



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



**FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH  
TECHNOLOGIÍ**

**ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE**

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION  
DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC  
TECHNOLOGY

# **APROTICKÉ ELEKTROLYTY PRO SUPERKONDENZÁTORY**

APROTIC ELECTROLYTES FOR SUPERCAPACITORS

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

MASTER'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

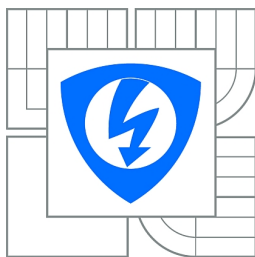
**Bc. VÁCLAV MUSÍLEK**

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

**Ing. PETR DVOŘÁK**

BRNO 2010



VYSOKÉ UČENÍ  
TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky  
a komunikačních technologií

Ústav elektrotechnologie

# Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor  
**Elektrotechnická výroba a management**

**Student:** Bc. Václav Musílek

**ID:** 77839

**Ročník:** 2

**Akademický rok:** 2009/2010

## NÁZEV TÉMATU:

**Aprotické elektrolyty pro superkondenzátory**

## POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte se s problematikou aprotických elektrolytů, u vybraných typů proměřte iontovou vodivost a zjistěte velikost potenciálového okna. Diskutujte vhodnost použití jednotlivých elektrolytů pro superkondenzátory.

## DOPORUČENÁ LITERATURA:

Dle pokynů vedoucího práce.

**Termín zadání:** 8.2.2010

**Termín odevzdání:** 27.5.2010

**Vedoucí práce:** Ing. Petr Dvořák

**prof. Ing. Jiří Kazelle, CSc.**

*Předseda oborové rady*

## UPOZORNĚNÍ:

Autor diplomové práce nesmí při vytváření diplomové práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.

## Abstrakt

Diplomová práce ověřuje vhodnost použití různých typů aprotických elektrolytů pro superkondenzátory, využívá metody impedanční spektroskopie k měření měrné iontové vodivosti a cyklické voltametrie k určení velikosti potenciálových oken. Použitá aprotická rozpouštědla - propylenkarbonát, dimethylsulfoxid, N, N dimethylformamid, ethylenkarbonát, dimethylkarbonát, diethylkarbonát a acetonitril. Do rozpouštědel byly přidány soli -  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{KClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{TEABF}_4$  a  $\text{TMABF}_4$ , za vzniku roztoků různé molarity.

## Abstract

This master's thesis deals different types of the aprotic electrolytes for supercapacitors and investigates by impedance spectroscopy to conductivity and method cyclic voltametry to measure dimension potential windows. Used aprotic solvents: propylencarbonate, dimethylsulfoxide, N, N dimethylformamide, ethylencarbonate, dimethylcarbonate, diethylcarbonate and acetonitrile. In the aprotic solvents were appended salts:  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{KClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{TEABF}_4$  and  $\text{TMABF}_4$ . From these compounds were prepared solutions with the different molar concentrations.

Klíčová slova: Superkondenzátor, aprotický elektrolyt, impedanční spektroskopie, cyklická voltametrie, aprotické rozpouštědlo, sůl, měrná vodivost, potenciálové okno, elektrická dvojrstva.

Key words: Supercapacitor, aprotic electrolytes, impedance spectroscopy, cyclic voltmetry, aprotic solvent, salt, specific conductance, potential window, electric double layer.

### **Bibliografická citace mé práce:**

MUSÍLEK, V. *Aprotické elektrolyty pro superkondenzátory*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2010. 69 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Petr Dvořák.

### **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 27. 5. 2010

.....  
(Podpis autora)

### **Poděkování**

Děkuji vedoucímu diplomové práce Ing. Petrovi Dvořákovi za vedení, pomoc, užitečné rady a připomínky k teoretické a praktické části diplomové práce. Dále děkuji Ing. Zdence Rozsivalové za metodické vedení při studiu.

Děkuji všem pracovníkům VUT v Brně, Ústavu elektrotechnologie za poskytnutí prostoru k realizaci mé práce.

# Obsah

<b>Úvod</b> .....	<b>- 7 -</b>
<b>1 Kondenzátory</b> .....	<b>- 8 -</b>
<b>2 Superkondenzátory</b> .....	<b>- 10 -</b>
2.1 Využití superkondenzátorů, jejich výhody a nevýhody, porovnání s klasickým kondenzátorem a olověnou baterií .....	- 11 -
2.2 Kondenzátory založené na principu elektrické dvojvrstvy .....	- 12 -
2.3 Kondenzátory založené na změně a složení povrchu elektrody .....	- 14 -
<b>3 Popis elektrické dvojvrstvy pomocí modelů</b> .....	<b>- 14 -</b>
3.1 Helmholtzův model .....	- 14 -
3.2 Gouyův-Chapmanův model .....	- 15 -
3.3 Sternův model .....	- 16 -
<b>4 Elektrolyty</b> .....	<b>- 17 -</b>
4.1 Pevné elektrolyty .....	- 17 -
4.2 Kapalné elektrolyty .....	- 17 -
4.3 Gelové elektrolyty .....	- 18 -
4.4 Iontová vodivost elektrolytů .....	- 18 -
4.5 Impedanční spektroskopie .....	- 19 -
4.6 Měření vodivosti pomocí impedanční spektroskopie .....	- 20 -
4.7 Typy vodivostních nádobek .....	- 21 -
4.8 Cyklická voltametrie .....	- 22 -
4.9 Vznik iontů .....	- 22 -
<b>5 Disociace</b> .....	<b>- 23 -</b>
5.1 Slabé elektrolyty .....	- 24 -
5.2 Silné elektrolyty .....	- 25 -
5.3 Součin rozpustnosti $K_S$ .....	- 25 -
<b>6 Vlastnosti vybraných aprotických rozpouštědel</b> .....	<b>- 26 -</b>
<b>7 Vlastnosti vybraných solí</b> .....	<b>- 31 -</b>
<b>8 Experimentální část</b> .....	<b>- 33 -</b>
8.1 Kalibrace vodivostní cely .....	- 33 -
8.2 Měření vodivosti aprotických elektrolytů .....	- 34 -
8.2.1 Příprava, postup a vyhodnocení měření vodivosti aprotických elektrolytů .....	- 35 -
8.3 Výpočet kapacity elektrické dvojvrstvy měřených elektrolytů .....	- 44 -
8.4 Vyhodnocení velikosti potenciálových oken vybraných elektrolytů .....	- 47 -

<b>9 Zhodnocení experimentální části .....</b>	<b>- 49 -</b>
<b>10 Závěr .....</b>	<b>- 51 -</b>
<b>11 Použitá literatura .....</b>	<b>- 53 -</b>
<b>12 Seznam použitých zkratk a symbolů.....</b>	<b>- 55 -</b>
<b>13 Použité chemikálie .....</b>	<b>- 56 -</b>
<b>Příloha A: Velikosti potenciálových oken pro PC .....</b>	<b>- 57 -</b>
<b>Příloha B: Velikosti potenciálových oken pro DMF.....</b>	<b>- 59 -</b>
<b>Příloha C: Velikosti potenciálových oken pro DMSO .....</b>	<b>- 62 -</b>
<b>Příloha D: Velikosti potenciálových oken pro EC:DEC .....</b>	<b>- 65 -</b>
<b>Příloha E: Velikosti potenciálových oken pro EC:DMC .....</b>	<b>- 67 -</b>

## Úvod

V úvodní části diplomové práce uvádím základní vlastnosti kondenzátorů a superkondenzátorů. Klasifikuji jejich výhody, nevýhody a objasňuji princip elektrické dvojvrstvy. Dále popisuji druhy elektrolytů, vznik iontů v elektrolytech, měření měrné iontové vodivosti pomocí impedanční spektroskopie, disociaci a vysvětluji princip cyklické voltametrie, pomocí které jsem měřil velikost potenciálového okna jednotlivých elektrolytů. V závěru teoretické části charakterizuji vlastnosti aprotických rozpouštědel a solí přidávaných do elektrolytů.

V experimentální části se zaměřuji na problematiku aprotických elektrolytů. Z dostupných publikací jsem vybral nejčastěji používané elektrolyty. Jako rozpouštědla jsem použil propylenkarbonát, dimethylsulfoxid, N, N dimethylformamid, ethylenkarbonát, dimethylkarbonát, diethylkarbonát a acetonitril. Do jednotlivých rozpouštědel jsem přidával různá množství solí  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{KClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{TEABF}_4$  a  $\text{TMABF}_4$ . Vytvořil jsem tak odlišné molarity roztoků elektrolytů. U vybraných typů jsem proměřil měrnou iontovou vodivost a určil velikost potenciálového okna.

Analýzou výsledků měření jsem zjistil, že největší vodivosti dosáhl acetonitril s  $\text{TEABF}_4$  a to 58,9 mS/cm při 1,25M roztoku. Z dat získaných při impedanční spektroskopii jsem vypočetl velikost elektrické dvojvrstvy vytvořené na elektrodách měřící cely.

Pomocí cyklické voltametrie jsem změřil velikost potenciálového okna u elektrolytů s největší vodivostí. Největšího potenciálového okna jsem dosáhl u EC:DMC s  $\text{TEABF}_4$  a to od -2,0 V do 2,5 V.

# 1 Kondenzátory

Kondenzátor je elektrotechnická součástka používaná v elektrických obvodech k dočasnému uchování elektrického náboje. Skládá se ze dvou vodivých desek oddělených dielektrikem. Na každou z desek se přivádí elektrické náboje opačné polarity, které se vzájemně přitahují elektrickou silou. Dielektrikum neumožní kontakt mezi částicemi s nábojem a tím zamezí neutralizaci a vybití elektrického náboje. Dielektrikum svou polarizací zmenšuje sílu elektrického pole nábojů na deskách a umožňuje tak umístění většího množství náboje. Hlavní vlastností kondenzátoru je to, že nepropustí stejnosměrný elektrický proud, kdežto střídavý jím prochází.[1,2]

Pro kapacitu deskového kondenzátoru platí [1,2]:

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{S}{d} \quad [\text{F}], \quad (1)$$

kde:

- $\varepsilon_r$     relativní permitivita,
- $\varepsilon_0$     relativní permitivita vakua,
- $S$      plocha elektrod,
- $d$      šířka elektrod.

Elektrický náboj kondenzátoru vypočteme[1,2]:

$$Q = CU \quad [\text{J}], \quad (2)$$

kde:

- $C$     kapacita kondenzátoru,
- $U$     napětí mezi deskami kondenzátoru.

Napětí na kondenzátoru lze vypočítat podle vztahu[1,2]:

$$U = \frac{Q}{C} \quad [\text{V}], \quad (3)$$

kde:

- $Q$     elektrický náboj,
- $C$     kapacita kondenzátoru.



Elektrické pole vytvořené mezi elektrodami je úměrné hustotě náboje[1,2]:

$$E = \frac{U}{d} \quad [\text{V m}^{-1}], \quad (4)$$

kde:

$U$     napětí na elektrodách,

$d$     šířka elektrod.

Ideálním kondenzátorem má protékat proud úměrný časové derivaci napětí na svorkách, nezávisle na pracovních podmínkách a fyzikálních parametrech okolního prostředí. V případě zapojení ideálního kondenzátoru do obvodu střídavého proudu, je mezi jeho svorkovým napětím a protékajícím proudem fázový posuv  $90^\circ$ . [1]

#### **Vlastnosti kondenzátorů určují následující parametry:**

Velikost kapacity, napěťová a teplotní závislost, izolační odpor, ztrátový činitel, impedance, výkon, maximální provozní napětí a proud. [1,2]

#### **Druhy kondenzátorů:**

V elektrotechnice se vyrábějí kondenzátory vzduchové, papírové, keramické, plastové, metalizované, slídové, elektrolytické, elektrochemické a speciální. [1,2]



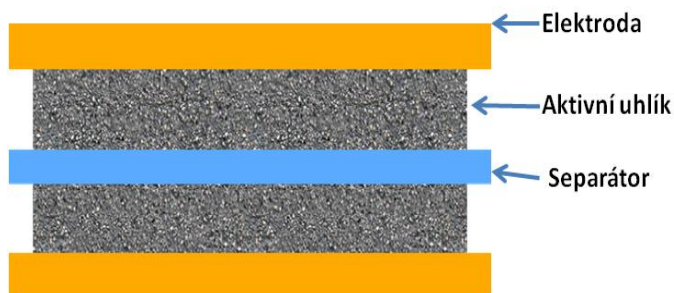
*Obr. 1: Reálný kondenzátor[2]*

## 2 Superkondenzátory

Superkondenzátory jsou kondenzátory, které mohou dosahovat kapacit řádově  $10^4$  F. Elektrochemický superkondenzátor uchová až 100 krát více energie než klasický kondenzátor. Dokáže se velice rychle vybit a nabít, nedochází u něj k paměťovému efektu.

U superkondenzátorů je elektrický náboj vázán přesunem nabitých částic (iontů) v elektrolytu, nebo elektrochemickou reakcí na povrchu elektrody. Z tohoto vyplývá i jejich rozdělení: kondenzátory založené na principu elektrické dvojvrstvy, nebo kondenzátory založené na tvorbě a změně složení povrchové vrstvy na elektrodě.

Po přiložení napětí na elektrody se začnou záporné ionty pohybovat ke kladné elektrodě a kladné ionty k záporné elektrodě. Na obou elektrodách se vytvoří dvojvrstva se zrcadlovým rozložením elektrického náboje. Elektrody jsou materiálně složeny z aktivního uhlíku, který zaručuje nízký odpor přívodních elektrod, vysokou rychlost nabíjecího a vybíjecího proudu, nízké ohmické ztráty při provozu, velkou dosažitelnou plochu skutečného povrchu, chemickou netečnost a dobrou elektrickou vodivost.[3,4,5,6]



Obr. 2: Ukázka vnitřní struktury superkondenzátoru[5]

Pro výpočet energie superkondenzátoru je dán vztah [3]:

$$E = \frac{CU^2}{2} \quad [\text{Wh}], \quad (5)$$

kde:

$C$  kapacita superkondenzátoru,

$U$  provozní napětí superkondenzátoru.

Pro výpočet výkonu superkondenzátoru je dán vztah [3]:

$$P = \frac{U^2}{R} \quad [\text{W}], \quad (6)$$

kde:

$R$  svodový odpor,

$U$  provozní napětí superkondenzátoru.

## 2.1 Využití superkondenzátorů, jejich výhody a nevýhody, porovnání s klasickým kondenzátorem a olověnou baterií

Výhodou superkondenzátorů je možnost velmi častého vybíjení a nabíjení, vysoká životnost, vysoká účinnost a efektivita nabíjení, velmi malý vnitřní odpor, vysoké nabíjecí a vybíjecí proudy (stovky ampér), jednoduchý princip, nenáročnost výroby a nízká hmotnost.

Nevýhodou je závislost napětí na množství uloženého náboje, nízký poměr uložené energie na 1kg hmotnosti, nízká pracovní napětí, pro použití v elektrických dopravních prostředcích je nutné sériové řazení článků, bezvodé systémy vyžadující čistá a drahá rozpouštědla.

V praxi se superkondenzátory používají v hybridních automobilech, při startu u spalovacích motorů, rozjezdu elektromobilů, u zdrojů obnovitelné energie (větrné elektrárny, solární systémy), k zálohování menších elektrotechnických zařízení, u systémů pro transport energie, v přenosných počítačích, pagerech a mobilních telefonech.[3,4,5,6]



Obr. 3: a) Ukázka reálného superkondenzátoru a b) bloků superkondenzátorů [5]

Porovnání superkondenzátorů s klasickým kondenzátorem a olověnou baterií: Olověný akumulátor je galvanický článek s elektrodami na bázi olova, jehož elektrolytem je kyselina sírová. Akumulátory jsou nejpoužívanějším sekundárním elektrochemickým zdrojem energie. Vyrábějí se v kapacitách řádově od 1 do 10 000 Ah. Hlavními výhodami je dobře zvládnutelná technologie výroby, nízká cena a vysoký výkon.[6,7]

**Tabulka 1:** Ukazuje rozdíly parametrů olověné baterie, superkondenzátoru a klasického kondenzátoru.[6,7]

	Olověná baterie	Superkondenzátor	Klasický kondenzátor
<b>Nabíjecí doba</b>	1 – 5 hodin	0.3 – 30 sekund	$10^{-3} - 10^{-6}$ sekund
<b>Vybíjecí doba</b>	0.3 – 3 hodiny	0.3 – 30 sekund	$10^{-3} - 10^{-6}$ sekund
<b>Měrná energie</b>	10 – 100 Wh/kg	1 – 10 Wh/kg	< 0.1 Wh/kg
<b>Měrný výkon</b>	< 1000 W/kg	< 10 000 W/kg	<100 000 W/kg
<b>Životnost</b>	1000 cyklů	> 500 000 cyklů	> 500 000 cyklů
<b>Účinnost nabíjení/vybíjení</b>	70 – 85 %	85 – 98 %	> 95 %

## 2.2 Kondenzátory založené na principu elektrické dvojvrstvy

Elektrická dvojvrstva vzniká mezi elektrolytem a povrchem tuhé látky. Je to oblast prostorového náboje skládající se ze dvou opačně nabitých vrstev. Jednou z oblastí je nabitý povrch tuhé látky, k němuž jsou elektrostatickými a absorpčními silami přitahovány ionty elektrolytu opačného znaménka. V oblasti blízko povrchu elektrody vzniká potenciálový rozdíl, který je vyvolán kladnými a zápornými ionty obr. 4.

Vezmeme-li kovovou elektrodu připojenou na napětí a vložíme jí do roztoku elektrolytu (roztoku lithné soli), dojde k přemístování kationtů a aniontů. Začne docházet ke vzniku oblasti s prostorovým nábojem.

Při použití vhodného organického rozpouštědla je hodnota přípustného napětí v rozmezí 2,3 – 4,0 V. Ve vodných roztocích jsme omezeni bodem rozkladu vody na vodík a kyslík (1,224 V).[3,4,10,11]

Kapacita elektrické dvojvrstvy se vypočítá podle vztahu[3]:

$$C_{dl} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 S}{l} \quad [\text{F}], \quad (7)$$

kde:

$S$  plocha elektrod,

$l$  délka elektrod,

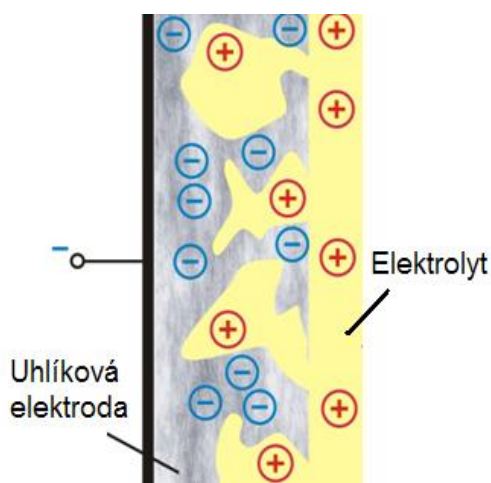
$\varepsilon$  relativní permitivita elektrolytu,

$\varepsilon_0$  relativní permitivita vakua.

#### **Ideální vlastnosti EDLC (elektrické dvojvrstvy)[4]:**

1. Široké potenciálové okno (>4V)
2. Vodivost vyšší než 75 mS/cm při pokojové teplotě
3. Tepelná stabilita okolo 300°C
4. Bod tuhnutí pod -60°C
5. Nízká toxicita
6. Přijatelná cena

Samozřejmě, že žádná ideální elektrická dvojvrstva, která by splňovala všechny výše uvedené požadavky, neexistuje. Mnoho vědců z celého světa se touto problematikou zabývá. Jako nový trend se jeví použití aprotických rozpouštědel a solí, které obsahují dostatek aniontů a kationtů.[4]



Obr. 4: Princip elektrické dvojvrstvy[14]

## 2.3 Kondenzátory založené na změně a složení povrchu elektrody

Princip kondenzátorů založených na změně složení povrchu elektrody spočívá v tom, že oxidy jako jsou  $\text{TiO}_2$  nebo  $\text{RuO}_2$  se vyznačují tunelovou strukturou typu rutilu. Ten se vytváří samovolně na kovovém rutheniu, nebo uměle pomocí tepelného rozkladu různých sloučenin ruthenia. Vodíkové ionty putují tunelovou strukturou oxidu, příslušné elektrony vystupují do jejich vnějšího elektrického obvodu a chovají se pseudokapacitně. Poměr jednotlivých složek je jednoznačně určen napětím mezi elektrodou a roztokem. Elektrochemický superkondenzátor tohoto typu je tvořen dvěma elektrodami obsahujícími dostatečné množství  $\text{RuO}_2$ . [13]

## 3 Popis elektrické dvojvrstvy pomocí modelů

Elektrickou dvojvrstvu můžeme popsat Helmholtzovým modelem, Gouyův-Chapmanovým modelem a Sternovým modelem.

### 3.1 Helmholtzův model

Podle Helmholtzova modelu si elektrickou dvojvrstvu můžeme představit jako deskový kondenzátor. Jedna deska je spojena přímo s povrchem elektrody, druhá je umístěna v kapalině. Kationová vrstva je blízko povrchu pevné látky a potenciál dvojvrstvy modelu prudce klesá obr. 5. [10,11,12,13]

Kapacita dvojvrstvy podle Helmholtza je dána vztahem [11]:

$$\frac{C}{A} = \frac{\varepsilon}{4 \mu \delta} \quad (8)$$

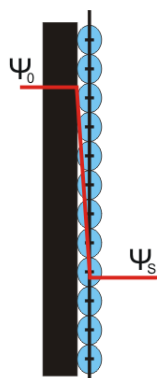
kde:

$C$  kapacita,

$A$  povrch tuhé látky,

$\varepsilon$  relativní dielektrická konstanta elektrolytu mezi dvěma vrstvami,

$\delta$  vzdálenost od povrchu elektrody do středu iontu.

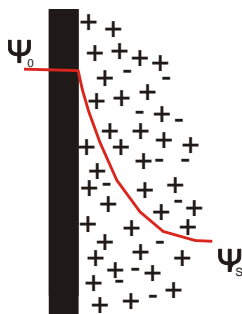


Obr. 5: Helmholtzův model elektrické dvojvrstvy, kde  $\Psi_0$  je velikost potenciálu na povrchu pevné fáze a  $\Psi_s$  je velikost potenciálu ve středu iontu na povrchu pevné fáze[11]

### 3.2 Gouyův-Chapmanův model

Gouyův-Chapmanův model se liší od Helmholtzova modelu tím, že vzniklá dvojvrstva není tvořena jen jednou vrstvou iontů uspořádaných těsně vedle sebe. Model bere v úvahu koncentraci elektrolytu i tepelný pohyb iontů v roztoku. Struktura dvojvrstvy se skládá z iontů umístěných blízko mezifázového povrchu a z iontů rozptýlených v kapalně fázi v určité vzdálenosti od povrchu elektrody. Elektrické pole přitahuje opačné ionty k povrchu tuhé látky. Tepelný pohyb iontu v roztoku má rozptýlit ionty v kapalně látce. V blízkosti mezifázového rozhraní převládá elektrické pole. Rozdělení koncentrací kationtů a aniontů od daného rozhraní určuje průběh potenciálu mezi kapalinou a pevnou látkou.[10,11,12,13]

Na obr. 6 je znázorněno: Potenciál má exponenciální charakter do určité vzdálenosti od rozhraní tuhé látky. V místech, kde je pokles křivky prudší, se nachází více kompenzujících protistů a v místě, kde pokles není tak prudký je protiontů méně.

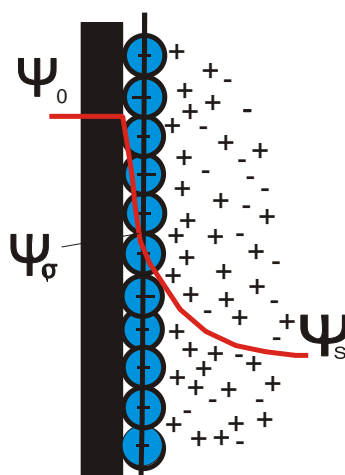


Obr. 6: Gouyův-Chapmanův model elektrické dvojvrstvy, kde  $\Psi_0$  je velikost potenciálu na povrchu pevné fáze a  $\Psi_s$  je velikost potenciálu ve vzdálenosti od povrchu pevné fáze[11]

### 3.3 Sternův model

Sternův model - velikost iontu je dána rozměrem specifickým pro daný iont. Střed y iontů se nemohou přiblížit k povrchu tuhé fáze blíže, než je vzdálenost poloviny velikosti daného iontu. Model bere v úvahu skutečnost neelektronových interakcí iontů s povrchem tuhé fáze, které se uplatňují ve velmi malých vzdálenostech od povrchu.

