

Xuexue Pan
Politechnika Poznańska
Wydział Technologii Chemicznej

Streszczenie rozprawy doktorskiej

„Strategies for designing high performance sodium-ion capacitors”

Promotor rozprawy doktorskiej: Prof. François Béguin

Promotor pomocniczy: Dr. Agnieszka Chojnacka

Szybki rozwój elektroniki postawił wyższe wymagania dla urządzeń do magazynowania energii, zwłaszcza pod względem wysokiej energii i mocy, a także długiej żywotności i obniżonych kosztów. Z tego względu, kondensator sodowo-jonowy (NIC) oparty na mechanizmie magazynowania energii łączącym akumulatory Na-ion (NIBs) i kondensatory elektrycznej warstwy podwójnej (EDLCs) jest obiecującym urządzeniem. Ponieważ NIC może dostarczać wyższą energię niż EDLC i wyższą moc niż NIB, jest to jeden z optymalnych rozwiązań dla pojazdów hybrydowych i elektrycznych. W kontekście przyszłej industrializacji NIC, węgle aktywne (AC) wydają się być najlepszą opcją dla elektrody dodatniej ze względu na ich dostosowaną porowatość, wysoką dostępność i niski koszt. Jednak zgodnie z wnioskami płynącymi z przeglądu literaturowego (rozdział I) kilka kwestii związanych z optymalizacją NIC jest koniecznych do zrealizowania, np. i) opracowanie odpowiednich materiałów anodowych o zoptymalizowanym potencjale insercji sodu; ii) uproszczenie technologii NIC poprzez zastosowanie kompozytowych elektrod dodatnich zawierających źródło jonów sodu; iii) zrównoważenie współczynnika pojemności między elektrodami ujemnymi i dodatnimi tworzącymi system hybrydowy, w celu zmaksymalizowania jego wydajności energetycznej i żywotności.

Komercyjnie dostępne anody wykonane z twardego węgla nie są przystosowane do pracy w NIC przy wysokich obciążeniach prądowych, ze względu na osadzanie się metalicznego sodu powierzchni anody (*ang. plating*). Dlatego też w niniejszej rozprawie doktorskiej zaproponowano dostosowanie parametrów syntezy materiału anodowego o dużej pojemności i zoptymalizowanie potencjału insercji sodu, tak aby materiał ten mógł być z powodzeniem zastosowany w NIC. Niemniej jednak wykonanie NIC wymaga najpierw dodatkowego procesu insercji/interkalacji sodu w materiale anodowym, a następnie zastosowanie tak przygotowanej anody do budowy NIC; innymi słowy, konieczne jest zbudowanie dwóch oddzielnych ogniw, co sprawia, że proces wytworzenia NIC jest skomplikowany i kosztowny. W związku z tym, że materiały zawierające źródło jonów metalu (*ang. sacrificial materials*) zostały już zaproponowane w literaturze w celu rozwiązania problemów związanych z tworzeniem się S.E.I. w NIBs, w niniejszej pracy materiały te zastosowano w celu uproszczenia konstrukcji NIC, a mianowicie są one dodawane do dodatniej elektrody EDL i stosowane w celu insercji sodu do elektrody ujemnej, co prowadzi do wytworzenia NIC, który może być następnie cyklowany. Ponieważ insercja/deinsercja sodu w stopach skutkuje znacznymi zmianami objętości, które są przyczyną uszkodzeń mechanicznych, w niniejszej rozprawie doktorskiej zaproponowano maksymalizację energii i żywotności NIC poprzez i) zmieszanie stopu z hydrotermalnym węglem twardym w postaci kulistych cząstek, które częściowo adsorbują zmiany objętości podczas cyklowania ogniwa oraz ii) dostosowanie wskaźnika pojemności między elektrodą dodatnią i ujemną.

Pierwszy rozdział rozprawy stanowi przegląd literatury, w którym przedstawiono EDLCs, NIBs i NICs oraz omówiono podstawowe zasady magazynowania energii wraz z najczęściej stosowanymi materiałami elektrodowymi i elektrolitami. W ostatniej części tego rozdziału przedstawiono dwie główne technologie wprowadzenia metalu w elektrodę ujemną (*ang. premetallation*), w tym przy użyciu metalicznej elektrody pomocniczej w kondensatorach metalowo-jonowych oraz poprzez wprowadzenie soli będącej źródłem jonów metalu jako dodatkowego komponentu w elektrodzie dodatniej.

