

mgr Katarzyna Węgrzyn

Warszawa, 23.05.2019 r.

Zakład Elektroanalizy Chemicznej

Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego

Autoreferat rozprawy doktorskiej pt.

„Przygotowanie i charakterystyka fizykochemiczna kondensatorów elektrochemicznych o określonej funkcjonalności”

Promotor: prof. dr hab. Paweł J. Kulesza

W dobie ogromnego postępu technologicznego, kiedy trudno jest wyobrazić sobie codzienne życie bez telefonu komórkowego bądź laptopa, których pobór mocy i energii wymaga codziennego ładowania, obserwowany jest dynamiczny rozwój urządzeń do elektrochemicznego magazynowania energii, wśród których wymienić można m.in. superkondensatory, w których drzemie ogromny potencjał aplikacyjny. Układy te oferują szerokie spektrum zastosowań i wykorzystywane są w sytuacjach, w których zachodzi potrzeba dostarczenia impulsów wysokiej mocy w krótkich przedziałach czasowych, rzędu kilku sekund np. podczas rozruchu samochodu, czy w systemach bezpieczeństwa w samolotach. Mogą one także wspomagać pracę tradycyjnych baterii i akumulatorów przejmując na siebie duże obciążenia prądowe oraz akumulować energię uzyskaną z odnawialnych źródeł energii.

Niniejsza rozprawa doktorska porusza zagadnienia związane z przygotowaniem i diagnostyką elektrochemiczną superkondensatorów o różnej funkcjonalności i mechanizmie pracy, w tym ich zastosowaniem dla potrzeb magazynowania energii słonecznej.

W części eksperymentalnej przedstawione zostały wyniki badań związanych z magazynowaniem energii w kondensatorach elektrycznej warstwy podwójnej wykorzystujących nowy materiał węglowy o złożonej mikro-mezoporowatej architekturze, uzyskany w wyniku metalotermicznego rozkładu kwasu szczawiowego w obecności magnezu, jako substancji katalizującej. Materiał scharakteryzowano przy pomocy najnowszych technik fizykochemicznych (SEM/EDX, TEM, XRD, Spektroskopia Ramana, metoda fizycznej sorpcji/desorpcji azotu). Wyjściowy materiał poddany został dodatkowej wysokotemperaturowej aktywacji z wykorzystaniem KOH, celem rozwinięcia struktury porowatej, co prowadzi do „odblokowania” i poszerzenia istniejących porów, a także

utworzenia nowych, i tym samym przyczynia się do zwiększenia zdolności materiału do akumulowania ładunku w podwójnej warstwie elektrycznej. Własności pojemnościowe obu materiałów scharakteryzowano w wybranych wodnych elektrolitach, tj. H_2SO_4 , KOH oraz Li_2SO_4 .

Kolejna część rozprawy doktorskiej doskonale wpisuje się w najnowszy trend badań opartych na wykorzystaniu elektrolitów zawierających indywidua wykazujące aktywność elektrochemiczną w typowym zakresie potencjałowym pracy superkondensatorów w środowisku wodnym. Tak projektowane układy charakteryzują się podwyższoną zdolnością do magazynowania energii a w najnowszej nomenklaturze zwane są układami hybrydowymi, tj. łączącymi elektrochemiczne zachowanie baterii i superkondensatora w jednym urządzeniu. W ten trend doskonale wpisują się heteropolikwasy, w tym wykorzystany w badaniach heteropolikwas fosfododekawolframowy ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$), jako tzw. *anolit*, tj. elektrolit ulegający procesom utlenienia w cyklu rozładowania urządzenia. W celu uzyskania dostatecznie wysokiej różnicy potencjałów w układzie hybrydowym, jako *katolit*, tj. elektrolit ulegający reakcjom redukcji w cyklu rozładowania, zastosowano kwas bromowodorowy (HBr). Zastosowanie heteropolikwasu związane jest z jego interesującymi własnościami elektro- i fizykochemicznymi, w tym zdolnością do ulegania szybkim i odwracalnym procesom redoks metalicznych centrów wolframu na mieszanych (V, VI) stopniach utlenienia, co w konsekwencji prowadzi do indukowania w kondensatorze dodatkowego mechanizmu gromadzenia ładunku typu redoks. Ponadto dobre przewodnictwo jonowe oraz brak toksyczności i korozyjności w stosunku do stalowych kolektorów prądowych były dodatkowym atutem wybranego do badań układu. W celu optymalnego wykorzystania własności elektrochemicznych heteropolikwasu, zastosowano kwas bromowodorowy w przestrzeni przyelektrodowej elektrody dodatniej, co umożliwiło generowanie dodatkowego ładunku elektrycznego. Przeprowadzenie charakterystyki elektrochemicznej oraz optymalizacja wytwarzanych układów poprzez dobór węglowych materiałów elektrodowych oraz stosunku stężeń anolit/katolit były jednym z celów niniejszej rozprawy doktorskiej. Ponadto, niniejsza praca badawcza jest jedną z niewielu poruszających ważny aspekt uwzględnienia masy elektrolitu, jako najważniejszego składnika aktywnego w procesie magazynowania ładunku w obliczeniach parametrów elektrycznych pracy tego typu urządzeń hybrydowych, co do tej pory stanowiło w literaturze tematu aspekt wysoce pomijany.

W ramach realizacji pracy doktorskiej zaprojektowano również nowe układy optoelektroniczne, w którym obie funkcje, tj. wytwarzanie i magazynowanie energii zintegrowane są w jednym płaskim urządzeniu zbudowanym z ogniwa DSSC oraz

superkondensatora. Pod kątem efektywności konwersji energii słonecznej, scharakteryzowano barwnikowe ogniwa słoneczne typu „*solid-state*”, tj. zawierające stałe mediatory (przebieżniki ładunku), takie jak polimer przewodzący P3HT oraz spiro-OMeTAD. Cienkowarstwowa konstrukcja ogniwa, w tym obecność dobrze przewodzącej warstwy srebra ułatwiła również późniejszą konstrukcję układu zintegrowanego, tj. fotokondensatora, którego charakterystyce, w tym mechanizmom związanych z propagacją i akumulacją ładunku w zintegrowanym urządzeniu poświęcono ostatni rozdział pracy. Przeprowadzone badania obejmowały opracowanie metodologii otrzymywania materiałów magazynujących ładunek o wysokiej pojemności elektrycznej, co zostało zrealizowane przez zastosowanie hydratowanego tlenku rutenu (IV) oraz stałego protonowo-przewodzącego elektrolitu (Nafion®). Pseudopojemnościowy materiał elektrodowy w postaci $\text{RuO}_x(\text{OH})_y$ scharakteryzowano z użyciem technik fizyko- i elektrochemicznych. Do konstrukcji fotokondensatora zastosowano tzw. konfigurację trójelektrodową, powstałą w wyniku wprowadzenia dwufunkcyjnej elektrody srebrnej, pracującej jednocześnie jako katoda w ogniwie fotowoltaicznym oraz anoda w układzie magazynującym ładunek. Przedstawiona tematyka jest stosunkową nowością w literaturze tematu. Powyższe przykłady potencjalnych rozwiązań laboratoryjnych doskonale obrazują jak wielki potencjał aplikacyjny drzemie w superkondensatorach, zarówno jeżeli chodzi o zastosowania stacjonarne, jak i mobilne a rozwój badań w tym obszarze nauki może przyczynić się do zastosowania laboratoryjnych prototypów w sektorze przemysłowym.