

Andres Camilo Parejo-Tovar
Politechnika Poznańska
Wydział Technologii Chemicznej

Streszczenie rozprawy doktorskiej

Działanie symetrycznych i hybrydowych kondensatorów elektrochemicznych

Promotor rozprawy doktorskiej: prof. Prof. François Béguin

Promotor pomocniczy: Dr. Eng. Paula Ratajczak

Poprawa wydajności symetrycznych i hybrydowych kondensatorów elektrochemicznych ma kluczowe znaczenie dla rozwoju technologii magazynowania energii. Strategie mające na celu poprawę gęstości energii, gęstości mocy, bezpieczeństwa, zakresu temperatur pracy, szybkości samowyladowania, żywotności i opłacalności są niezbędne, aby dotrzymać kroku rosnącemu zapotrzebowaniu na energię współczesnego społeczeństwa. W tym kontekście niniejsza rozprawa doktorska dotyczy kilku kluczowych wyzwań w tym obszarze w celu poprawy wydajności symetrycznych i hybrydowych kondensatorów elektrochemicznych. Po pierwsze, badany jest wybór i projektowanie elektrolitów o wysokiej przewodności typu woda w soli (z *ang.* Water-in-Salt, WIS) do stosowania w kondensatorach podwójnej warstwy elektrycznej (z *ang.* Electrical Double Layer Capacitors, EDLC), w celu osiągnięcia wyższych wartości napięcia nominalnego i wydłużenia żywotności cyklu w szerokim zakresie temperatur. Po drugie, badana jest idealna realizacja kondensatorów metalowo-jonowych (z *ang.* Metal-Ion Capacitors, MIC) poprzez nieodwracalne utlenianie starannie dobranego materiału zużywalnego (z *ang.* sacrificial material), który umożliwia wstępną metalizację *in situ* anodowego nośnika. Po trzecie, skupiono się na zrozumieniu zachowania potencjodynamicznego elektrod MIC podczas cyklicznego ładowania i wyladowywania, a także na zbadaniu zmian populacji jonów zachodzących w elektrodzie dodatniej MIC podczas ładowania/wyladowywania. Rozprawa składa się z pięciu rozdziałów.

Rozdział I zawiera kompleksowy przegląd literatury na temat kondensatorów elektrochemicznych z elektrodami węglowymi. Rozpoczyna się od nakreślenia zasad i charakterystyki EDLC i popularnych materiałów elektrodowych, podkreślając, w jaki sposób teksturalne i strukturalne właściwości węgla wpływają na wydajność pojemnościową elektrod. Ponadto porównano elektrolity organiczne, ciecze jonowe i media wodne stosowane w EDLC, ze szczególnym uwzględnieniem ostatnio często pojawiających się elektrolitów typu WIS. W rozdziale tym omówiono również zmiany populacji jonów w elektrodach EDLC podczas pracy ogniwa. W drugiej części skupiono się na kondensatorach MIC na bazie węgla, badając zasady ich działania. Przeanalizowano połączenie elektrody dodatniej typu EDL z elektrodą ujemną typu baterijnego pod względem energii wyjściowej i dokonano przeglądu materiałów powszechnie stosowanych w obu elektrodach. W tej części omówiono również tworzenie się stałej interfazy elektrolitu (z *ang.* Solid Electrolyte Interphase, S.E.I.) na elektrodzie ujemnej (jako kluczowy czynnik niezawodnego działania MIC), a następnie omówiono różne elektrolity stosowane do promowania tworzenia S.E.I. oraz powszechne metody wstępnego metalizowania elektrody ujemnej, mające na celu zwiększenie wydajności MIC.

