

# Niewodne protonowo przewodzące elektrolity i ich zastosowanie w superkondensatorach

Anna A. Łatoszyńska

Promotorzy: Prof. dr hab. inż. Władysław Wieczorek,

Prof. dr hab. Paweł Kulesza.

## Streszczenie

Działalność człowieka powoduje, że nasze pokolenie napotyka trudności wynikające z rosnących potrzeb energetycznych i związanych z nimi kwestią ochrony środowiska. Aby rozwiązać ten problem, badania naukowe koncentrują się na rozwoju wydajnych technologii magazynowania, przetwarzania i dostarczania energii. Obecnie znane są różne urządzenia będące źródłem odnawialnej energii, czyli baterie (Li-jonowe, Na-jonowe, alkaliczne, siarkowe, itd.), superkondensatory (kondensatory z podwójną warstwą - EDLC, redoks lub układy hybrydowe), ogniwa paliwowe i słoneczne.

Obecnie znane superkondensatory mogą zapewnić gromadzenie energii o dużej mocy, która może sprostać wymaganiom w czasie kilku sekund. Poprzez elektrostatyczną adsorpcję jonów z elektrolitu na powierzchni porowatych elektrod węglowych (o powierzchni właściwej  $1000-2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), EDLC mają wysoką gęstość mocy i mogą przechowywać więcej ładunku niż konwencjonalne kondensatory, natomiast ich gęstość energii jest o wiele niższa niż w bateriach. W celu poszerzenia zakresu zastosowań EDLC ich gęstość energii musi wzrosnąć. Najnowsze badania koncentrują się głównie na rozwoju materiałów elektrodowych w celu zwiększenia pojemności superkondensatorów, a pomijany jest drugi element superkondensatora mający wpływ na jego właściwości i zakres zastosowań: elektrolit.

Odpowiedni elektrolit może przyczynić się do wzrostu gęstości energii poprzez zwiększenie napięciowego zakresu pracy układu i dodatkowo może poszerzyć przedział temperatury, w której urządzenie może prawidłowo pracować. Pomimo zalet ciekłych elektrolitów, zastosowanie półstałych elektrolitów- zamiast cieczy - jest szczególnie korzystne z punktu widzenia problemów związanych z kwestiami korozji, samorozładowania czy spadków prądu, które półstały elektrolit może rozwiązać. Jednak kluczową kwestią jest utrzymanie wysokiej przewodności jonowej oraz dobry kontakt na granicy faz elektroda-

elektrolit. Wymaganie to jest szczególnie ważne w przypadku EDLCs, gdzie węgiel o dużej powierzchni jest stosowany jako materiał aktywny. Dlatego jako rozwiązanie tych zagadnień proponuje się zastosowanie polimerowych elektrolitów żelowych (GPEs), które są połączeniem elektrolitów ciekłych i polimerowych. GPEs mają wiele zalet, do których należą łatwość przetwarzania i elastyczność matrycy polimerowej, umożliwiając w ten sposób kontakt z powierzchnią elektrod.

W niniejszej pracy rozpatrywane jest zastosowanie niewodnych protonowo przewodzących żelowych elektrolitów polimerowych na bazie matryc metakrylanowych w superkondensatorach typu „solid-state”. Usunięcie wody jako rozpuszczalnika i zastąpienie jej związkami organicznymi umożliwiło poszerzenie, m.in. temperaturowego zakresu pracy takich elektrolitów. W pierwszej części rozprawy zostały zsyntezowane i poddane analizie właściwości fizykochemicznych polimerowe elektrolity żelowe wykonane z różnych komponentów. Przewodność jonowa oraz mechanizmy transportu protonów tak jak i właściwości termiczne żeli badano w zależności od ich składu. Najwyższe wartości przewodnictwa jonowego w temperaturze pokojowej zostały osiągnięte dla żelu, który składał się z estru kwasu fosforowego (fosforan difenyłu), mieszaniny rozpuszczalników PC-DMF (węgiel propylenu i N,N-dimetyloformamid w stosunku 7:3) i matrycy polimerowej na bazie metakrylanowego kopolimeru ( $3.1 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  GPE z 15 % wag. fosforanu difenyłu). Wykazano, że w elektrolitach, w których donorem protonu był ester kwasu fosforowego (zamiast kwasu fosforowego) przewodnictwo jonowe elektrolitu jest o rząd wielkości wyższe w całym zakresie temperatur (od  $-40$  do  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Analiza właściwości termicznych wykazała stabilność żeli w analizowanym zakresie temperatury, a jedyną zachodzącą przemianą fazową jest zeszklenie w temperaturze  $\sim -100$  do  $-90 \text{ }^\circ\text{C}$  (w zależności od składu GPE).

Ogniwa elektrochemiczne zbudowane z węgla aktywnego jako materiału aktywnego oraz nowego polimerowego elektrolitu (żele o różnym składzie) zostały opisane w temperaturze pokojowej za pomocą cyklicznej woltamperometrii, galwanostaticznego cyklu ładowania i rozładowywania, jak i spektroskopii impedancyjnej. Zastosowanie mieszaniny rozpuszczalników PC-DMF zamiast czystego PC powoduje pojawienie się mechanizmu przewodzenia protonu typu Grotthuss, co umożliwia swobodną penetrację porowatych elektrod węglowych przez jony elektrolitu. Zastosowanie estru kwasu fosforowego (zamiast kwasu fosforowego) jako źródła protonów doprowadziło do wzrostu napięciowego zakresu pracy ogniwa (do  $1.3 \text{ V}$ ). Otrzymana pojemność kondensatorów z podwójną warstwą w układach z mikroporowatym węglem aktywnym wynosiła nawet  $120 \text{ F g}^{-1}$ , a co ważniejsze,

superkondensator z niewodnym protonowo przewodzącym elektrolitem żelowym pracuje z wysoką wydajnością w szerokim zakresie temperatur (tj, od -40 do 80 °C). Wreszcie elektrochemiczna charakterystyka kondensatora z wykorzystaniem elektrod z węgla aktywnego i elektrolitów GPE została wykonana i opisana w szerokim zakresie temperatur (od -40 do 80 °C).

Elektrolity żelowe z fosforanem difenyli zostały także zaproponowane jako elektrolit w układzie, w którym materiał aktywny stanowiły nanorurki wielkościenne (MWCNT) wzbogacone heteropolikwasami (HPA). Woltamperometria cykliczna wykonana w temperaturze pokojowej ( $22 \pm 1$  °C) z niemodyfikowanymi MWCNT oraz pokrytymi oddzielnie trzema różnymi heteropolikwasami wykazują, że GPE może być stosowany w takich systemach zamiast wodnego roztworu  $H_2SO_4$  jak również w elektrochemicznych kondensatorach z podwójną warstwą (EDLC).

Anna Kłoszyńska

20. 11. 2015 r.