s pomocí počítače ukládal naměřené hodnoty. Při měření jsem měl umístěn v okolí vzorku drátek, kterým jsem po celou dobu zaznamenávání hodnot míchal, aby postupně došlo k celkovému vytvrzení látky. Tak jsem postupoval u všech prvních pěti vzorků sulfolanu s chloristanem lithným.

Posledních 5 vzorků, které obsahovali sulfolan a Propylen karbonát jsem nejprve zkoušel ochlazovat s pomocí ledu. Poslední vzorek se mi však nepodařil ochladit na požadovaný stav. Tak jsem namísto ledu použil Ethanol a kysličník uhličitý (suchý led), kterým jsem nakonec využil pro měření všech posledních pěti vzorků, abych zachoval linearitu naměřených hodnot.

Obr. č.8.: Ukázka vzorku sulfolanu s LiClO_4 při vkládání do Dewardovi nádoby.

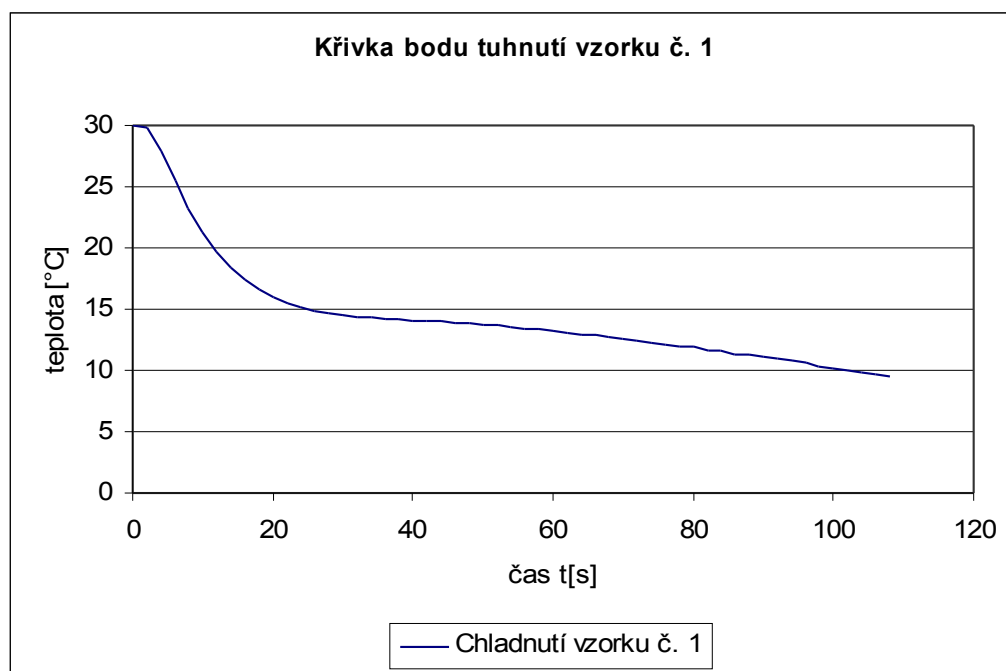


Výsledné grafy měření jednotlivých vzorků

Vzorky s různou koncentrací chloristanu lithného v sulfolanu jsem chladil pomocí ledu.

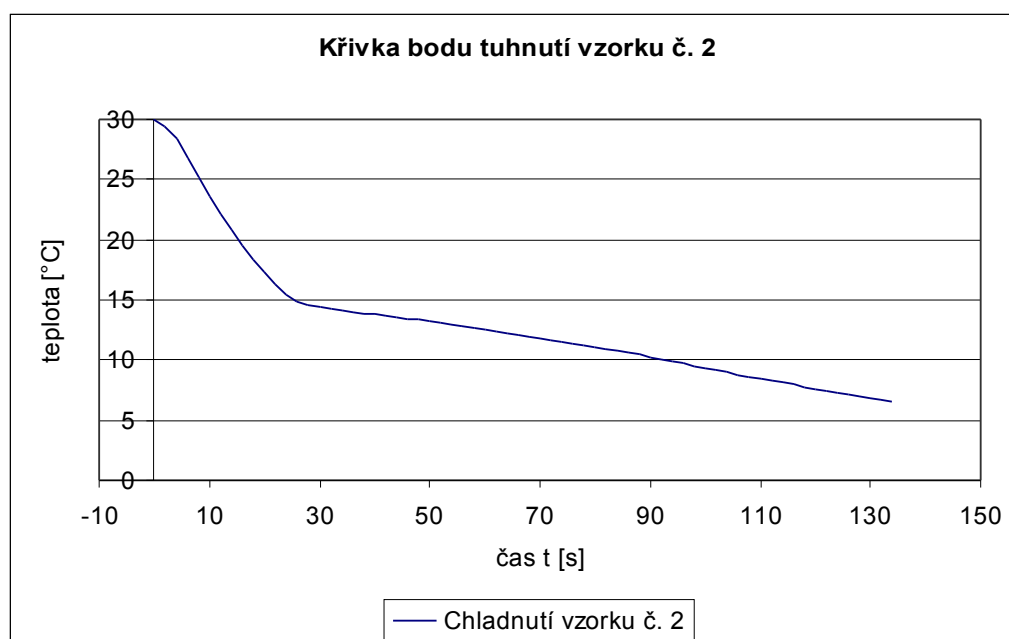
Vzorky č.1: Sulfolan....5 ml, LiClO_4 0,106 g

Bod tuhnutí nastal při teplotě 15,13 °C.