Rozdział II dotyczy wyzwania, jakim jest wdrożenie elektrolitów typu woda w soli w EDLC do zastosowań w temperaturach poniżej temperatury otoczenia poprzez publikację zatytułowaną "The NaClO₄-Water Eutectic Electrolyte for Environmentally Friendly Electrical Double-Layer Capacitors Operating at Low Temperature" („Elektrolit eutektyczny NaClO₄-woda dla przyjaznych dla środowiska elektrycznych kondensatorów dwuwarstwowych pracujących w niskich temperaturach”). W badaniu tym zbadano właściwości transportowe eutektycznego elektrolitu NaClO₄ WIS o stężeniu 8,84 mol kg⁻¹ do temperatury -35 °C. Elektrolit eutektyczny NaClO₄-woda wykazał przewodność jonową 180 mS cm⁻¹ i lepkość dynamiczną 2,48 mPa·s w temperaturze pokojowej (25 °C, RT). W temperaturze -30 °C przewodnictwo pozostało na wysokim poziomie 23,7 mS cm⁻¹, a lepkość wzrosła do 24,8 mPa·s. Symulacje dynamiki molekularnej wykazały, że lokalna struktura roztworu pozostaje stabilna od RT do -35 °C, z cząsteczkami wody połączonymi wiązaniami wodorowymi, tworzącymi domeny przypominające kanały, które zwiększają dyfuzję jonów. Okno stabilności elektrochemicznej (z ang. Electrochemical Stability Window, ESW) elektrod z węglem aktywnym (AC) w elektrolicie NaClO₄ o stężeniu 8,84 m wzrasta z 1,8 V w temperaturze pokojowej do 2,1 V w temperaturze -35°C. Te wysokie wartości przypisuje się niemal neutralnemu pH elektrolitu i redukcji wolnej wody w warstwie Stern pod wpływem dodatniej polaryzacji. Badania elektrochemiczne ogniw laminatowych AC//AC w elektrolicie NaClO₄ o stężeniu 8,84 m wykazały niską rezystywność do -30 °C oraz możliwość osiągnięcia napięcia roboczego 2,0 V w temperaturze -30 °C i 1,7 V w temperaturze RT. W szczególności, w temperaturze -30 °C i przy stałym wyładowaniu z mocą do 10 kW kg⁻¹, kondensator AC//AC w elektrolicie eutektycznym NaClO₄-woda przewyższał wydajność energetyczną tradycyjnych ogniw AC//AC w elektrolicie TEABF₄/ACN o stężeniu 1 mol L⁻¹. Odkrycia te podkreślają potencjał przyjaznych dla środowiska ogniw EDLC w elektrolicie eutektycznym NaClO₄-woda, aby skutecznie konkurować z tradycyjnymi urządzeniami z elektrolitem organicznym w warunkach poniżej temperatury otoczenia.

Rozdział III przedstawia badanie zatytułowane "Ideally Realized Sodium-Ion Capacitor via Irreversible Oxidation of Sodium Azide to Pre-Metalate the Anodic Host" („Idealnie zrealizowany kondensator sodowo-jonowy poprzez nieodwracalne utlenianie azydki sodu w celu wstępnego zmetalizowania hosta anodowego”). Azydki sodu (NaN₃) został tu wykorzystany jako katodowy materiał zużywalny w celu usunięcia niedoboru metalu w anodowym nośniku kondensatorów sodowo-jonowych (z ang. Sodium-Ion Capacitors, NIC). Elektrochemiczna spektroskopia masowa w trybie *operando* przy C/40 (teoretyczna pojemność NaN₃) na elektrodzie NaN₃-C65 (perkolowanej przez przewodzący dodatek C65) wykazała całkowitą nieodwracalność utleniania azydki, wytwarzając N₂ jako jedyny produkt uboczny. Analiza adsorpcji gazu na czystych i utlenionych elektrodach NaN₃-AC (węgiel aktywny) wykazała znaczną regenerację porowatej tekstury węgla aktywnego po utlenieniu. Wyprodukowano laminowane ogniwa NaN₃-AC//HCM (HCM: twardy węgiel), a sól została przeniesiona na elektrodę ujemną HCM poprzez elektrochemiczne utlenianie NaN₃, w wyniku czego powstały kondensatory sodowo-jonowe AC//Na_xHCM. Te NIC wykazały imponującą retencję pojemności na poziomie 90% i wydajność energetyczną na poziomie 95% po 15 000 cykli galwanostatycznych w zakresie napięć od 2,0 V do 3,8 V. Kondensatory te wykazały energię wyjściową na poziomie 38 Wh kg⁻¹ przy mocy do 4 kW kg⁻¹, co potwierdza skuteczność azydki sodu jako materiału zużywalnego o "zerowej masie własnej" do opłacalnej realizacji NIC o atrakcyjnych właściwościach elektrochemicznych.

