

Anita Cymann-Sachajdak

Synteza oraz charakterystyka
strukturalna i elektrochemiczna
wieloskładnikowych nanokompozytów
jako materiałów elektrodowych w
urządzeniach do magazynowania energii



**POLITECHNIKA
GDAŃSKA**

Rozprawa Doktorska

GDAŃSK 2023



Imię i nazwisko autora rozprawy: **Anita Cymann-Sachajdak**
Dyscyplina naukowa: **Nauki Chemiczne**

ROZPRAWA DOKTORSKA

Tytuł rozprawy w języku polskim: „Synteza oraz charakterystyka strukturalna i elektrochemiczna wieloskładnikowych nanokompozytów jako materiałów elektrodowych w urządzeniach do magazynowania energii”

Tytuł rozprawy w języku angielskim: ‘Synthesis, structural and electrochemical characterization of multicomponent nanocomposites as electrode materials in energy storage devices’

Promotor <i>podpis</i>	Drugi promotor <i>podpis</i>
dr hab. inż. Monika Wilamowska-Zawłocka	<Tytuł, stopień, imię i nazwisko>
Promotor pomocniczy <i>podpis</i>	Kopromotor <i>podpis</i>
<Tytuł, imię i nazwisko>	<Tytuł, stopień, imię i nazwisko>

Gdańsk, rok 2023



OŚWIADCZENIE

Autor rozprawy doktorskiej: Anita Cymann-Sachajdak

Ja, niżej podpisana, oświadczam, iż jestem świadoma, że zgodnie z przepisem art. 27 ust. 1 i 2 ustawy z dnia 4 lutego 1994 r. o prawie autorskim i prawach pokrewnych (t.j. Dz.U. z 2021 poz. 1062), uczelnia może korzystać z mojej rozprawy doktorskiej zatytułowanej: „Synteza oraz charakterystyka strukturalna i elektrochemiczna wieloskładnikowych nanokompozytów jako materiałów elektrodowych w urządzeniach do magazynowania energii” do prowadzenia badań naukowych lub w celach dydaktycznych.¹

Świadoma odpowiedzialności karnej z tytułu naruszenia przepisów ustawy z dnia 4 lutego 1994 r. o prawie autorskim i prawach pokrewnych i konsekwencji dyscyplinarnych określonych w ustawie Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U.2021.478 t.j.), a także odpowiedzialności cywilno-prawnej oświadczam, że przedkładana rozprawa doktorska została napisana przeze mnie samodzielnie.

Oświadczam, że treść rozprawy opracowana została na podstawie wyników badań prowadzonych pod kierunkiem i w ścisłej współpracy z promotorem dr hab. inż. Moniką Wilamowską-Zawłocką.

Niniejsza rozprawa doktorska nie była wcześniej podstawą żadnej innej urzędowej procedury związanej z nadaniem stopnia doktora.

Wszystkie informacje umieszczone w ww. rozprawie uzyskane ze źródeł pisanych i elektronicznych, zostały udokumentowane w wykazie literatury odpowiednimi odnośnikami, zgodnie z przepisem art. 34 ustawy o prawie autorskim i prawach pokrewnych.

Potwierdzam zgodność niniejszej wersji pracy doktorskiej z załączoną wersją elektroniczną.

Gdańsk, dnia
.....
podpis doktoranta

Ja, niżej podpisana, wyrażam zgodę wyrażam zgodę na umieszczenie ww. rozprawy doktorskiej w wersji elektronicznej w otwartym, cyfrowym repozytorium instytucjonalnym Politechniki Gdańskiej.

Gdańsk, dnia
.....
podpis doktoranta

¹ Art. 27. 1. Instytucje oświatowe oraz podmioty, o których mowa w art. 7 ust. 1 pkt 1, 2 i 4–8 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, mogą na potrzeby zilustrowania treści przekazywanych w celach dydaktycznych lub w celu prowadzenia działalności naukowej korzystać z rozpowszechnionych utworów w oryginale i w tłumaczeniu oraz zwielokrotnić w tym celu rozpowszechnione drobne utwory lub fragmenty większych utworów.
2. W przypadku publicznego udostępniania utworów w taki sposób, aby każdy mógł mieć do nich dostęp w miejscu i czasie przez siebie wybranym korzystanie, o którym mowa w ust. 1, jest dozwolone wyłącznie dla ograniczonego kręgu osób uczących się, nauczających lub prowadzących badania naukowe, zidentyfikowanych przez podmioty wymienione w ust. 1.

OPIS ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Autor rozprawy doktorskiej: Anita Cymann-Sachajdak

Tytuł rozprawy doktorskiej w języku polskim: „Synteza oraz charakterystyka strukturalna i elektrochemiczna wieloskładnikowych nanokompozytów jako materiałów elektrodowych do magazynowania energii”

Tytuł rozprawy w języku angielskim: ‘Synthesis, structural and electrochemical characterization of multicomponent nanocomposites as electrode materials in energy storage devices’

Język rozprawy doktorskiej: polski

Promotor rozprawy doktorskiej: dr hab. inż. Monika Wilamowska-Zawłocka

Drugi promotor rozprawy doktorskiej*: <imię, nazwisko>

Promotor pomocniczy rozprawy doktorskiej*: <imię, nazwisko>

Kopromotor rozprawy doktorskiej*: <imię, nazwisko>

Data obrony:

Słowa kluczowe rozprawy doktorskiej w języku polskim: nanokompozyty, materiały elektrodowe, superkondensatory, kondensatory elektrochemiczne, baterie, elektroosadzanie, poli(3,4-etyleno-1,4-dioksytiofen), materiały metaloorganiczne, fosforan sodowo-wanadowy

Słowa kluczowe rozprawy doktorskiej w języku angielskim: nanocomposites, electrode materials, supercapacitors, electrochemical capacitor, batteries, electrodeposition, poli(3,4-ethylene-1,4-dioxytiophene), metal-organic frameworks, sodium-vanadium phosphates

* *niepotrzebne skreślić*



Streszczenie rozprawy w języku polskim: W trakcie studiów doktoranckich prowadziłam badania strukturalne i elektrochemiczne materiałów elektrodowych zarówno do zastosowania w kondensatorach elektrochemicznych, jak i bateriach. Celem moich badań było wytworzenie wieloskładnikowych materiałów kompozytowych do zastosowań w urządzeniach magazynujących energię o dużej mocy. Łącząc ze sobą materiały o różnych sposobach magazynowania ładunku elektrycznego uzyskałam materiały kompozytowe o lepszych właściwościach elektrochemicznych (np. o wyższej pojemności) oraz strukturalnych (np. poprawa przewodności elektrycznej). Badałam między innymi wpływ dodatków węglowych na właściwości kompozytu opartego na matrycy z polimeru przewodzącego. Pojemności materiałów elektrodowych kondensatora elektrochemicznego badałam głównie w elektrolitach wodnych. Syntezowałam również związki o strukturze superprzewodników jonów sodu (fosforan sodowo-wanadowy) do zastosowania jako materiały katodowe w ogniwach sodowo-jonowych. Głównym celem była poprawa niskiej przewodności fosforanu sodowo-wanadowego poprzez równomierne rozmieszczenie materiału węglowego w próbce, co w efekcie pozwoliło na uzyskanie zarówno wyższej wartości pojemności jak i lepszej stabilności w trakcie pracy półogniwa.

Streszczenie rozprawy w języku angielskim: During my Doctoral Studies I was investigating structural and electrochemical properties of electrode materials for use in electrochemical capacitors and batteries. The aim of my research was to synthesize multi-component composite materials for use in high-power energy storage devices. By combining materials with different ways of storing an electric charge I obtained composites with better electrochemical (higher capacity) and structural properties (better conductivity). Among others, I studied the effect of carbon additives on the properties of the composites based on the conducting polymer matrix. Supercapacitor-type electrodes were tested mainly in aqueous electrolytes. I also synthesized composites with the structure of sodium superior conductor – sodium-vanadium phosphates – for use as cathode materials in sodium-ion cells. The main goal was to improve the poor electronic conductivity of sodium-vanadium phosphate by uniform distribution of carbon materials in the structure which resulted in both, a higher capacitance and better cycling stability in a half-cell configuration.

Podziękowania

Pragnę złożyć serdeczne podziękowania:

Dr hab. inż. Monice Wilamowskiej-Zawłockiej za okazane wsparcie, mądrość i inspirację. Za ofiarowany mi czas i cenne rady, bez których napisanie tej pracy byłoby niemożliwe.

Dr inż. Magdalenie Graczyk-Zajac za opiekę podczas stażu w Darmstadt.

Dr hab. inż. Wojciechowi Nogali za ogromną wiedzę przekazywaną w przystępny sposób, cierpliwość i wyrozumiałość, a także za opiekę podczas stażu w IChF PAN w Warszawie.

Prof. dr hab. inż. Piotrowi Jasińskiemu oraz dr hab. inż. Sebastianowi Molinowi za udostępnienie mikroskopu SEM, za zaufanie i życzliwość.

Dr inż. Katarzynie Januszewicz za cenne wskazówki i zaangażowanie we wspólne badania.

Pragnę również podziękować wszystkim pracownikom katedry Konwersji i Magazynowania Energii, a w szczególności pani prof. dr hab. Ewie Klugmann-Radziemskiej za życzliwość, która spotykała mnie na każdym kroku oraz za okazaną pomoc.

Pawłowi i Alicji za udzielane wsparcie, troskę i oddanie. Za to, że zawsze jesteście i mogę na Was liczyć.

FINANSOWANIE:

Podziękowania dla programu POWROTY finansowanemu przez Fundację na Rzecz Nauki Polskiej, projekt nr POIR.04.04.00-00-4582/17-00, pt. „Urządzenia hybrydowe do magazynowania energii wykonane z materiałów kompozytowych do zastosowań o dużej mocy” za finansowanie dwumiesięcznego stażu w TU Darmstadt, wyjazdów naukowych oraz częściowe finansowanie pracy.



Podziękowania dla programu BEETHOVEN CLASSIC 3, finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki, nr grantu: UMO-2018/31/G/ST5/02056, tytuł projektu: "BLESS | Więcej niż baterie Li-jonowe: nowatorskie i wydajne materiały elektrodowe do magazynowania jonów sodu” za finansowanie miesięcznego stażu w IChF PAN w Warszawie, częściowe finansowanie pracy oraz wyjazdów naukowych.



NARODOWE CENTRUM NAUKI



Samorządowi Doktorantów Politechniki Gdańskiej za finansowanie opłat konferencyjnych.



SAMORZĄD
DOKTORANTÓW

CEL I ZAKRES PRACY

Celem pracy było stworzenie materiałów elektrodowych w zastosowaniu do magazynów energii o wysokiej mocy (tzw. *fast-charging energy storage devices*).

Zakres pracy obejmował badanie efektu łączenia komponentów o różnym mechanizmie gromadzenia ładunku elektrycznego w materiale elektrodowym. Przede wszystkim skupiałam się na określeniu właściwości elektrochemicznych wieloskładnikowych kompozytów. Próbowałam również wyznaczyć zależność właściwości elektrochemicznych oraz strukturalnych tworzonych materiałów elektrodowych.

W trakcie prowadzonych badań postawiono następujące hipotezy badawcze:

1. Łączenie komponentów o różnych mechanizmach gromadzenia ładunku może korzystnie wpłynąć na właściwości elektrochemiczne kompozytów poprzez m.in. zwiększenie pojemności elektrycznej, poprawę przewodności elektrycznej czy poprawę właściwości mechanicznych.
2. Równomierne rozmieszczenie komponentów w strukturze materiału kompozytowego ma kluczowy wpływ na właściwości elektrochemiczne.
3. Ilość, struktura i rozmieszczenie węgla wpływają w istotny sposób na pojemność elektryczną, szybkość ładowania i rozładowania oraz stabilność w czasie pracy materiałów elektrodowych.

Zakres pracy obejmował następujące zadania badawcze:

1. Synteza materiałów elektrodowych zdalnych do zastosowania jako materiałów elektrodowych w urządzeniach magazynujących energię elektryczną o wysokiej gęstości mocy, w tym m.in.: *i*) materiałów opartych o polimery przewodzące i nanostruktury węglowe do urządzeń hybrydowych, którymi zajmowałam się jako stypendystka w projekcie „Urządzenia hybrydowe do magazynowania energii wykonane z materiałów kompozytowych do zastosowań o dużej mocy” (program POWROTY, FNP, grant nr POIR.04.04.00-00-4582/17-00); *ii*) materiałów katodowych do ogniw sodowo-jonowych opartych o fosforan sodowo-wanadowy o strukturze super szybkich przewodników jonów sodu (ang. *Na Super Ionic Conductor - NASICON*), którymi zajmowałam się jako stypendystka w projekcie „Więcej niż baterie Li-jonowe: nowatorskie i wydajne materiały elektrodowe do magazynowania jonów sodu” (program BEETHOVEN Classic 3, NCN, grant nr UMO-2018/31/G/ST5/02056).

2. Charakterystyka strukturalna wytworzonych materiałów elektrodowych oraz szukanie korelacji pomiędzy strukturalnymi i fizykochemicznymi, a właściwościami elektrochemicznymi.
3. Zbadanie wpływu łączenia w ramach jednego kompozytu materiałów o różnych mechanizmach gromadzenia ładunku elektrycznego.
4. Określenie udziału poszczególnych mechanizmów magazynowania ładunku elektrycznego w całkowitej pojemności materiału elektrodowego.
5. Opracowanie metody równomiernej dyspersji węgla i odpowiedniej jego ilości w strukturze materiałów elektrodowych w tym: *i*) materiałów opartych o polimery przewodzące i nanostruktury węglowe, *ii*) materiałów katodowych o strukturze typu NASICON, w celu poprawy ich przewodności elektronowej i właściwości elektrochemicznych.

Spis treści

Cel i zakres pracy	7
Wykaz najważniejszych skrótów i oznaczeń.....	12
1. Metody magazynowania energii elektrycznej.....	14
2. Mechanizmy elektrochemicznego magazynowania energii elektrycznej.....	16
2.1. Elektrostatyczny rozdział ładunków	17
2.2. Pseudopojemność.....	21
3. Przenośne urządzenia służące do magazynowania energii elektrycznej.....	22
3.1. Kondensatory elektrochemiczne	25
3.2. Materiały elektrodowe stosowane w kondensatorach elektrochemicznych	27
3.2.1. Węgłe aktywowane (WA).....	28
3.2.2. Polimery przewodzące elektronowo.....	32
3.2.3. Struktury metaloorganiczne.....	34
3.3. Ogniwa galwaniczne	38
3.3.1. Ogniwa pierwotne.....	39
3.3.2. Ogniwa wtórne	42
4. Baterie Nie-litowo-jonowe (ang. Post-Lithium-ion)	46
4.1. Komponenty ogniwa Na-ion	49
4.1.1. Anoda.....	50
4.1.2. Elektrolit.....	51
4.1.3. Katoda.....	53
4.2. Związki polianionowe jako materiały katodowe w ogniwach sodowo-jonowych	54
4.2.1. Struktura związków polianionowych.....	54
4.2.2. Fosforan sodowo wanadowy (<i>ang. sodium vanadium phosphate, NVP</i>)	55
4.2.3. Fluorofosforan sodowo-wanadowy (<i>ang. sodium vanadium fluorophosphate, NVPF</i>)	66
5. Opis metod pomiarowych.....	69
5.1. Strukturalne metody pomiarowe.....	69
5.1.1. Analiza elementarna	69
5.1.2. Mikroskopia elektronowa (skaningowa SEM oraz transmisyjna TEM)	70
5.1.3. Dyspersja energii promieniowania rentgenowskiego (EDX).....	73
5.1.4. Spektroskopia Ramana.....	74
5.1.5. XPS – Spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego	76

5.2. Elektrochemiczne metody pomiarowe	77
5.2.1. Chronoamperometria (CA) oraz chronokulometria (CC)	78
5.2.2. Woltamperometria cykliczna (CV)	79
5.2.3. Galwanostatyczne ładowanie i rozładowanie (ang. <i>galvanostatic charge discharge</i> , GCD).	81
5.2.4. Spektroskopia impedancyjna (EIS)	82
6. Synteza wieloskładnikowych materiałów kompozytowych opartych na polimerze przewodzącym poli(3,4-etyleno-1,4-dioksytyfenie) - PEDOT	86
6.1. Funkcjonalizacja wielościennych nanorurek węglowych	86
6.2. Przygotowanie mieszaniny do osadzania elektrochemicznego.....	87
6.3. Proces osadzania elektrochemicznego	88
6.4. Badania materiałów kompozytowych w układzie trójelektrodowym	91
6.5. Obrazowanie morfologii warstw kompozytowych za pomocą SEM.....	94
6.6. Spektroskopia Ramana kompozytu PEDOT/GOx/oxMWCNTs.....	100
6.7. Wpływ stężenia nanorurek w mieszaninie do osadzania na pojemność kompozytu PEDOT/GOx/oxMWCNTs.....	103
6.7.1. Pomiary elektrochemiczne w układzie trójelektrodowym	103
6.7.2. Pomiary elektrochemiczne w układzie symetrycznym.....	108
6.7.3. Układ symetryczny dwuelektrodowy z dodatkową elektrodą referencyjną	110
6.8. Badanie wpływu rodzaju elektrolitu na pojemność kompozytu PEDOT/GOx/(0.1)oxMWCNTs	111
6.8.1. METODA CONWAY'A	117
6.8.2. ANALIZA TRASATTIEGO	119
7. Aktywność redoks struktur metaloorganicznych	125
7.1. Badania elektrochemiczne struktury Co-BTC.....	126
7.1.2. Polimer PEDOT/PSS z Co-BTC.....	127
7.1.3. Co-BTC z karboksymetylocelulozą, CMC	129
7.1.4. Co-BTC z poliwinylpiorolidonem (PVDF)	130
7.1.5. Pomiary w elektrolicie niewodnym	132
7.2. Badania elektrochemiczne struktur metaloorganicznych: Co-BDC.....	135
7.2.1. Wpływ metody syntezy na właściwości elektrochemiczne Co-BDC	135
8. Węgłe aktywowane z biomasy jako materiały elektrodowe w kondensatorach elektrochemicznych	141
8.1. Wpływ aktywacji fizycznej na właściwości elektrochemiczne WE pozyskanego z kolb kukurydzy	142
8.2. Wpływ metody aktywacji na właściwości WA.....	146
9. Katody dla baterii sodowo-jonowych.....	157



9.1. Synteza i charakterystyka NVP	157
9.2. Modyfikacja syntezy za pomocą emulsji Pickeringa	163
9.3. Modyfikacja syntezy poprzez wytworzenie cząstek NVP w matrycy hydrożelu: zredukowanego tlenku grafenu	177
10. PODSUMOWANIE	188
Spis literatury	191
Spis Rysunków	208
Spis Tabel	214
Dorobek naukowy	215

WYKAZ NAJWAŻNIEJSZYCH SKRÓTÓW I OZNACZEŃ

ϵ_r – względna przenikalność elektryczna

ϵ_o – przenikalność elektryczna próżni

$$\left(\epsilon_o = 8,854 \cdot 10^{-12} \frac{F}{m}\right)$$

e_o – ładunek elementarny

$$(e_o = 1.602 \cdot 10^{-19} C);$$

k_B – stała Boltzmana

$$\left(k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}\right)$$

Ox – utleniona forma związku biorącego udział w reakcji redoks;

Red – zredukowana forma związku biorącego udział w reakcji redoks;

R – stała gazowa $\left(8,314 \frac{J}{mol \cdot K}\right)$;

F – stała Faraday'a $\left(96\,485 \frac{C}{mol}\right)$;

W – praca, J

E – potencjał, V

En – energia, Wh kg^{-1}

$En_{kon/og}$ – energia zgromadzona przez kondensator/ogniwo, Wh kg^{-1}

U – napięcie pracy urządzenia, V

q ładunek elektryczny, C

C – pojemność, F / F g^{-1} / mF cm^{-2} / F cm^{-3} lub mAh, mAh g^{-1}

S – powierzchnia, m^2

j – gęstość prądu, mA cm^{-2} lub A g^{-1}

π, π^* - orbitale wiążący oraz antywiązący

M – masa molowa

C_{teor} – pojemność teoretyczna, mAh g^{-1}

1 M \equiv 1 mol dm^{-3} , stężenie molowe

1C – oznaczenie gęstości prądu ładowania/rozładowania dla elektrod typu bateryjnego, określający, prąd, przy którym ładowanie do osiągnięcia teoretycznej pojemności zajęłoby 1 h; dla C/2 materiał ładuje się 2 h, natomiast dla 2C – pół godziny;

Li-ion – litowo-jonowe

Na-ion – sodowo-jonowe

SEI – warstwa powstająca w trakcie kilku pierwszych cykli pracy na granicy anody i elektrolitu

ICE – wydajność kulombowska pierwszego cyklu

MOF – związek metaloorganiczny

TMO – tlenek metali przejściowych

GOx – tlenek grafenu

PBA – analogi błękitu pruskiego

oxMWCNTs – utleniane chemicznie wielościennie nanorurki węglowe

PEDOT – poli(3,4-etyleno-1,4-dioksytyofen)

NVP – fosforan sodowo-wanadowy ($Na_3V_2(PO_4)_3$)

NVP/C – NVP syntezowany z dodatkiem węgla

NVP@C – materiał typu rdzeń@otoczka, NVP otoczony warstwą węglową

HC – tzw. „twarde węgle”, nie grafityzują nawet w temp. 3 000°C

SC – tzw. „miękkie węgle”



WA – węgiel aktywowany

CMC – karboksymetyloceluloza

PVDF – poli(fluorek winylidenu)

PTFE – politetrafluoroetylen

EC – węgiel etylenowy

PC – węgiel propylowy

DEC – węgiel dietylenowy

DMC – węgiel dimetylenowy

EMC – węgiel etylenowo-metylenowy

FEC – domieszkowany fluorem węgiel etylenowy

SEM – Skaningowa Mikroskopia Elektronowa

TEM – Transmisyjna Mikroskopia Elektronowa

XRD – Dyfrakcja Promieniowania Rentgenowskiego

XPS – Spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania Rentgenowskiego

CZEŚĆ TEORETYCZNA

1. METODY MAGAZYNOWANIA ENERGII ELEKTRYCZNEJ

Sposoby magazynowania energii elektrycznej można podzielić ze względu na rodzaj energii, w który następuje jej konwersja. Pod tym względem wyróżniamy następujące metody gromadzenia energii:

a) **mechaniczne**, spośród których szczególnie popularne są trzy podstawowe: tj. (1) magazynowanie energii za pomocą sprężonego gazu (najczęściej powietrza, które jest kompresowane dzięki wykorzystaniu energii elektrycznej, stosowane od XIX w.) [1,2], (2) w postaci energii kinetycznej (wirujące ciało o dużej bezwładności, najczęściej w postaci metalowego walca osiągającego prędkości rzędu dziesiątek tysięcy obrotów na minutę) oraz dzięki (3) napędzaniu turbiny elektrycznej przez przepływającą wodę w elektrowniach szczytowo-pompowych. Ostatnia z wymienionych metod polega na pompowaniu wody do zbiornika położonego na wyższym poziomie w czasie nadmiaru energii elektrycznej, żeby w czasie deficytu energetycznego móc wykorzystać przepływ cieczy z górnego zbiornika do napędzania turbiny generującej prąd elektryczny. W elektrowniach szczytowo-pompowych energia elektryczna zamieniana jest więc na energię grawitacyjną wody. Nie należy zatem zapominać, że elektrownie szczytowo-pompowe są tak naprawdę magazynami energii elektrycznej. Jak podaje literatura energia elektryczna zmagazynowana w elektrowniach szczytowo-pompowych stanowi około 95% [3] całkowitej ilości zmagazynowanej energii elektrycznej.

b) **chemiczne** mechanizmy magazynowania energii elektrycznej polegają na przekształceniu energii elektrycznej w gazy odnawialne (tzw. systemy *power-to-gas* lub P2G), głównie wodór lub metan syntetyczny. Najczęściej wodór produkowany jest w procesie elektrolizy wody z wykorzystaniem energii elektrycznej [1,2]. Zmagazynowany w formie gazowej, ciekłej bądź stałej (w postaci wodorków metali) następnie może zostać zużyty do produkcji energii elektrycznej w reakcji odwrotnej do

reakcji elektrolizy wykorzystywanej w ogniwach paliwowych. Wodór w tej reakcji reaguje z tlenem (najczęściej atmosferycznym) produkując prąd. Drugim sposobem konwersji energii elektrycznej w chemiczną jest synteza gazu naturalnego – metanu z dwutlenku węgla oraz wodoru w obecności katalizatora (np. niklu). Zsyntetyzowany gaz może być następnie magazynowany w zbiornikach bądź pompowany bezpośrednio do sieci gazowej [1,2,4].

c) **elektrochemiczne** systemy magazynowania energii opierają się na zamianie energii chemicznej w elektryczną. Podczas procesu konwersji przeważnie dwa związki ulegają reakcji chemicznej. Energia wytworzona w tej reakcji dostępna jest w postaci przepływającego prądu, dla konkretnego napięcia i przez określony czas. Głównymi przykładami elektrochemicznych magazynów energii elektrycznej są ogniwa galwaniczne oraz kondensatory elektrochemiczne. Te ostatnie wykorzystują materiały, w których zachodzą reakcje chemiczne w przeciwieństwie do kondensatorów podwójnej warstwy elektrycznej (EDLC), opisanych poniżej. Ze względu na zasadę działania elektrochemicznych magazynów energii elektrycznej wyróżnia się ogniwa pierwotne (jednorazowe), ogniwa wtórne (nadające się do wielokrotnego ładowania i rozładowania), ogniwa przepływowe (ang. *redox flow cell*) oraz tzw. baterie rezerwowe (o niskim stopniu samorozładowania, zwykle jednorazowe, które wymagają aktywacji przez użytkownika przed rozpoczęciem produkcji prądu) [1,5]. Główną zaletą elektrochemicznego magazynowania ładunku są niewielkie gabaryty umożliwiające zasilanie przenośnych urządzeń elektrycznych. Rozwój elektrochemicznych magazynów energii elektrycznej przyczynił się w znacznym stopniu do gwałtownego rozwoju pojazdów elektrycznych.

d) **elektryczne**, do których zalicza się m.in. kondensatory podwójnej warstwy elektrycznej, znane również jako superkondensatory, które wypełniają lukę w urządzeniach magazynujących energię elektryczną plasując się pomiędzy klasycznymi kondensatorami oraz bateriami [1]. Innym przykładem magazynowania energii elektrycznej jest zamiana nadwyżki energetycznej w pole magnetyczne wytwarzane przez przepływ prądu stałego w cewce nadprzewodzącej [5]. Wymogiem jednak jest kosztowne utrzymywanie niskiej temperatury, poniżej tzw. temperatury krytycznej, co czyni tę metodę wysoce nieopłacalną.

e) **termiczne**, do których należy wykorzystanie pompy ciepła, zbudowanej z dwóch zbiorników ciepła o znacznej pojemności. W momencie występowania nadmiarowej energii elektrycznej, wykorzystuje się ją do pompowania ciepła do gorącego zbiornika.

Natomiast w momencie zapotrzebowania na energię zamiast pompy włączana jest turbina, która generuje prąd dzięki występowaniu różnicy temperatur. Innym przykładem termicznej metody magazynowania energii elektrycznej mogą być stawy słoneczne, które magazynują nadmiar energii słonecznej pochłanianej w ciągu dnia w postaci ciekłej soli, tak aby móc wykorzystać tę energię w nocy do wytworzenia pary wodnej, napędzającej turbiny prądotwórcze [1,2,5].

Niniejsza rozprawa porusza tematykę elektrochemicznych metod magazynowania energii elektrycznej. Swoją uwagę skupiłam przede wszystkim na kondensatorach elektrochemicznych oraz ogniwach sodowo-jonowych wspominając również o układach hybrydowych – łączących cechy obu tych urządzeń.

2. MECHANIZMY ELEKTROCHEMICZNEGO MAGAZYNOWANIA ENERGII ELEKTRYCZNEJ

Gwałtowny rozwój technologii, szczególnie widoczny od początku XXI wieku wymusza magazynowanie energii elektrycznej na ogromną skalę. Wykorzystuje się do tego zarówno wielkoskalowe jak i małe układy. Energia może być magazynowana w metodzie elektrochemicznej na dwa sposoby: pośrednio oraz bezpośrednio. Pierwszy mechanizm wykorzystuje potencjalnie dostępną energię chemiczną w związkach elektrochemicznie aktywnych. W celu uzyskania ładunku elektrycznego muszą zajść reakcje utleniania i redukcji, tzw. reakcje faradajowskie. Metoda pośrednia magazynowania ładunku opiera się na elektrostatycznym rozseparowaniu ładunków dodatnich i ujemnych, podobnie jak w przypadku kondensatora. Co istotne, w procesie tym nie zachodzi reakcja chemiczna – a elektrony transportowane są poza układem w obwodzie zewnętrznym. Tworzenie podwójnej warstwy elektrycznej jest procesem nie-faradajowskim, co oznacza, że w procesie magazynowania ładunku elektrycznego nie następuje przeniesienie elektronu pomiędzy elektrodą oraz elektrolitem. Przepływający zaś prąd nazywa się pojemnościowym [6]. Metoda pośrednia i bezpośrednia magazynowania energii elektrycznej różnią się znacznie w kontekście odwracalności procesu. Jako że w procesie niefaradajowskim nie zachodzi reakcja chemiczna, proces ten jest całkowicie odwracalny. Z kolei przemiany zachodzące podczas reakcji utleniania i redukcji mogą wiązać się z pewną nieodwracalnością, szczególnie jeśli towarzyszy im zmiana fazy materiału aktywnego elektrochemicznie. Powszechnie znane urządzenia wykorzystujące reakcje

faradajowskie to baterie. W zależności od rodzaju baterii jej długość życia wynosi od jednego do kilku tysięcy cykli ładowania/rozładowania. Urządzenie, które wykorzystuje oba procesy: faradajowskie i niefaradajowskie to kondensator elektrochemiczny. W zależności od zastosowanego materiału może magazynować energię bezpośrednio (w wyniku reakcji redoks) lub pośrednio (w procesie niefaradajowskim).

2.1. Elektrostatyczny rozdział ładunków

Po zanurzeniu elektrody (przewodnika) w roztworze elektrolitu, przy powierzchni ich styku tworzy się tzw. podwójna warstwa elektryczna. Jedna z faz uzyskuje na swojej powierzchni nadmiarowy ładunek dodatni, który jest równoważony przez ładunek o przeciwnym znaku i tej samej wartości bezwzględnej powstający w drugiej fazie [7]. Dobry przykład stanowi połączenie dwóch różnych metali, półprzewodników o przewodnictwie typu n- i p-, a także elektrody zanurzonej w roztworze elektrolitu. W poniższej pracy rozważany będzie wyłącznie ostatni przypadek – powierzchnia zetknięcia elektrody przewodzącej oraz roztworu elektrolitu – ponieważ mają one największe znaczenie w zagadnieniach dotyczących kondensatorów elektrochemicznych oraz baterii.

Na przestrzeni wielu lat przedstawiono kilka modeli opisujących zjawisko tworzenia się podwójnej warstwy elektrycznej po zanurzeniu metalu w roztworze elektrolitu. Do dziś nie powstał jednak uniwersalny model, który pasuje do wszystkich możliwych układów elektroda-elektrolit. Przyczyną takiego stanu rzeczy jest fakt, że struktura podwójnej warstwy elektrycznej i jej pojemność zależą od wielu czynników, tj. temperatura, rodzaj elektrolitu (soli, rozpuszczalnika i dodatków), typ materiału elektrodowego (metale, materiały węglowe, półprzewodniki), porowatość elektrody, obecność warstw innych materiałów na powierzchni elektrody (np. tlenków metali, polimerów a także innych cząstek stałych), czy też od stopnia specyficznej adsorpcji jonów i cząsteczek [8].

Najstarszy z modeli opisujących tworzenie podwójnej warstwy elektrycznej na granicy faz metal/elektrolit to **model Helmholtza** z 1879 roku. Zakłada on, że przy braku adsorpcji na powierzchni metalowej elektrody zanurzonej w roztworze elektrolitu tworzy się warstwa wody, a jony obecne w elektrolicie mogą dostać się co najwyżej do drugiej warstwy – której środek nazywany jest płaszczyzną Helmholtza. Helmholtz założył, że cały nadmiarowy ładunek w elektrolicie znajduje się w tej płaszczyźnie. Dla elektrolitów

o wysokich stężeniach, dla których przewodność elektrolitu jest znaczna założenie to powinno być jakościowo poprawne. Z modelu wynika, że powierzchnia styku faz działa jak równoległy kondensator płytkowy, którego okładki odsunięte są od siebie o około 0,4 nm - odległość płaszczyzny Helmholtza od powierzchni metalu. Z założenia modelu, potencjał podwójnej warstwy elektrycznej maleje liniowo wraz z odległością od powierzchni elektrody w głąb elektrolitu. Woda jest dielektrykiem o wartości względnej przenikalności dielektrycznej wynoszącej około 80 w warunkach normalnych, natomiast dla lodu stała ta wynosi zaledwie 3 [9]. Na granicy faz elektroda/elektrolit tworzy się cienka warstwa wody, której właściwości różnią się znacznie od właściwości wody w dużej objętości, a wartość stałej dielektrycznej jest niższa niż 80. Zakładając, że przy powierzchni metalowej elektrody wytworzy się monowarstwa wody, a jej efektywna względna przenikalność dielektryczna będzie wynosić 20-30, daje to wartość ładunku zgromadzonego na granicy faz rzędu 0,4 – 0,5 C/m². Okazuje się, że jest to całkiem dobre przybliżenie dla pojemności elektrody srebrnej (Ag(111)) zanurzonej w elektrolicie o stosunkowo wysokim stężeniu 0,1 M [7]. W przypadku występowania adsorpcji jony mają bezpośredni kontakt z elektrodą, a ich centra tworzą tzw. wewnętrzną płaszczyznę Helmholtza. Ze względu na zmniejszenie odległości między ładunkami o przeciwnym znaku, adsorpcja prowadzi do zwiększenia pojemności. Niezależnie jednak od tego, czy adsorpcja występuje, czy też nie, układ musi pozostać elektrycznie obojętny, zatem ładunek zgromadzony na elektrodzie będzie kompensowany przez ładunki w elektrolicie o przeciwnym znaku i jednakowej wartości bezwzględnej.

Model Helmholtza zakłada, że przy powierzchni elektrody tworzy się nieruchoma warstwa jonów w elektrolicie. Ze względu jednak na ruchy termiczne molekuł taka sztywna warstwa na granicy faz prawdopodobnie nie istnieje. Ponadto, według Helmholtza pojemność (C_H) jest stała niezależnie od potencjału zgodnie z równaniem (2.1):

$$C_H = \frac{dQ}{dV} = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r}{d} \quad (2.1)$$

gdzie: ϵ_r – względna przenikalność elektryczna (-)

ϵ_0 – przenikalność elektryczna próżni ($\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \frac{F}{m}$)

d – odległość między elektrodą a płaszczyzną Helmholtza

Wyniki eksperymentalne pokazują jednak, że pojemność podwójnej warstwy elektrycznej zmienia się w zależności od wartości potencjału [7]. Kolejny model: **Gouy’a-Chapmana**, (od nazwisk twórców) powstał w 1910 roku i uwzględnia termiczne ruchy jonów

w elektrolicie. Model zakłada dyfuzyjność podwójnej warstwy elektrycznej. Jony zgromadzone na granicy faz, ze względu na rozkład Boltzmanna rozciągają się na pewną odległość od stałej elektrody. Wstępne założenia modelu są następujące: a) metal jest doskonałym przewodnikiem, a nadmiarowy ładunek rozkłada się równomiernie na jego powierzchni; b) rozpuszczalnik jest dielektrykiem o względnej przenikalności elektrycznej ϵ_r ; c) jony natomiast są przybliżone do punktu, a ich rozkład opisany równaniem Poisson-Boltzmanna [6]. Według teorii Gouy'a-Chapmana różniczkowa pojemność w przeliczeniu na jednostkę powierzchni opisana jest wzorem (2.2):

$$C_{G-C} = \frac{d\sigma_M}{d\varphi} = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{L_D} \cosh \frac{ze_0(\varphi - \varphi_{pzc})}{2k_B T} \quad (2.2)$$

gdzie: C_{G-C} – pojemność wynikająca z modelu Gouy'a-Chapmana $\left(\frac{F}{m^2}\right)$;

σ_M – gęstość ładunku na elektrodzie $\left(\frac{C}{m^2}\right)$;

φ – potencjał elektrody (V);

φ_{pzc} – potencjał zerowego ładunku – potencjał, przy którym elektroda nie ma swobodnego ładunku powierzchniowego (V);

ϵ_r – względna przenikalność elektryczna (-);

ϵ_0 – przenikalność elektryczna próżni $\left(\epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12} \frac{F}{m}\right)$;

L_D – długość Debye'a (m), $L_D = \sqrt{\frac{\epsilon_r \epsilon_0 k_B T}{2(z e_0)^2 n_0}}$;

z – liczba ładunków anionu/kationu w elektrolicie (-);

e_0 – ładunek elementarny $(e_0 = 1.602 \cdot 10^{-19} C)$;

k_B – stała Boltzmanna $\left(k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}\right)$;

T – temperatura (K);

n_0 – stężenie jonów w elektrolicie (m^{-3}) .

Teoria Gouy'a-Chapmana sprawdza się dosyć dobrze dla elektrolitów o stosunkowo niskim stężeniu oraz dla potencjału bliskiego potencjału zerowego ładunku (*ang. potential zero charge, pzc*). Model ten poprawnie przewiduje występowanie minimum pojemności dla potencjału elektrody równemu potencjałowi zerowego ładunku. Dla wysokich stężeń elektrolitu model Gouy'a-Chapmana znacznie przeszacowuje wartość pojemności, co wynika z założenia punktowości jonów w elektrolicie. Wedle teorii, dla wysokich potencjałów punktowe ładunki znajdują się bardzo blisko elektrody, przez co pojemność

będzie rosła w nieskończoność – w rzeczywistości jony nie są punktowe i zatrzymują się na odległość odpowiadającą ich promieniom.

Otto Stern w 1924 roku zaproponował własny model podwójnej warstwy elektrycznej na granicy faz elektroda/elektrolit, uwzględniając skończoną wielkość jonów w elektrolicie. Zaproponował, że graniczna warstwa elektrolitu składa się ze sztywnej warstwy Helmholtza oraz dyfuzyjnej Gouy'a-Chapmana. Pojemność podwójnej warstwy elektrycznej według Sterna (C_S) można zatem wyliczyć jako pojemność dwóch kondensatorów (Helmholtza, C_H oraz Gouy'a-Chapmana C_{G-C}) połączonych szeregowo zgodnie z równaniem (2.3)

$$\frac{1}{C_S} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{G-C}} = \frac{d}{\epsilon_r \epsilon_0} + \frac{L_D}{\epsilon_r \epsilon_0 \cosh \frac{ze_0(\varphi - \varphi_{pzc})}{2k_B T}} \quad (2.3)$$

Dla potencjału elektrody różniącego się znacznie od potencjału zerowego ładunku φ_{pzc} , wartość pojemności podwójnej warstwy elektrycznej $C_{G-C} \gg C_H$, przez co pojemność wynikająca z modelu Sterna $C_S \approx C_H$. W pobliżu potencjału ładunku zerowego natomiast to pojemność wynikająca z modelu Gouy'a-Chapmana będzie miała większy wpływ na całkowitą pojemność podwójnej warstwy elektrycznej $C_S \approx C_{G-C}$.

Kolejne ulepszenie modelu podwójnej warstwy elektrycznej wprowadził Grahame w 1947 roku wykorzystując wiedzę o strukturze elektrolitów [8]. Niektóre jony, najczęściej aniony, tracą otoczkę solwatacyjną, przez co ich efektywny promień staje się mniejszy. Kiedy potencjał elektrody jest dodatni mogą bardziej zbliżyć się do powierzchni elektrody (tzw. wewnętrzna płaszczyzna Helmholtza). Z kolei kationy zwykle zatrzymują swoją otoczkę solwatacyjną i nie mogą znaleźć się bliżej elektrody niż w okolicach tzw. zewnętrznej płaszczyzny Helmholtza. Dzieje się tak dla ujemnego potencjału elektrody zanurzonej w elektrolicie. Stern wyróżnił zatem trzy regiony: wewnętrzna płaszczyzna Helmholtza – przez środek jonów częściowo solwatowanych (ang. *Inner Helmholtz plane*, IHP); zewnętrzna płaszczyzna Helmholtza (ang. *Outer Helmholtz plane*, OHP) – przez środek jonów z całkowitą otoczką solwatacyjną oraz obszar poza OHP, który stanowi warstwa dyfuzyjna. Jak dotąd nie powstał model, który dawałby lepszą zgodność z wynikami eksperymentalnymi.

2.2. Pseudopojemność

Pseudopojemność w przeciwieństwie do pojemności wynikającej z elektrostatycznego rozdziału ładunku zaliczana jest do procesów faradajowskich, czyli związanych z przeniesieniem ładunku elektrycznego pomiędzy elektrodą i elektrolitem. Bardzo często podczas rozważania procesów faradajowskich zachodzących na elektrodzie pomija się fakt powstawania podwójnej warstwy elektrycznej. Należy jednak pamiętać, że zjawisko to jest obecne we wszystkich urządzeniach pseudopojemnościowych, takich jak na przykład baterie i w zależności od elektrochemicznie dostępnej powierzchni, pojemność pochodząca od podwójnej warstwy elektrycznej może stanowić nawet 5-10% całkowitej pojemności [6]. W zależności od rodzaju materiału elektrodowego pseudopojemność może wynikać z następujących reakcji:

- elektrosorpcji (np. atomów H na Pt w roztworach wodnych lub podpotencjałowego osadzania Cu na powierzchni Au lub Pt);
- procesu domieszkowania polimerów przewodzących elektronowo;;
- reakcji redoks:
 - tlenków metali przejściowych (RuO_2 , IrO_2 , Co_3O_4),
 - jonów występujących w elektrolicie (np. $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$),
 - heteroatomów domieszkujących materiały węglowe (np. N, S, P lub O),
 - grup funkcyjnych na powierzchni materiałów węglowych (np. aminowej, karboksylowej, karbonylowej, itp.);
- interkalacji (np. Li do TiS_2).

Ładunek elektryczny może być magazynowany za pomocą odwracalnych reakcji redoks, które prowadzą do zmiany stopnia utlenienia jej substratów (2.4)



gdzie: *Red* – zredukowana forma związku biorącego udział w reakcji redoks;

Ox – utleniona forma związku biorącego udział w reakcji redoks;

n_e – liczba elektronów biorąca udział w reakcji.

Potencjał redoks *E*, przy którym zachodzi reakcja można wyznaczyć z równania Nernsta opisanego wzorem (2.5)

$$E = E^{\ominus} + \frac{RT}{n_e F} \ln \left(\frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \right) \quad (2.5)$$

gdzie: E – potencjał, dla którego zachodzi reakcja redoks;

E^{\ominus} - potencjał standardowy elektrody – siła elektromotoryczna ogniwa zbudowanego z badanej elektrody oraz elektrody wodorowej (której potencjał przyjmuje się 0 V w każdej temperaturze) zanurzonych w elektrolicie zawierającym jony o jednostkowej aktywności;

R – stała gazowa $\left(8,314 \frac{J}{mol \cdot K} \right)$;

T – temperatura bezwzględna (K);

n_e – liczba elektronów biorąca udział w reakcji;

F – stała Faraday'a $\left(96\,485 \frac{C}{mol} \right)$;

a_{Ox}, a_{Red} – aktywność molowa (efektywne stężenie substancji) odpowiednio formy utlenionej oraz zredukowanej $\left(\frac{mol}{dm^3} \right)$.

3. PRZENOŚNE URZĄDZENIA SŁUŻĄCE DO MAGAZYNOWANIA ENERGII ELEKTRYCZNEJ

Intensywna produkcja oraz rozwój przenośnych urządzeń elektronicznych, bez których nie wyobrażamy sobie XXI wieku – laptopy, telefony komórkowe, słuchawki bezprzewodowe, drony, kamery i wiele innych – oraz ich miniaturyzacja wywołują wzmożone zapotrzebowanie na produkcję systemów elektronicznych, jak i ich ciągły rozwój. O ile miniaturyzacja urządzeń opartych na tranzystorach rozwija się bardzo prędko, o tyle zmniejszenie rozmiaru systemów magazynujących energię elektryczną niezbędną do zasilania tejże elektroniki wciąż pozostaje wyzwaniem. Magazynowanie energii elektrycznej w niewielkich urządzeniach przenośnych może odbywać się w dwojaki sposób:

(1) Pierwsza z metod polega na wykorzystaniu przemiany chemicznej, w trakcie której następuje zamiana energii reakcji chemicznej na energię elektryczną zgodnie z równaniem Faradaya (3.1):

$$W = -z \cdot F \cdot E \quad (3.1)$$

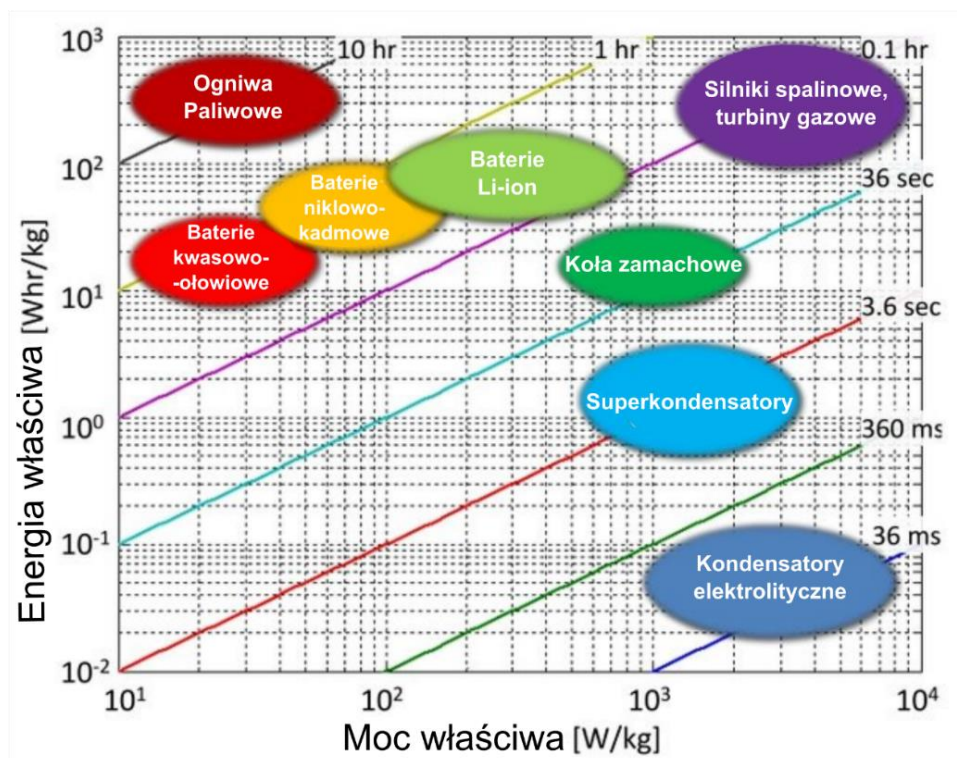
Praca, jaką można wykonać W (czyli energia, która powstaje w reakcji Faradaya) jest równa iloczynowi: ilości przeniesionych elektronów z , stałej Faradaya, $F = 9,6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$, oraz zmianie potencjału układu (E) [6]. Urządzenia wykorzystujące reakcje faradajowskie to superkondensatory redoksowe, ogniwa galwaniczne oraz ogniwa przepływowo [1–3].

(2) Drugi mechanizm gromadzenia ładunku, tzw. niefaradajowski jest podstawą działania kondensatora elektrochemicznego. W urządzeniu tym na granicy faz elektroda/elektrolit powstaje elektryczna warstwa podwójna (ang. *electric double layer*) utworzona z ładunków na elektrodzie oraz jonów o przeciwnym znaku w roztworze, sąsiadującym bezpośrednio z powierzchnią elektrody [1,6].

Zarówno kondensatory elektrochemiczne, jak i ogniwa galwaniczne zbudowane są na tej samej zasadzie – posiadają dwie elektrody: ujemną oraz dodatnią (w przypadku ogniw mówimy odpowiednio o anodzie i katodzie). Elektrody w kondensatorach elektrochemicznych wykonane są najczęściej z tego samego materiału, z kolei w ogniwach galwanicznych materiał katodowy różni się od anodowego.

W obu przypadkach elektrody są odseparowane od siebie na niewielką odległość. Pomiędzy elektrodami znajduje się elektrolit, który bierze udział w procesie przenoszenia ładunku elektrycznego pomiędzy elektrodami. Elektrolit może występować w obu wspomnianych urządzeniach zarówno w fazie stałej jak i ciekłej. W pierwszym przypadku elektrolit pełni również funkcję separatora – oddzielając od siebie elektrody i zapobiegając ich zwarcie. Zastosowanie ciekłego elektrolitu wymaga użycia porowatego separatora nieprzewodzącego elektrycznie, najczęściej z włókna szklanego lub nieprzewodzących polimerów (np. polipropylenu), które zapobiegają zwarcie elektrod. Separator nasączony jest elektrolitem, w którym zachodzi dyfuzja jonów podczas procesów ładowania i rozładowania. Kondensator od ogniwa różni się sposobem magazynowania ładunku elektrycznego przez materiały elektrodowe. Mechanizm gromadzenia ładunku (q) wpływa na parametry urządzeń do magazynowania energii elektrycznej. W czasie ładowania/rozładowania kondensatora elektrochemicznego obserwuje się ciągłą zmianę potencjału. Natomiast w przypadku ogniw, w czasie ładowania i rozładowania potencjał utrzymuje się na stałym poziomie poza przypadkami całkowitego naładowania/rozładowania ogniwa. W konsekwencji energia (E) zgromadzona przez kondensator ($En_{kon} = \frac{1}{2} qU$) jest dwa razy mniejsza od energii zgromadzonej przez ogniwo: $En_{og} = qU$ o tym samym napięciu U oraz zgromadzonym ładunku q . Ogniwa

charakteryzują się zatem wysoką gęstością energii w porównaniu do kondensatorów elektrochemicznych, które wykazują wysoką gęstość mocy. Urządzenia do magazynowania energii elektrycznej porównuje się często na wykresie Ragone'a. Porównanie różnych urządzeń do magazynowania i konwersji energii elektrycznej przedstawiono na Rysunku 3.1.



Rysunek 3.1 Wykres Ragone'a przedstawiający urządzenia do magazynowania energii elektrycznej w zależności od gęstości energii oraz gęstości mocy, na podstawie [10].

Poza elektrochemicznymi magazynami energii elektrycznej przedstawionymi na wykresie (Rysunek 3.1), wyróżnia się również urządzenia hybrydowe, które łączą cechy zarówno kondensatorów elektrochemicznych, jak i ogniw. Ich zaletą jest zwiększenie gęstości energii w porównaniu do kondensatorów elektrochemicznych przy jednoczesnym zachowaniu charakterystycznej dla tych urządzeń wysokiej gęstości mocy. Rozwiązań urządzeń hybrydowych jest kilka: (1) jedna elektroda magazynuje ładunek w sposób faradajowski, a druga – niefaradajowski; (2) przynajmniej jedna z elektrod jest kompozytem, który w swoim składzie posiada materiały gromadzące ładunek na dwa różne sposoby: gromadząc ładunek elektrostatycznie przy powierzchni elektrodowej oraz w wyniku reakcji faradajowskiej.

3.1. Kondensatory elektrochemiczne

Kondensatory elektrochemiczne nazywane również superkondensatorami albo ultrakondensatorami są urządzeniami służącymi do magazynowania energii [6]. Cechują się niezwykle krótkim czasem ładowania/rozładowania, wysoką gęstością mocy oraz stosunkowo niewielkimi gęstościami energii w porównaniu do klasycznych baterii. Zakres zastosowania kondensatorów elektrochemicznych obejmuje między innymi stabilizację konwencjonalnych sieci energetycznych (wywołaną przez wahania w produkcji/konsumpcji energii elektrycznej). Kondensatory elektrochemiczne mogą również wspierać systemy hamowania regeneracyjnego w pojazdach elektrycznych lub hybrydowych, [11] przyczyniając się do redukcji zużycia paliw kopalnianych oraz emisji gazów cieplarnianych [12]. Poza wielkoskalowymi zastosowaniami, zdolność do wytworzenia mocy o znacznej gęstości sprawia, że superkondensatory znajdują również zastosowanie w inteligentnych technologiach ze względu na skrócenie czasu ładowania urządzeń przenośnych z godzin do minut lub nawet sekund.

Mimo iż powstało wiele różnych konstrukcji kondensatorów elektrochemicznych, koncepcja kondensatorów z podwójną warstwą elektryczną (EDLC) nadal jest dynamicznie rozwijana [13]. Kondensatory EDLC magazynują ładunek elektryczny w procesie fizycznym, zaś baterie wykorzystują w tym celu głównie reakcje [6]. Ta znacząca różnica jest przyczyną odmiennych zastosowań baterii i superkondensatorów. Ponadto, wyjaśnia ona brak zasadności porównywania gęstości energii/mocy pomiędzy obiema technologiami.

Kondensatory elektrochemiczne powinny być rozważane jako nowa generacja konwencjonalnych kondensatorów dielektrycznych, w których elektrody o niewielkich powierzchniach właściwych (do $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) zostały zastąpione materiałem porowatym z dobrze rozwiniętą powierzchnią (do $2200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) [13]. Uzasadnieniem takiego rozwiązania jest fakt, że pojemność (C) opisana równaniem (3.2) [6] rośnie liniowo wraz z powierzchnią na granicy faz elektroda/elektrolit aż do momentu osiągnięcia punktu „nasylenia”, w którym to efekt ekranowania poprzez cienkie ściany porów zaczyna odgrywać negatywną rolę.

$$C = \frac{\epsilon \cdot S}{d} \quad (3.2)$$

gdzie: ϵ – przenikalność dielektryczna między okładkami kondensatora;

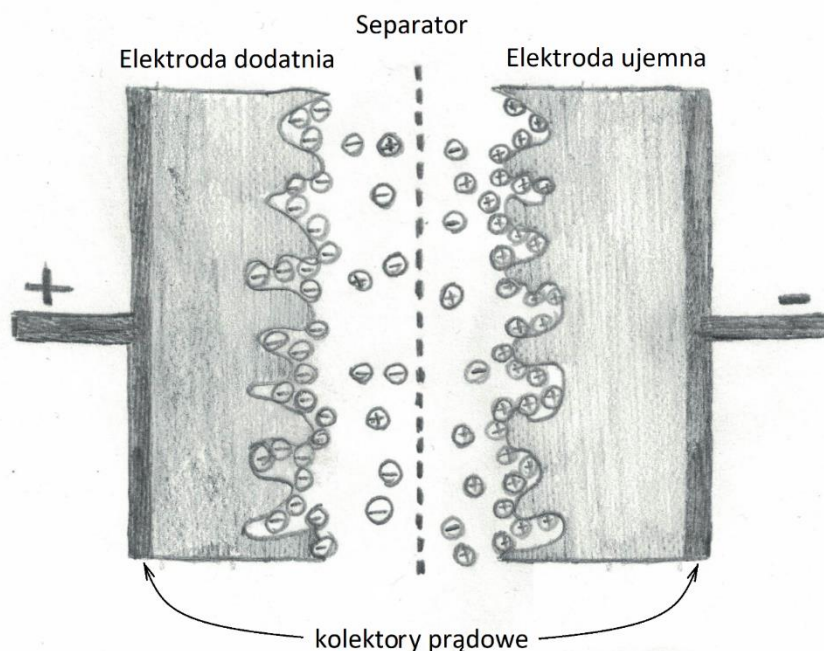
S – powierzchnia okładek;

d – odległość między okładkami

Zjawisko magazynowania energii w kondensatorach elektrochemicznych oparte jest na oddziaływaniach elektrostatycznych pomiędzy jonami obecnymi w elektrolicie oraz spolaryzowanymi elektrodami. Wiąże się to z gromadzeniem ładunków w pobliżu wysoce rozwiniętej powierzchni elektrody. Opisane zjawisko znane jest jako formowanie podwójnej warstwy elektrycznej, w której jony organizują się w warstwę o grubości kilku nanometrów, aby zrównoważyć ładunek przeciwnie naładowanych elektrod. Uproszczony schemat naładowanego kondensatora elektrochemicznego przedstawiono na Rysunku (3.2).

Zasadniczo kondensatory z podwójną warstwą elektryczną wykorzystują szybkie, fizyczne siły przyciągania elektrostatycznego jonów z elektrolitu do powierzchni elektrody. Takie porządkowanie na granicy faz elektroda/elektrolit nazywane jest podwójną warstwą elektryczną (EDL) i znane jest już od ponad stulecia [14]. Należy podkreślić, że pojemność jest wprost proporcjonalna do powierzchni aktywnej danego materiału elektrodowego. Jednocześnie, należy mieć świadomość, że zgromadzona energia może zostać dostarczona bardzo szybko (w czasie zaledwie kilku sekund) ze względu na brak obecności procesów chemicznych i elektrochemicznych w mechanizmie magazynowania. Co więcej, w teorii nie powinny zachodzić żadne zmiany strukturalne w materiale elektrodowym, co skutkuje doskonałą zdolnością ładowania/rozładowania [13].

Inny mechanizm wykorzystywany w kondensatorach elektrochemicznych opiera się na reakcji redoks elektroaktywnego składnika wchodzącego w skład elektrody bądź elektrolitu [13,15,16]. Niestety procesy te są czasowo zależne od kinetyki zachodzącej reakcji chemicznej lub dyfuzji reagujących związków, co powoduje znaczne zmniejszenie szybkości zasilania. Jednocześnie jednak wykorzystanie procesów opartych na reakcjach utleniania i redukcji poprawia gęstość energii magazynowanej przez kondensatory – przez co zbliża je pod względem właściwości do baterii – ze wszystkimi ich zaletami (wyższe pojemności niż w EDLC) i wadami (takimi jak ograniczona żywotność).



Rysunek 3.2 Schemat naładowanego kondensatora elektrochemicznego. Na rysunku pominięto występowanie cząsteczek rozpuszczalnika w celu zachowania lepszej przejrzystości.

Po zanurzeniu elektrody w roztworze elektrolitu, jony wnikają w jej pory niezależnie od stanu naładowania. Badania wykorzystujące rezonans magnetyczny (NMR) pokazują, iż w trakcie ładowania kondensatora z podwójną warstwą elektryczną następuje najprawdopodobniej gwałtowne nagromadzenie i zorientowanie jonów z jednoczesnym odpychaniem cząsteczek rozpuszczalnika. Dodatkowo, podczas polaryzowania elektrody otoczka solwacyjna wokół jonów może ulegać zniekształceniu [17]. Na podstawie szybkiego mechanizmu gromadzenia ładunku można określić kilka cech kondensatorów elektrochemicznych. Mogą one być ładowane i rozładowywane w bardzo krótkim czasie dostarczając znacznej mocy. Co więcej, elektrostatyczne gromadzenie jonów w porach elektrody nie jest ograniczone wytrzymałościowo; stabilna praca tych urządzeń dochodzi nawet do miliona cykli [11–15,18,19].

3.2. Materiały elektrodowe stosowane w kondensatorach elektrochemicznych

Materiał elektrodowy jak i elektrolit są kluczowymi elementami każdego kondensatora elektrochemicznego [16,20]. Istotnym etapem uzyskania wysokiej pojemności jest proces ładowania podwójnej warstwy elektrycznej na granicy faz elektroda/elektrolit. Stąd jasne jest, że im wyższa powierzchnia elektrody jest dostępna dla jonów, tym większą pojemność wykazywać będzie kondensator. Niemniej, im bardziej rozwinięta powierzchnia właściwa

elektrody, tym cieńsze stają się ściany porów, co sprawia, że wzajemne odpychanie jednoimiennych ładunków zaczyna odgrywać coraz to większą rolę i poniżej pewnej grubości ścianek porów pojemność przestaje rosnać. Powierzchnię właściwą materiału można wyznaczyć korzystając z adsorpcji atomów azotu na badanej powierzchni (technika Brunauera-Emmeta-Teller'a, BET). Warto zauważyć, że powierzchnia wyliczona z równania BET nie jest powierzchnią całkowicie dostępną dla jonów z uwagi na ich rozmiar [13,20]. Wartość pojemności właściwej znacznie lepiej koreluje z objętością makroporów niż z powierzchnią właściwą obliczaną z wykorzystaniem analizy BET [17]. Z tego względu oznaczenie rozkładu wielkości porów jest kluczowe, gdyż pozwala na dopasowanie wielkości porów do rozmiaru jonów obecnych w elektrolicie, co wpływa na pojemności kondensatorów elektrochemicznych [21]. Zaproponowano wiele materiałów elektrodowych, m in. węgle aktywowane, grafen, nanorurki węglowe, mikrosfery węglowe, wielowarstwowe materiały węglowe (ang. *carbon onions*), czy też ich pochodne z polimerami przewodzącymi [17,20–22]. Warto zaznaczyć, że nanometryczne materiały węglowe tj. nanorurki, nanowłókna czy grafen są w czystej formie materiałami mezoporowatymi i dostarczają pojemności od 20 do 60 F g⁻¹ [23]. Jednakże aktywacja i funkcjonalizacja tychże materiałów prowadzi do znacznego zwiększenia uzyskiwanej pojemności. Modyfikacja grafenu może znacznie zwiększyć powierzchnię właściwą powyżej 2000 m² g⁻¹ a pojemność w obecności elektrolitu niewodnego do 200 F g⁻¹ [13]. Głównym problemem jest wielkoskalowa produkcja wysokiej jakości grafenu, a także jego niewielka pojemność w przeliczeniu na jednostkę objętości ze względu na niską gęstość tegoż materiału. Z drugiej strony nanomateriały stanowią doskonały dodatek dla tlenków czy przewodzących polimerów [24–27].

3.2.1 Węgle aktywowane (WA)

Węgiel aktywowany (ang. *activated carbon*) cieszy się dużą popularnością ze względu na wysoce rozwiniętą powierzchnię, niski koszt produkcji oraz znaczną różnorodność. Aktualnie, komercyjnie dostępne węgle aktywowane produkowane są z prekursorów pochodzenia naturalnego. WA mogą być źródłem wysokiej pojemności rzędu 300 F g⁻¹, która zmierzona została dla elektrolitów bogatych w protony, tj. kwas siarkowy (VI) i materiałów węglowych o znacznej zawartości tlenu [28]. W takim przypadku pojemność wynika nie tylko z faktu tworzenia się elektrycznej warstwy podwójnej, ale również z pseudopojemności tlenowych grup funkcyjnych, m.in. pary redoks grup chinonowej

i hydrochinonowej [13]. Bardzo niskie pH wymaga jednak zastosowania specjalnych kolektorów prądowych wykonanych z metali szlachetnych lub materiałów antykorozyjnych (ze względu na wysokie ryzyko korozji). Ponadto, tlenowe grupy funkcyjne są źródłem wysokiej rezystancji układu, co skutkuje niższą mocą, wyższym samorozładowaniem oraz niewielką stabilnością (pojemność układu spada znacznie w miarę kolejnych cykli ładowania/rozładowania).

Niemniej, węgle aktywowane są obecnie kluczowymi materiałami elektrodowymi szeroko stosowanymi w urządzeniach komercyjnych. WA otrzymuje się wykorzystując syntetyczne bądź naturalne prekursory o wysokiej zawartości węgla w procesie pirolizy – wysokotemperaturowej modyfikacji w obecności gazu obojętnego oraz aktywacji chemicznej (KOH, H₃PO₄, ZnCl₂) lub fizycznej (CO₂, para wodna). W skali przemysłowej WA produkowany jest głównie z wykorzystaniem metody fizycznej za pomocą dwutlenku węgla lub pary wodnej (Kuraray, Norit). Warto zaznaczyć, że niektóre procesy aktywacji, np. za pomocą zasady potasowej, trudno wprowadzić do produkcji na skalę przemysłową ze względu na agresywny charakter związku prowadzący do degradacji stosowanego sprzętu, skomplikowany proces mycia oraz związane z tym wysokie koszty produkcji WA.

Węgłe aktywowane produkowane z biomasy zyskują coraz większą popularność ze względu na wykorzystywanie prekursorów odnawialnych i powszechnie dostępnych. Dodatkowo szybko rozwijającym się kierunkiem badawczym jest wykorzystanie biomasy odpadowej pochodzącej z przemysłu rolniczego (kolby kukurydzy) oraz spożywczego (pestki, łupiny orzecha włoskiego, pistacji). WA pozyskiwane z biomasy cechują się niezwykleymi właściwościami wynikającymi z obecności stosunkowo wysokiej zawartości pierwiastków innych niż węgiel, (głównie azotu, siarki, tlenu, boru, fosforu czy fluoru) zapewniających dodatkowy wkład do całkowitej pojemności wynikający z pseudopojemności. Ponadto obecność grup karboksylowych na powierzchni WA prowadzi do uzyskania hydrofilowej powierzchni, dzięki której wzrasta zwilżalność materiału elektrodowego przez wodny elektrolit, a tym samym wzrasta pojemność właściwa [29,30]. Azot w strukturze węglowej może występować z ładunkiem dodatnim lub ujemnym. Atomy azotu z dodatnim ładunkiem (N czwartorzędowy lub pirydynowy) mogą pełnić funkcję donorów elektronów zwiększając nie tylko zwilżalność, ale również przewodnictwo materiału węglowego. Ujemnie naładowane pirolowe i pirydynowe atomy N mogą brać udział w reakcjach faradajowskich [31] zwiększając tym samym udział pseudopojemności w całkowitej pojemności materiału elektrodowego. Wprowadzenie

siarki do struktury węgla aktywowanych prowadzi do zwiększenia ilości defektów i wakansów, przez co w trakcie ładowania i rozładowania materiał elektrodowy może pomieścić więcej elektrolitu. Zastąpienie części atomów węgla większymi atomami siarki może prowadzić do zwiększenia powierzchni aktywnej oraz objętości porów, a to z kolei do skrócenia drogi dyfuzji dla jonów i elektronów. Siarka tiofenowa (C-S-C) może natomiast stanowić miejsce aktywne (ang. *active site*) do redukcji tlenu poprawiając tym samym stabilność w trakcie procesu ładowania/rozładowania [32].

Niezależnie od rodzaju prekursora (pochodzenia naturalnego), po wygrzewaniu w wysokiej temperaturze, w atmosferze gazu obojętnego powstaje tzw. karbonizat (ang. *char*), który w procesie aktywacji przekształcany jest w węgiel aktywowany. Im większa jest dostępność prekursora, tym niższy koszt otrzymywanego węgla aktywnego. Do tej pory badano wykorzystanie różnego rodzaju prekursorów węgla aktywowanego, a wśród nich m.in. łupiny orzechów, pestki owoców, wodorosty, kwiaty, liście, czy też skórki owoców i warzyw. Największą popularnością wśród prekursorów węgla aktywowanego cieszy się łupina kokosa ze względu na dużą dostępność oraz zwartą strukturę, która zapewnia wysoką wydajność procesu [33]. Na obszarach, gdzie palmy kokosowe nie są uprawiane, łupinę kokosa zastąpić mogą łupiny orzechów lub inne rodzaje biomasy.

Pojemności elektryczne uzyskiwane dla węgla aktywowanych pochodzenia naturalnego wahają się w szerokim zakresie od 50 do nawet 350 F g⁻¹. Jednakże pomiary wykonywane są w różnych warunkach: galwanostaticzne ładowanie i rozładowanie od 20 mA g⁻¹ do nawet 50 A g⁻¹ oraz woltamperometria cykliczna od bardzo wolnej 20 mV s⁻¹ do stosunkowo dużej szybkości polaryzacji 5 V s⁻¹. Dodatkowo, najczęściej podaje się wartość pojemności w przeliczeniu na masę materiału aktywnego, a z praktycznego punktu widzenia to objętość, a nie masa jest kluczowym parametrem determinującym zastosowanie konkretnego urządzenia [34].

Wśród węgla aktywowanych pochodzenia naturalnego intensywnie badane są materiały bogate w azot. Obecność grup funkcyjnych zawierających azot posiada dwie zalety. Po pierwsze, wolna para elektronowa na orbitalu molekularnym azotu zwiększa znacznie gęstość elektronową (lepsza propagacja ładunku). Po drugie, przypuszcza się, że struktura pirydynowa wprowadza defekty w warstwach grafenowych zwiększając jednocześnie powierzchnię i pojemność materiału [35]. Węgla aktywowane bogate w azot mogą przyczyniać się do reakcji faradajowskich z uwagi na wysoce odwracalne protonowanie

azotu. Dowiedziono jednocześnie, że pojemności węgla aktywowanych bogatych w azot są znacznie niższe w elektrolitach wodnych o charakterze neutralnym oraz w elektrolitach organicznych ze względu na niewielką ilość protonów. Z tego też powodu, w celu osiągnięcia jak najwyższych pojemności badania przeprowadzane były w wodnym roztworze kwasu siarkowego (VI). Aczkolwiek udowodniono, że takie materiały są zdolne do efektywnego magazynowania i oddawania ładunku w elektrolicie siarczanu litu (2 M Li_2SO_4) [36], co pozwala na połączenie wysokiej pojemności materiału (720 F g^{-1}) z szerokim oknem potencjałowym (1.6 V). W wyniku takiego połączenia otrzymuje się wysokie gęstości energii 41 Mh kg^{-1} (w przeliczeniu na masę całego urządzenia) przy zachowaniu wysokiej gęstości mocy na poziomie 26 kW kg^{-1} (odpowiednio 63 Wh kg^{-1} oraz 44 kW kg^{-1} w przeliczeniu na masę materiału aktywnego).

W literaturze zaproponowano wiele bogatych w azot prekursorów węgla aktywowanych [36–41]. Na szczególną uwagę zasługuje jednak praca Rufforda i in. [42]. Przeprowadzili oni pirolizę, a następnie aktywację ziaren kawy za pomocą ZnCl_2 w celu uzyskania węgla aktywowanego o znacznej mikroporowatości. Pojemność właściwa mierzona w 1 M H_2SO_4 w przeliczeniu na masę jednej elektrody wyniosła 368 F g^{-1} , co w porównaniu do innych WA (typowo 80 - 300 F g^{-1} [43]) jest wysoką wartością.

Z kolei biopolimer obecny w wodorostach, alginian sodu, okazał się być doskonałym prekursorem do produkcji węgla aktywowanego bogatego w azot i tlen. Istotny jest fakt, że nie wykorzystano procesu aktywacji, co znacznie upraszcza produkcję takiego materiału oraz obniża jej koszt. Relatywnie niska temperatura pirolizy (600°C) jest kolejną zaletą [44]. Z kolei wśród wad wymienić należy niską wydajność procesu pirolizy (16%), dużą wilgotność biomasy i jej niska dostępność. Pojemność w przeliczeniu na masę uzyskaną w elektrolicie kwasowym dla WA z wodorostów jest porównywalna do pojemności komercyjnie dostępnego węgla aktywowanego „Maxsorb”. W przeliczeniu na jednostkę objętości uzyskany wynik był nawet dwukrotnie wyższy niż w przypadku materiału komercyjnego. Węgiel aktywowany uzyskany z alginianu sodu pozwolił również na zwiększenie potencjału urządzenia do 1,0 V (w porównaniu do 0,7 V dla „Maxsorb”) [44].