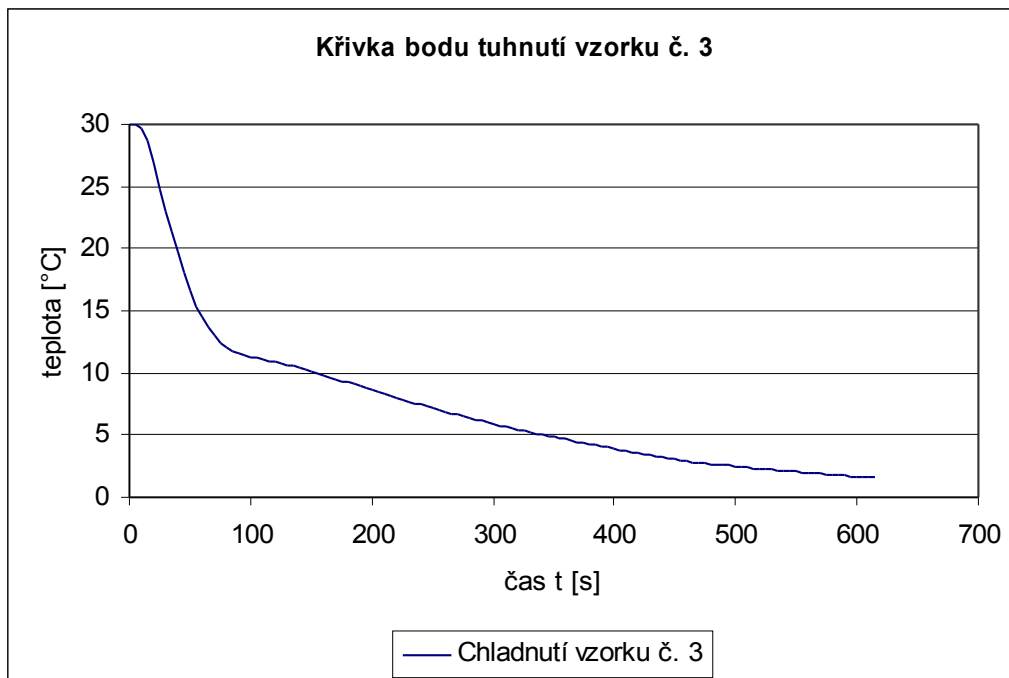
Vzorek č. 2: Sulfolan....5 ml, LiClO_4 0,186 g

Bod tuhnutí nastal při teplotě 14,4 °C.



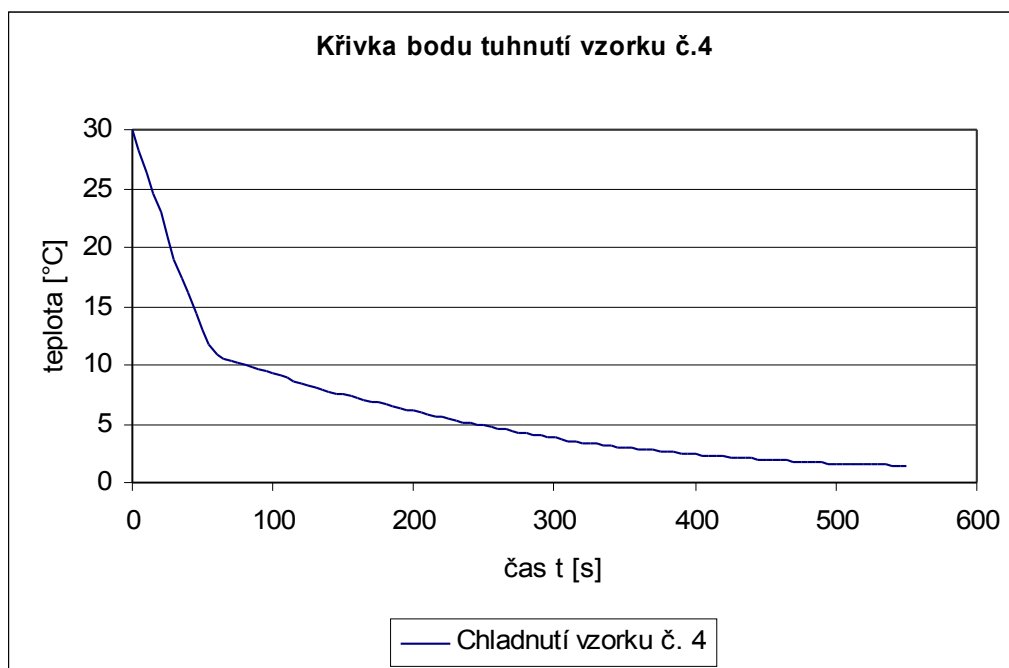
Vzorek č. 3: Sulfolan....5 ml, LiClO₄0,266 g

Bod tuhnutí nastal při teplotě 11,63 °C.



