

APROTIC ELEKROLYTES FOR SUPERCAPACITORS

Václav Musílek

Master Degree Programme (1), FEEC BUT

E-mail: xmusil30@stud.feec.vutbr.cz

Supervised by: Petr Dvořák

E-mail: petr.dvorak@phd.feec.vutbr.cz

ABSTRACT

This work deals with conductivity of aprotic electrolytes suitable for supercapacitors. Three solvents, propylencarbonate, dimethylsulfoxide, N, N dimethylformamide and three alkaline salts LiClO_4 , NaClO_4 , KClO_4 , were investigated by impedance spectroscopy. The molar concentrations of the investigated electrolytes were 0,5 M, 0,75 M, 1 M and 1,25 M. As is shown in the paper the 1,25 M NaClO_4 in dimethylsulfoxide reached the highest conductivity.

1. ÚVOD

Superkondenzátory jsou kondenzátory, které dosahují obrovských kapacit, řádově až 10^3F . Hlavními přednostmi superkondenzátorů jsou: vysoká životnost, možnost častého vybíjení a nabíjení, výroba z netoxických materiálů, malý vnitřní odpor a vysoká účinnost (95%). Nevýhody superkondenzátorů jsou: množství energie uložené na jednotku váhy je nižší než u elektrochemických článků a napětí se mění v závislosti na množství uložené energie. [3]

	superkondenzátor	kondenzátor	Pb baterie
doba nabíjení	0,3 – 30 s	$10^{-3} - 10^{-6}$ s	1 – 5 h
doba vybíjení	0,3 – 30 s	$10^{-3} - 10^{-6}$ s	0,3 – 3 h
měrná energie [$\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$]	1 – 10	< 0,1	10 - 100
měrný výkon [$\text{W}\cdot\text{kg}^{-1}$]	< 10 000	<100 000	< 1000
životnost [cyklů]	> 500 000	> 500 000	1000
účinnost nabíjení a vybíjení [%]	85 - 98	> 95	70 - 85

Tabulka 1: Vlastnosti superkondenzátorů, kondenzátorů a baterií [3, 4]

2. TEORETICKÝ ROZBOR

Elektrolyty se mohou dělit podle použitého rozpouštědla na vodné a bezvodé (aprotické). Základem vodných elektrolytů je voda smíchaná s kyselinou (H_2SO_4) nebo s hydroxidem. Aprotické elektrolyty jsou roztokem bezvodého organického rozpouštědla a soli. Výhodou aprotického elektrolytu, ve srovnání s vodným, je větší potenciálové okno, avšak na úkor

nižší vodivosti. Požadavky na aprotické elektrolyty jsou: dobrá vodivost, velké potenciálové okno, dobrá smáčivost elektrod a velký rozsah pracovních teplot.[1,2]

Tato práce přináší porovnání vodivosti různých aprotických elektrolytů s různými solemi. Iontovou vodivost aprotických elektrolytů měříme pomocí impedanční spektroskopie. Metoda měření impedanční spektroskopii spočívá v tom, že přivedeme AC napětí o velmi malé amplitudě a o různých frekvencích na daný systém a měříme proudovou odezvu.

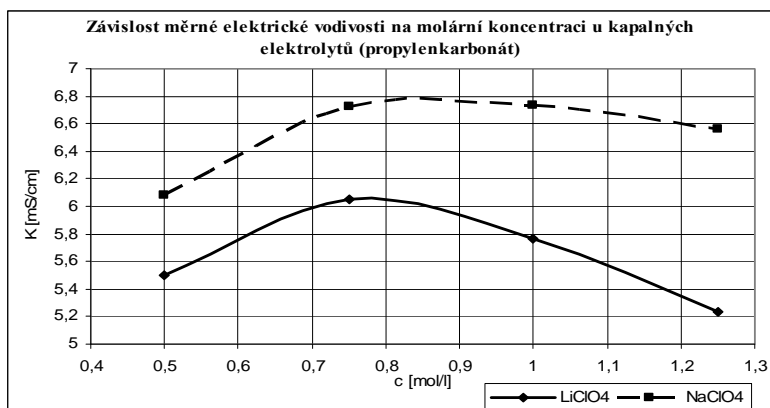
Rozpouštědlo	Bod rozkladu	Bod tuhnutí
Propylenkarbonát	241°C	-55°C
Dimethylsulfoxid	189°C	18,5°C
N, N dimethylformamid	153°C	-61°C

