

# DECREASING MELTING POINT OF SULFOLANE ELECTROLYTES

**Josef Máca**

Master Degree Programme (2), FEEC BUT

E-mail: xmacaj00@stud.feec.vutbr.cz

Supervised by: Marie Sedlaříková

E-mail: sedlara@feec.vutbr.cz

**Abstract:** This project deals with the possibility of use sulfolane for aprotic electrolytes in lithium-ions accumulators. The advantage of sulfolane is his low flammability, but it has high melting point (  $27^{\circ}\text{C}$  ) too. In this project we use cryoscopy to measuring the melting point, to determine his dependence on salt concentration.

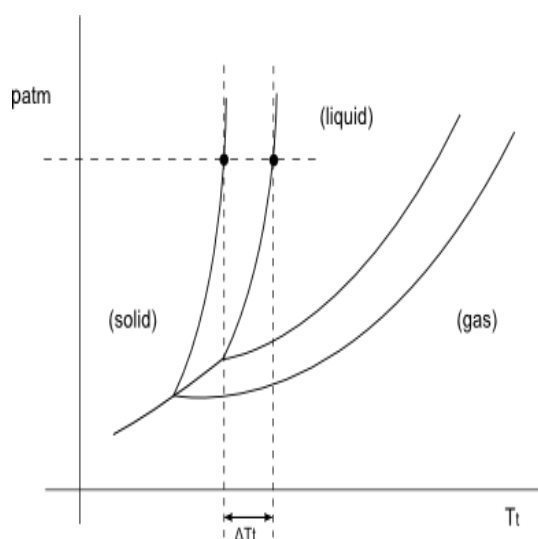
**Keywords:** sulfolane, cryoscopy, accumulators

## 1. ÚVOD

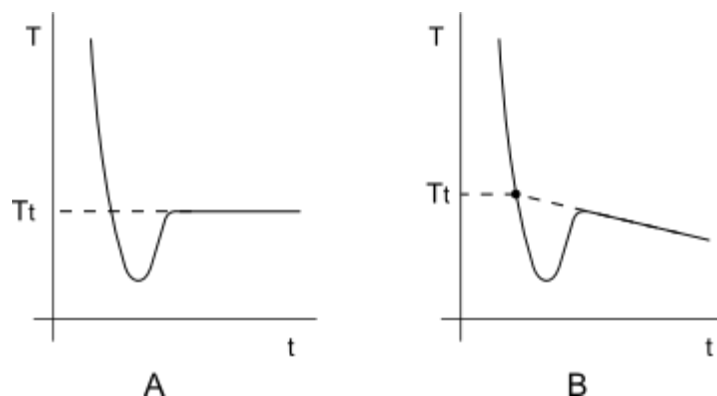
Praktické využití elektrolytu v akumulátorech je podmíněno dostatečně velkým rozsahem teplot, při kterých bude elektrolyt spolehlivě a bezpečně pracovat, tedy bude v kapalném stavu. Rozsah teplot je shora omezen hořlavostí použitého rozpouštědla, v našem případě bodem vzplanutí a zdola bodem tuhnutí. V projektu byl sledován pokles bodu tuhnutí v závislosti na koncentraci přidané soli. Snahou bylo co nejvíce snížit bod tuhnutí. Pro stanovení bodu tuhnutí byla použita kryoskopie.

## 2. TEORETICKÝ ROZBOR

Kryoskopie je metoda, založená na měření závislosti bodu tuhnutí roztoku na jeho složení. Metoda vychází z Raoultova zákona, který označuje závislost tlaku syté páry nad kapalným roztokem na množství rozpuštěné látky[1]. Zákon lze formulovat obecně, zpravidla se ale týká relativního snížení tlaku syté páry nad dvousložkovým roztokem, v němž je v kapalném rozpouštědle rozpuštěna tuhá nenasadno sublimující složka. V tomto případě lze z Raoultova zákona pro tlak syté páry (1. Raoultův zákon) odvodit i závislosti, podle kterých se mění teplota varu a teplota tuhnutí takových roztoků v závislosti na množství rozpuštěné netěkavé složky ( 2. a 3. Raoultův zákon)[2]. Rozpuštěním netěkavé látky v těkavém rozpouštědle se sníží tlak par nad roztokem a to se projeví snížením bodu tuhnutí roztoku oproti čistému rozpouštědлу, jak lze znázornit na jednosložkovém fázovém diagramu viz obrázek 1. Podmínkou správné aplikace kryoskopické metody je, aby se rozpouštědlo vylučovalo z roztoku jako čistá složka, a netvořily se směsné krystaly. Odpovídající snížení teploty tuhnutí roztoku je úměrné pouze počtu rozpuštěných částic (molekul, iontů nebo asociátů) netěkavé složky[1].



Obrázek 1: Fázový diagram[3].