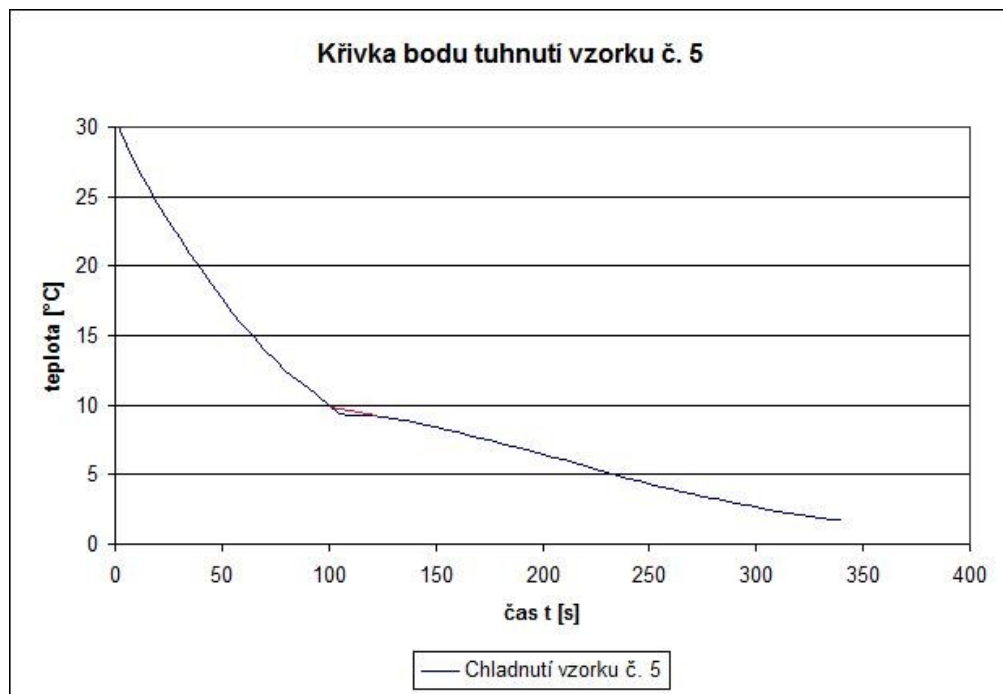
Vzorek č. 4: Sulfolan....5 ml, LiClO₄0,346 g

Bod tuhnutí nastal při teplotě 10,58 °C.

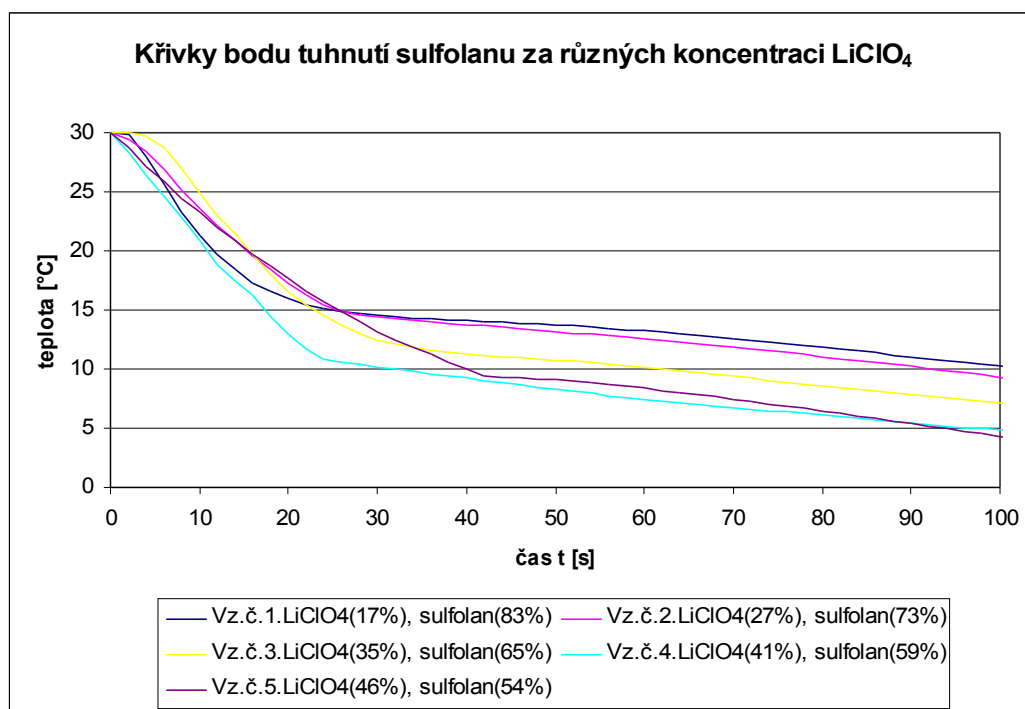


Vzorek č. 5: Sulfolan....5 ml, LiClO_4 0,426 g

Bod tuhnutí nastal při teplotě 9,93 °C.



