

Teplotní závislosti měrné vodivosti aprotických elektrolytů

J. Máca¹, M. Frk², M. Sedlarikova²

¹ Centrum výzkumu a využití obnovitelných zdrojů energie (CVVOZE), VUT v Brně,
Technická 10, Brno

² Ústav elektrotechnologie, VUT v Brně,
Technická 10, Brno

E-mail : xmacaj00@stud.feec.vutbr.cz, frkmar@feec.vutbr.cz, sedlara@feec.vutbr.cz

Anotace:

Článek se zabývá studiem vlastností aprotických elektrolytů pro lithno – iontové systémy. Byla změřena teplotní závislost měrné vodivosti elektrolytů od pokojové teploty do 90 °C a stanovena materiálová konstanta α a zdánlivá aktivační energie E_a . Jako rozpouštědla pro elektrolyty byly použity dipólové rozpouštědla s relativní permitivitou v rozsahu 2 až 3 dimethyl karbonát (DMC) a diethyl karbonát (DEC) a silně dipólové rozpouštědla s relativní permitivitou v rozsahu 40 až 90 sulfolan (SL), propylen karbonát (PC), ethylen karbonát (EC), dimethylsulfoxid (DMSOX).

This paper deals with aprotic electrolytes properties for the lithium ion systems. The temperature dependence of specific conductivity was measured and that from room temperature to 90 °C. The material constant α and activation energy E_a were determined. Dipole and strong dipole solvents were used for measurement. The dipole solvents with relative permittivity 2 to 3 dimethyl carbonate (DMC) and diethyl carbonate (DEC) were used. The strong dipole solvents with relative permittivity 40 to 90 sulfolane (SL), propylene carbonate (PC), ethylene carbonate (EC) and dimethyl sulfoxide (DMSOX) were used.

ÚVOD

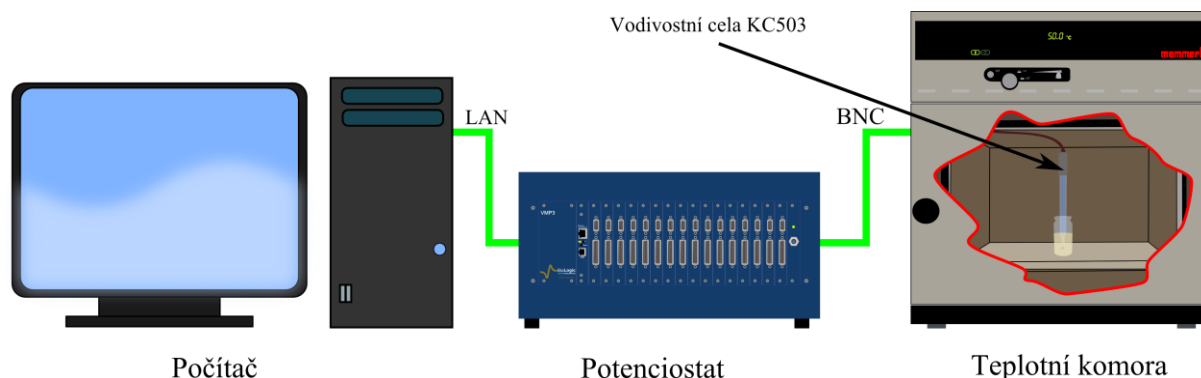
V době, kdy je většina lidí zcela závislá na elektronických zařízeních, je výzkum a vývoj zaměřen právě na tato spotřební zařízení. Dochází k jejich modernizaci a neustálému zdokonalování. Nové zařízení, kromě nových možností a aplikací mívají i větší spotřebu a proto je třeba vyvíjet i nové typy akumulátorů, nejlépe se stále vyšší hodnotou kapacity, vyšší cyklovatelností, nižších rozměrů a hmotnosti tak, aby jejich výdrž na jedno nabití byla přijatelná pro spotřebitele. V posledních letech se také v zájmu výzkumu objevují i akumulátory s vysokou kapacitou jak pro staniční a zálohovací zdroje tak pro použití v dynamicky se rozvíjejícím automobilovém průmyslu, obzvláště v elektromobilech. Proto je důležitý materiálový výzkum komponent, ze kterých je akumulátor složen. Jednou z nejdůležitější součástí je elektrolyt, který musí mít dobrou elektrickou vodivost, široké teplotní okno použitelnosti, nízkou těkavost a kompatibilitu s elektrodoými materiály.