Rozdział II koncentruje się na zaaplikowaniu Sn_4P_3 jako obiecującego materiału anodowego dla NIC, co zostało zaproponowane po raz pierwszy w literaturze. Zoptymalizowane warunki syntezy metodą mielenia kulowego, tj. skrócenie czasu mieszania do 4 h oraz dostosowanie stosunku masy kul do proszku do 24, pozwoliły na uzyskanie przez elektrodę ujemną Sn_4P_3 najniższej pojemności nieodwracalnej (83 mAh g^{-1} przy potencjale insercji sodu równym $0,1 \text{ V}$ względem Na/Na^+) jaka do tej pory była przedstawiana w literaturze dotyczącej systemów sodowo-jonowych. Wykazano, że jeśli potencjał insercji sodu jest równy lub wyższy niż $0,1 \text{ V}$ względem Na/Na^+ , odwracalna pojemność

elektrod Sn_4P_3 nie ulega pogorszeniu podczas cyklowania galwanostatycznego. Dlatego też NIC zostały skonstruowane przy zastosowaniu elektrody dodatniej EDL, elektrody ujemnej po insercji sodu do 0,1 V względem Na/Na^+ , oraz elektrolitu jakim był NaClO_4 w EC:PC. Ten hybrydowy układ wykazał zachowanie pojemności rozładowania na poziomie 94% po 6500 cyklach galwanostatycznych przy 0,2 A g^{-1} (na całkowitą masę elektrod) w zakresie napięć od 2,2 V do 3,8 V, uzyskując energię układu równą 39 Wh kg^{-1} przy 1 kW kg^{-1} (na całkowitą masę elektrod). Jednak dwa oddzielne etapy niezbędne do wykonania NIC sprawiają, że proces produkcji jest skomplikowany i kosztowny.

W celu uproszczenia konstrukcji NIC, w rozdziale III Na_2S został użyty jako materiał do insercji sodu do elektrody ujemnej Sn_4P_3 . Dla elektrod węglowych w elektrolicie NaClO_4 (EC:PC) wyznaczono najpierw granicę stabilności równą 4,1 V względem Na/Na^+ metodą S; wartość ta nie powinna zostać przekroczona podczas procesu utleniania Na_2S i działania NIC. W związku z tym ekstrakcja sodu z Na_2S została przeprowadzona przy niższym potencjale niż 3,8 V względem Na/Na^+ , z nieodwracalną pojemnością Na_2S równą 697 mAh g^{-1} , zbliżoną do teoretycznej wartości równej 687 mAh g^{-1} . Następnie skonstruowano ogniwa AC- $\text{Na}_2\text{S}/\text{Sn}_4\text{P}_3$, zawierające Sn_4P_3 jako materiał anodowy i kompozytową elektrodę dodatnią zawierającą źródło jonów sodu w postaci Na_2S , po czym Na_2S poddano utlenieniu, aby nieodwracalnie wyekstrahować sód i przetransferować go do elektrody ujemnej Sn_4P_3 , gdzie następuje jego insercja, prowadząc do realizacji AC// $\text{Na}_x\text{Sn}_4\text{P}_3$ NIC. Podczas cyklowania tak przygotowanych NICs przy 0,18 A g^{-1} (na całkowitą masę elektrod) w zakresie napięć od 2,0 V do 3,8 V, najlepszą wydajność wykazano dla układu zawierającego wysoce mikroporowaty węgiel (Maxsorb) przy zachowaniu pojemności układu na poziomie 97% po 3500 cyklach i wysokiej energii równej 48 Wh kg^{-1} przy 1 kW kg^{-1} (na całkowitą masę elektrod), potwierdzając, że energia ogniw hybrydowych silnie zależy od rodzaju porowatego węgla. Pomimo tego, że konstrukcja NIC została uproszczona, potrzeba przygotowywania elektrod AC- Na_2S w wolnej od wilgoci atmosferze w komorze rękawicowej stanowi przeszkodę dla przemysłowego rozwoju NIC w oparciu o zastosowany materiał będący źródłem jonów sodu w elektrodzie dodatniej.

