

Emmanuel Pameté Yambou  
Politechnika Poznańska  
Wydział Technologii Chemicznej

## Streszczenie rozprawy doktorskiej

### **„Design of ionic liquid based electrical double layer capacitors operating very effectively at low temperature”**

Promotor rozprawy doktorskiej: prof. François Béguin

Promotor pomocniczy: dr.inz. Barbara Gorska

Kondensatory podwójnej warstwy elektrycznej to urządzenia do magazynowania energii charakteryzujące się dużą mocą wyjściową przy umiarkowanej gęstości energii. Z tego względu, głównym celem rozwoju kondensatorów podwójnej warstwy elektrycznej jest zwiększenie gęstości ich energii. Jednocześnie urządzenia te powinny pracować w szerokim zakresie temperatur (-40/70+ °C), charakteryzować się dobrą pracą cykliczną (>10<sup>6</sup> cykli) oraz zapewniać bezpieczeństwo użytkownika. Poza tym materiały do budowy kondensatorów podwójnej warstwy elektrycznej powinny być przyjazne dla środowiska.

Zasadniczo, energia (E) kondensatorów podwójnej warstwy elektrycznej zależy od ich pojemności (C) i napięcia pracy (U) zgodnie z wzorem  $E = \frac{1}{2} C U^2$ , gdzie i) pojemność zależy głównie od powierzchni podwójnej warstwy elektrycznej utworzonej na granicy faz elektroda/elektrolit, co jest związane z dostępną powierzchnią elektrod, natomiast ii) napięcie w dużej mierze zależy od stabilności elektrochemicznej elektrolitu. W związku z tym kondensatory podwójnej warstwy elektrycznej zbudowane z i) elektrod wykonanych z węgla o dużej porowatości, odpowiedzialnych za wzrost pojemności, oraz z cieczy jonowych jako elektrolitów wykazujących wysoką stabilność elektrochemiczną (>3 V na porowatych elektrodach węglowych pozbawionych grup funkcyjnych), odpowiedzialnych za zwiększenie napięcia pracy, stały się atrakcyjną alternatywą dla urządzeń komercyjnych. Niemniej jednak badania nad kondensatorami podwójnej warstwy elektrycznej z elektrodami węglowymi i cieczami jonowymi jako elektrolitami pozostają na etapie badań laboratoryjnych. Wiąże się to z kilkoma problemami: i) wysoka temperatura topnienia elektrochemicznie stabilnych cieczy jonowych stosowanych w kondensatorach podwójnej warstwy elektrycznej, uniemożliwiająca ich działanie w niskiej temperaturze; ii) materiały węglowe niedostosowane do wytwarzania kondensatorów podwójnej warstwy elektrycznej z cieczami jonowymi jako elektrolitami uniemożliwiające wysokie wartości gęstości energii w szerokim zakresie temperatur; iii) ryzyko awarii kondensatora z powodu wycieku elektrolitu.

W związku z powyższym badania prowadzone w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej koncentrowały się na ulepszeniu konstrukcji kondensatorów podwójnej warstwy elektrycznej na bazie elektrod węglowych i cieczy jonowych jako elektrolitów. Aby rozwiązać powyższe problemy, głównymi celami badań były: i) otrzymanie elektrolitów na bazie cieczy jonowych, które zachowują ciekły stan skupienia w niskich temperaturach, co najmniej -40 °C; ii) dobór elektrodowych materiałów węglowych tak by umożliwiały wydajne działanie kondensatorów podwójnej warstwy elektrycznej na bazie cieczy jonowych jako elektrolitów w niskich temperaturach; iii) zwiększenie bezpieczeństwa pracy kondensatorów podwójnej warstwy elektrycznej.