Elektrolytická dvojrstva je rozdělena na dvě části, v první vrstvě jsou ionty přitahovány k povrchu elektrostatickými a adsorpčními silami, tato vrstva se nachází v těsné blízkosti tuhé fáze. Ve vrstvě dochází k prudkému poklesu elektrického potenciálu. Druhá difúzní vrstva je oblastí, ve které dochází k pozvolnému poklesu elektrického potenciálu. Celkový potenciálový náboj se skládá z náboje na deskách kondenzátoru a z poklesu potenciálu v difúzní vrstvě obr. 7.[10,11,12]



Obr. 7: Sternův model elektrické dvojrstvy, kde  $\psi_0$  je velikost potenciálu na povrchu pevné fáze,  $\psi_s$  je hodnota potenciálu ve středu iontu na povrchu pevné fáze,  $\psi_\delta$  je velikost potenciálu ve vzdálenosti od povrchu pevné fáze[11]



## 4 Elektrolyty

Elektrolyty jsou roztoky nebo taveniny, které vedou elektrický proud a vznikají rozpuštěním iontových sloučenin v polárních rozpouštědlech. Elektrolyty označujeme jako vodiče druhého řádu, jejich vodivost závisí na koncentraci daného roztoku a je nižší než u kovů. Ionty jsou oproti elektronům větší a jejich pohyblivost je menší.

Redoxní reakce probíhající na elektrodách při průchodu stejnosměrného elektrického proudu roztokem nebo taveninou soli se označují jako elektrolýza. Provádí se v elektrolyzátoru, v němž jsou umístěny dvě elektrody. Záporně nabitá katoda přitahuje kladně nabité kationty a ke kladně nabitě anodě putují záporně nabitě anionty.[12,13,14]

### 4.1 Pevné elektrolyty

Pohyb iontů v pevných krystalech závisí na množství defektů v krystalové mřížce. Rozlišujeme Schottkyho a Frenkelovy defekty. Schottkyho defekty jsou neobsazená místa v krystalové mřížce (vakance, díra). Frenkelovy defekty vznikají migrací iontů ze stabilní do intersticiální polohy.[15,16,17]

**Transport iontů může probíhat následujícími způsoby:**

- 1) Posunem iontů ze stabilní polohy do nejbližší vakance za vzniku nové vakance.
- 2) Pohyb iontů z jedné intersticiální polohy do druhé.
- 3) Posun iontů ze stabilní do intersticiální polohy následovaný posunem jiného iontu z intersticiální polohy do vzniklé vakance.

### 4.2 Kapalné elektrolyty

Kapalné elektrolyty jsou látky, které dělíme na ionofory a ionogeny. Ionofor je látka, ve které se krystal skládá se pouze z iontů. Vodivost roztoku ionoforu závisí na koncentraci, na dielektrické konstantě a viskozitě rozpouštědla. Ionogen je látka, jejíž krystaly se skládají z molekul. Při reakci s vhodným rozpouštědlem dokáže ionogen vytvářet ionty.[13]

### 4.3 Gelové elektrolyty

Jedná se o tekuté elektrolyty, do kterých se přidává polymerní složka ve vyváženém poměru tak, aby při procesu gelové polymerace vznikla gelová struktura. Aprotické polymerní elektrolyty můžeme uplatnit všude tam, kde potřebujeme získat bezvodý elektrolyt. Jako polymery se používají polypropylen, superacryl, polypropylenglykol–methylmethakrylát, polyvinylpyrolidon a další.[13]

### 4.4 Iontová vodivost elektrolytů

Elektrická vodivost (konduktance)  $G$  je převrácená hodnota elektrického odporu (rezistance)  $R$  [ $\Omega$ ].[15]

$$G = \frac{1}{R} \quad [\text{S}], \quad (9)$$

kde:

$R$  elektrický odpor.

Odpor vypočítáme podle vztahu [15]:

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad [\Omega], \quad (10)$$

kde:

$\rho$  měrný elektrický odpor,

$l$  délka vodiče,

$S$  plocha elektrod.

K měrnému odporu můžeme zavést měrnou elektrickou vodivost  $\kappa$  (kappa) [15]:

$$\kappa = \rho^{-1} \quad [\text{S/cm}], \quad (11)$$

kde:

$\kappa$  měrná elektrická vodivost,

$\rho$  měrný elektrický odpor.

Měrná elektrická vodivost závisí na teplotě (vzrůstá asi o 2 % na 1°C), na koncentraci elektrolytu, na hustotě a relativní permitivitě elektrolytu, na použitém rozpouštědle a rozpustnosti jednotlivých solí, na stupni disociace. Rozpouštědlo musí být chemicky stabilní z důvodu rychlého nabíjení a vybíjení superkondenzátoru. Vzhledem k teplotě musíme uvážit v každé aplikaci toxicitu a hořlavost elektrolytů.[17,18,19]

## 4.5 Impedanční spektroskopie

Impedanční spektroskopie je účinná metoda charakterizující elektrické vlastnosti materiálů, používá se u pevných, kapalných materiálů a izolantů.

Metoda měření impedanční spektroskopii spočívá v tom, že přivedeme AC napětí o velmi malé amplitudě a různých frekvencích na daný systém a měříme proudovou odezvu.[24]

Amplitudu a směr rovinného vektoru v systému vyjádříme pomocí vzorce [24]:

$$Z = a + jb, \quad (12)$$

kde:

$j$  imaginární číslo

Imaginární číslo  $j$  můžeme vyjádřit vztahem [24]:

$$j = \sqrt{-1}, \quad (13)$$

$Z(\omega) = Z' + jZ''$  je vektor a můžeme ho zobrazit, jak v pravoúhlých tak polárních souřadnicích [24]:

$$\bar{Z} = Z \cdot e^{j\varphi}, \quad (14)$$

kde:

$Z$  modul impedance,

$\varphi$  úhel sevřený s reálnou osou.

## 4.6 Měření vodivosti pomocí impedanční spektroskopie

Při měření vodivosti pomocí nf-konduktometrie je vodivost analyzovaného roztoku dána volbou frekvence střídavého proudu, jeho amplitudou a konstrukcí vodivostní nádoby. Za dominantní složku impedance považujeme ohmický odpor. Na obr. 8A vidíme, že měřený roztok je umístěn mezi dvěma elektrodami. Střídavý elektrický proud procházející elektrodami zabrání polarizaci elektrod. Vodivostní nádobku můžeme znázornit pomocí náhradního obvodu v podobě paralelního zapojení ohmického odporu nádoby s kapacitou vzniklou mezi elektrodami obr. 8B.[24]

Impedanci určíme podle vztahu [24]:

$$Z = \sqrt{R^2 X_c^2} \quad [\Omega], \quad (15)$$

kde:

$R$  ohmický odpor,

$X_c$  kapacitní reaktance.

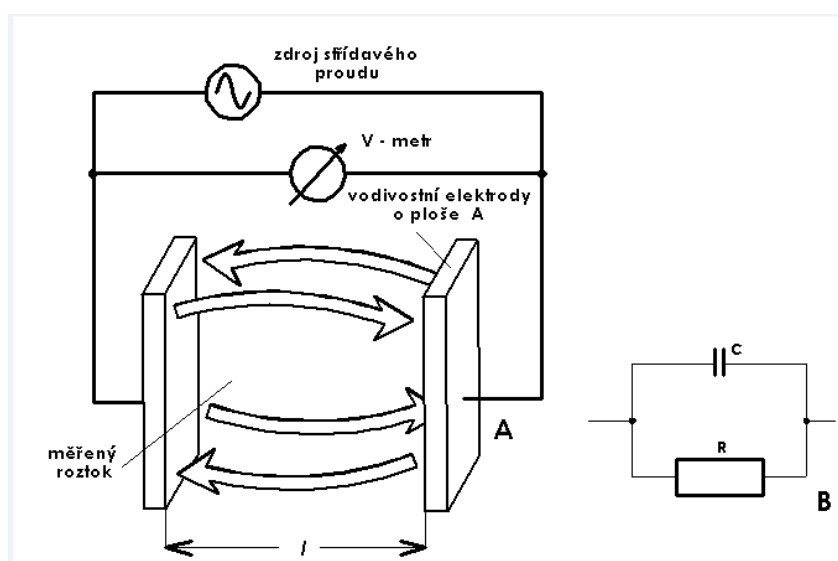
Kapacitní reaktanci můžeme vypočítat ze vztahu [24]:

$$X_c = 1/2\pi f C \quad [-], \quad (16)$$

kde:

$f$  frekvence střídavého proudu,

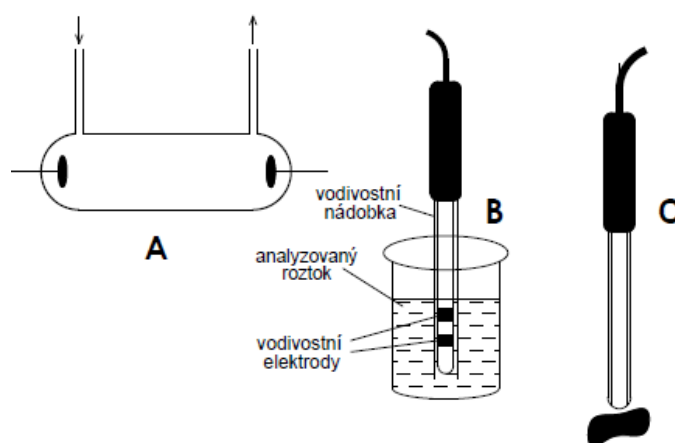
$C$  kapacita elektrod.



Obr. 8: A) Znázorňuje měření vodivosti roztoku, B) Zjednodušený elektrický náhradní obvod vodivostní elektrochemické nádoby[24]

## 4.7 Typy vodivostních nádobek

Vodivostní nádoby rozdělujeme podle účelu měření. Pro jednorázové měření používáme nádoby ponorné, pro opakované měření vodivosti nádoby průtokové a pro přesná měření nádoby termoplastové.[24]



Obr. 9: Konstrukční uspořádání vodivostních nádobek pro kontinuální měření průtoku (A) a nádobek ponorných (B, C)[24]

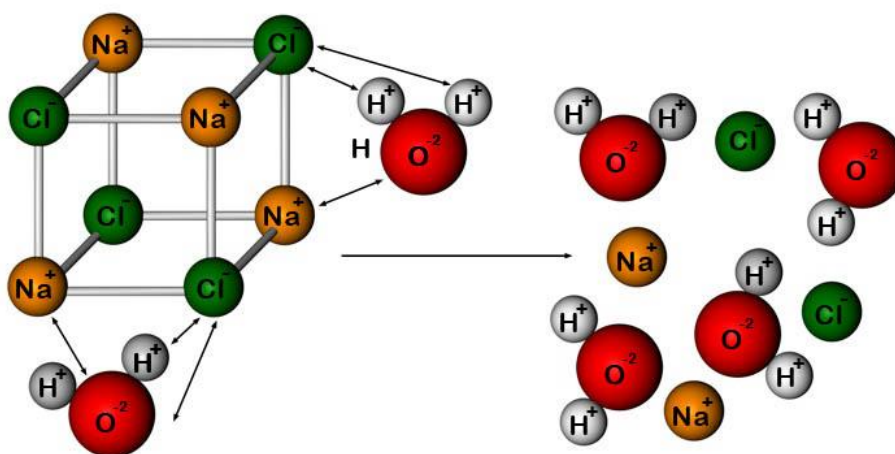
## 4.8 Cyklická voltametrie

Cyklická voltametrie je potenciodynamická experimentální metoda, při níž na stacionární elektrodu v daném roztoku přivedeme potenciál trojúhelníkového průběhu za jednotku času. Je charakterizována grafem, který má tvar píku v určitých bodech pro daná napětí z jedné mezní hodnoty do druhé a zpět do počátečního bodu.

Anodická část je zaznamenána při růstu potenciálu do kladných hodnot a katodická křivka se zaznamenává při poklesu potenciálu do záporných hodnot. Existují dva mezní stavy systému, při kterých vznikají vratné nebo nevratné elektrodové děje. Průběh této křivky a velikost potenciálu píku je zcela nezávislý na rychlosti změny napětí.[24]

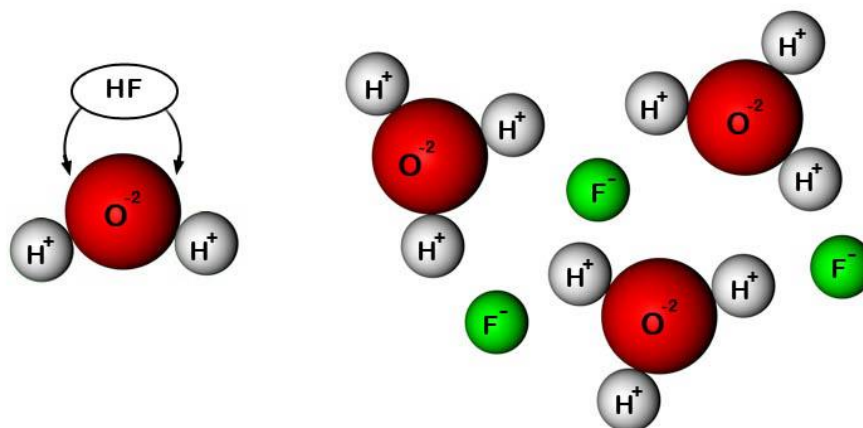
## 4.9 Vznik iontů

Ionty vznikají rozpouštěním iontových sloučenin v polárních rozpouštědlech, roztavením iontových sloučenin nebo při acidobazických dějích. Během rozpouštění chloridu sodného ve vodě se vzniklé ionty obklopují polárními molekulami vody tak, že atomy vodíku jsou blíže aniontům  $\text{Cl}^-$ , a atomy kyslíku blíže kationtům  $\text{Na}^+$ . Látky, které v pevné fázi tvoří iontové krystaly ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KOH}$ ) jsou v roztoku prakticky úplně disociovány a tvoří silné elektrolyty obr. 10.[17,18,20,22]



Obr. 10: Disociace molekul ve vodě[24]

Zcela disociovány jsou i roztoky silných kyselin (HF, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) obr. 11.



Obr. 11: Ionizace molekul s polární vazbou[24]

Molekuly látek s polární vazbou ( CH<sub>3</sub>COOH, NH<sub>3</sub>) jsou v roztoku přítomny jako elektroneutrální molekuly a jen v malé části jako ionty a jsou označovány jako elektrolyty slabé.

Elektrolyty nevytvoří látky, které po rozpuštění nedisociují, neprodukují ionty a jejich roztoky jsou tudíž nevodivé. Touto vlastností vykazují látky se silnými kovalentními vazbami (kapalné uhlovodíky).[21,22,23]

## 5 Disociace

Disociace je děj, při kterém dochází k rozštěpení vazeb v různých látkách a ke vzniku volných iontů. Jejím výsledkem je zvýšení vodivosti elektrolytů. Čím lépe elektrolyty disociují, tím více jsou vodivé. Stupeň disociace je poměr počtu disociovaných molekul látky, k celkovému počtu molekul ve vodném roztoku. Označujeme ho písmenem  $\alpha$ . V roztocích elektrolytů mohou navzájem mezi ionty vznikat reakce. Dochází k vyrovnání koncentrace mezi disociovanou a nedisociovanou formou.[21,22,23]

### **Pomocí stupně disociace dělíme elektrolyty:**

- a) Silné elektrolyty  $\alpha > 30\%$  → disociace proběhla zcela
- b) Středně silné elektrolyty  $2\% < \alpha < 30\%$
- c) Slabé elektrolyty  $\alpha < 2\%$  → obsahují jak ionty, tak nedisociované molekuly

### **Iontové reakce rozdělujeme do tří skupin:**

**Protolytické** – probíhají mezi kyselinami a zásadami, mezi reaktanty se vyměňují protony ( $H^+$ ). Kyseliny mají schopnost odštěpovat protony, což se projeví pouze v prostředí zásady, které je tyto protony schopno přijmout.

**Srážecí** – z roztoků reaktantů se vylučuje jeden z produktů ve formě sraženiny a množství látky (iontů) je limitováno rozpustností daného elektrolytu.

**Redoxní** – při této reakci vzniká kationt nebo aniont a výsledný náboj částice je dán součtem celkového náboje dané částice. Při oxidaci částice (atomy, ionty, molekuly) elektrony odevzdávají a mohou tvořit kationty, naopak při redukci se elektrony přijímají nejčastěji za vzniku aniontů. Redoxní poloreakce probíhají vždy současně, při oxidaci se oxidační číslo zvyšuje, při redukci snižuje. Látka, která se oxiduje, působí jako redukční činidlo a naopak.[22,23]

## **5.1 Slabé elektrolyty**

U slabých elektrolytů závisí množství rozštěpených molekul na počtu molekul rozpouštědla, takže stupeň disociace roste se stoupajícím zředováním. Maximální hodnoty nabývá v případě, kdy zředění je už takřka neměřitelně velké. Nazývá se mezní zředění, neboť při něm jsou již všechny přítomné molekuly rozštěpeny (disociovány) a stupeň disociace se rovná jedné. Elektrolyty obecně označujeme **BA** (**B** je zbytek zásady – báze, **A** je acidický zbytek). Kyselinu značíme obecně **HA**, zásadu **B**. [21,22,23]





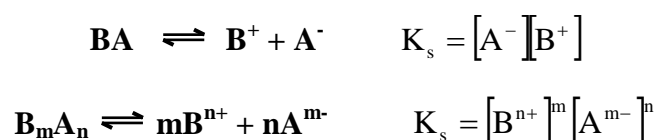
## 5.2 Silné elektrolyty

Silné elektrolyty jsou plně disociovány. Účinek jejich iontů je při větších koncentracích zeslaben a plně se projevuje až při větších zředěních. Rozhodující vliv na vlastnosti roztoků silných elektrolytů mají Coulombovy síly mezi ionty. Každý iont kolem sebe vytvoří obal z opačně nabitých iontů, zvaný iontová atmosféra. Protože každý iont jedné atmosféry je současně obalovým iontem jiné atmosféry, představuje roztok silného elektrolytu soustavu vzájemně se prolínajících iontových atmosfér. Coulombovy síly snižují aktivní působení iontů dané koncentrace na určitý podíl zvaný aktivita. Postupným zředěním se zmenšuje vzájemné ovlivňování iontů a hodnota aktivitního koeficientu se blíží k jedné. Při mezním zředění se aktivitní koeficient rovná jedné a aktivita se rovná koncentraci.[22,23]

## 5.3 Součin rozpustnosti $K_s$

Při srážecích reakcích vzniká sraženina označovaná jako nerozpustná. Ve skutečnosti je roztok nad sraženinou roztokem obsahujícím rovnovážná množství srážených i srážecích iontů. Kdybychom převrstvili sraženinu čistou vodou, vznikl by opět roztok tvořený rovnovážnými koncentracemi obou druhů iontů. Sraženina není tedy látka absolutně nerozpustná, nýbrž je to málo rozpustná sůl. Rozpustné soli jsou silné elektrolyty schopné úplně disociovat. Málo rozpustné soli jeví jen částečnou, velmi malou disociaci, takže jde o silné elektrolyty s anomálním chováním.

Aktivita tuhé fáze je za stálé teploty konstantní a lze ji spojit s rovnovážnou konstantou na novou konstantu  $K_s$  zvanou součin rozpustnosti. Roztok málo rozpustné soli je i v nasyceném stavu velmi zředěný, takže aktivity můžeme nahradit koncentracemi:



### **Ze součinu rozpustnosti $K_s$ vyplývá:**

Čím je  $K_s$  menší, tím je sůl méně rozpustná, hodnota součinu rozpustnosti závisí na teplotě. Je-li v roztoku přítomen současně jiný disociovaný elektrolyt ve větší koncentraci, je nutno  $K_s$  definovat pomocí aktivit.  $K_s$  má použití zejména v analytické chemii, nízkou hodnotu  $K_s$  málo rozpustných solí snadno překročíme malým přídavkem srážedla. Zvýšíme-li koncentraci jednoho iontu, musí poklesnout koncentrace iontu druhého a to tak, aby se nezměnila hodnota  $K_s$ . Dojde proto k vyloučení dalšího podílu tuhé fáze. Přídavkem stejného iontu k nasycenému roztoku soli se její rozpustnost snižuje. Ze směsi elektrolytů se účinkem společného srážedla vylučuje nejdříve sůl s nejmenší hodnotou součinu rozpustnosti.[20,21,22,23].

## **6 Vlastnosti vybraných aprotických rozpouštědel**

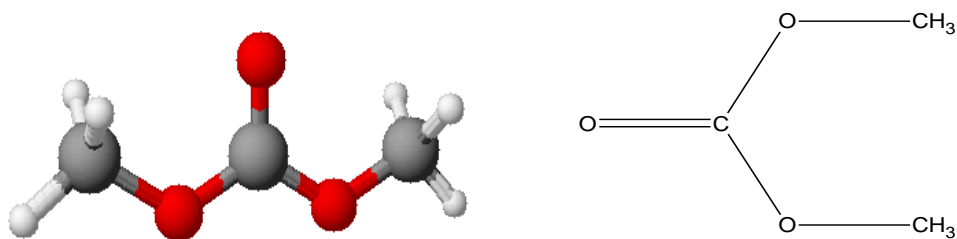
V případě přípravy kapalných elektrolytů pro superkondenzátory je nutné rozpustit dané soli ve vhodných organických rozpouštědlech. Taková rozpouštědla musí být aprotická - nejsou schopna poskytnout vodík, ale můžou jej obsahovat ve své molekule. Takové elektrolyty nám dovolí dosáhnout vyššího napětí, než dojde k disociaci.

Z dostupných publikací a patentů jsem vybral nejčastěji používané elektrolyty. Jako rozpouštědla jsem použil propylenkarbonát, dimethylsulfoxid, N, N dimethylformamid, ethylenkarbonát, dimethylkarbonát, diethylkarbonát a acetonitril.

Strukturní vzorce a 3D modely vybraných aprotických rozpouštědel byly vytvořeny v programu ChemsSketch.[18,19,22]

**Tabulka 2:** Ukazuje základní vlastnosti dimethylkarbonátu.

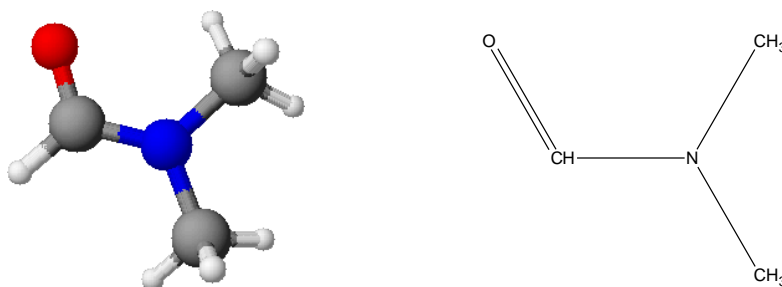
<b>Chemický vzorec</b>	$C_3H_6O_3$
<b>Molární hmotnost</b>	90,08 g/mol
<b>Hustota</b>	1,069 – 1,073 g/cm <sup>3</sup>
<b>Bod tání</b>	2 – 4°C
<b>Bod varu</b>	90°C
<b>Vlastnosti</b>	Bezbarvý, hořlavý



Obr. 12: 3D model dimethylkarbonátu a jeho racionální vzorec

**Tabulka 3:** Ukazuje základní vlastnosti dimethylformamidu.

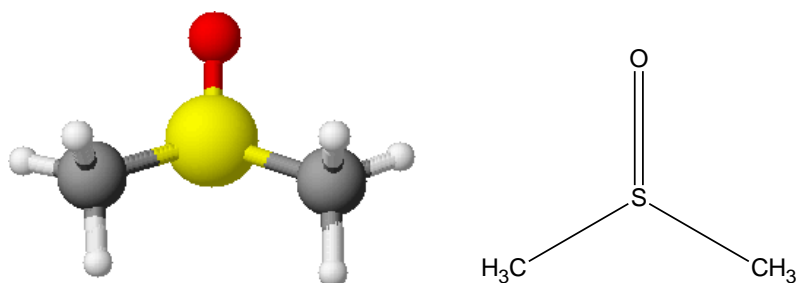
<b>Chemický vzorec</b>	$C_3H_7NO$
<b>Molární hmotnost</b>	73,09 g/mol
<b>Hustota</b>	0,944 g/cm <sup>3</sup>
<b>Permitivita</b>	36,7
<b>Viskozita</b>	0,92 mPa.s (20°C)
<b>Bod tání</b>	-61°C
<b>Bod varu</b>	153°C
<b>Vlastnosti</b>	Čirý, hořlavý



Obr. 13: 3D model *N, N* dimethylformamidu a jeho racionální vzorec

**Tabulka 4:** Ukazuje základní vlastnosti dimethylsulfoxidu.

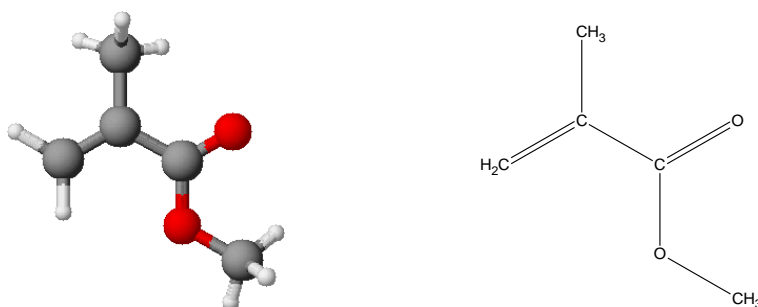
<b>Chemický vzorec</b>	$C_2H_6OS$
<b>Molární hmotnost</b>	78,13 g/mol
<b>Hustota</b>	1,1004 g/cm <sup>3</sup>
<b>Permitivita</b>	48
<b>Viskozita</b>	1,996 mPa.s (20°C)
<b>Bod tání</b>	18,5°C
<b>Bod varu</b>	189°C
<b>Vlastnosti</b>	Hořlavý, dráždivý