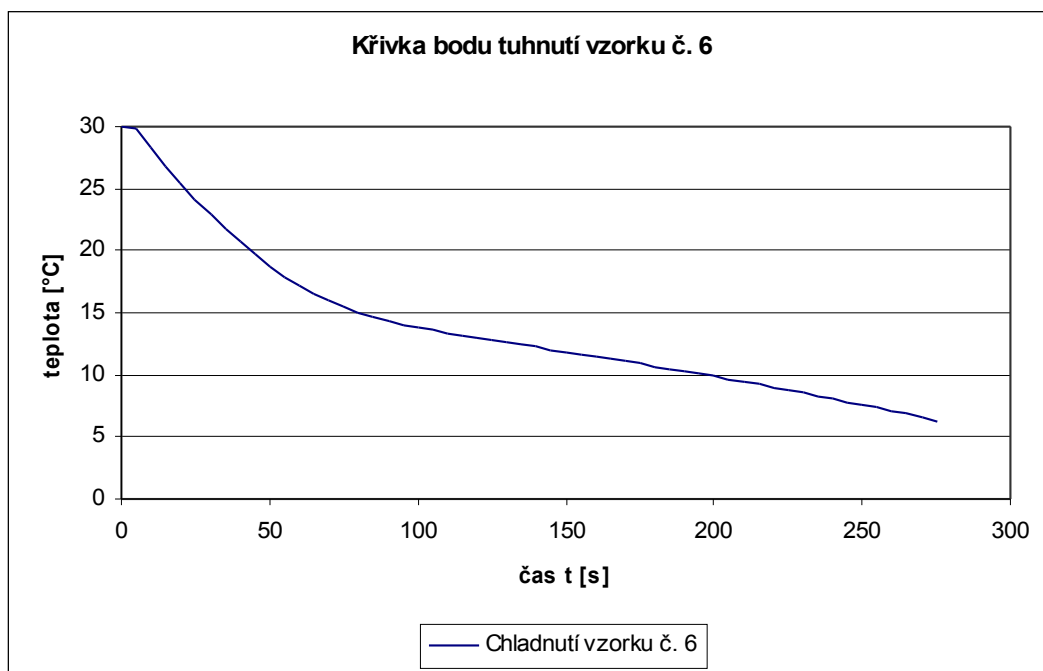
Srovnání závislostí průběhů, kdy jsem hledal pomocí snižování teploty bod tuhnutí u vzorků, které obsahovali sulfolan s různou koncentrací LiClO_4 .



Vzorky s různou koncentrací propylen karbonátu v sulfolanu jsem chladil pomocí pomocí ethanolu a kyslíčnicku uhličitého.

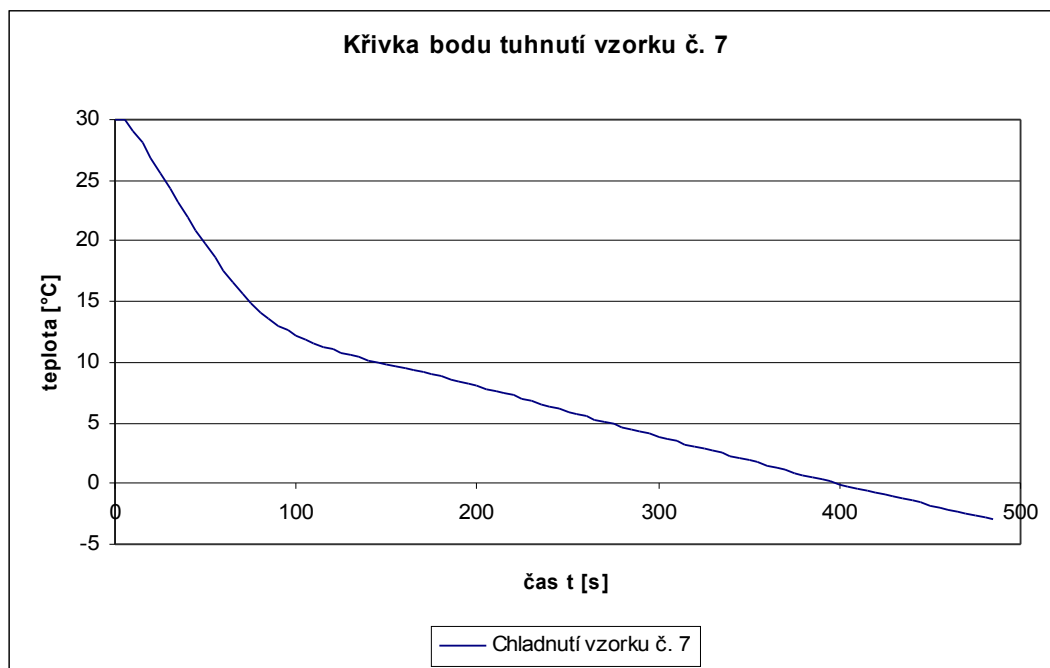
Vzorek č. 6: Sulfolan....4,75 ml, PC0,25 ml

