

Mgr Justyna Magdalena Lubera

Warszawa, dn. 10.11.2020

Pracownia Elektroanalizy i Elektrokatalizy Chemicznej

Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego

**Autoreferat rozprawy doktorskiej pt.:**

**„Wykorzystanie elektrokatalitycznego przeniesienia elektronu  
w układzie jod/jodki do przygotowania elektrolitów redoks zdolnych do szybkiej  
propagacji ładunku”**

Promotor: Prof. dr hab. Paweł J. Kulesza

Niniejsza rozprawa doktorska została poświęcona tematyce poszukiwania układów elektrokatalitycznych zdolnych do szybkiego przeniesienia elektronu w parze redoks jod/jodki i ich wykorzystania do przygotowania elektrolitów redoks zdolnych do szybkiej propagacji ładunku, co ma niezwykle istotne znaczenie w funkcjonowaniu barwnikowych sensybilizowanych ogniw słonecznych (DSSC), baterii przepływowych (RFB) czy superkondensatorów hybrydowych.

Przedstawiona praca ma układ klasyczny, współtworzony przez część literaturową i eksperymentalną. Rozpoczyna się ona od ogólnej charakterystyki elektrochemicznej jodu w rozworach wodnych i organicznych. Następnie porusza tematykę DSSC, gdzie omówiono poszczególne komponenty ogniwa, w tym przede wszystkim elektrolity redoks zawierające jako mediator parę redoks jod/jodki. Energia elektryczna wytwarzana przez alternatywne źródła energii (w tym DSSC) może być magazynowana poprzez jej konwersję w inną formę energii, np. w energię chemiczną – co możliwe jest np. dzięki RFB lub bezpośrednio jako ładunki elektryczne, do czego wykorzystywane są superkondensatory. W kolejnych dwóch rozdziałach pracy skupiono się więc na obu tych technologiach. Wskazano główne cechy różniące RFB od tradycyjnych baterii, ich główne wady i zalety oraz typowy podział i przykłady ogniw, w których jako katolit wykorzystano parę redoks jod/jodki. Z kolei tematyka kondensatorów elektrochemicznych obejmowała szczegółową charakterystykę kondensatorów warstwy podwójnej (EDL), pseudokondensatorów oraz kondensatorów hybrydowych, w tym ich szczególny rodzaj obejmujący kondensatory hybrydowe z aktywnym elektrochemicznie elektrolitem (znane pod nazwą REHES, ang. *redox electrolyte-aided hybrid energy storage*), najczęściej opartym o jodki metali alkalicznych, które dzięki odwracalnym procesom redoks jonów  $I^-$  na granicy faz elektroda

dodatnia/elektrolit z wytworzeniem jodu i polijodków pozwalają na zwiększoną zdolność do magazynowania ładunku w tego typu urządzeniach.

W pracy zwrócono również szczególną uwagę na kwestie podstawowe związane z mechanizmem przeniesienia ładunku w cienkich warstwach elektrodowych oraz materiałach stałych i półstałych typu ang. *bulk* posiadających mieszane stopnie utlenienia. W celu rozszerzenia tych zagadnień przedstawiono także szczegółową charakterystykę elektrochemii ciała stałego bez kontaktu z zewnętrzną fazą elektrolitu podstawowego oraz wskazano na możliwości diagnostyczne i analityczne pomiarów elektrochemicznych ciał stałych przy wykorzystaniu mikroelektrod. W kolejnym rozdziale zajęto się kwestią zwiększenia stałej szybkości reakcji poprzez wprowadzenie do układu katalizatora, co umożliwi konwersję energii w sposób maksymalnie wydajny, odwracalny i opłacalny. Poruszono również temat szczególnego rodzaju elektrokatalizy, a więc mediacji elektrokatalitycznej. Natomiast ostatni rozdział części teoretycznej uwzględnia opis stosowanych technik badawczych.

Badania opisane w części eksperymentalnej podzielone zostały na cztery główne rozdziały. W pierwszym z nich w celu zwiększenia szybkości propagacji ładunku zaproponowano wykorzystanie nanocząstek Pt rozdrobnionych „trójwymiarowo” w półstałej cieczy jonowej zawierającej parę redoks jod/jodki. Pozwoliło to na indukowanie etapu chemicznego, a więc rozerwania wiązania jod-jod w cząsteczce  $I_3^-$  odpowiedzialnego za ograniczenie przeniesienia elektronu w układzie. Powyższa koncepcja została zademonstrowana zarówno w pomiarach diagnostycznych z wykorzystaniem elektrochemii ciała stałego jak i pomiarach praktycznych w DSSC. Aby ograniczyć koszty związane z zastosowaniem nanocząstek Pt w kolejnym rozdziale pracy zaproponowano zastąpienie ich przez nanocząstki Pd przy wykorzystaniu tego samego elektrolitu redoks opartego o ciecz jonową. W ich przypadku do obliczeń efektywnego współczynnika dyfuzji wykorzystano trzy różne metody elektrochemiczne oparte na technikach: voltamperometrii cyklicznej, chronoamperometrii i chronokulometrii. Uprzednio, zarówno modyfikatory oparte na nanocząstkach Pt, jak i Pd zostały poddane charakterystyce fizykochemicznej (SEM, TEM, EDX, potencjał zeta) i rozszerzonej charakterystyce elektrochemicznej. Dalszą część pracy badawczej poświęcono wprowadzeniu opisanych modyfikatorów do elektrolitu na bazie rozpuszczalnika organicznego (acetonitrylu) o możliwie jak najprostszym składzie. Takie podejście miało na celu porównanie mechanizmu propagacji ładunku w dwóch różnych roztworach, charakteryzujących się odmienną lepkością. Jako alternatywę dla nanocząstek metali szlachetnych zaproponowano również wykorzystanie szeroko opisywanych

w literaturze polimerów przewodzących (a dokładniej poli(3,4-etyleno-1,4-dioksytiofenu), PEDOT) i materiałów węglowych (węgla aktywnego).

Ostatnia część rozprawy doktorskiej dotyczyła mechanizmu działania kondensatorów hybrydowych zawierających parę redoks jod/jodki świeżo po zmontowaniu układu, jak i po przeprowadzeniu testów stabilności. Do konstrukcji tych urządzeń wykorzystano dwa rodzaje materiałów elektrodowych charakteryzujących się zupełnie odmienną morfologią: węgiel aktywny i PEDOT, które scharakteryzowano przy pomocy najnowszych technik fizykochemicznych. Analiza procesów zachodzących w trakcie testów przyspieszonego starzenia wykonanych dla skonstruowanych w ten sposób kondensatorów pozwoliła na zdiagnozowanie przyczyn różnic w szybkości ich samorozładowania będącego wynikiem reakcji pasożytniczych zachodzących przede wszystkim na elektrodzie ujemnej.