

Stanovení potenciálových oken a kapacity dvojvrstvy elektrolytů na bázi sulfolanu

J. Maca¹, M. Sedlarikova¹, J. Vondrak¹

¹ Ústav elektrotechnologie, VUT v Brně,
Technická 3058/10, Brno

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

Anotace:

Akumulátory jsou naprostou běžnou součástí lidské každodenní činnosti. Vždy se jedná o některý druh elektrochemického zdroje elektrické energie jako nikl-metalhydridové, nikl – kadmiové, lithio – jodové nebo nejrozšířenější lithium iontové. Moderní lithno – iontové akumulátory se skládají u kladné elektrody sestávající se většinou z lithium kobalt oxidu LiCoO₂, polyethylenového nebo polypropylenového separatoru, elektrolytu na bázi organických bezvodých rozpouštědel a záporné elektrody vyrobené z uhlíkatého materiálu. Většina těchto materiálu je hořlavých a proto je potřeba hledat nové materiály, které budou snižovat hořlavost akumulátoru. Jednou z možností je použít méně hořlavá rozpouštědla v elektrolytu, jako vhodný kandidát se jeví sulfolan a jeho směsi. Práce se zabývá stanovením potenciálových oken těchto elektrolytů pro použití jak v standartních elektrolytech tak jako elektrolyty pro nové „vysokonapěťové“ 5 V akumulátory. Pro stanovení kompatibility elektrolytu s elektrodovým materiálem je určována kapacity dvojvrstvy, které má významný vliv na vlastnosti akumulátoru z pohledu cyklovatelnosti a celkové kapacity článku.

Batteries are common part of human daily activities. Batteries are always some kind of electrochemical sources of electric energy like nickel – methylhydrid, nickel – cadmium, lithium – iodide or the most widespread lithium – ion. Modern lithium – ion batteries are composed from positive electrode, which is mostly lithium cobalt oxide LiCoO₂, polypropylene or polyethylene separator, electrolytes on organic waterless solvent base and negative electrode made from carbon material. Most part of this materials is flammable and that is the reason for search new materials, which will reduce the flammability of batteries. One possibility is to use low flammable solvents for electrolytes such as sulfolane and its mixtures. This work is focused on determination of potential window of these solvents for both these common used batteries and new “high voltage” 5 V batteries. For the compatibility of electrolyte and electrode material is the double layer capacity determined which affecting the cyclic number and total capacity of batteries.

ÚVOD

Z předchozího výzkumu bylo zjištěno, že problémy (rozsah teplot, vodivost, bod vzplanutí) týkající se použití sulfolanu jako rozpouštědla v lithno – iontových akumulátorech lze řešit vhodnou kombinací aditiv[1]. Většina elektrolytů není stabilní při styku s elektrodovým materiálem, se kterým reaguje a vytváří tzv. SEI (solid electrolyte interphase) vrstvu, která poté chrání elektrodu proti další korozi[2]. Pro rozšíření okruhu znalostí je na systému směsi dvou rozpouštědel (sulfolanu jako složky zvyšující požární bezpečnost plus druhého rozpouštědla) a solí měřena kapacita dvojvrstvy a cyklická voltametrie.

CYKlická VOLTAMETRIE

Pro sledování elektrochemického procesu na elektrodě se používá cyklická voltametrie. Při této metodě je zkoumaný roztok podroben potenciálu vloženému na elektrody následujícím způsobem:

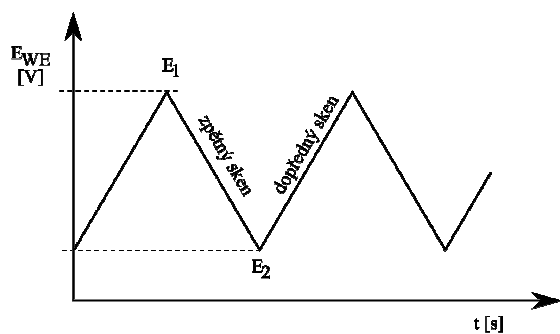
1. potenciál je lineárně zvyšován od počátečního (initial) k maximálnímu potenciálu „zlomový“ tzv. forward (dopředný) scan

2. snižováním potenciálu na původní hodnotu tzv. reverse (zpětný) scan (Obr. 1) Nastavitelnými parametry jsou po počáteční a koncový potenciál [V] a rychlost jakou je tento potenciál měněn (scan rate) [V/s][3]