Należy jednak wspomnieć, że elektrolity kwasowe ze względu na konieczność zastosowania kolektorów prądowych z metali szlachetnych generują znaczne koszty, a zatem w ostatecznym rozrachunku stają się mało opłacalne [13]. Stąd też większość komercyjnie dostępnych kondensatorów elektrochemicznych pracuje w obecności

elektrolitów organicznych, z wykorzystaniem tanich i szeroko dostępnych kolektorów aluminiowych.

3.2.2. Polimery przewodzące elektronowo

Kolejnym przykładem materiału elektrodowego w kondensatorach elektrochemicznych obok węgla aktywowanych są polimery przewodzące. Zostały one odkryte w 1976 roku przez trzech naukowców: A. J. Heeger'a, A. MacDiarmid'a oraz H. Shirakawę, którzy zostali uhonorowani za swoje odkrycie w 2000 roku nagrodą Nobla w dziedzinie chemii. Szkielet polimerów przewodzących zbudowany jest z naprzemiennie rozmieszczonych wiązań podwójnych i pojedynczych. Orbitale p kolejnych atomów w łańcuchu polimeru zachodzą na siebie tworząc układ zdelokalizowanych elektronów typu π [45]. Stąd też symetria łańcucha (tj. liczba i rodzaj atomów w merze) determinuje strukturę elektronową polimeru. Polimery takie mogą posiadać zarówno właściwości półprzewodnikowe jak i metaliczne [46].

Klasycznym przykładem polimeru przewodzącego jest poliacetylen $(-CH)_n$ [45,46], w którym każdy atom węgla powiązany jest z jednym atomem wodoru (H) oraz dwoma sąsiednimi atomami C za pomocą wiązania σ oraz posiada jeden zdelokalizowany elektron typu π . Jeśli długości wiązań między atomami węgla w polimerze będą jednakowe, a na każdy mer będzie przypadać jeden zdelokalizowany elektron, wtedy polimer $(-CH)_n$ będzie wykazywał przewodność metaliczną. W rzeczywistości pasmo π w poliacetylenie jest podzielone na dwa orbitale: wiążący - π oraz antywiązący - π^* . Jako że każdy ze wspomnianych orbitali molekularnych może pomieścić dwa elektrony, orbital π jest całkowicie wypełniony, natomiast orbital π^* całkowicie pusty. Różnica energii pomiędzy najwyższym obsadzonym stanem w paśmie π , a najniższym stanem nieobsadzonym w paśmie π^* tworzy przerwę energetyczną. Struktura poliacetyleny o naprzemiennych wiązaniach pojedynczych i podwójnych jest charakterystyczna dla polimerów sprzężonych.

Przewodnictwo elektryczne polimerów przewodzących może być kontrolowane w pełnym zakresie od właściwości izolatora do przewodnictwa metalicznego poprzez zarówno domieszkowanie chemiczne, jak i elektrochemiczne. Neutralność ładunku zachowywana jest dzięki obecności przeciwjonów [46]. Stąd też polimery metaliczne (przewodniki elektronowe) to tak naprawdę sole. Przewodność elektryczna wynika z obecności swobodnych elektronów i możliwości ich poruszania się wzdłuż łańcucha polimerowego.

W konsekwencji domieszkowane sprzężone polimery są dobrymi przewodnikami elektronów z dwóch powodów:

a) Domieszkowanie wprowadza dodatkowe nośniki ładunku w strukturze elektronowej. Przeciwnie niż w przypadku półprzewodników nieorganicznych nie wprowadza się do układu pierwiastków ubogich i bogatych w elektrony, ale przeprowadza się częściowe utlenianie (domieszkowanie typu p) lub redukcję (typu n) makrocząsteczek polimeru, co skutkuje wytworzeniem jonorodników. Większość istniejących polimerów domieszkuje się poprzez utlenianie (typ p), gdyż polimery przewodzące w stanie zredukowanym szybko degradują łącząc się z tlenem atmosferycznym.

b) Nośnik ładunku w polimerze domieszkowanym silnie oddziałuje z sąsiednimi atomami łańcucha, co prowadzi do jego zdelokalizowania wzdłuż łańcucha makrocząstki. Taki elektron porusza się stosunkowo swobodnie pomiędzy kolejnymi centrami redoks polimeru. Proces taki można zapisać jako ciąg reakcji utleniania i redukcji.

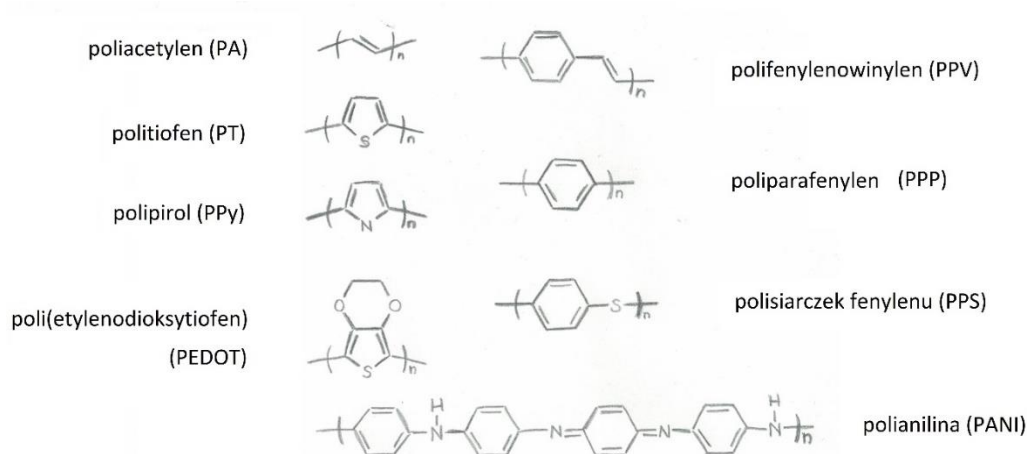
Elektrochemiczny proces domieszkowania został odkryty przez MacDiarmid'a i in. [45] w 1980 roku otwierając kolejną ścieżkę rozwoju nauki. Doprowadziło to do wykorzystania polimerów przewodzących w bateriach [47], kondensatorach elektrochemicznych [24,26,27,48], szklach elektrochromowych [49] oraz ogniwach elektrochemicznych emitujących światło [50].

Pomimo intensywnych badań nad polimerami przewodzącymi elektronowo do 1990 roku nie udało się stworzyć stabilnego polimeru o przewodnictwie metalicznym [45]. Problem ten został jednak rozwiązany dzięki badaniom nad polianiliną, PANI. Polimer ten badany był przez ponad sto lat z kilku względów: monomer – anilina jest stosunkowo tani, reakcja polimeryzacji zachodzi bezpośrednio i z dużą wydajnością (radnikowy mechanizm polimeryzacji), a sama polianilina jest wysoce stabilna. Jak pokazano w połowie lat 80. XX wieku przez MacDiarmida i in., polianilina staje się przewodząca na drodze dwóch niezależnych procesów: utlenianie (chemiczne bądź elektrochemiczne) leukoemeraldyny (bezbarwna forma polianiliny, całkowicie zredukowana) lub redukcji emeraldyny (niebieska, zawiera jednakowe ilości fragmentów formy utlenionej i zredukowanej) [51]. W obu przypadkach konieczna jest insercja przeciwjonu w celu zrównoważenia ładunku makrocząsteczki. Stąd też przewodząca polianilina jest solą.

W domieszkowaniu elektrochemicznym ładunek dostarczany jest przez elektrodę do polimeru, podczas gdy jony dyfundują do (lub z) struktury polimerowej z (lub do)

otaczającego elektrolitu w celu skompensowania ładunku elektrycznego. Poziom domieszkowania jest kontrolowany za pomocą potencjału pomiędzy polimerem przewodzącym oraz przeciwelektrodą. W czasie równowagi elektrochemicznej poziomy domieszkowania jest dokładnie określony poprzez wspomnianą różnicę potencjałów. Stąd też można uzyskać różne poziomy domieszkowania poprzez przyłożenie określonego potencjału do układu elektrochemicznego oraz utrzymaniu go aż do momentu uzyskania równowagi elektrochemicznej – prąd przepływający przez celę będzie dążył do zera [52].

Intensywne badania doprowadziły do odkrycia szeregu polimerów przewodzących, których przykłady pokazano na Rysunku 3.3. Wśród nich na szczególną uwagę zasługuje poli(3,4-etylenodioksytyofen) (PEDOT), który posiada najwyższą przewodność elektryczną spośród wszystkich polimerów przewodzących, cechuje się wysoką stabilnością oraz wykazuje najwyższą pojemność w przeliczeniu na jednostkę objętości. Stąd też właśnie ten polimer przewodzący wykorzystałam w moich badaniach.



Rysunek 3.3. Struktury molekularne wybranych polimerów sprzężonych, opracowanie własne.

3.2.3. Struktury metaloorganiczne

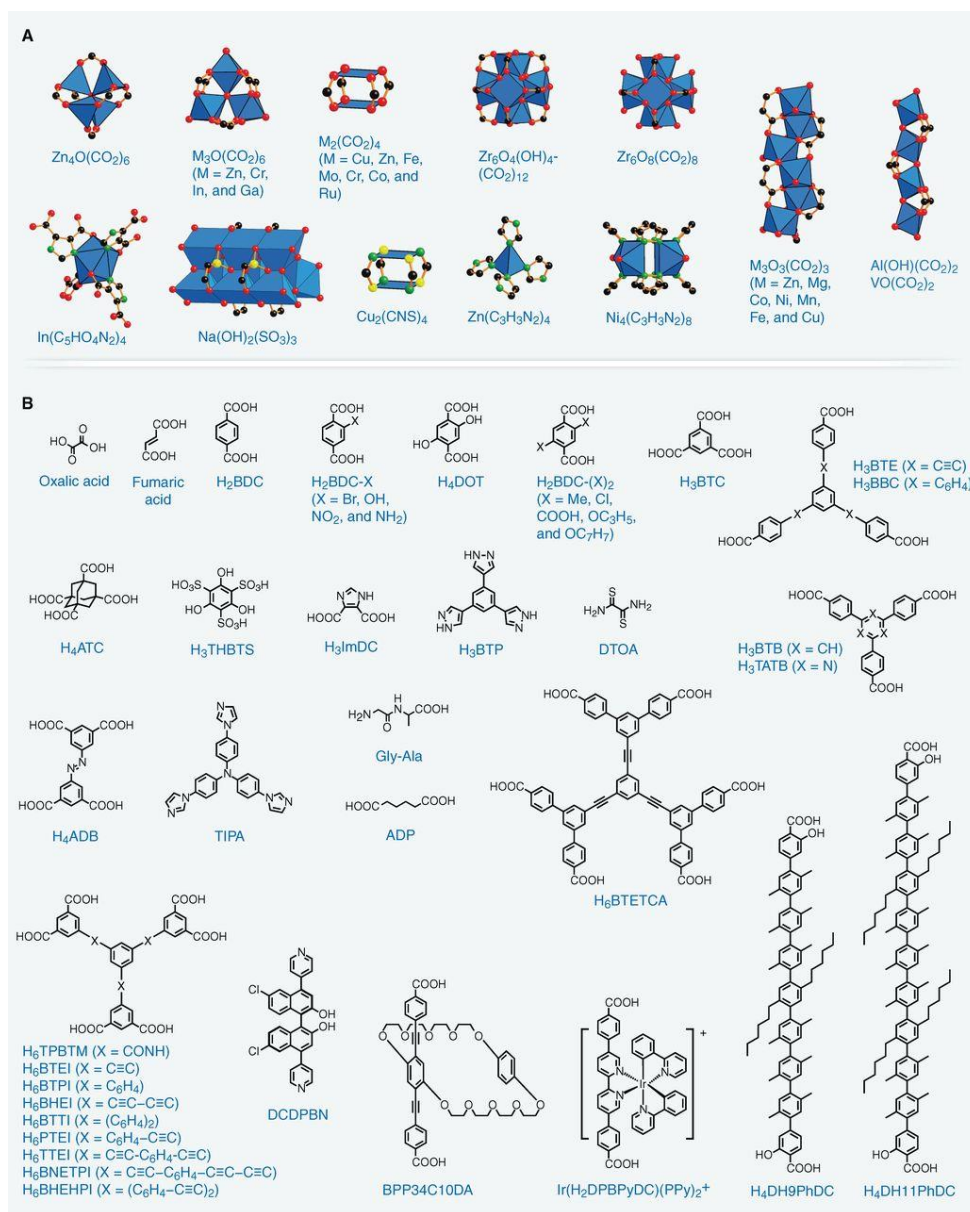
Pod hasłem struktur metaloorganicznych (*ang. metal-organic frameworks*, MOF) kryją się materiały zbudowane z jonu metalu (lub klastra metalu, czyli tzw. węzła metalicznego) połączonego za pomocą wiązań koordynacyjnych ze związkami organicznymi, zwanymi ligandami. Kationy metalu stanowią węzły, które za pomocą ramion – ligandów organicznych - tworzą trójwymiarową, rozgałęzioną, periodyczną strukturę przypominającą pustą w środku klatkę [53]. Ze względu na specyficzną budowę, struktury metaloorganiczne wykazują niezwykle wysokie wartości powierzchni właściwej [54,55].

MOF jest krystalicznym materiałem porowatym, w którym kształt i rozmiar porów można kontrolować poprzez zmianę węzła metalicznego bądź modyfikację struktury ligandów [55,56]. W 2012 roku doniesiono o syntezie dwóch związków metaloorganicznych: **NU-109E** oraz **NU-110E**, dla których wartości powierzchni właściwej (BET) wynoszą odpowiednio $7010 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ i $7140 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [57]. W obu strukturach rolę węzła metalicznego pełnią dwa atomy miedzi (Cu_2^{II}), które koordynowane są przez sześć jednakowych (dla danego MOF) ligandów. Ligandami struktur metaloorganicznych NU-109E oraz NU-110E są sześcioujemne aniony (L^{6-}) związków (LH_6). W tej samej pracy [57] Farha i współpracownicy podali nową teoretyczną granicę powierzchni właściwej dla związków MOF, która według obliczeń komputerowych wynosi $\sim 14\,600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Kolejna rekordowa wartość powierzchni właściwej – $7839 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ – została ogłoszona w 2018 roku przez Honicke i in. [58] dla związku DUT-60. Rolę węzła metalicznego pełni w nim Zn_4O^{6+} , który połączony jest z czterema jonami bbc^{3-} oraz dwoma bcpbd^{2-} . Rysunek 3.4 przedstawia przykłady węzłów metalicznych (sekcja A) oraz ligandów (sekcja B) wykorzystywanych do syntezy struktur metaloorganicznych [56].

Liczba możliwych kombinacji węzłów metalicznych z ligandem (bądź różnymi ligandami w ramach jednej struktury metaloorganicznej) jest niemal nieskończona. Nie dziwi więc wciąż rosnące zainteresowanie syntezą nowych struktur metaloorganicznych i poszukiwanie związków o coraz to wyższej powierzchni właściwej [54,55,57,58].

Należy jednak rozważyć jedną istotną kwestię, czy próby rozwinięcia powierzchni właściwej przyniosą poprawę właściwości adsorpcyjnych / elektrochemicznych / katalitycznych związków metaloorganicznych? Czy cała powierzchnia właściwa, mierzona techniką BET jest dostępna dla jonów/cząstek i czy może przynieść wymierne korzyści? Vanaraj i in. [59] zbadali właściwości elektrochemiczne trzech różnych związków MOF z Ni centrum metalicznym i różnymi ligandami: Imz-MOF, Imz+Adn-MOF oraz Adn-MOF w 3 M KOH w zakresie 0 – 0,5 V, prądem $0,19 \text{ A g}^{-1}$ uzyskując wartości pojemności odpowiednio ~ 407 , 80 oraz 60 mAh g^{-1} . Najwyższą powierzchnię właściwą ($513 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) w pomiarach BET spośród badanych związków uzyskał Imz-MOF, który wykazał również najwyższą wartość pojemności. Z kolei najniższą wartość powierzchni zmierzono dla Adn-MOF – $90 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, o najniższej pojemności. Ostatni z badanych związków: Imz+Adn-MOF posiada powierzchnię właściwą równą $262 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, około dwa razy mniejszą niż w przypadku Imz-MOF, natomiast jego pojemność jest aż pięciokrotnie niższa. Jest to jedynie jeden z przykładów potwierdzających tezę, że pojemność nie rośnie

liniowo z powierzchnią właściwą uzyskiwaną w pomiarze BET. Vanaraj i in. [59] przypisali tak wysoką wartość pojemności poprawie przewodności Imz-MOF w porównaniu do dwóch pozostałych struktur, wynikającej z przenoszenia elektronów z liganda na centrum metaliczne.



Rysunek 3.4. Wybrane przykłady cząstek budujących struktury metaloorganiczne: A. węzły metaliczne oraz B. ligandy koordynujące węzeł [56].

Metod syntezy struktur metaloorganicznych jest kilka, m.in. powolna dyfuzja, metoda hydrotermalna (solwotermalna), elektrochemiczna, mechanochemiczna bądź też metoda

ultradźwiękowa, która może być dodatkowo wspomagana podgrzewaniem za pomocą mikrofal [54,56,60,61].

Struktury metaloorganiczne znalazły szereg różnych zastosowań ze względu na łatwość modyfikacji ich struktury (już na etapie syntezy związku), możliwość kontroli ilości i rozmiaru porów, a co za tym idzie wielkości powierzchni właściwej [53–58,60,61]. Dzięki tym cechom wykorzystuje się je do rozdzielania i magazynowania gazów [62,63] (np. adsorpcja CO₂ czy też przechowywanie gazów paliwowych takich jak metan i wodór), jako nośniki leków [64] lub adsorbenty zanieczyszczeń [65], bądź też jako matryce do syntezy nanomateriałów [66]. Dzięki rozbudowanej powierzchni właściwej, MOF znajdują zastosowanie jako katalizatory, sensory oraz składniki materiałów elektrodowych w bateriach czy kondensatorach elektrochemicznych [67,68].

Ze względu na proste metody syntezy oraz wysokie wartości powierzchni właściwej związki metaloorganiczne są obiecującym materiałem elektrodowym. Zarówno kształt jak i rozmiar porów w kryształach MOF można kontrolować w dosyć prosty sposób – dobierając odpowiednio parametry oraz metodę syntezy. Ponadto skład i budowa MOF są w zasadzie nieograniczone – poprzez odpowiedni dobór ligandów oraz centrum metalicznego można uzyskać strukturę o pożądanym właściwościach. Jest to szczególnie ważna właściwość materiału elektrodowego, ze względu na konieczność doboru wielkości porów do rozmiaru jonów w elektrolicie. Główną wadą związków metaloorganicznych jest ich niska przewodność elektronowa, która w znaczny sposób ogranicza uzyskanie dobrych właściwości elektrochemicznych. Różne badania pokazały, że problem ten można w pewnym stopniu wyeliminować poprzez wytworzenie nanostruktur takich jak jednowymiarowe nanodruty czy nanowstążki, dwuwymiarowe nanoarkusze, czy też trójwymiarowe struktury sferyczne czy też przypominające kwiaty. Niestety poprawa przewodnictwa wynikająca z modyfikacji struktury jest niewystarczająca. Połączenie struktur MOF z innymi materiałami do magazynowania energii może doprowadzić do synergicznego działania i uzyskania wyższych pojemności niż wynikałoby to z matematycznego sumowania pojemności składników kompozytu [69]. Dotychczas zaproponowano kilka różnych połączeń MOF z przewodzącymi polimerami czy też materiałami węglowymi. Zastosowanie związków metaloorganicznych jako materiałów elektrodowych w superkondensatorach znajduje się dopiero we wczesnej fazie laboratoryjnej, jednak zintensyfikowane badania mogą doprowadzić do ich komercjalizacji w przyszłości ze względu na niedrogą i przyjazną-środowisku syntezę.

Dla przykładu Yaghi i in. [68] porównali działanie szeregu 23 różnych nanokrystalicznych związków MOF, domieszkowanych grafenem, jako materiałów elektrodowych w superkondensatorach, uzyskując nawet sześciokrotnie wyższe wartości pojemności właściwej wyrażonej na jednostkę powierzchni $5,085 \text{ mF cm}^{-2}$ w porównaniu do komercyjnego węgla aktywnego ($0,788 \text{ mF cm}^{-2}$). W przeliczeniu na jednostkę masy najwyższa uzyskana pojemność (nMOF-867, którego węzeł metaliczny opiera się na cyrkonie) wynosi 726 F g^{-1} (w przeliczeniu na masę jednej elektrody). Maksymalne wartości gęstości energii i mocy (w przeliczeniu na powierzchnię) wynoszą odpowiednio $3,85 \cdot 10^{-3} \text{ mWh cm}^{-2}$ i $8,67 \text{ mW cm}^{-2}$. Co ciekawe, tylko część przebadanych materiałów wykazywała aktywność redoks w zastosowanym elektrolicie ($1,0 \text{ M (C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ w acetonitrylu) uzyskując tym samym wyższe pojemności w porównaniu do związków niewykazujących takiej aktywności.

3.3. Ogniwa galwaniczne

Ogniwem galwanicznym nazywamy urządzenie zamieniające bezpośrednio energię chemiczną w elektryczną prądu stałego. W ogniwie zachodzą reakcje elektrochemiczne, czyli procesy chemiczne z przyłączeniem lub oddawaniem elektronu. Jak już wspomniano, ogniwo składa się z dwóch elektrod oddzielonych od siebie separatorem, nasączonym elektrolitem (przewodnikiem jonowym). Elektrolitem może być każda substancja, której cząsteczki w roztworze ulegają dysocjacji elektrolitycznej – rozpadają się na jony dodatnie i ujemne. Pomiędzy elektrodami i elektrolitem zachodzą reakcje chemiczne, które są źródłem różnicy potencjałów. W momencie, gdy przez ogniwo nie płynie prąd (układ otwarty), dana różnica potencjałów równa jest sile elektromotorycznej ogniwa (SEM). SEM ogniwa jest równa różnicy potencjałów elektrody o wyższym potencjale standardowym (katody) oraz elektrody o niższym potencjale (anody) [70,71]. Połączenie dwóch elektrod o różnych potencjałach względem roztworu obwodem zewnętrznym (przewodnikiem) spowoduje przepływ prądu.

W języku potocznym terminy „ogniwo” i „bateria” często używa się zamiennie. Z technicznego punktu widzenia natomiast baterią nazywamy zespół połączonych ze sobą ogniw. W większości urządzeń elektrycznych nie używa się pojedynczych źródeł zasilania (ogniw), a raczej baterii. Ogniwa połączone szeregowo pozwalają na uzyskanie wyższego potencjału (równego sumie potencjałów pojedynczych ogniw), a w układzie równoległym – wyższej pojemności (równej sumie pojemności ogniw składowych).

Podstawowy podział ogniw galwanicznych rozróżnia je pod względem możliwości ponownego wykorzystania na pierwotne (nie nadające się do ponownego użycia) i wtórne, które po rozładowaniu można ponownie naładować.

3.3.1. Ogniwa pierwotne

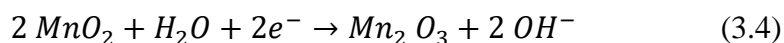
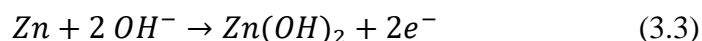
Pierwsze skonstruowane ogniwo opierało swoją zasadę działania na samoistnym powstaniu różnicy potencjałów pomiędzy dwoma różnymi metalami zanurzonymi w tym samym elektrolicie. Ogniwo takie jest źródłem napięcia, które ma ściśle określoną wartość i zależy od rodzaju metali oraz od zastosowanego elektrolitu. Mogą to być płytka miedziana oraz cynkowa zanurzone w roztworze kwasu siarkowego (VI). Takie ogniwo skonstruowane w 1799 roku nazwane zostało od nazwiska twórcy - ogniwem **Volty** i było źródłem napięcia o wartości 0,76 V [6,70,71].

Na bazie ogniwa Volty powstało wiele różnych ogniw, które znajdują praktyczne zastosowanie do dziś. Są to między innymi ogniwo Daniella ($\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+} \parallel \text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu}$ 1,1 V; 1836 r.), Leclanchego ($\text{Zn} \mid \text{NH}_4\text{Cl} \mid \text{MnO}_2, \text{C}$; 1866 r.), czy Westona ($\text{Cd} \mid \text{CdSO}_4 \mid \text{Hg}$; ~1,0185 V; 1893 r.).

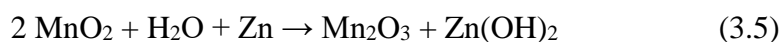
Najważniejsze rodzaje ogniw pierwotnych wraz z charakterystycznymi cechami zebrano w Tabeli 3.1. Są one wygodnym źródłem zasilania przenośnych urządzeń i elektroniki, tj. zegarki, zabawki, radia, latarki, aparaty fotograficzne i kamery, etc. Baterie pierwotne są w większości przypadków niedrogie, lekkie, wygodne w użyciu – działają bezobsługowo. Baterie pierwotne wyrzuca się po rozładowaniu, co rodzi niestety szereg problemów – gdyż w większości przypadków utylizacja ogniw nie jest prosta, a baterie wyrzucone do śmieci stanowią zagrożenie dla środowiska. Między innymi z tego powodu część ogniw nie jest już produkowana, jak np. ogniwa rtęciowe – ze względu na toksyczne właściwości rtęci. Poniżej szerzej opisano jedynie wybrane ogniwa, powszechnie dostępne i szeroko stosowane: ogniwa alkaliczne oraz ogniwa litowe.

Projekt ogniwa alkalicznego opracował w 1949 roku Lewis Urry dla firmy Eveready Battery Company [72]. Zbudowane jest ono z dwóch elektrod: anody będącej sproszkowanym cynkiem oraz katody ze sproszkowanego manganu (IV) z dodatkiem węgla, które oddzielone są od siebie warstwą alkalicznego (zasadowego) roztworu pełniącego funkcję elektrolitu. Napięcie znamionowe baterii sięga 1,5 V, zaś pojemność

2500 mAh. Zasada działania opiera się na przebiegu dwóch sprzężonych ze sobą reakcji chemicznych pomiędzy cynkiem na anodzie (3.3) oraz tlenkiem manganu (3.4) na katodzie.



Obie te reakcje sumarycznie zapisano za pomocą równania (3.5)



Mangan na katodzie obniża stopień utlenienia z +IV na +III i w reakcji z wodą tworzy się tlenek manganu (III). W reakcji tej Mn ulega zatem redukcji przyjmując elektrony, które wytwarzane są w reakcji utleniania przebiegającej na anodzie [6]. Cynk reagując z anionem wodorotlenowym podwyższa swój stopień utlenienia z 0 na +II. W wyniku tej reakcji powstaje wodorotlenek cynku oraz uwalniane są dwa mole elektronów na każdy jeden przereagowany mol atomów cynku. W celu dostarczenia elektronów z anody do katody są one transportowane przez obwód zewnętrzny. W ten sposób przepływające ładunki mogą wykonywać pracę. Niemniej, zachodzące procesy chemiczne na obu elektrodach są nieodwracalne, a więc będą przebiegać dopóty, dopóki nie wyczerpie się któryś z substratów reakcji redoks.

Pomimo wielu zalet wymienionych w Tabeli 3.1, jak tani koszt, niewielka masa czy też prostota produkcji, ogniwa pierwotne generują dużo odpadów, których można uniknąć zastępując je ogniwami wtórnymi.

Tabela 3.1 Przykłady stosowanych komercyjnie ogniw pierwotnych wraz z ich charakterystycznymi cechami oraz przykładami zastosowań.

Rodzaj ogniwa pierwotnego	Elektrolit	Napięcie znamionowe	Charakterystyczne cechy	Przykłady zastosowań
Cynkowo-węglowe	chlerek amonu	1,5 V	powszechnie dostępne, niski koszt, różnorodność rozmiarów, stosunkowo niska wydajność	radia, zabawki, zegary, czujniki dymu
Magnezowo-manganowe (Mg/MnO ₂)	wodorotlenek metalu alkalicznego	1,9 – 2,0 V	wysoka pojemność, długi okres trwałości	radia wojskowe i lotnicze
Rtęciowe (Zn/HgO)	wodorotlenek sodu lub potasu	1,35 V	bardzo duża pojemność, długi okres trwałości, bardzo stabilne (ale niskie) napięcie, toksyczne	medyczne (aparaty słuchowe, rozruszniki serca), aparaty fotograficzne, kamery; dziś nieprodukowane
Alkaliczne (Zn/KOH/MnO ₂)	wodorotlenek potasu	1,5 V	bardzo popularne, umiarkowany koszt, wysoka wydajność, stosunkowo wysoka gęstość energii	najpopularniejsze ogniwa pierwotne (zabawki, latarki)
Srebrowo-cynkowe (Zn/Ag ₂ O)	wodorotlenek metalu alkalicznego (KOH lub NaOH)	1,55 V	najwyższa pojemność, drogie, stabilne napięcie w trakcie rozładowania	aparaty słuchowe, pagery, aparaty fotograficzne
cynkowo-powietrzne	KOH (stężenie ok. 30%)	1,4 V	wrażliwość na warunki zewnętrzne (zbyt duża i zbyt mała wilgotność powietrza), wysoka gęstość energii, stabilne napięcie, wymaga ręcznej aktywacji	aparaty słuchowe, urządzenia telemetryczne
Lit/ciekła katoda	ciekły bądź stały	≥3,0 V	wysoka gęstość energii, dobra wydajność, szeroki temperaturowy zakres pracy	szeroki zakres zastosowań o pojemności w granicach 1 – 10 000 Ah
Lit/Stała katoda	ciekły bądź stały	1,5 - 3,9 V	wysoka gęstość energii, wydajne w niskich temperaturach, długi okres trwałości	zamiennik dla ogniw guzikowych i cylindrycznych

3.3.2. Ogniwa wtórne

Główną zaletą ogniw wtórnych jest możliwość ich ponownego wykorzystania po rozładowaniu. W większości przypadków są one droższe od ogniw pierwotnych, jednak biorąc pod uwagę możliwość ponownego wykorzystania – ostateczny koszt jest niższy niż w przypadku stosowania szeregu ogniw pierwotnych. Nie można zapominać również o czynniku środowiskowym – zastosowanie ogniw wtórnych obniża ilość generowanych odpadów. Ogniwa wtórne znalazły zastosowanie w dwóch głównych gałęziach: urządzeniach do magazynowania energii (tj. UPS czy hybrydowe pojazdy elektryczne) oraz do zasilania przenośnych urządzeń zarówno elektrycznych (np. odkurzacze, elektronarzędzia, itp.), jak i elektronicznych (np. telefony, tablety, laptopy, itp.). W zasadzie możemy spodziewać się występowania ogniw wtórnych wszędzie tam, gdzie pojawia się w nazwie „bezbaterowy”. Aktualnie na rynku dostępnych jest wiele ogniw, które można ponownie naładować. W Tabeli 3.2. przedstawiono różne typy ogniw ładowalnych oraz ich charakterystyczne cechy.

Każde ogniwo posiada zarówno wady, jak i zalety – będą zatem, w zależności od właściwości znajdować zastosowanie w różnych urządzeniach. Dla przykładu, ogniwa kwasowo-ołowiowe są bardzo dojrzałą technologią, powszechnie wykorzystywaną przez społeczeństwo. Pomimo bardzo niskiego stosunku magazynowanej energii do masy i objętości ogniwa, baterie kwasowo-ołowiowe są szeroko stosowane w wielu gałęziach przemysłu ze względu na niski koszt oraz możliwość dostarczenia bardzo wysokich prądów (przez niezbyt długi czas). Baterie kwasowo-ołowiowe są najczęściej wybieranym i najlepiej sprawdzonym pod względem wydajności rozwiązaniem zasilania awaryjnego dla większości tradycyjnych zastosowań przemysłowych. Są one stosowane tam, gdzie łatwo o selektywną zbiórkę (akumulatory samochodowe, urządzenia UPS, systemy zasilające linie produkcyjne lub elementy maszyn). Ze względu na wykorzystanie wodnego elektrolitu, recykling ogniw kwasowo-ołowiowych jest stosunkowo prosty, szczególnie w porównaniu do baterii litowo-jonowych. W ciągu ostatnich 20 lat żywotność ogniw kwasowo-ołowiowych wzrosła o 30-35%.

Tabela 3.2 Przykłady komercyjnie stosowanych ogniw wtórnych wraz z ich charakterystycznymi cechami oraz przykładami zastosowań.

Rodzaj ogniwa wtórnego	Katoda	Anoda	Elektrolit	Napięcie znamionowe	Charakterystyczne cechy	Zastosowanie
Kwasowo - ołowiowe	PbO ₂	Pb metaliczny	ok. 37% roztwór H ₂ SO ₄	2,0 V	1 Ah – 12 kAh, powstaje siarczan ołowiu, który może przechodzić w stan krystaliczny obniżając pojemność, zalecane wolne ładowanie	akumulatory pojazdów spalinowych, pojazdy elektryczne, hybrydowe; magazynowanie energii, zasilanie awaryjne
Niklowo-kadmowe	NiO(OH)	Cd	KOH	1,2 V	długa żywotność, wysoki prąd rozładowania, możliwość pracy w ekstremalnych temperaturach (krótko nawet do -50°C i +70°C; powinny być ładowane i rozładowywane w pełnych cyklach („efekt pamięci”); zalecane niskie prądy C/10	elektronarzędzia, urządzenia medyczne, lotnictwo, UPS
Niklowo-metalowo-wodorkowe	Ni	stop metali ziem rzadkich lub niklu z innymi metalami (np. V, Ti, Zr, Ni, Cr, Co, Fe)	zasadowy, najczęściej KOH	1,2 V	wysoka gęstość energii, „efekt leniwej baterii” - niecałkowite rozładowanie powoduje spadek napięcia znamionowego po regeneracji, szybszy czas samorozładowania, krótsza żywotność	urządzenia medyczne, zastosowania przemysłowe, samochody hybrydowe; dostępne powszechnie jako AA oraz AAA
Litowo-jonowe	NMC (LiNi _x Mn _y Co _z O ₂) NCA (LiNiCoAlO ₂) LMO (LiMn ₂ O ₄) LFP (LiFePO ₄) LCO (LiCoO ₂)	grafit LTO (Li ₄ Ti ₅ O ₁₂) twarde węgle krzem/węgiel stop cyna/kobalt	ciekły bądź stały	ok. 3,6 V	brak „efektu pamięci” oraz „efektu leniwej baterii”, ładowanie baterii w temperaturach <5°C oraz >30°C grozi uszkodzeniem lub pożarem; przeładowanie, przegrzanie oraz nadmierne rozładowanie (długotrwałe utrzymywanie w stanie rozładowania) przyspieszają starzenie	pojazdy elektryczne, hybrydowe, przenośne urządzenia, m.in. laptopy, telefony, etc., stacjonarne magazyny energii przy odnawialnych źródłach energii



Po ogniwach kwasowo-ołowiowych na rynku pojawiły się ogniwa niklowe, tj. niklowo-kadmowe (NiCd) oraz niklowo-wodorkowe (NiMH). Ostatnie, wykazuje wyższą pojemność oraz wymaga mniejszej pracy ze strony użytkownika, niż w przypadku ogniw NiCd. Pomimo takich zalet, jak utrzymywanie napięcia podczas przerw w użytkowaniu oraz niskiego poziomu samorozładowania, odchodzi się od stosowania ogniw NiCd ze względu na toksyczność kadmu. Rządy wielu państw Europy wprowadziły już ograniczenia w stosowaniu ogniw NiCd, które zastępowane są przez NiMH. Ponadto, ogniwa niklowo-kadmowe posiadają dosyć poważną wadę, tzw. „efekt pamięci”, który przyczynia się do zmniejszenia pojemności ogniwa. Pod względem gęstości energii i mocy obie technologie ogniw opartych na niklu plasują się pomiędzy ogniwami kwasowo-ołowiowymi oraz litowo-jonowymi [73].

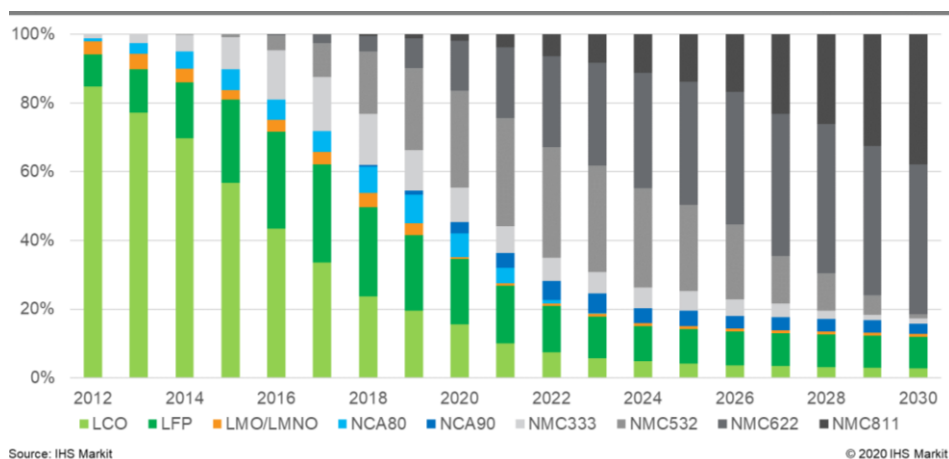
Tabela 3.3 Zestawienie przykładów najczęściej stosowanych materiałów elektrodowych w bateriach Li-ion.

Komercyjnie stosowane materiały anodowe w ogniwach litowo-jonowych	Komercyjnie stosowane materiały katodowe w ogniwach litowo-jonowych
Naturalny grafit	fosforan litowo-żelazowy LFP
Sztuczny grafit	tlenek litowo-żelazowo-kobaltowy (LFC)
LTO ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)	tlenek litowo-niklowo-manganowo-kobaltowy (NMC)
krzem/węgiel	tlenek litowo-niklowo-kobaltowo-aluminiowy (NCA)
inne materiały	tlenek litowo-manganowy (LMO)

Ogniwa niklowo-metalowo-wodorkowe z kolei, straciły znaczny udział w rynku baterii na rzecz ogniw litowo-jonowych, ze względu na wyższą gęstość energii oraz mniejszy rozmiar i wagę tych ostatnich. Rynek ogniw litowo-jonowych jest ogromny – szacuje się, że od roku 1991, kiedy to Sony i Ashai Kasei wprowadziły na rynek pierwszą komercyjną baterię Li-ion osiągnął pułap 44,5 miliardów USD. Prognozy przewidują, że do 2031 roku, będzie to 135,1 miliardów USD ze skumulowanym rocznym wskaźnikiem wzrostu na poziomie 13,1%. Rynek baterii litowo-jonowych napędzany jest rosnącym sektorem energii odnawialnej, a także wzrastającą popularnością pojazdów elektrycznych. Od powstania pierwszego komercyjnego ogniwa litowo-jonowego, (które wykorzystywało poliacetylen oraz tlenek litowo-kobaltowy, LiCoO_2 jako odpowiednio materiał anodowy i katodowy) opracowano wiele różnych materiałów elektrodowych do baterii Li-ion. Przykłady

najczęściej stosowanych komercyjnie materiałów anodowych i katodowych w bateriach litowo-jonowych zestawiono w Tabeli 3.3.

Serce ogniw litowo-jonowych stanowi materiał katodowy będący związkami litu, którego skład podlega ciągłym zmianom, co potwierdza Rysunek 3.5.



Rysunek 3.5. Rynek komercyjnie stosowanych materiałów katodowych wraz z prognozą rozwoju od 2020 do roku 2030; LCO = LiCoO_2 , LFP = LiFePO_4 , LMO = LiMn_2O_4 , LMNO = $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$, NCA80 = $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,16}\text{Al}_{0,04}\text{O}_2$, NCA90 = $\text{LiNi}_{0,9}\text{Co}_{0,09}\text{Al}_{0,01}\text{O}_2$, NMC XYZ = $\text{LiNi}_{0,x}\text{Mn}_{0,y}\text{Co}_{0,z}\text{O}_2$ [74].

Katody oparte na tlenku litowo-kobaltowym, które w składzie posiadają aż 60% kobaltu tracą udział w rynku baterii Li-ion na rzecz tlenku litowo-niklowo-manganowo-kobaltowego, charakteryzującego się wyższą gęstością energii. Katody NMC posiadają niecałe 20% kobaltu w swej strukturze i wykorzystywane są do zasilania wysoce wydajnych pojazdów elektrycznych dalekiego zasięgu. Katody NMC również doświadczają zmiany składu – od bogatego w kobalt po bogaty w nikiel – jak pokazuje Rysunek 3.5.

Cena materiału katodowego rośnie wraz z ilością kobaltu w strukturze, natomiast wyższa zawartość niklu prowadzi do wyższych gęstości energii [74]. Kobalt z kolei potrzebny jest do uzyskania stabilnej struktury materiału katodowego, stąd też ciągle około 50% światowej produkcji kobaltu wykorzystuje się do produkcji ogniw Li-ion. Fosforan litowo-żelazowy oraz tlenek litowo-manganowy powoli tracą na znaczeniu przez niską gęstość energii. Niemniej, LFP nadal pozostaje na rynku dzięki niskiej cenie oraz braku zależności od łańcucha dostaw kobaltu i niklu. Wydobycie Co skoncentrowane jest głównie w Demokratycznej Republice Konga i wiąże się z wieloma obawami, zarówno z brakiem stabilności politycznej tego kraju, jak i wyzyskiwaniem pracowników kopalni [75]. W bardzo łatwy sposób kontrolować ceny surowców, jeśli ma się monopol na jego

wydobycie – stąd obawy o wzrost kosztów Co, skoro popyt na ładowalne baterie stale rośnie. Ponadto dochodzą aspekty społeczne - szacuje się, że około 2% światowej podaży kobaltu jest wynikiem pracy dzieci. Co więcej, około 99% kobaltu wydobywa się jako produkt uboczny przy wydobyciu miedzi i niklu, co w znacznym stopniu uzależnia wydobywanie Co od popytu na Cu i Ni. Zarówno kobalt, jak i lit są określane mianem materiałów krytycznych ze względu na ich niewielką zawartość w skorupie ziemskiej. Szacuje się, że ilość tych pierwiastków w skorupie ziemskiej to zaledwie 15-30ppm oraz 20-70ppm (wagowo) odpowiednio dla kobaltu i litu.

W roku 2000 około 9% światowego wydobycia litu wykorzystywano do produkcji baterii Li-ion, w 2020 – udział ten wzrósł do 66%, a prognozy pokazują, że w 2030 roku ma to być aż 90%. Lit wydobywany jest jedynie w kilku miejscach na ziemi – Australii (spodumen), a także Chile i Argentynie (solanki gruntowe bogate w lit). W ciągu ostatnich dziesięciu lat cena litu drastycznie wzrosła. Od 2011 do 2018 roku cena litu o czystości potrzebnej do wytworzenia ogniwa Li-ion wzrosła o zawrotne 228%. Wzrost ceny litu od roku 2015 do 2018 wynosił aż 162% (Barside, 2022). Wzrost ten jest podobny we wszystkich krajach ze względu na rosnące zapotrzebowania na baterie Li-ion, głównie w celu zasilania elektrycznych pojazdów, ale również przenośnych urządzeń zasilanych ładowalnymi bateriami. Jako że popyt na pojazdy elektryczne i akumulatory Li-ion stale rośnie, przewiduje się dalszy wzrost cen litu.

Nowym kierunkiem badań naukowych jest tworzenie ogniw nie-litowo-jonowych z uwagi na rosnące ceny litu i kobaltu, a także obawy przed niestabilną polityką w miejscach wydobycia.

4. BATERIE NIE-LITOWO-JONOWE (ANG. POST-LITHIUM-ION)

Od momentu wprowadzenia na rynek elektrycznych pojazdów, smartfonów, tabletów i innych niewielkich przenośnych urządzeń zasilanych energią elektryczną odnotowuje się drastyczny wzrost zapotrzebowania na ogniwa elektrochemiczne i baterie. Ze względu na ograniczony czas życia baterii litowo-jonowych, co roku produkowana jest ogromna ilość zużytych baterii, które należy zutylizować bądź też poddać recyklingowi, gdyż stanowią one bezpośrednie zagrożenie dla środowiska. Liczba zużytych baterii będzie rosła ze względu na politykę wprowadzaną w krajach Unii Europejskiej dotyczących zmian

klimatycznych (nacisk na eliminowanie pojazdów spalinowych i zastąpienie ich elektrycznymi lub hybrydowymi, oraz gwałtowny rozwój odnawialnych źródeł energii, które wymagają stacjonarnych magazynów energii elektrycznej). Jednocześnie wzrost cen litu i kobaltu przyczynił się do zintensyfikowania badań nad tzw. technologią nie-litowo-jonową (ang. *post-lithium-ion*). Prognozy dostępności pierwiastków chemicznych wykorzystywanych do wytworzenia materiałów katodowych w bateriach Li-ion również są niepokojące. Wedle przypuszczeń już w przeciągu kilkunastu lat produkcja litu oraz kobaltu nie zaspokoi zapotrzebowania na te pierwiastki. Jak donosi Komisja Europejska w swoim raporcie ws. surowców krytycznych z 2020 roku [76], już do 2030 roku zapotrzebowanie w Europie na lit wzrośnie 18-krotnie, a do roku 2050 – nawet 60-krotnie. Dodatkowo, rozkład surowców Li i Co na powierzchni kuli ziemskiej jest niejednorodny, a miejsca wydobywania znajdują się głównie na terenach niestabilnych politycznie, tj. Chile – kopalnie litu oraz Demokratyczna Republika Kongo i Zambia – kopalnie kobaltu. Stąd też duży nacisk kładzie się na znalezienie alternatywy bądź też częściowego zastąpienia magazynów opartych na jonach litu ogniwami w postaci baterii M-ion. W tym podejściu wykorzystuje się szerzej dostępne pierwiastki, takie jak: Na, K, Mg, Ca, Zn czy Al. Wśród wymienionych największym zainteresowaniem cieszą się ogniwa sodowo-jonowe, o czym świadczy gwałtowny wzrost liczby publikacji w tym temacie. Ogniwa Na-ion zdominowały tematykę ogniw nie-litowo-jonowych do tego stopnia, że obecnie są one uważane za technologię najbliższą komercjalizacji. Sód w przeciwieństwie do litu jest pierwiastkiem obficie występującym w skorupie ziemskiej (2,6 wag% w porównaniu do 20 ppm dla litu). Sód pozyskuje się głównie z soli kamiennej, znajdującej się pod warstwą skał osadowych, a także z wody morskiej, w której sód występuje w postaci jonów Na^+ . Zarówno w ogniwach Li-ion jak i Na-ion, mechanizm pracy opiera się na zjawisku interkalacji/deinterkalacji. Ze względu na większy promień jonowy sodu (0,102 nm) niż litu (0,076 nm), materiały interkalacyjne w ogniwach Na-ion szybciej ulegają degradacji w porównaniu do tych wykorzystywanych w ogniwach Li-ion. Z kolei wyższa masa molowa sodu (22,99 g/mol w porównaniu do 6,97 g/mol dla Li) sprawia, że materiały katodowe dla baterii Na-ion charakteryzują się niższą teoretyczną pojemnością w przeliczeniu na masę czy objętość. Ogniwa sodowe znajdują zatem zastosowanie w wielkoskalowych systemach magazynowania energii, gdzie stosunek objętości do masy baterii nie jest jej kluczowym parametrem. Ogniwa Na-ion na tym etapie rozwoju nie są jednak atrakcyjną alternatywą dla zasilania przenośnej elektroniki czy też pojazdów elektrycznych ze względu na niższą gęstość magazynowanej energii oraz niższą stabilność,

skutkującą krótszą żywotnością baterii. Stąd też coraz większy nacisk kładzie się na poprawę zarówno pojemności, jak i stabilności pracy tychże ogniw. Naukowcy starają się udoskonalić zarówno materiały katodowe, jak i anodowe oraz elektrolit, a także techniki produkcji, aby zwiększyć wydajność elektrochemiczną baterii Na-ion [77]. Kilka firm zdażyło już opracować prototypy baterii sodowo jonowych, a wśród nich są:

- SVolt Energy – 110 Wh kg^{-1}
- Contemporary Amperex Technology Co., Ltd. (CATL) – 160 Wh kg^{-1} , katoda: analogi błękitu pruskiego (*ang. Prussian Blue Analogs*, PBA), anoda: tzw. twarde węgiel (*ang. hard carbon*, HC);
- Faradion ($140\text{-}160 \text{ Wh kg}^{-1}$ dla pojemności 32 Ah [78], katoda: warstwowe tlenki typu O2 i P2, anoda: HC),
- HiNa Battery ($\sim 300 \text{ Wh kg}^{-1}$ [79], 2019 r., katoda: tlenkowa – typu O3, anoda: miękki węgiel (*ang. soft carbon*, SC)),
- Altris (katoda: PBA, anoda: HC),
- Natron Energy (katoda i anoda: PBA),
- Novasis energies (katoda PBA, anoda HC, $100\text{-}130 \text{ Wh kg}^{-1}$ [80]),
- TIAMAT ($\sim 122 \text{ Wh kg}^{-1}$ dla prądu 1C = 128 mAh g^{-1} [81], katoda: $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ (NVPF), anoda: HC),
- Rechargion Industries (katoda: NVPF, anoda: HC) i in.

Gęstość prądu stosowaną w pomiarach elektrochemicznych właściwości baterii bardzo często wyraża się jako ułamek prądu 1C – czyli prądu, dla którego materiał naładuje się całkowicie w czasie jednej godziny. Należy pamiętać, że wartość 1C jest ściśle związana z teoretyczną pojemnością materiału. Dla prądu 2C materiał elektrodowy naładuje się w pół godziny, a dla C/2 – w czasie 2 h. Przykładowo, prąd 1C dla grafenu w bateriach litowo-jonowych wynosi 372 mA g^{-1} i bardzo często wartość ta jest wykorzystywana jako odniesienie dla innych materiałów anodowych, które nie mają określonej teoretycznej pojemności (również w przypadku baterii Na-ion). W przypadku materiałów katodowych, pojemność teoretyczną (C_{teor}) można wyznaczyć na podstawie wzoru (4.1).

$$C_{teor} = \frac{z \cdot F}{M} \quad (4.1)$$

gdzie: z – liczba elektronów biorąca udział w reakcji elektrodowej,

F – stała Faraday’a ($F = 96\,485 \text{ C mol}^{-1}$)

M – masa molowa materiału katodowego.

4.1. Komponenty ogniwa Na-ion

Lit i sód jako metale alkaliczne posiadają wiele wspólnych cech, przez co zakłada się, że wiedzę zdobytą podczas badania ogniw li-jonowych można analogicznie wykorzystać w przypadku ogniw sodowo-jonowych. Część komponentów w bateriach Na-ion powstaje poprzez analogię do ogniw Li-ion – tak w przypadku elektrolitów (LiPF_6 zastąpiono NaPF_6 stosując takie same rozpuszczalniki) jak i materiałów katodowych (dla przykładu: NaCoO_2 zamiast LiCoO_2 , NaMn_2O_4 - LiMn_2O_4 , NaFePO_4 - LiFePO_4) [82–84]. Jednakże, kation sodu Na^+ posiada większy promień od kationu Li^+ , co bezpośrednio wpływa na transport masy i pojemność w procesach elektrochemicznych. To sprawia, że wiele doskonałych materiałów katodowych i anodowych stosowanych w bateriach Li-ion nie nadaje się do ogniw Na-ion. W przypadku sodowych odpowiedników litowych materiałów katodowych, doskonały przykład to duety LiMnPO_4 oraz NaMnPO_4 bądź też LiFePO_4 oraz NaFePO_4 . W obu przypadkach sodowy odpowiednik występuje w dwóch różnych odmianach polimorficznych, z których struktura stabilna termodynamicznie jest nieaktywna elektrochemicznie [85]. Najbardziej rozpowszechniona anoda wykorzystywana w ładowalnych bateriach Li-ion również nie jest dobrym wyborem w przypadku anody do baterii Na-ion. Grafit, cechuje stosunkowo niski koszt, szeroka dostępność, a jako materiał anodowy w bateriach Li-ion charakteryzuje go wysoka gęstość energii i mocy, a także bardzo długi czas pracy. Stąd też od momentu pojawienia się na rynku baterii Li-ion posiada on największy udział w rynku anod, który sięga 98%, pozostawiając zaledwie 2% udziału dla pozostałych, tj. LTO ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$), węgiel/krzem, węgiel/cyna i.in. Nie dziwi więc chęć wykorzystania grafitu jako materiału anodowego w bateriach sodowo-jonowych. Niestety, bez odpowiedniej modyfikacji możliwość magazynowania litu pomiędzy płaszczyznami grafenowymi jest bardzo ograniczona.

4.1.1. Anoda

Uważa się, że materiały węglowe są najbardziej obiecującym materiałem anodowym w bateriach sodowo-jonowych ze względu na niski koszt, ogólnodostępność, a także zróżnicowanie pod względem struktury jak i właściwości. Wśród nich wyróżnia się w szczególności grafit i jego pochodne oraz tzw. miękkie i twarde węgle. Jak już wspomniano, kationy sodu nie mogą być interkalowane do grafitu na takim samym poziomie, jak jony litu. Odległości międzypłaszczyznowe w graficie mogą się różnić w zależności od metody syntezy w zakresie od 0,332 nm do nawet 0,416 nm [86]. Niestety, w półogniwach sodowo-jonowych grafit wykazuje zaledwie $<35 \text{ mAh g}^{-1}$ pojemności [87,88]. Stąd też pojawiła się potrzeba znalezienia materiałów węglowych o większych odległościach międzypłaszczyznowych. Wen i in. [89] oraz Li i in. [90] zsyntezowali grafit ekspandowany o odległościach międzypłaszczyznowych wynoszących nawet ok. 0,43 nm. Większe odległości między kolejnymi warstwami grafenowymi w porównaniu do grafitu pozwoliły na uzyskanie stosunkowo wysokich pojemności w bateriach sodowo-jonowych. Wen i in. uzyskali 280 mAh g^{-1} oraz 180 mAh g^{-1} odpowiednio dla prądów 20 mA g^{-1} oraz 100 mA g^{-1} [89]. Z kolei Li i in. donoszą [90], że uzyskali pojemności: 212 mAh g^{-1} , 166 mAh g^{-1} oraz 123 mAh g^{-1} dla prądów odpowiednio 50 mA g^{-1} , 100 mA g^{-1} oraz 1 A g^{-1} . Wiele innych materiałów zostało zaproponowanych jako anody w ogniwach Na-ion, o których więcej można przeczytać m.in. w pracy Hou et al. „Carbon Anode Materials for Advanced Sodium-Ion Batteries” [91]. Materiały anodowe są to głównie materiały interkalacyjne (tj. metale/stopy metali: np. Sn, Sb, Ge, P i ich stopy; tlenki, siarczki czy też fosforki metali: np. SnO_2 , Sb_2O_3 , TiO_2 , MoS_2 , CoS , Ni_3S_2 , Cu_3P , Sn_4P_3 i wiele innych), charakteryzujące się wysoką pojemnością jonów sodu. Główną wadą tych materiałów jest uszkodzenie struktury, a tym samym niska stabilność pojemności w trakcie pracy. Ponadto materiały interkalacyjne najczęściej charakteryzują się wysoką nieodwracalną pojemnością pierwszego cyklu. W przypadku grafitu, jony sodu powodują rozwarstwienie płaszczyzn grafenowych, przez co struktura materiału ulega zniszczeniu, a interkalacja Na^+ staje się nieodwracalna. Szczególnie obiecującą grupą materiałów anodowych do baterii Na-ion wydają się być nieuporządkowane (nazywane też amorficznymi) materiały węglowe, tzw. miękkie oraz twarde węgle, posiadające w swojej strukturze większe przestrzenie niż grafit umożliwiając odwracalne wprowadzanie i wyprowadzanie jonów sodu. Miękkie i twarde węgle są zdecydowanie tańsze w porównaniu do grafitu i jego pochodnych szczególnie ze względu na fakt, że powstają w wyniku pirolizy związków aromatycznych i polimerów

(miękkie węgle) oraz odpadowej biomasy (twarde węgle). Miękkie węgle w temperaturze powyżej $\sim 2000^\circ\text{C}$ ulegają grafityzacji natomiast twarde węgle pozostają amorficzne [92]. Stosunkowo wysoki potencjał pracy (0,2 – 1,2 V) oraz niska odwracalna pojemność ($\sim 300 \text{ mAh g}^{-1}$ dla prądu 30 mA g^{-1} [93]) miękkich węgli ogranicza zakres pracy pełnego ogniwa, a także przyczynia się do niskich wartości gęstości energii [77].

Z kolei twarde węgle zostały po raz pierwszy zaproponowane jako materiały anodowe przez Dahna et al. w 2000 roku wykazując pojemność około 300 mAh g^{-1} [94]. Od tamtej są szeroko badane, a ich pojemności sięgają nawet 521 mAh g^{-1} dla prądu 100 mA g^{-1} (potencjał pracy $\sim 0,5 \text{ V}$) [95] czy też $483,1 \text{ mAh g}^{-1}$ dla prądu 30 mA g^{-1} przy niskim potencjale pracy ($\sim 0,1 \text{ V}$) [96], co skutkuje wysoką gęstością energii. Jednakże, potencjalne komercyjne zastosowanie twardych węgli jest ograniczone niską początkową wydajnością kulombowską i wysoką nieodwracalną pojemnością. Część jonów sodu podczas pierwszych kilku cykli ładowania/rozładowania konsumowanych jest do wytworzenia warstwy SEI (ang. *solid electrolyte interface*), stąd też początkowa wydajność kulombowska zawsze będzie niższa od 100%. Ponadto, defekty powierzchni oraz powierzchniowe grupy funkcyjne mogą przyczynić się do nieodwracalności procesu sodowania/desodowania. Odpowiedni dobór elektrolitu również ma wpływ na wartość początkowej wydajności kulombowskiej, (ang. *Initial Coulombic Efficiency*, ICE). Badania pokazują, że dodatek FEC w elektrolicie EC:PC prowadzi do dużej nieodwracalnej pojemności pierwszego cyklu, a także niższej wartości pojemności w porównaniu do elektrolitu bez dodatku [97]. Dodatkowo, rodzaj spoiwa wykorzystanego do wytworzenia warstwy elektrodowej również wpływa na kulombowską wydajność pierwszego cyklu. Dahbi i in. [98] pokazali, że komercyjny twardy węgiel z karboksymetylocelulozą (CMC) jako materiałem wiążącym, wykazuje wyższą pojemność oraz lepszą wydajność kulombowską pierwszego cyklu niż ten sam materiał z poli(fluorkiem winylidenu) (PVDF) w 1 M NaPF_6 w PC. Dodatkowo badania pokazały, że dodatek FEC do wspomnianego elektrolitu przyczynił się do poprawy stabilności pracy w przypadku spoiwa PVDF, a pogorszenia dla materiału elektrodowego z CMC. Odpowiedni dobór wszystkich składników ogniwa ma zatem znaczący wpływ na jego parametry pracy.

4.1.2. Elektrolit

Elektrolit wykorzystywany w ogniwach może występować zarówno w fazie stałej jak i ciekłej. Elektrolit w fazie stałej to przewodnik jonów, które biorą udział

w magazynowaniu energii (np. litu bądź sodu). W przypadku elektrolitu w fazie ciekłej mamy do czynienia z solą rozpuszczoną w rozpuszczalniku organicznym bądź mieszaninie kilku rozpuszczalników. Najczęściej stosowane sole w badaniach nad bateriami sodowo-jonowymi to: NaPF_6 , NaClO_4 , di(flurosulfo)imidek sodu, (NaFSI), di(trifluorometanosulfo)imidek sodu (NaTFSI), (flurosulfo)(trifluorometanosulfo)imidek sodu (NaFTFSI), rozpuszczone w aprotycznych rozpuszczalnikach organicznych, tj.: węgiel etylenu (1,3- dioksoan-2-on, *ang. ethylene carbonate*, EC), węgiel propylenu (4- metyl-1,3-dioksoan-2-on, *ang. propylene carbonate*, PC), węgiel dimetylu (*ang. dimethyl carbonate* DMC), węgiel dietylu (*ang. diethyl carbonate*, DEC) oraz węgiel etylowo-metylowy (*ang. ethyl-methyl carbonate*, EMC).

Ze względu na mniejszy promień Stokesa oraz niższą energię desolvatacji kationów sodu w porównaniu do kationów litu, jeden z trendów w literaturze dotyczącej elektrolitów do baterii Na-ion dotyczy zastosowania soli o niższym stężeniu od powszechnie stosowanego 1 M. Niższe stężenie soli w elektrolicie prowadzi do niższej przewodności jonowej, ale też niższej lepkości, stąd dobranie odpowiedniego stężenia elektrolitu jest kluczowym aspektem w uzyskaniu dobrych parametrów ogniwa. Głównymi zaletami zastosowania mniej stężonego elektrolitu jest redukcja kosztów oraz rozszerzenie temperaturowego zakresu pracy ogniwa. Li wraz ze współpracownikami porównali właściwości elektrochemiczne pełnego ogniwa z anodą na bazie nieuporządkowanych węgla oraz tlenkową katodą ($\text{O}_3\text{-Na}[\text{Cu}_{1/9}\text{Ni}_{2/9}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$) w elektrolicie NaPF_6 w EC/PC o różnym stężeniu soli [99]. W temperaturze pokojowej, najwyższą pojemność oraz najlepszą stabilność wykazał układ o stężeniu 1 M, zaraz po nim 0,3 M, a najgorsze właściwości – 0,1 M. W temperaturze 0°C pojemność jak i stabilność pełnego ogniwa była bardzo zbliżona dla obu stężeń 0,3 M oraz 1 M. Pomiar w 55°C pokazały natomiast znacznie lepszą stabilność dla elektrolitu o stężeniu 0,3 M (97%) w porównaniu do stężenia 1 M (78%) po 130 cyklach ładowania/rozładowania prądem 1C. Również dla bardzo niskich temperatur (-30°C) wyższą pojemność wykazał układ o niskim stężeniu (0,3 M) w porównaniu do konwencjonalnie stosowanego 1 M. Należy jednak zwrócić uwagę, że poprawa parametrów pracy ogniwa z elektrolitem o niższym stężeniu (0,3 M NaPF_6) została zmierzona dla stosunkowo niskich prądów ładowania/rozładowania od 0,05C do 1 C = 100 mA g^{-1} . Dla prądu 2C – pojemność ogniwa z 0,3 M elektrolitem ulega znacznemu pogorszeniu ze względu na wzmożoną polaryzację stężeniową (wywołaną przez zbyt wolny przepływ masy do elektrody). Niemniej, zastosowanie mniej stężonego

elektrolitu może znaleźć zastosowanie w ekstremalnych warunkach pracy dla zarówno bardzo niskich (-30°C , wyższa pojemność) jak i wysokich temperatur (55°C , lepsza stabilność = dłuższy czas życia). Ponadto, poprawie ulega średnia sprawność kulombowska dla 0,3 M elektrolitu (~99,9%) w porównaniu do elektrolitu 1 M (~98-99%) zmierzona dla prądu 0,3C.

Ciekłe elektrolity niewodne używane powszechnie w ogniwach Li-ion są utleniane przy napięciu powyżej 4,5 V względem Li/Li⁺ [100]. Mając na uwadze, że równowagowy potencjał Na/Na⁺ znajduje się około 0,3 V powyżej Li/Li⁺ zasadne jest założenie, że elektrolity oparte na węglanowych pochodnych estrów będą termodynamicznie niestabilne dla potencjału powyżej 4,2 V względem Na/Na⁺ w bateriach sodowo-jonowych [101].

Ze względu na niesatysfakcjonujące właściwości elektrochemiczne ogniw Na-ion wykorzystujących elektrolity oparte na węglanowych pochodnych estrów, dużo uwagi poświęca się rozwojowi zaawansowanych elektrolitów. Uwaga skupia się głównie na cieczach jonowych oraz elektrolitach na bazie eterów. Te ostatnie cieszą się szczególnie dużą popularnością publikacyjną. Mowa o rozpuszczalnikach typu „Gn”: [R- (OCH₂CH₂)ⁿ-OR] – gdzie G1 oznacza eter dimetylowy glikolu etylenowego (ang. *monoglyme*), G2 – eter dimetylowy glikolu dietylenowego (ang. *diglyme*), G3 – eter dimetylowy glikolu trietylenowego (ang. *triglyme*), G4 – eter dimetylowy glikolu tetraetylenowego (ang. *tetraglyme*), itd.

Rozpuszczalniki organiczne charakteryzują się różnymi wartościami przewodności jonowej, a także lepkości. Właściwości te mają wpływ na parametry elektrochemiczne ogniwa oraz skład SEI, co bezpośrednio przekłada się na wartość pojemności czy stabilność.

4.1.3. Katoda

Podobnie jak w przypadku ogniw litowo-jonowych, komponentem ograniczającym pojemność ogniwa sodowo-jonowego jest materiał katodowy. Stąd duży nacisk kładzie się na rozwój nowych materiałów katodowych, a także ulepszanie już istniejących rozwiązań.

Wyróżnia się trzy grupy materiałów katodowych stosowanych w bateriach Na-ion: materiały polianionowe, warstwowe tlenki metali przejściowych (ang. *transition metal oxide*, TMO) oraz analogi błękitu pruskiego (ang. *Prussian Blue analogues*, PBA). Związki

polianionowe oraz PBA posiadają niską gęstość upakowania atomów, co skutkuje niską objętościową gęstością magazynowanej energii. Z kolei warstwowe tlenki posiadają wyższe gęstości energii zarówno w przeliczeniu na objętość, jak i masę. Podstawową wadą warstwowych tlenków jest szybka utrata początkowej pojemności ze względu na duże zmiany objętości podczas procesu ładowania/rozładowania, co prowadzi do pęknięć i ostatecznego zniszczenia struktury materiału katodowego. Głównym atutem katod opartych na związkach polianionowych jest stabilność pracy przy umiarkowanej wartości pojemności, stąd też to właśnie one wybrane zostały przeze mnie do badań elektrochemicznych.

4.2. Związki polianionowe jako materiały katodowe w ogniwach sodowo-jonowych

Związki polianionowe (ang. *polyanionic compounds*) to rodzina związków o przestrzennej strukturze, która podczas procesu interkalacji/deinterkalacji jonów sodu podlega jedynie niewielkim zmianom objętości, dzięki czemu wykazują wysoką stabilność w trakcie ładowania/rozładowania. W porównaniu do materiałów tlenkowych oraz analogów błękitu pruskiego charakteryzują się niskimi pojemnościami, jednak ze względu na dobrą stabilność pracy cieszą się dużym zainteresowaniem jako materiał katodowy ogniwa Na-ion.

4.2.1. Struktura związków polianionowych

Związki polianionowe charakteryzują się trójwymiarową strukturą ze swoistymi kanałami, które umożliwiają dyfuzję jonów metali alkalicznych. Wyjątkowa budowa pozwala na minimalne zmiany struktury podczas insercji i de-insercji jonów, co przekłada się na niewielkie zmiany objętości materiału katodowego, a tym samym jest odpowiedzialne za wyjątkową stabilność pojemności w czasie pracy. Polianionowe materiały katodowe w bateriach sodowo-jonowych można przedstawić za pomocą wzoru: $\text{Na}_x\text{M}_y(\text{XO}_4)_z$, gdzie M = metal przejściowy, a X = Si, P, S, As, Mo lub W. Materiały te zbudowane są z wielościanów: $(\text{XO}_4)^{z-}$ lub ich pochodnych: $(\text{X}_n\text{O}_{3n+1})^{z-}$ oraz wielościanów MO_m , w których występują silne wiązania kowalencyjne [102,103]. Zaletą związków polianionowych jest silne wiązanie pomiędzy atomami X oraz O, które wprowadza jonowość w wiązaniu M-O. Prowadzi to do zwiększenia potencjału redoks $\text{M}^{m+}/\text{M}^{n+}$ w porównaniu do takiego samego centrum metalicznego w warstwowych tlenkach metali.

Ponadto, silne wiązanie kowalencyjne pomiędzy atomami X oraz O znacząco poprawia stabilność atomów tlenu w sieci, zapewniając trwałą strukturę podczas procesu de/insercji jonów sodu [104]. Należy pamiętać, że brak stabilnej struktury zmniejsza bezpieczeństwo pracy materiału elektrodowego. Przykładem związków o niskiej stabilności struktury są warstwowe tlenki metali, których wadą jest nieodwracalna zmiana fazy podczas pracy baterii oraz niskie napięcie ogniwa (w większości przypadków poniżej 3,5 V). Niewielkie napięcie pracy (U) prowadzi z kolei do niskiej gęstości energii (E) zgodnie ze wzorem (4.2):

$$E = \frac{CU}{m} \quad (4.2)$$

gdzie C – pojemność baterii; m – masa materiału aktywnego. Co więcej, obecność silnych wiązań kowalencyjnych X-O w materiałach polianionowych może skutecznie hamować powstawanie tlenu [105].

Ze względu na swoją budowę, związki polianionowe są uważane za dobre materiały elektrodowe do zastosowania w bateriach sodowo-jonowych. Dzięki solidnej strukturze charakteryzują się one wysoką stabilnością cieplną oraz strukturalną, które mają zasadnicze znaczenie w kwestii bezpieczeństwa oraz czasu pracy baterii. Puste przestrzenie w formie połączonych ze sobą kanałów pełnią rolę przewodzących ścieżek prowadząc do wysokiej przewodności jonowej oraz niewielkiej zmiany objętości podczas procesów insercji oraz de-insercji sodu. Z kolei różnorodność struktury pozwala uzyskiwać wyższe wartości potencjałów redoks w porównaniu do warstwowych tlenków.

Struktura polianionowych materiałów katodowych niesie ze sobą poważną wadę – niską przewodność elektryczną. Jest ona spowodowana charakterystyczną budową oraz niekorzystnym transferem elektronów pomiędzy centrami metalicznymi poprzez atomy tlenu oraz atom X zgodnie z następującym wzorem: (M-O-X-O-M), zamiast szybszej drogi: M-O-M.