*Obr. 14: 3D model dimethylsulfoxidu a jeho racionální vzorec*

**Tabulka 5:** Ukazuje základní vlastnosti methylmethakrylátu.

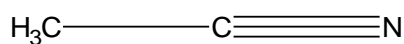
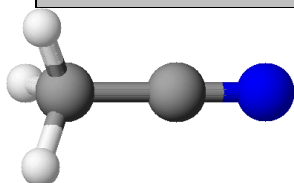
<b>Chemický vzorec</b>	$C_5H_8O_2$
<b>Molární hmotnost</b>	100,12 g/mol
<b>Hustota</b>	0,94 g/cm <sup>3</sup>
<b>Bod tání</b>	-48°C
<b>Bod varu</b>	101°C
<b>Vlastnosti</b>	Bezbarvá kapalina



*Obr. 15: 3D model methyl 2-methylacrylátu a jeho racionální vzorec*

**Tabulka 6:** Ukazuje základní vlastnosti acetonitrilu

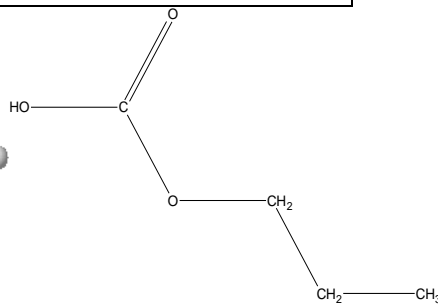
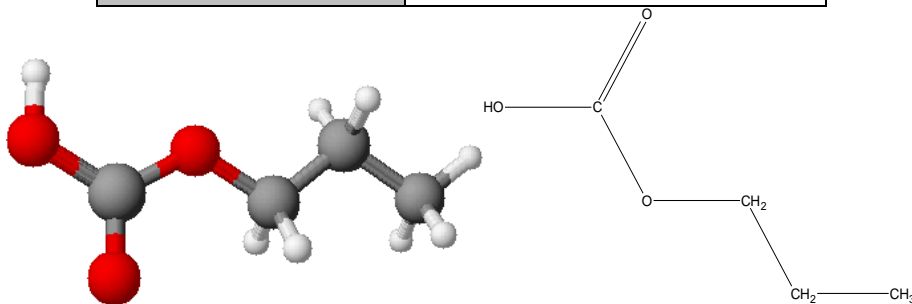
<b>Chemický vzorec</b>	CH <sub>3</sub> CN
<b>Molární hmotnost</b>	41,50 g/mol
<b>Hustota</b>	0,786 g/cm <sup>3</sup>
<b>Permitivita</b>	38
<b>Viskozita</b>	0,369 mPa.s při (25°C)
<b>Bod tání</b>	-45°C
<b>Bod varu</b>	82°C
<b>Vlastnosti</b>	Bezbarvá kapalina, hořlavý



*Obr. 16: 3D model acetonitrilu a jeho racionální vzorec*

**Tabulka 7:** Ukazuje základní vlastnosti propylenkarbonátu

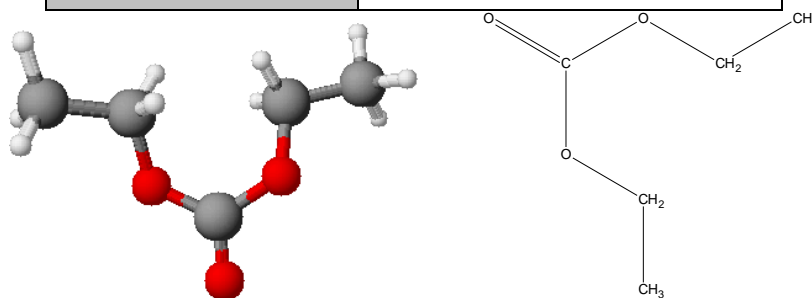
<b>Chemický vzorec</b>	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>
<b>Molární hmotnost</b>	102,09 g/mol
<b>Hustota</b>	1,205 g/cm <sup>3</sup>
<b>Permitivita</b>	65
<b>Viskozita</b>	2,8 mPa.s při (25°C)
<b>Bod tání</b>	-55°C
<b>Bod varu</b>	240°C
<b>Vlastnosti</b>	Bezbarvá kapalina



*Obr. 17: 3D model propylenkarbonátu a jeho racionální vzorec*

**Tabulka 8:** Ukazuje základní vlastnosti diethylkarbonátu

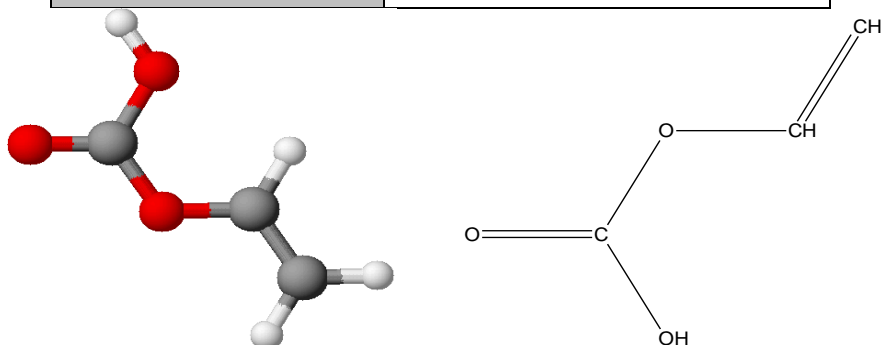
<b>Chemický vzorec</b>	$C_5H_{10}O_3$
<b>Molární hmotnost</b>	118,13 g/mol
<b>Hustota</b>	$0,975 \text{ g/cm}^3$
<b>Bod tání</b>	$-43^\circ\text{C}$
<b>Bod varu</b>	$126-128^\circ\text{C}$
<b>Vlastnosti</b>	Bezbarvá kapalina



*Obr. 18: 3D model diethylkarbonátu a jeho racionální vzorec*

**Tabulka 9:** Ukazuje základní vlastnosti ethylenkarbonátu

<b>Chemický vzorec</b>	$C_3H_4O_3$
<b>Molární hmotnost</b>	88,06 g/mol
<b>Hustota</b>	$1,321 \text{ g/cm}^3$
<b>Permitivita</b>	95
<b>Viskozita</b>	1,92 mPa.s při $(40^\circ\text{C})$
<b>Bod tání</b>	$34 - 37^\circ\text{C}$
<b>Bod varu</b>	$260,7^\circ\text{C}$
<b>Vlastnosti</b>	Bezbarvá kapalina



*Obr. 19: 3D model ethylenkarbonátu a jeho racionální vzorec*

## 7 Vlastnosti vybraných solí

V tabulkách 10 – 16 uvádím základní vlastnosti solí používaných spolu s aprotickými rozpouštědly. Smícháním jednotlivých solí s aprotickými rozpouštědly vzniká aprotický elektrolyt. Jako soli jsem používal  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{KClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{TEABF}_4$  a  $\text{TMABF}_4$ .

**Tabulka 10:** Ukazuje základní vlastnosti chloristanu draselného

<b>Chemický vzorec</b>	$\text{KClO}_4$
<b>Molární hmotnost</b>	138,55 g/mol
<b>Hustota</b>	2,5239 g/cm <sup>3</sup>
<b>Bod tání</b>	525°C
<b>Bod varu</b>	600°C
<b>Vlastnosti</b>	Bílý krystalický prášek

**Tabulka 11:** Ukazuje základní vlastnosti chloristanu sodného

<b>Chemický vzorec</b>	$\text{NaClO}_4$
<b>Molární hmotnost</b>	122,44 g/mol
<b>Hustota</b>	2,4994 g/cm <sup>3</sup>
<b>Bod tání</b>	130°C
<b>Bod varu</b>	>400°C
<b>Vlastnosti</b>	Bílý krystalický prášek

**Tabulka 12:** Ukazuje základní vlastnosti chloristanu lithného

<b>Chemický vzorec</b>	$\text{LiClO}_4$
<b>Molární hmotnost</b>	106,39 g/mol
<b>Hustota</b>	2,42 g/cm <sup>3</sup>
<b>Bod tání</b>	236°C
<b>Bod varu</b>	430°C
<b>Vlastnosti</b>	Bílý krystalický prášek bez zápachu

**Tabulka 13:** Ukazuje základní vlastnosti lithiumpetrafluoroboratu

<b>Chemický vzorec</b>	LiBF <sub>4</sub>
<b>Molární hmotnost</b>	93,746 g/mol
<b>Hustota</b>	0,852 g/cm <sup>3</sup>
<b>Bod tání</b>	296,5°C
<b>Vlastnosti</b>	Bílý/šedý krystalický prášek bez zápachu, škodlivý, způsobuje popáleniny.

**Tabulka 14:** Ukazuje základní vlastnosti lithiumpetrafluorophosphatu

<b>Chemický vzorec</b>	LiPF <sub>6</sub>
<b>Molární hmotnost</b>	151,905 g/mol
<b>Hustota</b>	1,5 g/cm <sup>3</sup>
<b>Bod tání</b>	200°C
<b>Vlastnosti</b>	rozpuštný ve vodě

**Tabulka 15:** Ukazuje základní vlastnosti tetraethyl ammonium tetrafluoroboratu

<b>Chemický vzorec</b>	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> N (BF <sub>4</sub> )
<b>Molární hmotnost</b>	217,06 g/mol
<b>Bod tání</b>	300°C
<b>Vlastnosti</b>	bílý prášek

**Tabulka 16:** Ukazuje základní vlastnosti tetramethyl ammonium tetrafluoroboratu

<b>Chemický vzorec</b>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> N (BF <sub>4</sub> )
<b>Molární hmotnost</b>	160,95 g/mol
<b>Bod tání</b>	330°C
<b>Vlastnosti</b>	bílý prášek



## 8 Experimentální část

V experimentální části se zaměřuji na problematiku aprotických elektrolytů. Z dostupných publikací jsem vybral nejčastěji používané elektrolyty. U vybraných typů jsem pomocí impedanční spektroskopie proměřil měrnou iontovou vodivost a pomocí metody cyklické voltametrie jsem změřil velikost potenciálových oken.

Rozborem naměřených výsledků měření jsem zhodnotil vhodnost použití jednotlivých elektrolytů v praxi.

### 8.1 Kalibrace vodivostní cely

K měření vodivosti kapalných aprotických elektrolytů jsem používal vodivostní celu. Jde o skleněnou trubičku obsahující dvě elektrody čtvercového tvaru v určité vzdálenosti od sebe.

Měrnou iontovou vodivost jsem vypočetl podle vztahu[24]:

$$\kappa = \frac{l}{R \cdot S} = \frac{1}{R} \cdot K_c = G \cdot K_c \quad [\text{S/cm}], \quad (17)$$

kde:

$l$  vzdálenost elektrod,

$S$  plocha elektrod,

$R$  odpor vzorku.

Elektrody jsou do skleněné trubice zatavovány, nelze určit jejich přesnou vzdálenost a velikost plochy, proto počítám s poměrem  $l/S$ . Kde  $l/S$  se označuje  $K_c$  – konstanta vodivostní cely. Pro určení vodivostní konstanty je zapotřebí měřit roztok o známé vodivosti při dané teplotě.



Obr. 20: Vodivostní cela

Jako kalibrační roztok jsem použil KCl o 1M koncentraci rozpuštěný v destilované vodě. Roztok KCl má při 24°C měrnou elektrickou vodivost  $\kappa = 109,84$  mS/cm. Kalibraci jsem prováděl na měřícím zařízení VSP biologic a programového prostředí EC-Lab. Rozsah měření byl od 1 MHz do 100 Hz. Jako náhradní obvod pro měření jsem použil paralelní kombinaci RC, protože tento obvod nám nelépe vystihuje systém elektrod uvnitř vodivostní cely. Naměřené hodnoty měrné elektrické vodivosti jsou uvedeny v tabulce 17.

**Tabulka 17:** Hodnoty naměřeného odporu v 1M roztoku KCl při 24°C

<b>f [kHz]</b>	10	10	10
<b>G [mS]</b>	122,56	121,92	123,2

Dále jsem počítal s průměrnou hodnotou konduktance G, tedy  $G = 122,56$  mS.

Konstanta vodivostní nádoby vyjádřená ze vzorce 17 [24]:

$$K_c = \frac{\kappa}{G} = \frac{109,84}{122,56} = 0,896 \text{ cm}$$

Po kalibrování vodivostní cely jsem mohl přistoupit k měření vodivosti námi vybraných aprotických elektrolytů.

## 8.2 Měření vodivosti aprotických elektrolytů

Pomocí metody impedanční spektroskopie jsem změřil vodivost vybraných a namíchaných aprotických elektrolytů. Jako rozpouštědla jsem použil propylenkarbonát, dimethylsulfoxid, N, N dimethylformamid, acetonitril, ethylenkarbonát, diethylkarbonát, dimethylkarbonát.

Do jednotlivých rozpouštědel jsem přidával soli: chloristan sodný - NaClO<sub>4</sub>, chloristan draselný - KClO<sub>4</sub>, chloristan lithný - LiClO<sub>4</sub>, lithium tetrafluoroborat - LiBF<sub>4</sub>, lithium hexafluorophosphát - LiPF<sub>6</sub>, tetraethyl ammonium tetrafluoroborat - TEABF<sub>4</sub>, tetramethyl ammonium tetrafluoroborat - TMABF<sub>4</sub>.

## 8.2.1 Příprava, postup a vyhodnocení měření vodivosti aprotických elektrolytů

Primárním úkolem bylo umístit jednotlivé soli a rozpouštědla do dry-boxu, a to z důvodu zamezení styku solí s vlhkostí. Pro předem známé molární koncentrace roztoků jsem vypočítal množství soli, které jsem odvážil do připravených kádinek.

Množství solí jsem si vypočetl podle vzorce[24]:

$$m = M_r \cdot c \cdot V \quad [\text{g}], \quad (18)$$

kde:

$M_r$  relativní molekulová hmotnost,

$c$  molární zastoupení,

$V$  objem roztoku.

Příklad výpočtu pro 0,25M roztok  $\text{LiClO}_4$ :

$$m = 106,39 \cdot 0,25 \cdot 0,005 = 0,13 \text{ g}$$

Z toho vyplývá, že musím dát do kádinky s příslušným rozpouštědlem 0,13 g  $\text{LiClO}_4$ . Jednotlivé hmotnosti solí jsou uvedeny v tabulce 18.

**Tabulka 18:** Vypočítané hmotnosti solí pro různé molarity roztoků v gramech.

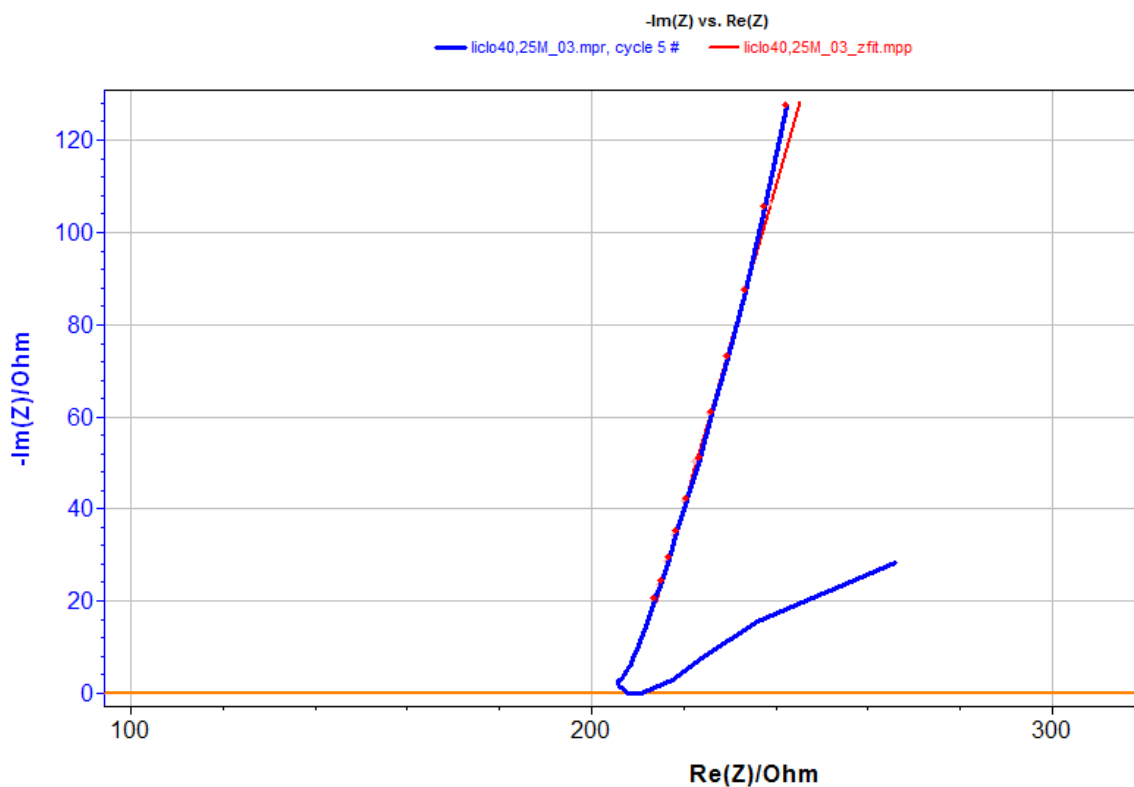
Hmotnosti solí pro jednotlivé molarity roztoků [g]							
	$\text{LiClO}_4$	$\text{KClO}_4$	$\text{NaClO}_4$	$\text{LiPF}_6$	$\text{LiBF}_4$	$\text{TEABF}_4$	$\text{TMABF}_4$
0,25M	0,13	0,17	0,15	0,19	0,12	0,27	0,2
0,5M	0,27	0,35	0,31	0,38	0,23	0,54	0,4
0,75M	0,4	0,52	0,46	0,57	0,35	0,81	0,6
1M	0,53	0,69	0,61	0,76	0,47	1,09	0,8
1,25M	0,66	0,87	0,77	0,95	0,59	1,36	1,01
1,5M	0,8	1,04	0,92	1,14	0,7	1,63	1,21

Pomocí injekční stříkačky jsem přidával do kádinek se solemi 5ml jednotlivých aprotických rozpouštědel. Soli jsem nechal v rozpouštědlech při pokojové teplotě 24°C rozpustit. Vznikly mi roztoky o molaritách 0,25M, 0,5M, 0,75M, 1M, 1,25M a 1,5M. Tedy celkem pro 6 rozpouštědel, 7 solí a 6 různých molarit 252 vzorků. Některé soli se v určitých rozpouštědlech nerozpustily a vytvořily na stěnách kádinek nerozpustné krystaly. Vodivost u nerozpuštěných roztoků nebyla zkoumána.

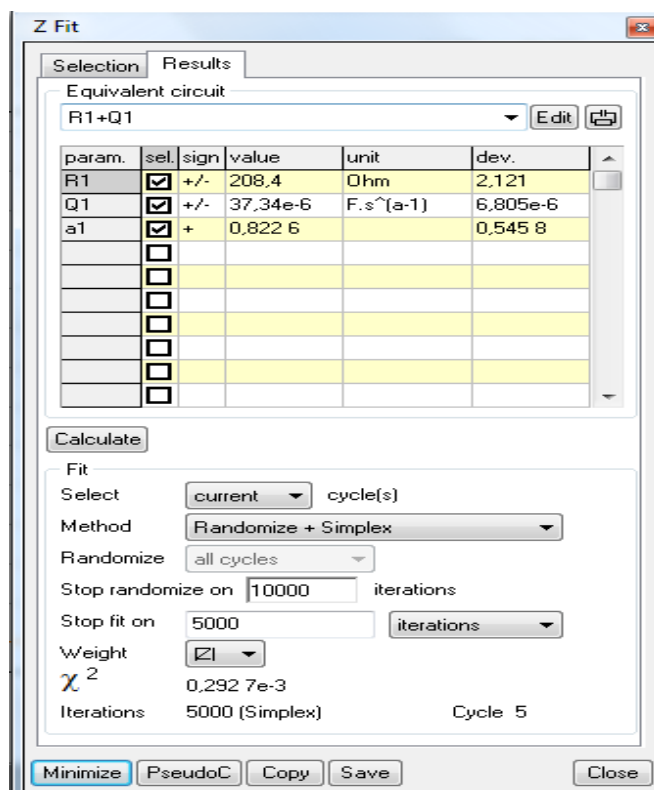
Pomocí kalibrované vodivostní cely v roztoku KCl, měřícího zařízení VSP – Biologic a programového prostředí EC – lab jsem začal měřit vodivost aprotických elektrolytů. Postupně jsem do každé kádinky s aprotickým elektrolytem vložil vodivostní celu, nastavil parametry měření - počet cyklů měření bylo 8, frekvence měření od 1 MHz do 100 Hz a amplituda vstupního signálu 10 mV. Vyhodnocení bylo prováděno vždy z posledního cyklu měření. Po změření všech vzorků jsem si jednotlivé soubory uložil v EC – labu a začal jsem s vyhodnocením. Nejprve jsem načel soubor s naměřenými hodnotami, poté jsem vybral příslušnou část naměřené křivky, zvolil jsem Analyse → Z- fit → minimize a odečetl jsem hodnotu odporu jednotlivého elektrolytu obr. 21 a 22. Podle vzorce 17 jsem spočítal jednotlivé měrné iontové vodivosti pro všechny změřené elektrolyty. Jednotlivé hodnoty iontové vodivosti jsou uvedeny v tabulkách 19-24. Závislosti měrné iontové vodivosti na molární koncentraci jsem vynesl do obrázků 23 až 28.

Příklad výpočtu měrné iontové vodivosti pro 0,25M roztok PC s LiClO<sub>4</sub>:

$$\kappa = \frac{1}{R} \cdot K_c = \frac{1}{208,4} \cdot 0,896 = 4,29 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$$



Obr. 21: Ukázka vyhodnocení odporu elektrolytu 0,25M (PC + LiClO<sub>4</sub>)

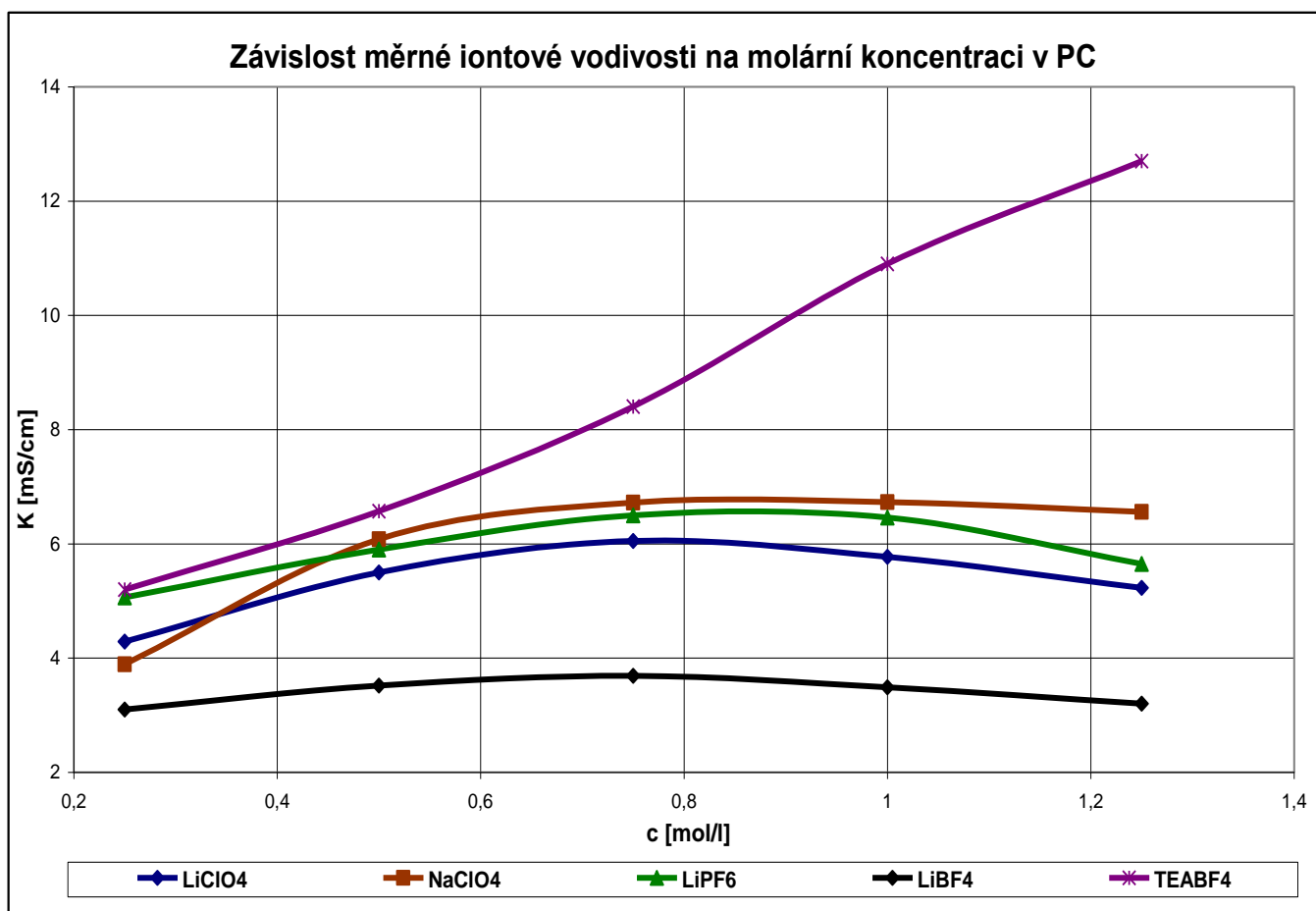


Obr. 22: Výsledek vyhodnocení odporu elektrolytu 0,25M (PC + LiClO<sub>4</sub>)

**Tabulka 19:** Naměřené hodnoty vodivosti pro jednotlivé soli v propylenkarbonátu.

Vodivost v propylenkarbonátu (PC) [mS/cm]					
c [mol/l]	0,25	0,5	0,75	1	1,25
LiClO <sub>4</sub>	4,29	5,5	6,05	5,77	5,23
NaClO <sub>4</sub>	3,89	6,08	6,72	6,73	6,56
LiPF <sub>6</sub>	5,06	5,9	6,5	6,46	5,65
LiBF <sub>4</sub>	3,1	3,52	3,69	3,49	3,2
TEABF <sub>4</sub>	5,2	6,57	8,4	10,9	12,7

V propylenkarbonátu se rozpustily při pokojové teplotě 24°C soli LiClO<sub>4</sub>, NaClO<sub>4</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiBF<sub>4</sub> a TEABF<sub>4</sub>. KClO<sub>4</sub>, TMABF<sub>4</sub> a soli 1,5M roztoků elektrolytů se nerozpustily. Na povrchu stěn kádinky se vytvořily nerozpustné krystaly. Největší vodivosti jsem dosáhl u 1,25M roztoku TEABF<sub>4</sub> a to 12,7 mS/cm obr. 23.