W związku z tym, mając na względzie rozwiązanie tego problemu, rozdział IV wprowadza zastosowanie $\text{Na}_2\text{C}_4\text{O}_4$ jako materiału będącego źródłem jonów sodu w elektrodzie dodatniej, który ma istotną zaletę jaką jest stabilności w powietrzu, co sprawia, że wytwarzanie elektrod nie wymaga kontrolowanej atmosfery. Nieodwracalność ekstrakcji sodu potwierdzono voltamperometrią cykliczną i galwanostatycznym ładowaniem, wykazując pojemność $\text{Na}_2\text{C}_4\text{O}_4$ równą 342 mAh g^{-1} , zbliżoną do wartości teoretycznej 339 mAh g^{-1} . Co ciekawe, gazowe produkty utleniania $\text{C}_4\text{O}_4^{2-}$ zidentyfikowano jako CO i CO_2 metodą *operando* elektrochemicznej spektrometrii masowej, natomiast obecność węgla zmieszanego w elektrodzie (wynikającego z dysproporcjonowania CO) potwierdzono metodą spektroskopii Ramana i adsorpcji/desorpcji azotu przy 77 K. Następnie zastosowano kompozytowe elektrody dodatnie AC- $\text{Na}_2\text{C}_4\text{O}_4$ wraz z elektrodami ujemnymi Sn_4P_3 w celu wytworzenia NIC poprzez utleniający transfer sodu. Uzyskane NICs były następnie poddawane cyklowaniu przy 0,18 A g^{-1} (na całkowitą masę elektrod) w zakresie napięcia od 2,0 V do 3,8 V, wykazując doskonałą żywotność z zachowaniem pojemności układu na poziomie 94% po 11 000 cyklach, znacznie wyższym niż dla NIC przedstawionym w rozdziale II, gdzie sód do Sn_4P_3 wprowadzono w oddzielnym ogniwie. Tak dobrą żywotność tych NIC przypisano produktowi utleniania CO_2 z anionu $\text{C}_4\text{O}_4^{2-}$, który umożliwił utworzenie warstwy Na_2CO_3 S.E.I. bardzo skutecznie pasywującej powierzchnię anody.

Ostatni rozdział manuskryptu przedstawia strategię optymalizacji żywotności, pojemności i energii NIC składającego się z elektrody dodatniej typu EDL i anody opartej na Sn_4P_3 . Aby częściowo zaabsorbować zmiany objętości elektrody Sn_4P_3 podczas cyklowania, a w konsekwencji zmaksymalizować żywotność elektrody ujemnej, hydrotermalny węgiel twardy otrzymany z glukozy (HCG) o kulistym kształcie ziaren zmieszano z Sn_4P_3 przez mielenie kulowe. Ponadto, ponieważ oczekuje się, że niski potencjał insercji sodu w elektrodach HCG/ Sn_4P_3 również silnie wpływa na ich stabilność pracy podczas pracy ogniwa, elektrody HCG/ Sn_4P_3 poddano insercji sodu przy różnych wybranych wartościach potencjału w oddzielnych ogniwach. Następnie elektrody $\text{Na}_x(\text{HCG}/\text{Sn}_4\text{P}_3)$ wykorzystano do montażu NIC o różnych wartościach współczynnika pojemności $Q-/Q_+$, ustalonych poprzez dopasowanie potencjału insercji sodu i/lub masy dodatniej elektrody. Najlepszy kompromis między żywotnością (kryterium końca życia osiągnięto po 10200 cyklach), a energią wyrażoną na całkowitą masę elektrod (55 Wh kg^{-1} przy 1 kW kg^{-1}) stwierdzono dla NIC z $Q-/Q_+ = 7,5$, przy ograniczeniu potencjału insercji sodu elektrody HCG/ Sn_4P_3 do 0,22 V vs. Na/Na^+ .

Poznań, dnia 24.06.2021 r.

.....Xue Xue Pan.....
data i podpis autora