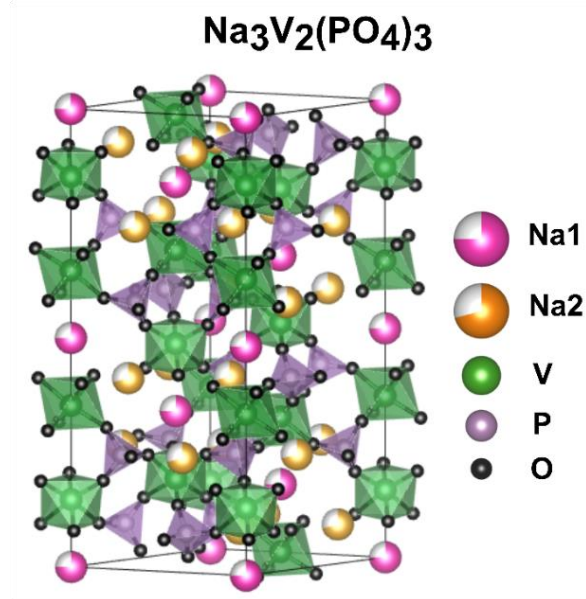
4.2.2. Fosforan sodowo wanadowy (*ang. sodium vanadium phosphate, NVP*)

Goodenough i in. [106] jako pierwsi zaproponowali wykorzystanie związków o strukturze NASICON (*ang. Na super ionic conductors*) jako materiałów katodowych oraz stałych elektrolitów do baterii sodowo-jonowych. Typowym związkiem polianionowym jest $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, który krystalizuje w układzie trygonalnym i należy do grupy przestrzennej

R3c z parametrami komórki elementarnej wynoszącymi: $a = b = 8,7288 \text{ \AA}$, $c = 21,8042 \text{ \AA}$ [107]. Struktura krystaliczna NVP, przedstawiona na Rysunku 4.1, składa się z oktaedrów VO_6 (zaznaczonych na zielono) oraz tetraedrów PO_4 (fioletowe) połączonych ze sobą za pomocą atomów tlenu. Szkielet jonowy; $[\text{V}_2(\text{PO}_4)_3]^{3-}$ w związku NVP wypełniają 3 kationy sodu, z których dwa obsadzone są w pozycji tetraedrycznej (Na2), a jeden w pozycji oktaedrycznej (Na1) [106]. Obie pozycje nie są zwykle obsadzone w pełni, stąd niepełne oznaczenie sodu w pozycji Na1 oraz Na2 na Rysunku 4.1. Podczas reakcji elektrochemicznej sód transportowany jest pomiędzy pozycjami Na2-Na1-Na2. Pozycja Na1, chociaż bierze udział w transporcie jonów sodu, pozostaje prawie całkowicie obsadzona przez cały proces ładowania/rozładowania. W trakcie ładowania/rozładowania związek przechodzi przemianę fazową $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 / \text{Na}_1\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, a związana z nią zmiana objętości jest niewielka i wynosi zaledwie 8,56% [108].

Elektrony natomiast wędrują pomiędzy sąsiednimi atomami wanadu poprzez atomy tlenu i fosforu: V-O-P-O-V. Warto zwrócić uwagę, że gdyby oktaedry VO_6 były ze sobą połączone bezpośrednio, transport elektronów (V-O-V) byłby szybszy [109]. Niska przewodność elektryczna NVP ($1,63 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$) ogranicza jego wykorzystanie, jako materiału katodowego [110]. Dlatego dużo uwagi poświęca się polepszeniu przewodności zarówno elektrycznej, jak i jonowej wykorzystując różne strategie, tj. zmniejszenie rozmiaru cząstek, projektowanie optymalnej morfologii, pokrywanie cząstek materiału polianionowego za pomocą węgla lub polimeru przewodzącego czy domieszkowanie innymi pierwiastkami np. Al. [110,111], Co [112], Cr [113–115], Cu [112], Fe [116–118], Mg [119,120], Mo [121–123], Mn [118,119,121,124,125], K [126–128], Nb [129], Ti [130], W [131], Zn [132], czy Zr [127,133] itp. Ponadto, NVP otoczony warstwą węglową domieszkowaną pierwiastkami tj. N, S, F, Cl czy B posiada lepsze właściwości elektrochemiczne w porównaniu do NVP z warstwą węglową bez tych dodatków [134–141].

Wiadomo powszechnie, że dwa kationy Na^+ mogą być odwracalnie wydobyte ze struktury $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ poprzez reakcję zachodzącą przy potencjale ok. 3,4 V, która związana jest ze zmianą stopnia utlenienia wanadu $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$ [142,143]. Pojemność teoretyczna związku NVP może zostać wyliczona na podstawie wzoru (4.1) i wynosi 117 mAh g^{-1} biorąc pod uwagę wymianę dwóch kationów sodu na jedną komórkę elementarną.



Rysunek 4.1 Struktura Na₃V₂(PO₄)₃ wygenerowana za pomocą programu VESTA® [144] na podstawie artykułu [107]. Atomy sodu zajmują w komórce elementarnej dwie różne pozycje, które rozróżniono kolorystycznie. Pozycje te są obsadzone częściowo – poziom obsadzenia odzwierciedla kolorowa część symbolu atomu.

Ponadto, jeden kation Na⁺ może zostać „umieszczony” w strukturze NVP podczas reakcji zachodzącej przy potencjale ~1,6 V dzięki zmianie stopnia utlenienia wanadu V³⁺/V²⁺, co prowadzi do powstania struktury Na₄V₂(PO₄)₃. Teoretyczna pojemność tej reakcji wynosi 58,5 mAh g⁻¹. Mirza i in. [145] zaproponowali wykorzystanie pre-sodowanego (co oznacza, że w strukturze NVP umieszczono dodatkowe jony sodu uzyskując Na₄V₂(PO₄)₃) w układzie pełnego ogniwa (z anodą na bazie twardych węgli - KURANODE™). Układ ten pozwala na zniwelowanie strat pojemności związanych z nieodwracalną pojemnością pierwszego cyklu, który jest typowy w materiałach anodowych na bazie twardych węgli. Jednakże takie rozwiązanie wymaga wieloetapowego procesu produkcji pełnego ogniwa z pośrednim etapem stworzenia półogniwa NVP//Na, które następnie należy zdemontować w celu pozyskania pre-sodowanego materiału NVP. Takie rozwiązanie choć w warunkach laboratoryjnych może wydawać się korzystne, nie nadaje się do wykorzystania w skali przemysłowej.

Reakcję zachodzącą przy potencjale ~1,6 V można wykorzystać również jako reakcję anodową. Wang et al. [146] przebadali Na₃V₂(PO₄)₃/C jako materiał anodowy w zakresie 3,0 – 0,01 V (układ półogniwa: [NVP/C | 1 M NaClO₄ w (EC/PC) | Na]). Poza odwracalną reakcją związaną ze zmianą stopnia utlenienia wanadu V³⁺/V²⁺ (~1,6 V), na krzywej CV pojawia się druga para pików redoks dla potencjału ~0,28 V. Pierwsza pojemność

rozładowania dla prądu 0,1C wyniosła 305 mAh g⁻¹, z czego niecałe 56% pojemności jest odwracalne. Nieodwracalna część pojemności przypisywana jest rozkładowi elektrolitu oraz tworzeniu się warstwy SEI. W drugim cyklu rozładowania udało się uzyskać 170 mAh g⁻¹ odwracalnej pojemności, co sugeruje udział trzech kationów sodu w procesie magazynowania energii elektrycznej. Podobnie, Jian i współpracownikom [147] udało się uzyskać plateau przy niskim potencjale ~0,3 V, które przewidzieli w obliczeniach teoretycznych. Odwracalna pojemność w tym samym zakresie potencjałów (3,0 – 0,01 V) wyniosła 149 mAh g⁻¹ (0,1C). Autorzy wnioskowali, że reakcja związana jest z udziałem dwóch (a nie trzech jak wskazano w pracy Wang et al. [146]) kationów sodu, natomiast pozostałą wartość pojemności przypisują udziałowi przewodzących dodatków węglowych oraz warstwie węglowej obecnej w materiale aktywnym. Dalsze badania, m.in. analiza struktury (np. ex-situ XRD) mogłyby potwierdzić jedną z teorii. Warto wspomnieć, że w przypadku Li₃V₂(PO₄)₃ o strukturze typu LISICON udało się uzyskać interkalację 4 kationów litu w zakresie 3,0 – 0,01 V [148,149], a tym samym strukturę Li₇V₂(PO₄)₃.

W układzie symetrycznym, NVP/C wykazał pojemność początkową 93 mAh g⁻¹ dla prądu 50 mA g⁻¹ w zakresie potencjałów 1-3 V z wykorzystaniem elektrolitu 1 M NaClO₄ w PC, stosunek masowy anoda:katoda (2:1). Pojemności NVP/C jako materiału katodowego i anodowego wynosiły odpowiednio ~85 mAh g⁻¹ (dla 18 mA g⁻¹ w zakresie 2,3 – 3,9 V) oraz ~55 mAh g⁻¹ (dla 18 mA g⁻¹ w zakresie 1 – 2,5 V) [150]. Z kolei Sadan et al. pracowali nad poprawą pojemności NVP/C jako materiału katodowego [151] oraz anodowego [152], a następnie przebadali obie elektrody w układzie symetrycznym z wykorzystaniem elektrolitu na bazie eteru (1 M NaPF₆ w DME, ang. *ethylene glycol dimethyl ether* lub *dimethoxyethane*) uzyskując pojemność 95 mAh g⁻¹ dla prądu 100 mA g⁻¹ [152]. Po 4000 cyklach dla prądu 2 A g⁻¹ układ symetryczny wykazywał 75,5% początkowej pojemności, wynoszącej ~70 mAh g⁻¹.

Istnieje wiele metod syntezy związku Na₃V₂(PO₄)₃, wśród których wyróżnić można: zol-żel, syntezę w fazie stałej, suszenie sublimacyjne (liofilizacja), elektroprzędzenie [153] czy też metodę hydrotermalną, po których następuje kalcynacja w temperaturze 600-900°C. W zależności od zastosowanej metody syntezy uzyskany materiał wykazuje inne właściwości zarówno fizykochemiczne jak i elektrochemiczne. Wybór metody syntezy ma zatem wpływ na takie właściwości jak: rozmiar cząstek, morfologię, jednorodność czy powierzchnię właściwą, co przekłada się na właściwości elektrochemiczne materiału. W Tabeli 4.1 zestawiono przykłady materiału NVP/C syntezowanego różnymi metodami

wraz z uzyskiwanymi pojemnościami. Najczęściej wykorzystywanym źródłem węgla w syntezie fosforanu sodowo-wanadowego są kwasy organiczne, takie jak kwas cytrynowy, askorbinowy, szczawiowy etc. Pełnią one w trakcie syntezy podwójną rolę – są nie tylko prekursorami węgla, ale też środkiem redukującym wanad, który w związku NVP występuje na +III stopniu utlenienia, zaś w prekursorach na +V stopniu utlenienia – stąd potrzeba redukcji wanadu na etapie syntezy prekursora. Ponadto węgiel pozostający w materiale po procesie kalcynacji poprawia przewodność fosforanu sodowo-wanadowego umożliwiając wykorzystanie NVP jako materiału elektrodowego.

Temperatura wygrzewania jest istotnym czynnikiem wpływającym na właściwości elektrochemiczne $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ [154]. Intensywność pików dyfrakcyjnych rośnie wraz ze wzrostem temperatury w zakresie 750, 800, 825, 850°C, co wskazuje na wzrost krystaliczności próbki, ale również powoduje zwiększenie rozmiaru cząstek [155]. W literaturze znajdziemy jednak rozbieżne informacje, która temperatura jest optymalną w celu uzyskania najlepszych wyników elektrochemicznych. W oparciu o badania XRD oraz TGA, Li i in. wyznaczyli, że krystaliczna forma NVP powstaje już w 500°C, natomiast optymalna temperatura (spośród zbadanych 600, 700, 800 i 900°C) to 800°C. Z kolei Luo i in. [156] opisują, że w temperaturze 600°C nadal otrzymali amorficzną formę NVP. Podobnie jednak jak w przypadku Li i in., NVP wygrzewany w temperaturze 800°C wykazał najlepsze właściwości elektrochemiczne. W porównaniu do NVP wygrzewanego w 750, 825 i 850°C (czas wygrzewania 16 h), materiał syntezowany w 800°C cechuje się zarówno najwyższą pojemnością, jak i najlepszą stabilnością. Fang i in. [157] uzyskali najlepsze wyniki elektrochemiczne dla NVP wygrzewanego w 900°C (spośród zbadanych 700°C, 800°C i 900°C, czas wygrzewania 6 h). Luo i współpracownicy [156] (synteza zol-żel) nie otrzymali czystego materiału w temperaturze 825°C oraz 850°C odnotowując na dyfraktogramie obecność dodatkowego pików w okolicach kąta 2θ równego 30°, przypisując go fazie VOPO_4 . Z kolei Huang i współpracownicy (synteza w fazie stałej) zauważyli obecność dodatkowej fazy VOPO_4 po wygrzewaniu prekursora NVP w temperaturze 750°C oraz 800°C, natomiast nie odnotowali zanieczyszczeń dla temperatur 850°C oraz 875°C [158]. W zależności od wykorzystanych prekursorów, rodzaju syntezy i jej warunków naukowcy dobierają optymalną temperaturę wygrzewania prekursora fosforanu sodowo-wanadowego.

W zależności od metody syntezy prekursora, rodzaju zastosowanych dodatków przewodzących, a także warunków wygrzewania (atmosfery: N_2 , Ar, $\text{Ar}+\text{H}_2$, temperatury),

właściwości fizykochemiczne i elektrochemiczne NVP różnią się od siebie. Dla przykładu Jiang i współpracownicy [159] w trakcie syntezy metodą zol-żel w 70°C i następującym po niej dwuetapowym wygrzewaniu (350°C - 4 h, 800°C – 6 h; N₂+H₂) uzyskali struktury przypominające kwiaty zbudowane z nanopłytek. Natomiast Huang et al. [160] w podobnych warunkach (zol-żel w 70°C, 350°C - 4 h, 800°C – 5 h; Ar) uzyskali nanocząstki o luźnej strukturze. Główną różnicą w przeprowadzonych syntezach jest rodzaj wykorzystanych prekursorów węgla. Jak pokazują doniesienia literaturowe, w podobnych warunkach wygrzewania (350°C - 3 h, 800°C - 16 h; Ar) [156] (350°C - 3 h, 800°C – 8 h; Ar/H₂) [161] można również uzyskać cząstki NVP o rozmiarach mikrometrycznych. Duży wpływ na morfologię fosforanu sodowo-wanadowego ma zatem rodzaj użytych prekursorów.

Wytworzenie warstwy węgla o grubości rzędu kilku nanometrów (~3 nm) pozwala uzyskać zadowalającą przewodność elektryczną kompozytu NVP/C, która przekłada się na wartości pojemności bliskie teoretycznej (116,3 mAh g⁻¹ dla 0,5C, 1C = 117,6 mAh g⁻¹), wysokie wartości pojemności dla prądów rzędu kilkunastu amperów na gram materiału aktywnego (99,3 mAh g⁻¹ dla prądu 100C - [162]), a także dobrą stabilność w trakcie pracy (~92% pojemności początkowej dla prądu 5C po 1000 cyklach ładowania/rozładowania).

Atmosfera wygrzewania wpływa głównie na zawartość węgla w kompozycie NVP/C. Wodór wprowadzony do układu podczas pirolizy reaguje z tlenem tworząc parę wodną, która z kolei usuwana jest przez przepływający gaz obojętny (Ar lub N₂). Podczas pirolizy w podwyższonej temperaturze tlenowe grupy funkcyjne są usuwane z materiału poprzez redukcję. Tlen uwalniany z grup funkcyjnych reaguje z węglem w układzie, utleniając go do tlenku węgla (II) oraz tlenku węgla (IV), które podobnie jak w przypadku pary wodnej odprowadzane są z układu przez gaz obojętny.

Wraz ze wzrostem temperatury kalcynacji zawartość grafityzowanego węgla po pirolizie rośnie [154,163,164]. Jednak zbyt wysoka temperatura może doprowadzić do zniszczenia struktury krystalicznej typu NASICON oraz wzrostu rozmiaru ziaren, co z kolei przełoży się na obniżenie przewodności elektrycznej [155]. Stąd tak istotny jest dobór odpowiednich parametrów wygrzewania (temperatury, czasu oraz atmosfery). Jednym ze sposobów na wytworzenie związku NVP o odpowiedniej przewodności jest kilkietapowe wygrzewanie, które pozwala uzyskać mniejsze rozmiary cząstek oraz zastosować odpowiednio wysoką temperaturę wygrzewania, dzięki czemu udział grafityzowanego węgla rośnie [165].

Tabela 4.1 Metody syntezy NVP z dodatkiem węgla i ich właściwości fizykochemiczne oraz elektrochemiczne

Material	Metoda syntezy / Temp. i czas (atmosfera)	Morfologia	Źródło węgla	Elektrolit, skład warstwy elektrodowej	Właściwości elektrochemiczne**	Ref
NVP/C	zol-żel 80°C 350°C, 3 h 800°C, 16 h (Ar)	porowaty, 3-11 μm	kwasy cytrynowy	1 M NaClO ₄ w EC:DEC (1:1 obj.) + 5wag% FEC 80-10-10 NVP/C : czerń węglowa : PVDF	2,5 – 3,8 V 106,7 / 0,2C ~100 / 1C 0,2C / 97,9% / 100	[155]
NC-NVP	zol-żel 75°C 350°C, 3 h 800°C, 8 h (Ar+H ₂)	mikrocząstki	kwasy szczawiowy, dimetyloformamid, glukozamina	1 M NaClO ₄ w PC + 5obj.% FEC 70:15:15 NC-NVP : czerń acetylenowa : PVDF	2,0 – 4,2 V 103,5 / 1C 1C - 94,6% - 200 5C - 91,3% - 500 50C / 65,7% / 2k	[161]
NVP-C-N-142	zol-żel 80°C 300°C, 4 h 850°C, 8 h (N ₂)	mikrocząstki	kwasy cytrynowy, poliwinylopirolidon	0,6 M NaClO ₄ w EC:DEC (1:1 obj.) + 5obj.% FEC 80-10-10 NVP-C-N : czerń węglowa : PVDF	2,7 – 4,0 V 101,9 / 0,2 C 1C – 86,8% - 100 5C / 92,6% / 100	[163]
NVP@C /MWCNT	zol-żel 80°C 350°C, 4 h (Ar+H ₂) 800°C, 8 h (Ar+H ₂)	mikrocząstki 0,5 – 1 μm	kwasy cytrynowy, MWCNTs (16,6wag%), octan sodu	1 M NaClO ₄ w EC:DMC (1:1 obj.) + 5wag% FEC 80-10-10 NVP@C/MWCNT : czerń węglowa : PVDF	2,0 – 4,0 V 111,6 / 1C 1C / 97% / 100 20C / 95,3% / 5k 60 C / 92,6% / 20k	[164]
NVP @C-BN	zol-żel 70°C 350°C, 4 h 800°C, 6 h (N ₂ +H ₂)	cienkie nanopłytki 2D tworzące kwiaty 3D	kwasy szczawiowy, glukoza, alkohol propylowy	1 M NaClO ₄ w PC + 5% FEC 70:20:10 NVP@C-BN : czerń węglowa : PVDF	2,3 – 3,9 V 114 / 1C 20C / 89% / 3k 1C = 110 mAh g⁻¹	[159]



Material	Metoda syntezy / Temp. i czas (atmosfera)	Morfologia	Źródło węgla	Elektrolit, skład warstwy elektrodowej	Właściwości elektrochemiczne**	Ref
NVP-C-NS	zol-żel 70°C 350°C, 3 h 800°C, 5 h (Ar)	nanocząstki, luźna struktura	kwas cytrynowy i tiomocznik	1 M NaClO ₄ w EC:EMC:DMC=1:1:1 obj. + 5obj% FEC 70:15:15 NVP-C-NS : czern acetylenowa : PVDF	2,3 – 4,2 V 115,7 / 50 mA g ⁻¹ 200 mA/g / 83,4% /500	[160]
NVP@C @3DP GFs-NS	zol-żel 70°C, suszenie sublimacyjne 400°C, 4 h 800°C, 6 h (N ₂)	nanocząstki NVP w 3D porowatej strukturze grafenu,	węglan sodu, kwas szczawiowy, tlenek grafenu, N-allilotiomocznik, sfery polistyrenowe, bromek cetylotrimetylo-amonowy	1 M NaClO ₄ w PC + 5% FEC 70:20:10 NVP@C @3DPGFs-NS : czern węgłowa : PVDF	2,3 - 3,9 V 112 / 1C 1C – 95% – 1k 50C / 95% / 10k 1C = 110 mA g⁻¹	[166]
NVP/C	zol-żel 80°C, suszenie sublimacyjne 350°C, 4 h 800°C, 8 h (N ₂)	porowate mikrocząstki	kwas cytrynowy	1 M NaClO ₄ w EC/DEC=1:1 obj. 80-10-10 NVP/C : czern węgłowa : PVDF	2,7 – 4,0 V 118,9 / C/20 98,0 / 0,5C 97,7 / 5C 5C / 88,6% / 100	[167]
NVP@3D-NSC	zol-żel 70°C, suszenie sublimacyjne 350°C, 4 h 800°C, 6 h (N ₂)	3D porowata struktura węgłowa domieszkowana N i S	węglan sodu, kwas szczawiowy, allilotiomocznik, nanosfery polistyrenu,	1 M NaClO ₄ w PC + 5% FEC 70:20:10 NVP@3D-NSC : czern węgłowa : PVDF	2,3 – 3,9 V 114 / 1C 96 / 20C 54 / 80C 20C / 78% / 6k 1C / 91% / 1k	[136]
NVP@rGO	zol-żel 70°C, hydrotermalna 180°C, 6 h, suszenie sublimacyjne 750°C, 8 h (Ar+H ₂)	warstwowo ułożone nanoarkusze	węglan sodu, zawiesina tlenku grafenu 3 mg ml ⁻¹ (dodana przed suszeniem)	1 M NaClO ₄ w EC:DMC=1:1 wag. + 5% FEC 70:20:10 NVP@rGO : czern węgłowa : PVDF	2,5 - 4,0 V 117 / 1C 91 / 50C (73 / 100C) 50C / 69% / 15k 5C / 91,9% / 500 1 C =110 mA g⁻¹	[168]

Material	Metoda syntezy / Temp. i czas (atmosfera)	Morfologia	Źródło węgla	Elektrolit, skład warstwy elektrodowej	Właściwości elektrochemiczne**	Ref
NVP@C@CN T-1	zol-żel 50°C 12 h, suszenie sublimacyjne 650°C, 6 h (Ar) 800°C, 6 h (Ar)	porowata struktura 2D zbudowana z nanocząstek NVP oraz CNT	jednościenne nanorurki węglowe, poliwinylopirolidon	1 M NaClO ₄ w PC + 5% FEC 70:20:10 NVP@C@CNT-1 : komercyjny grafen : PVDF	2,3 - 3,9 V 100 / 0,5C 96 / 1C 84 / 10C 5C / 94% / 4,5k	[169]
NVP/C-MSs	hydrotermalna 200°C 48 h, suszenie sublimacyjne 800°C 8 h (Ar)	mikrosfery ~10 μm zbudowane z nanopłatków (20-30 nm), ~3 nm warstwa węgla	oleinian sodu, mocznik	1 M NaClO ₄ w PC + 5% FEC 75:15:10 NVP : SuperP : PVDF	2,5 - 4,0 V 116,3 / 0,5C 114,7 / 1C 99,3 / 100C 20C / 79,1% / 10k 5C / 91,9% / 1k	[162]
NVP/C-P	zol-żel 70°C, hydrotermalna 180°C 24 h, 750°C 8 h (Ar+H ₂)	nanopłytki NVP, nanowarstwa węgla	(dimetylfornamid), węglan sodu, kwas szczawiowy	1 M NaClO ₄ w EC:PC (1:1 obj.) + 5% obj. FEC 70:20:10 NVP/C-P : czerń acetylenowa : PTFE (NMP)	2,5 – 4,0 V 117 / 0,2C 76,5 / 100C 5C / 90,4% / 2k 50C / 82,6% / 10k	[170]
NVP/C	zol-żel 70°C - 30 min, 80°C - 50 min, hydrotermalna 190°C, 20 h; 400°C, 4 h 700°C, 8 h (Ar)	3D, „chryzantemy” z nanowarstw	węglan sodu, kwas szczawiowy, glukoza	1 M NaClO ₄ w EC:DMC (1:1 wag) + 5% FEC 80:10:10 NVP/C-P : czerń acetylenowa : PVDF	2,0 – 4,0 V 117,4 / 0,05C 112,4 / 1C 10C / 86,3% / 1k	[171]



Material	Metoda syntezy / Temp. i czas (atmosfera)	Morfologia	Źródło węgla	Elektrolit, skład warstwy elektrodowej	Właściwości elektrochemiczne**	Ref
NVP@C- CNW	zol-żel 70°C, hydrotermalna, suszenie sublimacyjne 350°C, 4 h 800°C, 6 h (N ₂)	nanowłókna NVP pokryte węglem	kwask szczawiowy, węglan sodu, bromek cetylotrimetylo- -amonowy	1 M NaClO ₄ w PC + 5% FEC 70:20:10 NVP@C-CNW : czerń węglowa : PVDF	2,3 – 3,9 V 103,5 / 1C 62,2 / 60C 1C / 90,4% / 1k 20C / 80,6% / 1k	[172]
NF-NVP/C	elektroprzędzenie (20 kV) 150°C, 4 h 850°C, 8 h (Ar)	nanocząstki (5 – 10 nm) i nanowłókna, (średnica ~250 nm) + włókna węglowe	kwask cytrynowy, poliwinylpirolidon, olej parafinowy	1 M NaClO ₄ w EC:PC (1:1 obj.) 80:10:10 NF-NVP/C : czerń acetylenowa : PVDF	2,3 – 4,2 V 108,4 / 0,05C 100,3 / 1C 83,3 / 10C	[153]
NVP	synteza w fazie stałej - mielenie 200 rpm 24 h, 300°C, 4 h 750°C, 15 h (Ar)	nieregularne nanocząstki o rozmiarach 30-50 nm	węglan sodu, kwask cytrynowy	1 M NaClO ₄ w EC:DEC (1:1 obj.) 70:20:10 NVP : czerń węglowa (Super P oraz KS4) : PVDF	2,5 – 4,0 V 93 / 0,1C 71,95 / 1C 48,87 / 10C 0,1C / 74,3% / 100	[173]
Na ₃ - _{3x} V _{2+x} (PO ₄) ₃ /C NVP-0,05	synteza w fazie stałej – 30 min w młynie wysokoenergetycznym 400°C, 6 h, 750°C, 8 h (Ar)	jednorodny kształt i wielkość <500 nm, pokryte amorficznym węglem (~3 nm)	węglan sodu, kwask cytrynowy	1 M NaClO ₄ w EC:PC (1:1 obj.) 80:10:10 NVP-0,05 : czerń acetylenowa : PVDF	2,3 – 3,9 V 112,4 / 1C 92,3 / 20C 5C / 95% / 500 1C / 97% / 100	[174]
(C@NVP) @pC	synteza w fazie stałej, 320°C 650°C, 6 h (Ar/H ₂) 800°C, 8 h (Ar)	mikrocząstki pokryte warstwą węglową w porowatej, węglowej matrycy	acetyloacetonian wanadylu, glikol tetraetylenowy	1 M NaClO ₄ w PC 70:20:10 ((C@NVP)@pC : Super P : PVDF	2,3 – 3,9 V 1C = 110 mA g⁻¹ 104 / 1C 103 / 10C 44 / 22 A/g ⁻¹ 10C / 80,5% / 1k 100C / 98% / 1k	[175]

Material	Metoda syntezy / Temp. i czas (atmosfera)	Morfologia	Źródło węgla	Elektrolit, skład warstwy elektrodowej	Właściwości elektrochemiczne**	Ref
NVP/C	synteza w fazie stałej, mielenie 24 h, redukcja termiczna, 900°C 4 h (Ar)	nanocząstki ~300 nm tworzące aglomeraty (~1,0 μm)	glukoza	1 M NaClO ₄ w PC 75:15:10 NVP/C : czern acetylenowa : PVDF	2,5 – 3,8 V 98,17 / 0,1C 95,26 / 1C 88,21 / 10C 1C / 92,1% / 50 10C / 86,6% / 50	[176]
NVP	synteza w fazie stałej (etanol), mielenie w młynie kulowym 30 min 800°C, 10 h (Ar+H ₂)	nieregularna morfologia i różna wielkość cząstek, ~2 nm warstwa węgla	glukoza	1 M NaPF ₆ w EC/PC 70:20:10 NVP : SuperP : PVDF	2,5 – 4,0 V ~100 / 1C 81 / 2C 65 / 5C 1C / 5,8% / 400	[177]
NVP/C/Ag	zmodyfikowana metoda Pechiniego (woda:glikol 3:7) 300°C 2h; 600°C 8 h; 800°C 2 h (Ar)	nanocząstki 30 - 80 nm	kwas szczawiowy, kwas cytrynowy	1 M NaPF ₆ w EC:PC (1:1) 70:20:10 NVP/C/Ag : czern węglowa : PVDF	2,7 – 3,8 V (1C=110 mA g ⁻¹) 117,2 / 11 mA g ⁻¹ 112,5 / 110 mA g ⁻¹ 83,5 / 880 mA g ⁻¹	[165]
NVP@C@CN Ts	zol-żel 80°C, 750°C, 8 h (Ar)	nanocząstki 100-300 nm: NVP w matrycy CNTs, amorficzna warstwa węgla ~4 nm	bezwodny kwas szczawiowy, glukoza, szczawian sodu	1 M NaPF ₆ w eterze dimetylowym glikolu dietylenowego 85:8:7 NVP : proszek : przewodzący węgiel : PVDF	2,3 – 4,3 V 117 / 0,1 A/g 112 / 1 A/g 87 / 10 A g ⁻¹ 20 A g ⁻¹ / ~100% / 20k	[178]
NVP-C	synteza w fazie stałej, mielenie w młynie kulowym SPEX 2 h 800°C, 24 h	otoczka węglowa ~20 nm; nano i mikrocząstki NVP	cukier	1 M NaPF ₆ w eterze dimetylowym glikolu dietylenowego 70:18:12 NVP-C : VGCF+C65 (włókna węglowe, ang. <i>vapour grown carbon fibres</i> + czern węglowa) : PVDF	3,0 – 3,8 V (1C = 51,2 mA g⁻¹)! 104 / 0,1C 101 / 1C 87 / 10C 1C / 98% / 850 5C / 99,9% / 3500	[179]

**właściwości elektrochemiczne: zakres potencjałów, pojemność mAh g⁻¹ / gęstość prądu wyrażona w mA g⁻¹ bądź też jako ułamek lub wielokrotność 1C, stabilność: prąd wyrażony w A g⁻¹ bądź też jako ułamek bądź wielokrotność 1C / procent pojemności po n-cyklach / ilość cykli - n); 1k = 1000.



Znaczna większość pomiarów elektrochemicznych dla związku $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ dostępnych w literaturze została przeprowadzona w 1 M NaClO_4 rozpuszczonym w węglanach (PC, EC, DMC, DEC, itd.). Ze względu na ryzyko wybuchu nadchloranu sodu, nie jest on stosowany w przemyśle. Niewiele znajdziemy doniesień literaturowych odnośnie właściwości elektrochemicznych w elektrolicie z innymi solami, takimi jak NaFTFSI, NaTFSI, NaTFI czy NaPF_6 . W literaturze brak również badań porównujących właściwości elektrochemiczne w różnych elektrolitach dla NVP syntezowanego wybraną metodą – zwykle porównanie dotyczy zaledwie dwóch różnych elektrolitów. Dla przykładu Liu i in. porównali działanie NVP w elektrolitach na bazie dwóch różnych soli: NaPF_6 (1 M NaPF_6 w EC:PC (1:1)) oraz NaTFSI (1 M NaTFSI/TMP-FEC-HFE), gdzie TMP – fosforan trimetylu, FEC – węglan fluoroetyleny, HFE - eter 1,1,2,2-tetra-fluoroetylo-2,2,3,3-tetrafluoropropylenowy [177]. O ile dla niskich wartości prądów do 1C NVP wykazuje podobne wartości pojemności $\sim 100 \text{ mAh g}^{-1}$ w obu elektrolitach, to stabilność oraz pojemności dla wyższych prądów ładowania/rozładowania są korzystniejsze w NaTFSI/TMP-FEC-HFE. Dodatki do elektrolitu w przytoczonym przypadku również mają ogromny wpływ na właściwości elektrochemiczne NVP w układzie półogniwa z metalicznym sodem. NVP w połączeniu z elektrolitem NaTFSI/TMP przestaje działać już po jednym cyklu, natomiast po dodaniu FEC oraz HFE po 400 cyklach dla prądu 1C nadal wykazuje aż 93,1% pojemności początkowej. Dla porównania, w 1 M NaPF_6 w EC:PC w takich samych warunkach wykazał zaledwie 5,8% wartości pojemności początkowej. Dodatek FEC rozkłada się podczas pierwszego cyklu tworząc na elektrodzie sodowej zwartą warstwę SEI, która chroni przed dalszymi reakcjami czystego sodu z elektrolitem oraz przed tworzeniem się dendrytów.

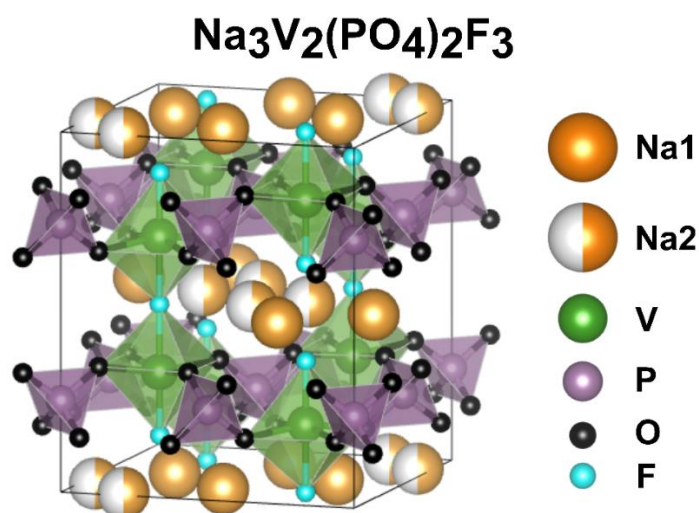
Na podstawie literatury można wnioskować, że uzyskanie materiału aktywnego NVP o rozmiarach rzędu nanometrów sprzyja poprawie właściwości elektrochemicznych. Ponadto, istotne jest wytworzenie cienkiej, ale ciągłej otoczki węglowej wokół cząstek NVP, która jest niezbędna do uzyskania odpowiedniej przewodności elektrycznej materiału.

4.2.3. Fluorofosforan sodowo-wanadowy (*ang. sodium vanadium fluorophosphate, NVPF*)

Kolejnym obiecującym materiałem o strukturze NASICON, który wykazuje wysoką wydajność elektrochemiczną jest NVP domieszkowany fluorem (NVPF). Struktura

krystaliczna $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ (Rysunek 4.2) została opublikowana po raz pierwszy w 1999 roku przez LeMeins i in. [180]. NVPF zbudowany jest z oktaedrów VO_4F_2 oraz tetraedrów PO_4 , które posiadają w narożach wspólne atomy tlenu. Kationy sodu Na^+ dyfundują z łatwością poprzez otwarte tunele wzdłuż kierunków krystalograficznych [110] oraz $[1 \bar{1} 0]$ [181,182]. Trójwymiarowa struktura NVPF prowadzi do wysokiej ruchliwości sodu, ale sprawia również, że ma on stabilną strukturę i jest odporny na wzrost temperatury podczas procesu ładowania/rozładowania. W ogniwach sodowo-jonowych NVPF wykazuje pojemność 116 mAh g^{-1} (dla prądu $0,091\text{C}$ w zakresie potencjałów $1,6 - 4,6 \text{ V}$ względem Na/Na^+) z trzema plateau na wykresie rozładowania występującymi przy potencjałach: $3,3 \text{ V}$, $3,6 \text{ V}$ oraz $4,0 \text{ V}$ względem Na/Na^+ [182,183]. Song et al. zaobserwowali spadek pojemności o $2,4\%$, w porównaniu do pojemności pierwszego cyklu, po 50 cyklach ładowania i rozładowania NVPF prądem $0,091\text{C}$. Wynik ten jest nieznacznie lepszy niż dla NVP niedomieszkowanego fluorem, dla którego po 50 cyklach ładowania/rozładowania prądem $0,1\text{C}$ pojemność spadła o 5% . Oba porównywane materiały: NVP oraz NVPF otrzymano w procesie redukcji karbotermalnej (proces redukcji substancji, zwykle tlenków metali z wykorzystaniem węgla jako czynnika redukującego) [184]. Najczęściej wykorzystywane metody syntezy dobrze pracującego materiału katodowego opartego na NVPF obejmują: (1) syntezę niskotemperaturową [185], (2) rozdrabnianie cząstek materiału aktywnego do rozmiarów mikrometrycznych [186,187] bądź nanometrycznych [185,187,188], (3) syntezę cząstek NVPF z otoczką węglową [186] lub (4) umieszczanie cząstek NVPF w przewodzącej matrycy węglowej [185,188]. Unikanie syntezy z wykorzystaniem wysokich temperatur nie tylko czyni proces niskoenergetycznym i bardziej ekonomicznym, ale również polepsza parametry pracy materiału elektrodowego dla wysokich prądów oraz poprawia stabilność pojemności podczas długotrwałej pracy (ładowania/rozładowania). Niskotemperaturowy proces syntezy pozwala otrzymać cząstki o mniejszych rozmiarach, lepiej pokryte powłoką węglową, co prowadzi do wyższej pojemności elektrycznej. Na przykład, Liu et al. [185] wykorzystali niskotemperaturową metodę solwotermalną do otrzymania nanosześcianów NVPF (w fazie tetragonalnej), osadzonych w matrycy jednościennych nanorurek węglowych. Tak wytworzony materiał przebadali pod kątem zastosowania jako katody w ogniwach sodowo-jonowych. Dla prądu ładowania/rozładowania $0,5\text{C}$ w zakresie $2,5 - 4,3 \text{ V}$ materiał wykazał pojemność w wysokości $116,7 \text{ mAh g}^{-1}$ z jednym plateau przy $4,1 \text{ V}$ względem Na/Na^+ . Uzyskana pojemność jest zbliżona do teoretycznej, która dla związku NVPF wynosi 128 mAh g^{-1} . Semykina et al. [187] wykorzystali metodę aktywacji

mechanicznej w celu polepszenia parametrów elektrochemicznych pokrytych węglem cząstek NVPF o wielkości submikronowej. Pojemność materiału elektrodowego po aktywacji mechanicznej wzrosła nieznacznie z 102 mAh g⁻¹ do 108 mAh g⁻¹. Dzięki wytworzeniu w procesie aktywacji struktury mezoporowatej (rozmiar porów 2 – 50 nm) spadek pojemności w pierwszych trzech cyklach pracy materiału katodowego wyniósł jedynie 2% w porównaniu do 14% sprzed aktywacji.



Rysunek 4.2 Struktura Na₃V₂(PO₄)₂F₃ wygenerowana na podstawie artykułu [180] za pomocą programu VESTA® [144]. Atomy sodu zajmują w komórce elementarnej dwie różne pozycje, z czego jedna obsadzona jest całkowicie (pomarańczowy symbol), a druga zapełniona jest w połowie (symbol białopomarańczowy).

Dzięki swojej budowie (obecności kanałów do transportu kationów sodu, a także odporności termicznej i strukturalnej podczas ładowania i rozładowania baterii) zarówno NVP oraz NVPF są obiecującymi kandydatami do wykorzystania w materiałach katodowych baterii sodowo-jonowych. Stąd swoje badania w ramach pracy w projekcie Beethoven oparłam na tych właśnie związkach. W celu uzyskania kompozytu z dodatkiem nanomateriałów węglowych przeprowadziłam syntezę obu związków polianionowych (NVP oraz NVPF) z dodatkiem węgla w celu zwiększenia przewodności elektrycznej. Następnie wykonałam podstawową charakterystykę parametrów elektrochemicznych oraz strukturalnych. Celem moich badań było uzyskanie nanokompozytów NVP oraz NVPF z homogenicznie rozmieszczoną fazą węglową (z wykorzystaniem nanostruktur węglowych), umożliwiającą polepszenie pojemności elektrycznej i parametrów pracy jako materiału katodowego w ogniwach sodowo-jonowych.

5. OPIS METOD POMIAROWYCH

W poniższym rozdziale opisane zostały techniki pomiarowe, zarówno do określenia właściwości struktury, składu elementarnego, jak i właściwości elektrochemicznych.

5.1. Strukturalne metody pomiarowe

Do pomiaru właściwości fizykochemicznych i elektrochemicznych wytwarzanych materiałów kompozytowych wykorzystano szereg technik pomiarowych. W celu określenia składu kompozytu zastosowano analizę elementarną i dyspersję energii promieniowania rentgenowskiego (EDX). Do scharakteryzowania morfologii posłużono się mikroskopią elektronową: skaningową (SEM) oraz transmisyjną (TEM). Natomiast spektroskopię Ramana oraz spektroskopię fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego (XPS) zastosowano w celu określenia struktury uzyskiwanych warstw materiału elektrodowego.

5.1.1. Analiza elementarna

Analiza elementarna to technika pomiarowa służąca do precyzyjnego określenia składu chemicznego badanego materiału. Wyróżnia się analizę jakościową, która pozwala na określenie rodzaju pierwiastków budujących materiał oraz analizę ilościową, która określa w jakich stosunkach występują atomy wykrytych pierwiastków [145]. Popularnym przykładem zastosowania analizy elementarnej jest ocena zawartości poszczególnych pierwiastków budujących substancje organiczne, tj. węgla, wodoru, azotu, siarki oraz tlenu. Większość związków organicznych posiada bowiem w swoim składzie głównie wyżej wymienione pierwiastki, a z kolei inne (takie jak fosfor, czy chlor) występują w nieznacznych ilościach. W przypadku pomiaru składu prostych związków wyznacza się empiryczny wzór cząsteczki. W tym celu jednak badana substancja musi być chemicznie czysta, tzn. nie powinna ona zmieniać właściwości fizykochemicznych ani składu chemicznego w trakcie zabiegu rozdzielania.

Sytuacja staje się jednak trudniejsza, gdy nie mamy do czynienia z jedną substancją, a mieszaniną różnych związków. Niemniej możliwe jest wtedy oszacowanie procentowej zawartości takich mieszanin, o ile wiadomo, że jeden z oznaczanych pierwiastków jest elementem charakterystycznym wyłącznie jednego składnika w mieszaninie. Wówczas

znając stechiometrię tego związku można oszacować jego procentowy udział w mieszaninie.

Automatyzacja i komputeryzacja analizy elementarnej oraz wprowadzenie szybkich technik analitycznych, niekiedy z jednoczesnym oznaczeniem więcej niż jednego pierwiastka, pozwala na uzyskanie jak najwięcej informacji w maksymalnie krótkim czasie z jak najmniejszej ilości próbki.

W pierwszym etapie analizy stosuje się mineralizację próbki, czyli dąży się do przeprowadzenia pierwiastków występujących w skomplikowanych połączeniach w proste i łatwe do oznaczenia związki. Metod takich jest wiele, jednak najczęściej stosuje się mineralizację utleniającą na drodze suchej w przepływie strumienia gazu (tlen, powietrze, bądź mieszanina tlenu z helem). Różny jest natomiast sposób oznaczania jakościowego i ilościowego wytworzonych związków prostych. W tym celu stosuje się metody bezwzględne i porównawcze. Do bezwzględnych zalicza się np. grawimetryczne, w których dokonuje się pomiaru masy związków lub wolumetryczne z pomiarem objętości wytworzonych gazów. Z kolei w metodach porównawczych w pierwszej kolejności dokonuje się kalibracji sprzętu poprzez pomiar zawartości oznaczanych pierwiastków w tyglu wypełnionym katalizatorami. Następnie wykonuje się analizę zawartości pierwiastków w próbce wzorcowej o znanym składzie. Ostatecznie przechodzi się do pomiaru badanej próbki, przy czym bardzo istotny jest odpowiedni dobór masy badanej próbki w zależności od ilości użytego wzorca.

Analiza elementarna pozwoliła mi określić zawartość węgla w materiale katodowym opisywanym w rozdziale **9. Katody do baterii sodowo-jonowych**. Ponadto wykorzystując fakt, że siarka jest charakterystycznym pierwiastkiem w polimerze przewodzącym PEDOT – oszacowałam zawartość dodatków węglowych w kompozycie zbudowanym ze wspomnianego polimeru przewodzącego, utlenianych wielościennych nanorurek węglowych oraz tlenku grafenu.

5.1.2. Mikroskopia elektronowa (skaningowa SEM oraz transmisyjna TEM)

W technice elektronowej mikroskopii skaningowej SEM dokonuje się przemieszczania linii po linii powierzchni badanej próbki przy pomocy tzw. pierwotnej wiązki elektronów (e^-). Wiązka ta jest skupiona, a jej średnia wielkość to zaledwie kilka nanometrów. Padające elektrony oddziałują z atomami materiału badanej próbki w wyniku czego generowana jest

odpowieź w postaci wtórnej wiązki elektronów bądź też promieniowania elektromagnetycznego o różnej długości fali. Sygnał pochodzący od próbki trafia do detektora, gdzie zamienia się go na sygnał cyfrowy, który następnie przetwarzany jest przez odpowiednie oprogramowanie komputerowe najczęściej do postaci obrazów. W trakcie pomiaru niezbędne jest uzyskanie tzw. wysokiej próżni w komorze pomiarowej, ciśnienie na poziomie $10^{-6} - 10^{-7}$ Pa. Pozwala to na wydłużenie swobodnej drogi elektronów poprzez eliminację potencjalnych punktów rozpraszania, jakimi są cząstki znajdujące się w komorze pomiarowej. Ośrodek będzie tym rzadszy im wyższa będzie próżnia. Implikuje to niższe prawdopodobieństwo przypadkowych zderzeń elektronu na drodze jaką musi pokonać zanim dotrze do próbki. Długość fali elektronów wiązki pierwotnej determinuje rozdzielczość otrzymywanego obrazu. Dla napięcia przyspieszającego 20 kV długość ta wynosi w przybliżeniu 8,6 pm, a więc jest pięć rzędów mniejsza od długości promieniowania widzialnego wykorzystywanego w mikroskopii optycznej. Dla porównania, rozdzielczość mikroskopu optycznego to około 0,5 μm w porównaniu do 1 nm dla mikroskopu SEM [189].

Kolejnym wymogiem mikroskopii elektronowej jest przewodzący charakter próbki w celu odprowadzania nadmiaru gromadzącego się ładunku elektrycznego na powierzchni badanej. Nie wyklucza to jednak możliwości badania próbek nieprzewodzących. W takim przypadku na powierzchnię słabo- lub nieprzewodzącą napyla się warstwę węgla lub metalu (najczęściej Ag, Au, Cu lub Pt) o grubości rzędu kilku do kilkunastu nanometrów. Taka dodatkowa warstwa poza odprowadzaniem ładunku elektrycznego stanowi ochronę przed ewentualnym zniszczeniem powierzchni próbki wysokoenergetyczną wiązką elektronów [190].

Kiedy wiązka elektronów pierwotnych skierowana jest na materiał próbki, na jej powierzchni może zajść szereg różnych zjawisk. Procesy te można podzielić na sprężyste, w których zachowana jest energia padającej fali, natomiast zmianie ulega wyłącznie kierunek jej propagacji po zderzeniu oraz na niesprężyste, gdzie zarówno kierunek jak i pęd (energia) fali ulegają zmianie. Padające elektrony mogą odbić się w sposób sprężysty od ciężkich jąder atomowych materiału próbki i wrócić do detektora w postaci tzw. elektronów wstecznie rozproszonych (ang. *backscattered electrons*, BSE). Elementarne cząstki docierające do detektora posiadają stosunkowo wysoką energię, która jest zależna od napięcia przyspieszającego. Istnieje ścisła zależność pomiędzy masą atomową pierwiastka, a ilością elektronów wstecznie rozproszonych. Im cięższe jest jądro atomowe

(większa liczba atomowa), tym większa wydajność emisji elektronów BSE. Niemniej, ilość e^- wstecznie rozproszonych jest stosunkowo niewielka w porównaniu do liczby emitowanych elektronów wtórnych (ang. *secondary electrons, SE*). Te drugie powstają na skutek wybijania elektronów z rdzeniowych powłok atomów próbki. SE są wynikiem niesprężystego oddziaływania elektronów wiązki pierwotnej, które zderzając się z chmurą elektronową atomów, przekazują im część swojego pędu. Wyemitowane SE są tzw. elektronami niskoenergetycznymi o energii nieprzekraczającej zazwyczaj 50 eV. Ze względu na tak niską wartość energii, wyłącznie e^- znajdujące się blisko powierzchni materiału będą mogły wydostać się z próbki i trafić do detektora. Z tego też względu SE niosą informację na temat topografii próbki. Więcej elektronów jest w stanie opuścić obszary wypukłe przy powierzchni niż zagłębienia. Tworzy się tym samym kontrast topograficzny.

Kolejny rodzaj sygnału zbieranego przez detektor jest ściśle związany z wyżej opisanym procesem wytwarzania elektronów wtórnych. Mianowicie stan, w którym z wewnętrznej powłoki atomu zostaje wybity elektron jest bardzo niekorzystny energetycznie. Układ dążyć będzie zatem do obniżenia swojej energii poprzez wypełnianie pustych stanów elektronowych przez elektrony o wyższej energii w obrębie jednego atomu. Elektron przechodząc na orbitę bliższą rdzenia atomu obniża swoją energię, a nadmiar zostaje wypromieniowany w postaci fali elektromagnetycznej. W ten sposób z próbki wydostaje się promieniowanie rentgenowskie, nazywane promieniowaniem charakterystycznym. Z jego pomocą można określić rodzaj pierwiastka, którego atom został w ten sposób wzbudzony. Do analizy promieniowania charakterystycznego służy oddzielny moduł, który opisano w punkcie **5.1.3. Dyspersja energii promieniowania rentgenowskiego EDX**.

Możliwa jest jednak sytuacja, w której zamiast kwantu promieniowania emitowanego przez elektron zmieniający swoją konfigurację elektronową, z próbki wydostaje się tzw. elektron Augera. Jego energia nie zależy od energii e^- wiązki pierwotnej, a jedynie od energii elektronów, które brały udział w całym procesie (energii elektronu SE przed wybiciem, elektronu, który obniżył swoją energię schodząc na niższy poziom energetyczny w miejsce wybitego SE oraz od energii poziomu, na którym znajdował się sam e^- Auger). Emisja elektronów Augera jest procesem konkurencyjnym do emisji charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego i częściej zachodzi dla materiałów o niskiej masie atomowej.

W wyżej opisanych przypadkach detektor sygnału umieszczony jest po tej samej stronie materiału badanego, po której znajduje się źródło wiązki pierwotnej. Możliwa jest również inna konfiguracja, w której detektor i źródło znajdują się po przeciwnych stronach próbki. Dokonuje się w takim wypadku pomiaru elektronów przechodzących przez materiał badany (*ang. transmitted electrons*, TE). Wśród TE wyróżniamy elektrony nieugięte, a także rozproszone elastycznie i nieelastycznie.

W zależności zatem od rodzaju sygnału zbieranego przez detektor, wyróżnia się mikroskopię elektronów wtórnych, wstecznie rozproszonych czy też transmisyjną mikroskopię elektronową (TEM). Każdy rodzaj emitowanego sygnału pochodzi z innego obszaru (głębokości) próbki i niesie ze sobą inne informacje charakterystyczne, jak masa atomowa pierwiastków budujących materiał próbki czy też topografia powierzchni.

Transmisyjna mikroskopia elektronowa pozwoliła mi zaobserwować równomiernie rozmieszczoną otoczkę węglową grubości kilku nanometrów wokół cząstek NVP modyfikowanego za pomocą emulsji Pickeringa (NVP/C-PE) – Rysunek 9.9, **Rozdział 9.2. Modyfikacja syntezy za pomocą emulsji Pickeringa**. Uzyskanie równomiernej warstwy węglowej było kluczowym aspektem do uzyskania dobrych właściwości elektrochemicznych fosforanu sodowo-wanadowego jako materiału katodowego w ogniwach sodowo-jonowych (Na-ion): lepsza pojemność oraz stabilność pojemności w trakcie pracy w porównaniu do niemodyfikowanego NVP.

5.1.3. Dyspersja energii promieniowania rentgenowskiego (EDX)

Jednym z rodzajów sygnałów pochodzących od próbki bombardowanej elektronami wiązki pierwotnej jest emisja promieniowania rentgenowskiego. Kiedy detektor zbiera ten sygnał, nazywany charakterystycznym, mówi się o spektroskopii dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDX lub EDS). Spektrometr taki montuje się przy skaningowym (SEM) lub transmisyjnym (TEM) mikroskopie elektronowym. Poszerza on możliwości mikroskopów elektronowych dając możliwość szybkiej i dokładnej analizy chemicznej: jakościowej oraz ilościowej. Podstawową informacją uzyskiwaną ze spektrometru EDS jest widmo z liniami spektralnymi, które dzięki istniejącym bibliotekom i oprogramowaniu przypisywane są do konkretnego pierwiastka chemicznego. Uzyskuje się w ten sposób informacje o składzie chemicznym powierzchni próbki. Można badać zarówno skład wybranego większego obszaru, linii lub punktu. Istnieje możliwość również wykonania



barwnych map rozkładu pierwiastków chemicznych na powierzchni próbki, gdzie obszary o tym samym składzie zaznaczane są jednakowym kolorem. Na tej podstawie można oszacować procentowy skład wybranego obszaru powierzchni próbki.

5.1.4. Spektroskopia Ramana

W spektroskopii Ramana wykorzystuje się zjawisko nieelastycznego rozpraszania promieniowania z atomami lub cząsteczkami próbki. W momencie, gdy cząsteczka, na którą padło promieniowanie zyskuje energię mamy do czynienia z rozpraszaniem Stokesowskim. Rozproszone promieniowanie traci część energii, a więc spada częstotliwość fali elektromagnetycznej. W przypadku, kiedy to cząsteczka traci energię, a częstotliwość fali rozproszonej rośnie mówimy o rozpraszaniu antystokesowskim.

Spektroskopia Ramana opiera się na pomiarze intensywności fali rozproszonej na próbce w funkcji przesunięcia częstotliwości. Stąd zmieniając częstotliwość (energję) fali padającej nie zmienia się położenia sygnałów ramanowskich, a jedynie ich intensywność. Zjawisko Ramana jest procesem pośrednim, a mianowicie w pierwszej kolejności padające na materiał próbki promieniowanie elektromagnetyczne (EM) indukuje dipol, a dopiero w kolejnym kroku promieniowanie to może oddziaływać z oscylującym dipolem. Uzyskiwane sygnały są słabe, rzędu tysięcznej procenta intensywności fali padającej. Implikuje to konieczność zastosowania intensywnych źródeł fal EM takich jak lasery, czy źródła synchrotronowe. Zazwyczaj dokonuje się pomiaru składowej stokesowskiej (częstotliwość fali padającej jest wyższa niż rozproszonej), z tego względu, że ma ona większe natężenie od składowej antystokesowskiej.

Niestety, metoda spektroskopii Ramana posiada pewne ograniczenia. Nie wszystkie cząsteczki dają odpowiedź ramanowską. Nie można zaobserwować sygnału od cząsteczek posiadających całkowicie spolaryzowane wiązania, tzn. wiązania jonowe. Ponadto, nie zauważa się przejścia Ramana w molekułach posiadających środek symetrii (np. cząsteczki liniowe jak CO₂). Mówi o tym jedna z reguł wyboru w spektroskopii Ramana. Przejścia są dozwolone bowiem tylko wtedy, gdy w czasie oscylacji cząsteczki zmienia się polaryzowalność cząsteczki, przy czym nie może ona mieć ekstremum w położeniu równowagi [191].

Do głównych zalet tej techniki należy jej nieniszczący charakter i skuteczność nawet w wysokich temperaturach. Jest ona komplementarna do spektroskopii w podczerwieni IR.

Dla cząsteczek, które posiadają środek inwersji występują drgania aktywne tylko w podczerwieni, bądź wyłącznie w spektroskopii Ramana. Przy czym spektroskopia Ramana posiada tę zaletę, że nie występuje tu problem konieczności eliminowania wody z próbki, jak ma to miejsce w spektroskopii IR. Woda absorbuje silnie w IR, często zakłócając pomiar widma i jest praktycznie niewidoczna w spektroskopii Ramana, dzięki czemu możliwa jest analiza tą techniką roztworów wodnych. Fakt ten jest bardzo istotny z punktu widzenia przeprowadzania analizy materiałów biologicznych.

Niemniej konieczność stosowania źródeł promieniowania elektromagnetycznego o wysokiej intensywności prowadzi do znacznego wzrostu kosztów aparaturowych. Ponadto promieniowanie laserowe może wywołać fluorescencję materiału próbki, co znacznie utrudnia pomiar widma. Pozostaje również problem obecności intensywnego pasma Rayleigha o intensywności 3 – 4 rzędy większej niż intensywność pasma Ramana. Pasma Rayleigha jest wynikiem rozpraszania sprężystego wiązki fotonów na cząsteczkach próbki, więc ani energia ani częstotliwość promieniowania padającego i rozproszonego się nie zmieniają.

Spektroskopia Ramana struktur węglowych pozwala określić liczbę warstw materiału, ich sposób ułożenia, stopień naprężeń wewnętrznych oraz oszacować koncentrację nośników. Za pomocą spektroskopii Ramana bardzo często charakteryzuje się materiały węglowe, gdyż technika ta dostarcza informacji na temat uporządkowania struktury. W typowym widmie Ramana dla grafenu obecne są trzy pasma: D, G i 2D, dla których przesunięcia ramanowskie dla długości fali wzbudzeniowej równej 532 nm wynoszą odpowiednio: 1350 cm^{-1} , 1580 cm^{-1} oraz 2680 cm^{-1} . Pasma G powstaje na skutek rozproszenia fotonu na fononach poprzecznych - drganiach zachodzących w płaszczyźnie grafenu o energii na poziomie 1600 cm^{-1} i o bardzo niewielkim wektorze falowym.

Z kolei pasma D oraz D' (które zlokalizowane jest w pobliżu pasma G) powstają odpowiednio w wyniku rozpraszania fotonu na fononach optycznych poprzecznych, rozchodzących się w płaszczyźnie grafenu w okolicy punktu *K* strefy Brillouina oraz fononach podłużnych z okolicy punktu Γ strefy Brillouina (centrum tej strefy, wektor falowy $k = 0$). Aby spełniona była zasada zachowania pędu niezbędny jest udział defektów, które mogą przejąć nadmiarowy pęd. Elektron po rozproszeniu na fononach poprzecznych i podłużnych zderza się elastycznie z defektem struktury, w wyniku czego następuje przekazanie nadmiarowego pędu. Wnioskiem płynącym z powyższego opisu jest fakt, że

analizując intensywności pasm D oraz D' można określić poziom zdefektowania warstwy węglowej.

Mechanizm powstawania pasma 2D jest podobny do powstawania pasma D – oba są wynikiem rozpraszania elektronu na fononach optycznych poprzecznych z punktu K strefy Brillouina. Jednak w przypadku pasma 2D nadmiar pędu elektronu ulega redukcji w wyniku rozproszenia na fononie optycznym poprzecznym o przeciwnym wektorze falowym. Stosunek intensywności pasma 2D do pasma G pozwala określić grubość próbki. Dla monowarstwowego grafenu stosunek ten wynosi 4:1. Z kolei obecność pasma D oraz rozszczepienie pasma G wskazują na zdefektowanie struktury grafenowej [192]. Stąd też spektroskopia Ramana materiałów węglowych pozwala na określenie ich struktury, grubości, czy też zdefektowania, a co za tym idzie umożliwia rozróżnianie związków, np. grafenu od tlenku grafenu, ale też tzw. twardych węgli.

Syntezyując różne materiały kompozytowe z komponentem w postaci nanostruktur węglowych, technika ta pozwoliła mi na określenie struktury i stopnia uporządkowania fazy węglowej i jej wpływu na właściwości elektrochemiczne badanych nanokompozytów. Wpływ struktury węgla na właściwości elektrochemiczne jest szczególnie widoczny dla uzyskanych przeze mnie kompozytów NVP/C (patrz rozdział 9. *Katody do baterii sodowo-jonowych*).

5.1.5 XPS – Spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego

Technika XPS pozwala określić stan chemiczny (stopień utlenienia) pierwiastków na powierzchni materiału. Umożliwia jakościową oraz ilościową analizę pierwiastków (z wyjątkiem wodoru i helu) z czułością do 0,1 – 0,5% (atomowych). Dzięki tej metodzie można zatem określić rodzaj wiązań chemicznych, w których biorą udział pierwiastki obecne na powierzchni badanego materiału. W metodzie XPS analizuje się rozkład energii kinetycznej (E_k) fotoelektronów emitowanych po wzbudzeniu próbki promieniowaniem charakterystycznym z zakresu promieniowania rentgenowskiego. W wyniku oddziaływania wiązki promieniowania X z materiałem próbki następuje wybicie elektronu (nazywanego fotoelektronem) z atomów zlokalizowanych na powierzchni. Obszar emisji fotoelektronów jest stosunkowo płytki i przyjmuje się, że wynosi $3\bar{\lambda}$, gdzie $\bar{\lambda}$ – oznacza średnią drogę swobodną elektronu, czyli średnią drogę jaką przebędzie fotoelektron

pomiędzy kolejnymi zderzeniami z cząstkami (atomami/elektronami) materiału. Podstawę metody XPS stanowią równania opisujące bilans energetyczny:

$$E_k = h\nu - E_{BE} - \Phi \quad (5.1)$$

gdzie: E_k – energia kinetyczna fotoelektronu; h – stała Plancka (4,1357 eV s); ν – częstotliwość fali; E_{BE} – energia wiązania dla danego poziomu energetycznego; Φ – praca wyjścia elektronu z powierzchni materiału. Z równania (5.1) wynika więc, że energia kinetyczna fotoelektronów zależy od energii padającego promieniowania rentgenowskiego ($h\nu$). Równoległe do fotoelektronów emitowane są również elektrony Augera, które również wchodzą do widma pomiarowego. Ich energia kinetyczna nie zależy jednak od energii promieniowania X, a jedynie od energii wiązania kolejnych poziomów energetycznych, które biorą udział w emisji elektronu Augera. Klasyczne widmo XPS składa się z linii spektralnych oraz linii tła. Te pierwsze tworzone są przez fotoelektrony i elektrony Augera, które opuściły materiał bez strat energii kinetycznej, a położenie tychże linii pozwala określić skład chemiczny badanej próbki. Przeciwnie, linie tła tworzą elektrony, które doznały straty energii kinetycznej, wynikające najczęściej ze zderzeń niesprężystych. Ze względu na zastosowany zakres energii oraz rozdzielczość, widma dzieli się na przeglądowe (niska rozdzielczość i szeroki zakres energetyczny), które wykorzystuje się do analizy jakościowej oraz szczegółowe (wysoka rozdzielczość, niski zakres energetyczny), które najczęściej pokazuje linię spektralną wybranego pierwiastka i pozwala zbadać przesunięcia chemiczne. Pomiar intensywności pików w widmie umożliwia analizę ilościową warstwy powierzchniowej badanego materiału.

W pracy doktorskiej technika ta pozwoliła mi określić zmiany zachodzące w kompozycie PEDOT/GOx/oxMWCNTs (zbudowanym z polimeru przewodzącego PEDOT, utlenianych nanorurek węglowych (oxMWCNTs) oraz tlenku grafenu) podczas jego redukcji. Na podstawie wyników uzyskanych metodą XPS przeanalizowałam również różnice pomiędzy kompozytami zawierającymi różne ilości oxMWCNTs.

5.2. Elektrochemiczne metody pomiarowe

Równie istotne jak otrzymanie informacji o strukturze wytworzonych kompozytów było zbadanie ich odpowiedzi elektrochemicznej. Właściwości elektrochemiczne wyznaczono korzystając z powszechnie znanych technik jak chronoamperometria (CA), woltamperometria cykliczna (CV), galwanostatyczne ładowanie oraz rozładowanie oraz



elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (EIS). Badania elektrochemiczne przeprowadzano zarówno w układach dwu- jak i trójelektrodowych. W skład układu trójelektrodowego wchodzi elektroda pracująca (*ang. working electrode, WE*), elektroda referencyjna (inaczej nazywana elektrodą odniesienia – *ang. reference electrode, RE*) oraz elektroda pomocnicza (tzw. przeciwelektroda, *ang. counter electrode, CE*). Elektroda WE jest miejscem, gdzie zachodzą badane procesy elektrochemiczne. RE jest w teorii elektrodą o niezmiennym potencjale (niepolaryzowalna), przez którą nie płynie prąd i to właśnie względem niej mierzy się potencjał elektrody pracującej. Znanych jest wiele rodzajów elektrod odniesienia, m.in. elektroda wodorowa, kalomelowa czy chlorosrebrowa. Ostatnią z nich zastosowano w przeprowadzanych badaniach elektrochemicznych i oznaczano jako Ag/AgCl/3 M KCl. Pomiędzy elektrodą pracującą oraz pomocniczą płynie prąd wynikający z zachodzących reakcji elektrodowych. CE powinna charakteryzować się powierzchnią znacznie większą w porównaniu do powierzchni WE w celu wyeliminowania/zminimalizowania reakcji elektrochemicznych zachodzących na przeciwelektrodzie. Często jako CE w układach z elektrolitem wodnym stosuje się siatkę wykonaną z metalu szlachetnego, np. platynową. W przypadku elektrolitów niewodnych wykorzystuje się m.in. parę redoks Ag/Ag⁺ (srebrna elektroda zanurzona w elektrolicie zawierającym sól srebra), bądź też metal, którego jony biorą udział w reakcji elektrodowej, np. lit lub sód. Zwłaszcza w dziedzinie badań nad bateriami (np. Li-ion lub Na-ion) możliwe jest zastosowanie konfiguracji, w której lit/sód pełni rolę zarówno elektrody referencyjnej jak i przeciwelektrody.

Do pomiaru odpowiedzi elektrochemicznej wytworzonych materiałów wykorzystano trzy różne urządzenia: (1) potencjostat/galwanostat SP-200 firmy Bio-Logic Instrument Science z oprogramowaniem EC-Lab, (2) potencjostat/galwanostat AUTOLAB 302N firmy Metrohm Autoab B.V. skorelowany z oprogramowaniem Nova, wersja 2.1.5. oraz tester baterii Neware BTS4000 5V10mA z dedykowanym oprogramowaniem – wersja 8.0.0.464(2021.12.31). W pracy korzystałam z opisanych poniżej technik pomiarowych.

5.2.1. Chronoamperometria (CA) oraz chronokulometria (CC)

Podstawą chronoamperometrii jest pomiar odpowiedzi prądowej układu w funkcji przyłożonego potencjału. W technice CA przykładany jest stały potencjał E_i przez czas t_i , a następnie dokonuje się pomiaru prądu przepływającego przez układ. Zależność prądu od czasu pokazuje zmianę gradientu koncentracji w pobliżu powierzchni elektrody.

Chronoamperometrię wykorzystuje się często do pomiaru współczynnika dyfuzji związków elektroaktywnych bądź powierzchni elektrody pracującej. Technika ta może zostać wykorzystana również do badania mechanizmów procesów elektrodowych [193].

Bardzo użyteczną techniką stosowaną alternatywnie do chronoamperometrii jest chronokulometria. Odpowiedź elektrochemiczna układu jest mierzona poprzez scałkowanie odpowiedzi prądowej, dzięki czemu otrzymuje się ładunek przepływający przez układ w funkcji czasu. Najczęściej metoda ta służy do pomiaru ilości zaadsorbowanych reagentów.

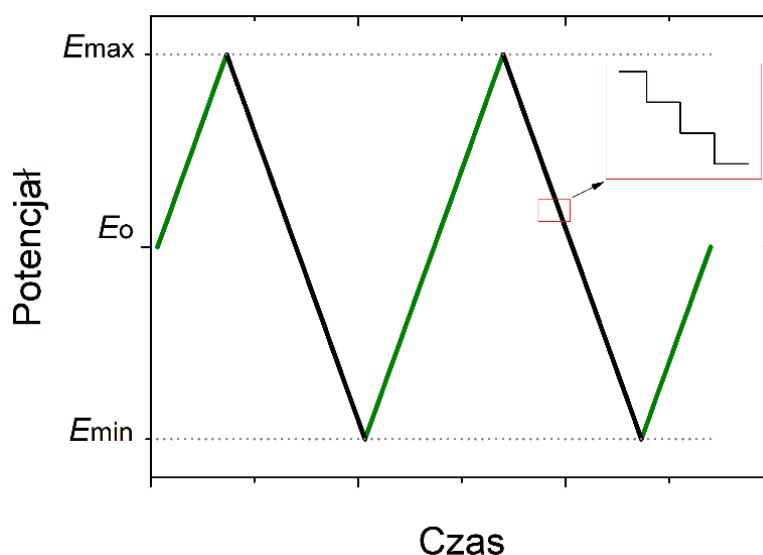
W obu technikach przykłada się określony potencjał pomiędzy elektrodą pracującą oraz elektrodą referencyjną oraz dokonuje pomiaru prądu płynącego pomiędzy elektrodą pracującą oraz przeciwelektrodą.

W swojej pracy techniki CA użyłam do osadzania kompozytowych warstw elektrodowych opartych na polimerze przewodzącym poli(3,4-etyleno-1,4-dioksytiofenie), a także do późniejszej redukcji tlenu grafenu, będącego jednym ze składników tegoż kompozytu.

5.2.2. Woltamperometria cykliczna (CV)

Technika woltamperometrii cyklicznej polega na polaryzowaniu elektrody pracującej za pomocą trójkątnej fali potencjału. Sygnałem mierzonym jest prąd przepływający pomiędzy elektrodami WE oraz CE. Woltamperogram cykliczny jest odpowiedzią prądową wykreśloną w funkcji przykładanego potencjału.

Potencjał przykładany między elektrodą WE oraz RE zmienia się liniowo w czasie pomiędzy wartością minimalną E_{\min} i maksymalną E_{\max} (Rysunek 5.1). Szybkość zmiany potencjału w czasie (szybkość przemiatania) jest stała w trakcie przeprowadzanego badania i osiąga wartości zwykle od kilku mV s^{-1} do kilku V s^{-1} . Za względu na cyfrowy charakter potencjostatu, wartość przykładanego potencjału nie zmienia się w sposób ciągły, lecz w wyniku szeregu niewielkich kroków potencjałowych (Rysunek 5.1, powiększenie), natomiast pomiar przepływającego przez układ prądu zmienia się w sposób ciągły.



Rysunek 5.1 Zmieniający się w czasie potencjał, zadawany przez potencjostat w trakcie pomiaru techniką woltamperometrii cyklicznej, (opracowanie własne).

Polaryzacja elektrody pracującej od wartości minimalnej do maksymalnej potencjału powoduje utlenianie materiału elektrodowego i przepływ tzw. prądu anodowego. Z kolei przeciwna polaryzacja od E_{max} do E_{min} prowadzi do redukcji materiału elektrodowego i generacji prądu katodowego.

Woltamperometria cykliczna jest najszerzej wykorzystywaną techniką do uzyskania ilościowej informacji na temat zachodzących reakcji elektrochemicznych. CV dostarcza informacji o procesach utleniania i redukcji materiału elektrodowego, o procesie heterogenicznego przeniesienia elektronu oraz o procesach adsorpcji na powierzchni elektrody pracującej. Technika ta umożliwia natychmiastowe określenie potencjału reakcji redoks związków elektroaktywnych, pozwala ocenić charakter odpowiedzi układu na polaryzację (pojemnościowy, typu bateryjnego). Na jej podstawie można określić odwracalność zachodzących procesów elektrodowych, a także oszacować pojemność właściwą (grawimetryczną, C_g lub wolumetryczną, C_v) warstwy elektrodowej zgodnie z równaniami (5.3) oraz (5.4) [10]:

$$C_g = \frac{\int_{E_{min}}^{E_{max}} I dE}{v \cdot m} \quad (5.3)$$

$$C_v = \frac{\int_{E_{min}}^{E_{max}} I dE}{v \cdot V} \quad (5.4)$$

gdzie:

I – prąd przepływający w danej chwili pomiędzy elektrodą pracującą i pomocniczą

v – szybkość przemiatań (polaryzacji elektrody pracującej), $V s^{-1}$

m – masa materiału aktywnego elektrody, kg

V – objętość warstwy elektrodowej, cm^3

$E_{max (min)}$ – maksymalny (minimalny) potencjał polaryzacji elektrody WE.