Bod tuhnutí nastal při teplotě 14,06 °C.



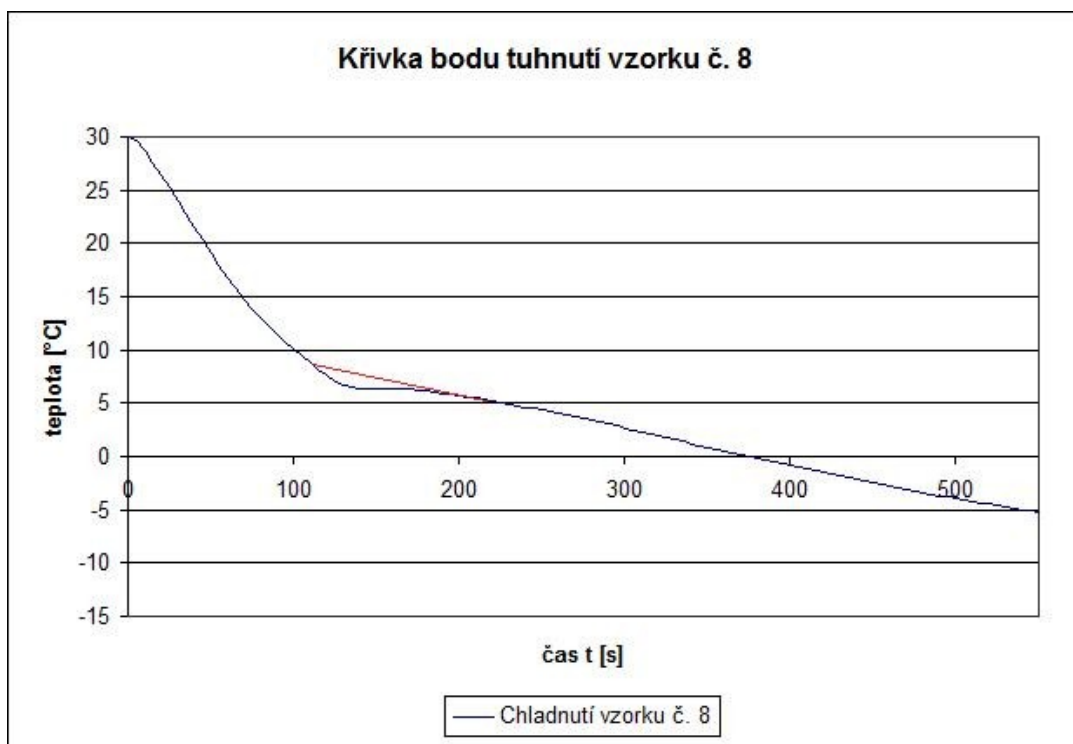
Vzorek č. 7: Sulfolan....4,5 ml, PC0,5 ml

Bod tuhnutí nastal při teplotě 11,31 °C.