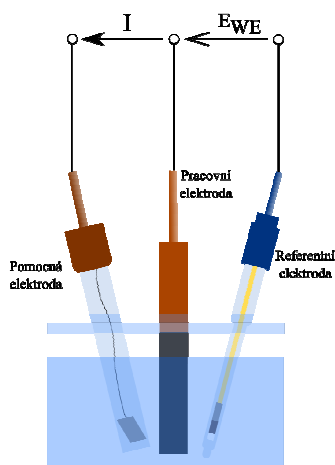
Cyklická voltametrie (CV) využívá, tři elektrodové zapojení (Obr. 2):

- pracovní (working) - elektroda se zkoumaným vzorkem
- referenční (reference) - v protických elektrolytech např. Hg/HgO a v aprotických např. Cd/Cd²⁺
- pomocná (auxiliary) - Pt-elektroda nebo plíšek

Potenciostat nutí procházet mezi pracovní a pomocnou elektrodou takový proud, aby mezi pracovní a referenční byl dodržen požadovaný potenciálový program. Tento proud je měřen a vyhodnocován. Výsledkem CV je závislost proudu protékajícího soustavou na napětí vloženém na pracovní elektrodu = voltamogram [3,4].



Obr. 1: Průběh potenciálu cyklické voltametrie



Obr. 2: Princip tříelektrodeového zapojení

KAPACITA DVOJVRSTVY

Elektrická dvojrstva vzniká mezi elektrolytem a povrchem tuhé látky (např. elektrodou). Je to tedy oblast prostorového náboje skládající se ze dvou opačně nabitých vrstev. První vrstvu tvoří nabitý povrch tuhé látky, k níž jsou elektrostatickými silami a také adsorpčními silami přitahovány ionty elektrolytu opačného náboje. V prostorové oblasti blízko povrchu elektrody vzniká potenciálový rozdíl, který je vyvolán kladnými a zápornými ionty (kationy a anionty) nerovnoměrným rozložením v daném roztoku blízko povrchu pevné látky. Pro popis tohoto jevu byly vytvořeny různé modely elektrické [2].

Každý z navržených modelů se přibližuje skutečnosti do určité míry. Jejich věrohodnost je posuzována podle toho, jak dalece jsou matematické vztahy

a kvalitativní závěry z modelové představy vyplývající ve shodě s experimentálními fakty [2,5].

Helmhöltzův model

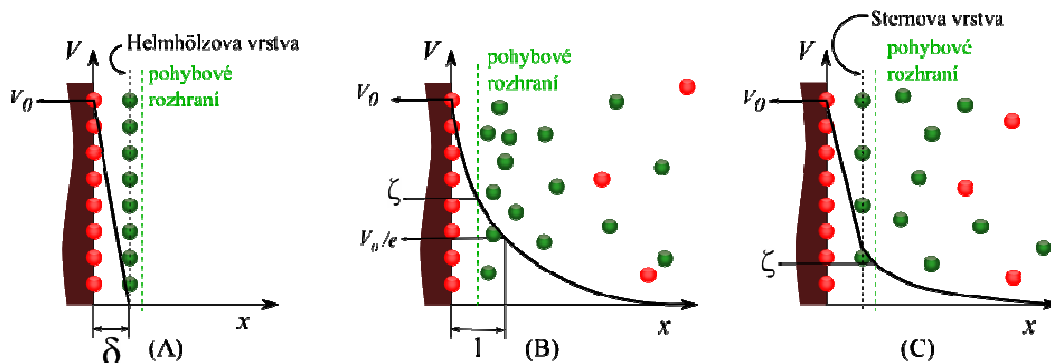
Náboj vnitřní vrstvy (Obr. 3A) nabitého povrchu je úplně kompenzován těsně přiléhající vrstvou protiiontů; plošná hustota náboje této vnější vrstvy je stejná jako plošná hustota náboje nabitého povrchu (elektrická dvojrstva je obdobou deskového kondenzátoru). Tento první model (1879) popisuje chování reálných systémů při vysokých koncentracích elektrolytů (velké iontové síle roztoku)[2].