Za pomocą techniki woltamperometrii cyklicznej, w połączeniu z analizą Dunna i Trasattiego mogłam określić procesy kontrolowane dyfuzyjnie i niedyfuzyjnie (**Rozdział 6.8 Badanie wpływu rodzaju elektrolitu na pojemność kompozytu PEDOT/GOx/(0.1)oxMWCNTs**). Ponadto, technika ta umożliwia określenie potencjału, dla którego zachodzi reakcja elektrodowa – pomiary CV dla NVP. Na podstawie wyników CV określałam zakres potencjałów, dla których wykonywałam pomiary galwanostatycznego ładowania/rozładowania.

5.2.3. Galwanostatyczne ładowanie i rozładowanie (ang. *galvanostatic charge discharge*, GCD)

W tej technice przez układ przepuszcza się prąd o niezmiennym w czasie natężeniu i , oraz jednocześnie dokonuje pomiaru zmiany potencjału elektrody pracującej. Technika ta pozwala na zakończenie pomiaru w momencie osiągnięcia konkretnych wartości potencjałów: maksymalnej E_{max} oraz minimalnej E_{min} . Cykliczne odwracanie kierunku polaryzacji pozwala na otrzymanie krzywych ładowania i rozładowania, obrazujących zmianę potencjału układu w funkcji czasu. Metoda ta zaliczana jest do technik chronopotencjometrycznych. GCD jest najczęściej stosowaną techniką służącą do wyznaczenia pojemności właściwej, jak i czasu życia urządzeń magazynujących energię tj. kondensatory elektrochemiczne czy baterie.

Pojemność właściwa może być przeliczana na jednostkę powierzchni (S) elektrody pracującej, bądź masę (m) lub objętość (V) materiału elektrodowego. Wzory pozwalające wyliczyć odpowiednie pojemności właściwe prezentują odpowiednio Równania (5.5) - pojemność odniesiona do powierzchni elektrody pracującej (C_s), (5.6) - pojemność grawimetryczna (C_g) oraz (5.7) - pojemność wolumetryczna (C_v) [59]:

$$C_s = \left| \frac{i \cdot t}{(E_{max} - E_{min}) \cdot S} \right| \quad (5.5)$$

$$C_g = \left| \frac{i \cdot t}{(E_{max} - E_{min}) \cdot m} \right| \quad (5.6)$$

$$C_v = \left| \frac{i \cdot t}{(E_{max} - E_{min}) \cdot V} \right| \quad (5.7)$$

gdzie: i – prąd ładowania/rozładowania;

t – czas potrzebny na rozładowanie urządzenia od potencjału E_{max} do wartości E_{min} .

W pracy wykorzystywałam technikę galwanostatycznego ładowania/rozładowania do wyznaczania pojemności warstw elektrodowych zarówno dla kondensatorów elektrochemicznych, jak i baterii.

5.2.4. Spektroskopia impedancyjna (EIS)

EIS to technika oparta na wzbudzeniu celki elektrochemicznej sygnałem sinusoidalnym (amplituda sygnału wynosi standardowo od 5 do 10 mV) i obserwacji jak system reaguje na zaburzenie. Pomiar elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej znajdują zastosowanie w badaniach korozji, baterii, ogniw paliwowych, sensorów oraz kondensatorów elektrochemicznych. Technika ta dostarcza informacji o parametrach zachodzących reakcji elektrodowych, szybkości korozji, porowatości powierzchni elektrodowych, transporcie masy oraz pojemności na granicy powierzchni elektrody i elektrolitu.

W metodzie EIS proces elektrodowy zaburza się zmiennym sygnałem elektrycznym o niewielkiej amplitudzie, ale w szerokim zakresie częstotliwości, f . Częstotliwość związana jest ściśle z inną wielkością, nazywaną częstością kołową, ω , która wyraża się wzorem (5.8).

$$\omega = 2\pi f \quad (5.8)$$

W przypadku warstw elektrodowych do urządzeń magazynujących energię elektryczną, tj. baterie czy superkondensatory zakres częstotliwości najczęściej mieści się w przedziale od 10 mHz do 100 kHz. Pomiar można wykonać dla spoczynkowego potencjału elektrody (niespolaryzowana) bądź dla elektrody spolaryzowanej. W odpowiedzi na sinusoidalnie zmieniający się potencjał $E(\omega, t)$ przedstawiony równaniem (5.9) zadawany na elektrodzie pracującej (WE) - pomiędzy elektrodą pracującą i pomocniczą przepływa prąd $i(\omega, t)$ zmieniający się w funkcji czasu również sinusoidalnie, jednak o przesunięciu fazowym φ (kąt fazowy) względem zmieniającego się potencjału (5.10).



$$E(\omega, t) = E_0 \cdot \sin(\omega t) \quad (5.9)$$

$$i(\omega, t) = i_0 \cdot \sin(\omega t + \varphi) \quad (5.10)$$

gdzie:

E_0 – amplituda sygnału, V

i_0 – amplituda sygnału, A.

Wynikiem pomiaru jest wartość impedancji $Z(\omega)$, będąca stosunkiem sygnału zaburzającego (zmieniający się sinusoidalnie w czasie potencjał) do sygnału generowanego (sinusoidalnie zmienny prąd), jak w równaniu (5.11) [194]:

$$Z(\omega, t) = \frac{E(\omega, t)}{i(\omega, t)} = \frac{E_0 \cdot \sin \omega t}{i_0 \cdot \sin(\omega t + \varphi)} \quad (5.11)$$

Impedancja jest wielkością zespoloną, określającą opór stawiany przez układ podczas przepływu prądu elektrycznego. Jak każda wielkość zespolona, impedancja składa się z części rzeczywistej, Z' oraz urojonej, Z'' przedstawionej równaniem (5.12):

$$Z(\omega) = Z' - i_u Z'' \quad (5.12)$$

gdzie: i_u – jest tzw. jednostką urojoną, $i_u^2 = -1$.

Część urojoną impedancji można wyrazić za pomocą wzoru (5.13) [6]:

$$Z'' = \frac{1}{i \cdot \omega \cdot C} \quad (5.13)$$

gdzie:

C – pojemność elektryczna, F.

Przekształcając odpowiednio równanie (5.13) można wyznaczyć pojemność warstwy elektrycznej na granicy faz elektroda/elektrolit dla danej częstotliwości. Ponadto, technika EIS pozwala określić zależność przesunięcia fazowego φ , między częścią rzeczywistą i urojoną impedancji. Dzięki temu możliwe staje się określenie szybkości reakcji elektrodowych oraz charakterystyki granicy międzyfazowej.

Elektrochemiczna odpowiedź układu w technice EIS jest przedstawiana m.in. w postaci tzw. wykresu Nyquista, który obrazuje relację pomiędzy częścią rzeczywistą (oś rzędnych) oraz częścią urojoną (oś odciętych) impedancji. Wykres Nyquista można podzielić na trzy regiony: a) niskich częstotliwości ($f < 1\text{Hz}$), obszar ten dostarcza informacji

o pojemnościowym charakterze materiału; b) średnich częstotliwości ($f = 1 \div 10^4 \text{ Hz}$), region opisujący opór związany z przeniesieniem ładunku; oraz c) wysokich częstotliwości ($f > 10^4 \text{ Hz}$), opisujący opór związany z granicą międzyfazową.

Kolejny sposób prezentacji wyników impedancyjnych to wykres Bode'go, czyli dwie krzywe zestawione na tym samym wykresie: (1) logarytmu impedancji oraz (2) logarytmu przesunięcia fazowego w funkcji logarytmu częstotliwości. W innej reprezentacji na osi odciętych może pojawić się również pojemność wyliczona z równania (5.13). Niezależnie od badanego układu, jego pojemność jest odwrotnie proporcjonalna do częstotliwości sygnału zaburzającego. Im wyższa jest częstotliwość sygnału zaburzającego, tym niższą pojemność wykazuje układ. [dr Leszek Niedzicki, *Spektroskopia Impedancyjna*]

Większość procesów zarówno fizycznych, jak i elektrochemicznych zachodzących w trakcie pomiarów elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej daje się interpretować jako elementy elektryczne obwodów. Prominentnym przykładem jest tutaj podwójna warstwa elektryczna, która tworzy się na granicy elektrody i elektrolitu, a może zostać przybliżona elementem kondensatora. Z kolei opór, jaki stawia elektrolit przybliża satysfakcjonująco rezystor. Stąd wywodzi się idea, aby rzeczywisty układ badany za pomocą techniki EIS reprezentować w postaci tzw. obwodu zastępczego, zbudowanego z elementów obwodów elektrycznych. Zadanie to polega na przyporządkowaniu każdemu procesowi elektrochemicznemu pewnego elementu typu RLC (bądź zbliżonego) o odpowiednim, charakterystycznym dla danego elementu parametrze. Następnie tworzy się w odpowiedni sposób obwód elektryczny łącząc ze sobą elementy szeregowo lub równolegle. Elementy, które symbolizują procesy ściśle ze sobą powiązane łączy się równolegle, natomiast przedstawiające oddziaływania niezależne – szeregowo.

Poza typowymi elementami obwodów elektrycznych jak opornik ($Z = R$), kondensator ($Z = \frac{-1}{i_u \omega C}$), cewka ($Z = i_u \omega L$, L - indukcyjność) na potrzeby elektrochemii utworzono dodatkowe elementy, m.in.:

Impedancję Warburga, W ($Z = \frac{1}{Z_0 \cdot (i_u \omega)^{1/2}}$), nazywaną też elementem dyfuzyjnym Warburga, który reprezentuje ograniczenia dyfuzyjne układu elektrochemicznego;

Element stałofazowy, Q ($Z = \frac{1}{Z_0 \cdot (i_u \omega)^n}$, gdzie n – tzw. współczynnik niedoskonałości elementu, $-1 < n < 1$) w anglojęzycznej literaturze oznaczany jako CPE (ang. *Constant*

Phase Element). Element stałofazowy związany jest z dyfuzją, ale również niedoskonałością powierzchni badanej elektrody. Gdy $n \rightarrow 1$, element Q przyjmuje cechy idealnego kondensatora, natomiast, kiedy $n \rightarrow 0$, wtedy Q przypomina idealny opornik. Warto zauważyć, że dla $n = \frac{1}{2}$ element stałofazowy jest równoznaczny impedancji Warburga [195]. W rzeczywistości wiele procesów przybliżanych jest za pomocą elementu Q , gdyż w świecie rzeczywistym idealne elementy obwodów RLC stanowią zdecydowaną mniejszość.

Jak już wspomniałam, elementy obwodów zastępczych można łączyć ze sobą na dwa sposoby. Kiedy połączenie jest szeregowe, impedancje się sumują, natomiast w połączeniu równoległym odwrotność impedancji wynikowej jest sumą odwrotności impedancji elementów składowych. Głównym problemem przy interpretacji widm EIS jest dobór odpowiedniego układu zastępczego. Im więcej elementów wprowadza się do obwodu, tym można uzyskać lepsze dopasowanie. Aczkolwiek nie można zapominać, co jest ideą przybliżenia fizycznego układu elementami układów elektrycznych. Celem jest bowiem zrozumienie procesów zachodzących pomiędzy elektrodą oraz elektrolitem. Stąd też istotne jest, aby liczba wprowadzanych do obwodu elementów była jak najmniejsza, a każdy opornik, czy kondensator miał swoje odzwierciedlenie w rzeczywistym układzie. Istotne jest więc, aby dobrze rozpoznać rozważany układ tak, aby móc przewidzieć zachodzące wewnątrz niego procesy, ich kolejność i umiejscowienie.

Jednak nadal głównym problemem podczas interpretacji widm jest nieidealność zachodzących procesów. W praktyce zatem jest sytuacją niezwykle rzadką, aby udało się idealnie dopasować układ zastępczy do widma impedancyjnego. Niemniej, korzystając z odpowiednich algorytmów można osiągnąć zadowalające rezultaty.

CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

6. SYNTEZA WIELOSŁADNIKOWYCH MATERIAŁÓW KOMPOZYTOWYCH OPARTYCH NA POLIMERZE PRZEWODZĄCYM POLI(3,4-ETYLENO-1,4-DIOKSYTIOFENIE) - PEDOT

Wszystkie wytworzone materiały elektrodowe osadzone były z wodnych mieszanin zawierających 15 mM monomeru EDOT (3,4-etylenodiotyiofenie) oraz dodatki w postaci poli(4-styrenosulfonianu sodu) (NaPSS) i/lub modyfikowanych plazmą azotową wielościennych nanorurek węglowych (p(N)MWCNTs), i/lub utlenianych chemicznie w stężonym kwasie azotowym wielościennych nanorurek węglowych (oxMWCNTs), i/lub tlenku grafenu (GO_x). Kompozyty osadzano elektrochemicznie techniką potencjostatyczną. Stały potencjał utrzymywany był względem elektrody referencyjnej chlorosrebrowej Ag/AgCl/0,1 M KCl, zaś rolę przeciwelektrody pełniła siatka platynowa o znacznej powierzchni. Warstwy osadzano na trzech typach elektrod: (1) węgla szklistym (*ang. Glassy carbon*, GC), na których przeprowadzono badania elektrochemiczne; (2) blaszkach platynowych, na których pozyskiwano materiał kompozytowy do analizy elementarnej; oraz (3) szkle pokrytym tlenkiem cyny domieszkowanym tlenkiem fluoru (*ang. fluorine doped tin oxide*, FTO) w celu wykonania obrazów SEM zarówno powierzchni, jak i przekrojów poprzecznych warstw.

Wszystkie trójskładnikowe kompozyty otrzymywałam z wodnej zawiesiny zawierającej nanocząstki węglowe oraz monomer polimeru przewodzącego EDOT. GO_x tworzy stabilną zawiesinę koloidalną, natomiast aby uzyskać jednorodną zawiesinę z wykorzystaniem nanorurek węglowych konieczna jest modyfikacja ich powierzchni, aby zmniejszyć hydrofobowy charakter.

6.1. Funkcjonalizacja wielościennych nanorurek węglowych

Pierwszy etap syntezy warstw kompozytowych polegał na wytworzeniu mieszaniny do elektroosadzania. Tlenek grafenu GO_x , monomer EDOT oraz poli(4-styrenosulfonian sodu) zostały zakupione i użyte bez wcześniejszej modyfikacji. Z kolei wielościenne

nanorurki węglowe przed użyciem poddano funkcjonalizacji w dwojaki sposób. Pierwszy z nich polegał na chemicznym utlenianiu nanorurek w 65% kwasie azotowym (V) w temperaturze 130°C przez czas 24 godzin. Następnie nanorurki zmieszano z wodą dejonizowaną i dekantowano trzykrotnie. Po tym czasie przesączono je przez bibułę filtracyjną, obficie przemywano wodą dejonizowaną do momentu osiągnięcia neutralnego pH przesączu. Tak przefiltrowane nanorurki suszono w powietrzu w podwyższonej temperaturze (60°C) przez minimum 12 h, a następnie w suszarce próżniowej w 60°C przez kolejne 24 h.

Druga metoda funkcjonalizacji polegała na przepuszczaniu proszku nanorurek przez plazmę azotową w wyniku czego otrzymywano nanorurki domieszkowane atomami azotu p(N)MWCNTs [196].

6.2. Przygotowanie mieszaniny do osadzania elektrochemicznego

Przygotowanie zawiesiny do syntezy rozpoczęłam od uzyskania stabilnej zawiesiny funkcjonalizowanych nanorurek. Niestety, w przeciwieństwie do nanorurek utlenianych chemicznie, dyspersja nanorurek modyfikowanych plazmą azotową w wodzie demineralizowanej okazała się niewystarczająca. Stąd też w celu uzyskania stabilnej dyspersji p(N)MWCNTs zastosowałam dodatek polielektrolitu: poli(4- styrenosulfonianu sodu) (NaPSS), który posiada właściwości środka powierzchniowo czynnego.

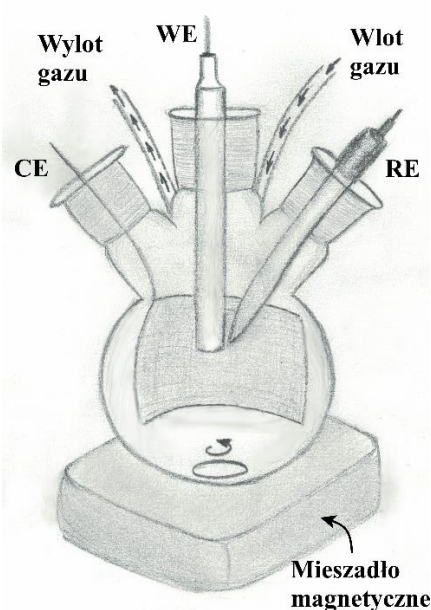
W celu wytworzenia kompozytu PEDOT/PSS/GOx/(p)NMWCNTs do kolby z wodą dejonizowaną dodano najpierw odważoną ilość funkcjonalizowanych plazmą nanorurek węglowych (1 mg na 1 ml mieszaniny do osadzania), a następnie poddano ultrasonifikacji za pomocą sonotrody. Ze względu na to, że nie udało się otrzymać stabilnej w czasie dyspersji p(N)MWCNTs w wodzie do mieszaniny dodano 0,1 mol dm⁻³ NaPSS i ponownie poddano homogenizacji. Na koniec do roztworu dodano monomer EDOT (15 mmol dm⁻³) i zawiesinę GOx (1 mg ml⁻¹) w odpowiednich ilościach oraz homogenizowano ultradźwiękami wysokiej mocy.

Procedura przygotowania mieszaniny z utlenianymi nanorurkami węglowymi w celu wytworzenia kompozytu PEDOT/GOx/oxMWCNTs jest analogiczna do metody wcześniej opisanej z tą różnicą, że utleniane nanorurki nie wymagały dodatku środka powierzchniowo czynnego (NaPSS) do uzyskania stabilnej dyspersji. Ponadto, tlenek

grafenu dodawano na koniec syntezy, nie poddając go ultrasonifikacji, a jedynie mieszaniu przy pomocy mieszadła magnetycznego. Działanie takie miało na celu uniknięcie destabilizacji zawiesiny oraz przeciwdziałanie fragmentacji płatków grafenu. Wykorzystano dwa różne stężenia chemiczne utlenianych nanorurek w mieszaninie do osadzania: $0,1 \text{ mg ml}^{-1}$ oraz $0,5 \text{ mg ml}^{-1}$ otrzymując odpowiednio: PEDOT/GO_x/(0.1)oxMWCNTs oraz PEDOT/GO_x/(0.5)oxMWCNTs.

W celu zbadania wpływu nanostruktur węglowych w mieszaninie do osadzania na elektrochemiczne właściwości kompozytów wieloskładnikowych przygotowano również zawiesinę EDOT/PSS zgodnie z podaną wyżej procedurą, pomijając jednak dodatek materiałów węglowych.

6.3. Proces osadzania elektrochemicznego



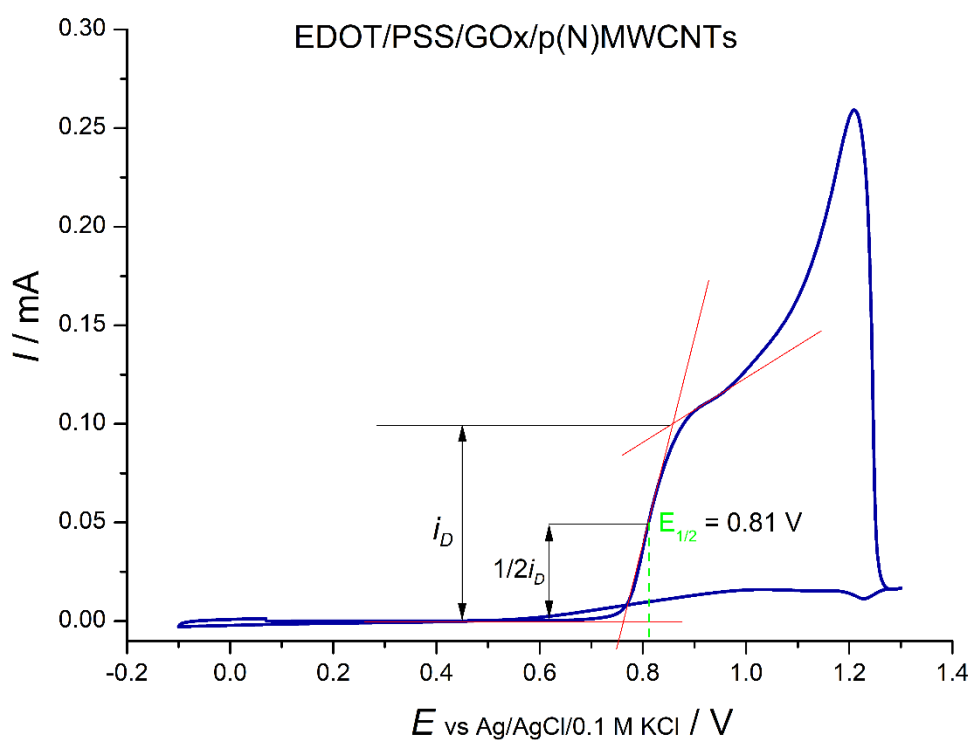
Rysunek 6.1 Schemat układu do osadzania elektrochemicznego warstw PEDOT/GO_x/oxMWCNTs z jednoczesnym mieszaniem roztworu za pomocą mieszadła magnetycznego; WE – elektroda pracująca, CE – przeciwelektroda, RE – elektroda referencyjna.

Osadzanie materiałów przeprowadzono metodą potencjostatyczną w układzie trójelektrodowym, w którym Ag/AgCl/0,1 M KCl oraz siatka platynowa służyły odpowiednio jako elektrody referencyjna i pomocnicza. Przed rozpoczęciem osadzania mieszaninę poddawano odtlenianiu przez około 20 minut przepłukując roztwór argonem. Ponadto w trakcie osadzania roztwór poddawano mieszaniu (eliptyczne mieszadło magnetyczne), a nad mieszaniną przepuszczano argon. Jako potencjał osadzania w każdym przygotowanym roztworze przyjęto potencjał półfali, który wyznaczano na podstawie

krzywej CV zmierzonej w układzie trójelektrodowym w mieszaninie do osadzania. W tym celu wykorzystano definicję potencjału półfali, który jest potencjałem, przy którym prąd wykazuje połowę wartości prądu kontrolowanego dyfuzyjnie.

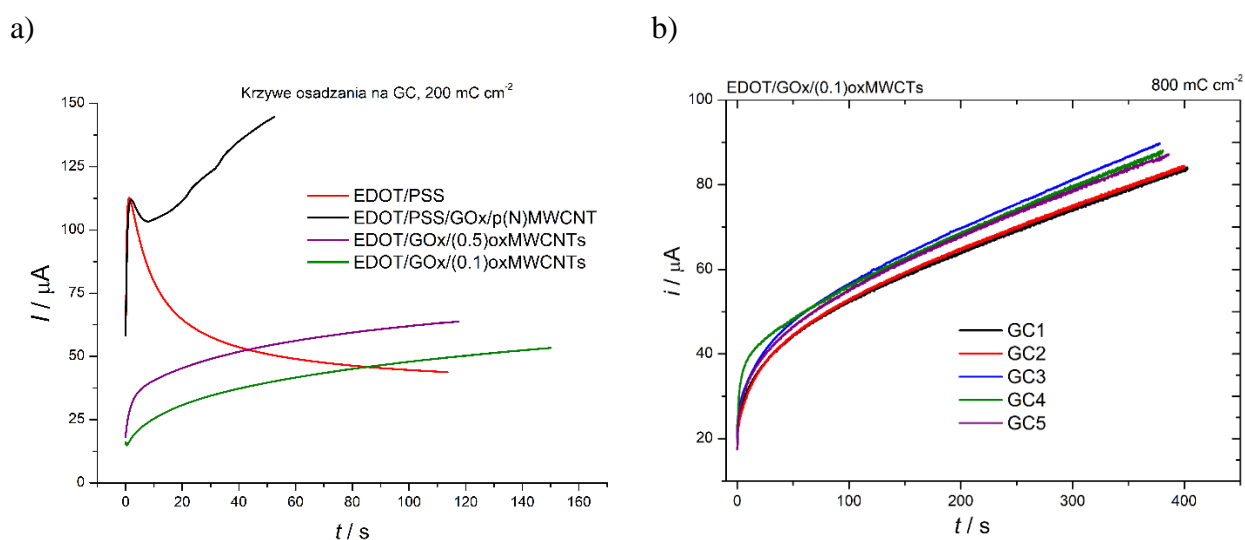
Schemat układu wykorzystywanego do osadzania prezentuje Rysunek 6.1. Pomiędzy elektrodami: referencyjną oraz pracującą utrzymywany był stały w czasie potencjał. Osadzanie było przerywane w momencie przepływu odpowiedniej ilości ładunku na jednostkę powierzchni elektrody, jeśli nie wskazano inaczej ładunek osadzania wynosił 800 mC cm^{-2} . Po skończeniu osadzania, warstwę elektrodową płukano w wodzie dejonizowanej w celu pozbycia się cząstek zaadsorbowanych na powierzchni, które nie uległy wbudowaniu w kompozyt. Następnie taka warstwa była umieszczana w odpowiednim elektrolicie lub suszona, np. w celu zobrazowania morfologii za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej.

W celu wyznaczenia potencjału, przy którym odbędzie się elektroosadzanie kompozytu PEDOT/PSS/GOx/(1.0)(p)NMWCNTs wykorzystano technikę woltamperometrii cyklicznej. Na podstawie uzyskanego wykresu CV wyznaczono potencjał półfali ($E = 0,81 \text{ V}$), który wybrałam jako potencjał osadzania (Rysunek 6.2).



Rysunek 6.2 Wyznaczanie potencjału półfali dla mieszaniny EDOT/PSS/GOx/p(N)MWCNTs.

Potencjał osadzania dla pozostałych mieszanin wyznaczono analogicznie, jak w przypadku EDOT/PSS/GOx/p(N)MWCNTs i uzyskano następujące wartości: EDOT/PSS (0,87 V), EDOT/GOx/oxMWCNTs (niezależnie od ilości wykorzystanych utlenianych nanorurek węglowych w mieszaninie do osadzania potencjał półfali wynosi: 1 V). Wykorzystując wyznaczony potencjał półfali, na elektrodach GC osadzono za pomocą techniki chronoamperometrycznej (CA) cztery warstwy kompozytowe: PEDOT/PSS, PEDOT/PSS/GOx/p(N)MWCNTs oraz PEDOT/GOx/(0.1)oxMWCNTs I PEDOT/GOx/(0.5)oxMWCNTs, (których zawiesiny do osadzania zawierały odpowiednio 0,1 oraz 0,5 mg ml⁻¹ utlenianych nanorurek węglowych). Osadzanie przerywano w momencie, kiedy przez układ przepłynął ładunek 200 mC cm⁻². Krzywe osadzania przedstawiono na Rysunku 6.3a.



Rysunek 6.3 Przykładowe krzywe osadzania na węglu szklistym (GC, $d = 2$ mm) a) ładunkiem 200 mC cm⁻² materiałów kompozytowych z mieszaniny zawierającej monomer EDOT, a także różne dodatki: PSS, GOx, p(N)MWCNTs oraz oxMWCNTs; b) ładunkiem 800 mC cm⁻² kompozytu EDOT/GOx/(0.1)oxMWCNTs.

Kompozyt zawierający nanorurki węglowe modyfikowane plazmą narasta gwałtownie, o czym świadczy krótki czas osadzania i wysokie prądy, znacznie różniące się od pozostałych kompozytów. Otrzymana warstwa PEDOT/PSS/GOx/p(N)MWCNTs narasta w sposób niejednorodny. W przypadku kompozytu PEDOT/PSS, na początku warstwa również narasta gwałtownie, o czym świadczy szybki wzrost mierzonego prądu, jednak po kilku sekundach widoczne jest maksimum na krzywej osadzania, a późniejszy wzrost jest już dużo wolniejszy – prawdopodobnie ze względu na kontrolę dyfuzyjną procesu. Warstwy kompozytu zawierającego utleniane nanorurki węglowe narastają najwolniej (najdłuższe czasy osadzania), a wzrost prądu jest niewielki i stopniowy. Na podstawie

krzywych osadzania wyraźnie widać różnice w procesach osadzania materiałów kompozytowych z mieszanin zawierających różne składniki.

W przypadku jednakowego składu mieszaniny do osadzania, uzyskuje się bardzo podobne krzywe osadzania, dzięki czemu można uzyskać powtarzalne warstwy. Przykładowe krzywe osadzania kompozytów na węglu szklistym (*ang. glassy carbon, GC*) zestawiono na wykresie Rysunek 6.3 b). Dla elektroosadzania na GC (średnica: 2 mm), ładunkiem 800 mC cm^{-2} z mieszanin zawiesiny w trakcie procesu osadzania (mieszadło magnetyczne, 800 rpm), czas osadzania wynosi $390 \pm 11 \text{ s}$, co świadczy o powtarzalności procesu w obrębie mieszaniny do osadzania o ustalonym składzie.

6.4. Badania materiałów kompozytowych w układzie trójelektrodowym

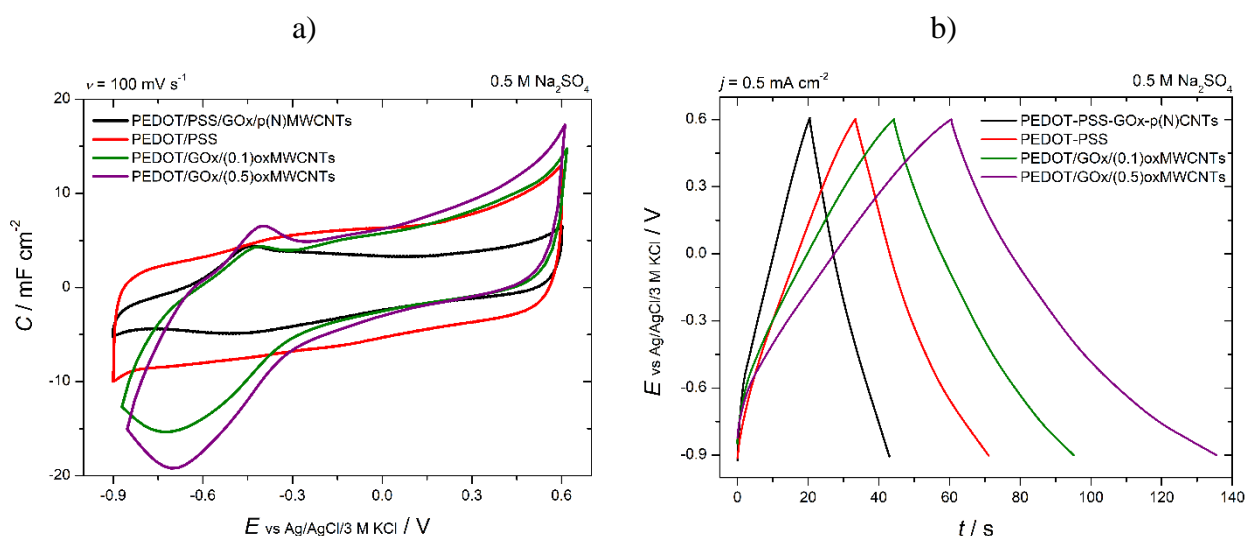
W celu zbadania pojemności elektrochemicznych otrzymanych warstw kompozytowych wykorzystałam technikę woltamperometrii cyklicznej oraz galwanostatycznego ładowania/rozładowania (GCD) w układzie trójelektrodowym w odtlenionym roztworze elektrolitu: $0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$. Pomiarzy przeprowadzono w zakresie potencjałów $-0,9 - 0,6 \text{ V}$ dla szybkości skanowania 100 mV s^{-1} (CV) oraz dla prądu o gęstości $j = 0,5 \text{ mA cm}^{-2}$. Na Rysunku 6.4a zestawiono krzywe CV kompozytów opartych na polimerze przewodzącym PEDOT z różnymi dodatkami w postaci NaPSS, tlenku grafenu oraz funkcjonalizowanych nanorurek węglowych, po przeliczeniu mierzonego prądu (i) na pojemność (C) zgodnie ze wzorem (6.1):

$$C = \frac{i}{v \cdot s} \quad (6.1)$$

gdzie: s – oznacza pole powierzchni elektrody (w tym przypadku wykorzystałam pole powierzchni węgla szklistego, $s = 0,0314 \text{ cm}^2$).

Najmniejsze pole powierzchni pod wykresem CV wykazuje kompozyt z modyfikowanymi plazmą nanorurkami węglowymi, natomiast największe – PEDOT/GO_x/(0.5)_{ox}MWCNTs. Jako, że pole powierzchni pod krzywą CV jest proporcjonalne do pojemności kompozytu – można stwierdzić, że dodatek tlenku grafenu oraz modyfikowanych plazmą nanorurek w mieszaninie do osadzania wpłynął na pogorszenie właściwości wytworzonego wieloskładnikowego kompozytu w porównaniu do kompozytu bez dodatków (PEDOT/PSS). Krzywe CV dla materiałów zawierających utleniane nanorurki węglowe

wykazują piki redoks dla potencjałów -0,7/0,4 V, charakterystycznych dla tlenu grafenu [197,198]. Piki te maleją w kolejnych cyklach CV w miarę, jak tlenek grafenu ulega redukcji. Krzywe ładowania/rozładowania dla wszystkich kompozytów (Rysunek 6.4b) mają trójkątny kształt, typowy dla materiałów wykorzystywanych w kondensatorach elektrochemicznych. Na podstawie krzywych rozładowania przedstawionych na wykresie Rysunek 6.4b wyliczono pojemności dla każdego przebadanego kompozytu (uzyskane wartości pojemności wyliczono na podstawie wzoru (5.5) opisanego w Rozdziale 5.2.3. **Galwanostatyczne ładowanie i rozładowanie (GCD)**) i zestawiono je w Tabeli 6.1.



Rysunek 6.4 Krzywe a) CV dla szybkości skanowania 100 mV s^{-1} oraz b) galwanostatycznego ładowania i rozładowania prądem o gęstości $j = 0,5 \text{ mA cm}^{-2}$ w $0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ w zakresie potencjałów $-0,9 - 0,6 \text{ V}$ vs Ag/AgCl/3 M KCl zmierzone dla szeregu kompozytów: PEDOT/PSS, PEDOT/PSS-GOx/p(N)MWCNTs, PEDOT/GOx/(0.1)oxMWCNTs oraz PEDOT/GOx/(0.5)oxMWCNTs.

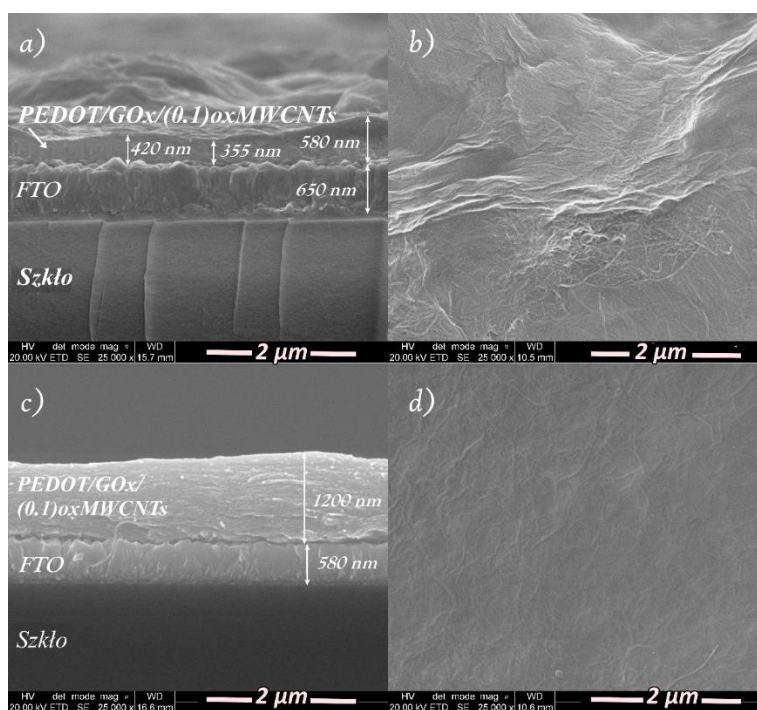
Tabela 6.1 Wartości pojemności właściwej w przeliczeniu na jednostkę powierzchni dla szeregu kompozytów osadzanych ładunkiem 200 mC cm^{-2} . Pojemność wyliczono na podstawie krzywych galwanostatycznego rozładowania, prądem o gęstości $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$ w jednakowym zakresie potencjałów $-0,9 - 0,6 \text{ V}$ względem Ag/AgCl/3 M KCl .

Rodzaj kompozytu	Pojemność właściwa / mF cm^{-2}
PEDOT/PSS-GOx/p(N)MWCNTs	7,50
PEDOT/PSS	12,57
PEDOT/GOx/(0.1)oxMWCNTs	16,93
PEDOT/GOx/(0.5)oxMWCNTs	24,83

Zarówno na podstawie krzywych na Rysunku 6.4b jak i wartości pojemności zamieszczonych w Tabeli 6.1 można stwierdzić jednoznacznie, że dodatek utlenianych nanorurek węglowych wpływa na zwiększenie wartości pojemności kompozytu. Przy czym wyższą pojemność ($\sim 24,8 \text{ mF cm}^{-2}$) uzyskano dla kompozytu: PEDOT/GOx/(0.5)MWCNTs (z większą ilością nanorurek w mieszaninie do osadzania) niż dla kompozytu PEDOT/GOx/(0.1)MWCNTs ($\sim 17 \text{ mF cm}^{-2}$). Obie warstwy elektrodowe cechują się wyższymi pojemnościami w porównaniu do kompozytu PEDOT/PSS ($\sim 12,6 \text{ mF cm}^{-2}$). Przeciwnie, kompozyt osadzany z mieszaniny EDOT/GOx/p(N)CNTs wykazuje niższą pojemność ($7,5 \text{ mF cm}^{-2}$) niż polimer bez dodatku materiałów węglowych. Istnieją dwa możliwe wytłumaczenia niższej pojemności kompozytu PEDOT/PSS/GOx/p(N)MWCNTs: (1) odpowiedź elektrochemiczna nie pochodzi od całej warstwy lub (2) mniej materiału elektrodowego osadziło się na węglu szklistym w trakcie procesu elektroosadzania. W pierwszym przypadku, cała warstwa może nie odpowiadać elektrochemicznie, gdy jej przyczepność do podłoża jest niewystarczająca (np. warstwa jest porowata przez zbyt dużą ilość dodatków węglowych). Podczas długich pomiarów elektrochemicznych, np. 500 cykli ładowania/rozładowania (nieprzedstawionych w niniejszej pracy) warstwa odpadała od podłoża i spadała na dno naczynka elektrochemicznego, w którym wykonywano pomiar. Z kolei warstwy osadzone z roztworu EDOT/PSS/GOx/p(N)MWCNTs na podłożu FTO posiadały bardzo niską przyczepność i po wysuszeniu w powietrzu samoistnie odrywały się od podłoża, co uniemożliwiło zobrazowanie tych warstw za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej. W drugim przypadku niższa pojemność może być wynikiem mniejszej ilości osadzanego polimeru PEDOT. Dzieje się tak na przykład, gdy część przepływającego prądu (ładunku) będzie zużywana na procesy poboczne, np. procesy redoks grup funkcyjnych obecnych na powierzchni modyfikowanych plazmą nanorurek węglowych. Na podstawie wyników elektrochemicznych zaniechano dalszych badań kompozytu zawierającego modyfikowane plazmą wielościennie nanorurki węglowe, a skupiono się na kompozytach PEDOT/GOx/oxMWCNTs zawierających różną ilość utlenianych nanorurek węglowych.

6.5. Obrazowanie morfologii warstw kompozytowych za pomocą SEM

W celu określenia morfologii osadzanych warstw kompozytowych proces potencjostatycznego osadzania przeprowadzono na podłożu szklanym pokrytym FTO. Wykonano obrazy SEM kompozytów PEDOT/GO_x/(0.1)oxMWCNTs (Rysunek 6.5) oraz PEDOT/GO_x/(0.5)oxMWCNTs (Rysunek 6.6).

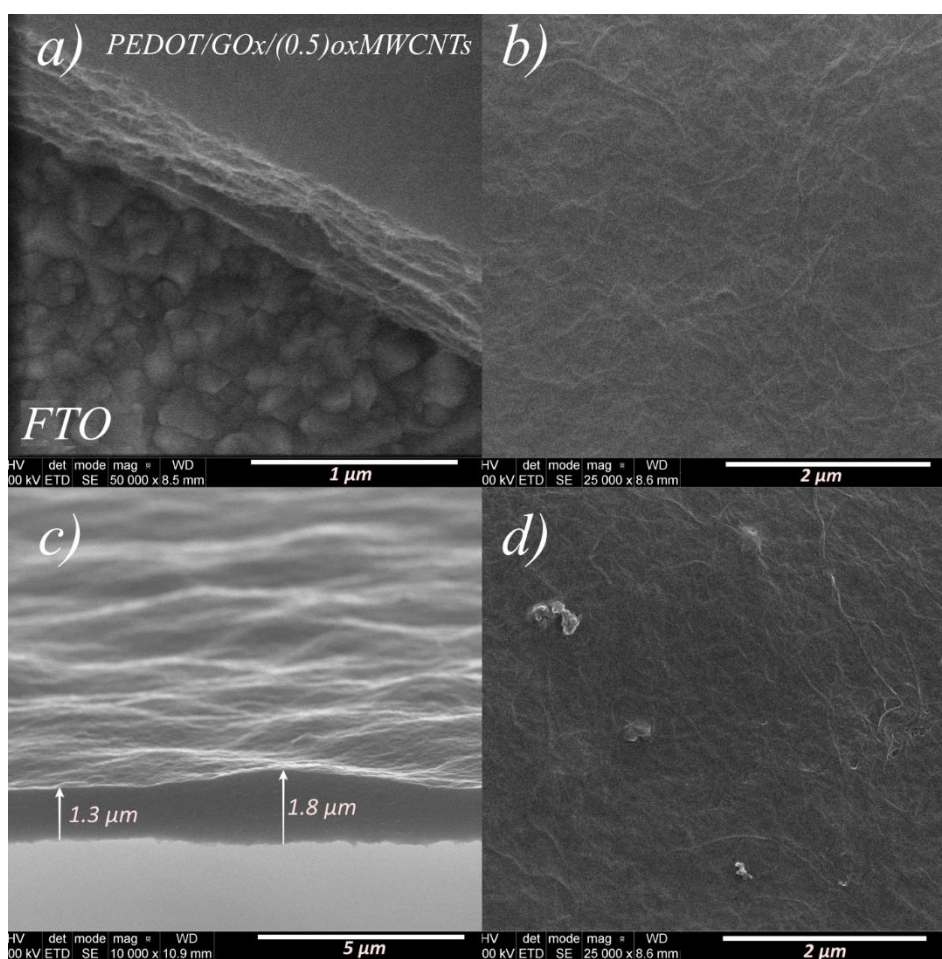


Rysunek 6.5 Obrazy SEM warstwy kompozytu PEDOT/GO_x/(0.1)oxMWCNTs osadzanej na szkle pokrytym FTO. (a, c) przekrój poprzeczny i (b, d) powierzchnia próbek. Wartość osadzonego ładunku (a, b) 200 mC cm⁻² oraz (c, d) 800 mC cm⁻².

Obrazy SEM przekrojów warstw elektrodowych pozwoliły na oszacowanie ich grubości w zależności od ładunku, który przepłynął w trakcie osadzania: 200 mC cm⁻² (Rysunek 6.5a, b) oraz 800 mC cm⁻² (Rysunek 6.5c, 6.5d a także Rysunek 6.6). W przypadku kompozytu osadzanego z mieszaniny o mniejszej zawartości utlenianych nanorurek węglowych (PEDOT/GO_x/(0.1)oxMWCNTs) ładunkiem 200 mC cm⁻² uzyskałam pofałdowaną i nierównomierną warstwę, z wahaniami grubości od około 300 do nawet 800 nm. Natomiast dla większego ładunku (800 mC cm⁻²) osadziła się warstwa grubsza, bardziej jednorodna (oszacowana grubość to 1,23 μm – średnia wartość pomiaru grubości w dziesięciu różnych miejscach). Zarówno na przekrojach poprzecznych próbek, jak i na ich powierzchniach obecne są nanorurki węglowe pokryte warstwą polimeru i tlenu

grafenu. Warstwowa struktura kompozytu uzyskiwana jest dzięki obecności GOx, którego zdysocjowane grupy funkcyjne działają jako przeciwjony dla tworzących się łańcuchów polimeru. Otrzymane warstwy są zwarte – nie dostrzeżono pęknięć ani innych defektów.

Obrazy SEM kompozytów osadzanych z roztworu o zawartości nanorurek $0,5 \text{ mg ml}^{-1}$ (EDOT/GOx/(0.5)oxMWCNTs) ładunkiem 800 mC cm^{-2} zestawiono na Rysunku 6.6. Na przekrojach poprzecznych (a, c) widoczny jest warstwowy charakter osadzonego materiału. Warstwa kompozytowa jest grubsza niż w przypadku PEDOT/GOx/(0.1)oxMWCNTs (Rysunek 6.5) Średnia oszacowana grubość kompozytu to $1,67 \mu\text{m}$ dla EDOT/GOx/(0.5)oxMWCNTs osadzanego ładunkiem 800 mC cm^{-2} . Podobnie jak w przypadku PEDOT/GOx/(0.1)oxMWCNTs, w kompozycie obecne są nanorurki węglowe rozłożone na powierzchni równomiernie aczkolwiek przypadkowo.



Rysunek 6.6 Obrazy SEM warstwy kompozytu PEDOT/GOx/(0.5)oxMWCNTs osadzonej potencjostaticznie na FTO, ładunkiem 800 mC cm^{-2} . Przekrój poprzeczny (a, c) oraz widok powierzchni próbki (b, d).

Warstwa kompozytu PEDOT/GO_x/(0.5)oxMWCNTs osadzona ładunkiem 200 mC cm⁻² była niestety nieciągła i posiadała niewielką grubość. Powierzchnia próbki w trakcie obrazowania ulegała silnej polaryzacji ze względu na utrudnione odprowadzanie elektronów. Stąd też, ze względu na niską jakość zdjęć SEM nie zamieściłam ich w niniejszej pracy.

Badanie składu kompozytów PEDOT/GO_x/oxMWCNT zostało przeprowadzone z wykorzystaniem analizy elementarnej. Dostarczyła ona informacji o zawartości C, H, N i S w przygotowanych kompozytach, Tabela 6.2.

Tabela 6.2 Skład chemiczny kompozytów PEDOT/GO_x/oxMWCNT oraz utlenianych nanorurek węglowych (oxMWCNTs) uzyskany przy wykorzystaniu analizy elementarnej.

	N [wag%]	C [wag%]	H [wag%]	S [wag%]	O [wag%]
PEDOT/GO_x/(0.1)oxMWCNTs	0	44,49	2,73	17,89	n/o (34.89)
PEDOT/GO_x/(0.5)oxMWCNTs	0	49,52	2,2	15,11	n/o (33.17)
ox-MWCNTs	0,14	72,52	0,93	0	15,45
GO_x	1,10	32,99	2,58	0	45-52*

*n/o – nie oznaczono; * według danych dostarczonych przez producenta; w nawiasie podano wartość wynikającą ze zsumowania wszystkich podanych pierwiastków do 100% przy założeniu, że materiał wolny jest od zanieczyszczeń.*

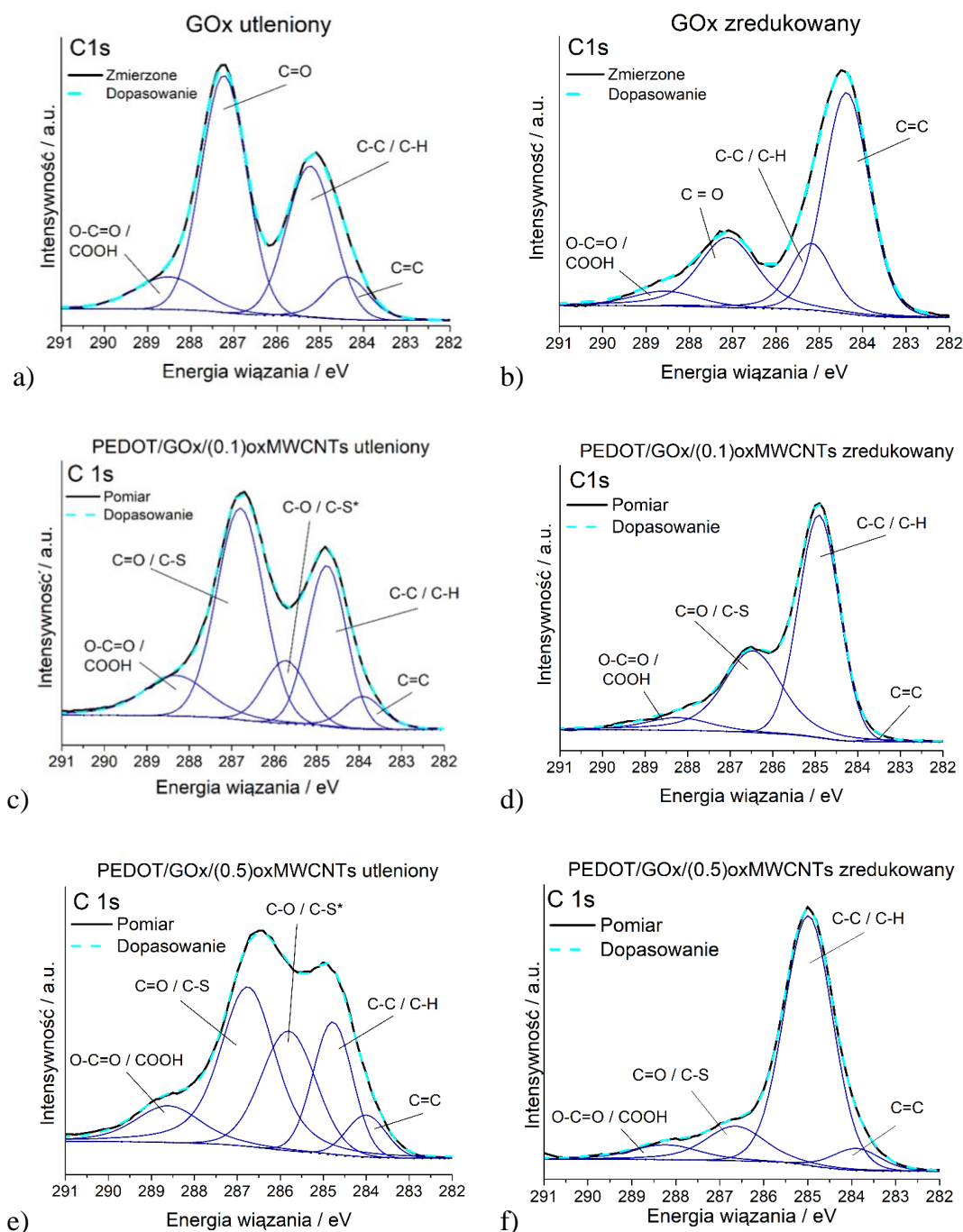
Ponadto w tabeli zamieszczono skład chemiczny utlenianych nanorurek węglowych użytych do syntezy kompozytu. Kompozyt zawierający mniejszą ilość oxMWCNTs (0,1 mg ml⁻¹) w roztworze do osadzania posiada mniej węgla oraz więcej siarki w porównaniu do kompozytu osadzanego z roztworu o większej zawartości nanorurek (0,5 mg ml⁻¹). Siarka w kompozycie PEDOT/GO_x/oxMWCNT występuje wyłącznie w polimerze przewodzącym (PEDOT) i jest niemierzalna w pozostałych jego składnikach: oxMWCNTs oraz GO_x. Można zatem wykorzystać zawartość siarki do oszacowania stosunku ilości polimeru do pozostałych dodatków węglowych. W monomerze EDOT, na każdy atom siarki przypada sześć atomów węgla. Korzystając z tej informacji, a także z mas atomowych pierwiastków można wyliczyć, że zawartość węgla pochodząca od polimeru to odpowiednio: 40,2% dla PEDOT/GO_x/(0.1)oxMWCNT oraz 34,0% dla PEDOT/GO_x/(0.5)oxMWCNT. Pozostałe ~4,3 oraz ~15,5 punktów procentowych

zawartości węgla, odpowiednio dla PEDOT/GO_x/(0.1)oxMWCNT oraz PEDOT/GO_x/(0.5)oxMWCNT, pochodzi od dodatków węglowych: tlenku grafenu oraz utlenianych nanorurek węglowych. Stosunek ilości węgla pochodzącego od polimeru do węgla wynikającego z obecności nanomateriałów węglowych wynosi 2,19 dla PEDOT/GO_x/(0.5)oxMWCNTs i jest znacznie niższy w porównaniu do 9,35 dla PEDOT/GO_x/(0.1)oxMWCNTs. Oznacza to, że wykorzystanie większej ilości nanorurek węglowych w mieszaninie do osadzania skutkuje większą ilością nanostruktur węglowych w kompozycie. Wśród pozostałych pierwiastków chemicznych obecnych w badanych kompozytach występuje głównie tlen pochodzący zarówno od polimeru, jak i dodatków węglowych. Zawartość tlenu w kompozycie wynikającą z obecności polimeru przewodzącego PEDOT można wyliczyć podobnie jak w przypadku zawartości węgla biorąc pod uwagę, że na każdy jeden atom siarki w polimerze PEDOT przypadają dwa atomy tlenu. Tak więc tlen z poli-3,4-etyleno-1,4-dioksytiofenu stanowi około 17,9% oraz 15,1% masy całego kompozytu odpowiednio dla PEDOT/GO_x/(0.1)oxMWCNTs oraz PEDOT/GO_x/(0.5)oxMWCNTs. Kontynuując powyższą analizę oraz zakładając brak zanieczyszczeń, pozostałe 17% tlenu w przypadku PEDOT/GO_x/(0.1)oxMWCNTs oraz 18% w PEDOT/GO_x/(0.5)oxMWCNTs to prawdopodobnie tlen pochodzący od grup funkcyjnych obecnych w materiałach węglowych. Do obliczeń wykorzystałam następujące wartości mas atomowych pierwiastków: C - 12,011 g mol⁻¹, S - 32,06 g mol⁻¹, O - 15,999 g mol⁻¹.

W przypadku utlenianych nanorurek węglowych, dla których wyznaczono ilość tlenu – pozostałe pierwiastki niemierzalne za pomocą analizy elementarnej stanowią blisko 11 wag%. Pod nazwą „pozostałe” kryją się prawdopodobnie śladowe ilości katalizatorów metalicznych, które wykorzystuje się do syntezy nanorurek węglowych, np. Fe (masa molowa 55,845 g mol⁻¹) czy Ni (masa molowa 58,693 g mol⁻¹) [199]. Masa atomowa pierwiastków mierzonych w analizie elementarnej C, H, N, S jest niska, co najmniej kilkukrotnie niższa od masy atomowej katalizatorów, np. Fe czy Ni. Stąd też stosunkowo wysoki wynik zawartości pozostałych pierwiastków w analizie.

Zarówno w trakcie badań EDX jak i XPS trójskładnikowych kompozytów PEDOT/GO_x/oxMWCNTs nie wykryto innych pierwiastków niż C, H, N, S, O oraz Pt w przypadku XPS. Obecność platyny wynika z zastosowanego podłoża (blaszka Pt), na którym osadzałam kompozyty do badań techniką XPS. Stąd też za zasadne przyjąłm założenie, że w wytworzonych kompozytach brak jest zanieczyszczeń.

Analiza XPS pozwala na zbadanie różnic w stopniu utlenienia oraz energiach wiązania pierwiastków. Badanie XPS przeprowadzono dla utlenionych i zredukowanych (w 1 M KCl, dla potencjału -1 V vs Ag/AgCl/0,1 M KCl): tlenku grafenu oraz kompozytów PEDOT/GOx/(0.1)oxMWCNTs i PEDOT/GOx/(0.5)oxMWCNTs. Podczas procesu redukcji, tlenowe grupy funkcyjne na powierzchni tlenku grafenu (C=O) ulegają nieodwracalnej redukcji, co zarejestrowano na wykresie XPS (Rysunki 6.7a i 6.7b).



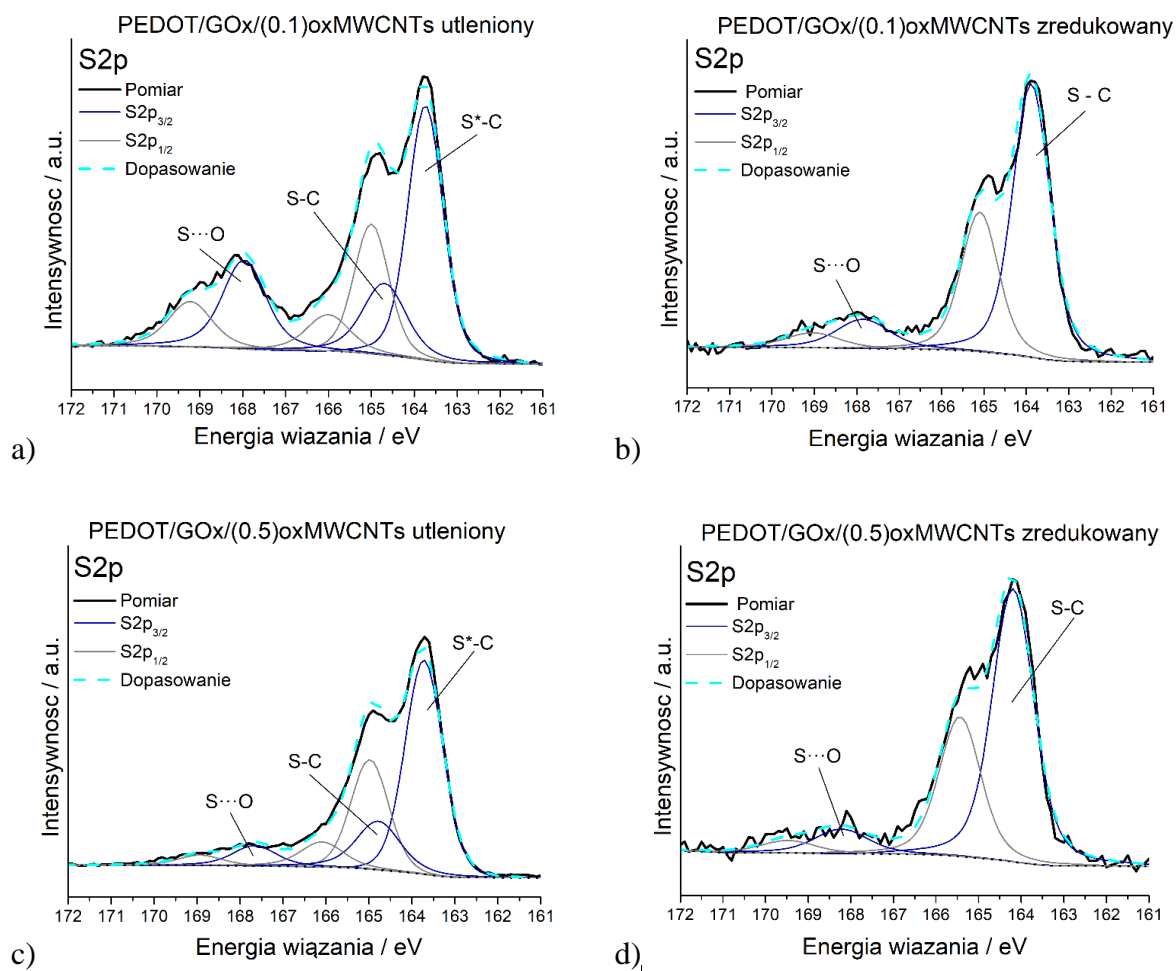
Rysunek 6.7 Spektrum C1s zmierzone dla a) utlenionego i b) zredukowanego GOx, c) utlenionego i d) zredukowanego PEDOT/GOx/(0.1)oxMWCNTs oraz e) utlenionego i f) zredukowanego PEDOT/GOx/(0.5)oxMWCNTs [200].

Podobną tendencję zaobserwowałam podczas elektrochemicznej redukcji warstw kompozytowych: PEDOT/GO_x/(0.1)oxMWCNTs (Rysunek 6.7c i 6.7d) oraz PEDOT/GO_x/(0.5)oxMWCNTs (Rysunek 6.7e i 6.7f). Znaczny spadek intensywności pików na spektrach C1s przestawionych na Rysunku 6.7 w zakresie energii 287 – 288,5 eV (odpowiadający wiązaniom C-O oraz C=O [201]) potwierdza, że GO_x ulega częściowej redukcji również w kompozycie. Redukcja trójskładnikowych kompozytów prowadzi również do zwiększonego udziału wiązań C-C o hybrydyzacji sp²: z 17,8% dla utlenionego oraz 30% dla zredukowanego PEDOT/GO_x/(0.1)oxMWCNTs a także z 13,1% dla utlenionego oraz 25,1% dla zredukowanego PEDOT/GO_x/(0.5)oxMWCNTs (procenty atomowe). Wyniki te są dowodem na porządkowanie warstw grafenowych w kompozytach podczas procesu redukcji elektrochemicznej.

Wykresy XPS wysokiej rozdzielczości (Rysunki 6.8a-d) dla siarki (S2p) dla kompozytów trójskładnikowych dopasowano wykorzystując trzy dublety (S2p_{1/2} oraz S2p_{3/2}) w przypadku kompozytów w formie utlenionej (Rysunek 6.8a, 6.8c) oraz tylko dwóch dubletów dla warstw zredukowanych elektrochemicznie (Rysunek 6.8b, 6.8d). Dublety zlokalizowane dla niższych energii (S2p_{3/2}) 163,7 eV oraz 164,8 eV, oznaczone odpowiednio jako S – C oraz S* – C przypisuje się oddziaływaniom siarka-węgiel. Co ciekawe, po procesie redukcji na wykresie XPS obecny jest wyłącznie dublet zlokalizowany przy wyższej energii. W formie utlenionej polimeru PEDOT, część atomów siarki występuje w formie polaronów i bipolaronów, podczas gdy w formie zredukowanej oba nośniki ładunku znikają. Prawdopodobnie z tego względu dla zredukowanych kompozytów (PEDOT/GO_x/(0.1)oxMWCNTs i PEDOT/GO_x/(0.5)oxMWCNTs) jeden z dubletów zanika, natomiast intensywność drugiego rośnie.

Dublet zlokalizowany w okolicach energii wiązania 168 eV (S2p_{3/2}), przypisywany oddziaływaniom pomiędzy S i O, zmniejsza swoją intensywność po redukcji kompozytu. Co ciekawe w przypadku kompozytu podwójnego (PEDOT/GO_x) – proces redukcji prowadził do całkowitego zaniku oddziaływań między siarką i tlenem, jak podają autorzy, prawdopodobnie ze względu na wzrost odległości między S i O [26]. Obecność nanorurek prawdopodobnie ogranicza możliwość przemieszczania się składników kompozytu w czasie redukcji. Co więcej, wysokość pików zlokalizowanego w okolicach 168 eV w PEDOT/GO_x(0.5)oxMWCNTs jest niższa w porównaniu do pików dla PEDOT/GO_x/(0.1)oxMWCNTs. Tym samym można wnioskować, że zwiększenie ilości nanorurek w kompozycie wpływa na wzrost odległości pomiędzy siarką obecną

w polimerze a tlenem w GOx. Wyniki te sugerują, że struktura kompozytów trójskładnikowych jest bardziej sztywna w porównaniu do układu dwuskładnikowego. Warto zauważyć, że na wykresie wysokiej rozdzielczości dla C1s jeden pik (reprezentujący wiązania C – S*) zanika w zredukowanej formie kompozytu, co jest zgodne z wynikami dla S2p. Dokładne wyniki dopasowania pików XPS można znaleźć w publikacji [200].

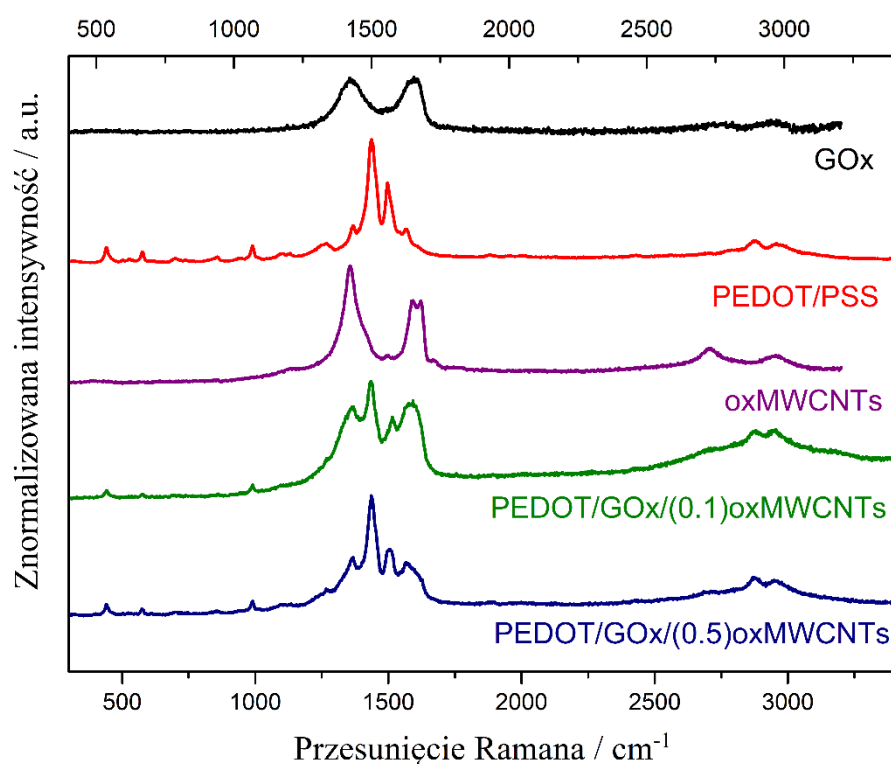


Rysunek 6.8 Spektrum S2p zmierzone dla a) utlenionego i b) zredukowanego PEDOT/GOx/(0.1)oxMWCNTs oraz c) utlenionego i d) zredukowanego PEDOT/GOx/(0.5)oxMWCNTs [200].

6.6. Spektroskopia Ramana kompozytu PEDOT/GOx/oxMWCNTs

Do określenia struktury utlenianych wielościennych nanorurek węglowych oraz do potwierdzenia ich obecności w matrycy polimerowej kompozytu PEDOT/GOx/(0.1)oxMWCNTs wykorzystałam spektroskopię Ramana. Widma Ramana

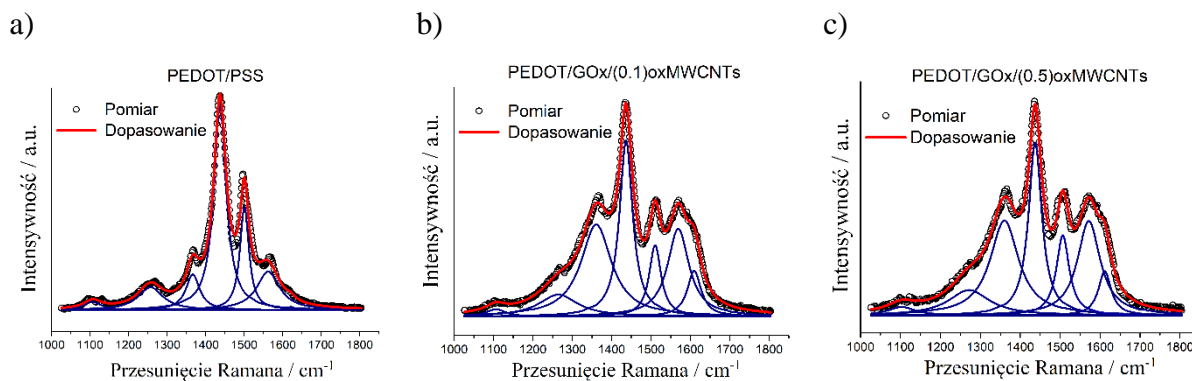
nanorurek po utlenianiu chemicznym w kwasie azotowym (V) (oxMWCNTs), tlenku grafenu (GOx) oraz kompozytów PEDOT/PSS, PEDOT/GOx/(0.1)oxMWCNT i PEDOT/GOx/(0.5)oxMWCNT przedstawiono na Rysunku 6.9. Materiały węglowe wykazują w zasadzie dwa charakterystyczne pasma, D (węgiel o hybrydyzacji sp^3) i G ($C-sp^2$), zlokalizowane odpowiednio w okolicach $1350 - 1360\text{ cm}^{-1}$ oraz $1570 - 1590\text{ cm}^{-1}$. Analiza położenia, kształtu, intensywności czy szerokości pasm pozwala określić strukturę oraz rozmieszczenie klastrów węglowych.



Rysunek 6.9. Porównanie znormalizowanych widma Ramana dla kompozytów: PEDOT/PSS, PEDOT/GOx/(0.1)oxMWCNT i PEDOT/GOx/(0.5)oxMWCNT oraz dla tlenku grafenu (GOx) i utlenianych wielościennych nanorurek węglowych (oxMWCNTs); laser argonowy, zielony: 514 nm [200].

Dla utlenianych wielościennych nanorurek węglowych (oxMWCNTs) na widmie Ramana obserwuje się trzy sygnały dla przesunięć równych 1358 cm^{-1} , 1591 cm^{-1} oraz 1622 cm^{-1} , które odpowiadają kolejno pasmom D, G oraz D'. Obecność ostatniego pasma jest charakterystyczna dla nanorurek węglowych o wielu defektach struktury, wynikających z obecności powierzchniowych grup funkcyjnych [202] oraz defektów Stone'a-Walesa [203]. Pasma G odpowiada drganiom rozciągającym wiązania C-C. Defekty struktury nanorurek powstałe w wyniku utleniania chemicznego prowadzą do zwiększenia intensywności pasma D oraz rozszczepienia pasma G (obecność pasma D' przy 1620 cm^{-1}). Wprowadzenie jakiegokolwiek grupy funkcyjnej do struktury grafenowej

nanorurek powoduje zwiększenie liczby atomów węgla o hybrydyzacji sp^3 . Z kolei widmo Ramana dla tlenku grafenu wykazuje dwa szerokie pasma: D – 1361 cm^{-1} oraz G – 1589 cm^{-1} . Dodatek zarówno oxMWCNTs oraz GOx do polimerowej matrycy (PEDOT) wywołuje znaczne różnice w widmach Ramana kompozytów w porównaniu do polimeru (PEDOT/PSS) bez dodatków węglowych.



Rysunek 6.10 Widma Ramana wraz z dopasowaniami dla a) PEDOT/PSS oraz trójskładnikowych kompozytów b) PEDOT/GOx/(0.1)oxMWCNTs oraz c) PEDOT/GOx/(0.5)oxMWCNTs [200].