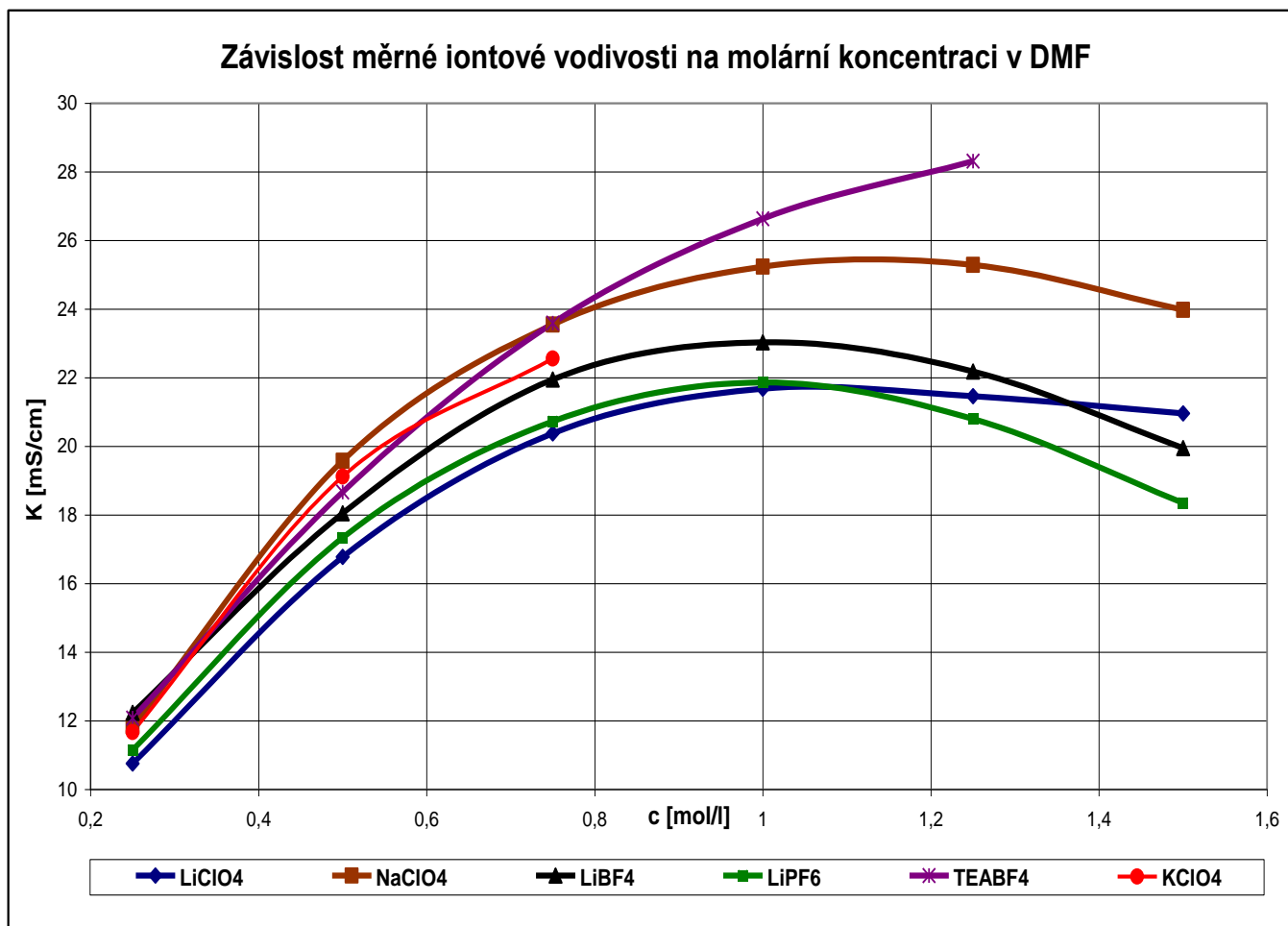


*Obr. 23: Znávorňuje závislost měrné iontové vodivosti na molární koncentraci jednotlivých solí v propylenkarbonátu*

**Tabulka 20:** Naměřené hodnoty vodivosti pro jednotlivé soli v N, N dimethylformamidu.

Vodivost v dimethylformamidu (DMF) [mS/cm]						
c [mol/l]	0,25	0,5	0,75	1	1,25	1,5
LiClO <sub>4</sub>	10,76	16,78	20,38	21,68	21,46	20,96
NaClO <sub>4</sub>	11,83	19,58	23,55	25,24	25,29	23,98
KClO <sub>4</sub>	11,67	19,12	22,56	nerozpustilo se		
LiBF <sub>4</sub>	12,23	18,05	21,95	23,03	22,18	19,95
LiPF <sub>6</sub>	11,15	17,34	20,73	21,86	20,8	18,35
TEABF <sub>4</sub>	12,08	18,67	23,59	26,63	28,31	nerozpustilo se

V N, N dimethylformamidu se rozpustily všechny soli, kromě TMABF<sub>4</sub> a KClO<sub>4</sub> pro 1M, 1,25M a 1,5M roztoky elektrolytů. Největší vodivosti jsem dosáhl u 1,25M roztoku TEABF<sub>4</sub> a to 28,31 mS/cm obr. 24.

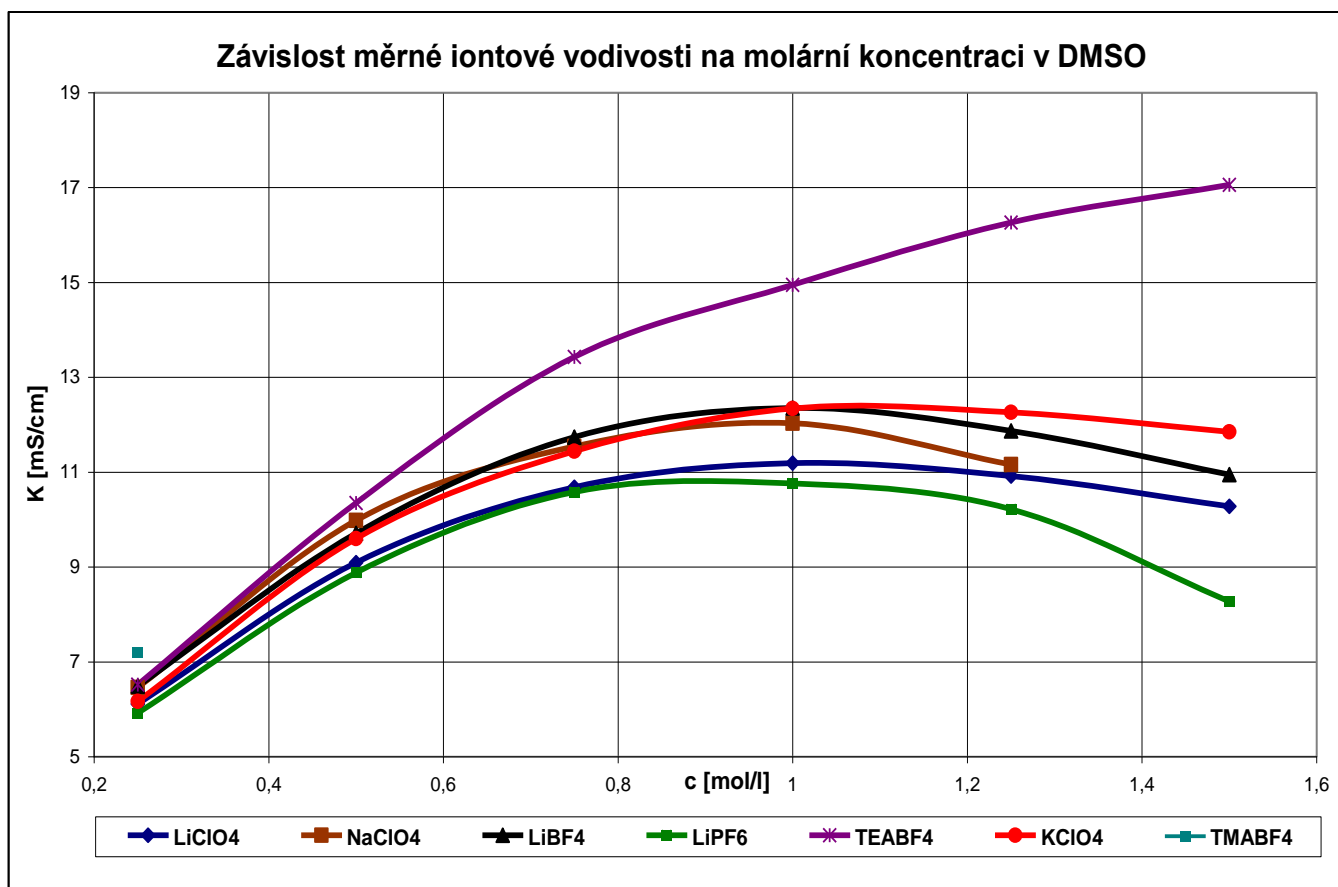


*Obr. 24: Znávorňuje závislost měrné iontové vodivosti na molární koncentraci jednotlivých solí v N, N dimethylformamidu*

**Tabulka 21:** Naměřené hodnoty vodivosti pro jednotlivé soli v dimethylsulfoxidu.

Vodivost v dimethylsulfoxidu (DMSO) [mS/cm]						
c [mol/l]	0,25	0,5	0,75	1	1,25	1,5
LiClO <sub>4</sub>	6,11	9,09	10,68	11,19	10,92	10,28
NaClO <sub>4</sub>	6,46	9,98	11,54	12,03	11,16	nerozpustilo se
KClO <sub>4</sub>	6,17	9,6	11,44	12,34	12,26	11,85
LiBF <sub>4</sub>	6,49	9,71	11,74	12,35	11,87	10,95
LiPF <sub>6</sub>	5,92	8,88	10,58	10,76	10,22	8,27
TEABF <sub>4</sub>	6,52	10,35	13,43	14,95	16,26	17,06
TMABF <sub>4</sub>	7,19	nerozpustilo se				

V dimethylsulfoxidu se mi podařilo rozpustit soli LiClO<sub>4</sub>, NaClO<sub>4</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiBF<sub>4</sub> a TEABF<sub>4</sub> a TMABF<sub>4</sub>. Nerozpustil se pouze TMABF<sub>4</sub> pro 0,5M až 1,5M koncentraci roztoku elektrolytů. Největší vodivosti dosáhl TEABF<sub>4</sub> pro 1,5M roztok a to 17,06 mS/cm obr. 25.



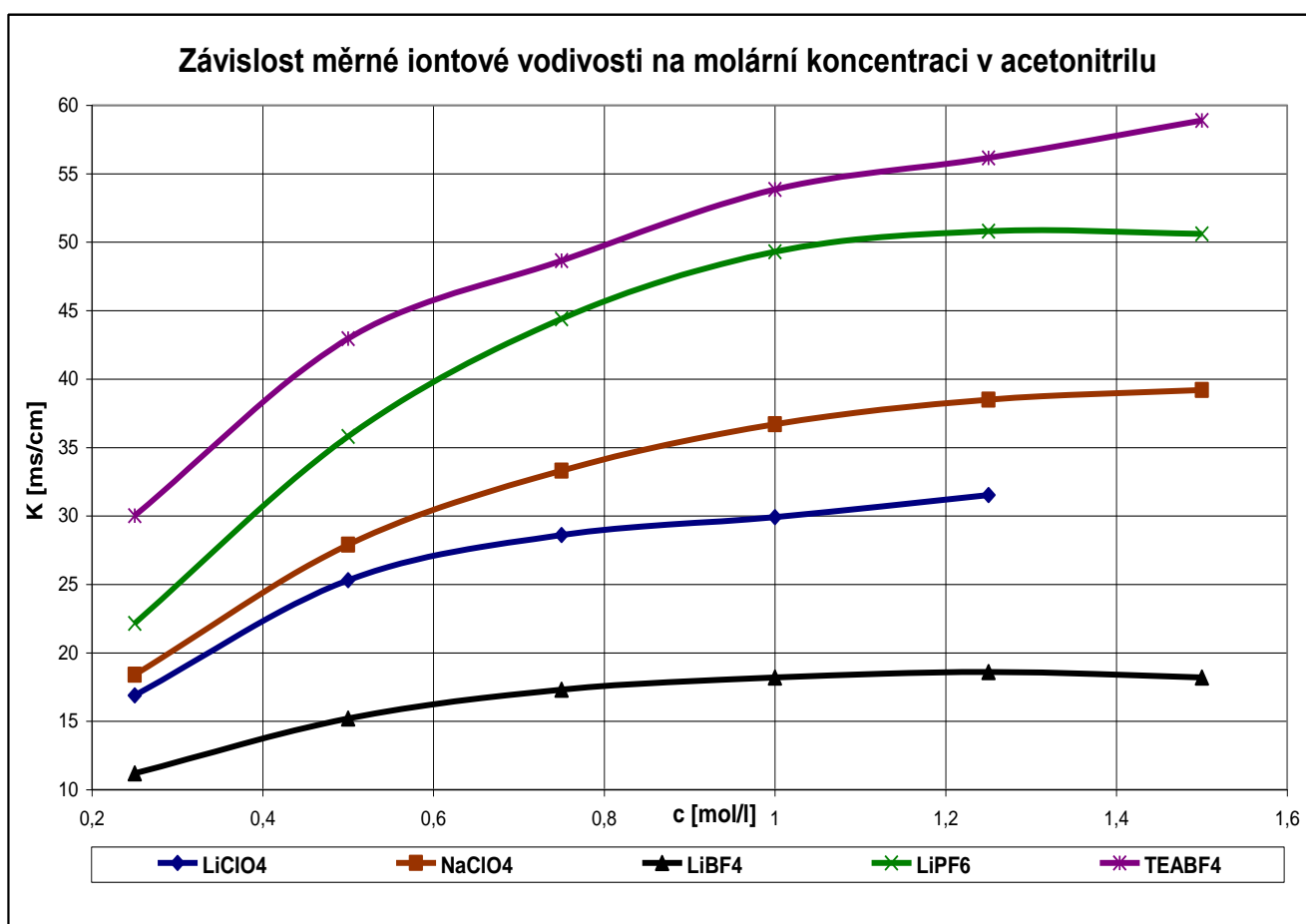
*Obr. 25: Znáročňuje závislost měrné iontové vodivosti na molární koncentraci jednotlivých solí v dimethylsulfoxidu*



**Tabulka 22:** Naměřené hodnoty vodivosti pro jednotlivé soli v acetonitrilu.

Vodivost v acetonitrilu [mS/cm]						
c [mol/l]	0,25	0,5	0,75	1	1,25	1,5
LiClO <sub>4</sub>	16,9	25,3	28,6	29,92	31,52	nerozpustilo se
NaClO <sub>4</sub>	18,4	27,9	33,3	36,7	38,5	39,2
LiBF <sub>4</sub>	11,2	15,2	17,3	18,2	18,6	18,2
LiPF <sub>6</sub>	22,15	35,8	44,4	49,3	50,8	50,6
TEABF <sub>4</sub>	30,02	42,95	48,65	53,85	56,15	58,9

V acetonitrilu se mi podařilo rozpustit soli LiClO<sub>4</sub>, NaClO<sub>4</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiBF<sub>4</sub> a TEABF<sub>4</sub>. V tomto rozpouštědle se při pokojové teplotě 24°C nerozpustily soli KClO<sub>4</sub>, TMABF<sub>4</sub> a 1,5M roztok elektrolytu LiClO<sub>4</sub>. Největší vodivosti jsem dosáhl u 1,5M roztoku TEABF<sub>4</sub> a to 58,9 mS/cm obr. 26.

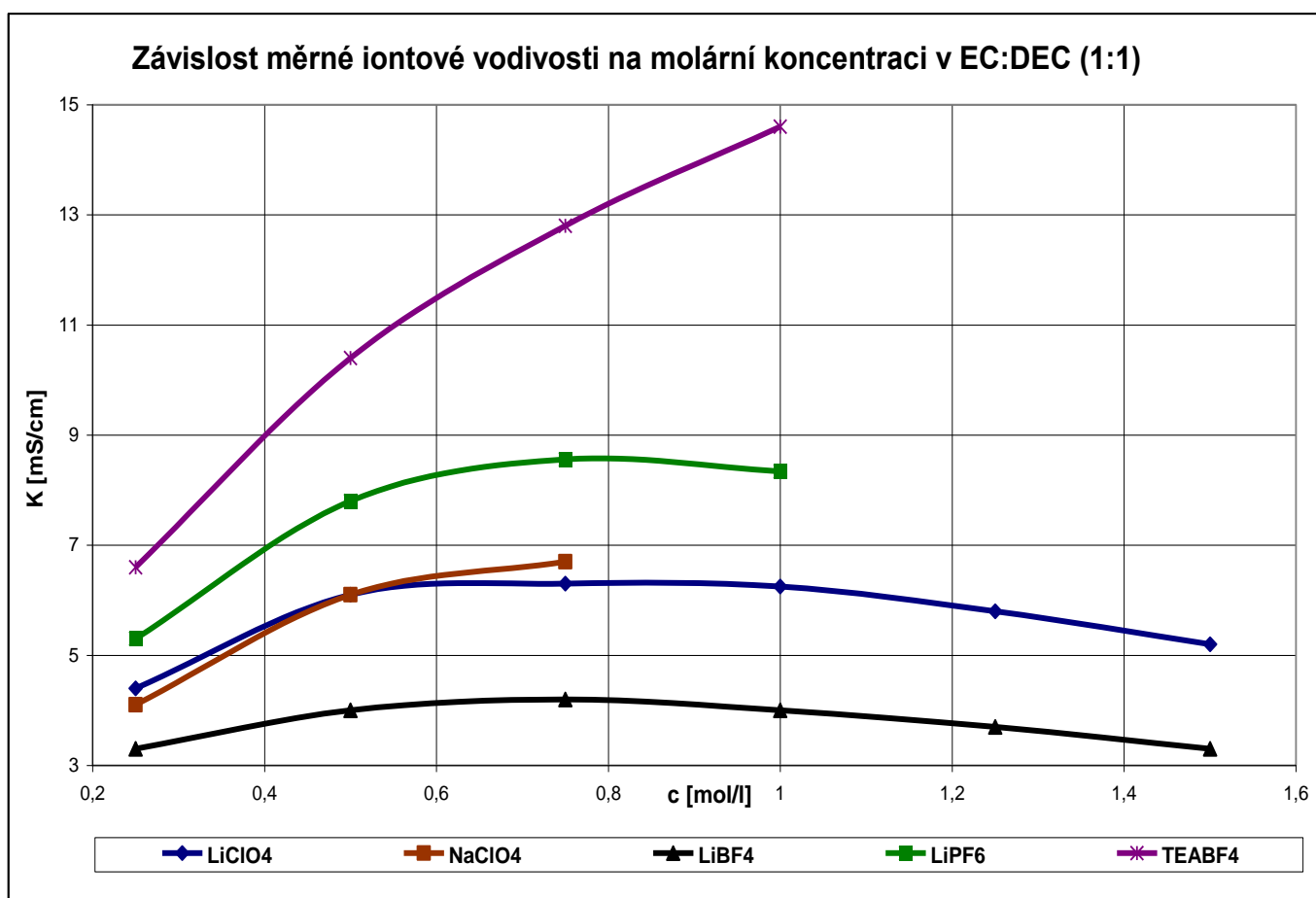


*Obr. 26: Znávorňuje závislost měrné iontové vodivosti na molární koncentraci jednotlivých solí v acetonitrilu*

**Tabulka 23:** Naměřené hodnoty vodivosti pro jednotlivé soli v ethylenkarbonátu/diethylkarbonátu v hmotnostním poměru 1:1.

Vodivost v EC/DEC (1:1) [mS/cm]						
c [mol/l]	0,25	0,5	0,75	1	1,25	1,5
LiClO <sub>4</sub>	4,4	6,1	6,3	6,25	5,8	5,2
NaClO <sub>4</sub>	4,1	6,1	6,7	nerozpustilo se		
LiBF <sub>4</sub>	3,3	4	4,2	4	3,7	3,3
LiPF <sub>6</sub>	5,3	7,8	8,56	8,34	nerozpustilo se	
TEABF <sub>4</sub>	6,6	10,4	12,8	14,6	nerozpustilo se	

V EC:DEC se mi podařilo rozpustit soli LiClO<sub>4</sub>, NaClO<sub>4</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiBF<sub>4</sub> a TEABF<sub>4</sub>. V tomto rozpouštědle se nerozpustily soli KClO<sub>4</sub>, TMABF<sub>4</sub>. 1,25M a 1,5M LiPF<sub>6</sub> a TEABF<sub>4</sub>. 1M, 1,25M a 1,5M NaClO<sub>4</sub> roztoky elektrolytů se také nerozpustily. Největší vodivosti jsem dosáhl u 1M roztoku TEABF<sub>4</sub> a to 14,6 mS/cm obr. 27.

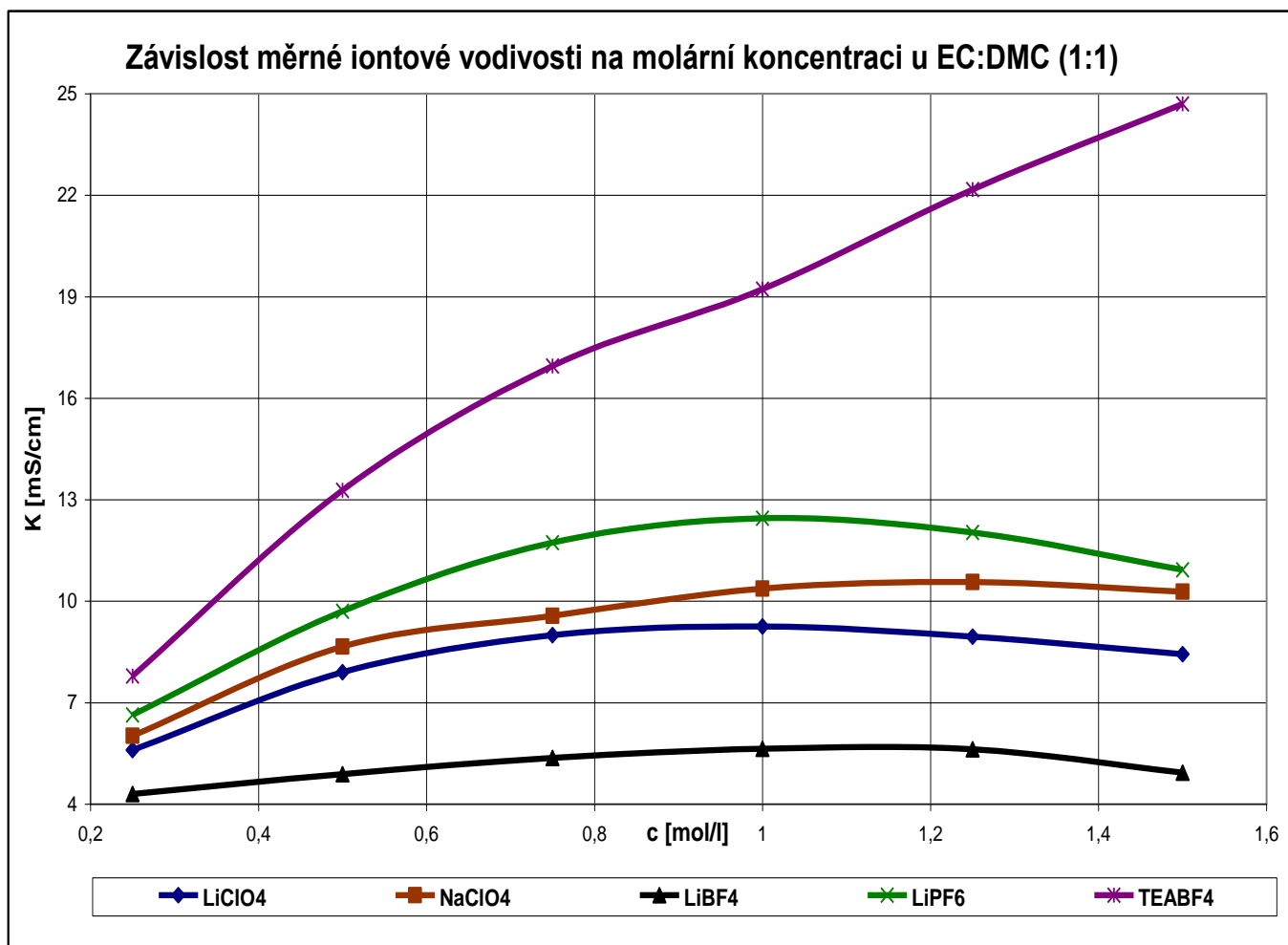


*Obr. 27: Znárodnuje závislost měrné iontové vodivosti na molární koncentraci jednotlivých solí v EC:DEC (1:1)*

**Tabulka 24:** Naměřené hodnoty vodivosti pro jednotlivé soli v ethylenkarbonátu/dimethylkarbonátu v hmotnostním poměru 1:1.