Tabulka 2: Bod rozkladu a bod tuhnutí vybraných rozpouštědel

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

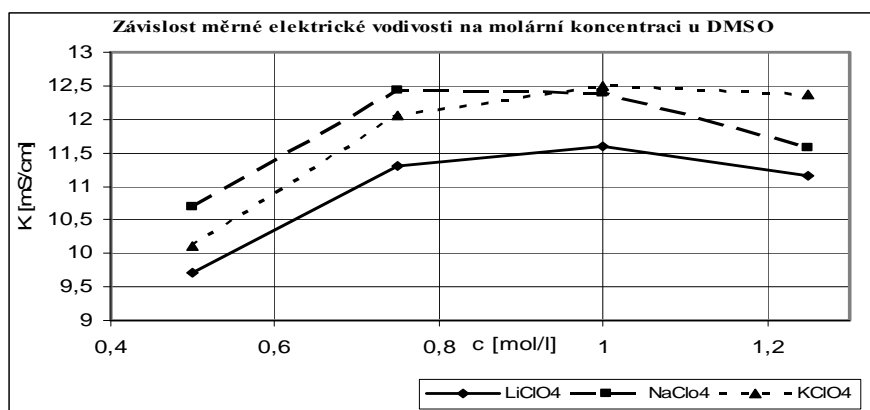
Pomocí impedanční spektroskopie byla změřena vodivost aprotických elektrolytů. Jako rozpouštědla byly použity propylenkarbonát, dimethylsulfoxid, N, N dimethylformamid. Do rozpouštědel byla v určitém poměru přidána rozpustná alkalická sůl (LiClO_4 , NaClO_4 nebo KClO_4). Měření probíhalo při frekvenci od 1MHz do 100Hz. Jako kalibrační roztok byl použit KClO_4 rozpuštěný v destilované vodě.

Příprava elektrolytů : Do jednotlivých rozpouštědel bylo přidáno postupně vypočtené a na digitálních váhách přesně navážené množství LiClO_4 , NaClO_4 nebo KClO_4 . Soli jsme nechali rozpustit v rozpouštědlech zmíněných v tabulce 1. Získali jsme tak 0,5 M, 0,75 M, 1 M a 1,25 M roztoky elektrolytů. Pomocí zkalibrované sondy, měřicího zařízení VSP – Biologic a programového prostředí EC – lab byla změřena vodivost elektrolytů.

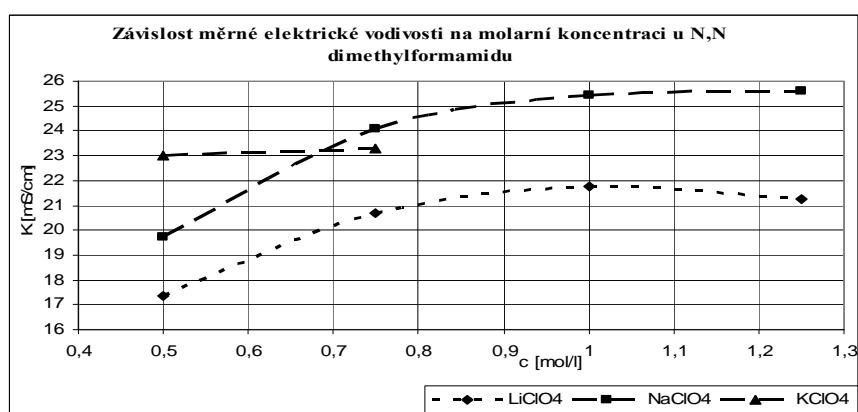


Obrázek 1: Závislost měrné iontové vodivosti na molární koncentraci v propylenkarbonátu.

Na obrázcích 1 až 3 jsou vyneseny závislosti měrných vodivostí různých elektrolytů na koncentraci alkalické soli. Nejnižší hodnoty měrné vodivosti byly naměřeny pro LiClO_4 v propylenkarbonátu. Rozsah vodivostí se pohyboval v rozmezí od 5,2 mS/cm do 6 mS/cm. Naopak nejvyšší vodivost měl 1,25 M elektrolyt N,N dimethylformamidu s NaClO_4 a to 25,6 mS/cm. Sůl chloristanu draselného se v propylenkarbonátu a N, N dimethylformamidu nerozpustila, proto také nebyla měřena vodivost elektrolytů tvořených touto solí.



Obrázek 2: Závislost měrné iontové vodivosti na molární koncentraci v dimethylsulfoxidu.



Obrázek 3: Závislost měrné iontové vodivosti na molární koncentraci v N, N dimethylformamidu.

4. ZÁVĚR

V této práci byly měřeny měrné vodivosti tří alkalických solí ve třech aprotických rozpouštědlech. Nejlepší vodivosti dosáhl N, N dimethylformamid s chloristanem sodným (25,63 mS/cm v 1,25 M roztoku). Dalšími kroky bude vyšetření smáčivosti a velikosti poteciálových oken vodivostně nejzajímavějších elektrolytů.

LITERATURA

- [1] DOLEŽEL, I. Elektrochemie, Vydavatelství Západočeské univerzity, 1998.
- [2] REITER, J., VONDRÁK, J., VELICKÁ, J., MIČKA, Z., Chemické listy 133–139 (2006) Nové elektrolyty nejen pro chemické zdroje elektrické energie.
- [3] DVOŘÁK, P., *Superkondenzátory s nanomateriály: Diplomová práce*. Brno: VUT, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2007. 53 s
- [4] CONWAY, B.E., *Elektrochemical Supercapacitors: Scientific Fundament and Technological Application*, Kluwer Academic, New York, 1999, 698 s, ISBN 0-306-45736-