Sygnaly charakterystyczne dla PEDOT obserwuje się (wedle doniesień literaturowych) dla $439, 575, 990\text{ cm}^{-1}$ (deformacja pierścienia oksyetylenowego), $701, 858\text{ cm}^{-1}$ (symetryczne oraz asymetryczne drgania deformacyjne wiązania C-S), 1126 cm^{-1} (drgania deformacyjne C-O-C), 1252 cm^{-1} (drgania zginające C-H), $1438, 1496, 1566\text{ cm}^{-1}$ (symetryczne oraz asymetryczne rozciąganie wiązania podwójnego C=C), 2870 oraz 2970 cm^{-1} (drgania rozciągające CH_2) [204]. Dla PEDOT/GOx/(0.1)oxMWCNTs i PEDOT/GOx/(0.5)oxMWCNTs pasma zlokalizowane przy 1360 cm^{-1} oraz 1570 cm^{-1} są poszerzone w porównaniu do analogicznych sygnałów dla PEDOT/PSS (Rysunek 6.10a - c). Co więcej, w pasmach kompozytów trójskładnikowych obserwuje się pasmo w okolicach 1610 cm^{-1} (6-7% całkowitego pola pod wykresem widma Ramana), gdy dla PEDOT/PSS znaczenie pasma D' jest niewielkie (zaledwie 0,5% scałkowanego pola pod widmem Ramana). Widma Ramana dla obu kompozytów trójskładnikowych nie wykazują żadnych znaczących różnic, jako że zawierają jednakowe materiały: PEDOT, GOx oraz oxMWCNTs (Rysunek 6.10b, c). Najprawdopodobniej różnica w ilości nanorurek węglowych jest zbyt mała, żeby mogła być zauważalna na widmach Ramana. Szczegóły dotyczące dopasowań Ramana można znaleźć w publikacji [200].

6.7. Wpływ stężenia nanorurek w mieszaninie do osadzania na pojemność kompozytu PEDOT/GOx/oxMWCNTs

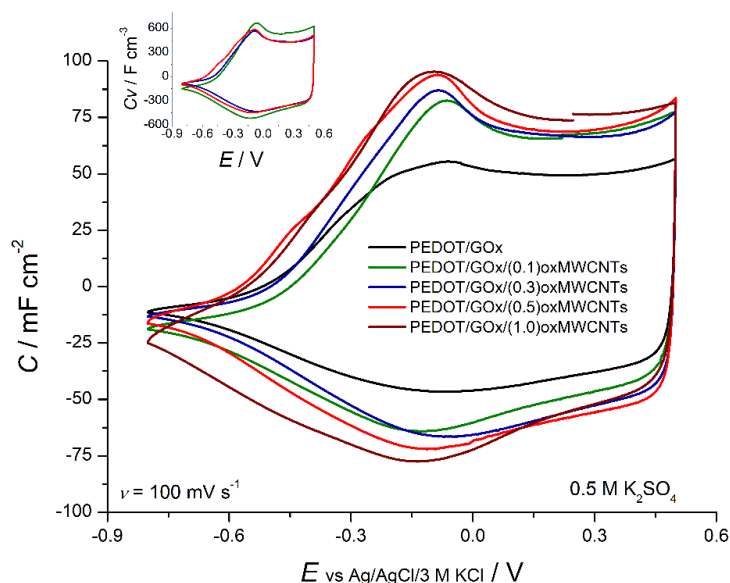
W następnym kroku postanowiłam zbadać, jaki wpływ ma ilość dodatku utlenianych nanorurek węglowych na parametry elektrochemiczne wytworzonych warstw elektrodowych. W tym celu na GC osadziłam kompozytowe warstwy elektrodowe wykorzystując technikę CA (1 V vs Ag/AgCl/0,1 M KCl, mieszanie 800 rpm) z mieszanin o różnej zawartości oxMWCNTs na poziomie: 0 mg ml⁻¹, 0,1 mg ml⁻¹, 0,3 mg ml⁻¹, 0,5 mg ml⁻¹ oraz 1 mg ml⁻¹. Ze względu na przedstawiony wcześniej problem tworzenia się nieciągłej warstwy kompozytowej osadzonej ładunkiem 200 mC cm⁻², dla mieszanin o wysokiej zawartości oxMWCNTs postanowiłam zwiększyć ładunek osadzania do 800 mC cm⁻². W celu zbadania grubości warstw kompozytowych osadziłam kompozyty na szkle pokrytym FTO. Po wypłukaniu warstwy suszone były w powietrzu, a następnie chodzone ciekłym azotem i przecinane w celu uzyskania przekroju. Niestety warstwy osadzone z mieszaniny o stężeniu oxMWCNTs wynoszącym 1 mg ml⁻¹ odpadały od podłoża FTO (Rysunek 6.11), co uniemożliwiło pomiar grubości warstwy.



Rysunek 6.11 Zdjęcie warstwy PEDOT/GOx/(1.0)oxMWCNTs osadzonej ładunkiem 800 mC cm⁻² na podłożu FTO, po wysuszeniu.

6.7.1. Pomiary elektrochemiczne w układzie trójelektrodowym

Warstwy kompozytowe po elektroosadzaniu i wypłukaniu w wodzie dejonizowanej (w celu pozbycia się niespolimeryzowanych resztek mieszaniny do osadzania) przebadalam w układzie trójelektrodowym w 0,5 M K₂SO₄. Na Rysunku 6.12 zestawilaam krzywe CV uzyskane dla szybkości polaryzacji 100 mV s⁻¹ w zakresie potencjałów (-0,8 - 0,5 V), przeliczając prąd na pojemność właściwą (na jednostkę powierzchni węgla szklanego – główny wykres oraz na jednostkę objętości – wykres we wstawce).



Rysunek 6.12 Krzywe CV kompozytów PEDOT/GOx/oxMWCNTs osadzanych z roztworów zawierających różną ilość nanorurek w mieszaninie do osadzenia (stężenie nanorurek wyrażone w mg./ml podano w nawiasie).

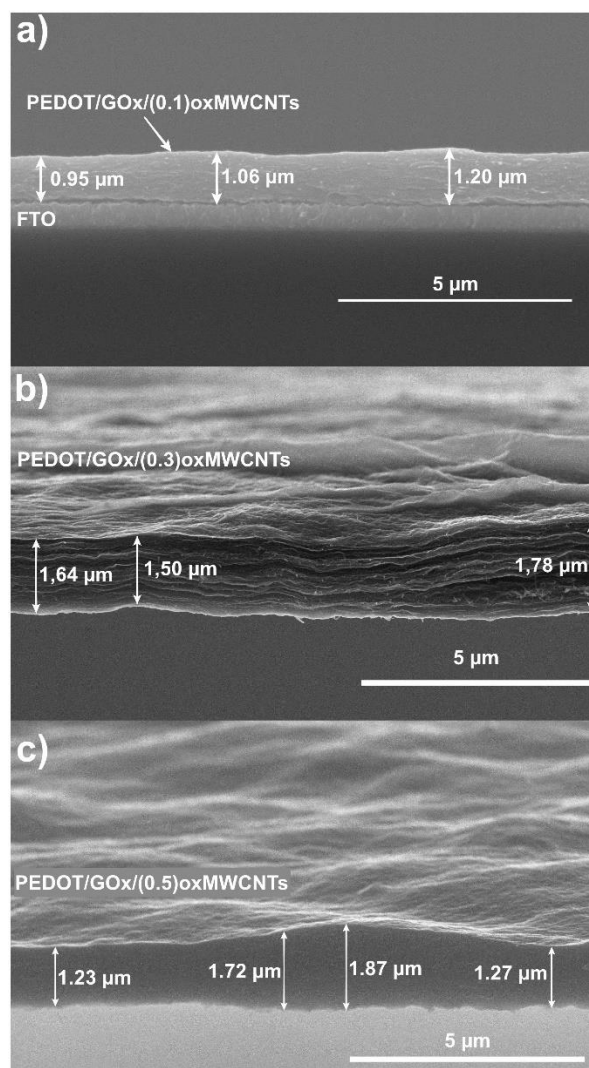
Do wyznaczenia pojemności objętościowej wykorzystałam grubości kompozytu zestawione w Tabeli 6.3 oszacowane na podstawie obrazów SEM (średnia pomiarów w 10 miejscach) przedstawionych na Rysunku 6.13a-c.

Tabela 6.3 Grubości warstw kompozytowych PEDOT/GOx/oxMWCNTs osadzanych z mieszaniny zawierającej różną ilość utlenianych nanorurek węglowych: 0,1, 0,3 oraz 0,5 mg ml⁻¹. Średnia wartość na podstawie 10 pomiarów grubości warstwy (obrazy SEM przekrojów, Rysunek 6.10).

Kompozyt	Grubość warstwy / μm
PEDOT/GOx/(0.1)oxMWCNTs	1,24 \pm 0,10
PEDOT/GOx/(0.3)oxMWCNTs	1,54 \pm 0,10
PEDOT/GOx/(0.5)oxMWCNTs	1,61 \pm 0,19

Najniższą odpowiedź prądową, a co za tym idzie najniższą pojemność wykazał kompozyt PEDOT/PSS, a zaraz po nim PEDOT/GOx. W przypadku kompozytów trójskładnikowych zarówno kształt krzywych, jak i wielkość pola pod wykresem CV są zbliżone. PEDOT/GOx/(0.1)oxMWCNTs wykazuje jednak nieznacznie niższe wartości prądowe w porównaniu do pozostałych kompozytów osadzanych z mieszanin o wyższej zawartości oxMWCNTs. Warto jednak zaznaczyć, że spośród kompozytów trójskładnikowych

PEDOT/GO_x/(0.1)oxMWCNTs posiada najmniejszą grubość. Jeśli przeliczymy prądy na pojemność objętościową (zgodnie ze wzorem 5.7), wtedy najwyższe wartości spośród przebadanych kompozytów uzyskuje PEDOT/GO_x/(0.1)oxMWCNTs.



Rysunek 6.13 Obrazy SEM przekrojów warstw kompozytowych a) PEDOT/GO_x/(0.1)oxMWCNTs, b) PEDOT/GO_x/(0.3)oxMWCNTs oraz c) PEDOT/GO_x/(0.5)oxMWCNTs osadzonych ładunkiem 800 mC cm⁻² na szkle pokrytym FTO.

Zbadałam również odpowiedź elektrochemiczną osadzonych materiałów elektrodowych podczas galwanostaticznego ładowania i rozładowania prądami o różnej gęstości od 0,5 do 10 mA cm⁻². Badanie przeprowadziłam w układzie trójelektrodowym w zakresie potencjałów

(-0,8 – 0,5 V) vs Ag/AgCl/3 M KCl. Wartości pojemności obliczonej z krzywej rozładowania w funkcji gęstości prądu przedstawiono na wykresie (Rysunek 6.14a). Krzywe GCPL dla gęstości prądu ładowania/rozładowania 1 mA cm⁻² zestawiono dla

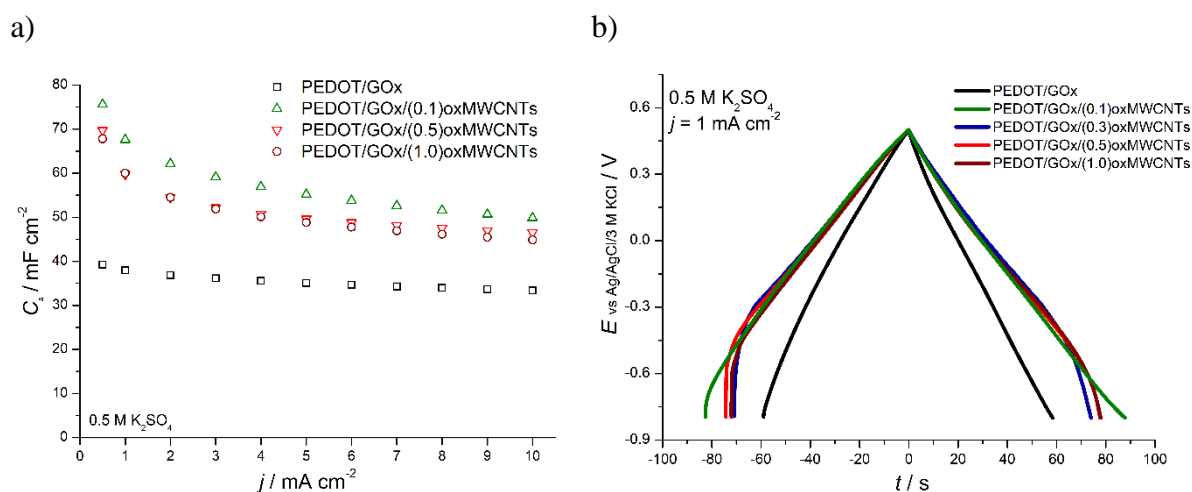
przebadanych kompozytów na Rysunku 6.11b. Im większa ilość nanostruktur węglowych w mieszaninie do osadzania, tym większe odchylenie od trójkątnego kształtu posiada kompozyt na wykresie. Ze względu na kształt krzywych, do wyznaczenia pojemności posłużono się równaniem (6.2) zgodnie z [205].

$$C = \frac{2I}{s} \cdot \frac{\int_{V_{min}}^{V_{max}} V dt}{\Delta V^2} \quad (6.2)$$

gdzie: I – prąd rozładowania;

s – powierzchnia materiału elektrodowego;

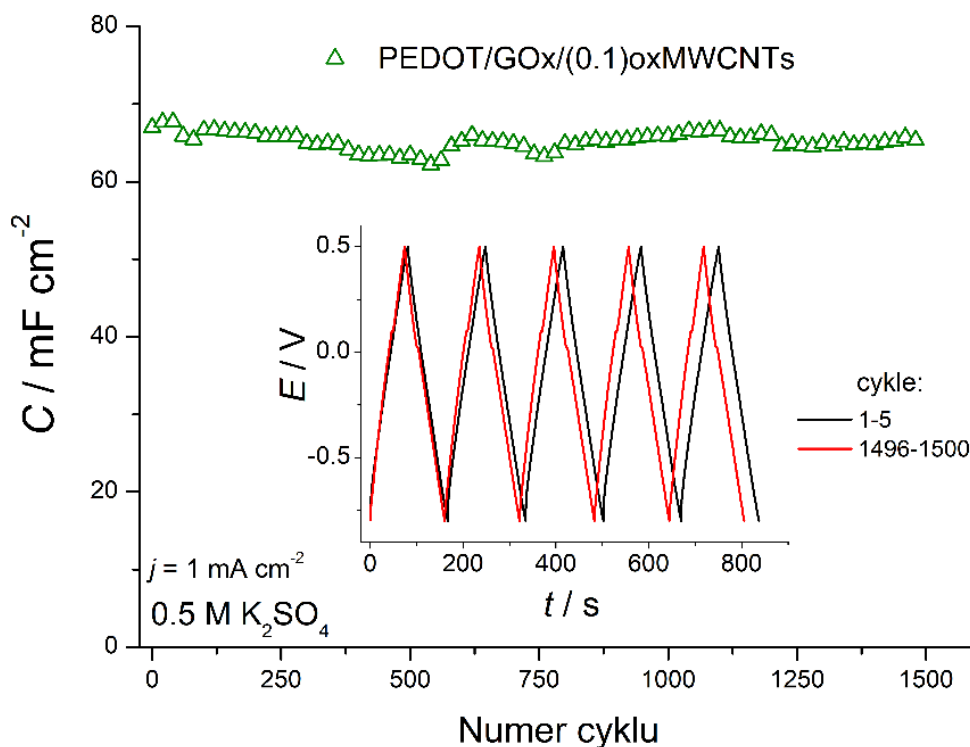
ΔV – zakres potencjałów od V_{min} do V_{max} .



Rysunek 6.14 a) Zależność pojemności wyliczonej na podstawie galwanostaticznego rozładowania od gęstości prądu dla kompozytów PEDOT/GOx/oxMWCNTs o różnej zawartości oxMWCNTs w mieszaninie do osadzania; b) krzywe ładowania/rozładowania dla prądu 1 mA cm⁻² zmierzone w 0,5 M K₂SO₄.

PEDOT/GOx/(0.1)oxMWCNT wykazuje najwyższe wartości pojemności spośród przebadanych materiałów: 75,6 mF cm⁻² dla 0,5 mA cm⁻² oraz 49,9 mF cm⁻² dla prądu 10 mA cm⁻². Z kolei w przypadku PEDOT/GOx/(0.5)oxMWCNT oraz PEDOT/GOx/(1.0)oxMWCNT wyliczone pojemności są niższe i wynoszą odpowiednio 69,7 mF cm⁻² i 67,8 mF cm⁻² dla prądu o gęstości 0,5 mA cm⁻² oraz 46,6 mF cm⁻² i 44,9 mF cm⁻². W porównaniu do kompozytu bez dodatku utlenianych nanorurek węglowych (PEDOT/GOx) uzyskano poprawę pojemności odpowiednio o 92%, 77% oraz 72% dla kompozytów: PEDOT/GOx/(0.1)oxMWCNT, PEDOT/GOx/(0.5)oxMWCNT oraz PEDOT/GOx/(1.0)oxMWCNT ($j = 0,5$ mA cm⁻²). Z kolei dla $j = 10$ mA cm⁻² poprawa pojemności wynosi odpowiednio 49%, 39% oraz 34% dla kompozytów osadzanych z mieszanin o zawartości nanorurek odpowiednio 0,1 mg ml⁻¹, 0,5 mg ml⁻¹ oraz 1 mg ml⁻¹.

Dodatek nanorurek węglowych do układu PEDOT/GOx poprawia pojemność kompozytu prawdopodobnie poprzez wprowadzenie porowatości pomiędzy kolejne warstwy polimeru i tlenku grafenu. Dla wszystkich wytworzonych materiałów kompozytowych pojemność maleje odwrotnie proporcjonalnie do gęstości prądu rozładowania. Co więcej, dla kompozytów zawierających nanorurki węglowe spadek pojemności wraz z rosnącą gęstością prądu ładowania/rozładowania jest większy niż w przypadku ich braku. Dzieje się tak, ponieważ dla niskich gęstości prądu ładowania jony w elektrolicie mają więcej czasu na dotarcie do rozwiniętej powierzchni porowatych elektrod, co przekłada się na wyższą pojemność kompozytów trójskładnikowych PEDOT/GOx/oxMWCNTs. Z kolei dla wyższych prądów ładowania/rozładowania nie wszystkie jony będą w stanie dotrzeć do porów elektrody (jak to ma miejsce w przypadku niskich prądów) – stąd też pojemność maleje. Jak wywnioskowano na podstawie wyników analizy elementarnej, wyższa zawartość nanorurek węglowych w mieszaninie do osadzania powoduje, że mniej polimeru osadza się na elektrodzie pracującej na rzecz dodatków węglowych. Stąd też obserwuje się niewielki spadek pojemności dla kompozytów osadzanych z mieszanin o wyższej zawartości oxMWCNTs w porównaniu do PEDOT/GOx/(0.1)oxMWCNTs. Niestety, aby potwierdzić, że dodatek utlenianych nanorurek węglowych zwiększa pojemność kompozytów trójskładnikowych konieczne jest wykonanie pomiaru BET, co dla tak cienkich warstw jest bardzo trudne. Ilości materiału wymagane do analizy porowatości wahają się w granicach kilkuset miligramów, co wiąże się z potrzebą wytworzenia co najmniej kilkuset próbek. Jak wynika z literatury, powierzchnia BET dla kompozytu PEDOT/PSS jest niewielka ($0,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [27] lub $1,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [206]) w porównaniu do powierzchni oxMWCNTs ($230 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [27]). Dla przykładu Cui et al. [206] uzyskali 33-krotnie wyższą powierzchnię BET po wprowadzeniu nanorurek węglowych do PEDOT/PSS. Można zatem podejrzewać, że również w tym przypadku oxMWCNTs zwiększają porowatość kompozytu opartego na PEDOT/GOx tym samym umożliwiając większej ilości jonów udział w magazynowaniu ładunku (zarówno w wyniku tworzenia podwójnej warstwy elektrycznej, jak i zachodzenia reakcji redoks w polimerze przewodzącym). Do pomiarów stabilności w trakcie pracy wybrano PEDOT/GOx/(0.1)oxMWCNTs, charakteryzujący się najwyższą pojemnością. Badania przeprowadzono w $0.5 \text{ M K}_2\text{SO}_4$ dla gęstości prądu $j = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ w zakresie potencjałów $(-0,8 - 0,5) \text{ V vs Ag/AgCl/3 M KCl}$. Po 1500 cyklach ładowania/rozładowania materiał zachowuje niemal 100% pojemności pierwszego cyklu (Rysunek 6.15).



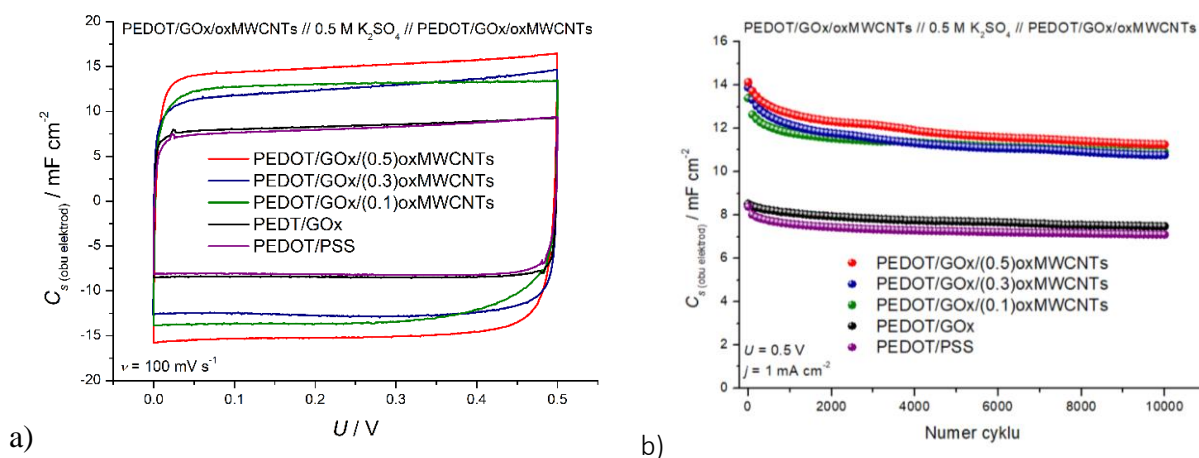
Rysunek 6.15 Wykres pojemności PEDOT/GOx/(0.1)oxMWCNTs w czasie 1500 cykli ładowania/rozładowania prądem o gęstości 1 mA cm^{-2} dla zakresu potencjałów $-0,8 - 0,5 \text{ V vs Ag/AgCl/3 M KCl}$ w $0,5 \text{ M K}_2\text{SO}_4$. Krzywe ładowania/rozładowania dla pierwszych i ostatnich pięciu cykli porównano we wstawce.

Wahania pojemności w trakcie pracy związane są prawdopodobnie ze zmianą temperatury otoczenia (układ nie był termostatowany). Średnia wartość w trakcie pomiaru wyniosła $(65,20 \pm 3,45) \text{ mF cm}^{-2}$ (średnia ± 3 odchylenia standardowe).

6.7.2. Pomiary elektrochemiczne w układzie symetrycznym

Po wykonaniu badań w układach trójelektrodowych, przygotowałam układy symetryczne (kondensatory elektrochemiczne) w naczynku typu SWAGELOK[®]. Warstwy osadzałam na węglu szklistym wykorzystując taką samą procedurę (CA, $1 \text{ V vs Ag/AgCl/0,1 M KCl}$, 800 mC cm^{-2}) jak w przypadku pomiarów w układzie trójelektrodowym. Materiały elektrodowe w kondensatorach elektrochemicznych odseparowano, zapobiegając zwarceniu, za pomocą separatora z włókna szklanego (Whatmann[®]), nasączonego elektrolitem wodnym ($0,5 \text{ M K}_2\text{SO}_4$). Wszystkie układy symetryczne scharakteryzowano pod względem elektrochemicznym z wykorzystaniem technik takich jak: woltamperometria cykliczna (CV), elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (EIS), czy też galwanostatyczne ładowanie i rozładowanie (GCPL). CV oraz GCPL przeprowadzono w zakresie potencjałów $0 - 0,5 \text{ V}$, szybkość skanowania wynosiła 100 mV s^{-1} , natomiast

prąd ładowania/rozładowania wynosił $j = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ (w przeliczeniu na powierzchnię jednej elektrody GC). Prądy uzyskane w trakcie pomiarów CV przeliczono na pojemności zgodnie ze wzorem (6.1) i zestawiono na Rysunku 6.16a. Krzywe CV dla wszystkich przebadanych kompozytów mają kształt zbliżony do prostokątnego, charakterystyczny dla kondensatorów magazynujących ładunek elektryczny w wyniku tworzenia wyłącznie podwójnej warstwy elektrycznej lub/i reakcji pseudopojemnościowych zachodzących w szerokim zakresie potencjałów. Najwyższe wartości prądowe uzyskał PEDOT/GOx/(0.5)oxMWCNTs, dwukrotnie wyższe w porównaniu do PEDOT/PSS oraz PEDOT/GOx. Podobnie jak w przypadku pomiarów w układzie trójelektrodowym, pomiary w układzie symetrycznym pokazują, że dodatek utlenianych nanorurek węglowych w mieszaninie do osadzania wpływa na poprawę pojemności. Wszystkie kompozyty trójskładnikowe wykazały wyższe wartości prądowe w porównaniu do układów dwuskładnikowych (PEDOT/GOx i PEDOT/PSS) – Rysunek 6.16a. Stabilność pojemności w czasie ładowania/rozładowania prądem 1 mA cm^{-2} zestawiałam dla przebadanych urządzeń symetrycznych na Rysunku 6.16b.



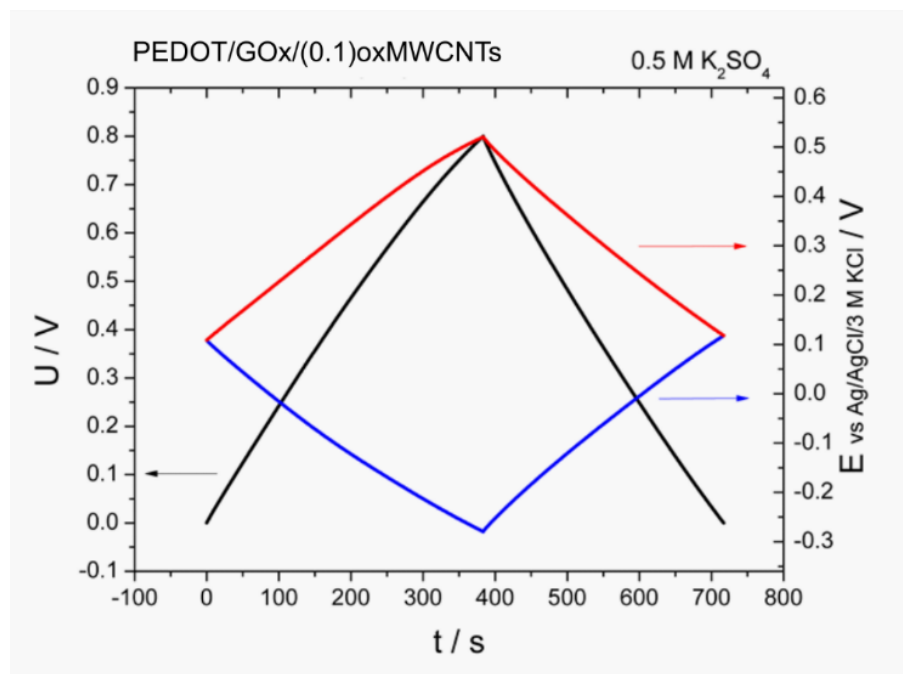
Rysunek 6.16 a) Krzywe CV oraz b) pojemność w trakcie ładowania/rozładowania dla szeregu kompozytów PEDOT/GOx/oxMWCNTs z różną zawartością nanorurek węglowych, PEDOT/GOx i PEDOT/PSS w układzie symetrycznym dla zakresu potencjałów 0 – 0,5 V, szybkość skanowania 100 mV s^{-1} , prąd ładowania/rozładowania 1 mA cm^{-2} ; elektrolit: $0,5 \text{ M K}_2\text{SO}_4$.

Kondensatory elektrochemiczne oparte na kompozytach dwuskładnikowych uzyskały podobne wartości pojemności w pierwszym cyklu: $8,4 \text{ mF cm}^{-2}$ oraz $8,5 \text{ mF cm}^{-2}$ odpowiednio dla PEDOT/PSS oraz PEDOT/GOx, zachowując po 10 000 cyklach ładowania odpowiednio 85% oraz 88%. Z kolei najwyższą pojemność pierwszego cyklu osiągnął układ symetryczny oparty na PEDOT/GOx/(0.5)oxMWCNTs ($14,1 \text{ mF cm}^{-2}$), zaraz po nim PEDOT/GOx/(0.3)oxMWCNTs ($13,9 \text{ mF cm}^{-2}$) a najniższą

PEDOT/GOx/(0.1)oxMWCNTs ($13,4 \text{ mF cm}^{-2}$). W początkowych cyklach pojemność wszystkich kompozytów trójskładnikowych dość znacznie maleje, stabilizując się na poziomie ok. 12 mF cm^{-2} po około 1000 cykli ładowania/rozładowania. Po dziesięciu tysiącach cykli stabilność symetrycznych urządzeń PEDOT/GOx/(0.1)oxMWCNTs, PEDOT/GOx/(0.3)oxMWCNTs oraz PEDOT/GOx/(0.5)oxMWCNTs była porównywalna i wynosiła odpowiednio 81%, 78% oraz 80%.

6.7.3. Układ symetryczny dwuelektrodowy z dodatkową elektrodą referencyjną

Pomiary w układzie symetrycznym, dwuelektrodowym w obecności elektrody referencyjnej pozwalają zbadać jednocześnie odpowiedzi od poszczególnych elektrod pracujących. Informacje, jakich dostarczają badania elektrochemiczne w tej konfiguracji są szczególnie istotne, jeśli bada się układy asymetryczne. Niemniej, celem badania było zaznajomienie się z opisywaną techniką pomiaru. Na wykresie (Rysunek 6.17) przedstawiono odpowiedzi pochodzące od materiałów kompozytowych PEDOT/GOx/(0.1)oxMWCNTs pracujących w układzie symetrycznym, dwuelektrodowym.



Rysunek 6.17. Krzywa ładowania - rozładowania prądem $0,05 \text{ mA cm}^{-2}$ w $0,5 \text{ M K}_2\text{SO}_4$ dla symetrycznego układu dwuelektrodowego z elektrodą pracującą: PEDOT/GOx/(0.1)oxMWCNTs na węglu szklistym. Czarna krzywa - napięcie pracy celki, zaś niebieska i czerwona - odpowiednio zakresy potencjałów pracy elektrody ujemnej i dodatniej.

Napięcie pracy kondensatora symetrycznego zmieniało się w zakresie 0 – 0,8 V, co obrazuje czarna krzywa. Dwie pozostałe: czerwona i niebieska przedstawiają potencjały odpowiednio dodatniej i ujemnej elektrody względem elektrody referencyjnej chlorosrebrowej. Jak można było przypuszczać, obie elektrody symetrycznego kondensatora elektrochemicznego pracują w takich samych zakresach (0,4 V): elektroda dodatnia: (0,12 – 0,52) V, natomiast niebieska: (-0,28 - 0,12) V (oba zakresy potencjałów podano względem Ag/AgCl/3 M KCl).

6.8. Badanie wpływu rodzaju elektrolitu na pojemność kompozytu PEDOT/GOx/(0.1)oxMWCNTs

Na podstawie wyników elektrochemicznych przedstawionych w Rozdziale 6.7. do dalszych badań wytypowałam tylko jeden kompozyt. Wybrałam PEDOT/GOx/(0.1)oxMWCNTs ze względu na porównywalne wartości pojemności elektrycznej w przeliczeniu na jednostkę powierzchni w porównaniu do kompozytów z większą ilością oxMWCNTs. Warto wspomnieć, że wybrany materiał charakteryzuje się najwyższą pojemnością w przeliczeniu na objętość materiału elektrodowego. Jednocześnie jest to wybór podyktowany ekonomią – cena 1 g nieutlenionych wielościennych nanorurek węglowych wynosi około 886 PLN (na dzień 22.06.2023 r., SIGMA ALDRICH).

Na elektrodach wykonanych z węgla szklatego (GC, $d = 2$ mm) osadzono warstwę kompozytową z wodnego roztworu zawierającego 15 mM EDOT, 1 mg ml⁻¹ GOx oraz 0,1 mg ml⁻¹ oxMWCNTs. Materiał osadzano elektrochemicznie, metodą potencjostatyczną: $E = 1$ V vs Ag/AgCl/0,1 M KCl. Ładunek, który przepłynął przez układ we wszystkich przypadkach osadzania był jednakowy i wynosił 800 mC cm⁻². Właściwości elektrochemiczne PEDOT/GOx/(0.1)oxMWCNTs przebadalam w układzie trójelektrodowym w szeregu różnych elektrolitów wodnych: siarczanach (Li₂SO₄, Na₂SO₄, K₂SO₄, MgSO₄) oraz w kwasie (H₂SO₄). Stężenie elektrolitów wynosiło 0,5 mol dm⁻³. Właściwości elektrolitów wykorzystanych w badaniach, tj. pH, przewodność oraz lepkość zestawiono w Tabeli 6.3.

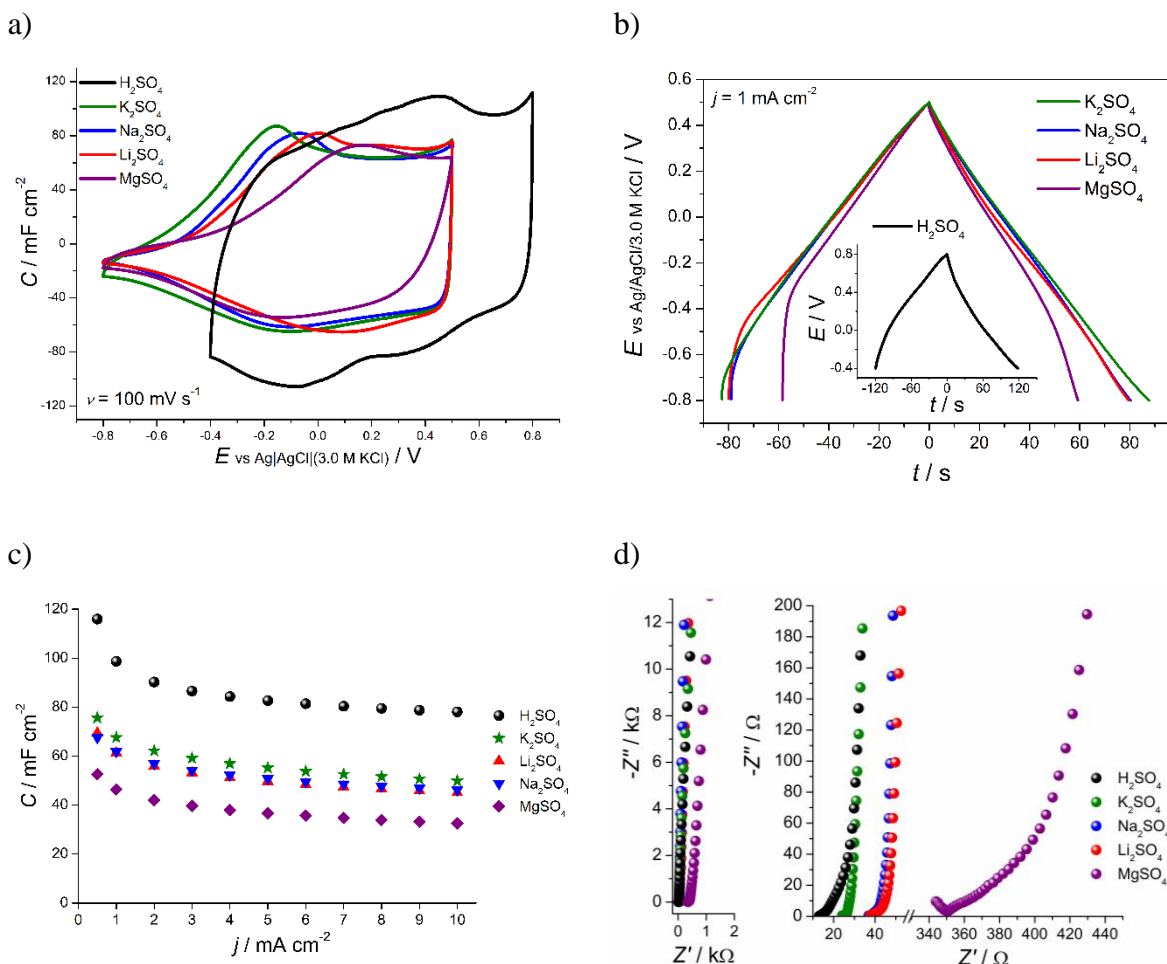
Tabela 6.4 Właściwości wodnych elektrolitów siarczanowych z różnymi kationami dla stężenia 0,5 mol dm⁻³.

Elektrolit	pH	Przewodność mS cm ⁻¹	Lepkość mPa·s	Rozmiar kationu ^f
0,5 M H ₂ SO ₄	0,45	197,1	1,01 ^a	141 ± 2 (H ₃ O ⁺)
0,5 M MgSO ₄	5,30	31,2	1,2336 ^b	70 ± 4
0,5 M K ₂ SO ₄	5,95	74,7	0,9825 ^c	141 ± 8
0,5 M Na ₂ SO ₄	6,12	59,7	1,1190 ^d	97 ± 6
0,5 M Li ₂ SO ₄	9,32	45,4	1,9997 ^e	71 ± 7

Wartości na podstawie: ^a [207], ^b [207], ^c [208] dla 0,407 mol kg⁻¹ K₂SO₄, ^d [209], ^e [210], ^f [211]

Kształt wykresów CV dla kompozytu PEDOT/GOx/(0.1)oxMWCNTs różni się w zależności od elektrolitu (Rysunek 6.18). Odchylenie kształtu od prostokątnego rośnie następująco: K₂SO₄ < Na₂SO₄ < Li₂SO₄ < MgSO₄. Wynik ten obrazuje transport jonów w kompozycie i związany jest z malejącą dyfuzją jonów w warstwie kompozytowej. Największe odchylenie kształtu CV od prostokątnego, co odpowiada najwolniejszej dyfuzji jonów w głąb materiału elektrodowego, zaobserwowałam dla MgSO₄. Najwyższe pole powierzchni objęte krzywą CV, a zatem również najwyższą pojemność PEDOT/GOx/(0.1)oxMWCNTs wykazał w H₂SO₄, a najniższą w MgSO₄. W celu określenia różnic w wartościach pojemności wykorzystano technikę galwanostatycznego ładowania/rozładowania dla różnych gęstości prądowych (0,5 – 10 mA cm⁻²). Kształt krzywych ładowania/rozładowania dla prądu o gęstości $j = 1$ mA cm⁻² (Rysunek 6.18b) pokazuje typowo pojemnościowy charakter warstwy elektrodowej w badanych zakresach potencjałów. Na podstawie krzywych GCPL zmierzonych dla różnych gęstości prądowych wyliczono wartości pojemności właściwej zgodnie ze wzorem (5.5) i przedstawiono na wykresie (Rysunek 6.18c). Najwyższe wartości pojemności dla wszystkich przebadanych gęstości prądowych uzyskano w H₂SO₄. Dla pozostałych elektrolitów pojemność maleje w następującej kolejności: K₂SO₄ > Na₂SO₄ > Li₂SO₄ > MgSO₄. Podobny trend wykazuje również przewodność tych elektrolitów. 0,5 M roztwór kwasu siarkowego (VI) charakteryzuje się najwyższą przewodnością (197,1 mS cm⁻¹), natomiast jeśli weźmie się pod uwagę jedynie elektrolity neutralne to K₂SO₄ wykazuje najwyższą wartość

przewodności ($74,7 \text{ mS cm}^{-1}$), a najniższą - MgSO_4 ($31,2 \text{ mS cm}^{-1}$, Tabela 6.4). W przypadku siarczanów litu, sodu i potasu liczba jonów w elektrolicie jest jednakowa, zatem kluczowym parametrem mającym wpływ na przewodność jonową jest ruchliwość jonów. Wraz ze wzrostem wielkości jonu hydratowanego zarówno jego ruchliwość, jak i przewodność maleją.



Rysunek 6.18. a) Krzywe CV (prąd przeliczono na wartość pojemności na jednostkę powierzchni), b) krzywe ładowania/rozładowania dla prądu o gęstości $j = 1 \text{ mA cm}^{-2}$, zależność pojemności w funkcji gęstości prądu oraz d) wykresy Nyquista dla PEDOT/GOx/(0.1)oxMWCNTs w elektrolicach wodnych zawierających anion siarczanowy (SO_4^{2-}) oraz kationy: H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ oraz Mg^{2+} .

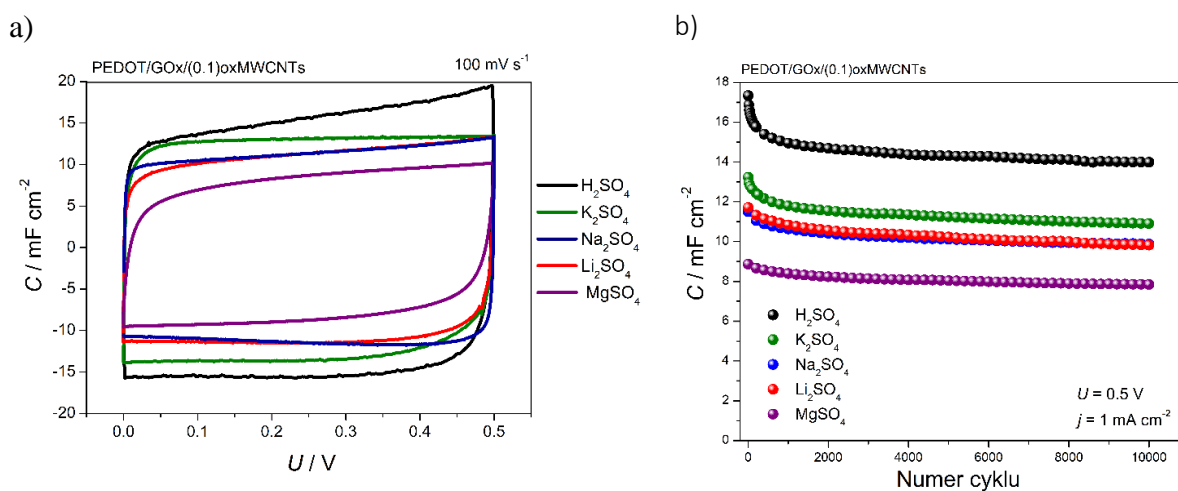
We wszystkich przebadanych elektrolicach spadek pojemności wraz ze wzrostem prądu ładowania/rozładowania jest niewielki (Rysunek 6.18c). Najszybszy spadek pojemności wraz z rosnącą gęstością prądową odnotowano w H_2SO_4 . Najniższe wartości pojemności uzyskano w MgSO_4 i są one 1,46 razy niższe niż w K_2SO_4 oraz ponad dwukrotnie niższe niż w H_2SO_4 (dla $j = 1 \text{ mA cm}^{-2}$). Wyniki uzyskane techniką voltamperometrii cyklicznej oraz galwanostatycznego ładowania/rozładowania są zgodne - pojemności kompozytu są proporcjonalne do przewodności elektrolicy oraz do rozmiaru kationu (bez otoczki

hydratacyjnej, Tabela 6.4). Należy jednak pamiętać, że w elektrolitach wodnych jony posiadają otoczkę solwatacyjną, a więc w rezultacie rozmiar jonu z otoczką hydratacyjną będzie miał większe znaczenie niż rozmiar samego kationu. W przypadku badanych kationów rozmiar jonu hydratowanego maleje w podanej kolejności (0,241 nm, 0,218 nm oraz 0,212 nm odpowiednio dla Li^+ , Na^+ i K^+) [212]. Mniejszy promień kationu z otoczką solwatacyjną jest korzystny w przypadku tworzenia podwójnej warstwy elektrycznej – więcej ładunku można zgromadzić na tej samej powierzchni. Z kolei w przypadku procesów pseudopojemnościowych oraz materiałów porowatych istotne jest powinowactwo jonu do otoczki solwatacyjnej. Im mniejsze, tym łatwiej zachodzi przegrupowanie otoczki lub też desolvatacja, a jon może wnikać w pory czy też wziąć udział w reakcjach redoks. Istotne jest zatem odpowiedni dobór rozmiarów jonów w elektrolicie do wielkości porów w materiale elektrodowym.

Znacznie wyższa wartość pojemności dla kwasu w porównaniu do pozostałych przebadanych elektrolitów wynika m.in. z odmiennego mechanizmu transportu protonu i pozostałych kationów [213,214]. Może ona wynikać również z dodatkowych reakcji redoks grup funkcyjnych obecnych na powierzchni utlenianych dodatków węglowych (GOx oraz oxMWCNTs). Dla przykładu, w literaturze często uważa się, że reakcja redoks grup chinonowych i hydrochinonowych (zachodzących chętniej w środowisku kwasowym i zasadowym niż neutralnym) wpływa znacznie na wzrost całkowitej pojemności elektrod węglowych [215–218]. Ponadto, przewodnictwo polimeru w roztworze kwasu jest wyższe ze względu na polepszoną przemianę struktury benzoidowej do chinoidalnej w łańcuchach PEDOT, co dodatkowo może mieć wpływ na wzrost pojemności [219]. Uzyskana zależność (wyższa pojemność kompozytu PEDOT/GOx/(0.1)oxMWCNTs w elektrolicie o wyższej przewodności) jest zgodna z doniesieniami Zhu et al. [220], którzy tłumaczą, że wartości pojemności kompozytu polipirol/tlenek grafenu (PPy/GOx) rosną proporcjonalnie do ruchliwości kationów w elektrolicie ($\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{H}^+$) ze względu na jej wpływ na przewodnictwo jonowe. Najwyższy opór na granicy faz elektroda/elektrolit wykazał układ z MgSO_4 , co można zauważyć na wykresie Nyquista (Rysunek 6.18d). Co więcej, w tym samym elektrolicie krzywa najbardziej odbiega od linii pionowej wykazując tym samym najgorsze właściwości pojemnościowe spośród przebadanych elektrolitów.

Badania elektrochemiczne kompozytów przeprowadzono również w układzie symetrycznym. Dwie warstwy PEDOT/GOx/oxMWCNTs, osadzone na węglu szklistym, oddzielono od siebie za pomocą separatora (z włókna szklanego), nasączonego elektrolitem

i złożono w celce typu SWAGELOK[®]. Krzywe CV (Rysunek 6.19a) dla szybkości skanowania 100 mV s^{-1} i napięcia $0,5 \text{ V}$ mają prostokątny kształt, co świadczy o dobrych właściwościach pojemnościowych materiału elektrodowego. Odchylenie kształtu CV w MgSO_4 od idealnego jest mniejsze niż w układzie trójelektrodowym. Wartości pojemności w trakcie 10 000 cykli ładowania/rozładowania prądem o gęstości 1 mA cm^{-2} dla napięcia $0,5 \text{ V}$ przedstawiono na Rysunku 6.19b. Najwyższa zmierzona pojemność wyniosła $17,3 \text{ mF cm}^{-2}$ dla H_2SO_4 i jest prawie dwukrotnie wyższa niż dla MgSO_4 ($8,9 \text{ mF cm}^{-2}$). Najwyższą stabilność pojemności (Rysunek 6.16b) w trakcie pracy uzyskano właśnie dla MgSO_4 (88,4% początkowej pojemności po 10 000 cykli), a najniższą dla H_2SO_4 – 80,7%. Dla pozostałych elektrolitów zawierających kationy: Li^+ , Na^+ , K^+ stabilność wyniosła odpowiednio: 83,8%, 85,9% oraz 82,4%. Dla porównania, Zhu et al. [220] uzyskali najbardziej stabilną pojemność w trakcie pracy kompozytu PPy/GOx w 3 M HCl . Wraz ze współpracownikami zauważyli zależność stabilności od rozmiaru kationu obecnego w elektrolicie – stabilność była mniejsza dla jonów o większej średnicy ($\text{H}^+ < \text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$). Autorzy publikacji tłumaczą spadek stabilności uszkodzeniami struktury kompozytu poprzez wprowadzanie i wyprowadzanie z materiału dużych kationów. W przypadku kompozytów PEDOT/GOx/(0.1)oxMWCNTs obecność nanorurek węglowych prawdopodobnie wzmacnia kompozyt zmniejszając uszkodzenia mechaniczne wywołane wprowadzeniem do struktury dużego kationu, np. K^+ .



Rysunek 6.19 Właściwości elektrochemiczne symetrycznego superkondensatora z warstwą elektrodową PEDOT/GOx/oxMWCNTs w obecności różnych elektrolitów wodnych: a) CV dla szybkości skanowania 100 mV/s oraz b) zmiana pojemności w trakcie 10 000 cykli ładowania i rozładowania prądem o gęstości 1 mA cm^{-2} dla zakresu 0.5 V .

Analizując wykresy CV dla różnych szybkości skanowania można określić zarówno rodzaj procesów elektrodowych, jak i wyznaczyć udział pojemności kontrolowanej i niekontrolowanej dyfuzyjnie. Wykorzystując dane zarejestrowane techniką CV dla szybkości polaryzacji $10 - 500 \text{ mV s}^{-1}$ przeprowadziłam analizę pojemności. Prąd związany jest z szybkością skanowania zgodnie z równaniem (6.4) zaproponowanym przez Lindström [221]:

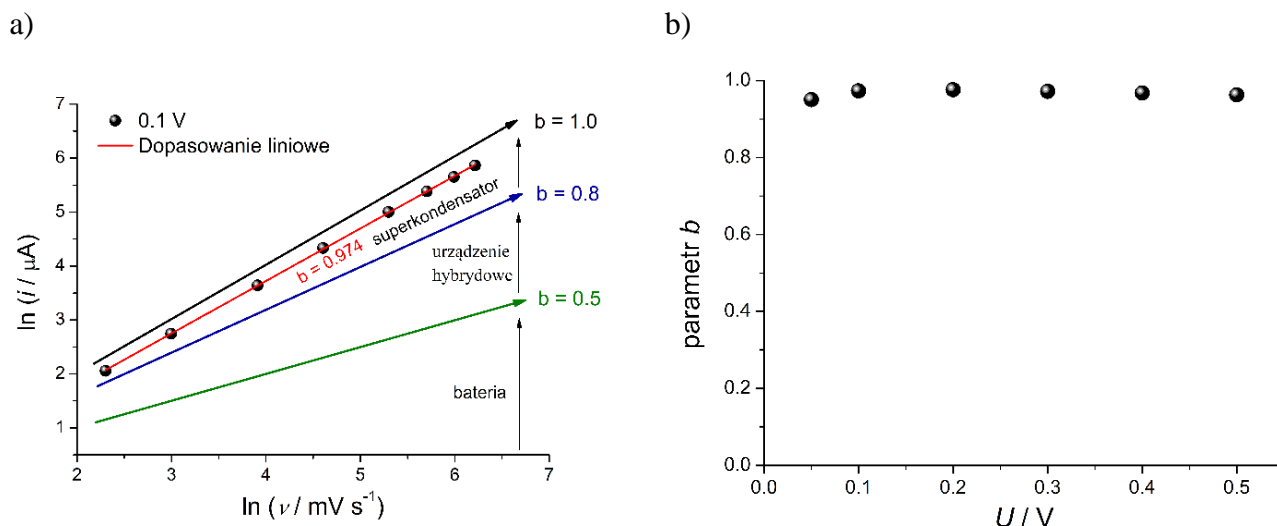
$$i = a \cdot v^b \quad (6.4)$$

gdzie i – oznacza prąd, v – szybkość polaryzacji (skanowania), a oraz b – parametry, które można wyznaczyć wykonując dopasowanie liniowe zgodnie z zależnością (6.5).

$$\ln(i) = \ln(a) + b \ln(v) \quad (6.5)$$

Dzięki równaniom (6.4) oraz (6.5) można określić rodzaj kinetyki procesów elektrodowych: pojemnościowa lub kontrolowana dyfuzyjnie. Parametr b niesie informację o rodzaju kinetyki. Kiedy prąd kontrolowany jest dyfuzyjnie $b = 0.5$, zaś dla $b = 1$ prąd jest wprost proporcjonalny do szybkości skanowania a proces jest pojemnościowy – kontrolowany na powierzchni. Dla pośrednich wartości b , obecne są zarówno procesy pojemnościowe, jak i kontrolowane dyfuzyjnie. Stąd, w przypadku idealnego superkondensatora, parametr b jest bliki jedności, podczas gdy dla baterii b wynosi w przybliżeniu ~ 0.5 . Na podstawie mechanizmu magazynowania ładunku można odróżnić od siebie oba urządzenia. W przypadku superkondensatora opartego na kompozycie: PEDOT/GOx/oxMWCNTs z K_2SO_4 pełniącym rolę elektrolitu, parametr b mieści się w zakresie $0,951 - 0,977$ dla napięcia celki w zakresie $0,05 - 0,5 \text{ V}$ (Rysunek 6.20a, 6.20b).

Mechanizm gromadzenia ładunku opiera się głównie na zachodzących na powierzchni szybkich procesach utleniania/redukcji oraz adsorpcji jonów – procesy niekontrolowane dyfuzyjnie.



Rysunek 6.20 a) Zależność prądu od szybkości skanowania przedstawiona w skali logarytmicznej dla napięcia celki 0,1 V z dopasowaniem liniowym, na podstawie którego wyznacza się wartość parametru b (informującym o rodzaju kinetyki), b) zależność wartości parametru b od napięcia celki.

6.8.1 METODA CONWAY'A

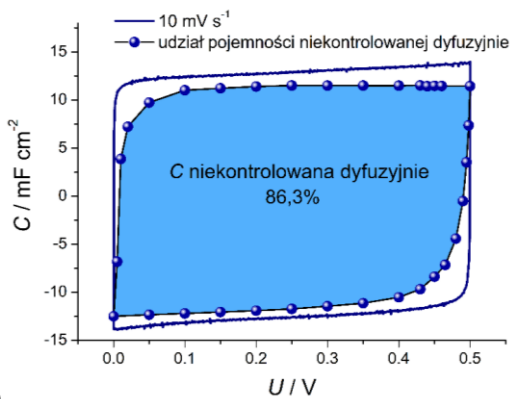
Conway [222] zaproponował równanie (6.6) łączące w sobie prądy kontrolowane ($k_2 \cdot \nu^{1/2}$) oraz niekontrolowane dyfuzyjnie ($k_1 \cdot \nu$):

$$i(V) = k_1 \cdot \nu + k_2 \cdot \nu^{1/2} \quad (6.6)$$

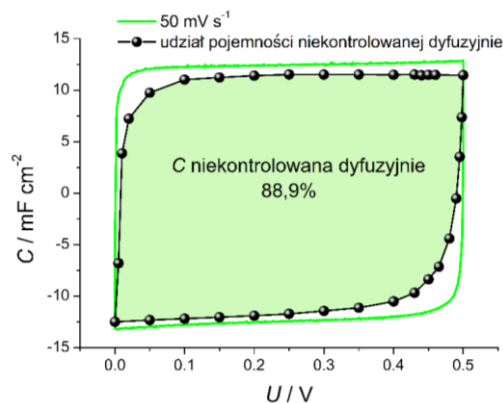
Dzieląc równanie (6.6) obustronnie przez pierwiastek kwadratowy z szybkości skanowania uzyskuje się zależność opisaną równaniem (6.7).

$$\frac{i(V)}{\nu^{1/2}} = k_1 \cdot \nu^{1/2} + k_2 \quad (6.7)$$

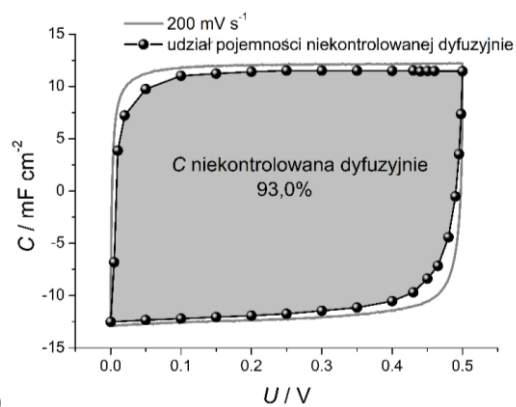
gdzie: k_1 oraz k_2 są stałymi, które można wyznaczyć z odpowiedzi prądowej dla zadanego potencjału dla kilku szybkości skanowania. Taka analiza pozwala na podział wykresu CV na obszar kontrolowany dyfuzyjnie oraz niekontrolowany dyfuzyjnie (kontrolowany powierzchniowo). Podejście to wykorzystał i rozwinął Dunn w celu analizy mechanizmów magazynowania ładunku w wielu rodzajach nanostruktur tlenków metali przejściowych [223–225], dlatego tę metodę często nazywa się metodą Dunna.



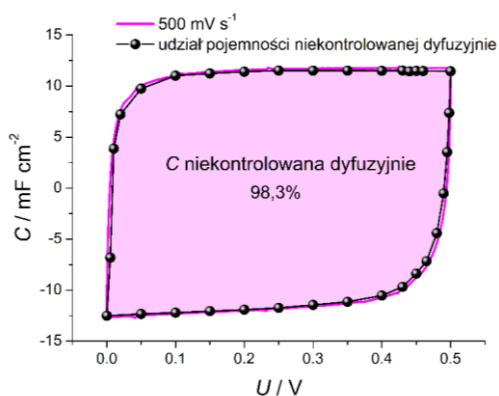
a)



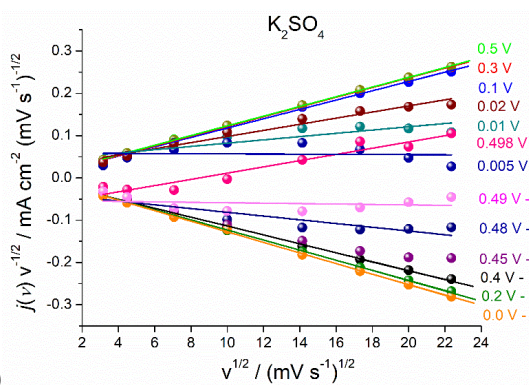
b)



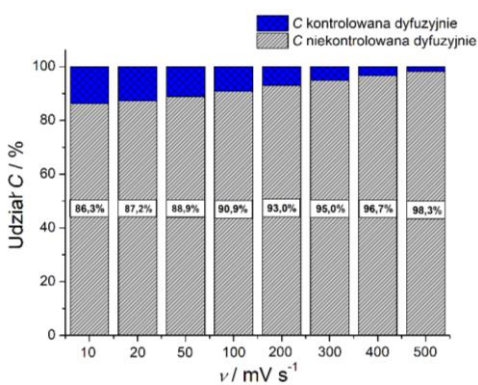
c)



d)



e)



f)

Rysunek 6.21 Krzywe CV z zaznaczonym wkładem pojemności niekontrolowanej dyfuzyjnie do całkowitej pojemności dla szybkości polaryzacji: a) 10 mV s⁻¹, b) 50 mV s⁻¹, c) 200 mV s⁻¹, d) 500 mV s⁻¹. e) Dopasowanie liniowe w celu wyznaczenia parametrów k₁ oraz k₂ w zakresie potencjałów 10 – 500 mV s⁻¹; f) udział pojemności o charakterze niedyfuzyjnym dla każdej szybkości skanowania.

Rysunek 6.21a-d przedstawia krzywe CV zmierzone w układzie symetrycznym dla kompozytu PEDOT/GOx/oxMWCNTs w 0,5 M K₂SO₄ dla różnych szybkości skanowania: a) 10 mV s⁻¹, b) 50 mV s⁻¹, c) 200 mV s⁻¹, d) 500 mV s⁻¹, z zaznaczonym udziałem pojemności niekontrolowanej dyfuzyjnie. Dla wolniejszych szybkości polaryzacji wkład

pojemności niekontrolowanej dyfuzyjnie jest nieznacznie niższy niż przy wyższych szybkościach skanowania. Dopasowanie liniowe parametrów k_1 oraz k_2 przedstawiono na rysunku 6.21e). Warto zwrócić uwagę, że punkty na wykresie dla potencjałów bliskich granicznym (0 V oraz 0,5 V) delikatnie odbiegają od linii trendu. Jest to rezultat strat omowych wynikających z wewnętrznego oporu układu. Udział pojemności kontrolowanej i niekontrolowanej dyfuzyjnie dla badanych szybkości skanowania zebrano na wykresie (Rysunek 6.21f).

6.8.2. ANALIZA TRASATTIEGO

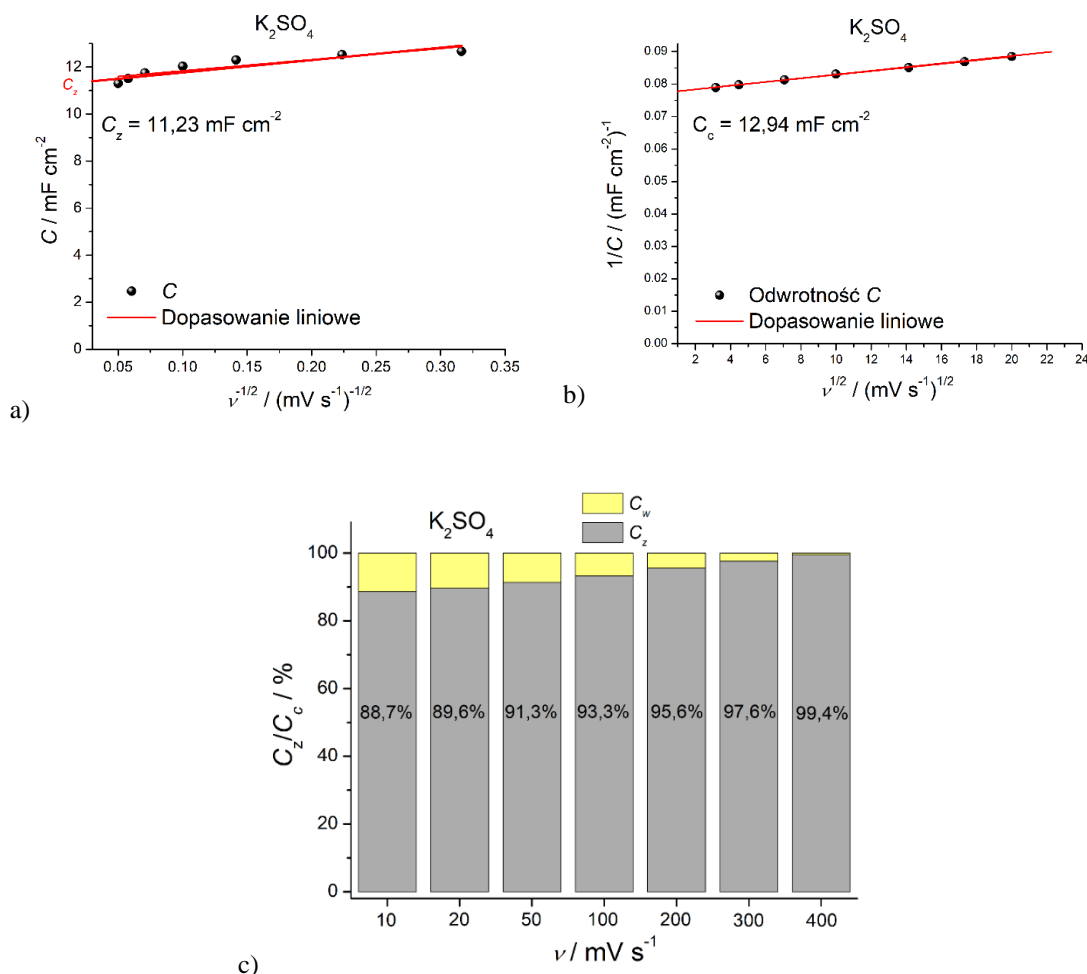
Kolejnym podejściem, które pozwala rozróżnić wkład pojemnościowy oraz dyfuzyjny jest analiza Trasattiego [226,227]. Zgodnie z tą metodą, całkowita ilość magazynowanego ładunku (q_c) jest sumą ładunku zgromadzonego na mniej dostępnej – wewnętrznej powierzchni (q_w) oraz na powierzchni łatwo dostępnej – zewnętrznej (q_z). W metodzie tej zakłada się, że ładunek zmagazynowany na wewnętrznej powierzchni jest kontrolowany dyfuzyjnie, podczas gdy ładunek na powierzchni zewnętrznej nie jest kontrolowany dyfuzyjnie, a co za tym idzie – jest niezależny od szybkości polaryzacji. Ładunek (q_v) zmierzony dla konkretnej szybkości skanowania można wyrazić za pomocą równań (6.8) oraz (6.9).

$$q_v = q_\infty + A \cdot v^{1/2} \quad (6.8)$$

$$\frac{1}{q_v} = \frac{1}{q_0} + B \cdot v^{1/2} \quad (6.9)$$

Gdzie: q_∞ to ładunek zgromadzony dla nieskończenie wysokich ($v \rightarrow \infty$) szybkości skanowania a q_0 jest ładunkiem magazynowanym dla nieskończenie wolnych szybkości skanowania ($v \rightarrow 0$). Przyjmuje się, że q_∞ odpowiada ładunkowi powierzchni zewnętrznej q_z , natomiast q_0 - całkowitemu ładunkowi zmagazynowanemu na elektrodzie ($q_c = q_z + q_w$). Znając napięcie pracy układu można łatwo przeliczyć ładunek na pojemność (całkowitą (C_c) oraz tzw. „zewnętrzną” (C_z) wylicza się na podstawie odpowiednio q_c oraz q_z) dzieląc wartość ładunku przez potencjał (U). Na wykresie (Rysunek 6.22a, 6.22b) przedstawiono dopasowania liniowe pojemności symetrycznego kondensatora elektrochemicznego w elektrolicie K_2SO_4 w zakresie szybkości polaryzacji 10 – 500 $mV s^{-1}$. Dla niskich szybkości skanowania udział ładunku gromadzonego na powierzchni wewnętrznej jest wyższy niż dla wyższych szybkości polaryzacji. Udział pojemności przypisywanej powierzchni wewnętrznej oraz zewnętrznej, odpowiadające kolejno

procesom kontrolowanym dyfuzyjnie i niekontrolowanym dyfuzyjnie przedstawiłam na wykresie (Rysunek 6.22c).

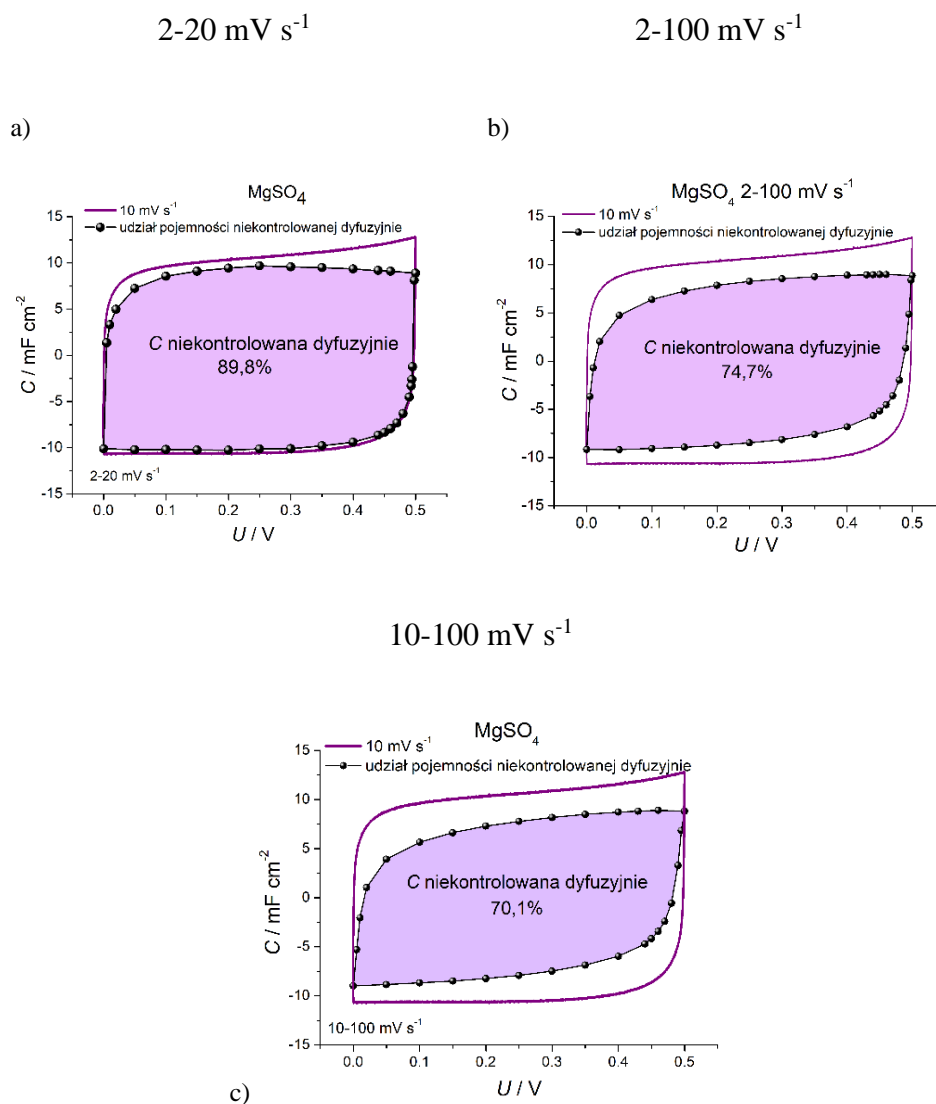


Rysunek 6.22 Ekstrapolacja wartości: a) pojemności gromadzonej w tzw. „warstwie zewnętrznej” (C_z) oraz b) pojemności całkowitej (C_c); c) udział pojemności magazynowanej na powierzchni zewnętrznej oraz wewnętrznej dla różnych szybkości polaryzacji; C_z , C_w – pojemność wynikająca z gromadzenia ładunku na tzw. powierzchni „zewnętrznej” (w wyniku procesów niekontrolowanych dyfuzyjnie) oraz „wewnętrznej” (kontrolowanych dyfuzyjnie).

Warto w tym miejscu zaznaczyć, że obie metody (zaproponowana przez Conway’a i Trassatiego dają zbliżone rezultaty – wystarczy porównać wyniki z wykresów: Rysunek 6.21f oraz Rysunek 6.22c). Dane dopasowano dla szerokiego zakresu szybkości skanowania 10 – 500 mV s^{-1} . W doniesieniach literaturowych wartości zarejestrowane dla wysokich szybkości skanowania często odrzuca się podczas dopasowania liniowego ze względu na spadki omowe wynikające z wewnętrznego oporu [228–230].