Vodivost v EC/DMC (1:1) [mS/cm]						
c [mol/l]	0,25	0,5	0,75	1	1,25	1,5
LiClO <sub>4</sub>	5,6	7,9	9	9,25	8,95	8,43
NaClO <sub>4</sub>	6,02	8,66	9,57	10,37	10,57	10,28
LiBF <sub>4</sub>	4,3	4,89	5,37	5,64	5,62	4,93
LiPF <sub>6</sub>	6,64	9,7	11,73	12,45	12,03	10,93
TEABF <sub>4</sub>	7,79	13,28	16,95	19,22	22,17	24,7

V EC:DMC se mi podařilo rozpustit soli LiClO<sub>4</sub>, NaClO<sub>4</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiBF<sub>4</sub> a TEABF<sub>4</sub>. V tomto rozpouštědle se nerozpustily soli KClO<sub>4</sub>, TMABF<sub>4</sub>. Největší vodivosti jsem dosáhl u 1,5M roztoku TEABF<sub>4</sub> a to 24,7 mS/cm obr. 28.



Obr. 28: Znáznorňuje závislost měrné iontové vodivosti na molární koncentraci jednotlivých solí v EC:DMC (1:1)

### 8.3 Výpočet kapacity elektrické dvojvrstvy měřených elektrolytů

Výpočet velikosti elektrické dvojvrstvy vytvořené na elektrodách měřící cely jsem provedl pro všechny elektrolyty s největší vodivostí. Výpočet kapacity dvojvrstvy odpovídá pouze pro námi použitou vodivostní celu.

Kapacita elektrické dvojvrstvy závisí na teplotě, hustotě elektrolytu, viskozitě elektrolytu, materiálu elektrod – jejich smáčivosti, ploše elektrod a relativní permitivitě elektrolytu.

Pro výpočet kapacity dvojvrstvy jsem použil vztah:

$$C = -\frac{1}{j\omega Z} \quad [\text{F}], \quad (19)$$

kde:

$Z$  impedance,

$\omega$  úhlová frekvence,

$j$  imaginární číslo.

Vyhodnocení kapacity dvojvrstvy probíhalo v programovém prostředí EC – lab. Pomocí tlačítka kursor jsem si zjistil hodnotu frekvence a hodnotu impedance systému a poté jsem mohl vypočítat kapacitu dvojvrstvy pomocí vzorce 19.

Největší kapacitu elektrické dvojvrstvy jsem spočetl pro elektrolyt PC s  $\text{LiClO}_4$  a to  $130,456 \mu\text{F}$ . Kapacita dvojvrstvy se pohybovala od  $60 \mu\text{F}$  do  $130 \mu\text{F}$ . Jen u DMF byla její hodnota kolem  $15 \mu\text{F}$ . Přehled velikostí kapacit dvojvrstvy uvádím v tabulkách 25 až 30.

**Tabulka 25:** Kapacita elektrické dvojvrstvy v PC

<b>Kapacita elektrické dvojvrstvy v PC u roztoků s největší vodivostí</b>				
<b>solí</b>	<b>K [mS/cm]</b>	<b>Z<sub>im</sub> [Ω]</b>	<b>f [Hz]</b>	<b>C [μF]</b>
<b>LiClO<sub>4</sub></b>	6,05	76,5319	100,16	130,456
<b>NaClO<sub>4</sub></b>	6,73	88,6882	100,16	112,574
<b>LiPF<sub>6</sub></b>	6,5	119,976	100,16	83,217
<b>LiBF<sub>4</sub></b>	3,69	120,091	100,16	83,13
<b>TEABF<sub>4</sub></b>	12,7	208,267	100,16	47,939

**Tabulka 26:** Kapacita elektrické dvojvrstvy v DMF

<b>Kapacita elektrické dvojvrstvy v DMF u roztoků s největší vodivostí</b>				
<b>solí</b>	<b>K [mS/cm]</b>	<b>Z<sub>im</sub> [Ω]</b>	<b>f [Hz]</b>	<b>C [μF]</b>
<b>LiClO<sub>4</sub></b>	21,68	118,85	100,16	13,370
<b>NaClO<sub>4</sub></b>	25,29	103,899	100,16	15,294
<b>LiPF<sub>6</sub></b>	22,56	99,84	100,16	15,916
<b>LiBF<sub>4</sub></b>	23,03	108,427	100,16	14,655
<b>TEABF<sub>4</sub></b>	21,86	108,429	100,16	14,655
<b>TEABF<sub>4</sub></b>	28,31	178,322	100,16	8,911

**Tabulka 27:** Kapacita elektrické dvojvrstvy v DMSO

<b>Kapacita elektrické dvojvrstvy v DMSO u roztoků s největší vodivostí</b>				
<b>solí</b>	<b>K [mS/cm]</b>	<b>Z<sub>im</sub> [Ω]</b>	<b>f [Hz]</b>	<b>C [μF]</b>
<b>LiClO<sub>4</sub></b>	11,19	117,009	100,16	85,327
<b>NaClO<sub>4</sub></b>	12,03	101,237	100,16	98,62
<b>KClO<sub>4</sub></b>	12,34	98,1575	100,16	101,714
<b>LiPF<sub>6</sub></b>	12,35	111,103	100,16	89,863
<b>LiBF<sub>4</sub></b>	10,76	108,588	100,16	91,944
<b>TEABF<sub>4</sub></b>	17,06	178,279	100,16	56,002
<b>TMABF<sub>4</sub></b>	7,19	128,89	100,16	77,462

**Tabulka 28:** Kapacita elektrické dvojvrstvy v acetonitrilu

<b>Kapacita elektrické dvojvrstvy v acetonitrilu u roztoků s největší vodivostí</b>				
<b>solí</b>	<b>K [mS/cm]</b>	<b>Z<sub>im</sub> [Ω]</b>	<b>f [Hz]</b>	<b>C [μF]</b>
<b>LiClO<sub>4</sub></b>	31,52	114,074	100,16	87,522
<b>NaClO<sub>4</sub></b>	39,2	95,0521	100,16	105,037
<b>LiPF<sub>6</sub></b>	18,6	105,813	100,16	94,355
<b>LiBF<sub>4</sub></b>	50,8	100,438	100,16	99,405
<b>TEABF<sub>4</sub></b>	58,9	157,147	100,16	63,533

**Tabulka 29:** Kapacita elektrické dvojvrstvy v EC:DEC (1:1)

<b>Kapacita elektrické dvojvrstvy v EC:DEC u roztoků s největší vodivostí</b>				
<b>solí</b>	<b>K [mS/cm]</b>	<b>Z<sub>im</sub> [Ω]</b>	<b>f [Hz]</b>	<b>C [μF]</b>
<b>LiClO<sub>4</sub></b>	6,3	123,993	100,16	80,521
<b>NaClO<sub>4</sub></b>	6,7	114,831	100,16	86,945
<b>LiPF<sub>6</sub></b>	4,2	127,957	100,16	78,026
<b>LiBF<sub>4</sub></b>	8,56	119,342	100,16	83,659
<b>TEABF<sub>4</sub></b>	14,6	83,2733	100,16	119,895

**Tabulka 30:** Kapacita elektrické dvojvrstvy v EC:DMC (1:1)

<b>Kapacita elektrické dvojvrstvy v EC:DMC u roztoků s největší vodivostí</b>				
<b>solí</b>	<b>K [mS/cm]</b>	<b>Z<sub>im</sub> [Ω]</b>	<b>f [Hz]</b>	<b>C [μF]</b>
<b>LiClO<sub>4</sub></b>	9,25	103,173	100,16	96,77
<b>NaClO<sub>4</sub></b>	10,57	101,327	100,16	98,533
<b>LiPF<sub>6</sub></b>	5,64	116,937	100,16	85,38
<b>LiBF<sub>4</sub></b>	12,45	104,033	100,16	95,97
<b>TEABF<sub>4</sub></b>	24,7	160,503	100,16	62,205

## 8.4 Vyhodnocení velikosti potenciálových oken vybraných elektrolytů

Velikost potenciálových oken jsem měřil pomocí metody cyklické voltametrie. Použil jsem tříelektrodové zapojení, kde pracovní elektroda byla uhlíková, referentní gelová kadmiová, vyrobená na Ústavu elektrotechnologie a jako pomocnou elektrodu jsem používal platinový plíšek. Měření probíhalo při teplotě 24°C v programovém prostředí EC – lab. Parametry měření: celkem měřeny 4 cykly pro každý vzorek, vyhodnocení bylo prováděno vždy ze 3. cyklu měření, krok měření byl 20 mV/s. Velikost potenciálových oken byla vyhodnocena pomocí pravítka a odečtena přibližně z osy x.

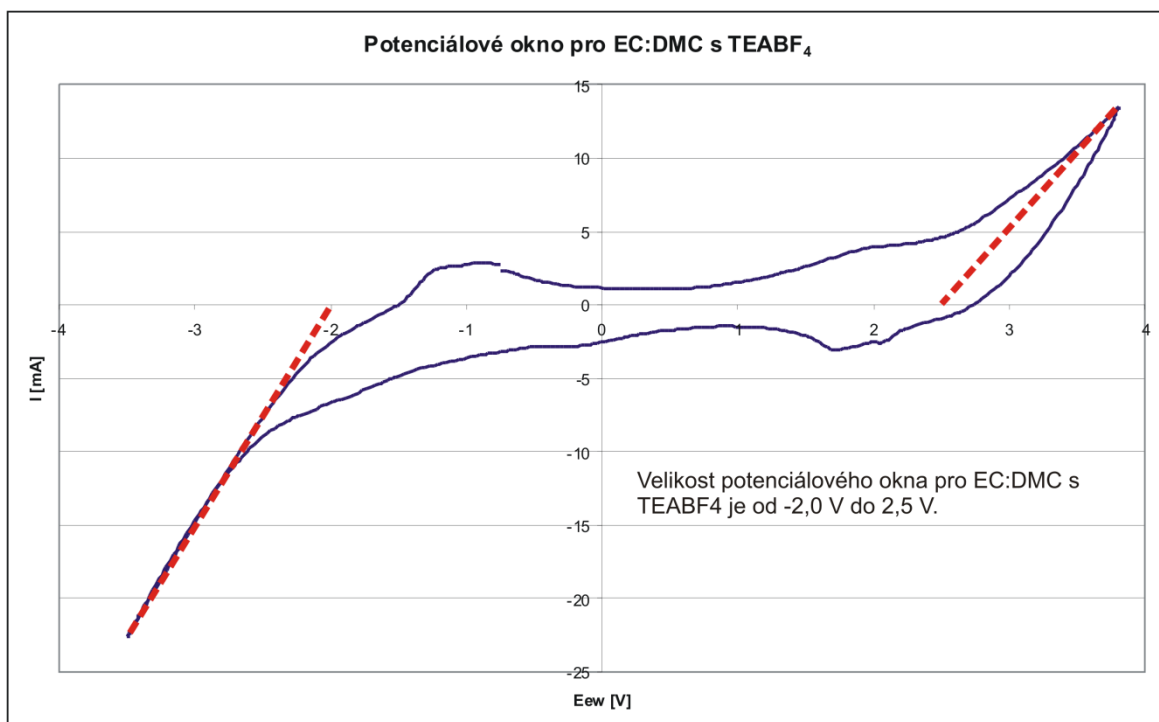
Jednotlivé velikosti potenciálových oken jsou uvedeny v tabulkách 31 a 32. Na obrázku 29 a 30 je znázorněno největší a nejmenší potenciálové okno, ostatní potenciálová okna jsou znázorněna v příloze A až E.

**Tabulka 31:** Znázorňuje velikost potenciálových oken v PC, EC/DEC a EC/DMC

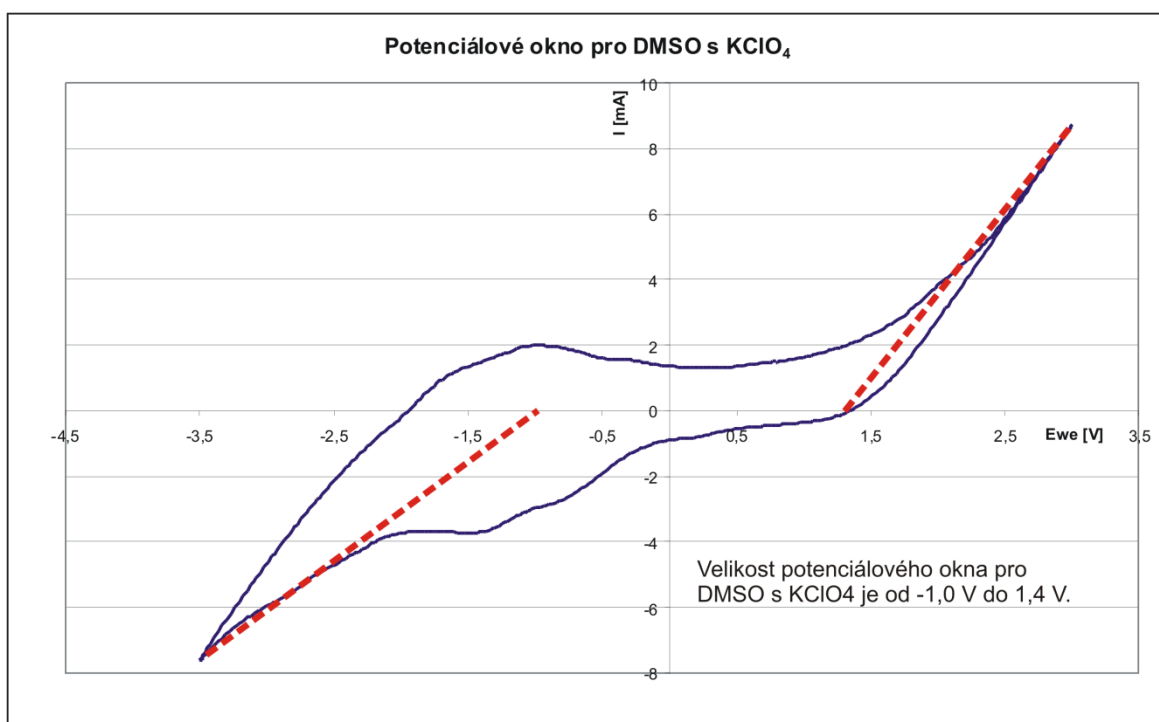
Velikost potenciálových oken			
	PC	EC/DEC	EC/DMC
<b>LiClO<sub>4</sub></b>	od -1,0 V do 1,7 V	od -1,0 V do 1,5 V	od -2,0 V do 1,8 V
<b>NaClO<sub>4</sub></b>	od -1,4 V do 1,5 V	od -1,0 V do 2,0 V	od -2,0 V do 2,0 V
<b>LiBF<sub>4</sub></b>	od -1,5 V do 1,5 V	od -2,0 V do 1,7 V	od -1,0 V do 2,0 V
<b>LiPF<sub>6</sub></b>	od -1,5 V do 1,8 V	od -2,5 V do 1,6 V	od -2,0 V do 2,0 V
<b>TEABF<sub>4</sub></b>	od -2,0 V do 2,0 V	od -1,7 V do 2,0 V	od -2,0 V do 2,5 V

**Tabulka 32:** Znázorňuje velikost potenciálových oken v DMF a DMSO

Velikost potenciálových oken		
	DMF	DMSO
<b>LiClO<sub>4</sub></b>	od -2,5 V do 1,5 V	od -2,0 V do 1,4 V
<b>NaClO<sub>4</sub></b>	od -2,0 V do 1,0 V	od -2,0 V do 1,5 V
<b>KClO<sub>4</sub></b>	od -1,5 V do 1,5 V	od -1,0 V do 1,4 V
<b>LiBF<sub>4</sub></b>	od -2,0 V do 1,4 V	od -2,0 V do 1,5 V
<b>LiPF<sub>6</sub></b>	od -1,5 V do 1,3 V	od -2,0 V do 1,5 V
<b>TEABF<sub>4</sub></b>	od -2,5 V do 1,7 V	od -2,0 V do 1,5 V



Obr. 29: Největší potenciálové okno (EC:DMC s TEABF<sub>4</sub>)



Obr. 30: Nejmenší potenciálové okno (DMSO s KClO<sub>4</sub>)



Velikost potenciálových oken elektrolytů jsem měřil pro 5 rozpouštědel a všechny rozpuštěné soli. Měření jsem neprováděl u acetonitrilu z důvodu jeho toxicity. Velikost potenciálových oken se pohybovala od -2,5 V do 2,5 V. Největší potenciálové okno jsem naměřil u EC:DMC s TEABF<sub>4</sub> a to od -2,0 V do 2,5 V a nejmenší u DMSO s KClO<sub>4</sub> a to od -1 V do 1,4 V.

## 9 Zhodnocení experimentální části

Vzhledem k velikosti naměřené iontové vodivosti, kapacity dvojvrstvy a velikosti potenciálového okna bych pro praxi doporučil následující elektrolyty: propylenkarbonát, dimethylformamid a ethylenkarbonát/dimethylkarbonát a dimethylsulfoxid v kombinacích s různými solemi uvedených v tabulkách 33 až 36.

**Tabulka 33:** Vlastnosti doporučených elektrolytů pro praxi - propylenkarbonát

Propylenkarbonát			
Sůl	Iontová vodivost 1M v roztoku [mS/cm]	Kapacita dvojvrstvy [μF]	Velikost potenciálového okna
LiClO <sub>4</sub>	5,77	130,456	od -1,0 V do 1,7 V
NaClO <sub>4</sub>	6,73	112,574	od -1,4 V do 1,5 V
TEABF <sub>4</sub>	10,9	47,939	od -2,0 V do 2,0 V

**Tabulka 34:** Vlastnosti doporučených elektrolytů pro praxi - dimethylformamid

Dimethylformamid			
Sůl	Iontová vodivost 1M v roztoku [mS/cm]	Kapacita dvojvrstvy [μF]	Velikost potenciálového okna
LiClO <sub>4</sub>	21,68	13,37	od -2,5 V do 1,5 V
LiPF <sub>6</sub>	23,03	15,916	od -1,5 V do 1,3 V
TEABF <sub>4</sub>	26,63	8,911	od -2,5 V do 1,7 V

**Tabulka 35:** Vlastnosti doporučených elektrolytů pro praxi – EC/DMC

EC/DMC (1:1)			
Sůl	Iontová vodivost 1M v roztoku [mS/cm]	Kapacita dvojvrstvy [μF]	Velikost potenciálového okna
LiClO <sub>4</sub>	9,25	96,77	Od -2,0 V do 1,8 V
NaClO <sub>4</sub>	10,37	98,533	od -2,0 V do 2,0 V
TEABF <sub>4</sub>	19,22	62,205	od -2,0 V do 2,5 V

**Tabulka 36:** Vlastnosti doporučených elektrolytů pro praxi – DMSO

<b>Dimethylsulfoxid</b>			
<b>Sůl</b>	<b>Iontová vodivost 1M v roztoku [mS/cm]</b>	<b>Kapacita dvojvrstvy [<math>\mu</math>F]</b>	<b>Velikost potenciálového okna</b>
<b>NaClO<sub>4</sub></b>	12,03	98,62	od -2,0 V do 1,5 V
<b>KClO<sub>4</sub></b>	12,34	101,714	od -1,0 V do 1,4 V

Propylenkarbonát měl se solí LiClO<sub>4</sub> největší velikost kapacity dvojvrstvy, vodivost 5,77 mS/cm, což bychom v praxi mohli využít. Ke zvýšení vodivosti bych doporučil smíchání různých rozpouštědel nebo solí v předem známém hmotnostním poměru. Dalšími doporučenými solemi pro propylenkarbonát jsou NaClO<sub>4</sub> a TEABF<sub>4</sub>.

V dimethylformamidu bych vzhledem k iontové vodivosti doporučil TEABF<sub>4</sub>, LiClO<sub>4</sub> nebo LiPF<sub>6</sub>. Tento elektrolyt měl nejmenší kapacitu dvojvrstvy a velikost potenciálového okna od -2,5 V do 1,7 V.

EC/DMC v kombinaci s LiClO<sub>4</sub>, NaClO<sub>4</sub> a TEABF<sub>4</sub> dosahoval měrné iontové vodivosti od 9,25 mS/cm do 19,22 mS/cm, velikosti kapacity dvojvrstvy od 62  $\mu$ F do 98,5  $\mu$ F a potenciálového okna od -2,0 V do 2,5 V což by se dalo v praxi velice dobře využít.

DMSO dosahoval poměrně velké kapacity dvojvrstvy, kolem 100  $\mu$ F, měrné iontové vodivosti kolem 12 mS/cm, ale v praxi by se dal použít pravděpodobně až při kombinaci s jinými rozpouštědly nebo solemi z důvodu jeho vysokého bodu tání 18,5 °C.

## 10 Závěr

V diplomové práci jsem se zaměřil na vhodnost použití aprotických elektrolytů pro superkondenzátory. U vybraných elektrolytů jsem proměřil měrnou iontovou vodivost, zjistil velikost potenciálového okna a vypočítal velikost kapacity elektrické dvojvrstvy.

Analýzou výsledků měření jsem zjistil, že největší měrná iontová vodivost u PC při pokojové teplotě 24°C byla 12,7 mS/cm u 1,25M roztoku TEABF<sub>4</sub>, u N, N dimethylformamidu 28,31 mS/cm u 1,25M roztoku TEABF<sub>4</sub>, u DMSO 17,06 mS/cm u 1,5M roztoku TEABF<sub>4</sub>, u EC:DEC 14,6 mS/cm pro 1M TEABF<sub>4</sub>, u EC:DMC 24,7 mS/cm u 1,5M roztoku TEABF<sub>4</sub>. Největší vodivosti dosáhl acetonitril s TEABF<sub>4</sub> a to 58,9 mS/cm při 1,25M roztoku. U všech změřených vodivostí elektrolytů jsem spočetl velikost kapacity elektrické dvojvrstvy. Největší kapacity dvojvrstvy jsem dosáhl u propylenkarbonátu s LiClO<sub>4</sub> a to 130,456 μF. Nejnižší hodnoty kapacity dvojvrstvy jsem naměřil u DMF s TEABF<sub>4</sub> a to 8,911 μF. Kapacita elektrické dvojvrstvy musí být co největší, její velikost závisí na smáčivosti a velikosti ploch elektrod, viskozitě, hustotě a relativní permitivitě elektrolytu.

Pomocí cyklické voltametrie jsem změřil velikost potenciálového okna u elektrolytů s největší vodivostí. Potenciálová okna jsem neměřil u acetonitrilu z důvodu jeho toxicity. Velikost potenciálových oken se pohybovala od -2,5 V do 2,5 V. Největší potenciálové okno zjištěno u EC:DMC s TEABF<sub>4</sub> a to od -2,0 V do 2,5 V. Nejmenší potenciálové okno mělo DMSO s KClO<sub>4</sub> a to od -1 V do 1,4 V.

Z naměřených výsledků vyplývá, že PC je pro praxi vhodný, z důvodu jeho vysoké permitivity, bodu varu a nízkému bodu tání. DMF dosáhl oproti PC vyšší měrné elektrické vodivosti a také má nízký bod tání a vysoký bod varu, takže by s použitím v praxi neměl být problém. Oproti výše zmíněným DMSO má vysoký bod tání, ale po přidání určité soli či kombinací s jiným rozpouštědlem bychom mohli bod tání snížit. Acetonitril dosáhl největší vodivosti, ale bohužel má nízký bod varu a je toxický. Pro zvýšení relativní permitivity, zlepšení parametrů bodu tání a varu se jednotlivá rozpouštědla kombinují v různých poměrech. V mé práci jsem zkombinoval EC:DEC a EC:DMC, které by se v praxi mohly použít. Měrná elektrická vodivost závisí na řadě parametrů, takže nelze přesně odhadnout, který z elektrolytů je nejvhodnější, nebo naopak úplně

nepoužitelný. V praxi je požadováno, aby elektrolyt byl netoxický, stabilní v širokém potenciálovém rozsahu a měl vysokou iontovou vodivost.