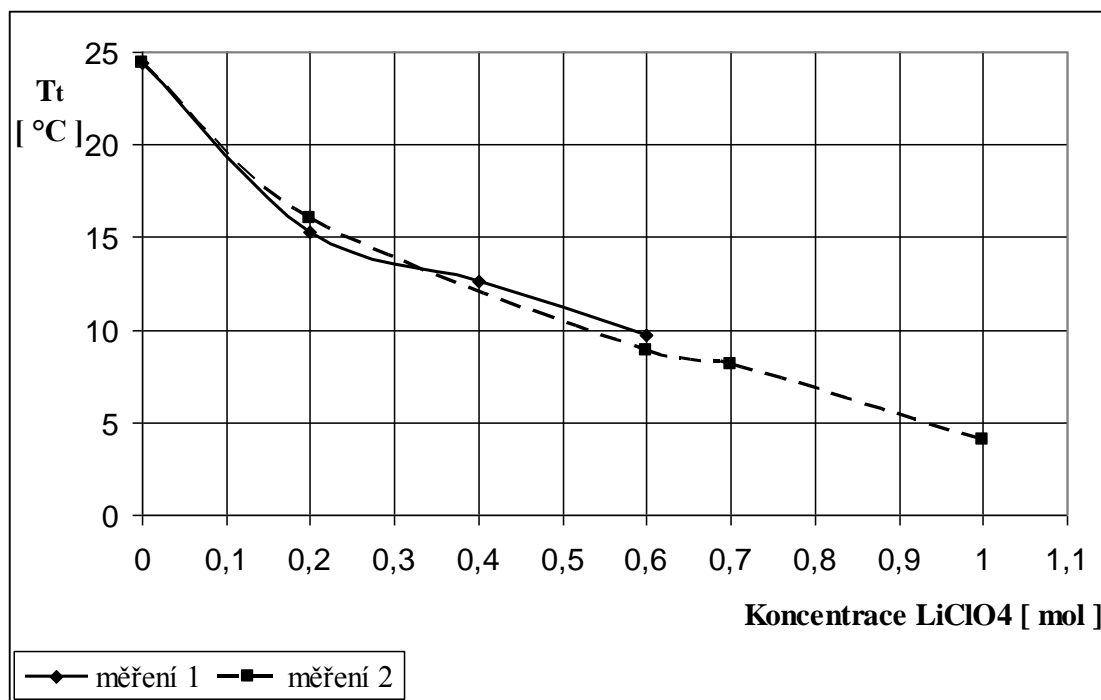
Obrázek 2: Teoretický průběh chladnutí směsi[3].

### 3. MĚŘENÍ

Byly měřeny vzorky sulfolanu s rozpuštěnou solí  $\text{LiClO}_4$  o různých koncentracích. Pokus probíhal změření teploty vzorku při pokojové teplotě a atmosférickým tlaku. Následným vnořením lahvičky se vzorkem do chladicí lázně v našem případě směsi vody a ledové tříště. Do vzorku byl ponořen termočlánek, tak aby se nedotýkal stěn ani dna nádoby. Teplota vzorku byla měřena v pravidelných intervalech a vykreslována do grafu. Teoretický průběh chladnutí směsi je na obrázku 2. Vzorkem i chladicí lázní bylo pomalu mícháno tak, aby došlo k rovnoměrnému chlazení a odvodu tepla ze vzorku do lázně.

Koncentrace $\text{LiClO}_4$ [ mol ]	Měření 1		Měření 2	
	$T_t$ [ °C ]	$\Delta T_t$ [ °C ]	$T_t$ [ °C ]	$\Delta T_t$ [ °C ]
0,00	24,38	0,00	24,38	0,00
0,20	15,30	9,08	16,04	8,34
0,40	12,60	11,78	-	-
0,60	9,70	14,68	8,89	15,49
0,70	-	-	8,14	16,24
1,00	-	-	4,05	20,33

Tabulka 1 Výsledky měření bodu tuhnutí.



Obrázek 3: Graf závislosti poklesu bodu tuhnutí na koncentraci soli.

#### 4. ZÁVĚR

Cílem projektu je zavedení sulfolanu do průmyslové výroby lithium – iontových baterií, jako rozpouštědla pro zvýšení bezpečnosti. Z důvodu vysokého bodu tuhnutí sulfolanu by však tyto baterie měly velmi omezený rozsah teplot, ve kterých by mohly pracovat. Měřením jsme ověřili, že přidání soli, kvůli zajištění vodivosti, má příznivý vliv na rozsah pracovních teplot, tedy snížení bodu tuhnutí z 24 °C až na 4 °C při koncentraci soli 1mol. Jednou z cest jak snížení bodu tuhnutí je použití eutektické směsi dvou nebo více rozpouštědel, která bude mít bod tuhnutí nižší než samotný sulfolan. V dalším výzkumu chceme měřit směsi sulfolanu s jinými aprotickými rozpouštědly, jako ethylenkarbonát, dimethylkarbonát nebo propylenkarbonát. Propylenkarbonát má dle tabulek bod tuhnutí -55°C. U směsi s propylenkarbonátem je reálná šance ke snížení bodu tuhnutí pod bod mrazu při zachování vyšších bezpečnostních vlastností, především nižší hořlavosti.

#### PODĚKOVÁNÍ

Tento příspěvek vznikl za podpory grantu GAČR P102/10/2091, Zvýšení bezpečnosti lithno – iontových baterií.

#### REFERENCE

- [1] Zusková, I. a kolektiv, *Praktikum z fyzikální chemie* – Univerzita Karlova Přírodovědecká fakulta Praha 2009, 27 stran
- [2] Svoboda, E; Bakule, R. *Molekulová fyzika*, 1. vydání. Praha: Academia, 1992. 276 stran
- [3] Vacík, J. *Fyzikální chemie*, Praha : SNTL, 1986, 297 stran