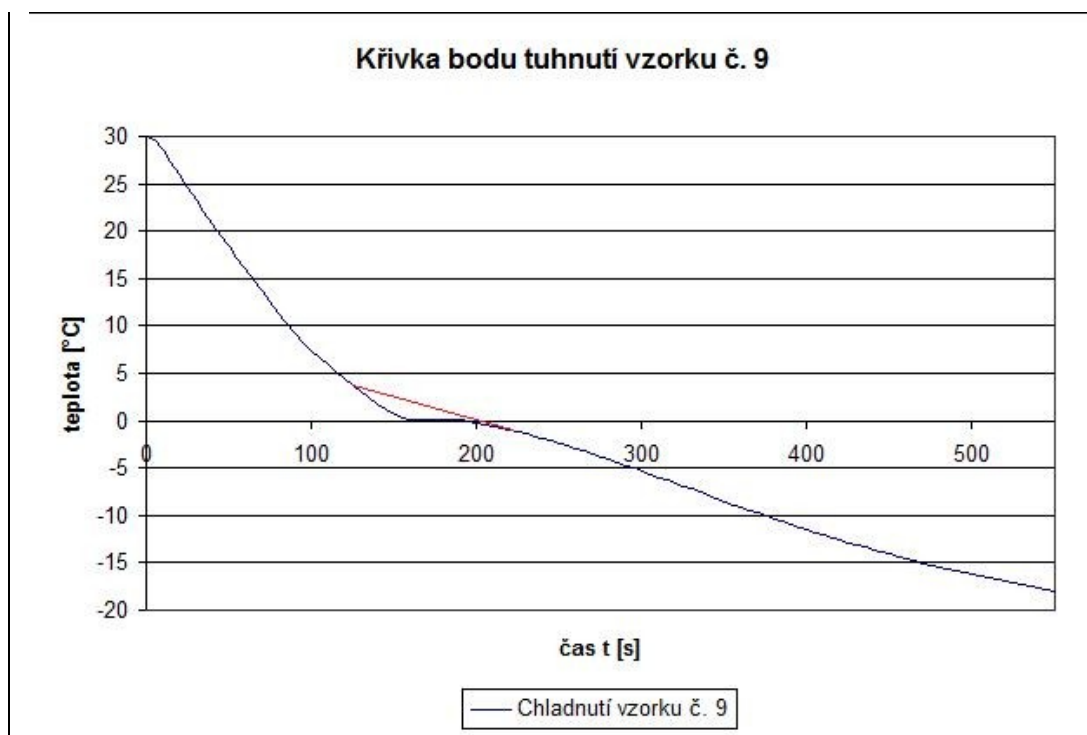
Vzorek č. 8: Sulfolan....4,25 ml, PC0,75 ml

Bod tuhnutí nastal při teplotě 8,2 °C.



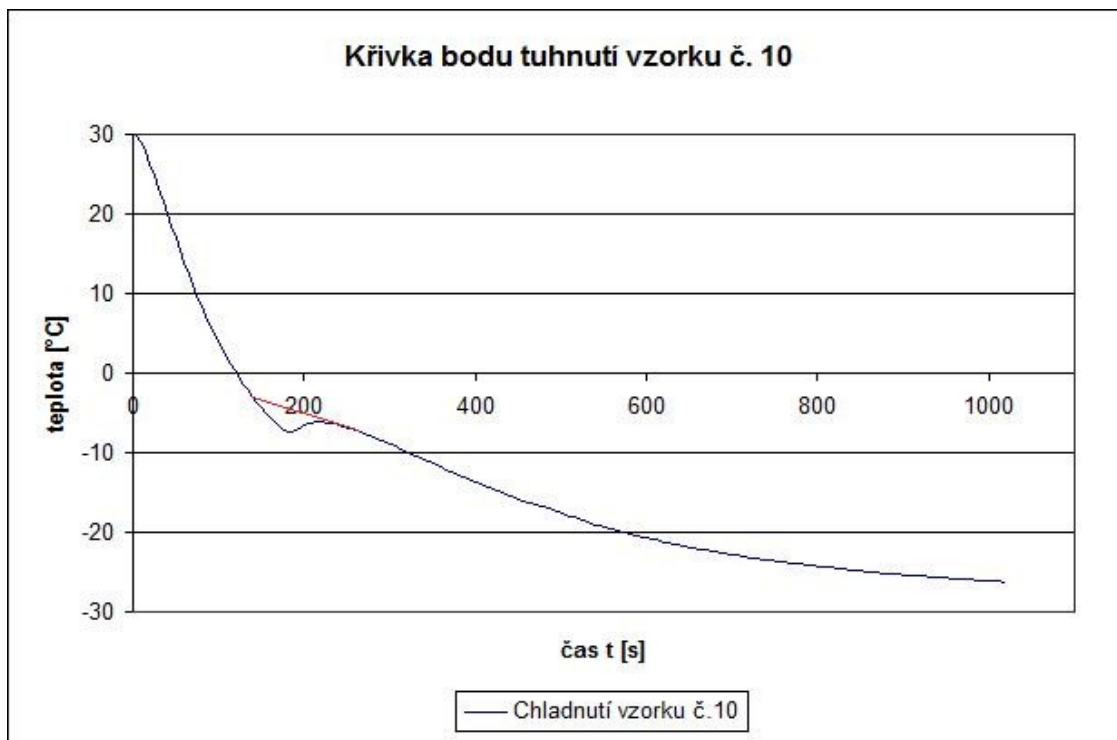
Vzorek č. 9: Sulfolan....4 ml, PC1 ml

Bod tuhnutí nastal při teplotě 4 °C.