## 11 Použitá literatura

- [1] KESL, J. *Elektronika*. 1998. Havlíčkův Brod: Fragment, 1998. 86 s.
- [2] Kondenzátor. In *Kondenzátor*. [s.l.] : [s.n.], 2010 [cit. 2010-05-18]. Dostupné z WWW: <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Kondenz%C3%A1tor>>.
- [3] CONWAY, B. E., *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundament and Technological Application*, New York: Kluwer Academic, 1999. 698s.
- [4] CAP-XX LTD. *Electrolyte for an energy storage devices*. USA Patent, US 7,341,514 B2. 208-01-01.
- [5] Superkondenzátor. In VOJÁČEK, A. *Superkondenzátor - princip, vlastnosti, použití*. 2010. [s.l.] : [s.n.], 2010 [cit. 2010-05-18]. Dostupné z WWW: <<http://automatizace.hw.cz/clanek/2006122601>>.
- [6] Nové materiály pro moderní zdroje elektřiny. In REITER, J. *Nové materiály pro moderní zdroje elektřiny - palivové články a lithno-iontové baterie*. 2010. [s.l.] : [s.n.], 2010 [cit. 2010-05-18]. Dostupné z WWW: <<http://www.enviweb.cz>>.
- [7] Olověný akumulátor. In *Olověný akumulátor*. 2010. [s.l.] : [s.n.], 2010 [cit.2010-05-18].Dostupné z WWW: <[http://cs.wikipedia.org/wiki/Olov%C4%9Bn%C3%BD\\_akumul%C3%A1tor](http://cs.wikipedia.org/wiki/Olov%C4%9Bn%C3%BD_akumul%C3%A1tor) >.
- [8] CONWAY, B. E., *Electrochemical capacitors: Their Nature, Function, and Applications* [s.l.] : [s.n.], 2010 [cit. 2010-05-18]. Dostupné z: <<http://electrochem.cwru.edu/encycl/art-c03-elchem-cap.htm>>.
- [9] Dědourek, P., *Superkondenzátor – princip, použití*, 2007.
- [10] Modely elektrické dvojvrstvy. In *Modely elektrické dvojvrstvy*. 2010. [s.l.] : [s.n.], 2010 [cit. 2010-05-18]. Dostupné z WWW: <[http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid\\_es001/hesla/modely\\_elektricke\\_dvojvrstvy.html](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es001/hesla/modely_elektricke_dvojvrstvy.html)>.
- [11] BILL, J. *Superkondenzátory s kapalnými aprotickými elektrolyty*. [s.l.], 2008. 55 s. Diplomová práce. VUT Brno.
- [12] *Science direct* [online]. 2010 [cit. 2010-05-18]. Science direct . Dostupné z WWW: <[http://www.sciencedirect.com/science?\\_ob=ArticleURL&\\_udi=B6TH1-4PPMXNX1&\\_user=640830&\\_coverDate=01%2F03%2F2008&\\_alid=124312963](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TH1-4PPMXNX1&_user=640830&_coverDate=01%2F03%2F2008&_alid=124312963)>

3&\_rdoc=14&\_fmt=high&\_orig=search&\_cdi=5269&\_sort=r&\_docanchor=&view=c&\_ct=70290&\_acct=C000032308&\_version=1&\_urlVersion=0&\_userid=640830&md5=b857516aabb84674d01112a57807a9a >.

- [13] Vaněk, J., Křivík, P., Novák, V., *Alternativní zdroje energie: skriptum VUT Brno* 2006. 149s.
- [14] DVOŘÁK, P., *Superkondenzátory s nanomateriály*: [s.l.], 2005. Diplomová práce VUT Brno.
- [15] DOLEŽEL, I. *Elektrochemie*, Vydavatelství Západočeské univerzity, 1998.
- [16] REITER, J., VONDRÁK, J., VELICKÁ, J., MIČKA, Z., *Chemické listy 133–139 (2006) Nové elektrolyty nejen pro chemické zdroje elektrické energie*.
- [17] Bard, A.J., Stratmann, M., Licht, S. *Encyclopedia of Electrochemistry*, Volume VI, 2001. ISBN 3-527-30398-7.
- [18] Tokstein, *Elektrochemie*, Vysoká škola chemicko - technologická v Pardubicích, SNTL 1984.
- [19] *Sumobrain* [online]. 2010 [cit. 2010-05-18]. ELECTROLYTE SOLUTION AND SUPER CAPACITOR INCLUDING THE SAME. Dostupné z WWW: <<http://www.sumobrain.com/patents/wipo/Electrolyte-solution-super-capacitor-including/WO2008026873.html>>.
- [20] Kotlík, B., Růžičková, K., *Chemie I v kostce: Fragment*, 1999.
- [21] Kotlík, B., Růžičková, K., *Chemie II v kostce: Fragment*, 1999.
- [22] Benešová, M., Satrapová, H., *Odmaturuj z chemie*, Didaktis, 2002.
- [23] Zvonečková, D., *Obecná a fyzikální chemie pro laboranty*
- [24] KREJZA, O., *Vodivost gelových elektrolytů obsahujících vybrané soli*: Diplomová práce. Brno: VUT, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2003. 60s
- [25] BRIAN E. Conway, *Electrochemical encyclopedia* [online].c2003, [cit. 13.1.2007]. Dostupné z WWW: <http://electrochem.cwru.edu/ed/encycl/art-c03-elchem-cap.htm>
- [26] Makoto Ue, Kazuhiko Ida, Shoichiro Mori, J. *Electrochem.Soc.*, 141, 11,1994.

## 12 Seznam použitých zkratek a symbolů

$A$	povrch tuhé látky
$c$	molární zastoupení
$C$	kapacita elektrod
$f$	frekvence střídavého proudu
$j$	imaginární číslo
$l$	vzdálenost elektrod
$M_r$	relativní molekulová hmotnost
$R$	svodový odpor
$S$	plocha elektrod
$U$	provozní napětí superkondenzátoru
$V$	objem roztoku
$X_c$	kapacitní reaktance
$Z$	modul impedance
$\delta$	vzdálenost od povrchu elektrody do středu iontu
$\varepsilon$	relativní permitivita elektrolytu
$\varepsilon_0$	relativní permitivita vakua
$\kappa$	měrná elektrická vodivost
$\rho$	měrný elektrický odpor
$\omega$	úhlová frekvence
$\varphi$	úhel sevřený s reálnou osou

## 13 Použité chemikálie

### 1) Soli

LiClO <sub>4</sub>	Chloristan lithný
NaClO <sub>4</sub>	Chloristan sodný
KClO <sub>4</sub>	Chloristan draselný
LiBF <sub>4</sub>	Lithium tetrafluoroborat
LiPF <sub>6</sub>	Lithium hexafluorophosphat
TEABF <sub>4</sub>	Tetraethyl ammonium tetrafluoroborat
TMABF <sub>4</sub>	Tetramethyl ammonium tetrafluoroborat

### 2) Aprotická rozpouštědla

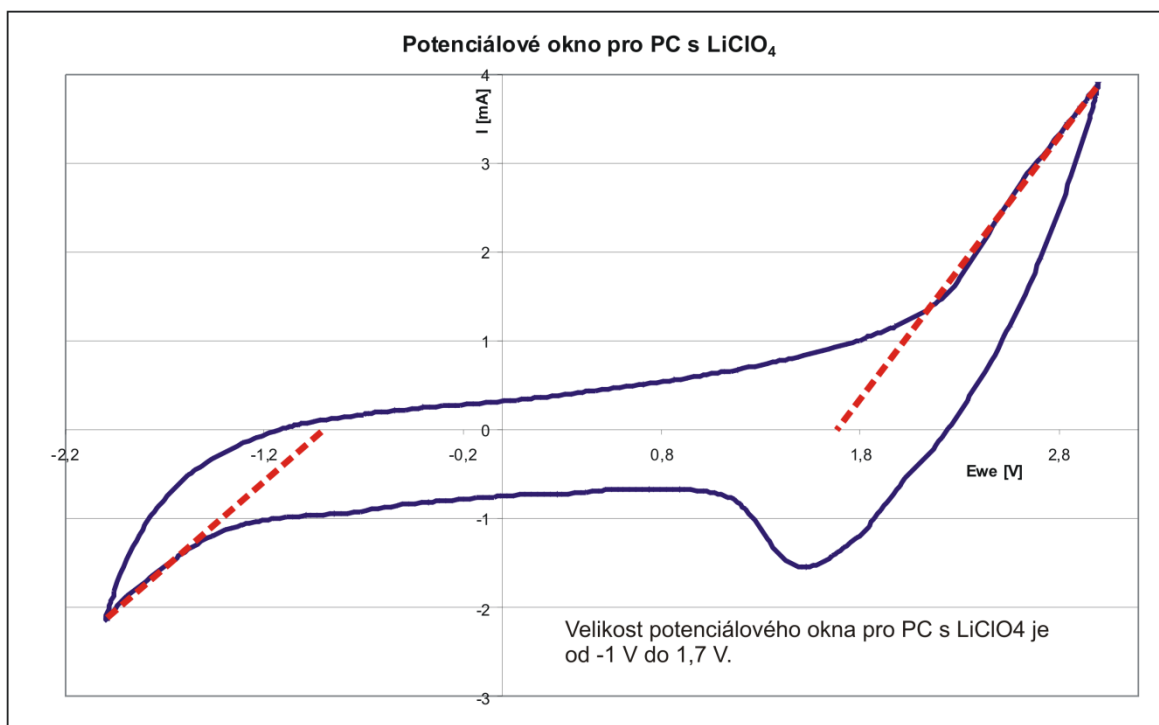
PC	Propylenkarbonát
DMSO	Dimethylsulfoxid
DMF	N,N dimethylformamid
EC/DEC	Ethylenkarbonát/diethylkarbonát (1:1)
EC/DMC	Ethylenkarbonát/dimethylkarbonát (1:1)
Acetonitril	

### 3) Pomocné chemikálie

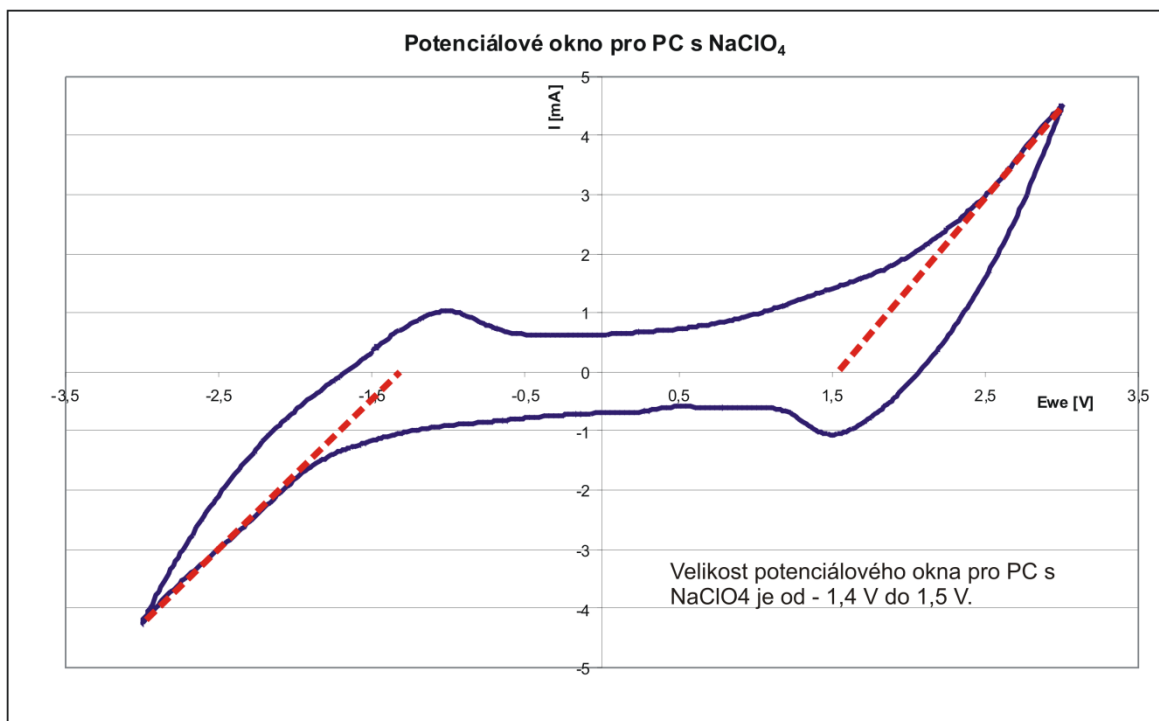
Isopropyl alkohol – k vymývání skla a čištění platinové destičky  
Destilovaná voda – k vymývání skla



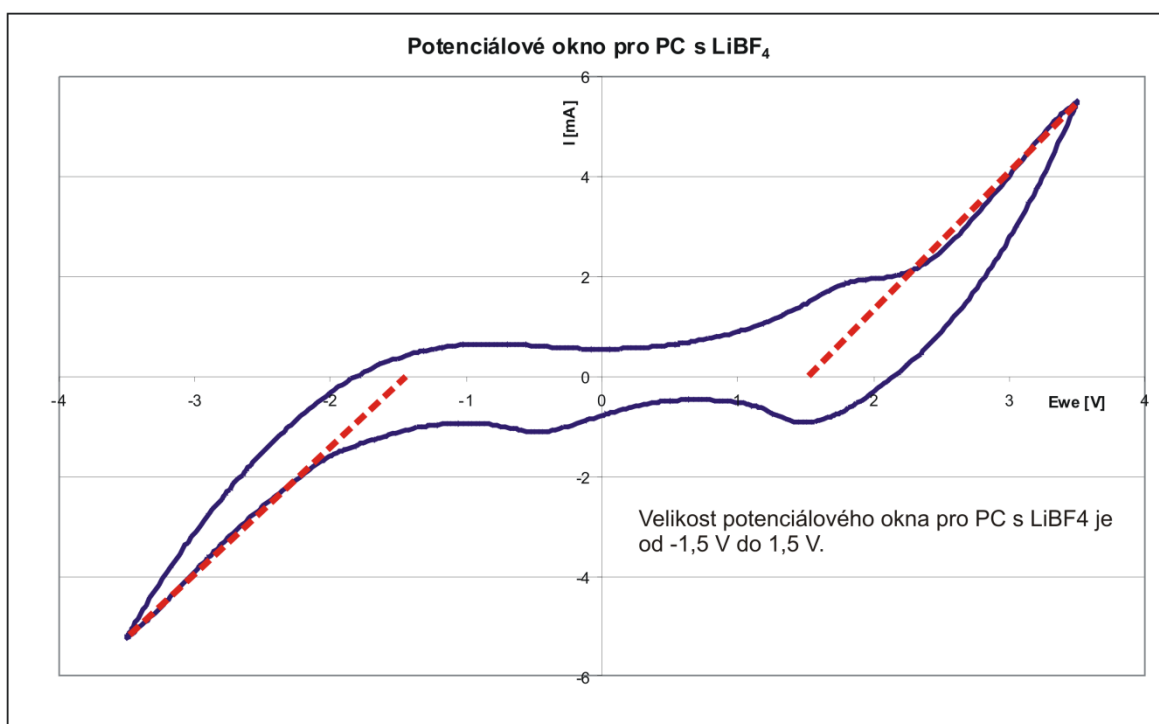
## Příloha A: Velikosti potenciálových oken pro PC



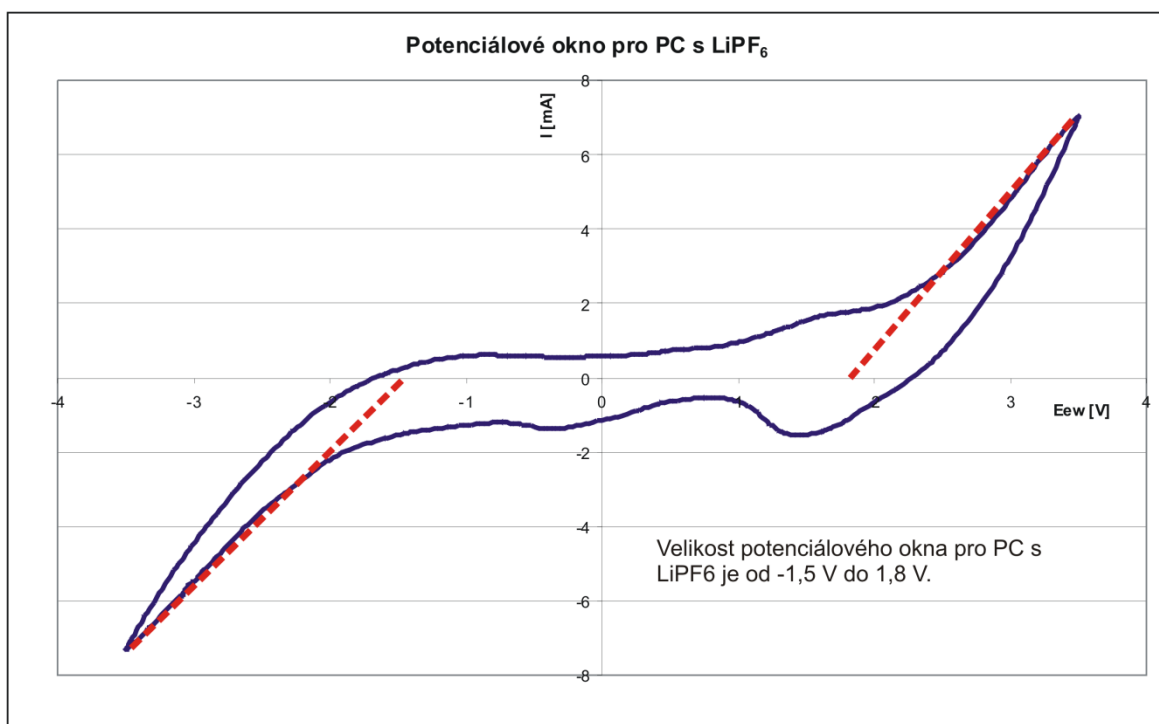
Obr. 31: Velikost potenciálového okna pro PC s  $\text{LiClO}_4$



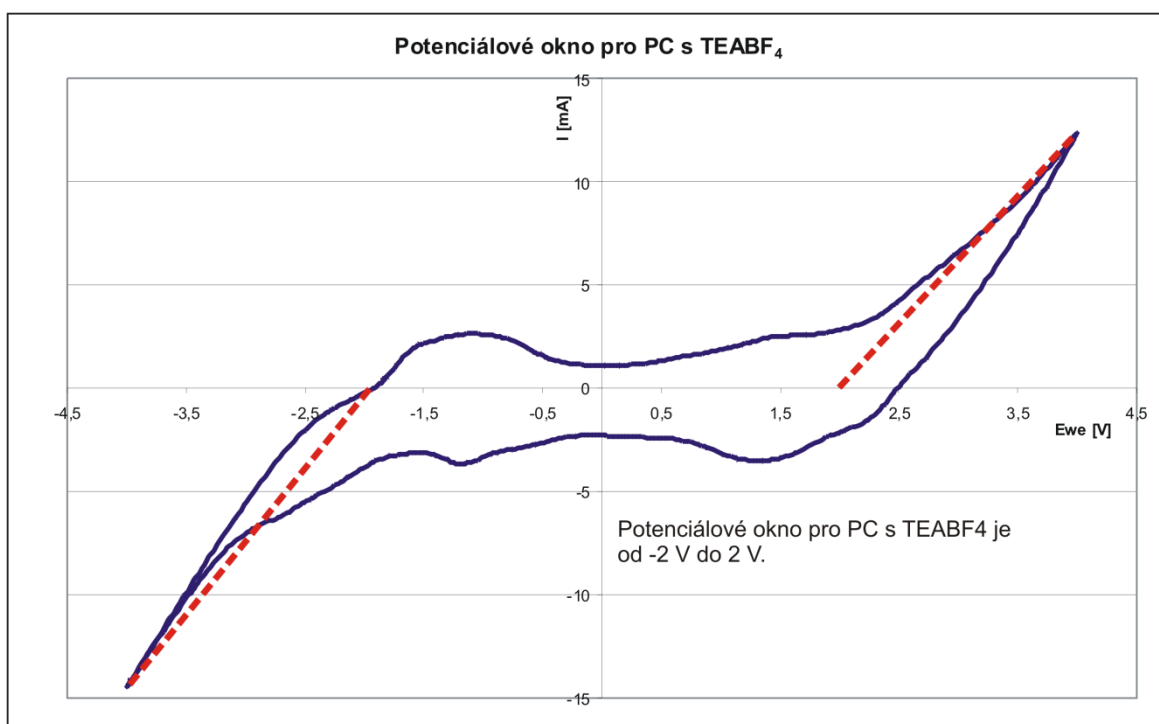
Obr. 32: Velikost potenciálového okna pro PC s  $\text{NaClO}_4$



*Obr. 33: Velikost potenciálového okna pro PC s  $\text{LiBF}_4$*

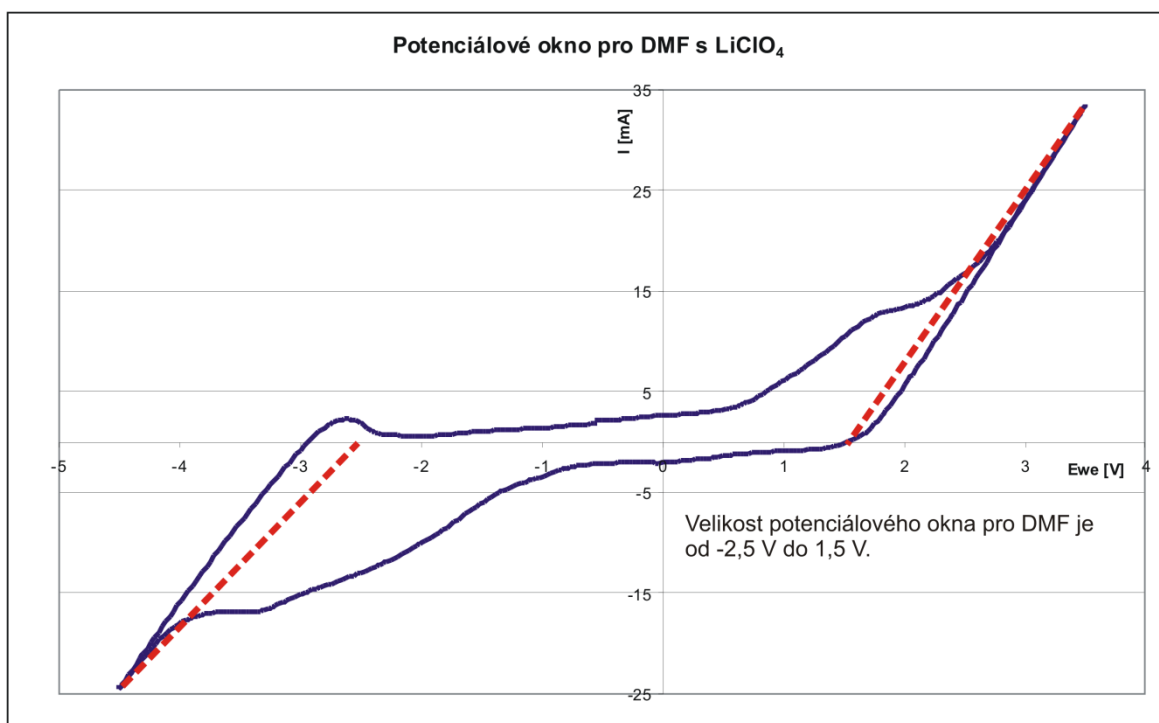


*Obr. 34: Velikost potenciálového okna pro PC s  $\text{LiPF}_6$*

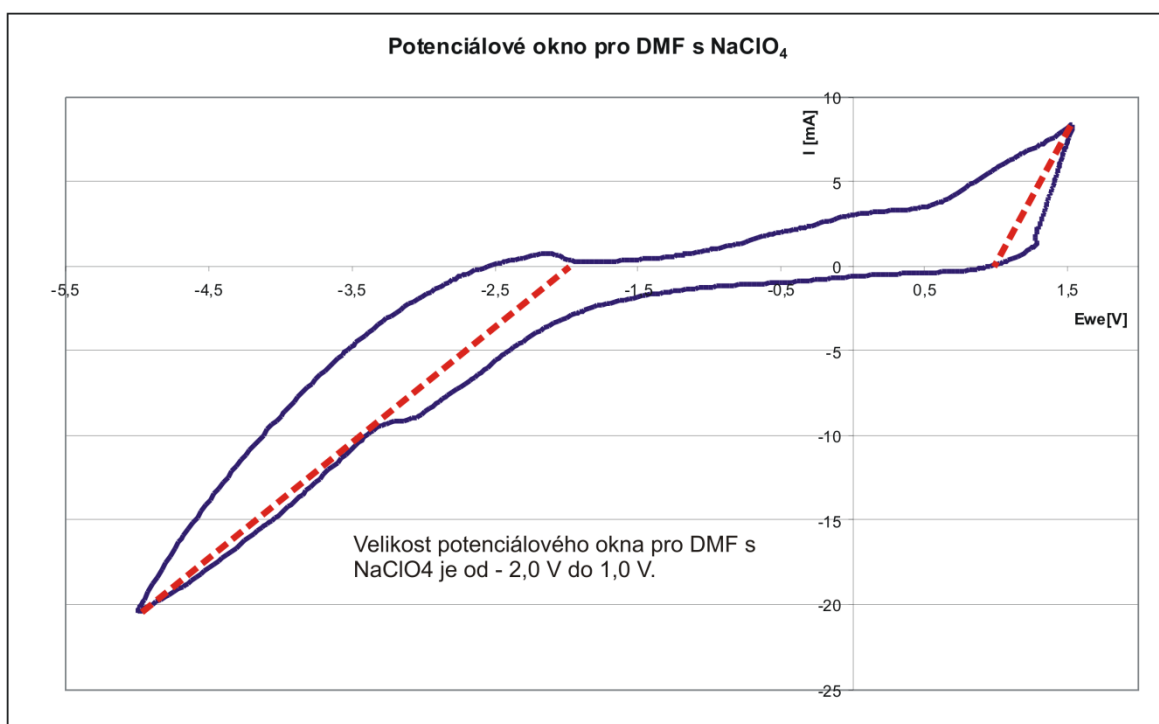


Obr. 35: Velikost potenciálového okna pro PC s TEABF<sub>4</sub>

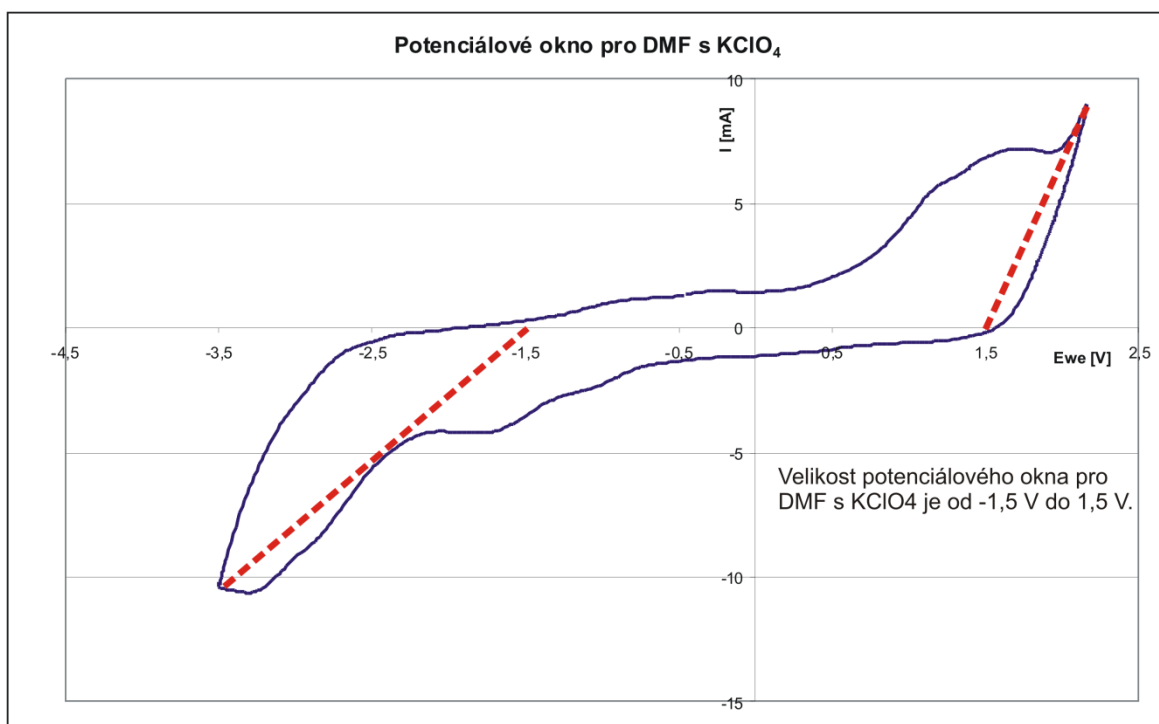
## Příloha B: Velikosti potenciálových oken pro DMF