Elektrická vodivost elektrolytu silně vzrůstá s teplotou, a to díky snižování dynamické viskozity (zvýší se pohyblivost volných iontů) a vyšší disociaci molekul příměsí v rozpouštědle [1,2,3]. V kapalinách dochází k přenosu elektrického náboje dvěma způsoby, buď pomocí kladných a záporných iontů – iontová vodivost, nebo pomocí větších shluků molekul, které se mohou pohybovat jako celek v elektrickém poli, tzv. elektroforetická vodivost. V elektrolytech (vodičích druhé třídy) jsou nositeli

elektrického náboje ionty, které vznikají při disociaci soli v rozpouštědle. Jako vhodné rozpouštědlo se používá kapalina s vysokou hodnotou relativní permitivitou ($\epsilon_r > 30$), aby došlo k úplné disociaci soli na jednotlivé ionty neboť síla, která drží ionty ve formě soli je nepřímo úměrná relativní permitivitě. Od doby, kdy se jako sůl do akumulátorů začala používat sloučenin lithia nelze použít jako rozpouštědlo voda. Z tohoto důvodu se obrátila pozornost ke kapalným organickým rozpouštědlům, která nemají tzv. reaktivní vodík, – tj. aprotická rozpouštědla [2]. Existuje velké množství organických rozpouštědel s vhodnými vlastnostmi pro použití v elektrolytech. V současné praxi se nejvíce používá kombinace dvou nebo více rozpouštědel tak, aby se navzájem vykompenzovaly nedostatky jednotlivých složek jako je nižší relativní permitivita u DEC a DMC, vysoká dynamická viskozita u SL nebo vysoký bod tání (někdy i vysoko na pokojovou teplotu např. ethylen karbonát 37 °C). Vybrané charakteristické vlastnosti v tomto článku měřených rozpouštědel jsou v tabulce 1, kde ϵ je relativní permitivita, v_m je bod tuhnutí a η je dynamická viskozita.

Tab. 1: Vlastnosti rozpouštědel

Rozpouštědlo	ϵ (-)	v_m (°C)	η (mPa · s)
SL	44	27,5	10,07 (30 °C)
PC	64	-55,0	2,5
EC	89	37,0	1,5(40 °C)
DMSOX	48	18,5	1,99
DMC	3,17	2,0	0,58
DEC	2,82	-43,0	0,75



Obr. 1: Schéma měřícího pracoviště

Teplotní závislost

Měrná elektrická vodivost γ ($\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$) je funkcí teploty. Závislost konduktivity na teplotě je možné v úzkém rozsahu teplot vyjádřit vztahem 1:

$$\gamma = \gamma_0 \cdot e^{\alpha \cdot \vartheta} \quad (1)$$

kde γ_0 je elektrická vodivost při základní teplota, α je materiálová konstanta a ϑ je teplota [$^{\circ}\text{C}$]

EXPERIMENT

Bylo připraveno šest vzorků elektrolytů. Vzorky se skládaly vždy z jednoho rozpouštědla, vybraného na základě buď vysoké permitivity, nebo nízké dynamické viskozity, a soli chloristanu lithného LiClO_4 (Sigma Aldrich) o koncentraci 1 mol/l. Měrná vodivost byla stanovena pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie (EIS) s těmito parametry: frekvence od 1 MHz do 40 Hz a amplitudou střídavého signálu 5 mV. Vzorky byly nejprve změřeny při pokojové teplotě a následně umístěny do teplotní komory a zahřívány (schéma měřícího pracoviště viz obr. 1). Měření se opalovalo po 10 $^{\circ}\text{C}$, a to od pokojové teploty cca 23 $^{\circ}\text{C}$ do 90 $^{\circ}\text{C}$ s ohledem na bod varu rozpouštědla tak, aby tato teplota nebyla překročena zejména u DMC. Před každým měřením proběhla teplotní stabilizace. Z výsledných Nyquistových grafů byl stanoven odpor elektrolytů a přes konstantu vodivostní nádoby KC 503 vypočtena měrná elektrická vodivost. Z průběhů teplotních závislostí měrné elektrické vodivosti byla vypočtena materiálová konstanta α .