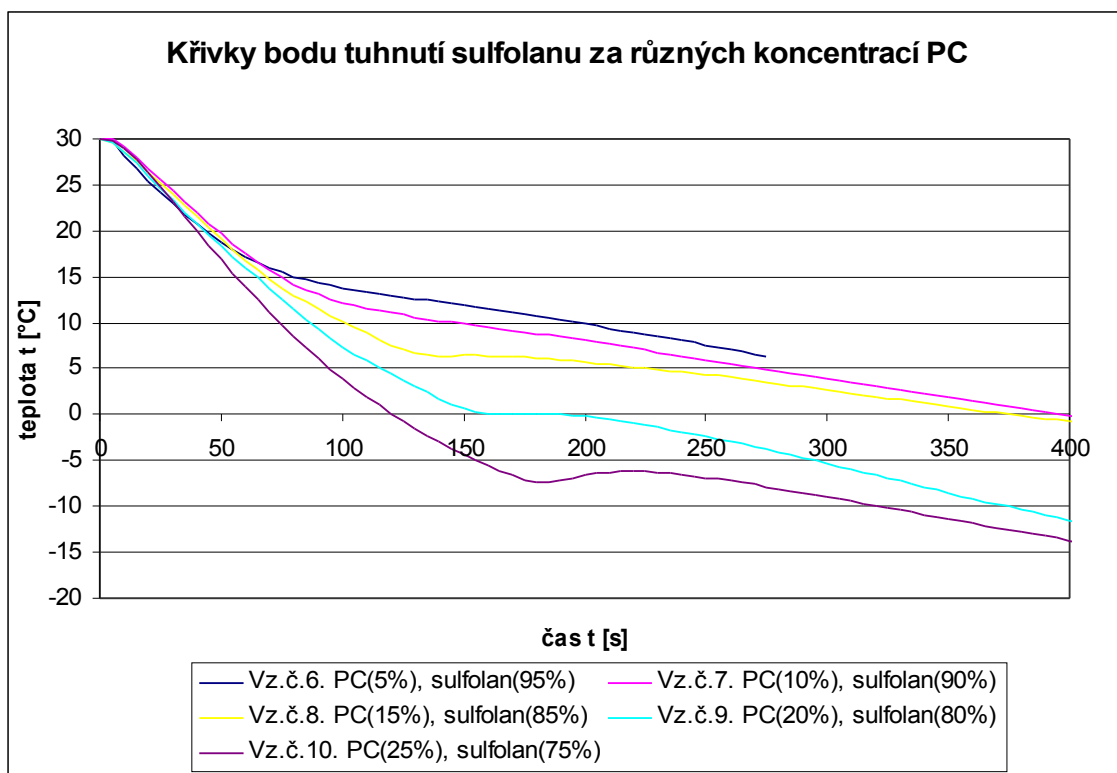


Vzorek č. 10: Sulfolan....3,75 ml, PC1,25 ml

Bod tuhnutí nastal při teplotě - 4 °C.



Srovnání závislostí průběhů, kdy jsem hledal pomocí snižování teploty bod tuhnutí u vzorků, které obsahovali Sulfolan s různou koncentrací PC.



Komentář ke grafům

Z grafů můžeme vidět charakteristiku teploty v závislosti na čase, kdy u jednotlivých vzorků nastal bod tuhnutí. U vzorků číslo 5, 8, 9 a 10 jde vidět, že při tuhnutí došlo k podchlazení látek, proto jsem musel bod tuhnutí určit. Postupoval jsem dle literatury, tak že jsem umístil přímku na část křivky grafu, kde už byl vzorek v tuhém stavu. A odtud jsem protáhl přímku a tím jsem určil bod tuhnutí.

Měření měrné vodivosti pomocí Impedanční spektroskopie

Kalibrační vzorek 0,5M KCl v destilované vodě, $R = 14,05 \Omega$ - změřeno v EC-Lab

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

Příklad výpočtu konstanty vodivostní nádoby a měrné vodivosti.