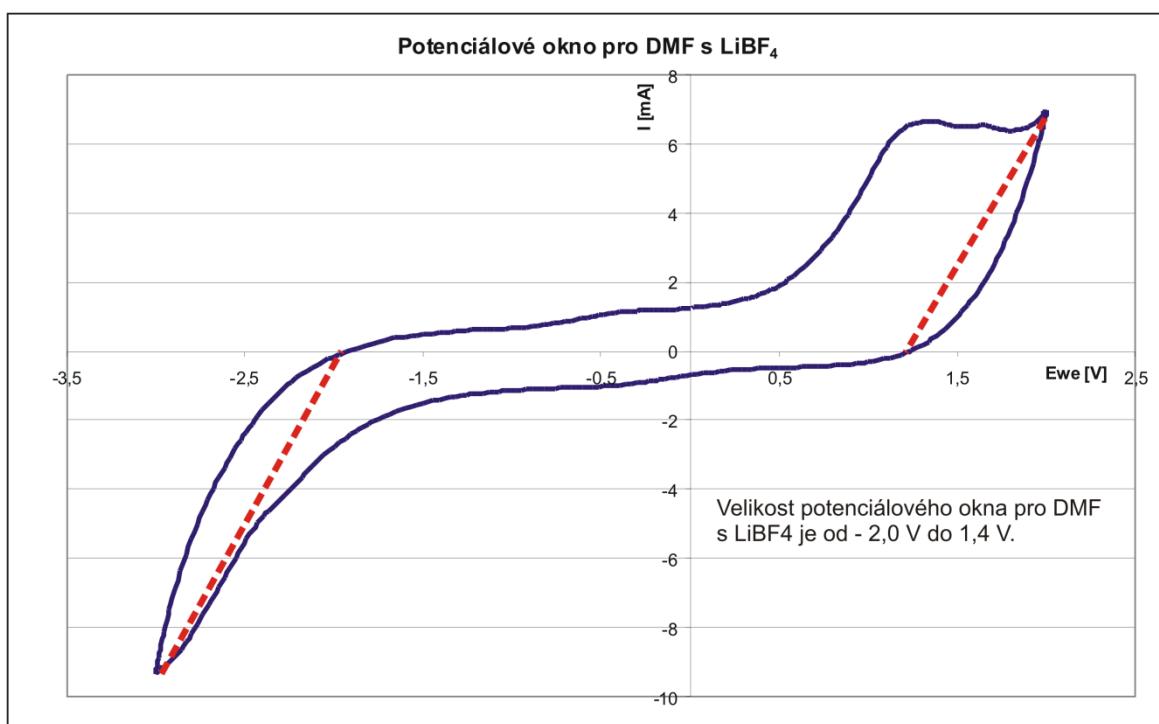
Obr. 36: Velikost potenciálového okna pro DMF s LiClO<sub>4</sub>



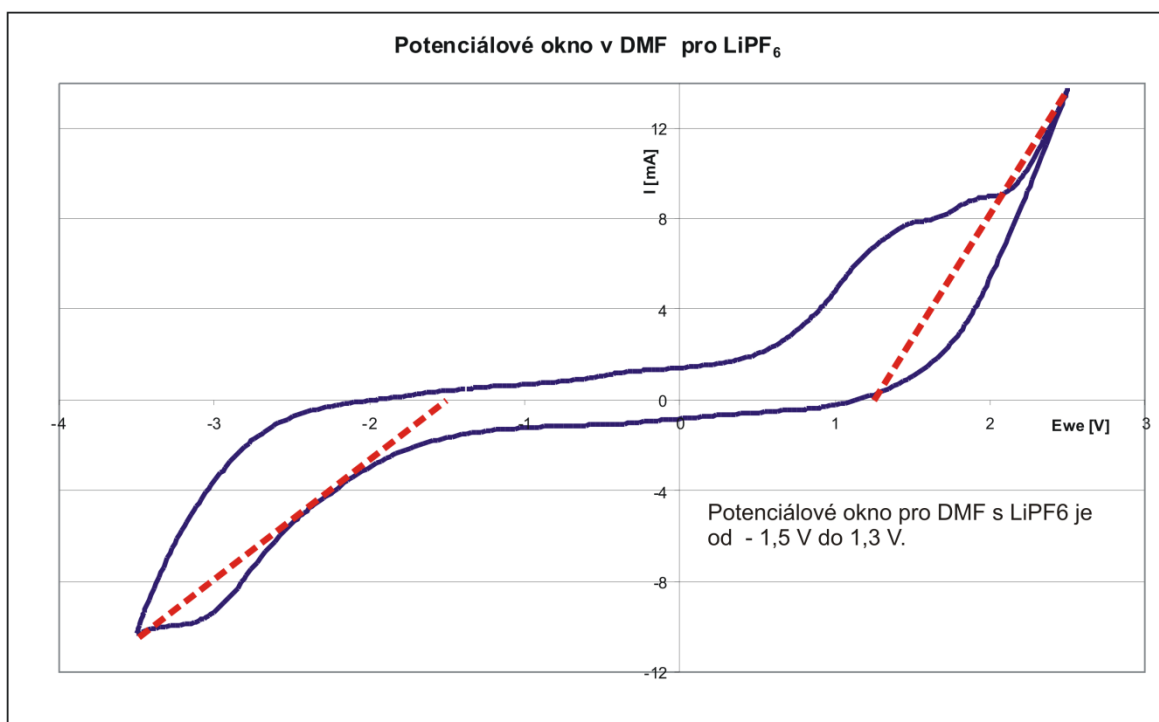
*Obr. 37: Velikost potenciálového okna pro DMF s NaClO<sub>4</sub>*



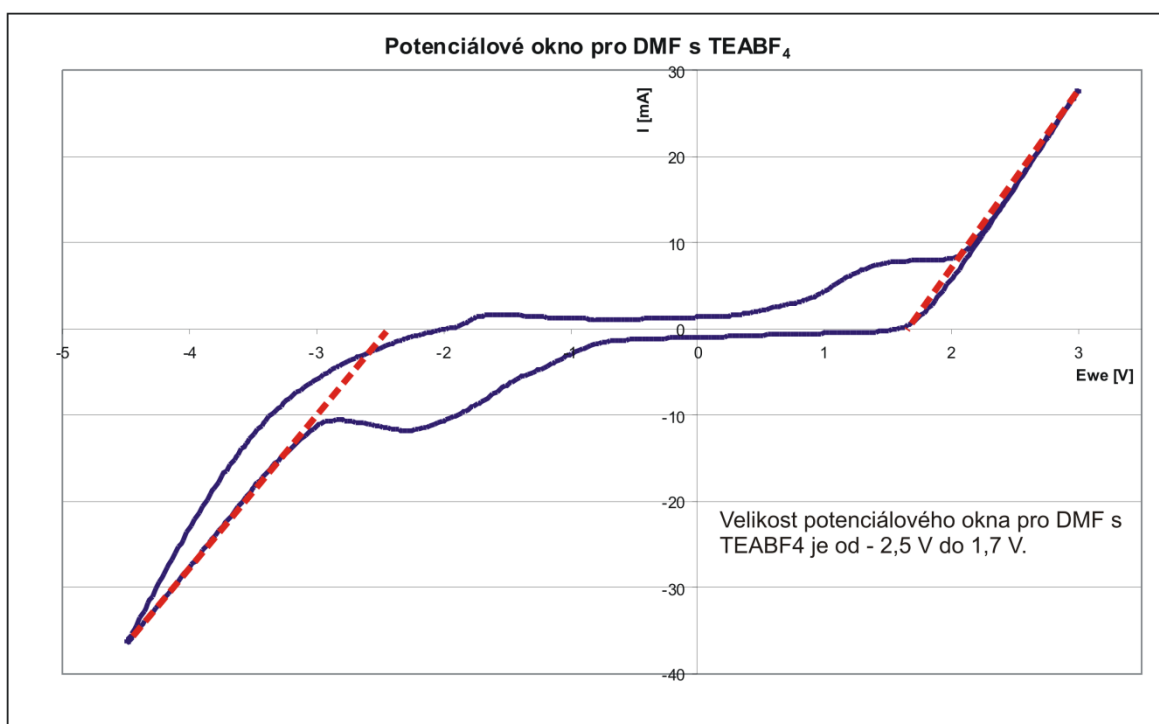
*Obr. 38: Velikost potenciálového okna pro DMF s KClO<sub>4</sub>*



*Obr. 39: Velikost potenciálového okna pro DMF s LiBF<sub>4</sub>*

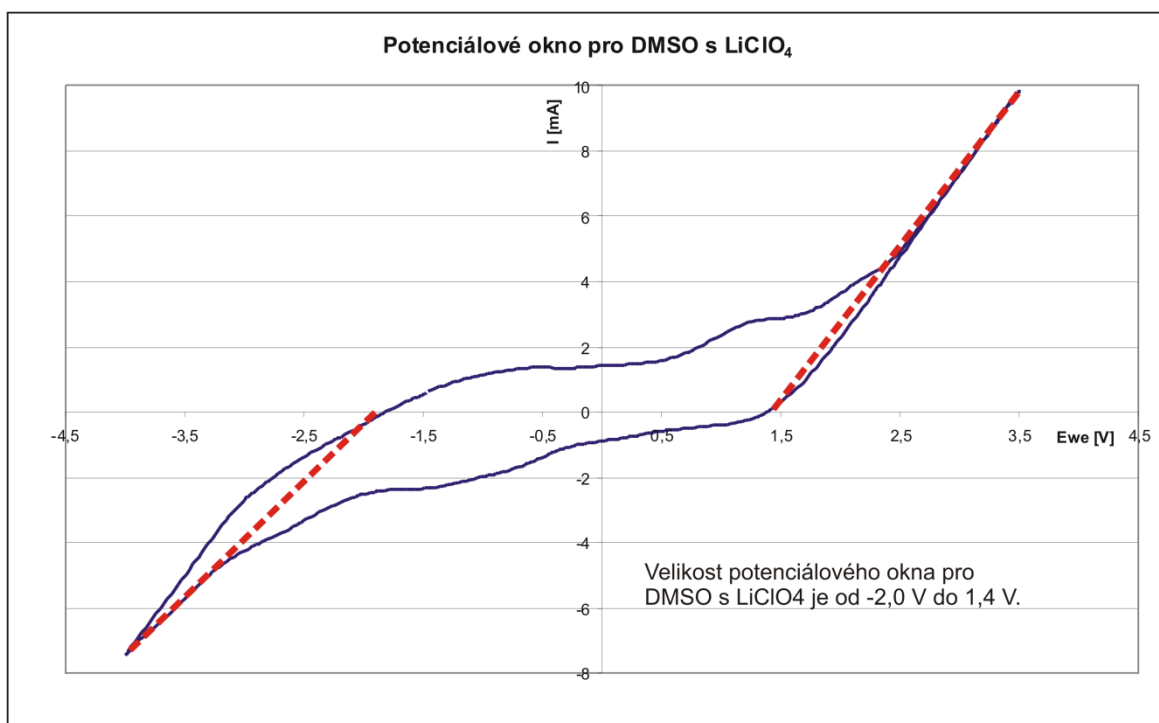


*Obr. 40: Velikost potenciálového okna pro DMF s LiPF<sub>6</sub>*

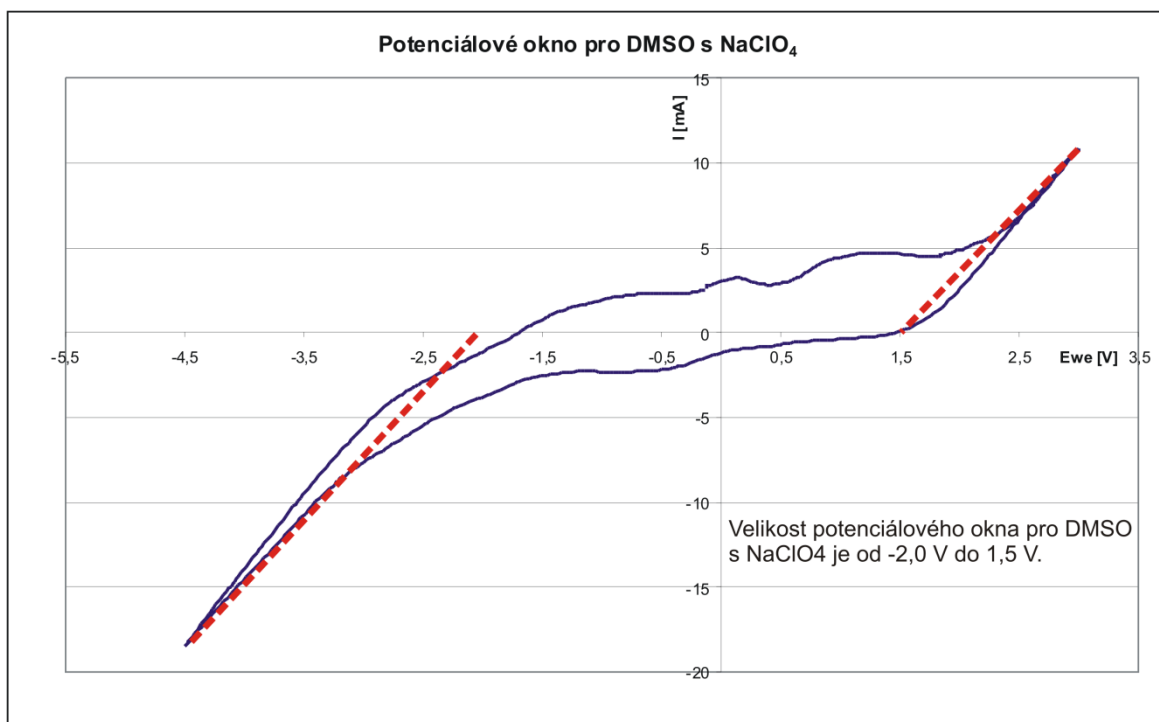


Obr. 41: Velikost potenciálového okna pro DMF s TEABF<sub>4</sub>

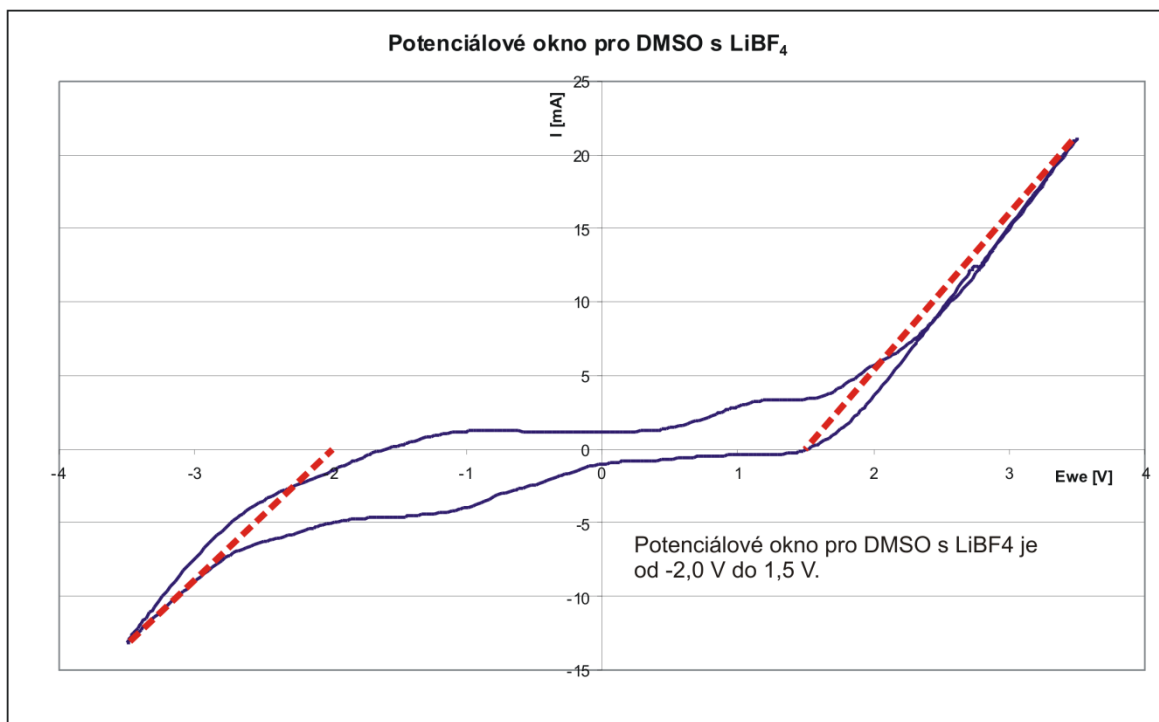
## Příloha C: Velikosti potenciálových oken pro DMSO



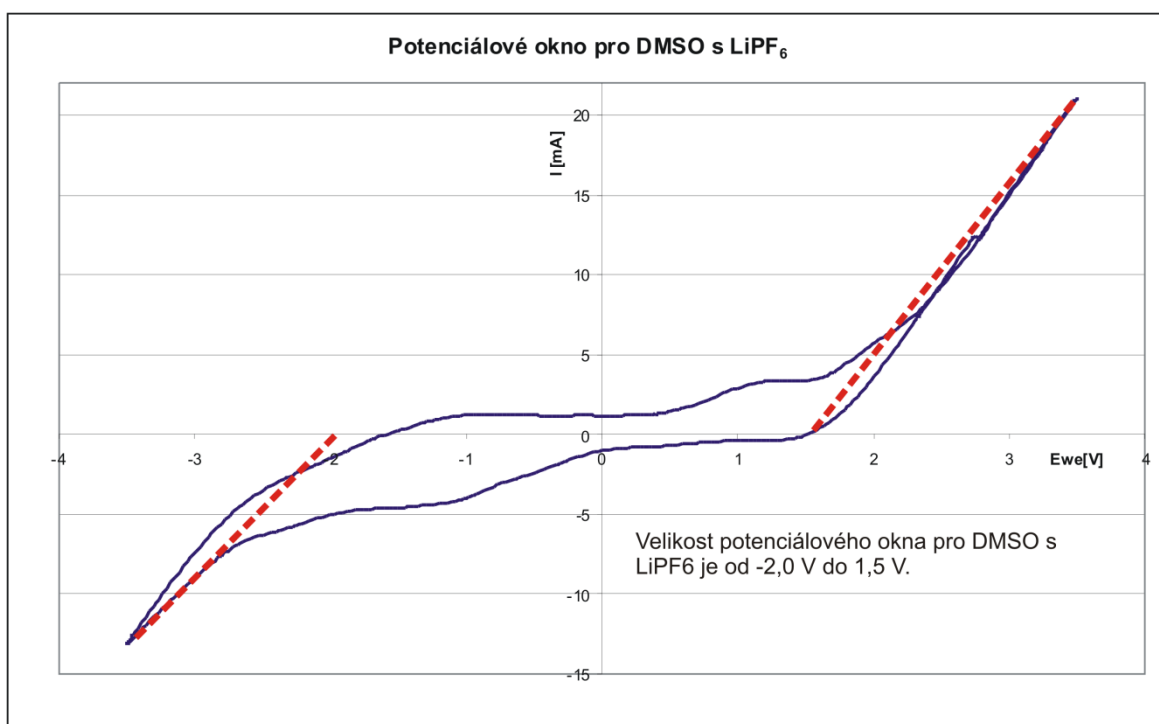
Obr. 42: Velikost potenciálového okna pro DMSO s LiClO<sub>4</sub>



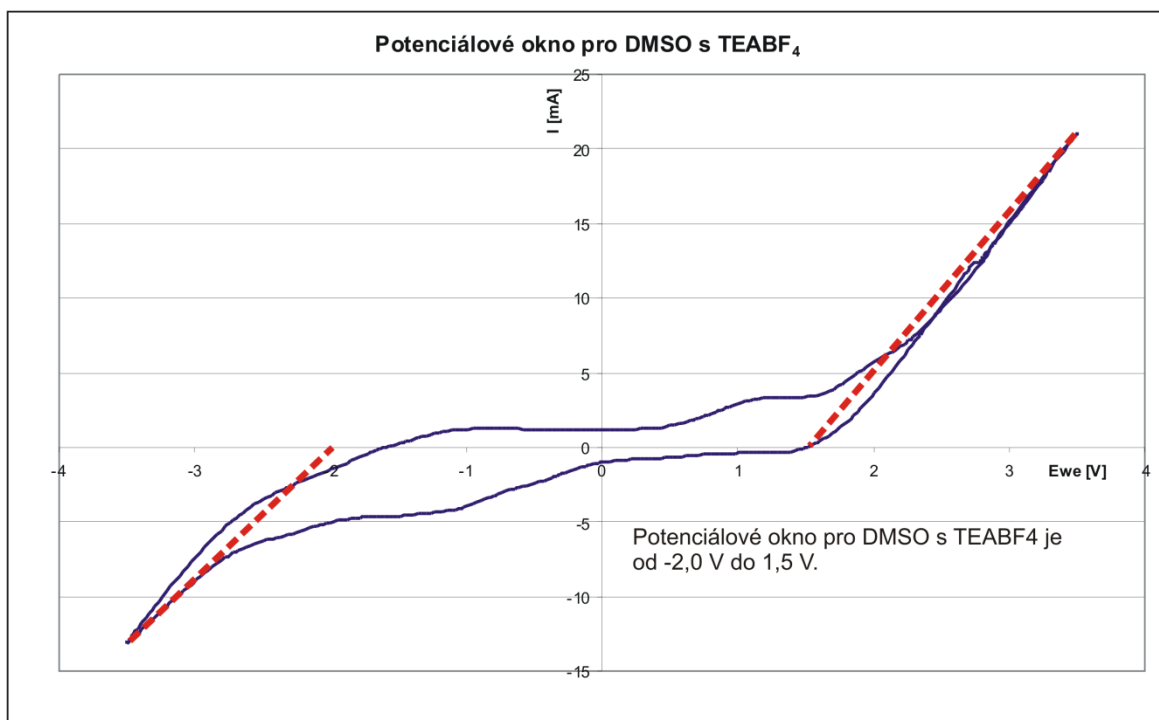
*Obr. 43: Velikost potenciálového okna pro DMSO s NaClO<sub>4</sub>*