Niniejsza rozprawa doktorska składa się z pięciu części. Pierwszy rozdział przedstawia aktualny stan wiedzy o kondensatorach podwójnej warstwy elektrycznej. Omówiono modele podwójnej warstwy elektrycznej na dwuwymiarowych elektrodach, od pierwszego i najprostszego modelu autorstwa Helmholtza, a kończąc na najbardziej zaawansowanym zaproponowanym przez Bockrisa, Devanathana i Müllera. Wyjaśnione zostały zasada działania kondensatorów podwójnej warstwy elektrycznej, ich konstrukcja oraz parametry pracy. Szczególną uwagę zwrócono na wpływ elektrodowych materiałów węglowych, tj. ich powierzchni właściwej i porowatej tekstury, na działanie

kondensatorów podwójnej warstwy elektrycznej. Kolejna część poświęcona jest ciekłym elektrolitom wodnym i organicznym. W tym drugim przypadku kładziono nacisk na wpływ (niskiej) temperatury na działanie kondensatorów podwójnej warstwy elektrycznej. Następnie przedstawiono cieczy jonowe jako obiecujące bezrozpuszczalnikowe elektrolity. Ich właściwości fizyczne i elektrochemiczne omówiono pod kątem zastosowania w kondensatorach podwójnej warstwy elektrycznej. Następnie przedstawiono wpływ właściwości (tekstury i morfologii) różnych materiałów węglowych na działanie kondensatorów podwójnej warstwy elektrycznej na bazie cieczy jonowych, zwłaszcza w ujęciu ich zastosowania w niskich temperaturach. Na koniec przedstawiono wnioski i perspektywy przyszłych badań.

W celu otrzymania cieczy jonowych występujących w stanie ciekłym w niskiej temperaturze, wykorzystano dobrze znaną strategię obniżania ich temperatury topnienia poprzez wytwarzanie ich mieszanin dwuskładnikowych. Do tych celów wyselekcjonowano trzy cieczy jonowe z kationem imidazoliowym [EMIm]<sup>+</sup> i fluorowanymi anionami [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [FSI]<sup>-</sup> lub [TFSI]<sup>-</sup>, a następnie scharakteryzowano ich mieszaniny, i przedstawiono w rozdziale II. Co ważne, w porównaniu do czystych cieczy jonowych, ich mieszaniny wykazywały obniżenie temperatur przemian fazowych, krystalizacji i topnienia, a w niektórych przypadkach jedynie zeszklenie poniżej -90 °C. Dla mieszanin zachowujących stan ciekły w tak szerokim zakresie niskich temperatur zbadano ich właściwości transportowe. Mieszaniny dwuskładnikowe [EMIm][FSI]<sub>0,6</sub>[BF<sub>4</sub>]<sub>0,4</sub> i [EMIm][FSI]<sub>0,5</sub>[BF<sub>4</sub>]<sub>0,5</sub> wykazały najniższą lepkość (~31 mPa·s w 20 °C) i najwyższe przewodnictwo (~12 mS cm<sup>-1</sup> w 20 °C), co czyni je potencjalnymi elektrolitami dla kondensatorów podwójnej warstwy elektrycznej działających w niskich temperaturach.

Rozdział III przedstawia zastosowanie elektrolitu wybranego w rozdziale II w kondensatorach podwójnej warstwy elektrycznej, jednocześnie prowadząc badania nad doбором odpowiednich materiałów elektrodowych. Mając na uwadze, że w przypadku kondensatorów podwójnej warstwy elektrycznej na bazie cieczy jonowych, które działają w niskich temperaturach, morwowate materiały węglowe wpływają korzystnie na działanie takich urządzeń, wstępnie wybrano dwa typy takich materiałów. Scharakteryzowano ich teksturę i morfologię, aby wyjaśnić ich wpływ na parametry pracy kondensatorów podwójnej warstwy elektrycznej. Węgłe te miały podobną powierzchnię właściwą ( $S_{DFT}$  ~1500 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), ale różne typy porowatości: MP98B był węglem o strukturze hierarchicznej otrzymanym poprzez odwzorowanie z MgO jako matrycy w którym mikropory są połączone z wąskimi mezoporami (średnia wielkość mezoporów 3,5 nm), podczas gdy sadza o wysoko rozwiniętej powierzchni właściwej SC2A miał tzw. otwarte mezopory (w stosunkowo szerokim zakresie od 3 do 17 nm) słabo połączone z mikroporami. Zastosowanie elektrod wykonanych z węgla MP98B umożliwiło wytworzenie kondensatora podwójnej warstwy elektrycznej o lepszych parametrach pracy ( $C_s = 140 \text{ F g}^{-1}$  i  $E_s = 21 \text{ Wh kg}^{-1}$  w 20 °C), w porównaniu do ogniwa z sadzą SC2A ( $C_s = 115 \text{ F g}^{-1}$  i  $E_s = 16 \text{ Wh kg}^{-1}$  w 20 °C), oraz lepszą retencją pojemności (87% vs 71 % w -40 °C) i energii (23% vs 7 % przy -30 °C) w przeliczeniu na masę elektrod wraz z obniżeniem temperatury. Natomiast użycie elektrod wykonanych z sadzy pozwoliło uzyskać większe wartości pojemności ( $C_v(SC2A) = 54 \text{ F cm}^{-3}$  vs.  $C_v(MP98B) = 34 \text{ F cm}^{-3}$ ) i energii ( $E_v(SC2A) = 7,5 \text{ Wh L}^{-1}$  vs.  $E_v(MP98B) = 5 \text{ Wh L}^{-1}$  w 20 °C) w przeliczeniu na objętość elektrod. W związku z powyższym jako materiał elektrodowy zastosowano mieszaninę tych dwóch węgli, dzięki czemu kondensator podwójnej warstwy elektrycznej wykazywał zarówno wysoką gęstość energii w przeliczeniu na masę i objętość elektrod, a także jej zachowanie w temperaturze -40 °C (39%).