Przeprowadziłam analizę metodą Conway’a dla układu symetrycznego PEDOT/GOx/(0.1)oxMWCNTs w 0,5 M $MgSO_4$ wykorzystując trzy różne zakresy szybkości skanowania: 2-20 mV s^{-1} , 2-100 mV s^{-1} oraz 10 - 100 mV s^{-1} . Wykres CV

z zaznaczonym udziałem pojemności niekontrolowanej dyfuzyjnie dla szybkości polaryzacji 10 mV s^{-1} przedstawiono na wykresach Rysunek 6.23a, b oraz c wykorzystując do analizy zakresy ν wynoszące odpowiednio: $2\text{-}20 \text{ mV s}^{-1}$, $2\text{-}100 \text{ mV s}^{-1}$ oraz $10\text{-}100 \text{ mV s}^{-1}$. Dla zakresu niskich szybkości skanowania ($2\text{-}20 \text{ mV s}^{-1}$) uzyskano największy udział pojemności niekontrolowanej dyfuzyjnie ($89,8\%$), dla szerokiego zakresu ($2\text{-}100 \text{ mV s}^{-1}$) – $74,7\%$, natomiast dla najwyższych szybkości polaryzacji ($10\text{-}100 \text{ mV s}^{-1}$) – najmniejszy udział pojemności niekontrolowanej dyfuzyjnie $70,1\%$.

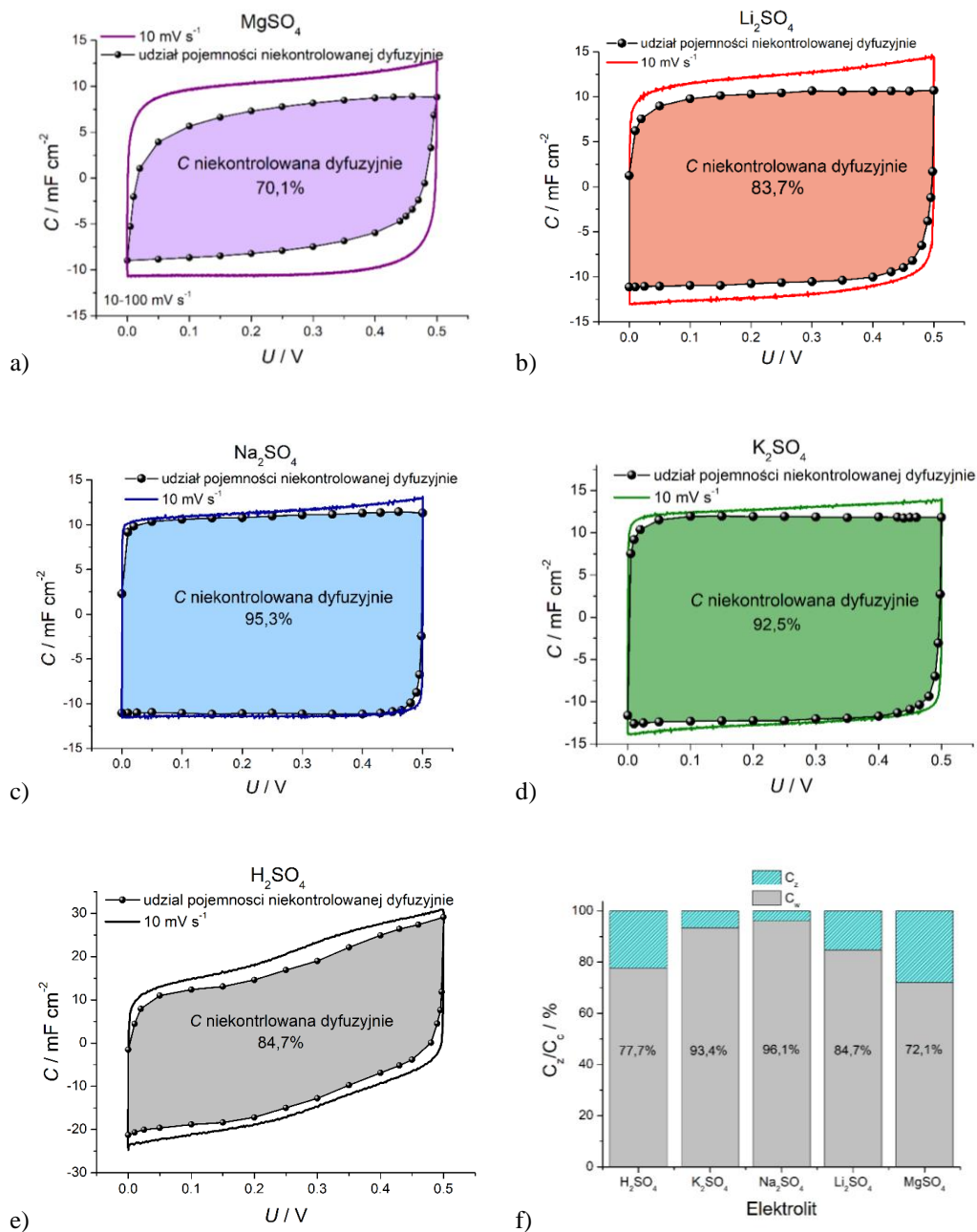


Rysunek 6.23 Wkład pojemności niekontrolowanej dyfuzyjnie wyznaczony przy pomocy metody Conway'a, przy uwzględnieniu różnych zakresów szybkości polaryzacji: a) $2\text{-}20 \text{ mV/s}$, b) $2\text{-}100 \text{ mV/s}$ oraz c) $10\text{-}100 \text{ mV/s}$.

W zależności od wybranego zakresu ν , uzyskuje się różne wartości pojemności niekontrolowanej przez procesy dyfuzyjne. Niestety literatura, ani sam autor metody nie precyzują, który zakres szybkości skanowania jest poprawny. Metoda jednak nie staje się

w tym momencie bezużyteczna – doskonale nadaje się do porównywania między sobą różnych układów, np. materiału elektrodowego w różnych elektrolitach, bądź też różnych materiałów w tym samym elektrolicie.

Postanowiłam porównać charakter pojemnościowy kompozytu PEDOT/GOx/(0.1)oxMWCNTs w szeregu różnych elektrolitów w celu wyznaczenia wpływu kationu na właściwości elektrochemiczne kompozytu. Przeprowadziłam analizę pojemności symetrycznego kondensatora elektrochemicznego z następującymi elektrolitami: MgSO₄, Li₂SO₄, Na₂SO₄, K₂SO₄ oraz H₂SO₄. Wykresy CV dla $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ z zaznaczonym udziałem pojemności niekontrolowanej dyfuzyjnie przedstawiłam dla wspomnianych wcześniej elektrolitów kolejno na Rysunkach 6.24a-e. Do analizy wybrałam dane zarejestrowane dla zakresu szybkości skanowania: 10 – 100 mV s^{-1} . Symetryczny kondensator z siarczanem magnezu posiada największy udział pojemności kontrolowanej dyfuzyjnie (~30%), co może być wynikiem najniższej przewodności jonowej spośród badanych elektrolitów. Niska przewodność MgSO₄ związana jest z wytworzeniem kationów Mg²⁺ oraz SO₄²⁻, które odseparowane są od siebie dużą ilością cząsteczek wody [231]. H₂SO₄ wykazuje najwyższą (spośród badanych elektrolitów) przewodność jonową, jednakże udział pojemności kontrolowanej dyfuzyjnie jest znacznie wyższy dla H₂SO₄ niż dla K₂SO₄ (15,3% dla kwasu względem 7,5% dla siarczanu potasu). Różnica ta może być tłumaczona występowaniem reakcji redoks bogatych w tlen grup funkcyjnych (chinonowych/hydrochinonowych lub hydroksylowych) obecnych na powierzchni tlenku grafenu oraz utlenianych nanorurek węglowych. Obecność reakcji redoks tłumaczy nie tylko wyższy udział pojemności kontrolowanej dyfuzyjnie, ale również wyższą całkowitą pojemność kompozytu w roztworze kwasu w porównaniu do pojemności w elektrolitach neutralnych, jak już wspomniano podczas analizy pojemności w układzie trójelektrodowym.



Rysunek 6.24 Porównanie udziału pojemności niekontrolowanej dyfuzyjnie zmierzonej dla symetrycznego kondensatora PEDOT/GOx/oxMWCNTs za pomocą techniki CV przy szybkości skanowania 10 mV/s w różnych elektrolitach wodnych: a-e) wartości wyznaczone dzięki równaniu Conway’a, f) udział pojemności wynikającej z magazynowania ładunku kontrolowanego (C_w) i niekontrolowanego dyfuzyjnie (C_z) dla $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$, wyznaczone na podstawie równania Trasattiego; dopasowanie liniowe przeprowadzono dla zakresu potencjałów 10 - 100 mV s⁻¹ [232].

W przypadku obu przedstawionych metod (Conway’a oraz Trasattiego) dochodzi się do takiego samego wniosku: kompozyt PEDOT/GOx/oxMWCNTs pracujący w układzie symetrycznym gromadzi ładunek głównie w procesie niekontrolowanym dyfuzyjnie (pojemnościowy charakter magazynowania ładunku elektrycznego), zwłaszcza

w przypadku elektrolitów Na_2SO_4 oraz K_2SO_4 . Wartości uzyskiwane w metodzie Conway'a i Trasattiego są zbliżone dla neutralnych elektrolitów, natomiast w przypadku kwasu siarkowego (VI) widoczna jest różnica rzędu 10%. Udział pojemności niekontrolowanej dyfuzyjnie dla H_2SO_4 wynosi 84,7% oraz 77,7%, odpowiednio wykorzystując metodę Conway'a i Trasattiego. W przypadku pozostałych elektrolitów różnice w uzyskiwanych wartościach oscylują w granicach 1-2 punktów procentowych (Rysunek 6.24f). Znaczna różnica udziału wyliczonego na podstawie obu analizowanych metod wynika prawdopodobnie z kształtu wykresu CV, który dla elektrolitów neutralnych jest zbliżony do prostokątnego. W kwasie natomiast, im niższa szybkość skanowania tym większe obserwuje się zniekształcenie prostokątnego wykresu CV (zapewne przez większy udział reakcji redoks w całkowitej pojemności).

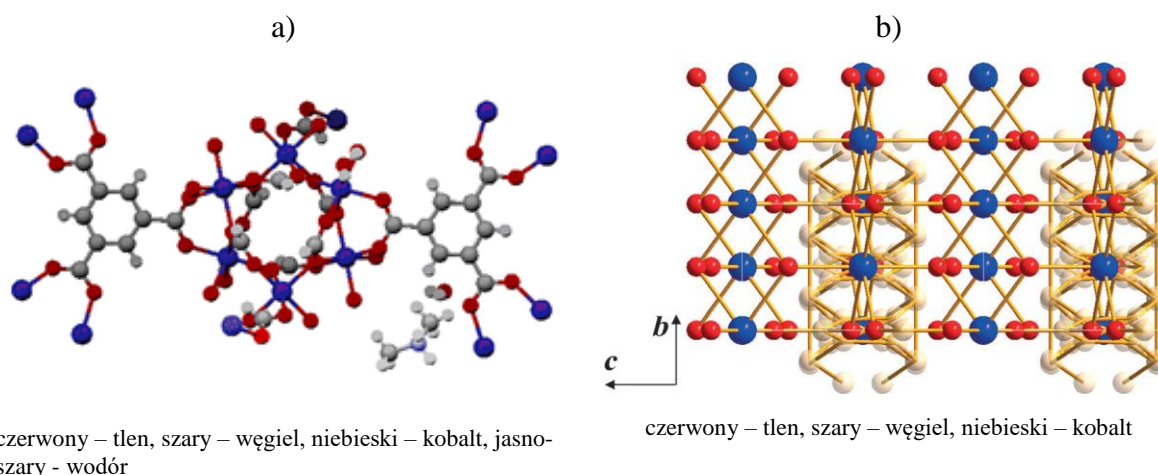
Wyniki przedstawiające analizę Conway'a i Trasattiego zostały opublikowane w *Electrochimica Acta* w 2021 roku [232].

7. AKTYWNOŚĆ REDOKS STRUKTUR METALOORGANICZNYCH

Przedstawione przeze mnie do tej pory materiały elektrodowe magazynują energię elektryczną głównie poprzez powierzchniowe reakcje redoks na powierzchni polimeru przewodzącego (PEDOT) oraz poprzez tworzenie podwójnej warstwy elektrycznej na granicy elektroda/elektrolit. Dzięki współpracy z zespołem badawczym z Federalnego Uniwersytetu w Pernambuco (UPFE, Brayzlia) miałam okazję scharakteryzować pod względem elektrochemicznym syntezowane przez nich związki metaloorganiczne z kobaltowym centrum metalicznym.

Badałam aktywność redoks dwóch różnych struktur metaloorganicznych (MOF) z kobaltowym centrum metalicznym. Pierwszą przebadaną strukturą metaloorganiczną był $\text{Co}_3(\text{BTC})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (BTC = kwas 1,3,5-benzenotrikarboksylowy), syntezowany metodą solwotermalną zgodnie z literaturą [233], oznaczony jako **Co-BTC**. Drugi badany materiał MOF to $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{BDC}$ (BDC – kwas 1,4-benzenodikarboksylowy) – oznaczony jako **Co-BDC** - syntezowany dwiema różnymi metodami: ultradźwiękową (Co-BDC-1) oraz solwotermalną (Co-BDC-2 oraz Co-BDC-3). Proszkowa dyfrakcja rentgenowska pozwoliła potwierdzić strukturę zsyntezowanych związków. Reprezentacje badanych MOF przedstawiono na Rysunku 7.1a zygzakowata Co-BTC oraz b) warstwowa Co-BDC.

Badane struktury posiadają oktaedry CoO_6 oraz odpowiedni dla każdej struktury ligand organiczny. W przypadku Co-BTC kolejne oktaedry nie są połączone ze sobą bezpośrednio lecz poprzez ligandy. Przeciwnie dla Co-BDC, oktaedry CoO_6 łączą się bezpośrednio poprzez atomy tlenu tworząc łańcuchy. Te ostatnie z kolei ułożone są równolegle tworząc strukturę warstwową, rozdzieloną za pomocą ligandów tereftalowych. W obu związkach ligand połączony jest z oktaedrem poprzez grupę OH.



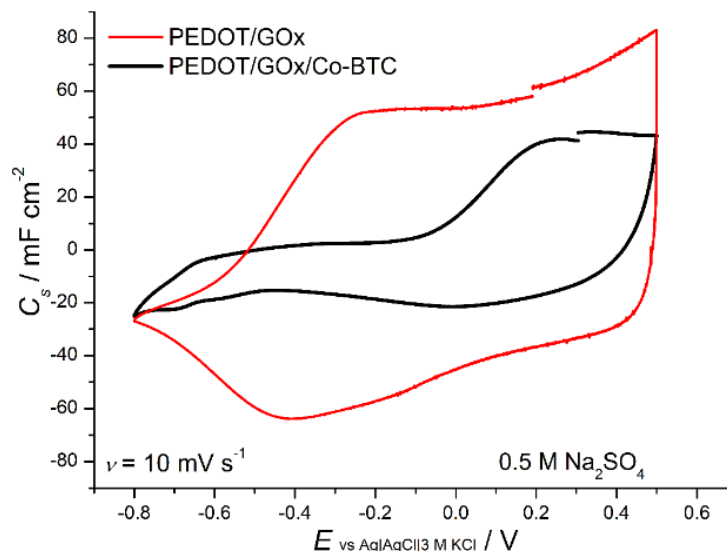
Rysunek 7.1. Reprezentacja struktur metaloorganicznych MOF z centrum Co: a) Co-BTC [234] oraz b) Co-BDC [235].

7.1. Badania elektrochemiczne struktury Co-BTC

7.1.1. Kompozyt pEDOT/GOx/Co-BTC

Kompozyt PEDOT/GOx/Co-BTC wytworzono jednoetapową metodą elektrochemicznego osadzania z zawiesiny wodnej zawierającej 15 mM monomeru 3,4-etylenodioksytyofenu (EDOT), 1 mg ml⁻¹ tlenku grafenu (GOx) oraz strukturę metaloorganiczną Co-BTC o stężeniu 1 mg ml⁻¹. Przed rozpoczęciem osadzania, zawiesinę odtleniano przez 30 minut za pomocą argonu. Warstwę PEDOT/GOx/Co-BTC osadzałam na platynowej elektrodzie dyskowej o średnicy 1,5 mm (elektroda pracująca). Rolę elektrody odniesienia oraz przeciwelektrody pełniły odpowiednio elektroda chlorosrebrowa (Ag/AgCl/0,1 M KCl) oraz siatka platynowa. W celu zapewnienia homogeniczności osadzanej warstwy, w trakcie procesu osadzania zawiesinę mieszano za pomocą mieszadła magnetycznego (400 rpm). Osadzanie przeprowadzono techniką chronoamperometryczną, przykładając do elektrody pracującej stały potencjał równy +1,084 V względem elektrody referencyjnej. Proces osadzania przerywano w momencie, gdy przez elektrodę pracującą przepłynął ładunek równy 800 mC cm⁻², co zapewniało powtarzalność uzyskiwanych warstw elektrodowych. Po zakończeniu osadzania, elektrody platynowe z osadzoną warstwą zanurzyłam w wodzie demineralizowanej w celu usunięcia monomeru oraz resztek zawiesiny, a następnie umieszczałam w wodnym roztworze 0,5 M Na₂SO₄, który pełnił funkcję elektrolitu. Materiały kompozytowe przebadalam w układzie trójelektrodowym z elektrodą pracującą: PEDOT/GOx/Co-BTC (na platynie dyskowej), elektrodą referencyjną (Ag/AgCl/3 M KCl) oraz przeciwelektrodą (siatka platynowa).

Krzywe CV dla kompozytów PEDOT/GO_x/Co-BTC oraz PEDOT/GO_x zestawiono na Rysunku 7.2, przeliczając wartości prądowe (*i*) na pojemność właściwą (*C_s*) za pomocą równania (6.1).



Rysunek 7.2 Porównanie krzywych CV kompozytu PEDOT/GO_x/Co-BTC oraz PEDOT/GO_x zmierzonych w układzie trój elektrodowym, elektrolit: 0.5 M Na₂SO₄, szybkość skanowania: 10 mV s⁻¹, prądy przeliczono na wartości pojemności właściwej na podstawie wzoru (6.1).

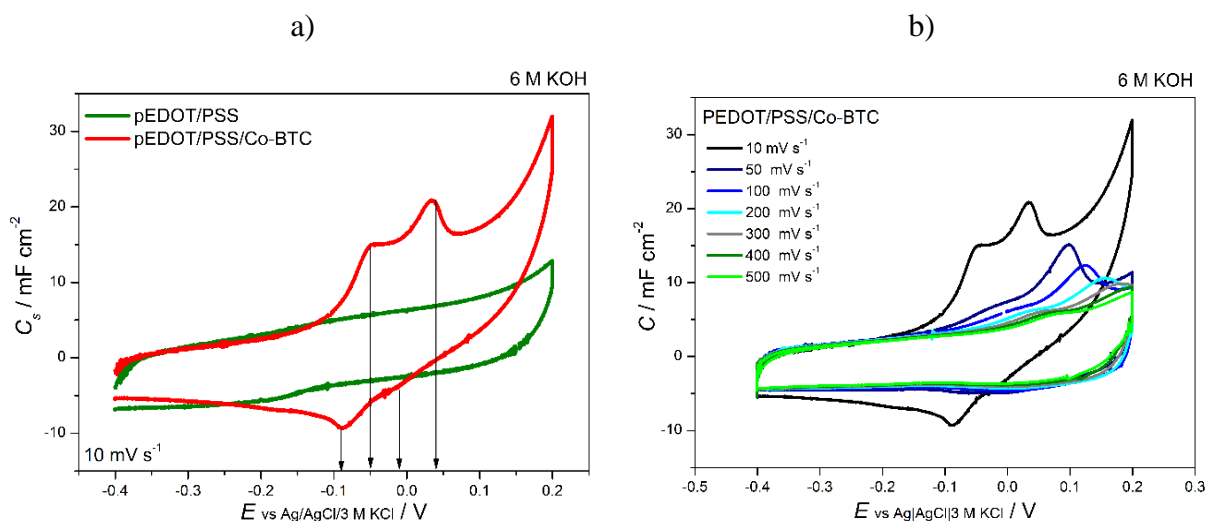
Pole powierzchni objęte krzywą CV dla PEDOT/GO_x jest większe niż dla kompozytu z dodatkiem Co-BTC, a tym samym pojemność kompozytu po dodaniu Co-BTC (do zawiesiny do osadzania) uległa pogorszeniu. Prawdopodobnie podczas elektroosadzania w mieszaninie zawierającej Co-BTC zachodzi poboczna reakcja, np. redoks, która zużywa część ładunku – tym samym na elektrodzie pracującej osadza się mniej materiału niż w przypadku układu PEDOT/GO_x. Dla trójskładnikowego kompozytu zawierającego MOF: Co-BTC pojawiają się niewielkie piki utleniania i redukcji przy polaryzacji odpowiednio -0,65 V oraz -0,7 V vs Ag|AgCl|3 M KCl. Ze względu na aktywność elektrochemiczną polimeru przewodzącego PEDOT oraz tlenku grafenu w całym badanym zakresie potencjałów (-0,8 – 0,5 V), odpowiedź elektrochemiczna od struktury metaloorganicznej może nie być widoczna na krzywych woltamperometrycznych.

7.1.2. Polimer PEDOT/PSS z Co-BTC

W kolejnym podejściu postanowiłam wyeliminować tlenek grafenu i zastąpić go polistyrenosulfonianem sodu (NaPSS) dla łatwiejszej obserwacji pików utleniania i redukcji pochodzących od struktury metaloorganicznej. Tym razem jednak na elektrodzie platynowej osadzono cieńszą warstwę polimeru pEDOT/PSS (ładunkiem 20 mC cm⁻²,

potencjał osadzania $+0,87$ V względem Ag/AgCl/0,1 M KCl), na który po wyflukaniu w wodzie demineralizowanej i wysuszeniu w powietrzu nakropiłam $0,5$ μl zawiesiny Co- BTC w izopropanolu (4 mg ml^{-1}). W celu odparowania izopropanolu elektrody suszone były w powietrzu, a następnie zanurzone w elektrolicie i badane w układzie trójelektrodowym (względem Ag/AgCl/3 M KCl). Na krzywej CV dla kompozytu pEDOT/PSS/Co-BTC przedstawionej na Rysunku 7.3a pojawiają się wyraźne piki utleniania ($-0,05$ V oraz $+0,04$ V) oraz redukcji ($-0,1$ V oraz $0,0$ V). Dla porównania zamieszczono również krzywą CV dla czystego polimeru pEDOT/PSS (jednakowy ładunek osadzania $q = 0,02$ C cm^{-2}). Brak pików utleniania i redukcji dla czystego polimeru pozwala stwierdzić, że zaobserwowana aktywność redoks jest wynikiem wyłącznie obecności struktury metaloorganicznej Co-BTC.

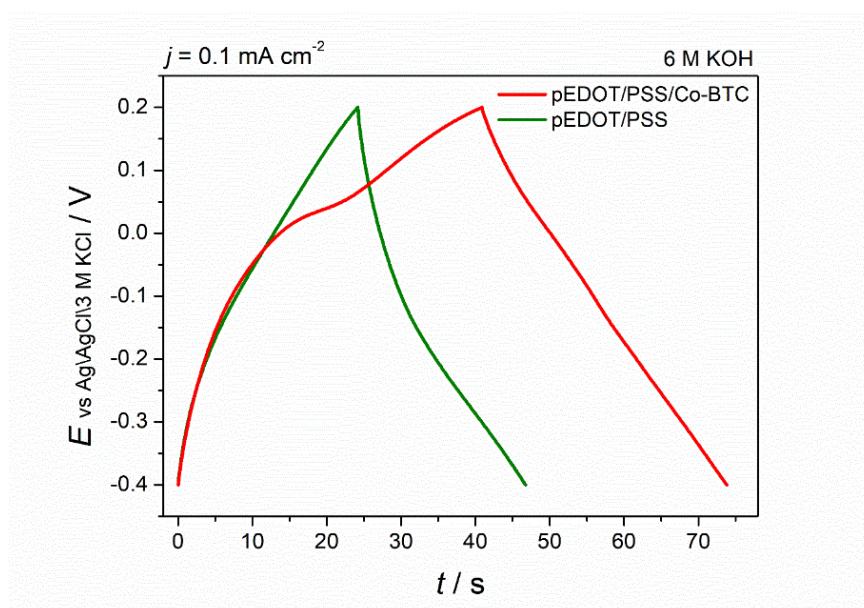
Niestety, wytworzony w ten sposób kompozyt nie jest trwały, a w trakcie pomiarów Co- BTC przemieszcza się od elektrody pracującej do elektrolitu. Dla wyższych szybkości polaryzacji przedstawionych na Rysunku 7.3b pojemności maleją. Może to być wynikiem zbyt wolnej kinetyki reakcji redoks struktur MOF i/lub słabą adhezją struktury MOF do podłoża.



Rysunek 7.3 Krzywe CV kompozytu PEDOT/PSS/Co-BTC zmierzone w układzie trójelektrodowym w zasadowym elektrolicie wodnym (6 M KOH) a) porównanie krzywych CV dla czystego polimeru pEDOT/PSS oraz kompozytu pEDOT/PSS/Co- BTC oraz b) dla kompozytu przy różnych prędkościach polaryzacji (10 – 500 mV s^{-1}).

Pojemność właściwa kompozytu pEDOT/PSS/Co-BTC wyliczona z krzywej rozładowania (Rysunek 7.4) wynosi $5,48$ mF cm^{-2} i jest o 45% wyższa od pojemności dla PEDOT/PSS ($3,76$ mF cm^{-2}). Kształt krzywej ładowania kompozytu wyraźnie odbiega od linii prostej,

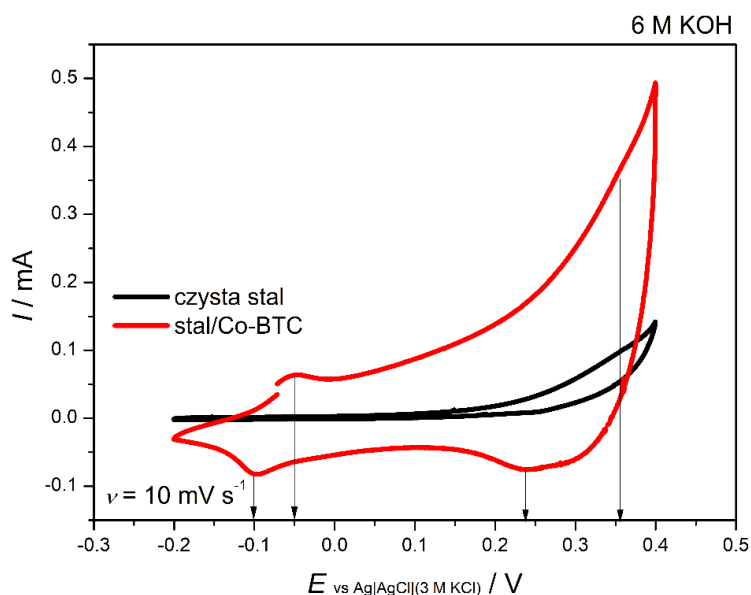
a przebieg w zakresie potencjałów 0,0 – 0,1 V wskazuje na obecność reakcji redoks będącej wynikiem reakcji węzła metalicznego struktury metaloorganicznej z elektrolitem.



Rysunek 7.4 Krzywe ładowania/rozładowania dla kompozytu pEDOT/PSS/Co-BTC oraz czystego polimeru (pEDOT/PSS) zmierzone w 6 M KOH dla gęstości prądu ładowania/rozładowania $j = 0,1 \text{ mA cm}^{-2}$.

7.1.3. Co-BTC z karboksymetylocelulozą, CMC

W celu poprawy adhezji struktury metaloorganicznej do podłoża przygotowałam warstwę kompozytową składającą się z materiału aktywnego Co-BTC (72%), spoiwa – karboksymetylocelulozy, NaCMC (13%) oraz dodatku przewodzącego - czerni węglowej, TIMCAL, C65 (15%). W pierwszym etapie syntezy CMC rozpuszczono w wodzie, a następnie dodano do wymieszanych wstępnie proszków Co-BTC oraz dodatku przewodzącego. Po połączeniu ze sobą wszystkich składników i uzyskaniu jednolitej konsystencji, zawiesinę naniesiono na folię stalową (o grubości 20 μm) i wysuszono w powietrzu. Badania elektrochemiczne przeprowadzono w układzie trójelektrodowym w obecności elektrolitu wodnego 6 M KOH. Rolę elektrody referencyjnej oraz przeciwelektrody pełniły odpowiednio Ag/AgCl/3 M KCl oraz siatka platynowa.



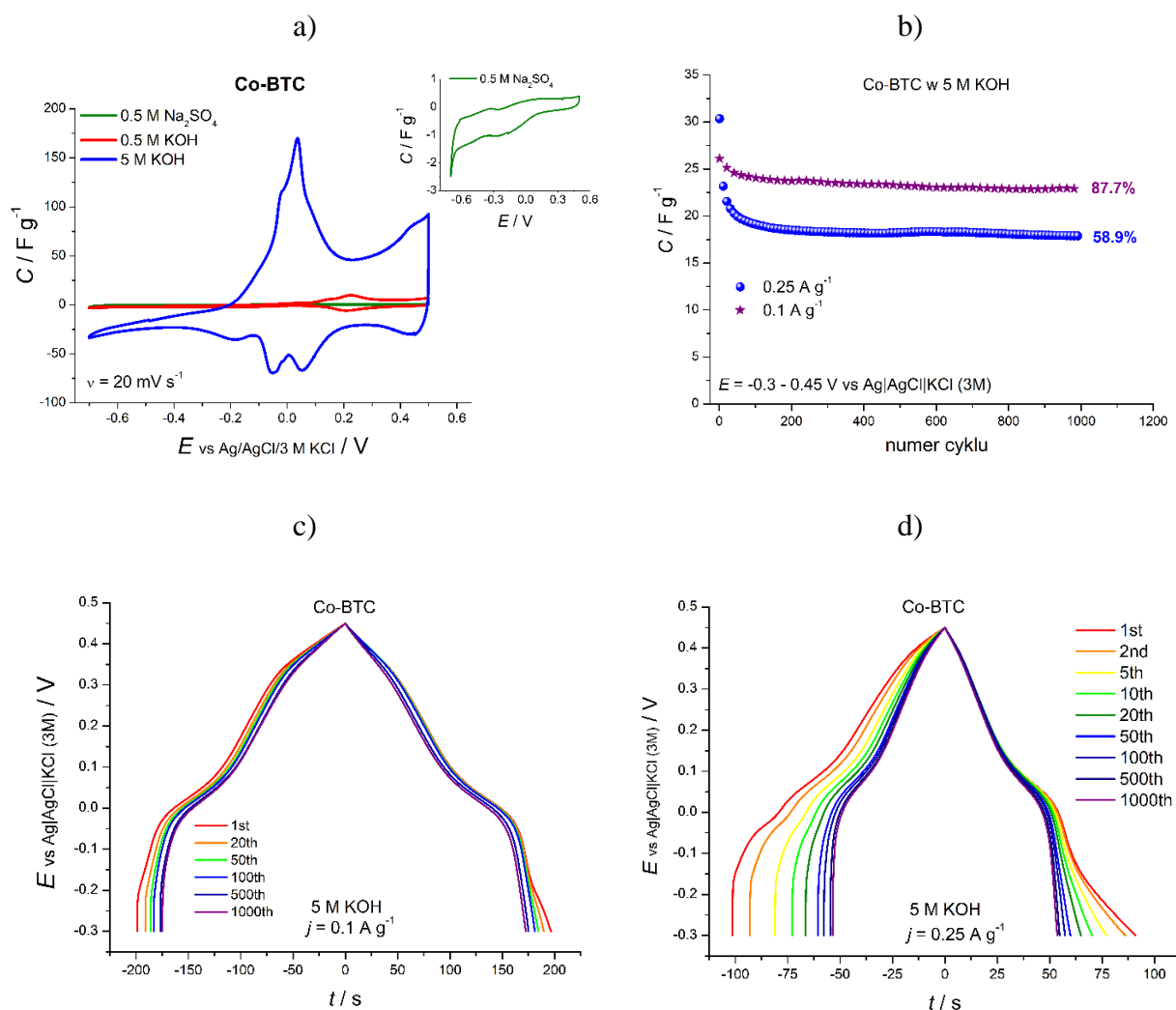
Rysunek 7.5 Krzywe CV zmierzone w obecności 6 M KOH na podłożu stalowym dla kompozytu składającego się z materiału aktywnego (72%, Co-BTC), dodatku przewodzącego (15%, C65) oraz spoiwa (13%, NaCMC); szybkość polaryzacji: 10 mV s^{-1} .

Na krzywej CV (Rysunek 7.5) widoczne są wyraźne piki utleniania przy potencjale $-0,05 \text{ V}$ oraz redukcji dla $-0,1 \text{ V}$. W porównaniu do czystej stali związek metaloorganiczny wykazuje odpowiedź elektrochemiczną w całym zakresie potencjałów. Niemniej pojawiają się również szerokie piki utleniania (dla potencjałów powyżej $0,3 \text{ V}$) oraz redukcji (w zakresie $0,2 - 0,35 \text{ V}$). Piki utleniania/redukcji przy niższych potencjałach mają jednakowe położenie zarówno w przypadku kompozytu: PEDOT/PSS/Co-BTC oraz Co-BTC/C65/NaCMC. Niestety, ponownie adhezja warstwy do podłoża okazała się zbyt niska i część warstwy po zanurzeniu w elektrolicie odpada ze stalowego podłoża pomimo wielu prób osadzania.

7.1.4. Co-BTC z poliwinylpirolidonem (PVDF)

Niska przyczepność warstwy elektrodowej ze spoiwem CMC do podłoża stalowego skłoniła mnie do zmiany środka wiążącego. Wybrałam szeroko dostępny poliwinylpirolidon, PVDF. Przygotowałam zawiesinę składającą się w 70wag% z materiału aktywnego, 20wag% dodatku przewodzącego: czerni węglowej (C-ENERGY™ Super C65) oraz 10wag% ze spoiwa – PVDF (SOLEF, 5130). Rolę rozpuszczalnika pełnił NMP (N-metylopirolidon). Warstwy osadzałam na drucikach platynowych (średnica 1 mm) zanurzając w zawieszynie (*ang. dip-coating*) i pozostawiając do wyschnięcia w powietrzu w temperaturze otoczenia. Masę osadzonego materiału wyliczałam jako

różnicę drutu Pt przed osadzaniem oraz po wyschnięciu materiału elektrodowego. Przedstawione wyniki elektrochemiczne przeliczono na masę materiału aktywnego. W tym przypadku udało się uzyskać warstwy elektrodowe o dobrej przyczepności do platynowego podłoża. W pierwszym kroku sprawdziłam aktywność elektrochemiczną (obecność reakcji utleniania i redukcji) Co- BTC w trzech różnych elektrolitach: 0,5 M Na₂SO₄, 0,5 M KOH oraz 5 M KOH (Rysunek 7.6a).



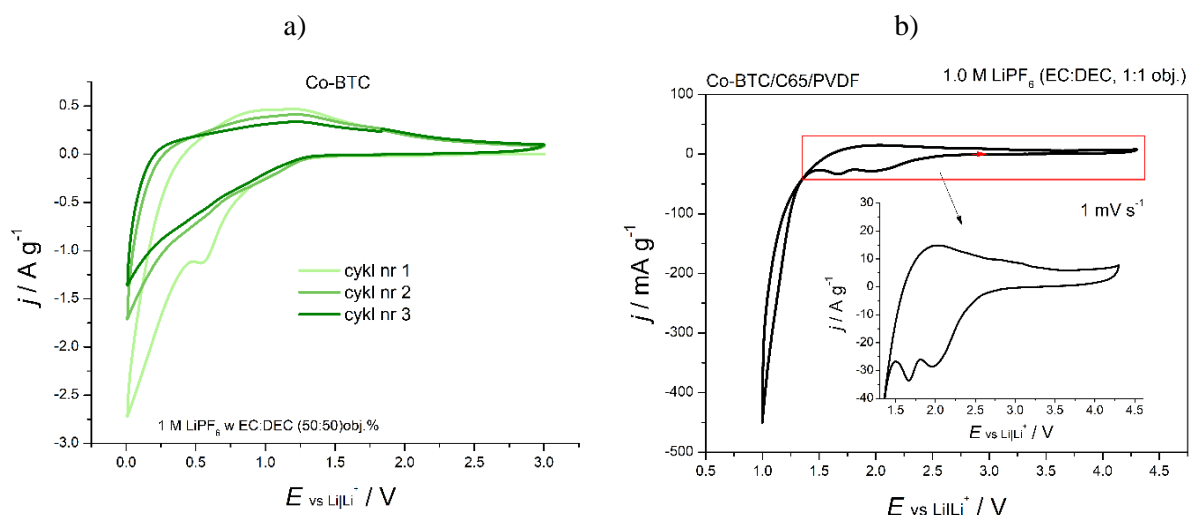
Rysunek 7.6 a) Porównanie krzywych CV dla Co-BTC zmierzonych w 0,5 M elektrolitach KOH oraz Na₂SO₄, a także 5 M KOH, $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$; b) pojemność w trakcie 10 000 cykli ładowania/rozładowania w 5 M KOH prądem o różnej gęstości (0,1 A g⁻¹ oraz 0,25 A g⁻¹) w zakresie potencjałów -0,3 – 0,45 V; Krzywe GCPL zmierzone dla gęstości prądu: 0,1 A g⁻¹ (c) oraz 0,25 A g⁻¹ (d) dla wybranych cykli.

Najwyższe odpowiedzi prądowe materiał uzyskał w stężonym elektrolicie zasadowym, natomiast w przypadku pozostałych elektrolitów odpowiedzi prądowe były niewielkie, a reakcji redoks nie zaobserwowano. Jedynie w stężonym KOH udało się zaobserwować reakcje redoks, a więc obecność jonów OH⁻ jest kluczowa. Pojemność materiału elektrodowego wyliczono na podstawie krzywych uzyskanych techniką GCD dla 0,1 oraz

0,25 A g⁻¹ ograniczając zakres potencjałów do (-0,3 – 0,45 V) dla 1000 cykli ładowania/rozładowania (Rysunek 7.6b). Początkowa pojemność w przypadku obu gęstości prądowych szybko spadła w pierwszych kilkunastu cyklach stabilizując się na poziomie ~18 F g⁻¹ oraz 23 F g⁻¹ dla gęstości prądu odpowiednio 250 mA g⁻¹ oraz 100 mA g⁻¹. Porównanie kształtu krzywych ładowania/rozładowania dla wybranych cykli dla 0,1 A g⁻¹ oraz 0,25 A g⁻¹ zestawiono odpowiednio na wykresach: Rysunek 7.6c, 7.6d). Pomimo poprawy pojemności uzyskiwanych w badaniach elektrochemicznych nadal nie udaje się uzyskać rzędu wielkości wyników podawanych w literaturze (np. 250 F g⁻¹ dla 5 mV s⁻¹ w 6 M KOH).

7.1.5. Pomiary w elektrolicie niewodnym

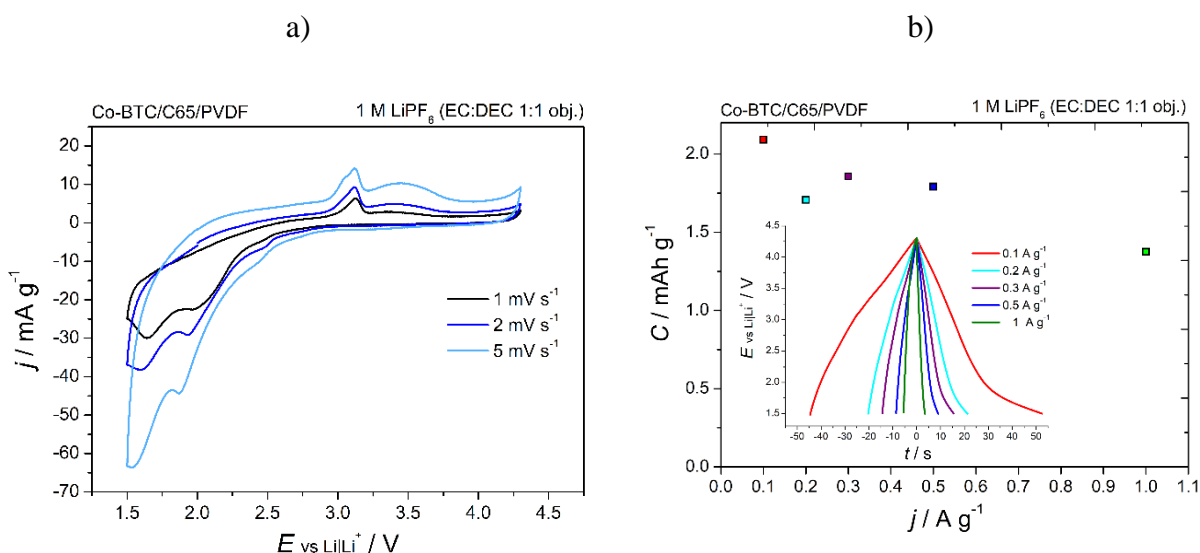
W celu zbadania odpowiedzi elektrochemicznej struktury metaloorganicznej Co-BTC w elektrolicie niewodnym: 1 M LiPF₆ w EC:DEC (1:1 objętościowo), wytworzono materiał kompozytowy składający się z materiału aktywnego (70%, Co-BTC), dodatku przewodzącego (20%, C65 TIMCAL) oraz materiału wiążącego (10%, PVDF - poliwinylpirolidon). W tym celu odważone proszki: Co - BTC oraz C65, dodano do roztworu PVDF (SOLEF 5130) (w formie 7,5 wag% roztworu w N- metylopirolidonie, NMP), a następnie składniki wymieszano szpatułką do uzyskania jednolitej konsystencji. Za pomocą techniki zanurzeniowej (*ang. dip-coating*) naniesiono warstwy na drucie platynowym (Pt3N/4N, 0,5 mm), a następnie wysuszono w 80°C (2 h w powietrzu). Zważono masy drutów Pt z osadzonymi warstwami, a następnie umieszczono drut z warstwą w piecu próżniowym (Büchi, 80°C, 12 h) po czym przeniesiono do komory rękawicowej (MBraun, atmosfera argonu). Pomiary elektrochemiczne przeprowadzono w układzie trójelektrodowym w 1 M LiPF₆ (EC:DEC, 1:1 obj.). Funkcję elektrody pracującej pełnił drut Pt z naniesioną warstwą elektrodową, a elektrody referencyjnej i przeciwelektrody - metaliczny lit. W celu zbadania aktywności redoks wykonano pomiary techniką woltamperometrii cyklicznej z szybkością skanowania 1 mV s⁻¹ w zakresie potencjałów (0,01 – 3,0) V (Rysunek 7.7a) oraz (1,0 – 4,3) V (vs Li/Li⁺) (Rysunek 7.7b). Krzywe CV na Rysunku 7.7a obrazują odpowiedź elektrochemiczną dla kolejnych 3 cykli, zmierzone jednakową szybkością polaryzacji 1 mV s⁻¹. W trakcie pierwszego cyklu wyraźnie zauważalny jest pik redukcji przy potencjale około 0,55 V, który nie pojawia się już w kolejnych cyklach. Wynik ten pokazuje, że przy danym potencjale w materiale elektrodowym zachodzi pewna nieodwracalna reakcja.



Rysunek 7.7 Krzywe CV dla Co-BTC mierzone w elektrolicie niewodnym 1 M LiPF₆ (EC:DEC 1:1 obj.) w różnych zakresach potencjałów: a) (0,01 – 3,0) V oraz b) (1,0 – 4,3) V względem Li/Li⁺.

Strukturę metaloorganiczną przebadano również w zakresie potencjałów (1,0 – 4,3) V, gdzie zaobserwowano dwa wyraźne (wąskie) piki redukcji dla potencjałów 1,7 V oraz 2,0 V (vs Li/Li⁺). Z kolei piki utleniania pojawiają się przy 2,0 V oraz (dwa niewielkie) przy 2,85 V i 3,1 V. Poniżej potencjału 1,5 V prąd redukcji gwałtownie maleje, stąd też okno potencjału powinno zostać ograniczone, a wartość 1,5 V określona dolną granicą zakresu potencjałów.

Materiał Co-BTC przebadano zatem ponownie, tym razem w zredukowanym zakresie potencjałów: 1,5 – 4,3 V, przeliczając zmierzone wartości prądowe na gram materiału aktywnego elektrody (Rysunek 7.8). Ograniczenie zakresu potencjału spowodowało spadek prądu utleniania. W badanym zakresie warstwa Co-BTC/C65/PVDF wykazuje dwa piki utleniania (3,1 V oraz 3,4 V), a także trzy piki redukcji (1,64 V, 2,00 V oraz 2,4 V).



Rysunek 7.8 a) Krzywa CV dla różnych szybkości skanowania 1, 2 oraz 5 mV s^{-1} oraz b) pojemności dla różnych gęstości ładowania/rozładowania ($0,1 - 1 \text{ A g}^{-1}$) zmierzone dla Co-BTC w 1 M LiPF_6 (EC:DEC 1:1 obj.) w układzie trójelektrodowym oraz krzywe ładowania/rozładowania we wstawce.

Na Rysunku 7.8b we wstawce przedstawiono krzywe galwanostaticznego ładowania/rozładowania dla gęstości prądu od $0,1$ do 1 A g^{-1} . Dla niskich gęstości prądu ($0,1$ oraz $0,2 \text{ mA g}^{-1}$) czas rozładowania jest dłuższy od czasu ładowania, co wskazuje na zachodzenie nieodwracalnej reakcji redoks w strukturze materiału elektrodowego. Wartości pojemności właściwej (C) wyznaczono na podstawie krzywej rozładowania korzystając ze wzoru (6.2).

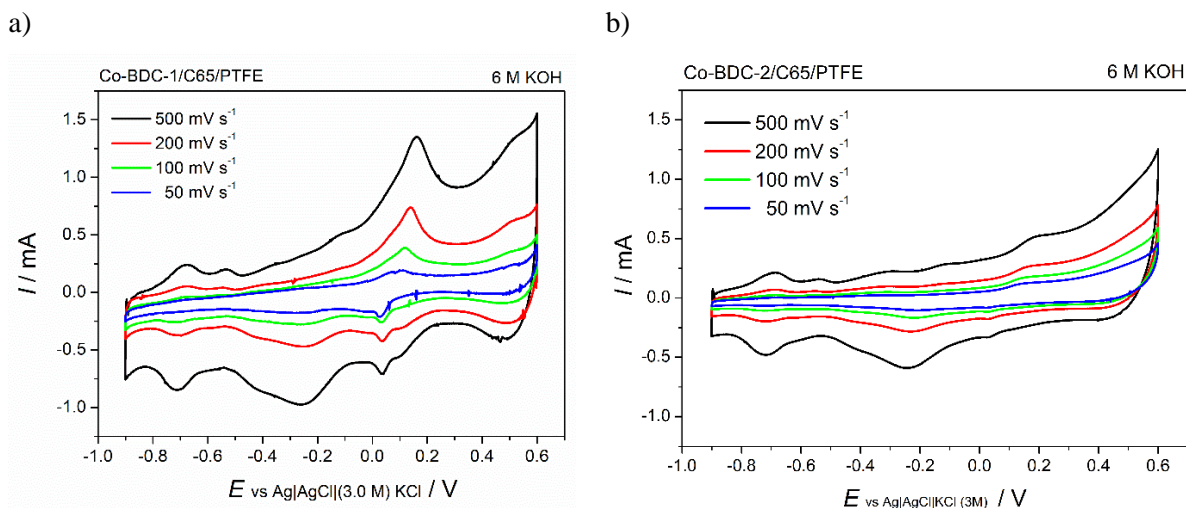
Zmierzone pojemności w elektrolicie niewodnym są niestety bardzo niskie, rzędu kilku mAh g^{-1} . Ge et al. [233] dla takiego samego związku MOF uzyskali pojemność ładowania oraz rozładowania na poziomie odpowiednio 1739 mAh g^{-1} i 622 mAh g^{-1} ($j = 0,1 \text{ A g}^{-1}$) oraz wzrost pojemności rozładowania przez kolejne 60 cykli pracy (do 750 mAh g^{-1}). Badany przeze mnie Co-BDC zbudowany jest z aglomeratów o wielkości mikrometrycznej natomiast Ge i współpracownicy [233] uzyskali cząstki w kształcie walców o wielkości nanometrycznej. Prawdopodobnie kształt jak i wielkość cząstek materiału aktywnego są przyczyną różnic w wartościach pojemności. Jak pokazują wyniki elektrochemiczne, badany przeze mnie materiał metaloorganiczny MOF: Co-BTC nie jest odpowiednim materiałem anodowym ani katodowym w ogniwach litowo-jonowych.

7.2. Badania elektrochemiczne struktur metaloorganicznych: Co-BDC

7.2.1. Wpływ metody syntezy na właściwości elektrochemiczne Co-BDC

Struktury metaloorganiczne Co-BDC (otrzymane dwiema różnymi metodami: ultradźwiękową Co-BDC-1 i solwotermalną Co-BDC-2) przebadano pod względem właściwości elektrochemicznych w celu określenia wpływu metody syntezy MOF na mierzone właściwości elektrochemiczne. Warstwy elektrodowe składały się w 70% z materiału aktywnego (struktury metaloorganicznej), 20% z dodatku przewodzącego (czerń węglowa, C65) oraz w 10% ze spoiwa (politetrafluoroetyleny, PTFE). Odpowiednią ilość struktury metaloorganicznej oraz dodatku przewodzącego – C65 roztarto w moździerzu, a następnie wymieszano szpatułką. Do proszków dodano odpowiednią ilość zawiesiny PTFE w wodzie (60% wagowo), a następnie wymieszano w nadmiarze wody demineralizowanej do momentu osiągnięcia jednorodnej zawiesiny. Warstwę elektrodową naniesiono na blaszkę platynową, wysuszono w powietrzu w 60°C, zważono i przeniesiono do odtlenionego, wodnego elektrolitu 6 M KOH.

Na Rysunku 7.9 przedstawiono krzywe CV zmierzone dla materiałów MOF: a) Co - BDC - 1 oraz b) Co – BDC - 2. Obie struktury w badanym zakresie potencjałów wykazują bogatą aktywność redoks, przy czym materiał uzyskany metodą ultradźwiękową (Co-BDC-1) wykazuje wyższe odpowiedzi prądowe. Piki utleniania i redukcji są węższe (reakcja zachodzi w węższym zakresie potencjałów), a odpowiedzi prądowe wyższe niż w przypadku materiału syntezowanego metodą solwotermalną (Co-BDC-2). Różnice w odpowiedzi elektrochemicznej związków MOF o takiej samej strukturze krystalograficznej mogą wynikać z różnic w przestrzennym ułożeniu periodycznie powtarzających się klastrów organiczno-nieorganicznych oraz różnym uwodnieniu struktur.



Rysunek 7.9 Krzywe CV zmierzone w układzie trójelektrodowym w 6 M KOH dla a) Co-BDC-1 oraz b) Co-BDC-2 dla różnych szybkości polaryzacji: 50 – 500 mV s⁻¹.

Materiał o strukturze krystalograficznej odpowiadającej Co-BDC (Co₂(OH)₂(C₈H₄O₄)) został po raz pierwszy zsyntezowany metodą hydrotermalną i opisany w literaturze przez Z.-L. Huang et al. w 2000 roku [236]. Dopiero siedemnaście lat później przebadano go pod względem aktywności elektrochemicznej i potencjalnego zastosowania jako materiału elektrodowego w kondensatorze elektrochemicznym. Dla wspomnianego MOF, na podłożu z pianki niklowej w kontakcie z 5 M KOH Yang i in. [235] uzyskali wysokie wartości pojemności właściwej (2564 F g⁻¹) w układzie trójelektrodowym dla prądu ładowania/rozładowania 1 A g⁻¹ w stosunkowo wąskim zakresie potencjałów: (0 – 0,35 V) względem elektrody kalomelowej (co odpowiada zakresowi: 0,034 V – 0,384 V względem używanej przez mnie Ag/AgCl/3M KCl). Uzyskiwane przeze mnie pojemności są bardzo niskie, rzędu kilku F g⁻¹ i znacznie odbiegają od literaturowych [235].

W kolejnym kroku postanowiłam zmienić polimer wiążący na poliwinylpirolidon (PVDF). Przygotowałam zawiesinę składającą się w 70wag% z materiału aktywnego, 20wag% dodatku przewodzącego: czerni węglowej (C-ENERGY™ Super C65) oraz 10wag% ze spoiwa – PVDF (SOLEF, 5130). Rolę rozpuszczalnika pełnił NMP (N-metylopirolidon). Warstwy osadzano na drucikach platynowych (średnica 1 mm) zanurzając w zawieszynie (*ang. dip-coating*) i pozostawiając do wyschnięcia w powietrzu w temperaturze otoczenia. Masę osadzonego materiału wyliczono jako różnicę drutu Pt przed osadzeniem oraz po wyschnięciu materiału elektrodowego. Przedstawione wyniki przeliczono na masę materiału aktywnego. Przebadano w ten sposób następujące materiały: Co-BDC-1 (synteza z wykorzystaniem ultradźwięków, źródło Co: octan kobaltu),

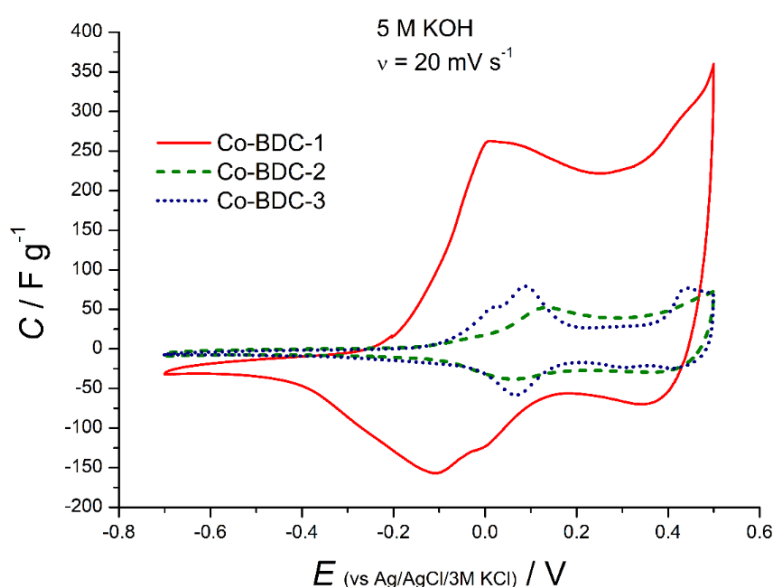
Co-BDC-2 (synteza metodą solwotermalną, źródło Co: azotan kobaltu), Co-BDC-3 (synteza metodą solwotermalną, źródło Co: octan kobaltu).

W celu sprawdzenia aktywności elektrochemicznej struktur MOF Co-BDC syntezowanych różnymi metodami wykonano pomiary CV w 5 M KOH dla szybkości skanowania 20 mV s⁻¹. Zmierzone prądy przeliczono na pojemność za pomocą wzoru (7.1) i zestawiono na wykresie (Rysunek 7.10).

$$C = \frac{i}{\nu \cdot m} \quad (7.1)$$

gdzie: i – prąd mierzony podczas CV, ν – szybkość polaryzacji, m – masa materiału aktywnego.

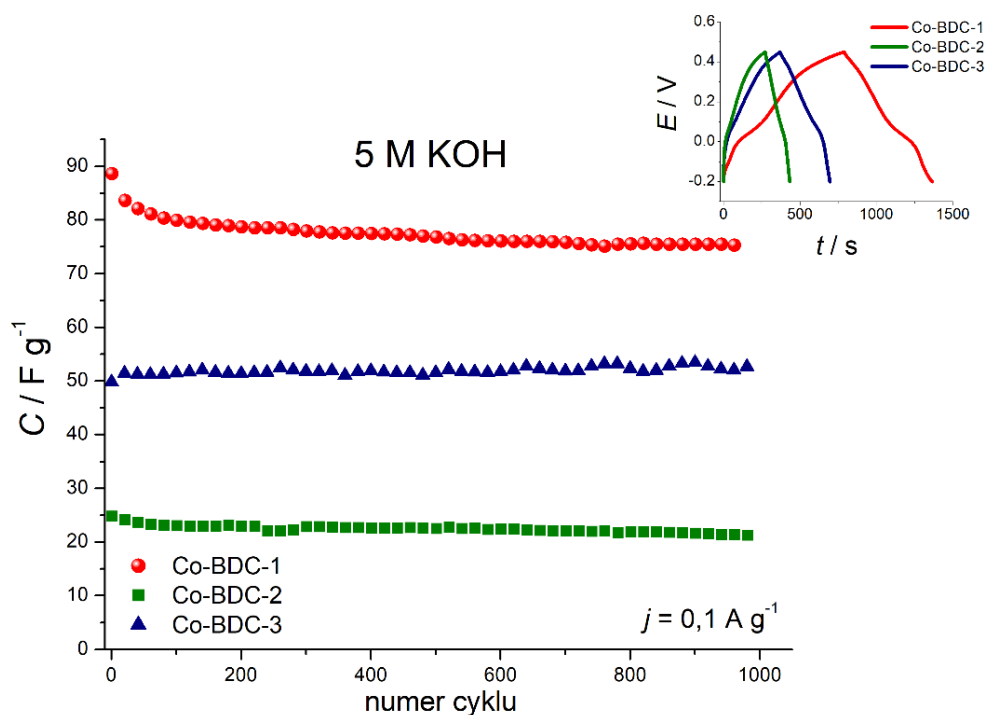
Najwyższą odpowiedź prądową uzyskano w przypadku Co-BDC-1 syntezowanego metodą z wykorzystaniem ultradźwięków. Wykazuje on aktywność redoks dla potencjałów 0,4/0,45 V oraz -0,1/ 0,0 V. Pozostałe dwie struktury syntezowane za pomocą metody solwotermalnej różnią się wykorzystanym prekursorem centrum metalicznego: Co-BDC-2 (azotan kobaltu) natomiast Co-BDC-3 (octan kobaltu). Obie uzyskują podobne wartości prądowe w przeliczeniu na gram materiału aktywnego.



Rysunek 7.10 Porównanie krzywych CV w 5 M KOH dla struktur Co-BDC-X (X=1, 2, 3), uzyskiwanych w wyniku różnych syntez; szybkość skanowania 20 mV s⁻¹. Prądy przeliczono na pojemność zgodnie ze wzorem (7.1).

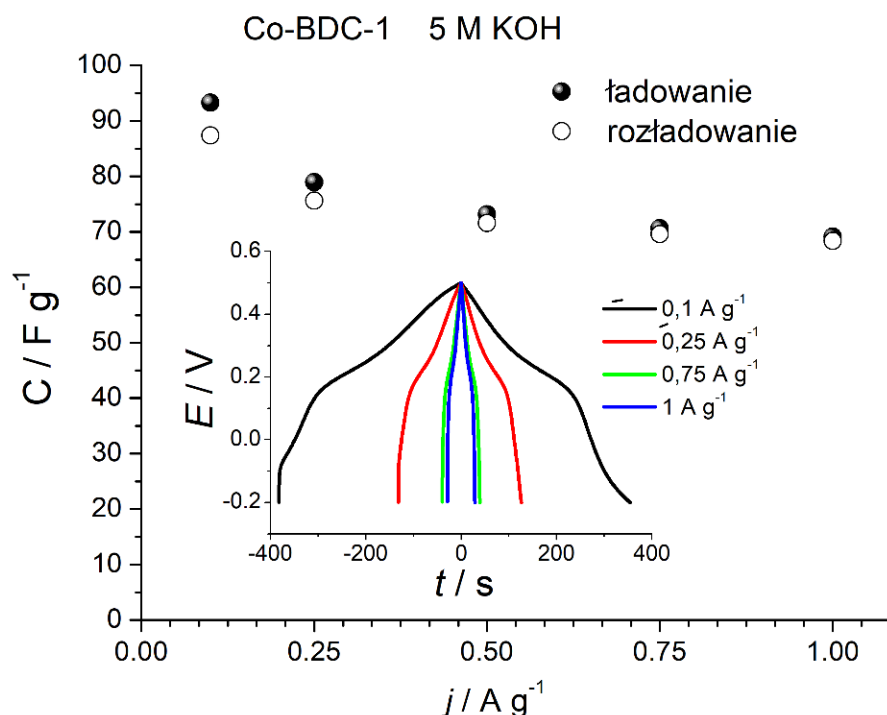
W celu określenia wartości pojemności wykorzystano technikę GCD, przeprowadzając 1000 cykli ładowania/rozładowania prądem 0,1 A g⁻¹ w zakresie potencjałów -0,2-0,45 V

w 5 M KOH. Pojemności wyliczono korzystając z równania (6.2) z tą różnicą, że zamiast pola powierzchni (s) w mianowniku zastosowano masę m materiału aktywnego. Tak uzyskane pojemności w zależności od numeru cyklu zestawiono dla trzech struktur Co-BDC na wspólnym wykresie (Rysunek 7.11). Porównanie krzywych ładowania/rozładowania dla pierwszego cyklu we wstawce.



Rysunek 7.11 Pojemności struktur metaloorganicznych Co-BDC-1, Co-BDC-2 oraz Co-BDC-3 dla gęstości prądu $j = 0,1 \text{ A g}^{-1}$ w zakresie potencjałów $-0,2 - 0,45 \text{ V}$ w trakcie 1000 cykli ładowania/rozładowania. Krzywe GCPL dla pierwszego cyklu zestawiono na wykresie we wstawce.

Dla struktury Co-BDC-1, syntezowanej z wykorzystaniem ultradźwięków uzyskano najwyższe wartości pojemności ($88,6 \text{ F g}^{-1}$) w porównaniu do $50,0 \text{ F g}^{-1}$ dla Co-BDC-3 oraz $24,8 \text{ F g}^{-1}$ dla Co-BDC-2. Do dalszych pomiarów wybrałam strukturę MOF o najwyższej pojemności (Co-BDC-1). Na wykresie (Rysunek 7.12) zamieszczono pojemności Co-BDC-1 zmierzone dla prądów o gęstości $0,1 - 1 \text{ A g}^{-1}$. Krzywe GCPL dla badanych gęstości prądu zamieszczono we wstawce. Pojemność badanej struktury MOF spada wraz ze wzrostem gęstości prądu ładowania/rozładowania, jak pokazano na wykresie (Rysunek 7.12). Pojemność rozładowania prądem o gęstości 1 A g^{-1} wynosi $68,3 \text{ F g}^{-1}$, co stanowi 78% pojemności dla $j = 0,1 \text{ A g}^{-1}$.

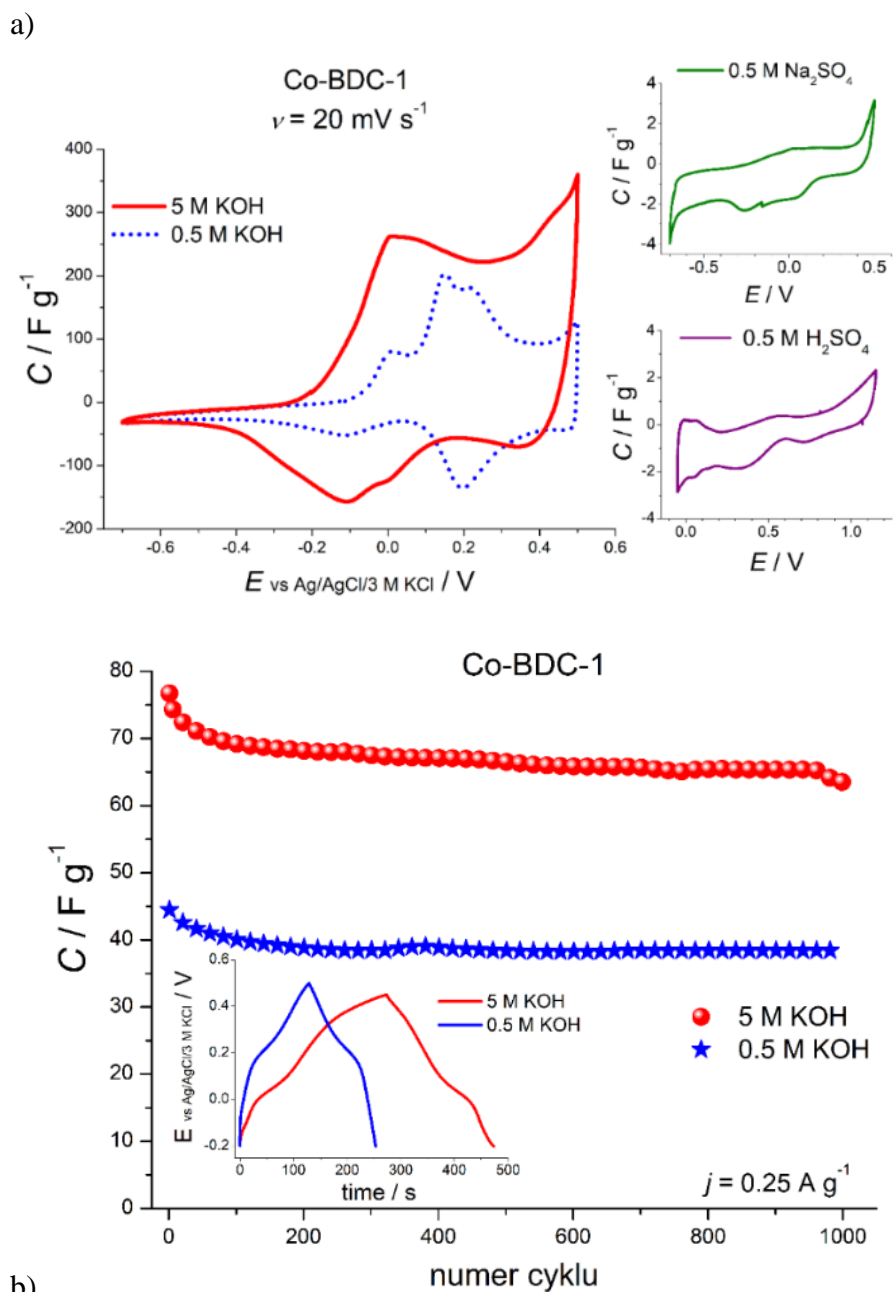


Rysunek 7.12 Pojemności elektrochemiczne Co-BDC-1 w 5 M KOH dla gęstości prądowych w zakresie 0,1 – 1 A g⁻¹, porównanie krzywych ładowania/rozładowania (wstawka).

Sprawdziłam również aktywność elektrochemiczną Co-BDC-1 w elektrolicie neutralnym (0,5 M Na₂SO₄) oraz kwasowym (0,5 M H₂SO₄) i mniej stężonym elektrolicie zasadowym (0,5 M KOH). Porównanie krzywych CV dla różnych elektrolitów przedstawiono na Rysunku 7.13a. Jedynie w elektrolitach zasadowych Co-BDC-1 wykazał aktywność redoks. W mniej stężonym KOH piki utleniania/redukcji są węższe, natomiast odpowiedzi prądowe niższe w porównaniu do 5 M KOH. W pozostałych elektrolitach: H₂SO₄ oraz Na₂SO₄ nie zaobserwowano aktywności redoks, a uzyskane wartości prądowe są bardzo niskie. Wykres CV Co-BTC-1 w kwasie ma kształt charakterystyczny dla platyny (podłoże, na którym osadzono materiał aktywny), co świadczy o braku aktywności badanej struktury metaloorganicznej w tym elektrolicie.

Wartości pojemności wyliczone na podstawie 1000 cykli GCD prądem o gęstości 0,25 A g⁻¹ w zakresie potencjałów -0,2 – 0,4 V zestawiono na wykresie Rysunek 7.13b. Pojemność pierwszego cyklu wynosi 44,5 F g⁻¹ oraz 76,7 F g⁻¹ odpowiednio dla 5 M oraz 0,5 M KOH, natomiast po 1000 cykli Co-BDC-1 zachowuje odpowiednio 86,4% oraz 82,8% początkowej pojemności. Zastosowanie PVDF jako spoiwa do przygotowania warstwy elektrodowej z MOF jako materiałem aktywnym pozwoliło na uzyskanie warstwy o dobrej przyczepności do platynowego podłoża i umożliwiło przedłużone badania elektrochemiczne w elektrolitach wodnych. Na przykład Zhao et al. uzyskali dla Co-BDC

96 F g⁻¹ oraz 154,5 F g⁻¹ ($j = 0,6 \text{ A g}^{-1}$) odpowiednio dla 0,5 M oraz 1 M LiOH [237]. Z kolei Yang et al. w 5 M KOH uzyskali 2564 F g⁻¹ dla prądu 1 A g⁻¹. Jak pokazują doniesienia literaturowe uzyskiwane pojemności dla jednakowej struktury MOF znacznie się różnią. Nawet niewielkie różnice w syntezie mają znaczący wpływ na właściwości elektrochemiczne struktur metaloorganicznych.



Rysunek 7.13 a) Krzywe CV zmierzone dla Co-BDC-1 dla szybkości skanowania 20 mV s^{-1} w 0,5 i 5 M KOH oraz w 0,5 M H₂SO₄ (dolna wstawka) oraz 0,5 M Na₂SO₄ (górną wstawką); wartości prądowe przeliczone na pojemności zgodnie ze wzorem (7.1); b) Porównanie wartości pojemności Co-BDC-1 w 0,5 M oraz 5 M KOH wyliczone na podstawie krzywych GCD dla gęstości prądu $j = 0,25 \text{ A g}^{-1}$ w zakresie potencjałów -0,2 – 0,4 V. Krzywe GCD dla pierwszych cykli zestawiono na wykresie we wstawce.

8. WĘGLE AKTYWOWANE Z BIOMASY JAKO MATERIAŁY ELEKTRODOWE W KONDENSATORACH ELEKTROCHEMICZNYCH

W przeciwieństwie do badanych do tej pory materiałów elektrodowych (magazynujących ładunek elektryczny głównie poprzez reakcje pseudopojemnościowe), węgiel aktywowany (WA) gromadzi energię elektryczną przede wszystkim w postaci tzw. podwójnej warstwy elektrycznej. W ostatnich latach węgiel pozyskiwany z biomasy zyskuje dużą popularność ze względu na różnorodność struktur oraz atrakcyjne właściwości, które można dostosowywać do wybranego zastosowania poprzez zmianę warunków syntezy i modyfikacji. Porowate materiały węglowe, a szczególnie WA ze względu na dobrą stabilność chemiczną, doskonałe przewodnictwo elektryczne, rozbudowaną powierzchnię właściwą znaczną objętość oraz specyficzną strukturę porów wykorzystywane są w wielu zastosowaniach. Wśród nich wymienić można m.in. degradację fotochemiczną, adsorpcję czy też konwersję i magazynowanie energii elektrycznej. W swojej pracy skupiłam się przede wszystkim na zbadaniu właściwości elektrochemicznych węgla aktywowanego pozyskiwanego z różnego rodzaju biomasy, tj. kukurydza, nasiona kasztanowca, skorupy: kokosa, orzechów włoskiego, czy też pistacji. Wszystkie badane przeze mnie WA powstały w wyniku suszenia, a następnie pirolizy biomasy w atmosferze azotu oraz procesu aktywacji. Jak już wspomniano w części teoretycznej, karbonizat (produkt popirolityczny) można aktywować na dwa różne sposoby: w procesie fizycznej bądź też chemicznej aktywacji. Na podstawie przeprowadzonych pomiarów elektrochemicznych starałam się odpowiedzieć na pytanie, jak rodzaj biomasy, a także metoda aktywacji, wpływają na właściwości elektrochemiczne węgla aktywowanych w zastosowaniu do elektrod superkondensatorów.