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

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

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

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

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

$$\gamma = \frac{82,43 \text{ m}^{-1}}{896 \Omega}$$

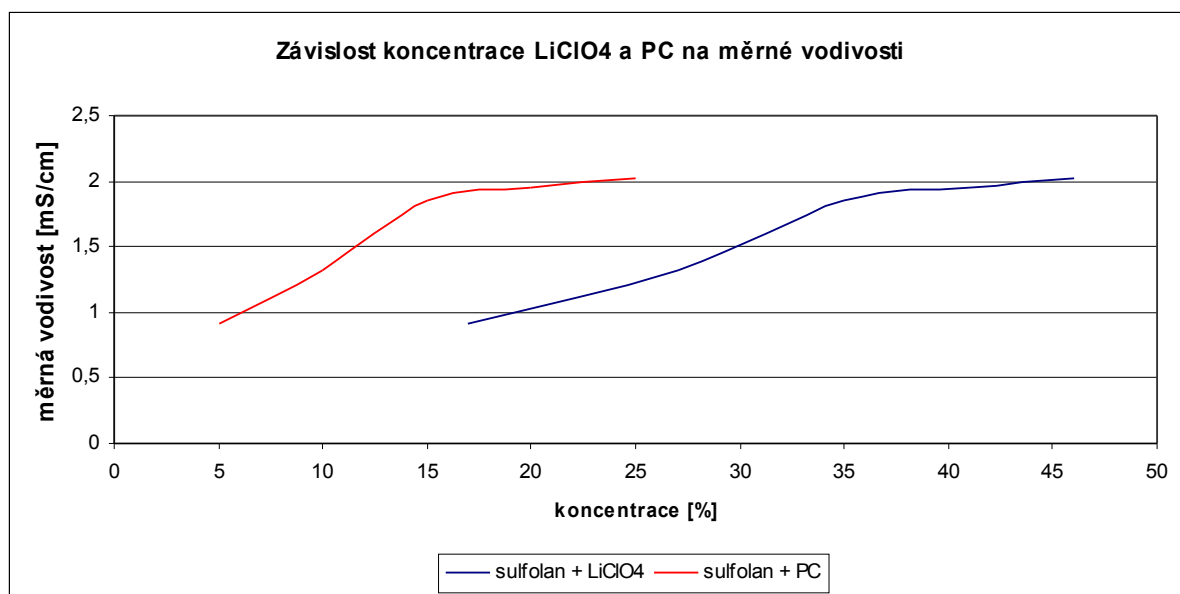
$$\Theta = 82,43 \text{ m}^{-1}$$

$$\gamma = 0,09199 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} = 0,9199 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$$

Tab. č.6.: Naměřené hodnoty odporu a vypočtené hodnoty měrné vodivosti pro jednotlivé vzorky.

Vzorek č.	Koncentrace LiClO ₄ [%]	R [Ω]	γ [mS·cm ⁻¹]	Vzorek č.	Koncentrace PC [%]	R [Ω]	γ [mS·cm ⁻¹]
1	17	896	0,9199	6	5	1036	0,7956
2	27	624,4	1,3201	7	10	810,7	1,0168
3	35	444,5	1,8544	8	15	801,3	1,0287
4	41	421,7	1,9547	9	20	771,9	1,0679
5	46	407,5	2,0228	10	25	669,1	1,2319

Závislost koncentrace sulfolanu s LiClO_4 a PC na měrné vodivosti



7 Závěr:

Cílem této práce bylo prohloubit a ověřit si poznatky o vlastnostech gelových polymerních elektrolytů. Seznámit se s problematikou elektrodových oxidačně-redukčních reakcí.

Zkoumanými vzorky byly polymerní gelové elektrolyty obsahující elektroaktivní látky ferrocen a jako nosný elektrolyt byl použit propylenkarbonát.

Ze vzorků které obsahovaly aluminium se nepodařila vytvořit homogenní gelová struktura s kterou by šlo dále pracovat.

Při pozorování teploty tuhnutí sulfolanu bylo cílem naleznout bod tuhnutí sulfolanu za různých koncentrací chloristanu lithného a propylenkarbonátu a měření měrné vodivosti u zadaných vzorků. Podle výsledků práce, jak chloristan lithný tak sulfolan výrazně snižují bod tuhnutí roztoků.

Použitá literatura

- [5] Vondrák, J., Sedlaříková, M., a kol.: Elektrochemické kondenzátory v praxi; Sdělovací technika; 2002
- [6] Doležel, I.: Elektrochemie; Vydavatelství Západočeské univerzity Plzeň; 1998
- [7] Březina M., Říha J.: Chem.Listy 74 (1980) 737 – 750;
http://mujweb.atlas.cz/www/polavolt/anorg/systemat/o/clanky/brezina_riha.htm
- [8] J. Reiter, J. Vondrák, M. Sedlaříková, J. Velická, P. Nečesal: ELECTROCHEMISTRY IN THE MEDIUM OF PMMA GEL ELECTROLYTES; 2st Advanced Batteries and Accumulators; 16. června - 20. června 2002
- [9] Novák V.: Výzkum pokročilých elektrodových materiálů; vědecké spisy VUT Brno; 2002
- [10] Krejza O., Nováček T., Vondrák J., Sedlaříková M.: SPECIFIC CONDUCTIVITY OF PMMA BASED GEL ELECTROLYTES CONTAINING CADMIUM, MAGNESIUM OR LITHIUM SALTS; 3st Advanced Batteries and Accumulators; 15. června - 19. června 2003
- [11] Internetová stránka, <http://www.fuelcell.org>; 2008
- [12] Philippe Le Goff: <http://pl.legoff.free.fr/us/usscap.htm>; 1999
- [13] Krejza O.: Diplomová práce Vodivost gelových elektrolytů obsahujících vybrané soli; FEKT VUT Brno; 2003
- [14] Reiter J.: Diplomová práce Polymerní gelové elektrolyty; Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova v Praze; 2003
- [11] <http://en.wikipedia.org/wiki/Sulfolane>, 2009
- [12] Encyklopedie fyziky,
<http://fyzika.jreichl.com/index.php?sekce=browse&page=649>, 2009
- [13] <http://www.natur.cuni.cz/~opekár/elgeoch/elgeoch5.doc>, 2009