*Obr. 44: Velikost potenciálového okna pro DMSO s LiBF<sub>4</sub>*



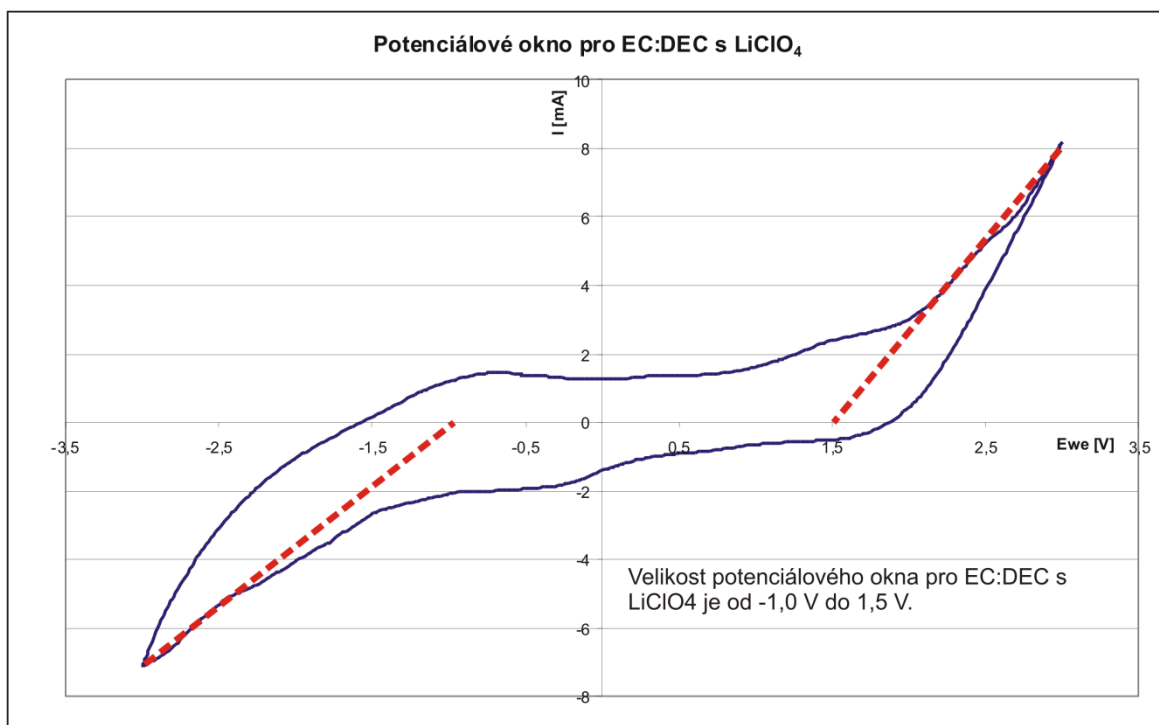
*Obr. 45: Velikost potenciálového okna pro DMSO s  $\text{LiPF}_6$*



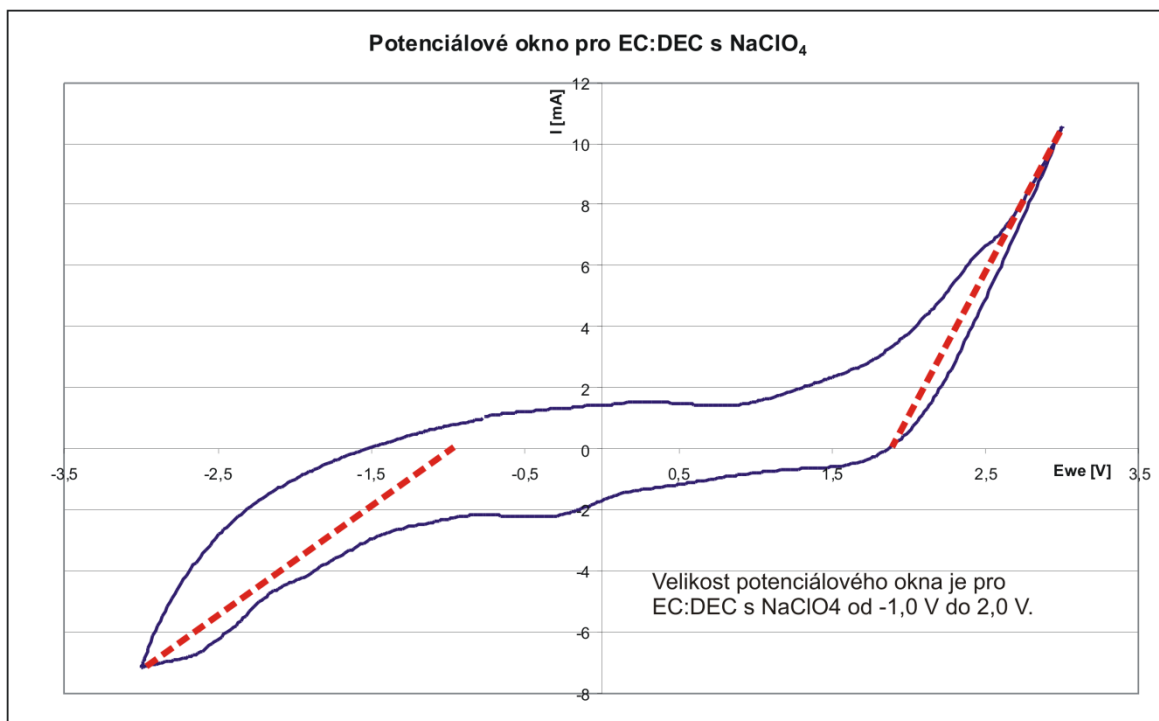
*Obr. 46: Velikost potenciálového okna pro DMSO s  $\text{TEABF}_4$*



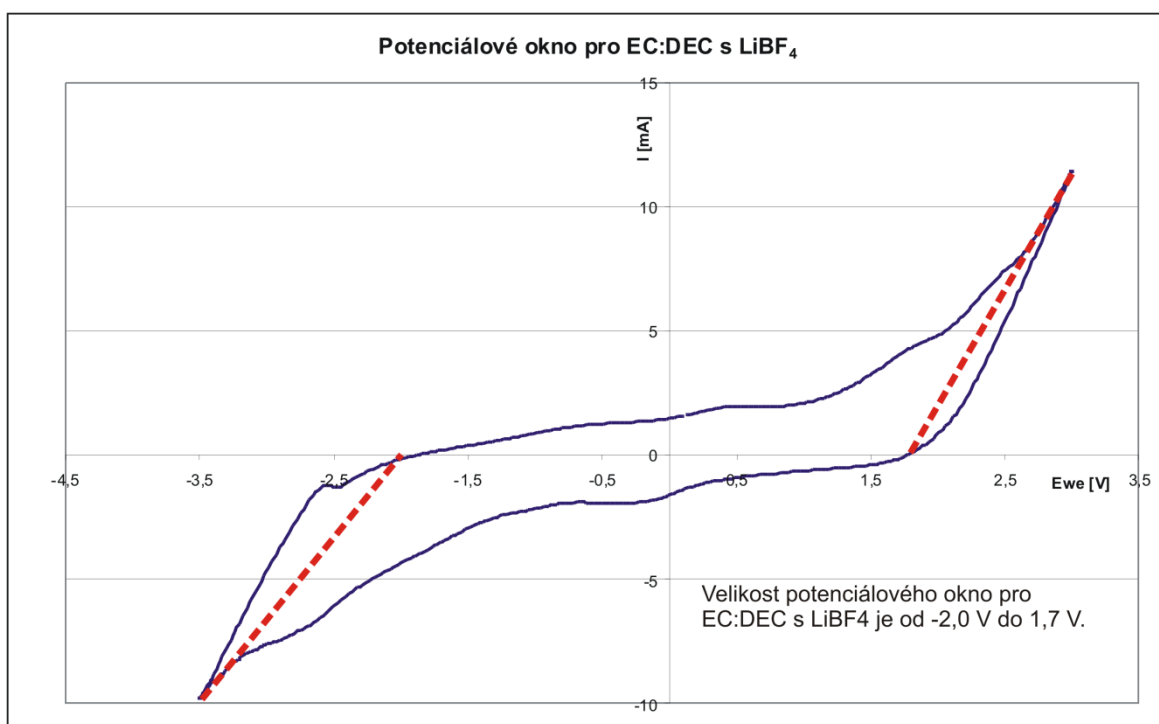
## Příloha D: Velikosti potenciálových oken pro EC:DEC



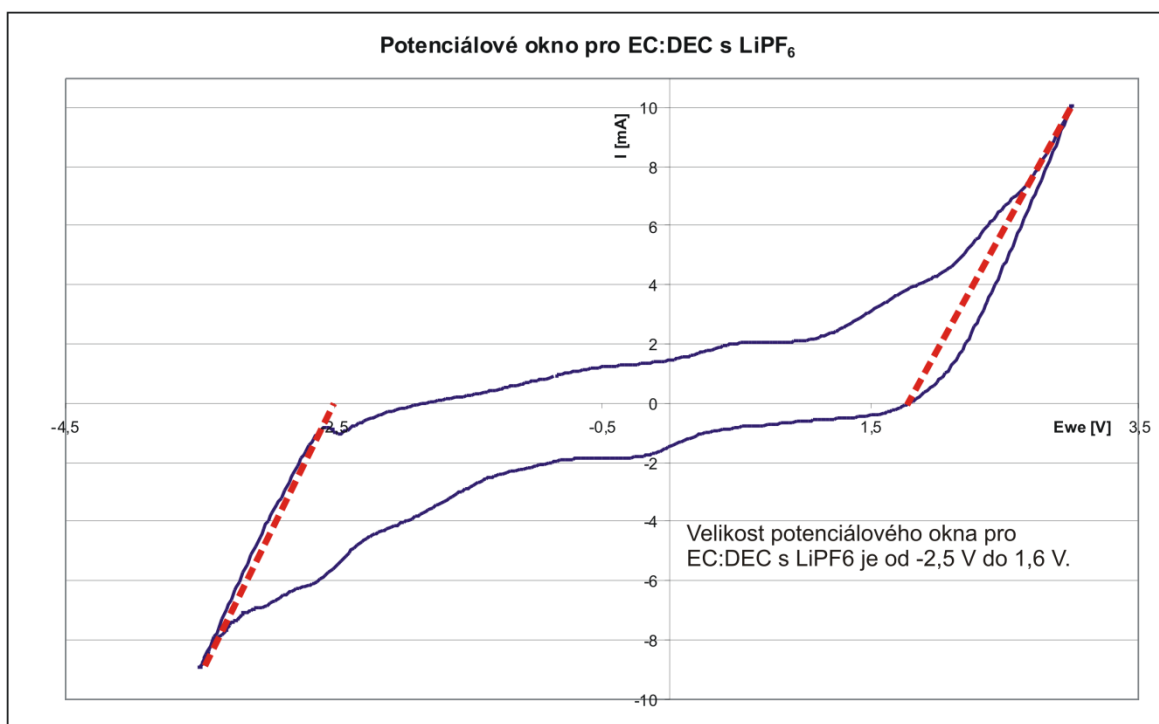
Obr. 47: Velikost potenciálového okna pro EC:DEC s  $\text{LiClO}_4$



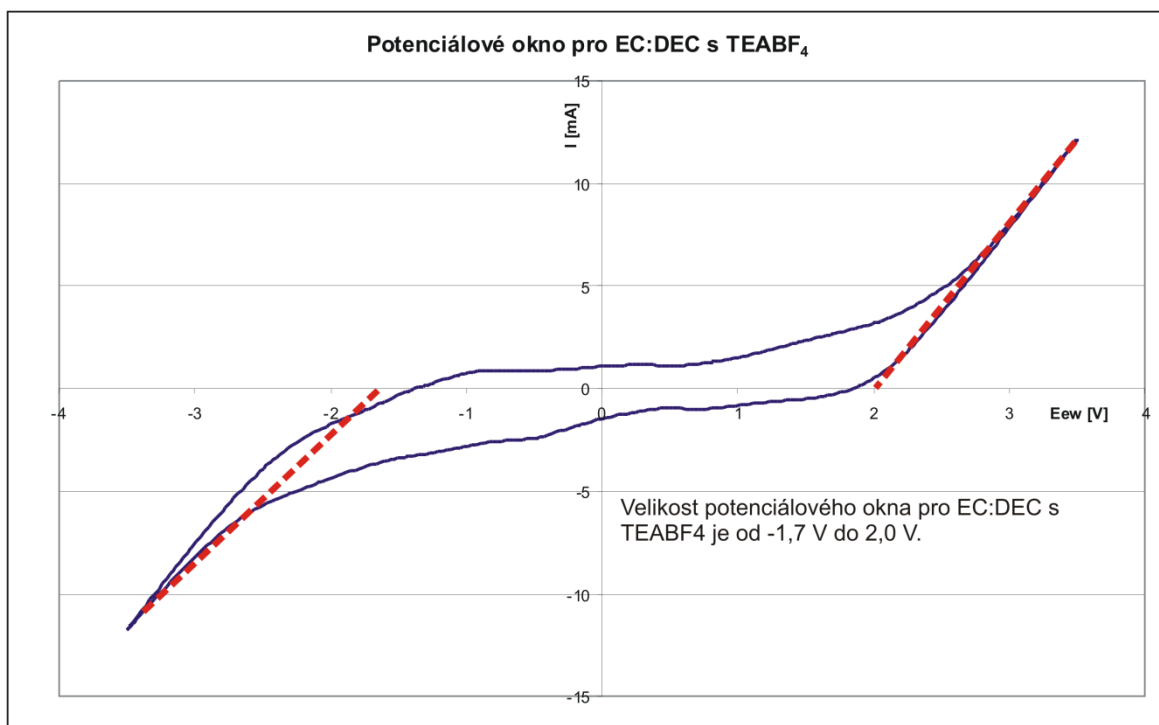
Obr. 48: Velikost potenciálového okna pro EC:DEC s  $\text{NaClO}_4$



*Obr. 49: Velikost potenciálového okna pro EC:DEC s LiBF<sub>4</sub>*

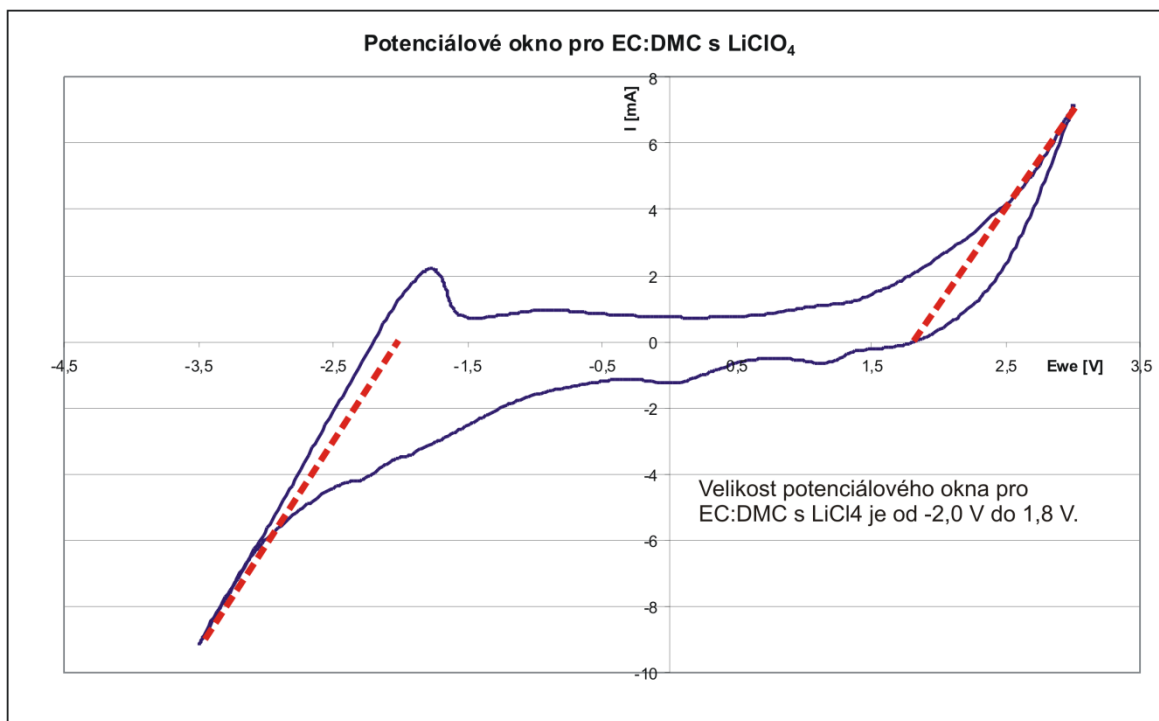


*Obr. 50: Velikost potenciálového okna pro EC:DEC s LiPF<sub>6</sub>*

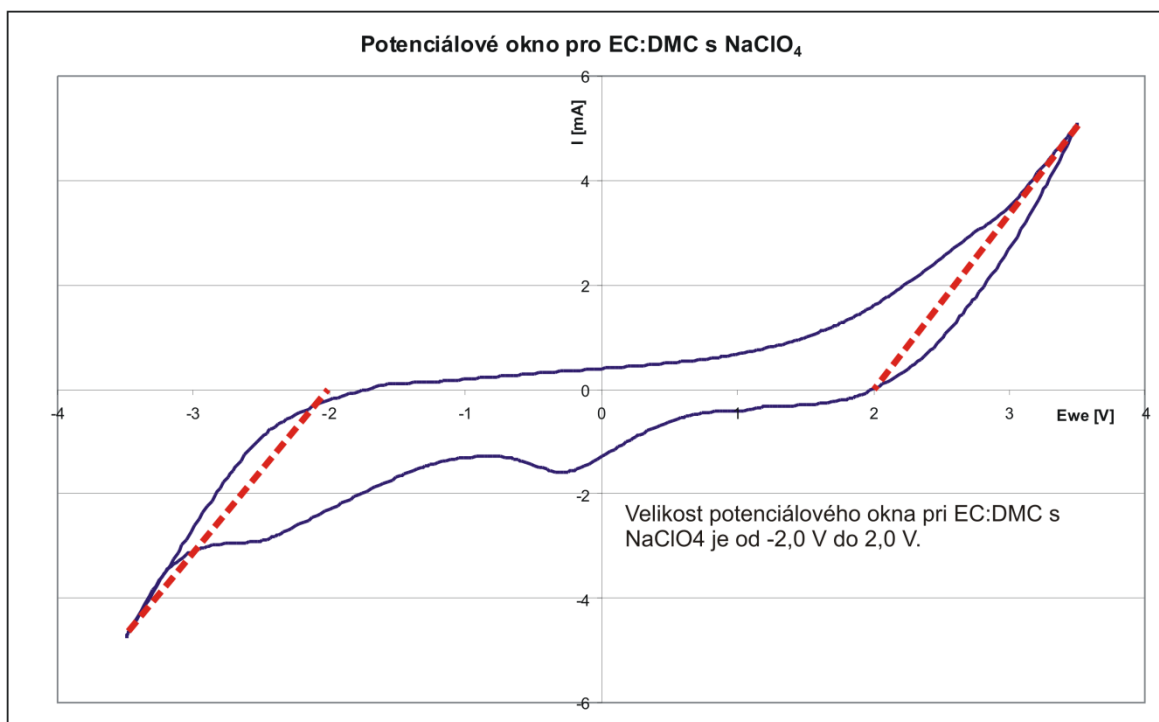


Obr. 51: Velikost potenciálového okna pro EC:DEC s TEABF<sub>4</sub>

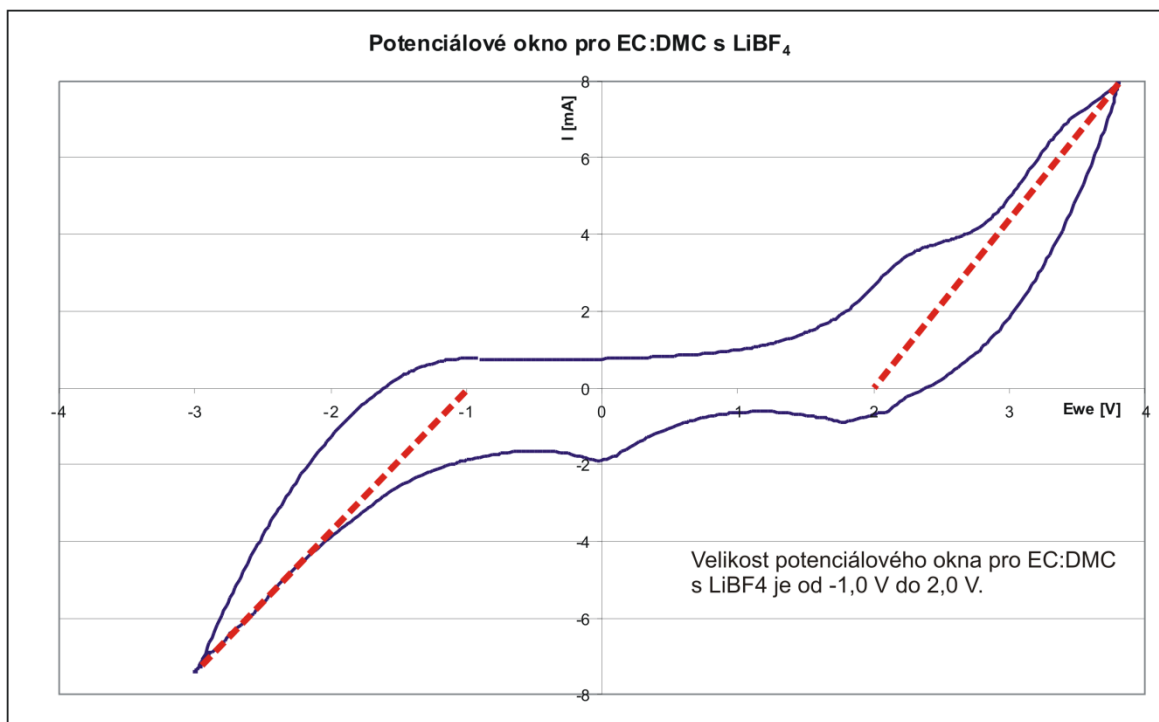
## Příloha E: Velikosti potenciálových oken pro EC:DMC



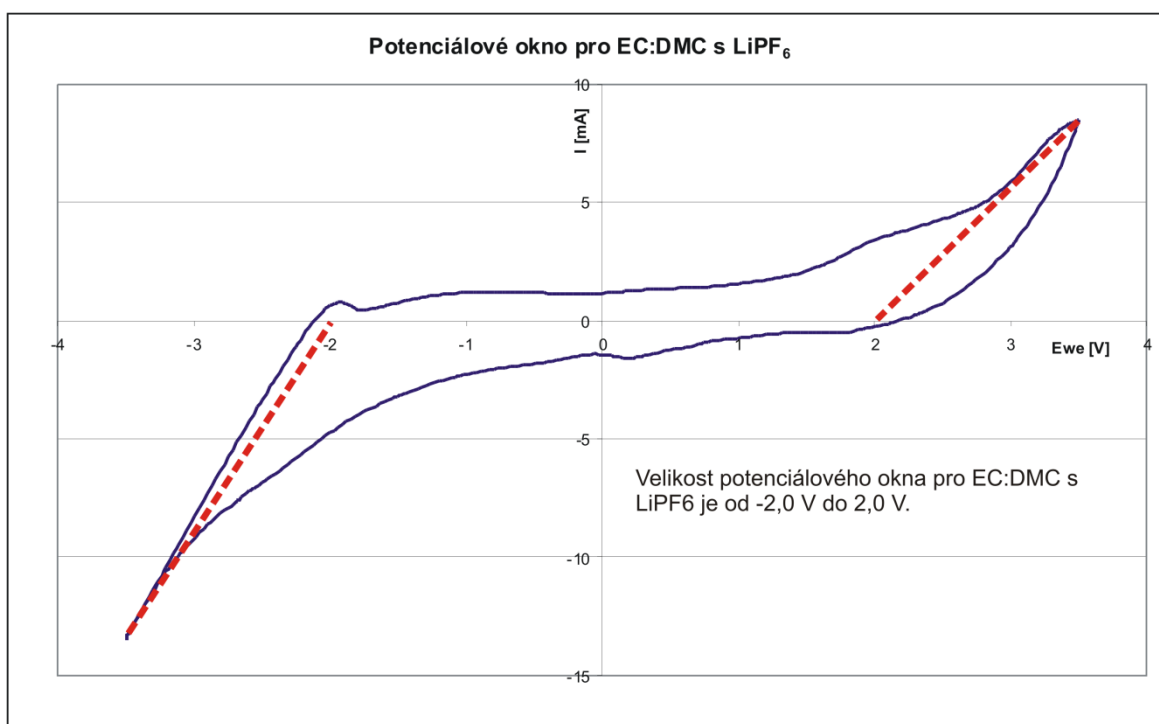
Obr. 52: Velikost potenciálového okna pro EC:DMC s LiClO<sub>4</sub>



*Obr. 53: Velikost potenciálového okna pro EC:DMC s NaClO<sub>4</sub>*



*Obr. 54: Velikost potenciálového okna pro EC:DMC s LiBF<sub>4</sub>*



*Obr. 55: Velikost potenciálového okna pro EC:DMC s LiPF<sub>6</sub>*