Gouyův-Chapmanův model

Koncentrace iontů ve vnější vrstvě plynule klesá se vzdáleností od nabitého povrchu (Obr. 3B). Stav této vrstvy je dán rovnováhou mezi elektrostatickými silami a tepelným pohybem iontů. Za předpokladu, že ionty jsou elektricky nabité body bez vlastních rozměrů, vypracovali Gouy (1910) a Chapman (1913) matematickou teorii, která popisuje úbytek potenciálu a hustoty náboje v závislosti na vzdálenosti od povrchu. V reálných systémech tvoří difuzní vrstva jenom část vnější vrstvy elektrické dvojrstvy, ale její význam stoupá při velkých zředěních elektrolytu [2].

Sternův model

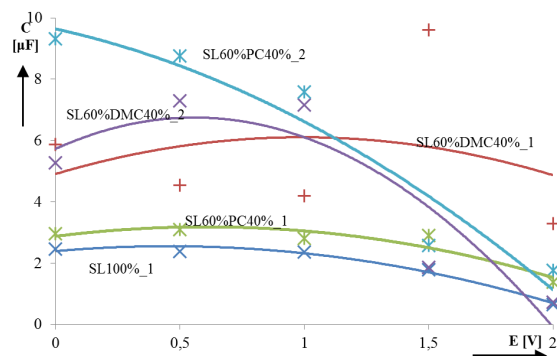
Vnější vrstva elektrické dvojrstvy se skládá z těsně přiléhající plošné vrstvy (Sternovy vrstvy Obr. 3C), která je tvořena ionty vázanými k vnitřní vrstvě převážně adsorpčními silami (které mají proti silám elektrostatickým krátký dosah) o plošné hustotě náboje σ_1 , která je zpravidla menší než plošný náboj vnitřní vrstvy σ_0 , a z difuzní vrstvy, tvořené ionty vázanými elektrostatickými silami (tato část vnější vrstvy bývá označována jako Gouyova - Chapmanova vrstva), které neutralizují zbytek náboje vnitřní vrstvy. Potenciál dvojrstvy klesá nejprve prudce na hodnotu potenciálu Sternovy vrstvy a pak pozvolna k nule. Popis elektrické dvojrstvy tímto modelem nejlépe odpovídá experimentu, zvláště při středních koncentracích elektrolytů [2].



Obr. 3: Modely elektrických dvojrstev A) Helmholtzův model, B) Gouyův-Chapmanův model, C) Sternův model (ζ představuje elektrokinetický potenciál)

EXPERIMENT

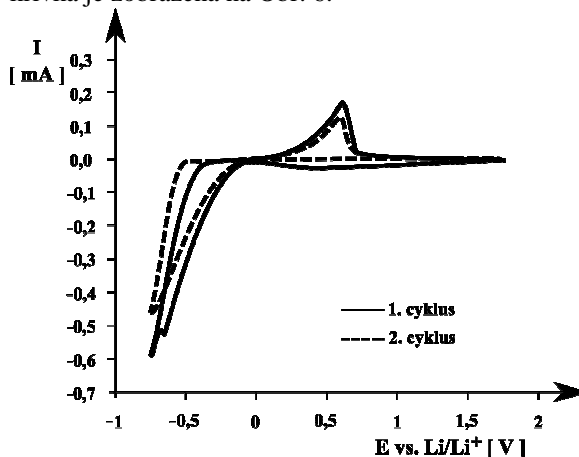
Byly připraveny vzorky elektrolytů skládající se z rozpouštědla sulfolanu a dalšího rozpouštědla v našem případě dimethyl karbonát a propylen karbonát. Byl použit stejný objemový poměr rozpouštědel 60% sulfolan a 40% druhé rozpouštědlo. Ve vzorcích byla vždy použita různá sůl. Směsi byly připraveny paralelně, kdy v jedné sérii byla proměřována sůl o koncentraci $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ LiClO_4 a v druhé sérii LIBOB (Lithium bis(oxalato)borate) rovněž o koncentraci $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Navíc byl připraven vzorek složený pouze ze sulfolanu pro porovnání vlivu aditivního rozpouštědla. Kapacity dvojrstev byly proměřeny pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie ve frekvenčním rozsahu 1 MHz do 100 Hz při napětí od 0 V do 2 V po půl voltových krocích. Před vlastním měřením se nechal ustálit proud procházející elektrolytem a to po dobu 40 minut u napětí do 1 V a 120 minut u napětí mezi 1 V a 2 V. Byl aplikován ekvivalentní elektrický model sestávající se z odporu elektrolytu, kapacity dvojrstvy, nelineárního členu představující transport částí z elektrody do elektrolytu a rezistoru představující parazitní impedance. Výsledná závislost kapacity na napětí je na Obr. 4.