Niemniej jednak wydaje się, że potrzebny jest jeden materiał elektrodowy umożliwiający uzyskanie dobrych parametrów pracy kondensatorów podwójnej warstwy elektrycznej. Dalsze prace w tym obszarze przedstawiono w rozdziale IV. Kolejny węgiel o strukturze hierarchicznej z zsyntetyzowano odwzorowując strukturę krzemionki koloidalnej o wielkości cząstek 12 nm. Otrzymany węgiel był gęstszy niż wspomniany powyżej MP98B, z dobrze dostosowanym rozmiarem mezoporów o średniej wielkości 9 nm. Ponadto, przygotowano trójskładnikowe mieszaniny [EMIm][FSI], [EMIm][BF<sub>4</sub>] i [EMIm][TCB] o różnym stosunku molowym i stwierdzono, że [EMIm][FSI]<sub>0,6</sub>[BF<sub>4</sub>]<sub>0,1</sub>[TCB]<sub>0,3</sub> ma niską lepkość ( $\eta = 23,6 \text{ mPa s}$  w 20 °C) i wysokie przewodnictwo ( $\sigma = 14,2 \text{ mS cm}^{-1}$  w 20 °C). Materiały te zostały użyte do wykonania kondensatora podwójnej warstwy elektrycznej uzyskując wyższą gęstość energii ( $E_s = 31 \text{ Wh kg}^{-1}$  i  $E_v = 12,2 \text{ Wh L}^{-1}$  w 20 °C), nawet w temperaturze -40 °C, gdzie 43% początkowej wartości energii zostało zachowane.

Na zakończenie, w celu zwiększenia bezpieczeństwa urządzenia, przygotowano kondensatory podwójnej warstwy elektrycznej z elektrolitami stałymi na bazie cieczy jonowych, zwane jonożelami. Elektrolity w formie folii wykonano z

optymalnej mieszaniny dwuskładnikowej cieczy jonowych [EMIm][FSI]<sub>0,5</sub>[BF<sub>4</sub>]<sub>0,5</sub> oraz poli(fluorku winylidenu (PVdF) jako żelowej matrycy. Kondensatory podwójnej warstwy elektrycznej na bazie tychże ionożeli i elektrod z węgla MP98B o strukturze hierarchicznej miały wysokie napięcie pracy i wykazywały parametry pracy zbliżone do kondensatora wykonanego z ciełego elektrolitu i takich samych elektrod. Ponadto, kondensator wykorzystujący elektrolit stały wykazał wysoką trwałość cykliczną w niskich temperaturach i „łagodnych” warunkach doświadczalnych, a jednocześnie, przy stałej mocy 1000 W kg<sup>-1</sup>, wyższą gęstość energii w przeliczeniu na masę elektrod ( $E_s = 3,8 \text{ Wh kg}^{-1}$  przy 40 °C) niż urządzenie oparte na elektrolicie ciełym ( $E_s = 1,1 \text{ Wh kg}^{-1}$  przy -40 °C).

Poznań, 25.06.2021 r