Rozdział IV przedstawia publikację zatytułowaną „Comprehensive Potentiodynamic Analysis of Electrode Performance in Hybrid Capacitors” („Kompleksowa analiza potencjodynamiczna pracy elektrod w kondensatorach hybrydowych”). W tym rozdziale wprowadzono metodologię oceny potencjodynamicznej wydajności poszczególnych elektrod w kondensatorach hybrydowych poprzez dynamiczne dostosowywanie szybkości zmiany potencjału podczas woltamperometrii cyklicznej (z ang. Cyclic Voltammetry, CV). Ta procedura eksperymentalna i obliczeniowa

została przetestowana na kondensatorze litowo-jonowym (z ang. Lithium-Ion Capacitor, LIC) z elektrodami AC i Li_xC_6 , a następnie porównana z symetrycznym kondensatorem EDLC AC//AC. Potwierdzono, że podczas analizy potencjodynamicznej LIC szybkość skanowania elektrod nie jest stała w czasie. Szybkość skanowania elektrody ujemnej maleje do zera, natomiast szybkość skanowania elektrody dodatniej zbliża się do narzuconej szybkości zmiany napięcia. Zmiana stosunku masy grafitu do AC wpłynęła na czas stabilizacji: stosunek 2:1 przyspieszał go, a stosunek 0,5:1 spowalniał. Zaproponowana metodologia jest kluczowa dla identyfikacji nierównowagi w udziale elektrod oraz dokładnej reprezentacji ich profili prądowych podczas analizy potencjodynamicznej MIC.

Rozdział V przedstawia publikację zatytułowaną „*Operando Tracking of Ion Population Changes in the EDL Electrode of a Lithium-Ion Capacitor During Its Charge/Discharge*” („Śledzenie w trybie *operando* zmian populacji jonów w elektrolicie EDL kondensatora litowo-jonowego podczas jego ładowania/wyładowywania”), która wyjaśnia procesy wymiany ładunków w elektrodzie z węglem aktywnym pracującej w rozszerzonym zakresie potencjałów, podobnie jak dodatnia elektroda kondensatora LIC. Symulacje dynamiki molekularnej zastosowane do elektrolitu typu baterijnego (LiPF_6 w EC/DMC), zarówno w stanie objętościowym, jak i zaadsorbowanego w modelowym porowatym węglu, ujawniły częściową solwatację kationów Li^+ w porach oraz całkowitą desolvatację anionów PF_6^- . Metody *operando* oraz *in situ* zastosowane do elektrody AC potwierdziły: (i) wymianę jonów, a następnie adsorpcję anionów podczas początkowego generowania dziur od punktu zerowego ładunku (z ang. Point of Zero Charge, PZC) do 4,5 V względem Li/Li^+ ; (ii) desorpcję oraz maksymalne uwalnianie uwięzionego PF_6^- przy 3,2 V względem Li/Li^+ podczas rekombinacji dziur; (iii) perm-selektywną adsorpcję częściowo rozpuszczonego Li^+ podczas wprowadzania elektronów do 2,2 V względem Li/Li^+ ; oraz (iv) desorpcję kationów podczas wycofywania elektronów do PZC, a następnie podobną wymianę jonów i adsorpcję anionów przy potencjałach powyżej PZC, jednak z uwolnieniem niektórych uwięzionych kationów Li^+ przy 3,8 V względem Li/Li^+ . Wysoka polaryzacja wymagana do uwolnienia uwięzionych jonów z porów może wyjaśniać skróconą żywotność LIC (spowodowaną uszkodzeniami strukturalnymi węgla aktywnego), co sugeruje konieczność dalszych badań nad eliminacją „pułapkowania” jonów poprzez optymalizację porowatej tekstury.

Podsumowując, niniejsza rozprawa doktorska wnosi znaczący wkład w poprawę wydajności symetrycznych i hybrydowych kondensatorów elektrochemicznych poprzez rozwiązanie kluczowych wyzwań związanych z gęstością energii, żywotnością cyklu oraz zakresem temperatur pracy. Badania obejmują innowacyjne projekty elektrolitów, dynamikę elektrod i zachowania jonów, z naciskiem na elektrolity typu woda w soli oraz wstępną metalizację z wykorzystaniem katodowych materiałów zużywalnych. Przedstawione odkrycia przyczyniają się do zwiększenia wydajności, trwałości i równoważności środowiskowej, oferując obiecujące rozwiązania dla wysokowydajnych systemów magazynowania energii, zwłaszcza w ekstremalnych warunkach. Badania te torują drogę do bardziej efektywnych i skalowalnych technologii, które zaspokoją rosnące potrzeby energetyczne na świecie.