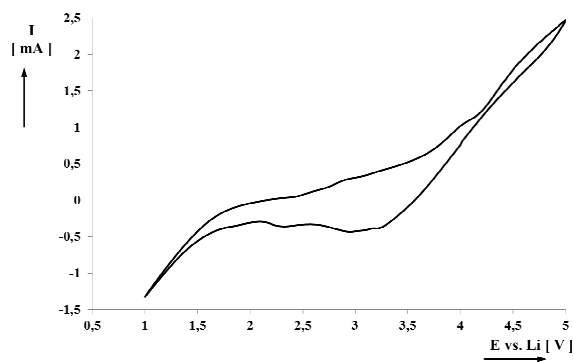
Obr. 4: Závislost kapacity dvojrstvy na přiloženém potenciálu kde označení 1 je LiClO_4 a označení 2 je LIBOB

Cyklická voltametrie byla měřena pro směs sulfolan a vinylen karbonatu s pracovní elektrodou glassy

karbon, platinovou pomocnou elektrodou a rychlostí skenování 10 mV/s Obr. 5 [6]. Jako druhý vzorek byl proměřen pouze sulfolan s koncentrací soli $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ LiClO_4 proti kovovému lithiu jako referenční elektroda s rychlostí skenování 2 mV/s výsledná CV křivka je zobrazena na Obr. 6.



Obr. 5: Cyklická voltametrie GC, 1 M LiPF_6 v sulfolanu + 10% VC[2]



Obr. 6: Cyklická voltametrie GC, 1 M LiPF_6 v sulfolanu + 10% VC[6]

ZÁVĚR

Závislost kapacity dvojrstvy na připojeném potenciálu vykazuje maximum při rozsahu napětí 0,5V až 1V a poté kapacita opět klesá (Obr. 4). Tento

pokles je pravděpodobně způsoben vrstvou iontů v těsné blízkosti povrchu elektrod, které odpuzují ionty o stejné polaritě přitahované vnějším napětím, a tím zabraňují dalšímu nárůstu kapacity. Z cyklické voltametrie (Obr. 5) je vidět že při použití sulfolanu a vinyenl karbonátu nastává katodová redukce při napětí nižším než -0,1 V (proti lithiu) a při zpětném skenu je maximum oxidačního anodového píku při napětí 0,6 V [6]. Z obrázku 5 je zřejmé, že rozsah napětí, při kterém je elektrolyt stabilní je 2,5 V. Při použití elektrolytu bez přídavku vinyenl karbonátu tento rozsah klesá přibližně na 1,7 V Obr. 6.

PODĚKOVÁNÍ

Tato práce byla podporovaná projektem CZ.1.07/2.3.00/20.0103 „Podpora lidských zdrojů a transferu znalostí v podmínkách mezinárodní spolupráce vědeckých týmů“ a specifickým výzkumem FEKT-S-11-7 Materiály a technologie pro elektrotechniku.

LITERATURA

- [1] PRCHAL, J. Záporná elektroda pro alkalické akumulátory na bázi zinku. Brno: Vysoké učení technické v Brně, FEKT, 2009. 38 s.
- [2] Vydavatelství VSCHT. Double layer treatment[online]. [cit. 2013-20-3]. Dostupné z: http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es001/he sla/modely_elektricke_dvojvrstvy.html.
- [3] PRCHAL, J. Záporná elektroda pro alkalické akumulátory na bázi zinku. Brno: Vysoké učení technické v Brně, FEKT, 2009. 38 s.
- [4] EC-Lab[®] Software: Techniques and Applications Version 10,1x – February (2011). 220 s.
- [5] BILL, J. Superkondenzátory s kapalnými aprotickými elektrolyty. Brno: Vysoké učení technické v Brně, EKT, (2008). 55 s.
- [6] LEWANDOWSKI A., Kurc B., Stepniak I., Swiderska-Mocek A. Properties of Li-graphite and LiFePO₄ electrodes in LiPF₆ – sulfolane elektrolyte. *Electrochimica Acta*, vol. 56, (2011), p. 5972-5978