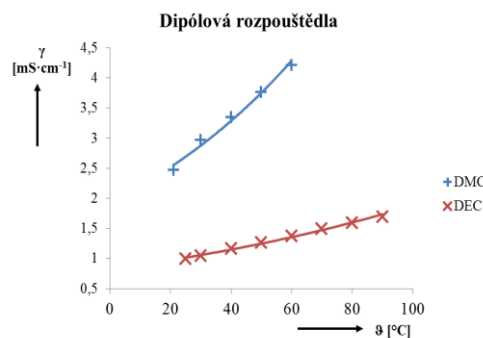
VÝSLEDKY

V tab. 2 jsou zapsány materiálové konstanty α pro jednotlivá rozpouštědla, které byly vypočteny po úpravě ze vztahu (1). Z hodnot je zřejmé, že rozpouštědla s nízkou permitivitou jako

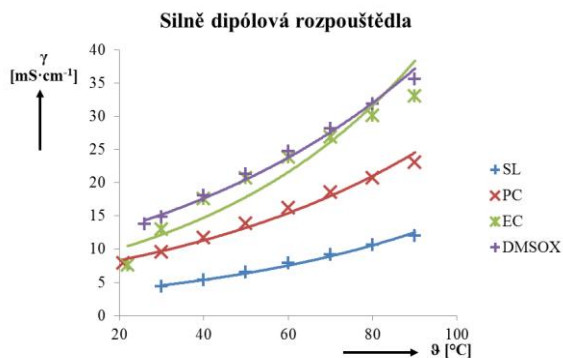
diethyl karbonát vykazují nižší materiálovou konstantu než rozpouštědla s vysokou hodnotou permitivity jako ethylen karbonát. Měření bylo ověřeno exponenciální závislostí měrné vodivosti na teplotě. Měrná vodivost elektrolytů s použitím rozpouštědel s nízkou permitivitou (obr. 2) se pohybuje v rozsahu od 1,0 $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ do 4,2 $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ pro DMC a to při 60 $^{\circ}\text{C}$. Z důvodu bodu varu dimethyl karbonátu při 90 $^{\circ}\text{C}$ byla měření prováděna jen do této teploty i u všech rozpouštědel s vyšším bodem varu. Měrná vodivost elektrolytů silně dipólových rozpouštědel (obr. 3) se pohybuje od 4,3 $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ do 35,5 $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$. Je zřejmé, že měrná vodivost elektrolytů s nízkou permitivitou je přibližně desetkrát nižší než elektrolytů s vysokou permitivitou.

Tab. 2: Materiálová konstanta α a zdánlivé aktivační energie E_a elektrolytů s jednotlivými rozpouštědly

Vzorek	α [-]	E_a [eV]
sulfolan	$17,0 \cdot 10^{-3}$	0,162
propylen karbonát	$15,5 \cdot 10^{-3}$	0,143
ethylen karbonát	$19,1 \cdot 10^{-3}$	0,179
dimethylsulfoxid	$14,9 \cdot 10^{-3}$	0,139
dimethyl karbonát	$13,3 \cdot 10^{-3}$	0,113
diethyl karbnát	$8,3 \cdot 10^{-3}$	0,077



Obr.2: Graf závislosti měrných vodivostí dipólových rozpouštědel na teplotě



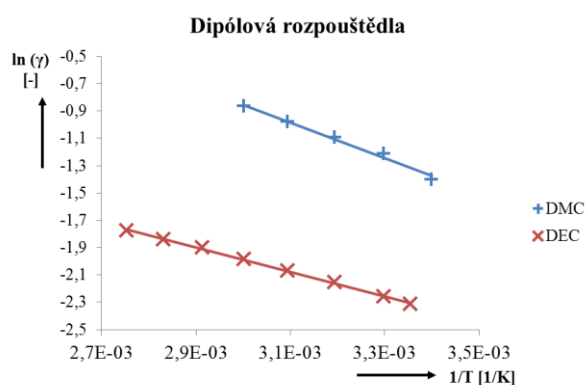
Obr.3: Graf závislosti měrných vodivostí silně dipólových rozpouštědel na teplotě

