

Amelia Klimek
Politechnika Poznańska
Wydział Technologii Chemicznej

Streszczenie rozprawy doktorskiej

„Zrównoważone elektrochemiczne systemy magazynowania energii pracujące w środowisku wodnym o wysokim napięciu i długotrwałej cykliczności”

Promotor rozprawy doktorskiej:
Prof. dr hab. Elżbieta Frąckowiak
Dr HDR Camelia Matei Ghimbeu

Przejście na odnawialne źródła energii wymaga wydajnych i zrównoważonych rozwiązań w zakresie magazynowania energii. Kondensatory elektrochemiczne (ang. electrochemical capacitors - ECs) charakteryzują się wysoką gęstością mocy oraz szybkim ładowaniem/wyładowaniem, dzięki czemu można je rozważać jako rozwiązanie do okresowego gromadzenia energii słonecznej i wiatrowej. Niemniej jednak niska gęstość energii oraz obawy dotyczące negatywnego wpływu na środowisko ograniczają szerokie zastosowanie ECs. Niniejsza praca doktorska dotyczy kluczowych wyzwań związanych z ECs na bazie wodnych elektrolitów: wąskim zakresem napięcia, niską pojemnością właściwą oraz krótką żywotnością poprzez modyfikację elektrolitów na bazie neutralnych soli oraz kontrolę tekstury/struktury elektrod węglowych, z uwzględnieniem aspektów ekologicznych.

Rozdział 1 dotyczy motywacji i celów pracy doktorskiej. W *rozdziałach 2-5* przedstawiono dogłębny przegląd podstawowych zagadnień dotyczących ECs, w tym mechanizmów magazynowania ładunku (podwójna warstwa elektryczna i pseudopojemność), a także szczegółowe omówienie elektrolitów (wodnych, niewodnych i stałych). Ponadto przeanalizowano różne materiały elektrodowe na bazie węgla, ze szczególnym uwzględnieniem kontroli porowatości, powierzchniowych grup funkcyjnych oraz nieuporządkowania strukturalnego poprzez aktywację lub użycie matryc. Omówiono również zaawansowane metody charakteryzacji fizykochemicznej i elektrochemicznej, które mają kluczowe znaczenie dla niniejszej pracy.

Część eksperymentalna pracy podzielona jest na pięć *rozdziałów*, obejmujących cztery recenzowane *artykuły* (6-9) oraz *jeden manuskrypt* (10). Działanie ECs zależy zarówno od elektrolitu, jak i od elektrod, przy czym w obu przypadkach występują pewne ograniczenia. Problemy związane z elektrolitem, takie jak niskie napięcie, właściwości korozyjne, krótka żywotność i bezpieczeństwo, pozostają kwestiami kluczowymi, co jest tematem niniejszej pracy doktorskiej. W *rozdziale 6* opisano opracowanie wodnego elektrolitu na bazie neutralnej soli, zmodyfikowanego dodatkiem donora wiązań wodorowych. Wykazano poprawę stabilności ECs (> 350 godzin stałonapięciowej polaryzacji) oraz właściwości antykorozyjnych w stosunku do kolektorów prądowych ze stali nierdzewnej (dziesięciokrotny spadek prądu korozji) po dodaniu 2M mocznika do 1M Li₂SO₄. *Rozdział 7* przedstawia badania dotyczące nowatorskich roztworów buforowych o różnym pH w połączeniu z jonami jodkowymi wykazującymi aktywność redoks. Udowodniono, że rozszerzony zakres stabilnego napięcia ECs (1.5 V), zwiększona pojemność (149 F g⁻¹) oraz długa żywotność (310 godzin stałonapięciowej polaryzacji) wynikają ze stabilizacji pH przez bufor octanowy oraz pseudopojemności pary redoks jod/jodek. *Rozdział 8* dotyczy zrównoważonego podejścia wykorzystującego lignosulfonian (LS) pochodzący z odpadów drzewnych do przygotowania elektrolitów żelowych oraz elektrod węglowych otrzymanych metodą matrycy solnej. Co istotne, LS żel pełnił rolę zarówno elektrolitu, jak i separatora, zapobiegając wyciekom, a tym samym zwiększając bezpieczeństwo EC. LS-EC osiągnął stabilne napięcie (1.6 V), zmniejszone samowyladowanie (utrata ~30% napięcia początkowego) oraz długą żywotność (170 godzin stałonapięciowej polaryzacji). Zaproponowana strategia efektywnego wykorzystania LS jako komponentów EC zmniejszyła emisję CO₂ o 32-49%, podkreślając duże perspektywy w zakresie rozwoju zrównoważonych ECs. Ograniczenie wydajności ECs wynika również z tekstury/struktury elektrod węglowych (np. małej powierzchni właściwej i przewodnictwa elektrycznego). Ponadto nie określono jednoznacznie wpływu

innych cech, takich jak nieuporządkowanie strukturalne, centra aktywne czy obecności grup funkcyjnych. W niniejszej pracy zbadano takie strategie jak użycie matryc solnych i domieszkowanie heteroatomami, co pozwoliło ocenić wpływ właściwości teksturalno-strukturalnych oraz obecności grup funkcyjnych na działanie ECs. *Rozdział 9* przedstawia badania nad węglami zsyntezowanymi przy użyciu matrycy solnej, wykorzystując mieszaniny soli metali alkalicznych. Zbadano podstawowe zależności między strukturą, porowatością oraz powierzchniowymi grupami funkcyjnymi węgla a pojemnością, retencją i żywotnością ECs. Wykazano, że węgle o zwiększonym stopniu nieuporządkowania (wysoka wartość I_{D1}/I_G i duża powierzchnia aktywna) oraz rozwiniętej porowatości wykazują zwiększoną pojemność, ale krótszą żywotność. *Rozdział 10* przedstawia oryginalne badania dotyczące syntezy i szczegółowej charakterystyki fizykochemicznej/elektrochemicznej węglowych kropek kwantowych domieszkowanych azotem (ang. nitrogen doped carbon quantum dots - N-CQDs) przy użyciu hydrotermalnej karbonizacji kwasu cytrynowego oraz wybranych amin. N-CQDs wykazywały wielkość cząstek ~ 6 nm, niebieską fluorescencję pod wpływem światła UV i znaczącą ilość grup funkcyjnych. Stwierdzono, że powierzchniowe grupy funkcyjne (O-, N-), efekty kwantowe (wielkość w nanoskali/modyfikacja gęstości elektronowej) oraz przewodnictwo jonowe elektrolitu spowodowały poprawę pojemności (146 F g^{-1}) i żywotności (200 godzin stałonapięciowej polaryzacji) ECs.

Wyniki przedstawione w *rozdziałach 11-13* wskazują, że projektowanie, modyfikacja oraz głębsze zrozumienie elektrolitów wodnych i porowatych elektrod węglowych prowadzą do znacznej poprawy parametrów ECs, w tym gęstości energii, napięcia i żywotności. Ma to szczególne znaczenie dla rozwoju zrównoważonych i bezpieczniejszych kondensatorów elektrochemicznych, a także innych urządzeń do magazynowania energii.

.....
data i podpis autora