Wszystkie badane próbki węgla aktywowanych uzyskano w ramach współpracy z dr inż. Katarzyną Januszewicz z Katedry Konwersji i Magazynowania Energii Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej.

8.1. Wpływ aktywacji fizycznej na właściwości elektrochemiczne WE pozyskanego z kolb kukurydzy

Kolby kukurydzy pastewnej wykorzystano jako substrat do uzyskania węgla aktywowanego w procesie aktywacji fizycznej za pomocą CO₂. Po wysuszeniu biomase rozdrobniono, a następnie poddano pirolizie (100°C min⁻¹, 800°C, 0,5 h) w atmosferze azotu w reaktorze stalowym. Tak uzyskany karbonizat poddano następnie aktywacji za pomocą CO₂ (stały przepływ: 10 dm³ h⁻¹, temperatura: 800°C, czas aktywacji: 0,5 oraz 1 h). Wartości powierzchni właściwej oraz objętości porów uzyskane za pomocą metody Brunauera-Emmetta-Tellera (BET) przed, jak i po aktywacji fizycznej zestawiono w Tabeli 8.1.

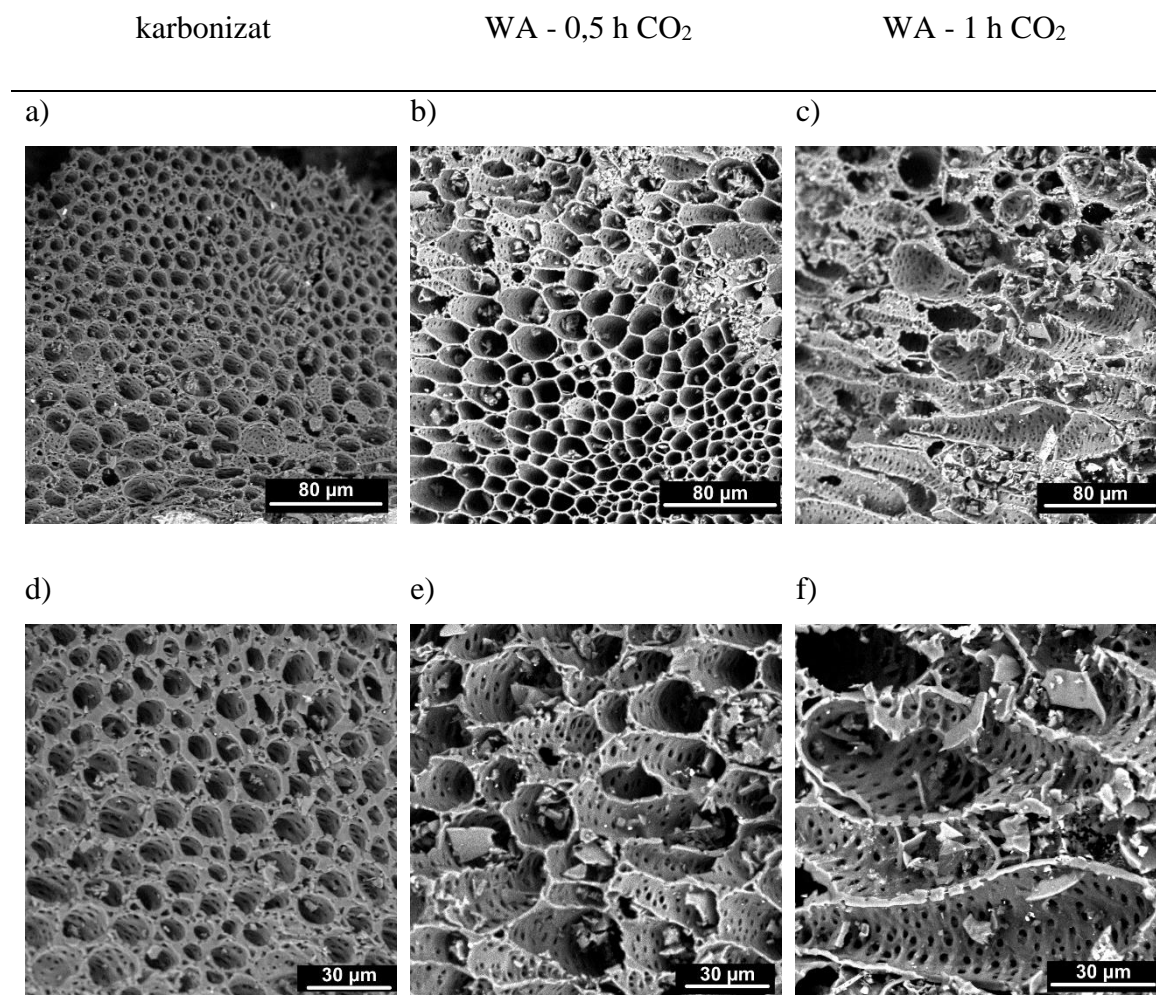
Tabela 8.1 Wyniki analizy BET biomasy przed i po aktywacji fizycznej (CO₂, czas aktywacji: 0,5 h i 1 h).

Rodzaj biomasy	Czas aktywacji / h	S _{BET} / m ² g ⁻¹	Objętość porów / cm ³ g ⁻¹
Kolba kukurydzy	0	228	0,14
	0,5	725	0,33
	1	670	0,342

W wyniku aktywacji fizycznej trwającej 0,5 h powierzchnia właściwa materiału węglowego wzrosła trzykrotnie (do 725 m² g⁻¹) w porównaniu do materiału nieaktywowanego. Objętość porów z kolei wzrosła od 0,14 cm³ g⁻¹ (karbonizat) do 0,33 cm³ g⁻¹. Dłuższy czas aktywacji (1 h) powoduje niewielki spadek powierzchni właściwej (do 670 m² g⁻¹), natomiast objętość porów wzrosła nieznacznie osiągając 0,342 cm³ g⁻¹. Nadmiar środka aktywującego CO₂ prowadzi do silnego utleniania powierzchni, skutkując degradacją mikroporów - sąsiednie pory łączą się ze sobą, przez co powierzchnia właściwa maleje. Znaczące różnice w strukturze materiału węglowego można zaobserwować na obrazach SEM po procesie aktywacji CO₂ w porównaniu do karbonizatu przed aktywacją (Rysunek 8.1a-f).

Dwutlenek węgla przepływający przez próbki w podwyższonej temperaturze odblokowuje już istniejące pory oraz usuwa zaadsorbowane zanieczyszczenia. Ponadto, CO₂ działa jako środek utleniający – reaguje z węglem obecnym w próbce. W rezultacie powstaje tlenek

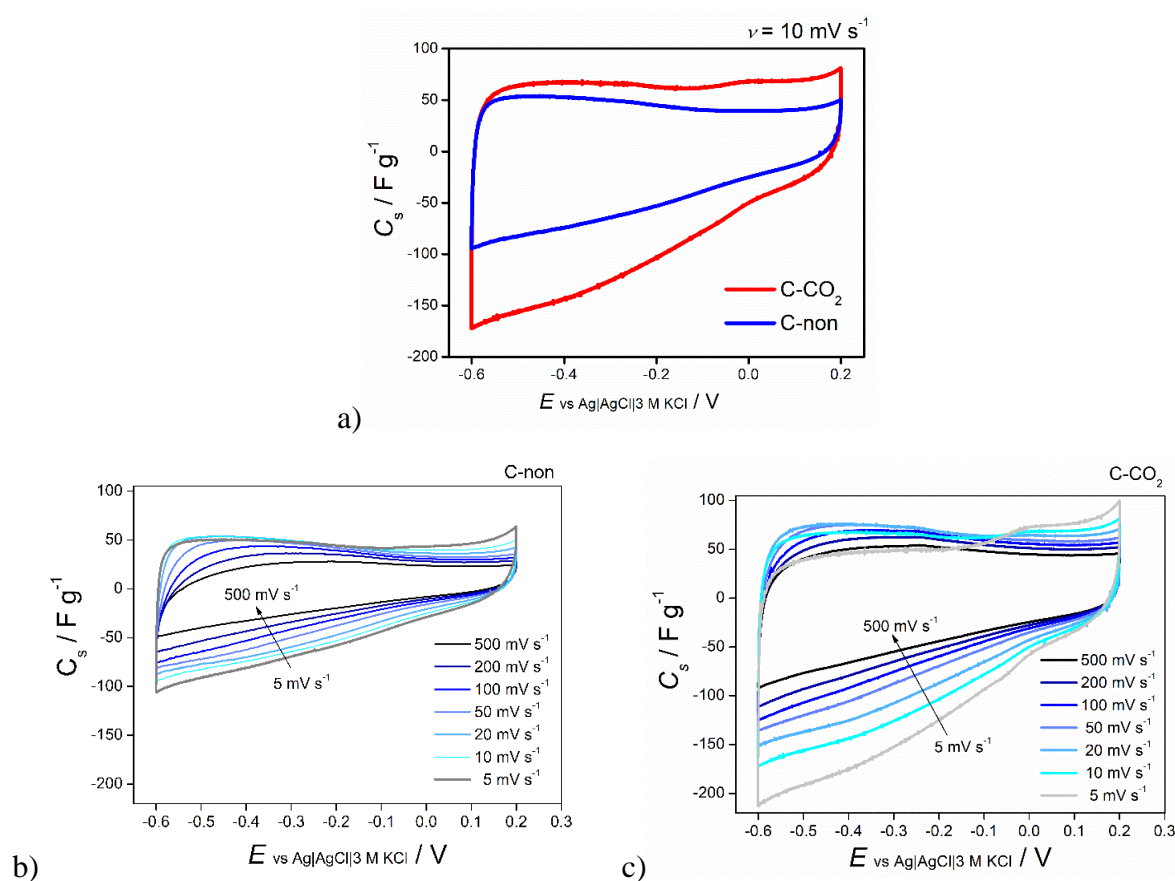
węgla, który usuwany jest z pieca poprzez wymuszony przepływ gazu. W związku z tym w materiale powstają pory, a te już istniejące stają się większe. Rozwój porowatości widoczny jest na zdjęciach SEM węgla aktywowanych w czasie 0,5 h (Rysunek 8.1b, e) oraz 1 h (Rysunek 8.1c, f), a także potwierdzony pomiarami powierzchni właściwej metodą BET (Tabela 8.1).



Rysunek 8.1 Obrazy SEM karbonizatu (a,d) oraz węgla aktywowanego za pomocą CO₂ w czasie 0,5 h (b, e) oraz przez 1 h (c, f).

Badania elektrochemiczne przeprowadzono w układzie trójelektrodowym w 6 M KOH z elektrodą referencyjną Ag/AgCl/3 M KCl oraz przeciw elektrodą w postaci siatki platynowej. Materiał elektrodowy przygotowano w postaci pasty, składającej się w 80wag% z materiału aktywnego, 10wag% z dodatku przewodzącego (czerń węglowa, C65) oraz 10wag% ze spoiwa (PVDF, SOLEF 5130 w formie 7,5wag% roztworu w N- metylopirolidonie, NMP). Składniki zawiesiny do osadzania umieszczono w młynku kulowym z dodatkiem rozpuszczalnika NMP i poddano homogenizacji (30 min). Cienkie warstwy materiału elektrodowego osadzano na drucikach platynowych metodą

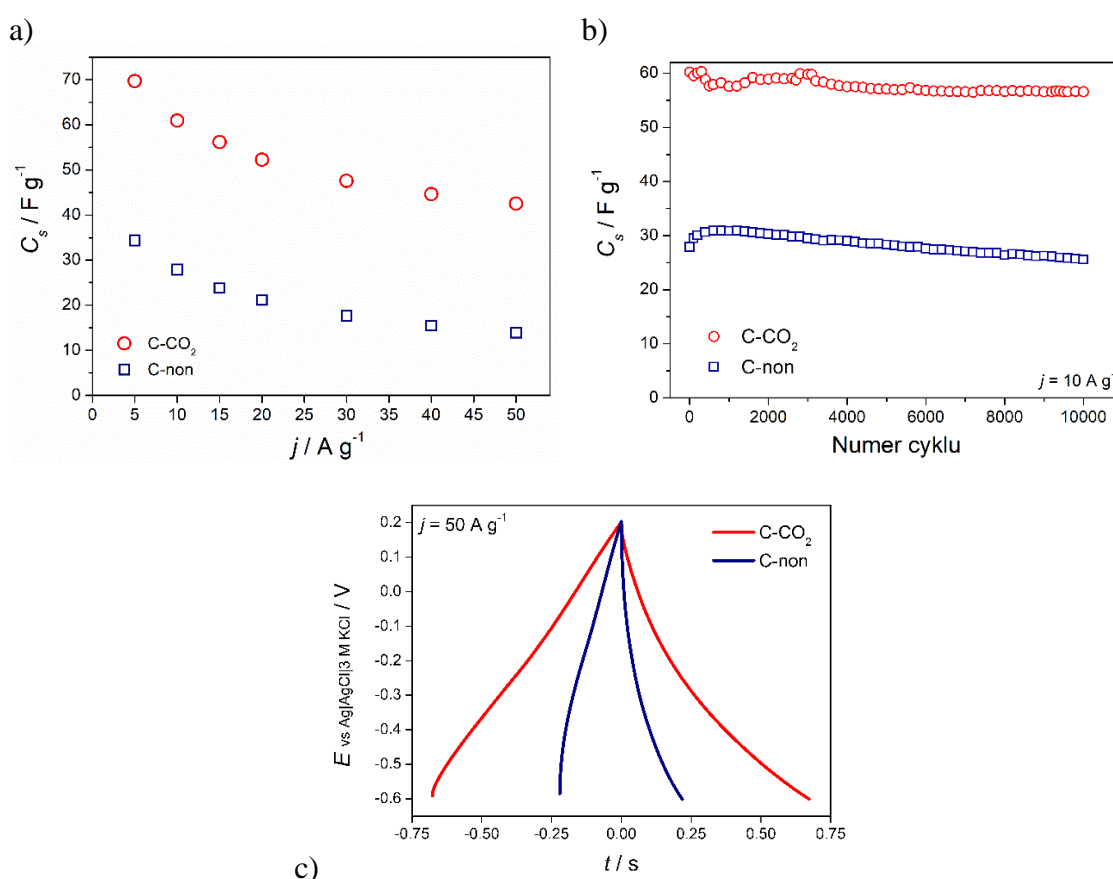
zanurzeniową (ang. *dip-coating*), suszono w powietrzu w temperaturze otoczenia, a następnie w podwyższonej temperaturze, 80°C przez 2 h. Porównałam właściwości elektrochemiczne karbonizatu (biomasa po pirolizie, nieaktywowana) oznaczonego na wykresach jako C-non oraz węgla aktywowanego CO₂ w czasie 0,5 h, oznaczonego jako C-CO₂. Wykresy CV dla szybkości polaryzacji 10 mV s⁻¹ w zakresie -0,6 – 0,2 V dla obu materiałów węglowych: przed oraz po aktywacji 0,5 h CO₂ zestawiono na Rysunku 8.2a. Wartości prądowe przeliczono na pojemność właściwą wykorzystując równanie (7.1). Obie krzywe mają kształt zbliżony do prostokątnego, który jest charakterystyczny dla węgla aktywowanych i wynika z formowania podwójnej warstwy elektrycznej na granicy faz elektroda/elektrolit. Bogate w tlen grupy funkcyjne obecne na powierzchni mogą brać udział w reakcjach redoks przyczyniając się tym samym do wzrostu pojemności.



Rysunek 8.2 a) porównanie krzywych CV dla C-non oraz C-CO₂ ($\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$); krzywe voltamperometryczne dla szybkości skanowania od 5 do 500 mV s⁻¹ dla b) węgla nieaktywowanego (C- non) oraz c) po aktywacji CO₂ przez 0,5 h (C-CO₂).

Krzywe voltamperometryczne dla różnych szybkości skanowania z zakresu 5-500 mV s⁻¹ dla C-non oraz C-CO₂ przedstawiono odpowiednio na Rysunkach 8.2b oraz 8.2c. Pole powierzchni objęte krzywą CV, które związane jest z pojemnością materiału elektrodowego maleje wraz ze wzrostem szybkości skanowania. Spadek pojemności

wynika jednocześnie z ograniczenia dyfuzyjnego wewnątrz warstwy elektrodowej oraz ograniczenie kinetyki reakcji redoks powierzchniowych grup funkcyjnych. Kształt wykresu CV dla materiału nieaktywowanego dla $\nu = 500 \text{ mV s}^{-1}$ znacznie odbiega od prostokątnego, podczas gdy dla C- CO₂ wciąż pozostaje prostokątny. Wynik ten pokazuje dobre właściwości pojemnościowe materiału węglowego po aktywacji fizycznej. Przeprowadzono również pomiary GCD dla obu materiałów węglowych dla różnych gęstości prądu ładowania/rozładowania (Rysunek 8.3a). Materiał aktywowany wykazuje dwa razy wyższą pojemność dla prądu 5 A g^{-1} oraz trzy razy wyższą pojemność dla prądu 50 A g^{-1} w porównaniu do materiału nieaktywowanego. Najwyższa wartość pojemności dla C- CO₂ wyniosła $69,7 \text{ mF g}^{-1}$, natomiast dla C-non $34,4 \text{ mF g}^{-1}$ ($j = 5 \text{ A g}^{-1}$). Wartości pojemności wyliczono na podstawie krzywych GCD korzystając z równania (5.6).



Rysunek 8.3 Porównanie pojemności materiałów węglowych C-non oraz C-CO₂ dla a) różnych gęstości prądu ładowania/rozładowania z zakresu $5 - 50 \text{ A g}^{-1}$, b) w trakcie 10 000 cykli GCD dla prądu o gęstości $j = 1 \text{ A g}^{-1}$; c) krzywe GCD dla C-non i C-CO₂ zarejestrowane dla $j = 50 \text{ A g}^{-1}$.

Badanie stabilności pojemności przeprowadzono dla 10 000 cykli ładowania/rozładowania prądem 10 A g^{-1} w zakresie potencjałów $-0,6 - 0,2 \text{ V}$ (Rysunek 8.3b). Węgiel aktywowany C-CO₂ zachowuje 94% początkowej pojemności, natomiast C-non niecałe 92%. Dla

wysokich prądów ładowania/rozładowania ($j = 50 \text{ A g}^{-1}$) wykresu GCD dla C-CO₂ wciąż zachowuje trójkątny kształt w przeciwieństwie do wykresu dla C- non. Ponadto nawet dla tak wysokich prądów na krzywych GCD dla materiału aktywowanego nie obserwuje się spadku omowego. Wyniki elektrochemiczne pokazują wyraźną poprawę właściwości elektrochemicznych materiału węglowego po aktywacji fizycznej.

Przedstawione wyniki elektrochemiczne i strukturalne są częścią publikacji, która przeszła już pierwszy dwa etap recenzji. Autorzy: Januszewicz, K., Kazimierski, P., Cymann-Sachajdak A., Hercel P., Barczak B., Wilamowska-Zawłocka M., Kardaś D., Łuczak J., tytuł publikacji: „Conversion of waste biomass to designed and tailored activated chars with valuable properties for adsorption and electrochemical applications”, Environmental Science and Pollution Research (ESPR).

8.2. Wpływ metody aktywacji na właściwości WA

Jako źródło biomasy wykorzystano niejadalne, duże nasiona kasztanowca, drzewa bardzo popularnego na terenie Gdańska. Sposób przygotowania karbonizatu opisano dokładnie w publikacji [238]. W skrócie, przed pirolizą kasztany wysuszono oraz rozdrobniono, a następnie przesiano przez sito o otworach wielkości 3 mm. Karbonizat (C-non) uzyskano w procesie tzw. szybkiej pirolizy (grzanie 100°C/min) w 800°C przez 30 min w próżni (bez wykorzystania przepływu gazu obojętnego). Tak uzyskane materiały następnie poddano aktywacji fizycznej (z wykorzystaniem CO₂, C-CO₂) oraz chemicznej (za pomocą KOH, C-KOH). W obu procesach temperatura wygrzewania wynosiła 800°C, czas aktywacji – 1 h, szybkość grzania 10°C min⁻¹. W trakcie aktywacji fizycznej przepływ CO₂ był stały w czasie i wynosił 10 dm³ h⁻¹, natomiast stosunek molowy CO₂ do węgla w karbonizacie wynosił 0,5:1.

W pierwszym etapie aktywacji chemicznej karbonizat zmielono w młynku razem z KOH (na sucho) w stosunku wagowym 1:3, a następnie wygrzewano w atmosferze przepływającego azotu (50 mL min⁻¹) w temperaturze. Tak uzyskany węgiel aktywowany umieszczono w zlewce z wodą dejonizowaną (5 g WA na 200 ml H₂O) i poddano działaniu ultradźwięków przez 30 minut w płuczce ultradźwiękowej i pozostawiono na 24 h do sedymentacji. Węgiel aktywowany przefiltrowano, przemywano naprzemiennie wodą demineralizowaną oraz 5 M HCl do momentu uzyskania neutralnego pH filtratu. Otrzymany w ten sposób węgiel aktywowany suszono w 105°C w powietrzu przez noc.

Po procesie pirolizy otrzymano 30,5 g karbonizatu ze 128,1 g suchej biomasy. Niska wydajność procesu (23,8%) wynika z wysokiej zawartości węglowodorów (skrobi), które w wysokiej temperaturze rozkładają się głównie do związków lotnych (74,6wag%). Analizę składu chemicznego próbek kasztanów: przed pirolizą (C-raw), karbonizatu (po pirolizie, C- non) oraz aktywowanego fizycznie za pomocą CO₂ (C-CO₂) i chemicznie dzięki KOH (C-KOH) zestawiono w Tabeli 8.2.

Tabela 8.2 Skład chemiczny (analiza elementarna) próbek kasztanów przed i po pirolizie oraz po aktywacji chemicznej i fizycznej.

Material	C / %	H / %	N / %	S / %	O* / %
C-raw	45,97	6,65	2,53	0,2	44,65
C-non	75,14	1,32	2,41	0,0	21,13
C-CO₂	75,04	1,11	2,61	0,0	21,24
C - KOH	60,54	0,85	2,63	0,0	35,98

*Wyliczono przy założeniu braku zanieczyszczeń jako dopełnienie do 100%

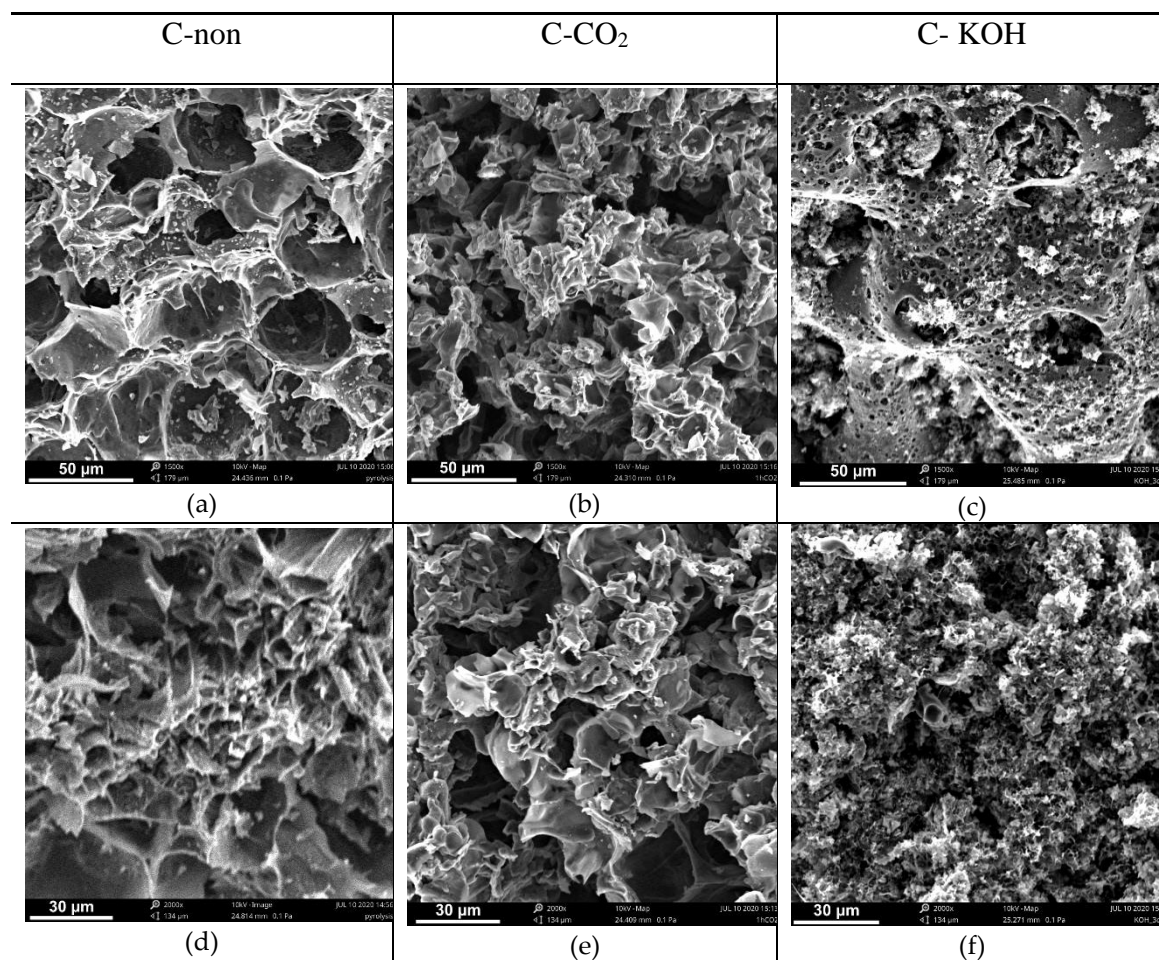
Zawartość węgla po pirolizie wzrosła z ~46% do ~75% podczas gdy zawartość pozostałych pierwiastków (siarki, wodoru i tlenu zmalała). W próbkach po aktywacji zawartość węgla wynosiła 75% oraz 60,5% odpowiednio dla C-CO₂ oraz C-KOH. Niższa zawartość węgla w próbce modyfikowanej chemicznie może wynikać z wprowadzenia do struktury węgla aktywowanego grup tlenowych podczas modyfikacji KOH bądź też może być rezultatem zanieczyszczeń pozostałych po procesie aktywacji. Efektywność procesu modyfikacji porównano za pomocą pomiaru powierzchni właściwej (ang. *specific surface area*, S_{BET}) oraz objętości porów (V_p) techniką Brunnauer-Emmet-Tellera (Tabela 8.3).

Tabela 8.3 Powierzchnia właściwa oraz objętość porów dla próbki po pirolizie (C-non), a także po aktywacji fizycznej (C-CO₂) i chemicznej (C-KOH).

Material	$S_{BET} / m^2 g^{-1}$	$V_p / cm^3 g^{-1}$
C-non	17,1	0,0094
C-CO₂	105,7	0,056
C-KOH	1221,2	0,625

W wyniku aktywacji w 800°C, 1 h powierzchnia właściwa BET wzrosła z 17,1 m² g⁻¹ (C- non) do 105,7 m² g⁻¹ w wyniku aktywacji fizycznej (ponad sześciokrotnie) oraz do 1221,2 m² g⁻¹ (prawie 72-krotnie) po aktywacji chemicznej. Objętość porów dla niemodyfikowanego węgla wynosi 0,0094 cm³ g⁻¹, a po aktywacji rośnie do 0,056 cm³ g⁻¹ oraz 0,625 cm³ g⁻¹ dla odpowiednio modyfikacji CO₂ oraz KOH. Wyniki pokazują znacznie wyższą efektywność aktywacji w procesie chemicznym w porównaniu do metody fizycznej. Różnica pomiędzy dwoma procesami aktywacji tkwi w mechanizmie usuwania węgla z karbonizatu. Aktywacja KOH jest procesem bardziej złożonym [239] i pozwala na głębszą penetrację czynnika aktywującego w głąb próbki jednocześnie umożliwiając przyłączanie grup funkcyjnych do powierzchni węgla aktywowanego, dzięki czemu powierzchnia właściwa rośnie. Z kolei proces fizycznej aktywacji za pomocą CO₂ zachodzi głównie na powierzchni i polega na selektywnym usuwaniu atomów węgla z materiału aktywowanego.

Morfologię uzyskanych materiałów po pirolizie oraz aktywacji zobrazowano za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (napięcie przyspieszające 10 kV, tryb SED). Na Rysunku 8.4a-f zestawiono obrazy SEM materiałów węglowych: 8.4a i 8.4d – po pirolizie, 8.4b i 8.4e – po aktywacji fizycznej oraz 8.4c i 8.4e – po aktywacji chemicznej dla dwóch różnych powiększeń 1500x oraz 2000x. Niemodyfikowana próbka charakteryzuje się niewielką ilością dużych porów. Ponadto, na powierzchni próbki nieaktywowanej widoczne są niewielkie cząstki, najprawdopodobniej zanieczyszczeń w postaci popiołu i/lub związków organicznych, np. węglowodorów, związków aromatycznych, wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych itp. W trakcie aktywacji struktura wyraźnie się zmienia – pojawiają się mniejsze pory, a ilość zanieczyszczeń powierzchniowych maleje. Zdecydowanie więcej porów, dodatkowo charakteryzujących się mniejszymi rozmiarami zaobserwowałam dla WA po aktywacji chemicznej w porównaniu do materiału aktywowanego fizycznie za pomocą CO₂. Różnica w strukturze i rodzaju porów widoczna szczególnie podczas porównania Rysunku 8.4b oraz 8.4c.



Rysunek 8.4 Porównanie obrazów SEM biomasy po pirolizie (a, d), karbonizatu po modyfikacji: fizycznej (b, e) oraz chemicznej (c, f); a-c skala 60 μm, d-f skala 30 μm.

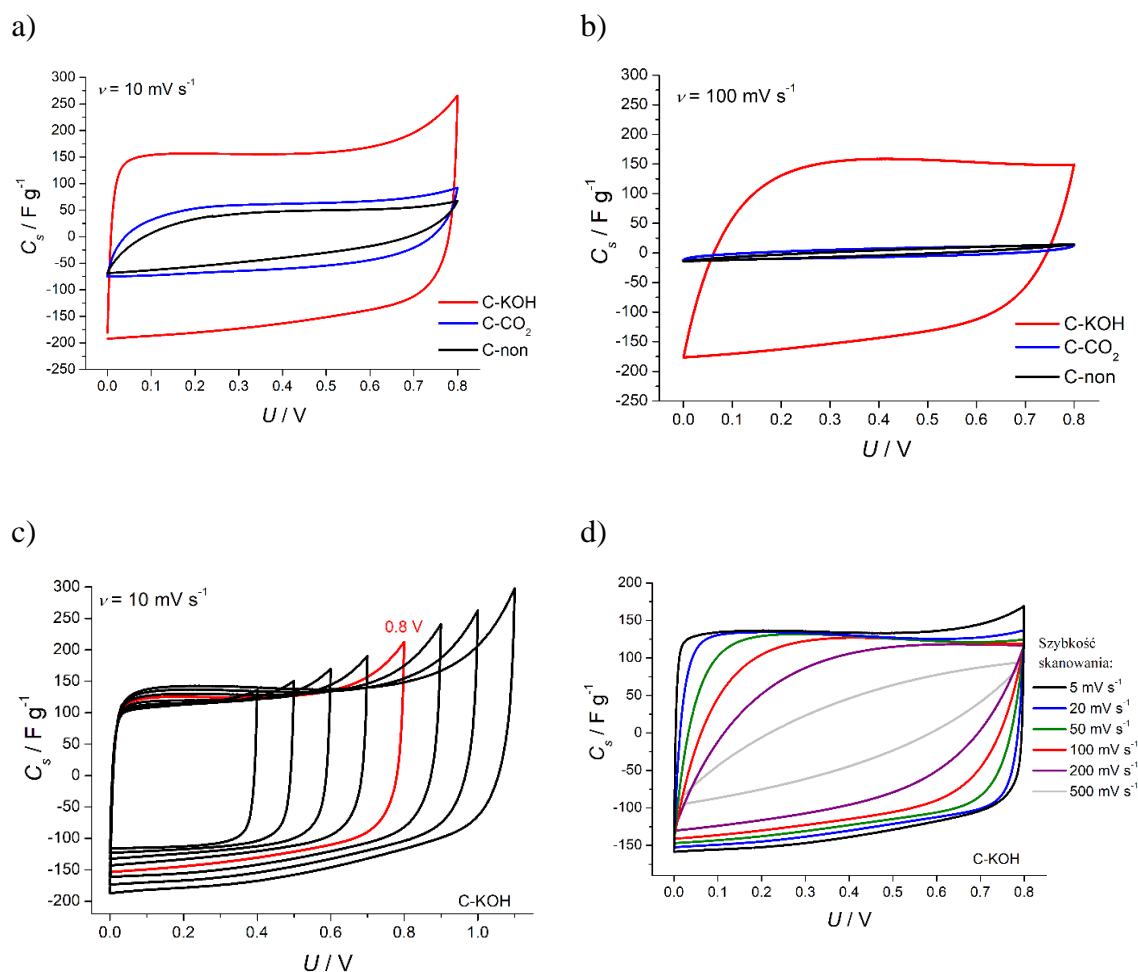
Właściwości elektrochemiczne materiałów węglowych pozyskanych z odpadowej biomasy nasion kasztanowca (C-non, C-CO₂ oraz C-KOH) przebadano w układzie symetrycznym, dwuelektrodowym z separatorem z włókna szklanego (MN-GF-1, 300 μm), nasączonego 6 M KOH. Elektrody przygotowałam w formie pastylek: 80wag% materiału aktywnego oraz po 10wag% dodatku przewodzącego (czern węglowa, C65) oraz spoiwa PTFE (w postaci 60wag% zawiesiny w H₂O) mieszałam w izopropanolu w podwyższonej temperaturze (120°C) do momentu odparowania rozpuszczalnika. Tak otrzymany materiał elektrodowy następnie sprasowałam (do grubości ok. 200 μm) i wysuszyłam w 60°C. Z otrzymanej warstwy wycinałam elektrody o średnicy 6 mm. Elektrody o zbliżonych masach następnie umieszczano w naczynku typu SWAGELOK[®] ze stalowymi kolektorami prądowymi. Pojemności właściwe (C_s) materiału elektrodowego wyliczano na podstawie krzywych CV (wzór 8.1) oraz galwanostatycznego ładowania/rozładowania (wzór 8.2).

$$C_s = 2 \cdot \frac{i}{v \cdot m} \quad (8.1)$$

$$C_s = 2 \cdot \frac{i \cdot \Delta t}{U \cdot m} \quad (8.2)$$

gdzie: m – masa aktywnej jednej elektrody, i – prąd rozładowania, ν – szybkość skanowania, Δt – czas rozładowania, U – napięcie celki.

Na wspólnym wykresie przedstawiłam krzywe CV dla C-non, C-CO₂ oraz C-KOH dla napięcia celki 0,8 V i szybkości skanowania: 10 mV s⁻¹ (Rysunek 8.5a) oraz 100 mV s⁻¹ (Rysunek 8.5b). Proces aktywacji pozwala osiągnąć wyższe wartości pojemności w porównaniu do materiału niemodyfikowanego. Wzrost pojemności jest bardziej widoczny w przypadku C-KOH niż C-CO₂, co jest wynikiem większej powierzchni aktywnej elektrochemicznie.

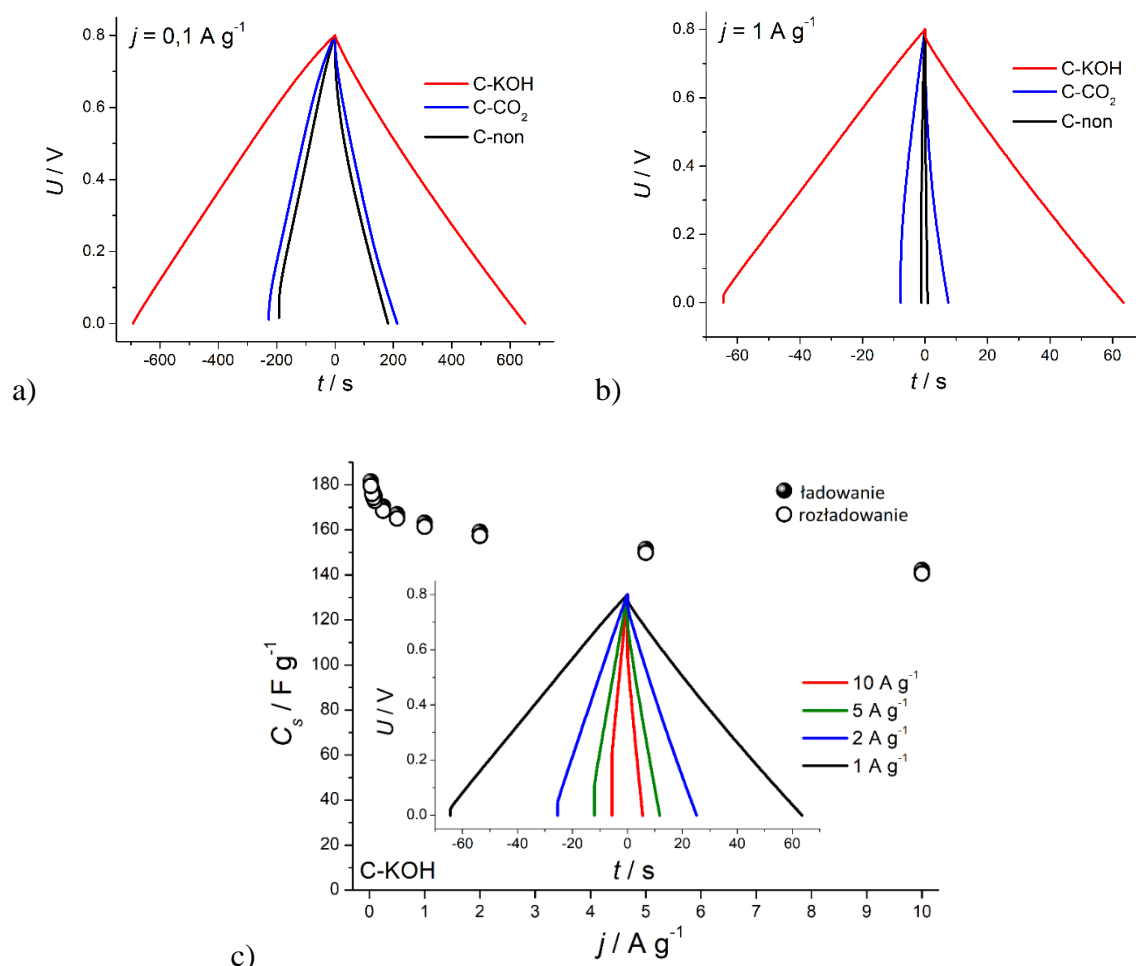


Rysunek 8.5 Porównanie krzywych CV dla biomasy (kaształy) po pirolizie: C-non, a także modyfikowanych fizycznie (C-CO₂) oraz chemicznie (C-KOH) węgla aktywowanych dla napięcia 0,8 V i szybkości skanowania a) 10 mV s⁻¹ oraz b) 100 mV s⁻¹. Krzywe CV dla C-KOH c) dla $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ zmierzone dla różnych napięć, d) dla $U = 0,8 \text{ V}$ dla szybkości skanowania 5 – 500 mV s⁻¹.

Aktywacja chemiczna prowadzi do powstania mikroporów, a odpowiedni dobór wielkości jonów w elektrolicie do rozmiaru porów w materiale elektrodowym prowadzi do uzyskania

wysokich wartości pojemności [240–242]. Zwiększenie szybkości skanowania z 10 do 100 mV s^{-1} prowadzi do zniekształcenia wykresu CV, a także do znacznego spadku pojemności w przypadku C-non oraz C-CO₂ (Rysunek 8.5b). Z kolei dla C-KOH krzywa CV dla $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ zachowuje niemal niezmienny, prostokątny kształt, co wskazuje na dobre właściwości pojemnościowe materiału po aktywacji chemicznej. Wynik ten pokazuje, że większa porowatość węgla aktywowanego prowadzi do lepszej penetracji elektrolitu wewnątrz materiału elektrodowego. Krzywe CV dla szybkości skanowania 10 mV s^{-1} , zmierzone w układzie dwuelektrodowym dla C-KOH dla różnego napięcia celki (od 0,4 – 1,1 V) przedstawiono na Rysunku 8.5c. Na ich podstawie do dalszych badań wybrałam napięcia 0,5 oraz 0,8 V. 0 – 0,8 V był najszerszym przebadanym zakresem, dla którego symetryczny kondensator nie wykazywał gwałtownego spadku pojemności w trakcie pracy. Krzywe CV dla różnych szybkości skanowania (5 – 500 mV s^{-1}) dla C-KOH zebrano na Rysunku 8.5d. Kształt krzywych CV do 20 mV s^{-1} pozostaje niemal idealnie prostokątny. Do prędkości 100 mV s^{-1} C-KOH wykazuje idealne właściwości pojemnościowe. Natomiast powyżej 200 mV s^{-1} kształt voltamogramu zdecydowanie odbiega od prostokątnego – szczególnie widoczne dla 500 mV s^{-1} . Świadczy to o ograniczeniu dyfuzyjnym dla wyższych szybkości skanowania. Zgodnie z wynikami analizy elementarnej materiał C-KOH posiada stosunkowo wysoką zawartość tlenu, wskazując na obecność bogatych w tlen grup funkcyjnych na powierzchni węgla aktywowanego. Ich obecność może wpływać na wzrost wartości pojemności. Jednakże krzywa CV dla niskich szybkości polaryzacji wykazuje prostokątny kształt bez widocznych pików redoks. Pseudopojemność wynikająca z reakcji utleniania/redukcji grupy chinon/hydrochinon w układzie symetrycznego kondensatora w 6 M KOH powinna być widoczna w postaci szerokiego piku redoks w okolicach napięcia 0,35 V [243]. Należy jednak wziąć pod uwagę, że podczas wyliczania zawartości tlenu założono, że materiały wolne są od zanieczyszczeń. W przypadku próbki C-KOH – niewielkie ilości potasu mogą pozostawać w porach – a tym samym wyliczona zawartość tlenu może być przeszacowana. Na podstawie wyników elektrochemicznych zakładam, że udział powierzchniowych grup funkcyjnych nie ma dużego znaczenia w przypadku próbki C-KOH, a ładunek elektryczny magazynowany jest przede wszystkim dzięki obecności podwójnej warstwy elektrycznej. Krzywe ładowania/rozładowania zarejestrowane dla niskiej wartości gęstości prądu 0,1 A g^{-1} mają symetryczny, trójkątny kształt (Rysunek 8.6a). Najniższą pojemnością charakteryzuje się materiał nieaktywowany – 57,4 F g^{-1} , niewiele wyższą węgiel aktywowany w procesie fizycznym C-CO₂ – 67,3 F g^{-1} . Aktywacja za pomocą CO₂

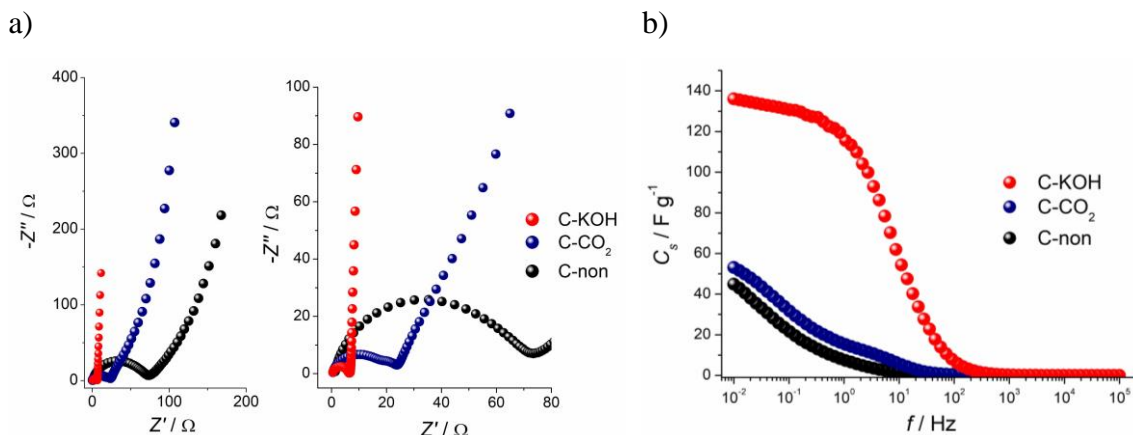
doprowadziła do zwiększenia pojemności o 17%. Dla C-KOH pojemność jest trzykrotnie wyższa w porównaniu do C-non i wynosi 173 F g^{-1} . Dla wyższych prądów ładowania/rozładowania ($j = 1 \text{ A g}^{-1}$) jedynie C-KOH zachowuje trójkątny kształt krzywych GCD (Rysunek 8.6b). Węgiel aktywowany chemicznie jako jedyny wykazał odpowiednie właściwości pojemnościowe w przeciwieństwie do C-CO₂ oraz C-non. Pojemności właściwe wyliczone na podstawie krzywych GCD dla $j = 1 \text{ A g}^{-1}$ wynosiły odpowiednio: $2,8 \text{ F g}^{-1}$, $24,5 \text{ F g}^{-1}$ oraz 161 F g^{-1} dla materiału nieaktywowanego, węgla aktywowanego fizycznie oraz chemicznie. Zdecydowanie wyższą wartość pojemności dla C-KOH przypisać można doskonale rozwiniętej porowatości próbki, z czym wiąże się bezpośrednio duża powierzchnia właściwa. W przeciwieństwie do pozostałych próbek węgiel aktywowany KOH zachowuje wysoką pojemność nawet dla wysokich prądów ładowania/rozładowania: 140 F g^{-1} dla 10 A g^{-1} (Rysunek 8.6c).



Rysunek 8.6 Porównanie krzywych ładowania/rozładowania dla C-non, C-CO₂ oraz C-KOH dla a) $0,1 \text{ A g}^{-1}$ oraz b) 1 A g^{-1} ; c) Pojemności materiału C-KOH wyliczone dla różnych gęstości prądowych wraz z przykładowymi krzywymi GCD dla 1, 2, 5 i 10 A g^{-1} we wstawce.

Ponadto spadek omowy (ang. *IR drop*) na krzywych GCD zarejestrowanych dla 1 A g^{-1} dla C-KOH (30 mV) jest wyraźnie niższy w porównaniu do C-CO₂ (245 mV) oraz C-non (350 mV). Spadek omowy jest wynikiem występowania oporu wewnętrznego układu na granicy faz elektroda/elektrolit. Niższa wartość oporu dla materiału aktywowanego chemicznie jest rezultatem wprowadzenia do węgla mikroporowatości, przez co jony w elektrolicie zyskują nowe ścieżki dyfuzji. Tym samym zmniejsza się opór na granicy faz elektroda/elektrolit.

Wykresy Nyquista, przedstawiające zależność urojonej części ($-Z''$) względem części rzeczywistej (Z') impedancji, zmierzone dla napięcia obwodu otwartego dla próbek C-non, C-CO₂ oraz C-KOH przedstawiono na Rysunku 8.7a. Półokrąg dla zakresu wysokich częstotliwości, reprezentujący opór związany z przeniesieniem ładunku (R_{CT}), obecny jest na wykresach Nyquista wszystkich badanych próbek. Wartość R_{CT} jest najwyższa dla węgla nieaktywowanego i maleje dla próbek aktywowanych o wyższej porowatości, co skutkuje lepszą dyfuzją elektrolitu. Proces aktywacji poprawia pojemnościowy charakter materiałów węglowych, co obserwuje się jako zmianę nachylenia krzywej dla zakresu niskich częstotliwości. Im bardziej pionowe nachylenie tym lepszy pojemnościowy charakter materiału elektrodowego. W przypadku C-non wykres Nyquista dla pośrednich wartości częstotliwości nachylony jest pod kątem 45° , co jest związane z występowaniem procesu kontrolowanego dyfuzyjnie. Dla porównania, C-KOH wykazuje wyłącznie pionową linię dla tego samego zakresu częstotliwości wskazując na czysto pojemnościową odpowiedź materiału elektrodowego. Dobrze rozwinięta porowatość węgla aktywowanego chemicznie zapewnia kanały dla elektrolitu, stąd też dyfuzja jonów nie jest już procesem ograniczającym. Kształt wykresu Nyquista dla próbki C-CO₂ ujawnia pośredni charakter pomiędzy próbkami C-non i C-KOH, co jest zgodne z wynikami uzyskanymi za pomocą technik CV oraz GCD.



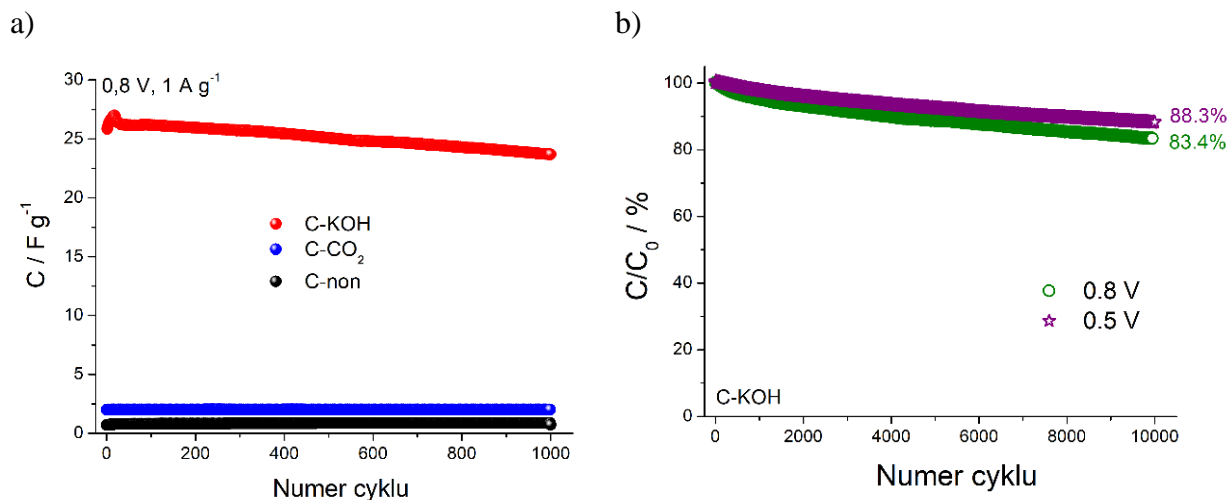
Rysunek 8.7 a) Wykresy Nyquista oraz b) zależność pojemności od częstotliwości dla badanych materiałów węglowych

W oparciu o pomiary EIS wyznaczyłam pojemność właściwą badanych materiałów elektrodowych korzystając z równania (8.3).

$$C_s = 2 \cdot \frac{1}{2\pi f(-Z'') \cdot m} \quad (8.3)$$

gdzie: f – częstotliwość, $(-Z'')$ – urojona część impedancji; m – masa aktywna jednej elektrody. Wartości pojemności wyliczone z elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej są zgodne z wartościami wyliczonymi dla krzywych CV oraz GCD. Wartość pojemności właściwej maleje dla wysokich częstotliwości ze względu na zbyt krótki czas, jaki posiadają jony na dotarcie do powierzchni węgla aktywowanego. Innymi słowy, jony nie docierają do całej powierzchni węgla aktywowanego. Szczególnie trudnodostępna staje się powierzchnia głęboko w porach. Przedstawiona zależność pojemności od częstotliwości na Rysunku 8.7b dowodzi, że porowatość materiału C-KOH jest zdecydowanie bardziej rozwinięta w porównaniu do próbek C-non oraz C-CO₂.

Dla urządzeń magazynujących energię elektryczną bardzo istotnym aspektem jest stabilność pojemności w trakcie pracy, która określa czas życia. Wartość pojemności materiałów elektrodowych: C-non, C-CO₂ oraz C-KOH w trakcie tysiąca cykli ładowania/rozładowania prądem o gęstości 1 A g⁻¹, dla napięcia pracy 0,8 V przedstawiono na Rysunku 8.8a.



Rysunek 8.8 a) Pojemność właściwa badanych materiałów węglowych podczas 1000 cykli ładowania/rozładowania prądem o gęstości $1 A g^{-1}$ dla napięcia $U = 0,8 V$; b) Spadek pojemności kondensatora symetrycznego z elektrodami na bazie C-KOH w zależności od napięcia pracy podczas 10 tysięcy cykli ładowania/rozładowania.

Pojemność materiału elektrodowego C-KOH zmalała po 1000 cyklach o 7,8%. Poprzez redukcję napięcia pracy kondensatora elektrochemicznego można poprawić stabilność pojemności w czasie pracy. Jak pokazano na Rysunku 8.8b, symetryczny kondensator elektrochemiczny z elektrodami C-KOH zachowuje 88,3% oraz 83,4% pojemności pierwszego cyklu dla napięcia pracy odpowiednio 0,5 V oraz 0,8 V. Energię właściwą (E_{wt}) oraz moc właściwą (P_{wt}) urządzenia symetrycznego wyznaczono na podstawie równań: odpowiednio (8.4) i (8.5).

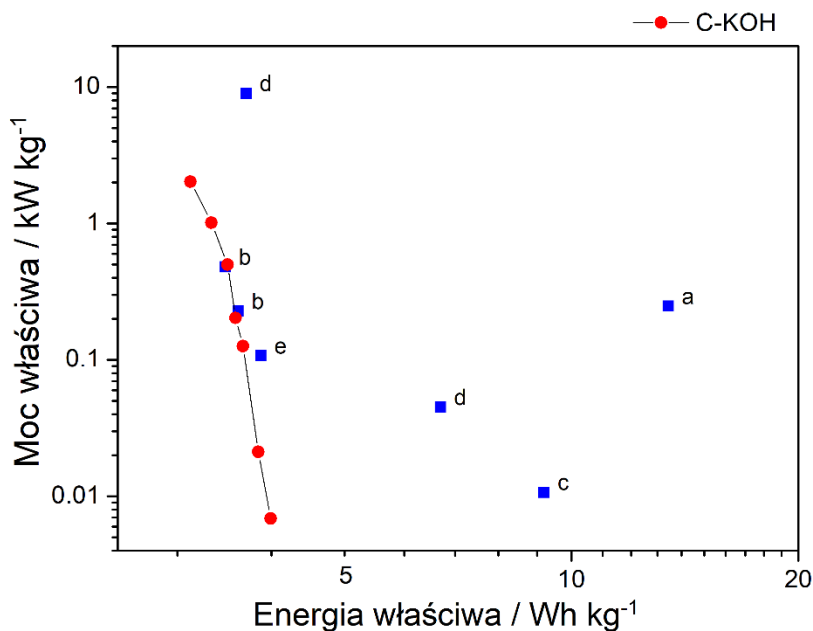
$$E_{wt} = \frac{1}{2} C U^2 \quad (8.4)$$

$$P_{wt} = \frac{E_{wt}}{\Delta t} \quad (8.5)$$

gdzie: C – jest pojemnością urządzenia, a nie materiału elektrodowego (przeliczona na masę obu elektrod), U – napięcie pracy urządzenia, Δt – czas rozładowania z krzywej GCD.

Najwyższa zmierzona przez mnie pojemność dla węgla aktywowanego za pomocą KOH wynosi $173 F g^{-1}$ (dla $0,1 A g^{-1}$). Jest to umiarkowana wartość w porównaniu do wyników podawanych w literaturze dla węgla aktywowanych otrzymywanych w wyniku chemicznej aktywacji biomasy [244]. Warto jednak zaznaczyć, że materiał elektrodowy na bazie C-KOH charakteryzuje się niewielkim spadkiem pojemności wraz ze wzrostem gęstości prądu ładowania/rozładowania, co jest kluczowe do uzyskania wysokich gęstości mocy.

Wartości energii właściwej uzyskane dla C- KOH (biomasy pozyskanej z kasztanów) są umiarkowane w porównaniu do węgla aktywowanych pozyskiwanych ze skorup kasztana [244–249] jak pokazano a wykresie Ragone’a (Rysunek 8.9). Gęstość energii jak i mocy powinna zostać przeliczona na masę całego urządzenia, a nie na masę materiału elektrodowego, bądź też materiału aktywnego. Przygotowane przeze mnie elektrody mają formę pastylek o stosunkowo dużym stosunku masy materiału elektrodowego w przeliczeniu na jednostkę powierzchni (średnio 10 mg cm^{-2}). Jest to wartość zdecydowanie wyższa niż w przypadku porównywanych doniesień literaturowych [244–246,250,251]. W wielu pracach materiał elektrodowy osadzany jest na gąbce niklowej z bardzo niewielkim upakowaniem masy materiału elektrodowego na jednostkę powierzchni $1,5 - 5 \text{ mg cm}^{-2}$ [244–246,250]. Ponadto, pianka niklowa stosowana jako kolektor prądowy w silnie alkalicznym środowisku może przyczyniać się do wzrostu wartości pojemności ze względu na zachodzące procesy utleniania niklu do Ni(OH)_2 czy też NiOOH [252–254]. Co więcej, w literaturze pojawiają się błędy w obliczeniach pojemności urządzenia. Niekiedy autorzy publikacji przeliczają wartość pojemności na masę wyłącznie jednej elektrody (zamiast obu) przez co wyliczane wartości pojemności, energii i mocy urządzenia są znacząco przeszacowane, np. w [255,256].



Rysunek 8.9 Wykres Ragone'a - porównanie energii i mocy właściwych dla symetrycznego urządzenia z elektrodami na bazie C-KOH w porównaniu do wartości literaturowych: a [245], b [244], c [246], d [249], e [248].

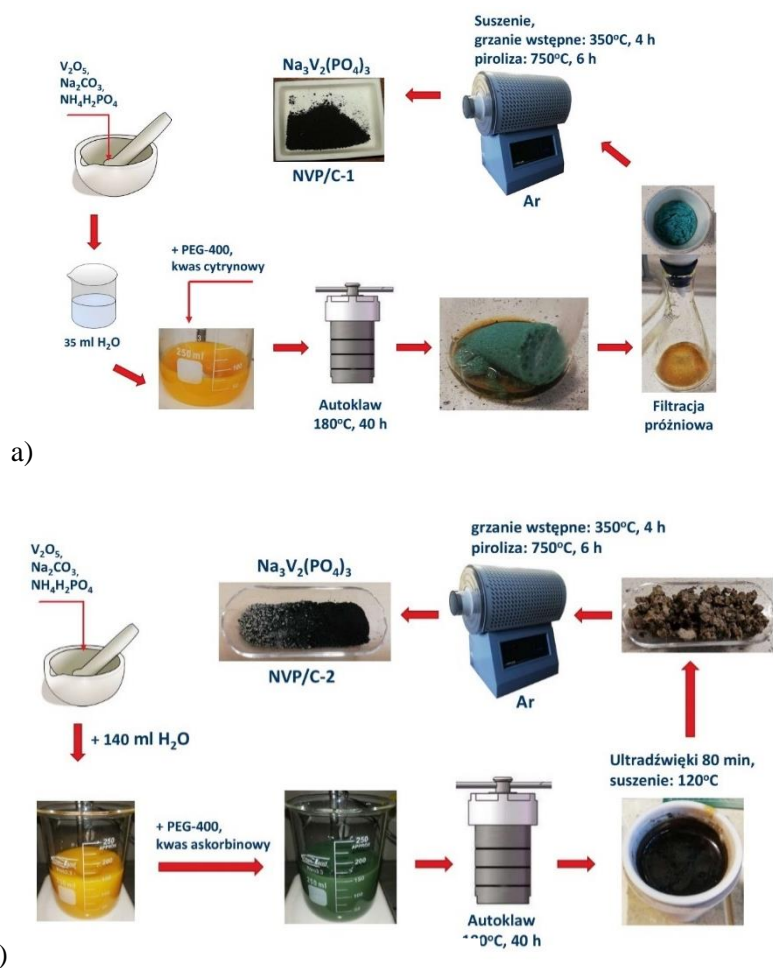
Przygotowanie węgla aktywowanych pochodzących z biomasy różni się znacznie w poszczególnych doniesieniach literaturowych i bardzo często wiąże ze skomplikowanymi, drogimi i wieloetapowymi procesami. Należy pamiętać, że rodzaj biomasy ma niemały wpływ na morfologię, strukturę, porowatość oraz powierzchnię właściwą otrzymanego karbonizatu. Warunki obróbki termicznej oraz procesu aktywacji to kolejne ważne parametry mające wpływ na właściwości materiału węglowego. Pomimo wciąż rosnącej liczby doniesień literaturowych w tematyce węgla aktywowanych pozyskiwanych z biomasy ważne jest, aby kontynuować prowadzone badania w celu przekształcenia odpadowej biomasy użyteczny produkt.

Na podstawie przeprowadzonych badań zarówno strukturalnych jak i elektrochemicznych węgla aktywowanych pozyskiwanych z odpadowej biomasy można wysnuć wniosek, iż aktywacja chemiczna pozwala na lepsze rozwinięcie powierzchni właściwej (mikroporowatości). W porównaniu do WA metodą fizyczną (za pomocą CO₂), podczas chemicznej aktywacji (KOH) udało się uzyskać materiał elektrodowy o pożądanych właściwościach w kondensatorach elektrochemicznych (wysokiej pojemności: 160 F g⁻¹ dla 1 A g⁻¹ i dobrej stabilności w czasie pracy 83,4% po 10 tysiącach cykli GCD). Dla symetrycznego układu kondensatora elektrochemicznego wykorzystującego elektrody C- KOH oraz elektrolit 6 M KOH udało się uzyskać energię właściwą wynoszącą 3,12 Wh kg⁻¹ i odpowiadającą jej moc właściwą – 2030 W kg⁻¹.

9. KATODY DLA BATERII SODOWO-JONOWYCH

9.1. Synteza i charakterystyka NVP

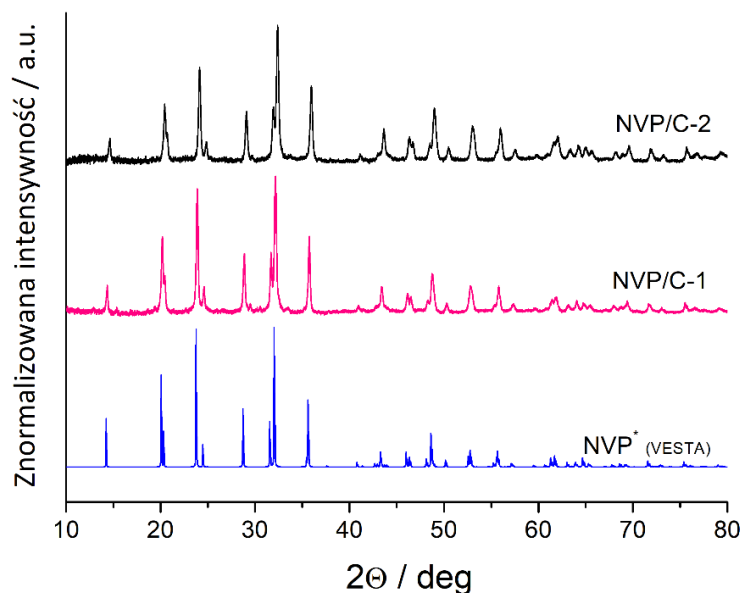
Materiał katodowy Na₃V₂(PO₄)₃ wytworzyłam metodą zol-żel w oparciu o pracę Duan et al. [257]. Syntezę prowadziłam dwukrotnie, wykorzystując różne prekursory węgla: (1) kwas cytrynowy (NVP/C-1) oraz (2) kwas askorbinowy (NVP/C-2). W obu przypadkach syntezy przeprowadziłam wykorzystując wspomaganą hydrotermalnie metodę zol-żel. W celu otrzymania zolu prekursory sodu, wanadu oraz fosforu (kolejno Na₂CO₃, V₂O₅, NH₄H₂PO₄) dodano do wody dejonizowanej i mieszano za pomocą mieszadła magnetycznego. Następnie do roztworu dodano glikol polietylenowy (PEG-400) oraz odpowiedni prekursor węgla. Po pół godzinnym mieszaniu całość umieszczono w autoklawie a następnie w piecu i pozostawiono przez 48 h w temperaturze 180°C.



Rysunek 9.1 Schemat syntezy hydrotermalnej związku $Na_3V_2(PO_4)_3$ z dodatkiem węgla NVP/C z wykorzystaniem różnych prekursorów węglowych: a) kwasu cytrynowego oraz b) kwasu askorbinowego.

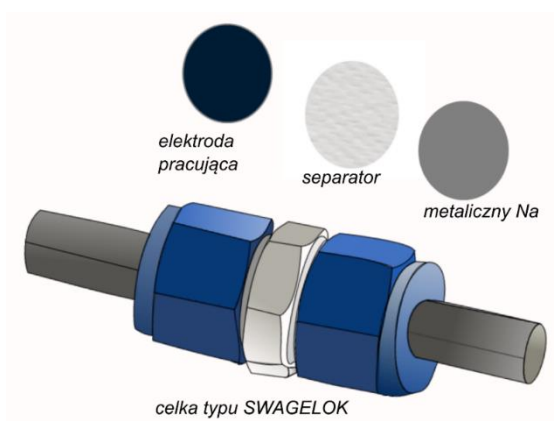
W wyniku reakcji hydrotermalnej otrzymano zol, który poddano homogenizacji za pomocą ultradźwięków wysokiej mocy (2 razy po 5 minut z 2 minutową przerwą, aby zapobiec przegrzaniu). Zol wysuszono w podwyższonej temperaturze (120°C) przez 12 godzin uzyskując żel, który jest prekursorem fosforanu sodowo-wanadowego ($Na_3V_2(PO_4)_3$, NVP). Żel następnie poddano obróbce termicznej w celu uzyskania krystalicznej struktury związku NVP. Prekursor NVP wygrzewano wstępnie w 350°C przez 4 h, a następnie przez 6 h w 750°C (oba procesy prowadzono w atmosferze gazu obojętnego, Ar). Materiał po pirolizie zmielono w młynie kulowym z wyściółką i kulami wykonanymi z tlenku cyrkonu. Schemat otrzymywania związku NVP przedstawiono na Rysunku 9.1a (NVP-1, z kwasem cytrynowym) oraz 9.1b (NVP-2 z kwasem askorbinowym). W celu określenia struktury krystalograficznej przeprowadzono badanie XRD obu związków NVP: NVP/C-1 oraz NVP/C-2 (Rysunek 9.2). Analiza dyfraktogramów potwierdza, że oba związki posiadają strukturę typu NASICON związku $Na_3V_2(PO_4)_3$ bez zanieczyszczeń oraz obcych faz. Na

tym samym wykresie umieszczono również modelowy dyfraktogram dla pojedynczego kryształu fosforanu sodowo-wanadowego, który wygenerowano za pomocą programu VESTA® na podstawie [107].



Rysunek 9.2 Dyfraktogramy związków NVP z różnymi prekursorami węgla: kwasem cytrynowym (NVP/C-1) oraz kwasem askorbinowym (NVP/C-2) wraz z dyfraktogramem wygenerowanym dla $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ na podstawie [107] (NVP*) za pomocą programu VESTA® [258].

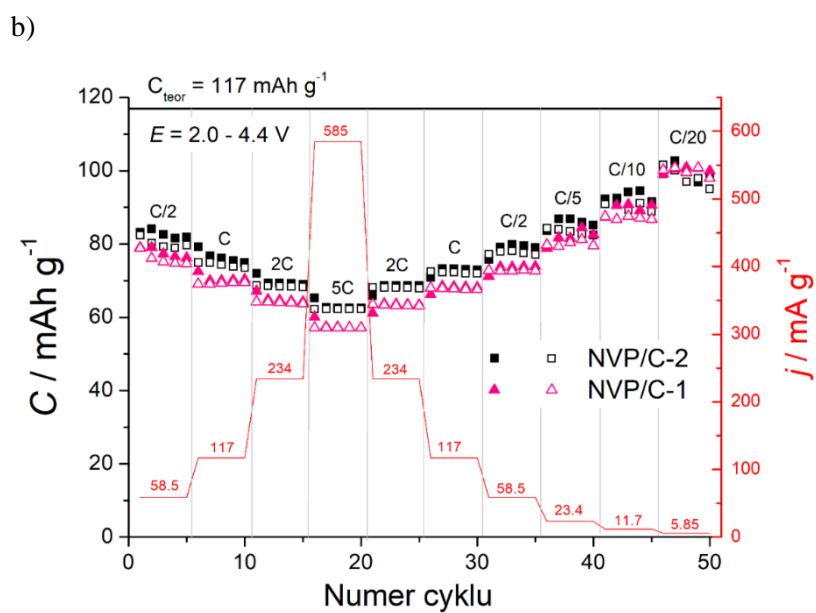
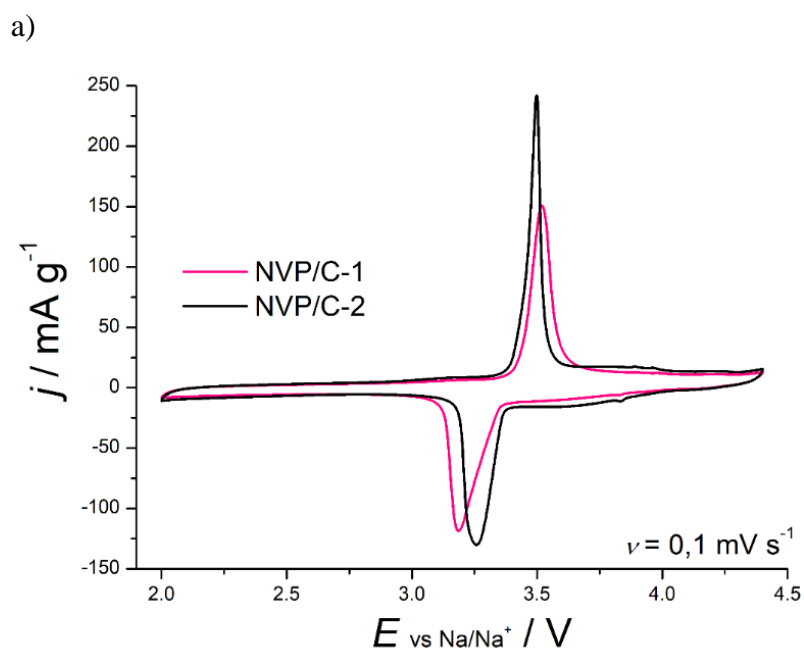
Badania elektrochemiczne przeprowadzono w celi typu SWAGELOK® w układzie półogniwa – z metalicznym sodem pełniącym jednocześnie funkcję elektrody referencyjnej oraz przeciwelektrody. Aby zapobiec zwarceniu elektrody pracującej i sodu zastosowano separator z włókna szklanego (MN GF-2, Macherey-Nagel, grubość 0,65 mm) nasączony 1 M NaPF_6 rozpuszczonym w mieszaninie EC:DMC (30:70) z dodatkiem FEC (5wag%). Schemat ogniwa przedstawiono na Rysunku 9.3.



Rysunek 9.3 Schemat celi typu Swagelok® do pomiarów elektrochemicznych w układzie półogniwa.