Zdánlivá aktivační energie

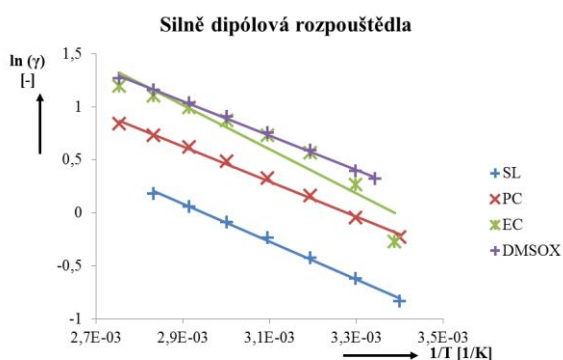
Jednoduchou matematickou úpravou rovnice (1) lze vypočítat i aktivační energii rozpouštědla. Při volbě vhodného souřadného systému ($\ln \gamma$) na ose y a ($1/T$) na ose x (obr. 4 a 5) lze rovnici (1) zobrazit jako

přímku. Směrnice přímky poté udává hodnotu $-\frac{E_a}{R}$

kde E_a je zdánlivá aktivační energie a R je univerzální plynová konstanta. Hodnoty aktivačních měřených elektrolytů jsou udány v tabulce 2.



Obr.4: Graf závislosti přirozeného logaritmu měrné vodivosti dipólových rozpouštědel na teplotě



Obr.4: Graf závislosti přirozeného logaritmu měrné vodivosti dipólových rozpouštědel na teplotě

ZÁVĚR

Z výsledků měření vyplývá, že nejvyšších měrných vodivostí dosahuje elektrolyt s rozpouštědlem s vysokou relativní permitivitou a současně nízkou viskozitou. Nejvyšší měrné vodivosti dosahuje elektrolyt s rozpouštědlem dimethylsulfoxid a to $35,5 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ při teplotě $90 \text{ }^\circ\text{C}$. Naopak nejnižších vodivostí dosahuje rozpouštědlo s nejnižší relativní permitivitou diethyl karbonát, který měl při teplotě $90 \text{ }^\circ\text{C}$ pouhých $1,7 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$. Z výsledků materiálových konstant α je vidět, že nejnižších hodnot dosahují rozpouštědla s nízkou permitivitou. Proto také mají i nejnižší zdánlivou aktivační energie. Z hodnot aktivačních energií je zřejmé že dipólové kapaliny mají aktivační energii přibližně třetinovou než silně dipólové kapaliny. Toto může být způsobeno neúplnou disociací soli na ionty a různým počtem molekul rozpouštědla obalující iont (tzv. solvatový obal) V komerčních lithno - iontových akumulátorech se využívá synergického účinku různých rozpouštědel tak, aby se vykompenzovaly nedostatky každého z nich. Na základě této myšlenky by nejvhodnější kombinace ze změřených rozpouštědel byla dimethyl sulfoxid, vzhledem k nejvyšší měrné elektrické vodivosti a dimethyl karbonát, který má nízkou dynamickou viskozitu a vyšší měrnou elektrickou vodivost, než druhé rozpouštědlo s nízkou dynamickou viskozitou diethyl karbonát.

PODĚKOVÁNÍ

Publikace vznikla za podpory projektu č. LO1210 – „Energie v podmínkách udržitelného rozvoje (EN-PUR)“ řešeného v rámci Centra výzkumu a využití obnovitelných zdrojů energie (CVVOZE).

LITERATURA

- [1] Kocman V., Fyzika a technologie elektrotechnických materiálů, Brno: Vysoké učení technické v Brně. Nakladatelství SNTL, (1972) 526 stran.
- [2] Marcus Y. Vlastnosti rozpouštědel. John Wiley & Sons Ltd Publishing, (1998) 399 stran.
- [3] Sann K., Roggenbuck J., Krawczyk N., Buschmann H., Luerßen B., Fröba M., Janek J., Conductivity of liquid lithium electrolytes with dispersed mesoporous silica particles, Electrochimica Acta 60 (2012) strana 1– 6.
- [4] <http://uprt.vscht.cz/ucebnice/mrt/F4/F4k46-sloz.htm> [cit. 2014-3-31].

Hayashi K., Nemoto Y., Tobishima S., Yamaki J., Mixed solvent electrolyte for high voltage lithium metal secondary cells, Electrochimica Acta 44 (1999) strana 2337-2344.