Elektroda pracująca w 80% (wagowo) składa się z materiału aktywnego: NVP, w 10% ze spoiwa: polimer PVDF oraz w 10% z dodatku przewodzącego: czerni węglowa (Carbon Black C65, C-Nergy). Z wyżej wymienionych składników oraz rozpuszczalnika NMP przygotowałam zawiesinę, którą poddano homogenizacji w młynku kulowym z wyściółką i kulkami wykonanymi z tlenku cyrkonu. Materiał elektrodowy osadzono na folii aluminiowej (czystość 3N) w postaci cienkiej warstwy o kontrolowanej grubości mokrej warstwy – 100 μm i suszono przez 12 h w 80°C w powietrzu. Elektrody pracujące wycinałam za pomocą korkoboru o średnicy 10 mm, a następnie suszyłam w piecu próżniowym przez 12 h w temperaturze 80°C w celu pozbycia się zaadsorbowanych wody i tlenu. Elektrody umieszczono w komorze rękawicowej wypełnionej argonem (zawartość tlenu i wody <0,5 ppm), gdzie składano ogniwa. Wszystkie podawane wyniki pojemności przeliczane są na masę materiału aktywnego elektrody pracującej zaś pojemności względem Na/Na^+ . Prądy ładowania/rozładowania przedstawiono jako ułamek bądź wielokrotność $1\text{C} = 117 \text{ mA g}^{-1}$. Ładowanie prądem $\text{C}/2$ (58,5 mA g^{-1}) oznacza, że materiał powinien całkowicie naładować się w czasie 2 h, zaś dla prądu 2C – w ciągu pół godziny.

Na Rysunku 9.4a przedstawiono krzywe CV dla związków NVP/C-1 oraz NVP/C-2 dla szybkości skanowania 0,1 mV/s w zakresie potencjałów 2,0 – 4,4 V. Na wykresie CV dla materiału syntezowanego z kwasem askorbinowym, NVP/C, widoczny jest pik utleniania przy potencjale 3,5 V oraz pik redukcji dla 3,26 V. Z kolei dla NVP syntezowanego z kwasem cytrynowym piki utleniania i redukcji zlokalizowane są przy potencjałach odpowiednio: 3,52 V i 3,18 V. W obu przypadkach reakcja redoks związana jest ze zmianą stopnia utlenienia wanadu $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$. Materiał syntezowany przy użyciu kwasu askorbinowego wykazuje jednak mniejszą różnicę potencjałów pomiędzy pikami redoks. Im mniejsza różnica potencjałów, tym lepsza przewodność elektronowa związku. Jako, że przewodność materiału zależna jest od ilości oraz rozkładu węgla w próbce zbadano skład obu próbek za pomocą analizy elementarnej (CHN). Zawartość węgla, wodoru oraz azotu zestawiono w Tabeli 9.1. Analiza składu elementarnego wykazała niewielkie różnice w zawartości węgla dla obu materiałów. Co więcej, NVP/C-2, który wykazuje lepsze właściwości elektrochemiczne posiada około pół punktu procentowego mniej węgla w porównaniu do NVP/C-1. Można zatem wnioskować, że nie tylko ilość węgla w strukturze kompozytu NVP/C ma wpływ na przewodność elektronową, ale również jego jednorodna dyspersja czy też struktura.

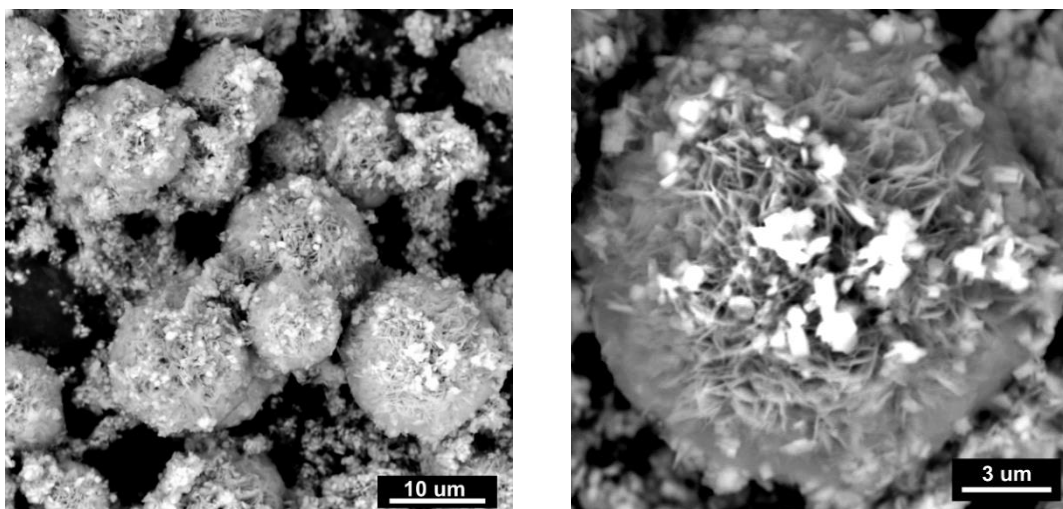


Rysunek 9.4 Porównanie charakterystyki elektrochemicznej związków NVP/C-1 oraz NVP/C-2 a) krzywa CV dla $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ oraz b) pojemności dla różnych wartości prądu ładowania/rozładowania wyrażonych jako stosunek prądu $1C = 117 \text{ mA g}^{-1}$. Badania przeprowadzono w zakresie potencjałów $2,0\text{-}4,4 \text{ V}$ względem Na/Na^+ .

Tabela 9.1 Wyniki analizy elementarnej fosforanu sodowo-wanadowego uzyskanego w wyniku hydrotermalnie wspomaganiej syntezy zol-żel przy użyciu dwóch prekursorów węgla kwasu cytrynowego (NVP/C-1) oraz kwasu askorbinowego (NVP/C-2).

Material	C / %	H / %	N / %
NVP/C-1	10,75	0,957	1,016
NVP/C-2	10,29	0,989	1,087

Na Rysunku 9.4b przedstawiono pojemności półogniwa w zależności od wartości prądu ładowania/rozładowania. Dla prądów od 1C i wyższych pojemność jest stabilna w trakcie przeprowadzonych pięciu cykli pracy ogniwa, a wydajność kulombowska bliska 100%. Dla niższych wartości prądu pojemność ładowania przyjmuje większe wartości niż rozładowania, czyli więcej sodu opuszcza związek (ładowanie) niż do niego powraca (rozładowanie). W konsekwencji materiał ulega degradacji. Najwyższą pojemność rozładowania uzyskałam dla gęstości prądu C/20 i wynosiła ona około 100 mAh g⁻¹. Nie udało się zatem osiągnąć wartości teoretycznej dla fosforanu sodowo-wanadowego, która wynosi 117 mAh g⁻¹. Prawdopodobnie jest to wynikiem nierównomiernego pokrycia cząstek NVP warstwą węgla. Dla prądu 5C badane materiały osiągnęły 57 mAh g⁻¹ (NVP/C-1) oraz 62 mAh g⁻¹ (NVP/C-2). Zdjęcia SEM przedstawione na Rysunku 9.5 przedstawiają żel prekursora NVP uzyskanego przy użyciu kwasu askorbinowego jako źródła węgla (NVP/C). Warstwa węgla wokół cząstek NVP jest nierównomierna oraz nieciągła.



Rysunek 9.5 Zdjęcia SEM żelu - prekursora NVP/C (przed pirolizą) z widoczną nierównomierną warstwą węgla na powierzchni.

Ze względu na nieznacznie lepsze właściwości elektrochemiczne NVP/C-2, to synteza z kwasem askorbinowym wybrana została jako baza do kolejnych modyfikacji.

9.2. Modyfikacja syntezy za pomocą emulsji Pickeringa

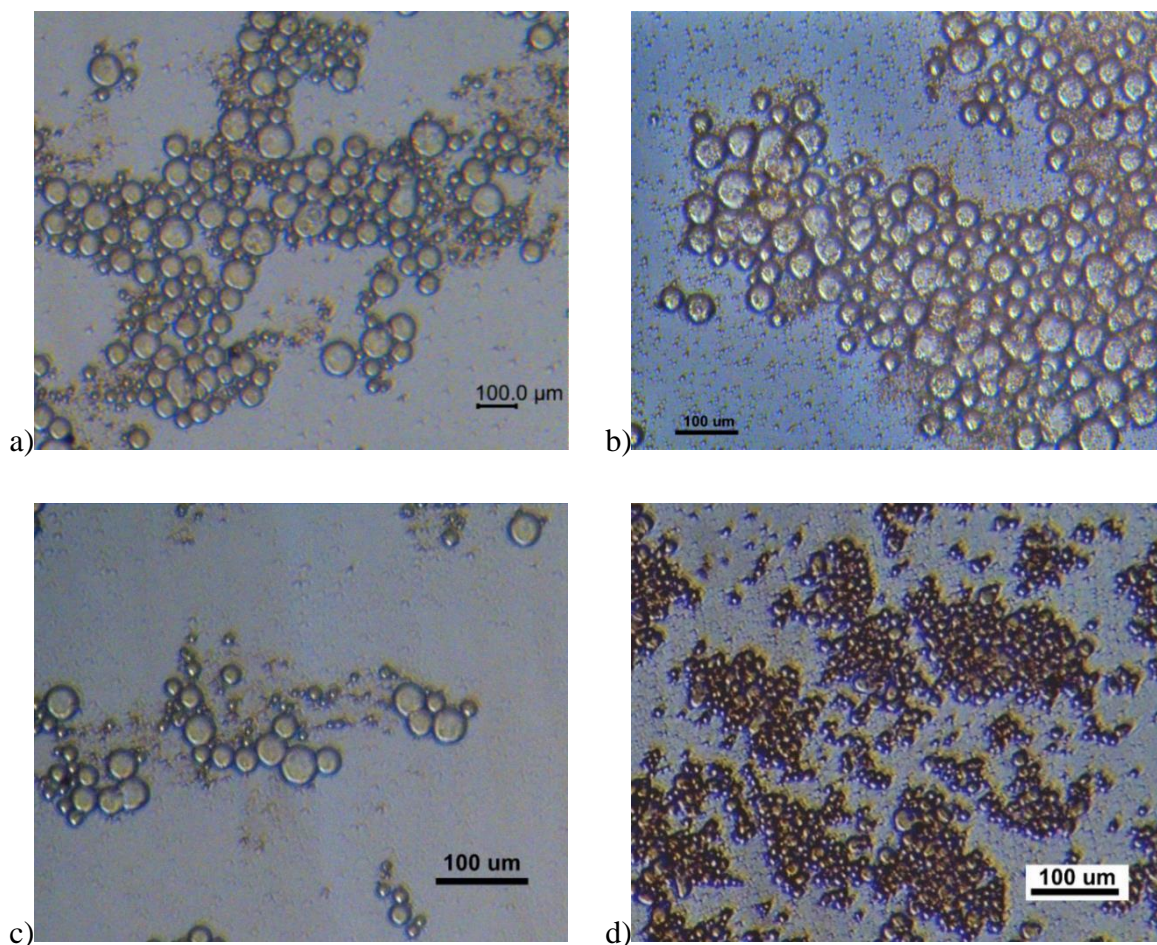
Jak pokazują obrazy SEM oraz niesatysfakcjonujące wyniki elektrochemiczne, warstwa węgla wokół cząstek NVP jest niewystarczająca. Wytworzenie ciągłej, przewodzącej warstwy węgla wokół cząstek NVP mogłoby poprawić przewodność materiału, a zarazem jego właściwości elektrochemiczne, szczególnie podczas pracy przy wysokich prądach ładowania/rozładowania. Obiecującym podejściem do wytworzenia ciągłej i równomiernej warstwy węglowej jest uzyskanie emulsji Pickeringa z zolu, który następnie poddany pirolizie powinien zachować strukturę rdzeń@otoczka NVP@przewodząca warstwa węglowa. Konieczny w tym przypadku jest jednak odpowiedni dobór składników emulsji w celu uzyskania układu stabilnego w czasie. Kilkumiesięczne badania pokazały, że odpowiedni dobór składników pozwala na uzyskanie materiału o polepszonych właściwościach elektrochemicznych.

Klasyczna emulsja jest układem dwufazowym, dwóch niemieszających się ze sobą cieczy, z których jedna obecna jest w postaci kropeł (faza rozproszona) w drugiej fazie - ciągłej. Układ taki jest termodynamicznie nietrwały, zatem w celu zmniejszenia jego energii wprowadza się emulgator – najczęściej surfaktant, który stabilizuje system tworząc micelle. W emulsji Pickeringa układ stabilizowany jest za pomocą cząstek stałych (zamiast surfaktantu). Stałe cząstki adsorbują się na granicy faz zapobiegając połączeniu kropeł fazy rozproszonej, dzięki czemu układ taki jest bardziej stabilny w porównaniu do klasycznej emulsji. Emulsja Pickeringa po raz pierwszy opisana została przez Percivala Pickeringa w 1907 roku [259], a rozpoznana w 1903 roku przez Waltera Ramsdena [260]. Ten rodzaj emulsji cieszy się w ostatnim czasie dużym zainteresowaniem ze względu na potencjalne zastosowanie w medycynie, przemyśle naftowym czy spożywczym. Emulsję Pickeringa można także wykorzystać do poprawy przewodności - wytworzenia ciągłej, przewodzącej warstwy wokół cząstek, na przykład związków polianionowych (NASICON) jako materiałów elektrodowych w bateriach.

Synteza emulsji Pickeringa polegała na dobraniu odpowiednich faz: stałej oraz hydrofobowej do hydrofilowego zolu pozyskanego w wyniku hydrotermalnie wspomaganą syntezę zol-żel. Wytworzono zatem szereg różnych układów wykorzystując

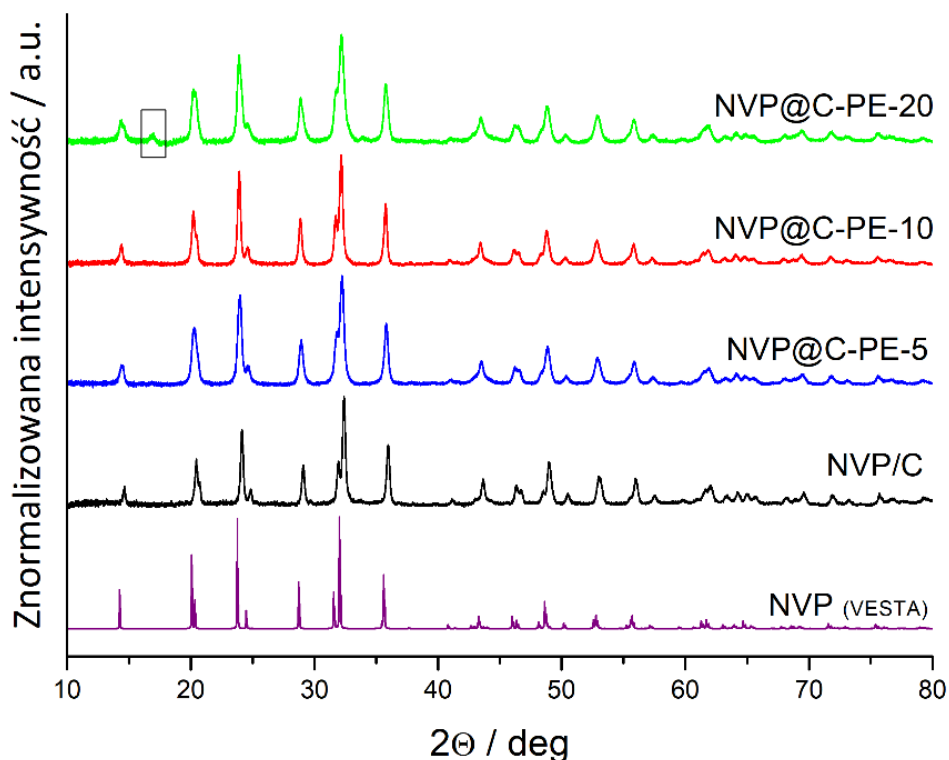
do stabilizacji takie cząstki jak: ekspandowany grafen, nanorurki węglowe (zarówno niemodyfikowane jak i utleniane) oraz tlenek grafenu (GOx). Jako fazę hydrofobową zastosowano między innymi heksan. Dyspersję faz hydrofobowej oraz hydrofilowej starano się uzyskać za pomocą ultradźwięków wysokiej mocy. Po trzech dniach wygląd układu obserwowaliśmy za pomocą mikroskopii optycznej. Niestety, nie udało się wytworzyć stabilnej emulsji Pickeringa w żadnej z powyższych konfiguracji. Dopiero zastosowanie diwinylobenzenu (DVB) jako fazy niewodnej w połączeniu z tlenkiem grafenu (jako cząstek stałych) pozwoliło na wytworzenie stabilnej w czasie emulsji. Zdjęcia przykładowych emulsji Pickeringa wykonane za pomocą mikroskopu optycznego (po trzech dniach od wytworzenia) przedstawiono na Rysunku 9.6 a-d.

Kontrolując stosunek objętości faz hydrofobowej do hydrofilowej, ilość cząstek stałych, a także czas i moc działania ultradźwięków można dobrać wielkość kropeł fazy rozproszonej do konkretnych zastosowań. Na podstawie obserwacji emulsji Pickeringa do dalszych badań wybrałam trzy o następujących parametrach: zawartość tlenku grafenu $\sim 0.7 \text{ mg ml}^{-1}$; stosunek fazy hydrofilowej do hydrofobowej 20:1, 10:1 oraz 5:1. Pierwszy etap syntezy polegał na wytworzeniu zolu (prekursora NVP) wykorzystując kwas askorbinowy jako źródło węgla – zgodnie ze schematem na Rysunku 9.1b. Przed wysuszeniem zolu jednak przygotowano na jego bazie emulsję Pickeringa. Do 80 ml zolu dodałam 20 ml wodnej zawiesiny tlenku grafenu o stężeniu 4 mg ml^{-1} oraz odpowiednio 5, 10 lub 20 ml DVB. Emulsje Pickeringa uzyskano za pomocą homogenizatora ultradźwiękowego Hilscher UP200St, dla amplitudy 50%, mocy 200 W, w czasie 20 minut. Kolejne etapy syntezy przebiegały podobnie jak w przypadku NVP/C z niewielką różnicą w temperaturze suszenia emulsji Pickeringa. Zastosowanie diwinylobenzenu wymusiło ze względów bezpieczeństwa obniżenie temperatury suszenia do 60°C , gdyż w 76°C diwinylobenzen wytwarza znaczną ilość łatwopalnych oparów. Po procesie pirolizy otrzymałam trzy różne materiały: (NVP@C-PE-5), (NVP@C-PE-10) oraz (NVP@C-PE-20), gdzie: **NVP** - rdzeń z otoczką węglową (@C), synteza modyfikowana za pomocą emulsji Pickeringa (**PE**); liczba na końcu określa ilość (w ml) użytego DVB (przy zachowaniu stałych: objętości fazy wodnej oraz ilości GOx).



Rysunek 9.6 Zdjęcia z mikroskopu optycznego emulsji Pickeringa stabilizowanych cząstkami tlenku grafenu, dla powiększenia x50, po trzech dniach od syntezy. Stosunek objętości fazy hydrofilowej do hydrofobowej wynosił odpowiednio a) 3:1 (1 mg GOx na każdy 1 ml emulsji) b) 6:1 (~1,1 mg ml⁻¹ GOx) c) 5:1 (0,67 mg ml⁻¹ GOx) oraz d) 2:1 (0,57 mg ml⁻¹ GOx).

W celu potwierdzenia struktury krystalograficznej uzyskanego materiału przeprowadzono badanie dyfrakcji rentgenowskiej. Dyfraktogramy dla wszystkich materiałów modyfikowanych za pomocą emulsji Pickeringa zestawiono na jednym wykresie (Rysunek 9.7). W celu zaobserwowania wpływu modyfikacji na strukturę krystalograficzną, na tym samym wykresie umieściłam również dyfraktogramy niemodyfikowanego (za pomocą emulsji Pickeringa) NVP/C oraz modelowy wykres XRD dla pojedynczego kryształu NVP, uzyskany za pomocą programu VESTA[®].



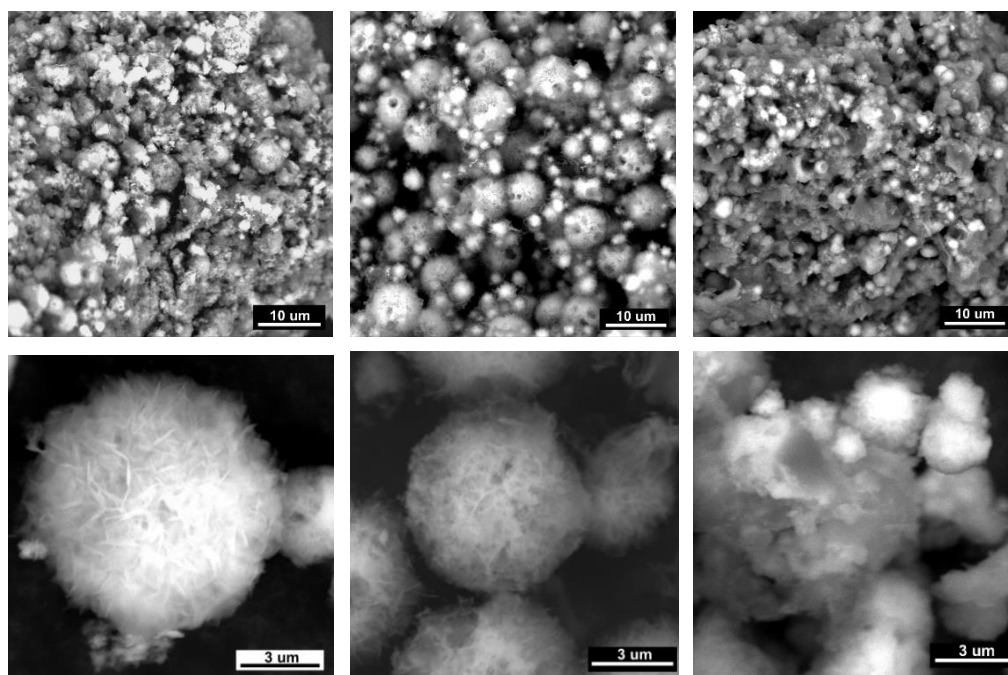
Rysunek 9.7 Dyfraktogramy materiałów NVP modyfikowanych za pomocą emulsji Pickeringa, materiału niemodyfikowanego (NVP/C) oraz modelowego wykresu XRD uzyskanego za pomocą programu VESTA® dla pojedynczego kryształu NVP.

Analiza dyfraktogramów pokazuje, że struktura krystalograficzna nie została zmieniona w procesie modyfikacji, a zatem uzyskano fosforan sodowo-wanadowy o strukturze typu NASICON bez zanieczyszczeń. Wyłącznie dla materiału z największą ilością DVB - NVP@C-PE-20 na dyfraktogramie widoczny jest dodatkowy pik ($2\theta = 17^\circ$).

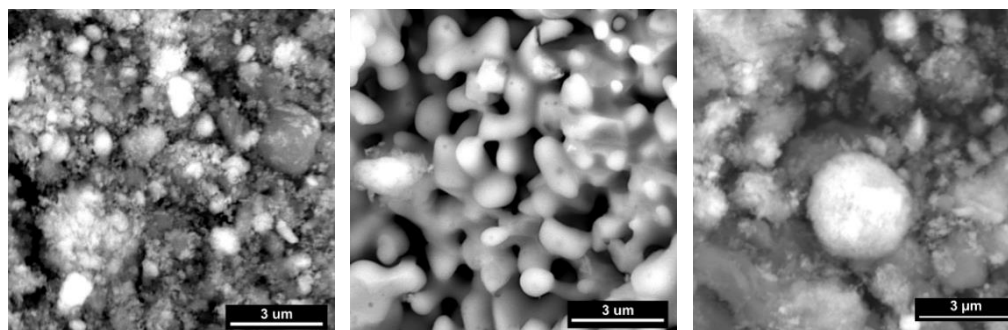
Wykonano zdjęcia SEM dla modyfikowanych materiałów NVP zarówno przed (żel) jak i po pirolizie. Wyniki zestawiono na Rysunku 9.8. Częstki żelu dla materiału NVP@C-PE-20 mają najmniejsze średnice, ale tworzą aglomeraty. W przypadku pozostałych: NVP@C-PE-5 oraz NVP@C-PE-10 cząstki żelu nie aglomerują, są odseparowane od siebie, a otoczka węglowa na ich powierzchni wydaje się być ciągła i jednorodna.

NVP@C-PE-5**NVP@C-PE-10****NVP@C-PE-20**

zol

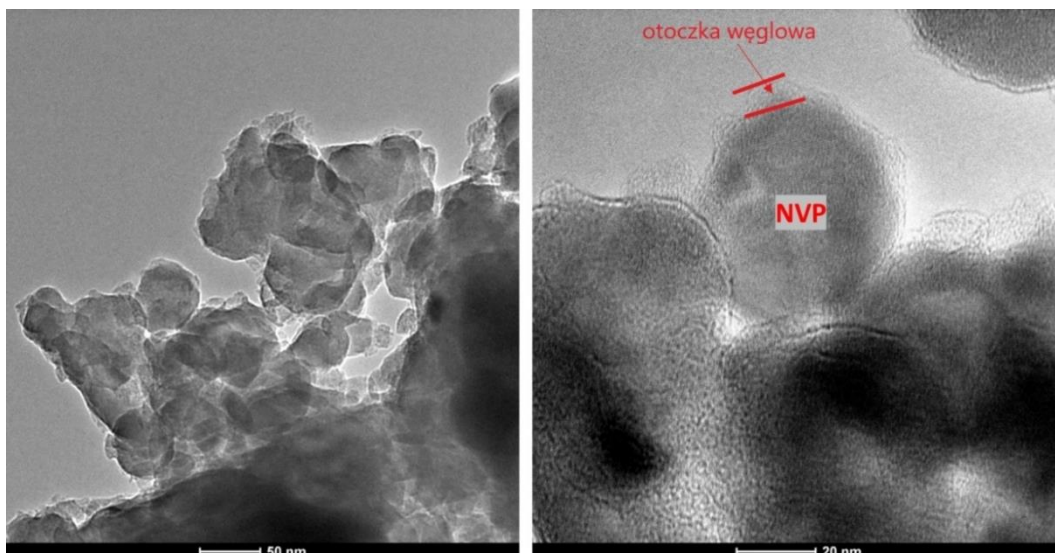


po pirolizie



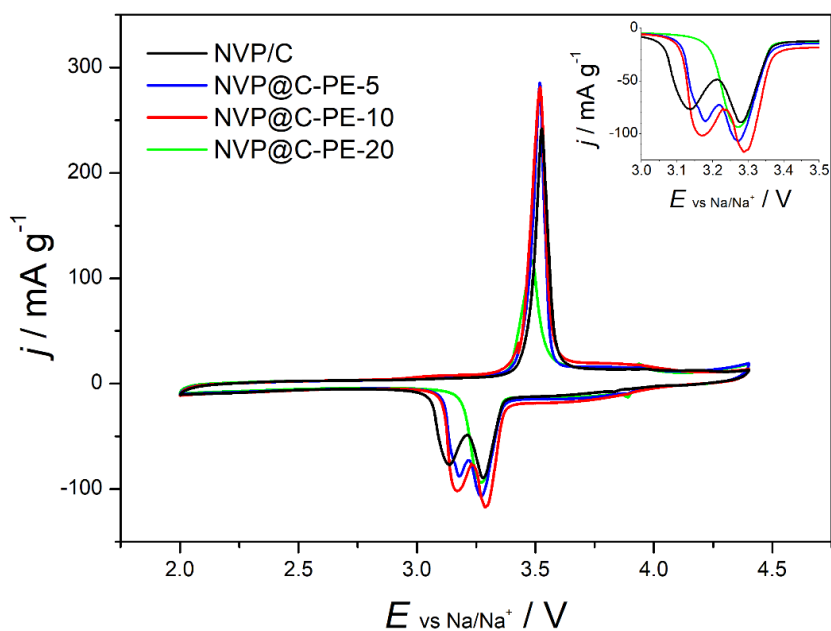
Rysunek 9.8 Zdjęcia SEM żeli – prekursorów NVP modyfikowanych z wytworzeniem emulsji Pickeringa (po wysuszeniu) oraz materiałów po pirolizie.

W celu sprawdzenia jakości (grubości jak i ciągłości) warstwy węglowej po pirolizie wykonano zdjęcia TEM dla NVP@C-PE-10. Jak pokazują obrazy zarejestrowane za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego, otoczka węglowa wokół ziaren materiału NVP@C-PE-10 jest ciągła i przyjmuje grubości w zakresie kilku nanometrów (Rysunek 9.9).



Rysunek 9.9 Obrazy TEM materiału NVP@C-PE-10 po pirolizie.

Pomiary elektrochemiczne dla wszystkich materiałów NVP modyfikowanych za pomocą emulsji Pickeringa przeprowadzono w układzie półogniwa z metalicznym sodem i elektrolitem 1 M NaPF₆ w mieszaninie rozpuszczalników EC:DEC (30:70 wag%) z dodatkiem 5wag% FEC. Pomiary CV przeprowadzono dla $\nu = 0,1 \text{ mV s}^{-1}$ w zakresie potencjałów 2,0 – 4,4 V, natomiast GCD dla różnych gęstości prądów w zakresie 2,0 – 4,2 V vs Na/Na⁺. Krzywe voltamperometryczne dla NVP/C oraz NVP@C-PE-X, X=5, 10 i 20, zmierzone w zakresie 2,0 – 4,4 V dla szybkości skanowania 0,1 mV s⁻¹ zestawiono na Rysunku 9.10.

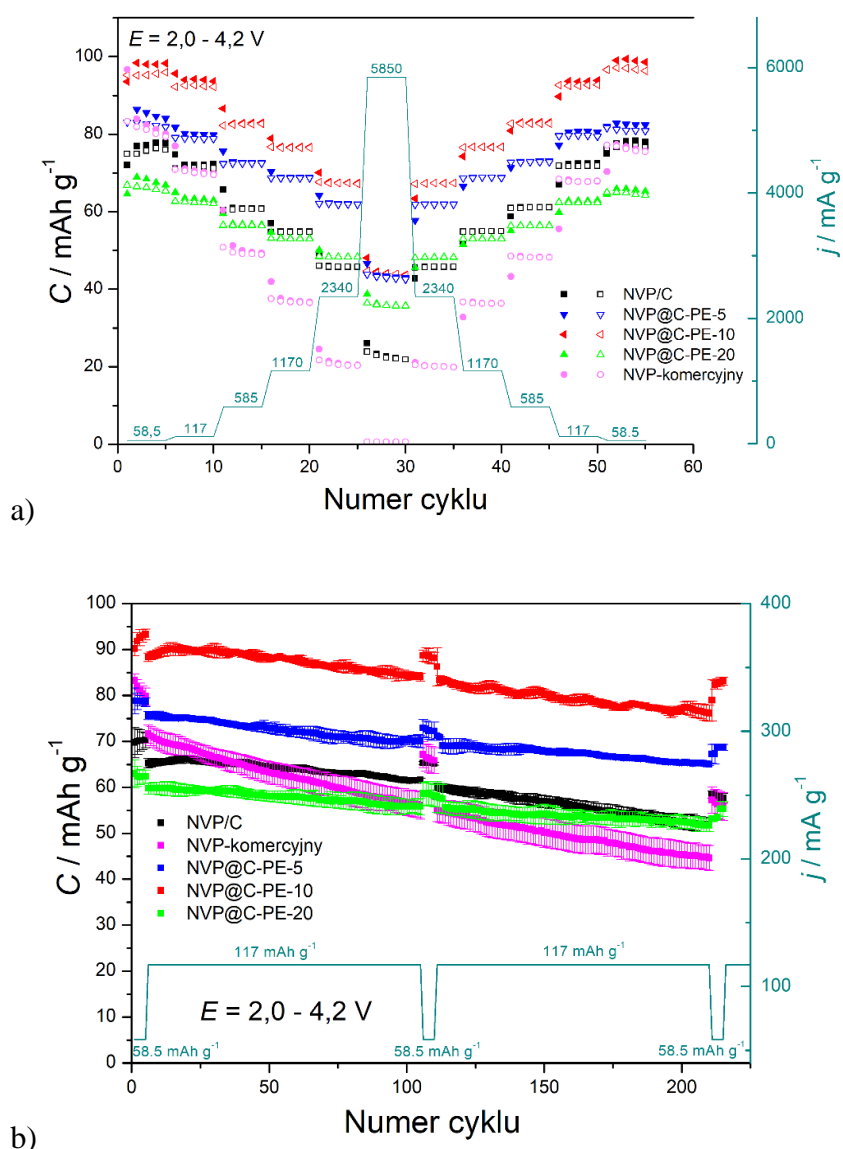


Rysunek 9.10 Krzywe CV zmierzone dla szybkości skanowania 0,1 mV/s dla niemodyfikowanego NVP/C oraz materiałów uzyskanych w wyniku modyfikacji za pomocą emulsji Pickeringa.

W badanym zakresie potencjałów wszystkie materiały elektrodowe wykazują jeden zestaw pików redoks. Wartości gęstości prądu dla NVP@C-PE-20 są wyraźnie niższe w porównaniu do pozostałych materiałów. Pik redukcji dla wszystkich próbek poza NVP@C-PE-20 są rozszczepione na dwa, oddalone od siebie o 100 mV (NVP@C-PE-5 i NVP@C-PE-10) oraz 150 mV (NVP/C). Co ciekawe, rozszczepienia pików redukcji nie zaobserwowałam dla elektrolitu bez dodatku FEC (Rysunek 9.4a). Para pików redoks zlokalizowana w okolicach potencjału 3,4 V związana jest ze zmianą stopnia utlenienia wanadu V^{3+}/V^{4+} [261] $Na_3V_2(PO_4)_3$. Pik utleniania reprezentuje proces ekstrakcji jonów sodu, natomiast pik redukcji – proces insercji jonów sodu. Takie zjawisko zostało już opisane w literaturze przez Chen et al. [262] dla NVP pokrytego warstwą tzw. twardych węgli. Autorzy publikacji przypuszczają, że dwa piki redukcji mogą być związane z przeniesieniem jonów sodu z pozycji Na(1) (trudniej dostępna) do Na(2) (łatwiej dostępna), co jest aktywowane przez lokalną zmianę środowiska redoks. Wartości pojemności zmierzone techniką GCD w zakresie 2,0 – 4,2 V dla różnych prądów ładowania/rozładowania (C/2 – 50C) przedstawiono na Rysunku 9.11a.

Materiał NVP@C-PE-10, posiadający najmniejsze cząstki żelu (obrazy SEM, Rysunek 9.8) wykazuje najwyższą pojemność: 97 mAh g⁻¹ (zmierzona dla prądu C/2). W tych samych warunkach NVP@C-PE-5 uzyskał 83 mAh g⁻¹ w porównaniu do 77 mAh g⁻¹ dla niemodyfikowanego NVP/C. Wprowadzenie modyfikacji do metody syntezy pozwoliło zatem uzyskać wzrost pojemności dla prądu C/2 o 26% oraz ~8% odpowiednio dla NVP@C-PE-10 oraz NVP@C-PE-5. NVP@C-PE-20 z kolei dla prądu C/2 wykazał niższą pojemność (66 mAh g⁻¹) w porównaniu do niemodyfikowanego NVP/C. Dopiero dla wyższych prądów (20C i 50C) pojemność NVP@C-PE-20 jest wyższa niż próbki niemodyfikowanej, co prawdopodobnie jest efektem lepszej dyspersji materiału węglowego w próbce po modyfikacji. Komercyjnie dostępny NVP wykazał najniższe wartości pojemności spośród przebadanych próbek, a dla prądu 50C ilość magazynowanej energii jest znikoma (0,63 mAh g⁻¹). Najwyższą poprawę pojemności w porównaniu do niemodyfikowanego NVP/C udało się uzyskać właśnie dla prądu 50C. Dla tak wysokich prądów materiał naładuje się do pełna w zaledwie minutę i 12 sekund. NVP@C-PE-5 oraz

NVP@C-PE-10 wykazują odpowiednio 43 mAh g⁻¹ oraz 44 mAh g⁻¹, co stanowi w obu przypadkach niemal 50% pojemności przy C/2.

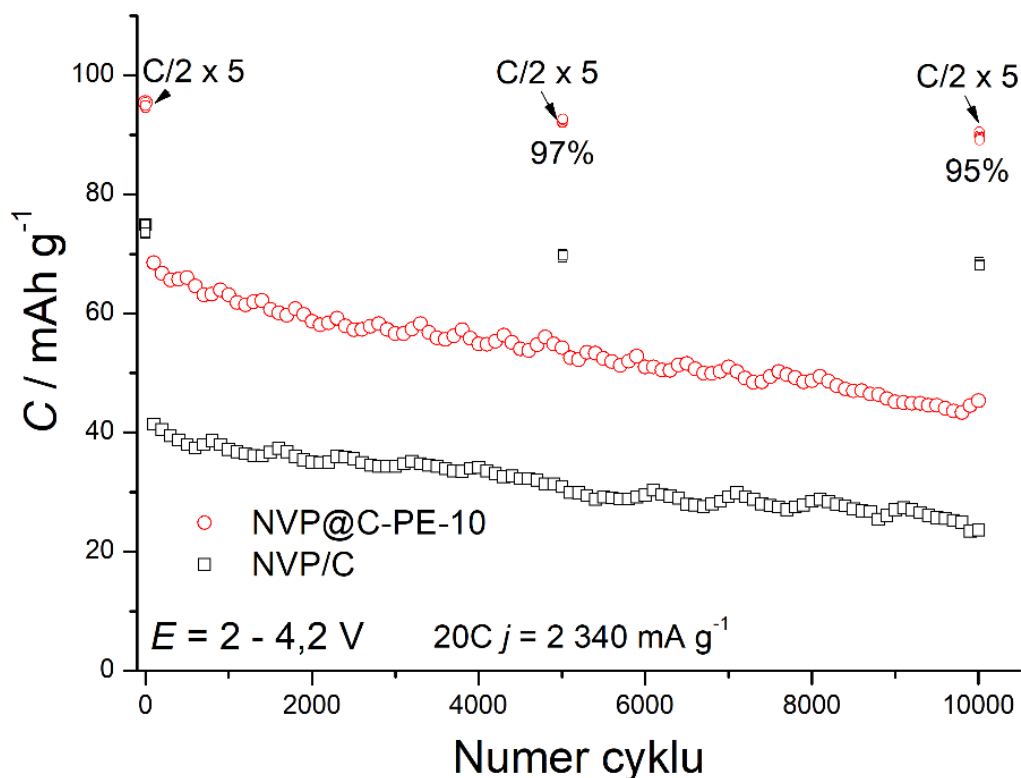


Rysunek 9.11 Porównanie pojemności materiału elektrodowego NVP/C, NVP dostępnego komercyjnie, oraz NVP modyfikowanego za pomocą emulsji Pickeringa (NVP@C-PE-X) a) dla różnych prądów z zakresu C/2 – 50C oraz b) wartości średnie wraz z odchyleniem standardowym w trakcie 200 cykli GCD prądem 1C (przed i po każdym 100 cyklach dla 1C wykonano 5 cykli dla C/2).

Dla porównania NVP/C w tych warunkach wykazuje zaledwie 22 mAh g⁻¹ (co stanowi 28% pojemności uzyskanej dla C/2). Wyższe wartości pojemności przy wysokich prądach ładowania/rozładowania dla wszystkich materiałów modyfikowanych za pomocą emulsji Pickeringa wskazują na znaczną poprawę przewodności elektronowej próbki, co najprawdopodobniej jest wynikiem równomiernego otoczenia cząstek NVP warstwą węglową. Pomiary stabilności pojemności przeprowadzono dla prądu 1C w ciągu 200 cykli ładowania/rozładowania (Rysunek 9.11b). Przed i po każdym 100 cyklach wykonano po

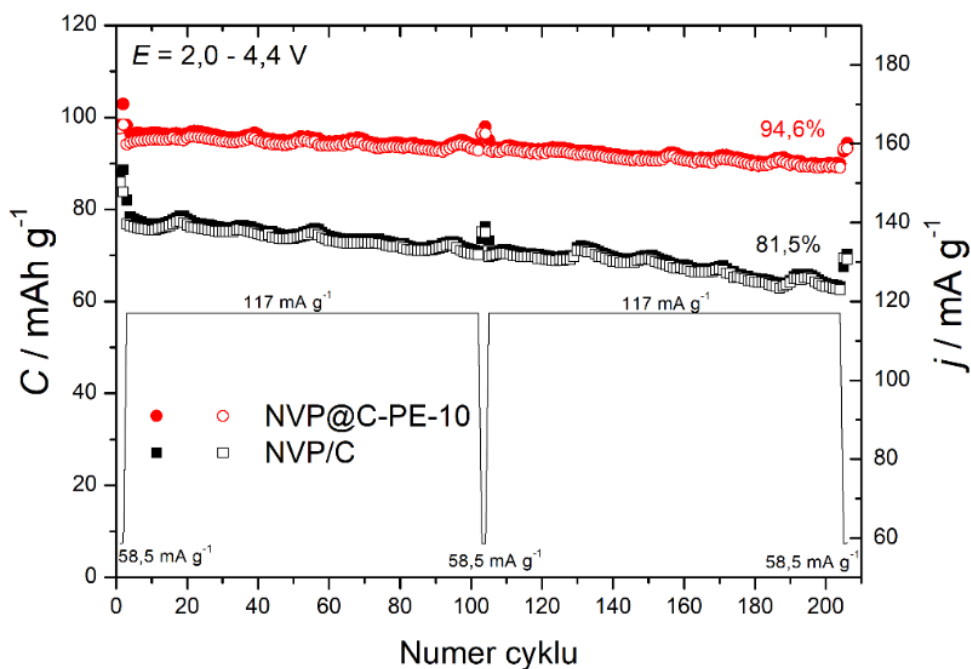
pięć cykli ładowania/rozładowania dla prądu C/2. Najwyższą i najniższą stabilnością w trakcie 200 cykli ładowania/rozładowania wykazały odpowiednio NVP@C-PE-10 (89,4%) oraz NVP-komercyjny (60%). Dla porównania NVP/C, NVP@C-PE-5 i NVP@C-PE-20 zachowują kolejno 79,5%, 86,0% i 86,6% początkowej pojemności dla prądu 1C. Przedstawione na wykresie (Rysunek 9.11b) pojemności są wartościami średnimi z zaznaczonym odchyleniem (wyliczona dla trzech różnych celek).

Zawartość węgla we wszystkich próbkach określono na podstawie analizy elementarnej (CHN). Węgiel stanowi odpowiednio: 4,5%, 10,3%, 26,3%, 10,7%, 42,5% masy próbek kolejno dla komercyjnego NVP, NVP/C, NVP@C-PE-5, NVP@C-PE-10 oraz NVP@C-PE-20. Jak pokazuje analiza składu węgla, materiał wykazujący najlepsze właściwości elektrochemiczne posiada zbliżoną zawartość węgla do materiału niemodyfikowanego (NVP/C). Poprawa właściwości elektrochemicznych musi zatem wynikać z lepszej dystrybucji węgla i/lub jego struktury. Brak korelacji pomiędzy ilością użytego GOx do modyfikacji, a ilością węgla w materiale po pirolizie jest zastanawiający. Przepływ gazu ustalany był za pomocą przepływomierza bez dokładnej regulacji – stąd wzrost szybkości przepływu gazu przez piec rurowy skutkuje zmniejszeniem ilości materiału węglowego w próbce po syntezie. Przyczyną niskich wartości pojemności dla NVP@C-PE-20 jest prawdopodobnie zbyt duża zawartość węgla w próbce. Sód magazynowany jest bowiem głównie w materiale aktywnym ($\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$), a więc zbyt duża ilość węgla jest niepożądana – nie przyczynia się do zwiększenia pojemności, a jednocześnie stanowi znaczną część masy próbki – tym samym zmniejszając pojemność właściwą materiału elektrodowego. Dla materiału wykazującego najlepsze właściwości elektrochemiczne: NVP@C-PE-10 przeprowadzono również badanie stabilności pracy dla prądu 20C ($j = 2340 \text{ mA g}^{-1}$) w trakcie 10 tysięcy cykli ładowania/rozładowania (Rysunek 9.12). Przed i po każdym 5 tysiącach cykli wykonano 5 cykli prądem C/2. Wartość pojemności dla prądu 20C po 10 000 cykli spadła z 68 mAh g^{-1} do 43 mAh g^{-1} , czyli o 33%. Bardzo istotne jest jednak zachowanie wysokiej wartości pojemności przy niskim prądzie ładowania C/2. Po 10000 cykli dla 20C pojemność dla prądu C/2 zmalała zaledwie o 5% w porównaniu do pojemności pierwszego cyklu (również C/2). Przy założeniu, że bateria wytworzona na bazie tego materiału katodowego ładowana jest raz dziennie, jej czas życia (do momentu spadku pojemności do 80% wartości początkowej) wynosiłby ponad 13 lat. Dla porównania, niemodyfikowany materiał zachowuje po 10 000 cykli prądem 20 C 57% pojemności dla 20C i niecałe 91% dla prądu C/2.



Rysunek 9.12 Wartości pojemności materiału NVP@C-PE-10 w trakcie 10 000 cykli GCD w zakresie 2,0 - 4,2 V dla prądu 20C. Przed i po każdym 5 tysiącach cykli wykonano 5 cykli prądem C/2.

Dla szerszego zakresu pracy (2,0 V - 4,4 V) pojemności dla obu materiałów: NVP/C oraz NVP@C-PE-10 są wyższe (Rysunek 9.13). Dla modyfikowanego materiału uzyskano 95 mAh g⁻¹ (prąd 1C) w porównaniu do 92,5 mAh g⁻¹ dla węższego zakresu pracy (2,0 V - 4,2 V). Natomiast wzrost pojemności dla NVP/C jest wyższy i wynosi 77 mAh g⁻¹ dla szerszego zakresu w porównaniu do 71 mAh g⁻¹ dla węższego zakresu: 2 - 4,2 V. Stabilność w szerszym zakresie pracy spada wyraźniej dla materiału niemodyfikowanego i po 200 cyklach ładowania/rozładowania (dla 1C) wynosi 81,5% w porównaniu do 89% dla węższego zakresu potencjałów. Z kolei materiał modyfikowany wykazuje lepszą stabilność pracy 94,6% (dla zakresu 2,0 - 4,4 V) i prądu 1C.

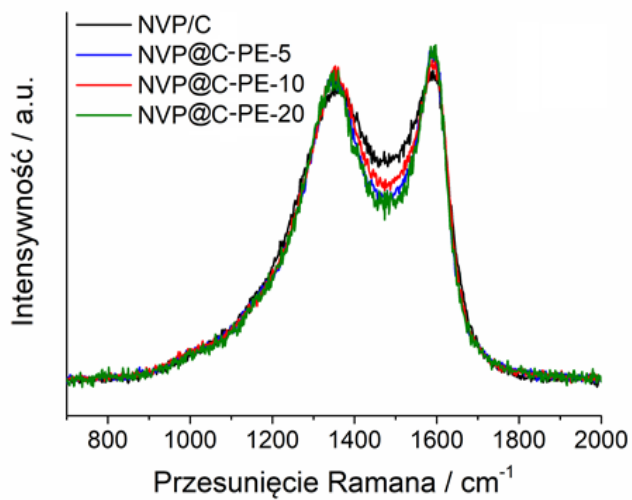


Rysunek 9.13 Badanie stabilności pracy dla prądu dla NVP@C-PE-10 oraz NVP/C dla 200 cykli prądem 1C w zakresie potencjałów 2,0 - 4,4 V. Przed i po każdym 100 cyklach 1C wykonano 2 cykle GCD prądem C/2.

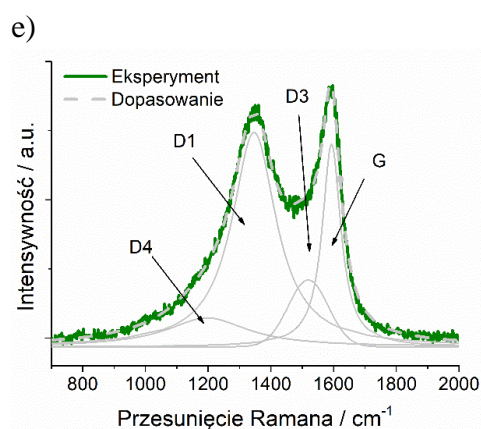
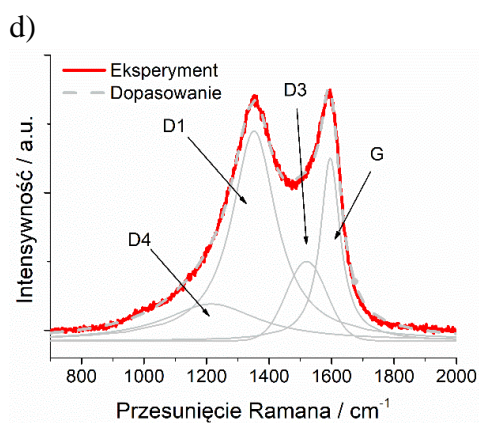
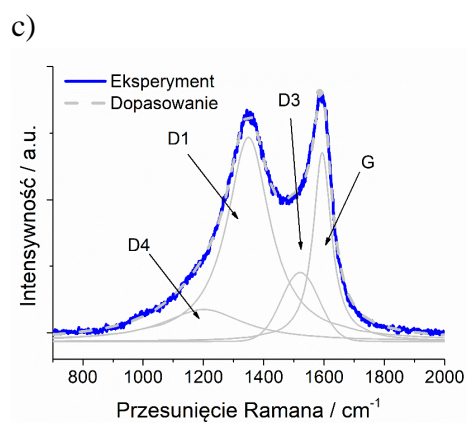
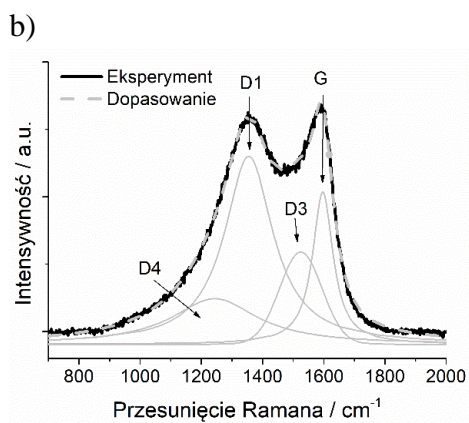
Na Rysunku 9.14a przedstawiono widma Ramana I rzędu dla NVP/C oraz trzech próbek po modyfikacji z wytworzeniem emulsji Pickeringa: NVP@C-PE-5, NVP@C-PE-10 oraz NVP@C-PE-20. Widma wszystkich badanych próbek ujawniają dwa charakterystyczne pasma: pasmo D przy około $1350 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$, pochodzące od nieuporządkowanych warstw grafenowych i pasmo G przy około $1590 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$, które przypisuje się idealnej sieci grafitowej [263]. Dokładnej analizy widm I rzędu przeprowadzono zgodnie z pracą Sadezky'ego i współpracowników [264]. Dokonano dopasowania widm za pomocą 4 pasm składowych: D4, D1, D3 oraz G i przedstawiono na Rysunku 9.14 b) NVP/C, c) NVP@C-PE-5, d) NVP@C-PE-10 oraz e) NVP@C-PE-20. Pasma D4 przypisuje się nieuporządkowanym warstwom grafenowym oraz zanieczyszczeniom jonowym, zaś pasmo D3 węglom amorficznym. Analizując stosunek intensywności pasm D1 do G oraz stosunek powierzchni tych pasm można ocenić stopień uporządkowania materiału węglowego w próbce.

Dane uzyskane z dopasowania widm Ramana materiałów NVP syntezowanych przy użyciu metody Pickeringa, pozycje pasm, ich intensywności (I) oraz powierzchnie (A) zestawiono dla przebadanych materiałów w Tabeli 9.2. Warto zauważyć, że wszystkie kompozyty syntezowane przy użyciu emulsji Pickeringa wykazują niższe stosunki I_{D1}/I_G oraz A_{D1}/A_G w porównaniu do próbki referencyjnej NVP/C. Świadczy to o bardziej uporządkowanej

strukturze węgla obecnej w kompozytach NVP@C-PE w porównaniu do NVP/C. Wśród próbek syntezowanych metodą z zastosowaniem emulsji Pickeringa tylko NVP@C-PE-10 posiada taką samą ilość węgla, co próbka odniesienia NVP/C. Co ciekawe kompozyt NVP@C-PE-10 wykazuje znacznie lepsze właściwości elektrochemiczne niż próbka NVP/C. Sugeruje to, że wpływ na właściwości elektrochemiczne może mieć również rozmieszczenie i struktura węgla, a nie tylko jego ilość.



a)



Rysunek 9.14 a) Porównanie widm Ramana dla NVP/C oraz materiałów po modyfikacji za pomocą emulsji Pickeringa oraz dopasowania widm dla b) NVP/C, c) NVP@C- PE- 5, d) NVP@C-PE-10, e) NVP@C-PE-20.

Tabela 9.2 Dane uzyskane z dopasowania widm Ramana materiałów NVP syntezowanych przy użyciu metody Pickeringa, pozycje pasm, ich intensywności (*I*) oraz powierzchnie (*A*).

	D4			D1			D3			G			<i>I_{D1}/I_G</i>	<i>A_{D1}/A_G</i>
	pozycja / cm ⁻¹	<i>I</i>	<i>A</i>	pozycja / cm ⁻¹	<i>I</i>	<i>A</i>	pozycja / cm ⁻¹	<i>I</i>	<i>A</i>	pozycja / cm ⁻¹	<i>I</i>	<i>A</i>		
NVP/C	1244	0.17	19.03	1355	0.70	48.48	1525	0.34	15.09	1597	0.56	17.39	1.23	2.79
NVP@C-PE-5	1200	0.12	14.18	1350	0.77	52.91	1521	0.26	11.29	1594	0.71	21.62	1.08	2.45
NVP@C-PE-10	1215	0.13	16.73	1352	0.76	50.44	1520	0.29	12.46	1596	0.66	20.36	1.15	2.47
NVP@C-PE-20	1197	0.10	12.29	1347	0.77	54.27	1519	0.24	10.98	1593	0.73	22.46	1.06	2.42

9.3. Modyfikacja syntezy poprzez wytworzenie cząstek NVP w matrycy hydrożelu: zredukowanego tlenku grafenu

Jak pokazują doniesienia literaturowe [265], w trakcie procesu hydrotermalnego w podwyższonej temperaturze z wodnej zawiesiny tlenku grafenu (GOx) powstaje hydrożel o trójwymiarowej, porowatej strukturze, a sam tlenek grafenu ulega redukcji. Podczas procesu hydrotermalnej redukcji tlenku grafenu zachodzi wydzielanie gazowych produktów CO oraz CO₂ oraz desorpcja wody. Wartości pH zawiesiny GOx wpływają znacząco na właściwości uzyskanego hydrożelu: wielkości porów, grubości ścian porowatej struktury, gęstość, powierzchnie właściwą oraz przewodność elektronową. Ostatnia właściwość hydrożeli (uzyskanych przy różnych wartościach pH zawiesiny GOx) jest wyższa dla niższych pH i wynosi $12,4 \pm 0,2 \text{ mS cm}^{-1}$ dla $\text{pH} = 2,04$. Niska wartość pH tlenku grafenu wpływa również na uzyskanie hydrożelu o bardziej kompaktowej budowie i wyższej gęstości.



Rysunek 9.15 Przykładowy hydrożel zredukowanego tlenku grafenu z cząstkami prekursora NVP, otrzymany podczas syntezy hydrotermalnej.

Ponadto, zauważono, że pH kwasu askorbinowego użytego do syntezy NVP/C w 70 ml wody dejonizowanej wynosi 2,57 i jest zbliżone do pH zawiesiny tlenku grafenu 2 g L^{-1} ($\text{pH} = 2,50$). Postanowiono zatem wykorzystać obie informacje do kolejnej modyfikacji syntezy NVP. Kwas askorbinowy wykorzystywany w syntezie NVP/C zastąpiłam tlenkiem grafenu w formie zawiesiny o stężeniu od 1 g L^{-1} do $6,8 \text{ g L}^{-1}$. Pozostałe etapy syntezy były niemal jednakowe, jak w przypadku NVP/C z tą różnicą, że po reakcji hydrotermalnej otrzymywałam hydrożel zredukowanego tlenku grafenu (Rysunek 9.15), który zamiast homogenizacji ultradźwiękami poddano przemywaniu wodą dejonizowaną. Uzyskany prekursor NVP w matrycy hydrożelu tlenku grafenu wysuszono w 120°C przez noc w atmosferze powietrza, a następnie poddano wstępnemu wygrzewaniu oraz pirolizie.

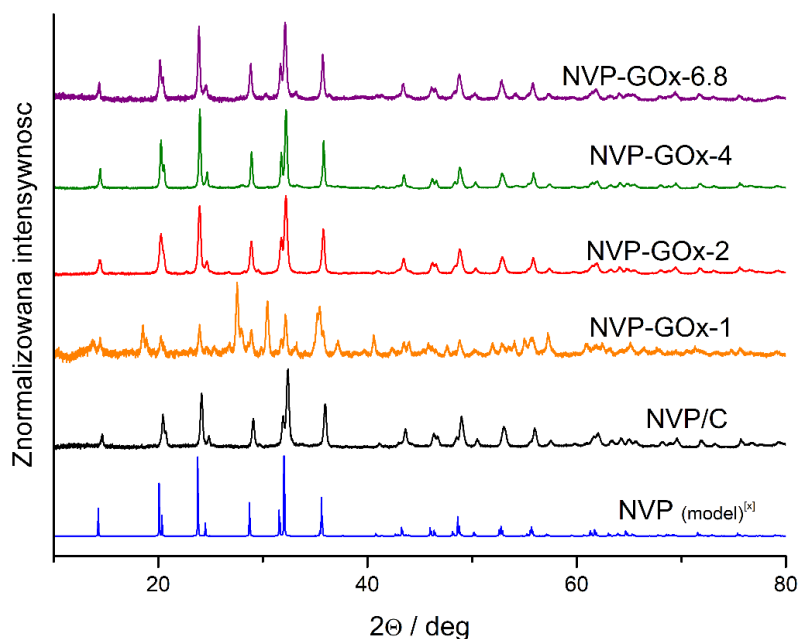
W rezultacie otrzymano NVP w matrycy węglowej. W zależności od stężenia zawiesiny tlenku grafenu, który został użyty do syntezy, nazwa próbek po pirolizie przedstawia się następująco: NVP-GO_x-X, gdzie X oznacza stężenie zawiesiny tlenku grafenu wyrażoną w mg ml⁻¹. W Tabeli 9.3 przedstawiono stężenia zawiesin tlenku grafenu użytych do syntezy materiałów katodowych wraz z odpowiadającą wartością pH.

Tabela 9.3 Stężenie zawiesin tlenku grafenu (GO_x) wykorzystanych do syntezy NVP wraz z odpowiadającym pH.

Ilość GO _x / mg ml ⁻¹	pH
1	2,84
2	2,51
4	2,36
6,8	2,13

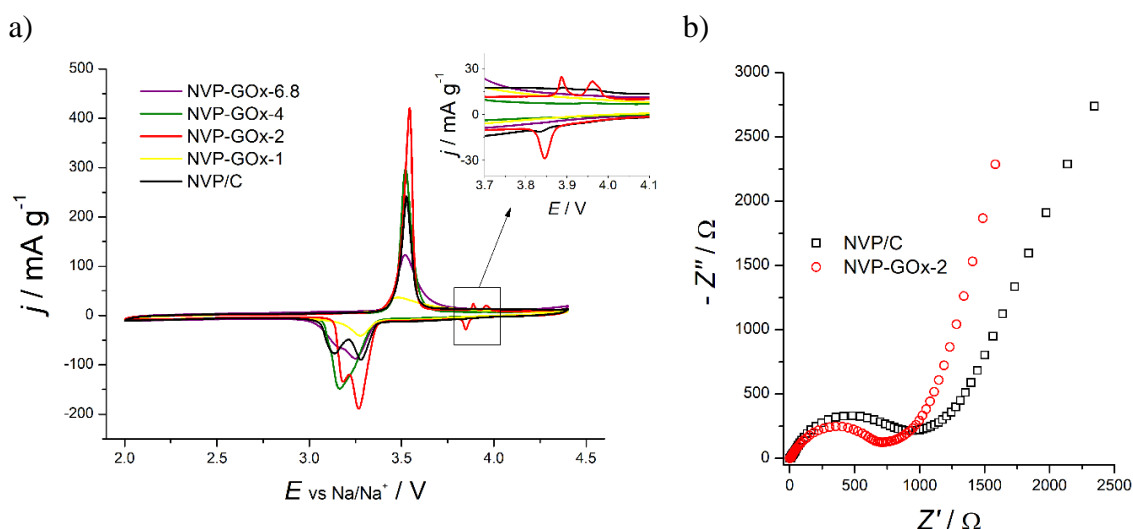
Im większa zawartość tlenku grafenu w zawiesinie, tym niższe pH, co może być wywołane większą ilością grup karboksylowych dla zawiesiny o większej zawartości GO_x. Dla wszystkich wytworzonych materiałów elektrodowych po procesie hydrotermalnym uzyskano prekursor w formie hydrożelu.

Badania XRD (Rysunek 9.16) wykazały, że w procesie modyfikacji syntezy NVP/C udało się otrzymać strukturę krystalograficzną fosforanu sodowo-wanadowego bez zanieczyszczeń dla materiałów NVP-GO_x-2, NVP-GO_x-4 oraz NVP-GO_x-6.8 w przeciwieństwie do materiału NVP- GO_x-1 (syntezy z wykorzystaniem zawiesiny GO_x o stężeniu 1 g L⁻¹).



Rysunek 9.16 Dyfraktogramy materiałów NVP-GOx-X po pirolizie, (gdzie X oznacza stężenie zawiesiny GOx użytej do syntezy) w porównaniu z dyfraktogramem dla NVP/C oraz modelowego dyfraktogramu pojedynczego kryształu NVP wygenerowanego dzięki oprogramowaniu Vesta[®] (model^[X] - [144]) na podstawie [107]; długość fali 1,54 Å.

Badania elektrochemiczne prowadzono podobnie, jak w przypadku materiałów modyfikowanych za pomocą emulsji Pickeringa. Wykresy CV dla NVP/C oraz NVP-GOx-X (X = 1, 2, 4 lub 6.8) przedstawiono na Rysunku 9.17a. Reakcja redoks zachodzi dla potencjału ok. 3,4 V i związana jest ze stopniem utlenienia wanadu (V^{3+}/V^{4+}). Pik redukcji uległ rozszczepieniu na dwa oddzielne dla wszystkich materiałów katodowych za wyjątkiem NVP-GOx-1. NVP-GOx-2 wykazuje ponadto drugi zestaw pików redoks zlokalizowanym przy potencjale ok. 3,9 V. Druga para związana jest ze zmianą stopnia utlenienia wanadu z V^{4+}/V^{5+} i w tym wypadku to pik utleniania rozszczepiony jest na dwa. Omawiane piki redoks zlokalizowane są przy potencjałach (3,88 V i 3,96 V dla utleniania) oraz 3,85 V dla redukcji.

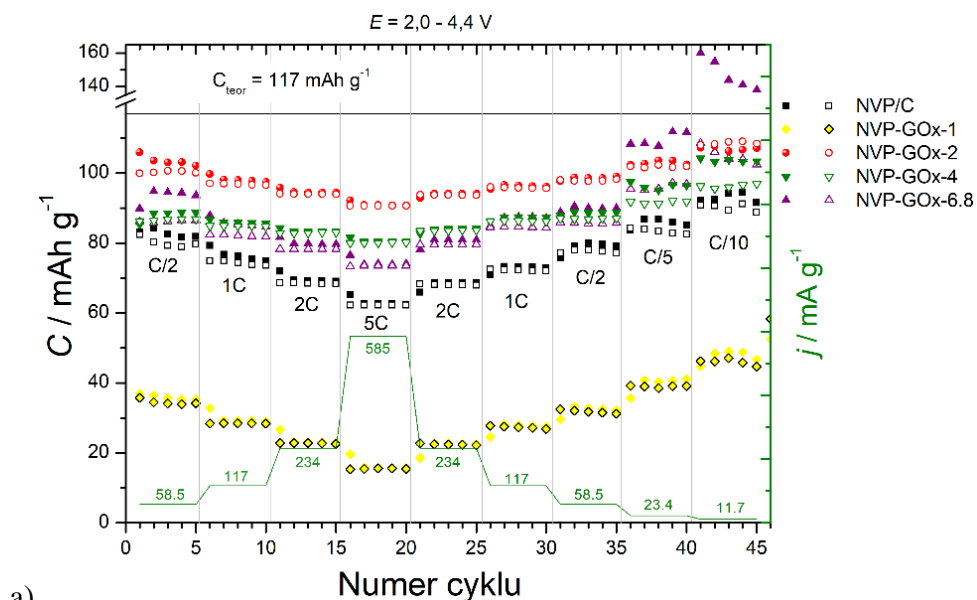


Rysunek 9.17 Porównanie a) krzywych CV dla szybkości skanowania $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ dla NVP-GOx-X oraz b) zależności urojonej części impedancji od części rzeczywistej (wykres Nyquista) dla niemodyfikowanego NVP/C oraz NVP-GOx-2.

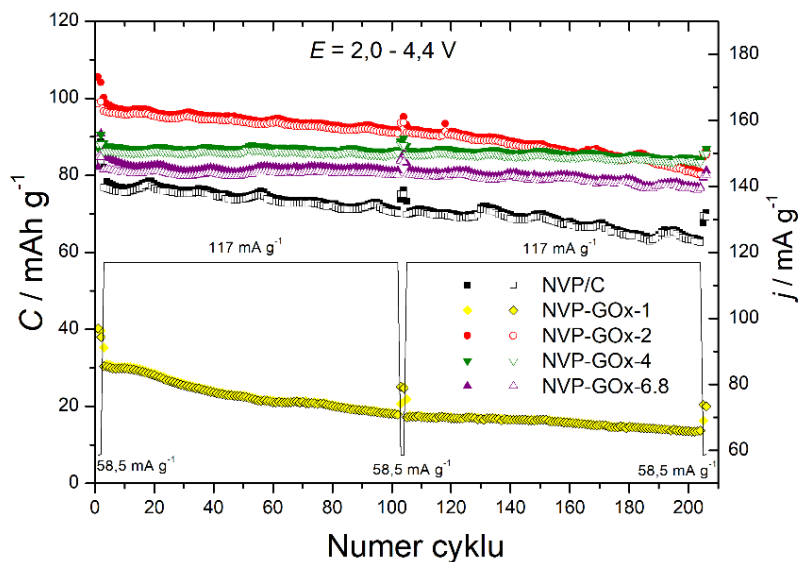
Chen et al. [266] również uzyskali dodatkową parę pików redoks (dla potencjału $4,1 \text{ V}$) poprzez domieszkowanie NVP chromem ($\text{Na}_3\text{V}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$). Podczas pomiarów map rozkładu pierwiastków (EDX) nie zaobserwowano obecności pierwiastków innych niż Na, V, P oraz C i O. Z kolei elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna pokazuje, że opór przeniesienia ładunku w przypadku próbki modyfikowanej jest niższy niż dla niemodyfikowanego NVP/C, o czym świadczy mniejsza średnica pierwszego półkola na wykresie Nyquista (Rysunek 9.17b).

Wartości pojemności zmierzone dla różnych prądów ładowania/rozładowania przedstawiono na Rysunku 9.18a. Najwyższą pojemność dla prądu $C/2$ wykazał NVP-GOx-2: 100 mAh g^{-1} . Pojemności dla NVP-GOx-1 są zdecydowanie niższe w porównaniu do pozostałych materiałów katodowych. Dla tego związku nie udało się uzyskać odpowiedniej struktury krystalograficznej typu NASICON. Podczas syntezy wanad podlega procesowi redukcji z V^{5+} do V^{3+} , za co odpowiada w standardowej syntezie dodatek kwasu (np. askorbinowego) lub tlenek grafenu w zaproponowanej modyfikacji syntezy. Można podejrzewać, że ilość tlenku grafenu podczas syntezy materiału NVP-GOx-1 była niewystarczająca do pełnej redukcji wanadu, przez co nie uzyskano czystej struktury krystalograficznej typu NASICON. Najwyższa zmierzona wartość pojemności rozładowania dla NVP-GOx-2 wynosiła 109 mAh g^{-1} dla prądu $C/10$. Warto zwrócić uwagę na wysokie wartości pojemności ładowania (w porównaniu do rozładowania) dla materiałów NVP-GOx-4 oraz NVP-GOx-6.8. Wynik ten wskazuje, że więcej sodu opuszcza strukturę materiału elektrodowego niż ponownie do niej dociera w procesie

rozładowania w rezultacie prowadząc do zniszczenia struktury typu NASICON. Po cyklach GCD prądami C/10 i C/20 przypadku NVP-GOx-4 i NVP-GOx-6.8 materiał traci pojemność i po ponownym pomiarze dla C/2 oba materiały wykazują znacznie niższe wartości pojemności. Przeciwnie w przypadku NVP-GOx-2, który (po pomiarach C/10) zachowuje niemal 100% pojemności dla C/2 z pierwszych pięciu cykli.



a)

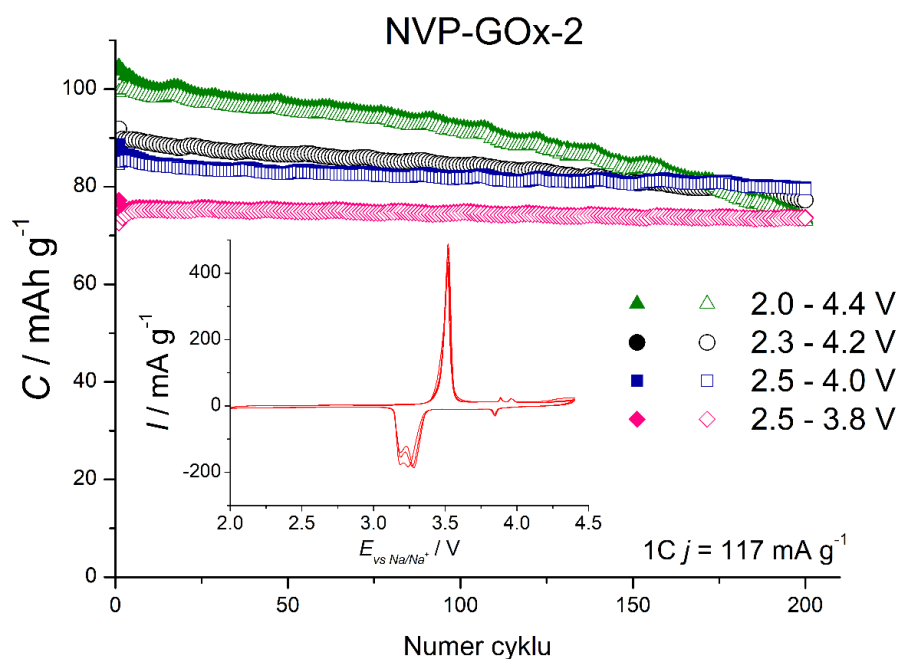


b)

Rysunek 9.18 a) Wartości pojemności dla różnych prądów ładowania/rozładowania oraz b) stabilność pracy w trakcie 200 cykli ładowania/rozładowania prądem 1C, przed i po każdym 100 cyklach 1C wykonano dla 2 cykle GCD prądem C/2; $E = 2,0 - 4,4$ V.

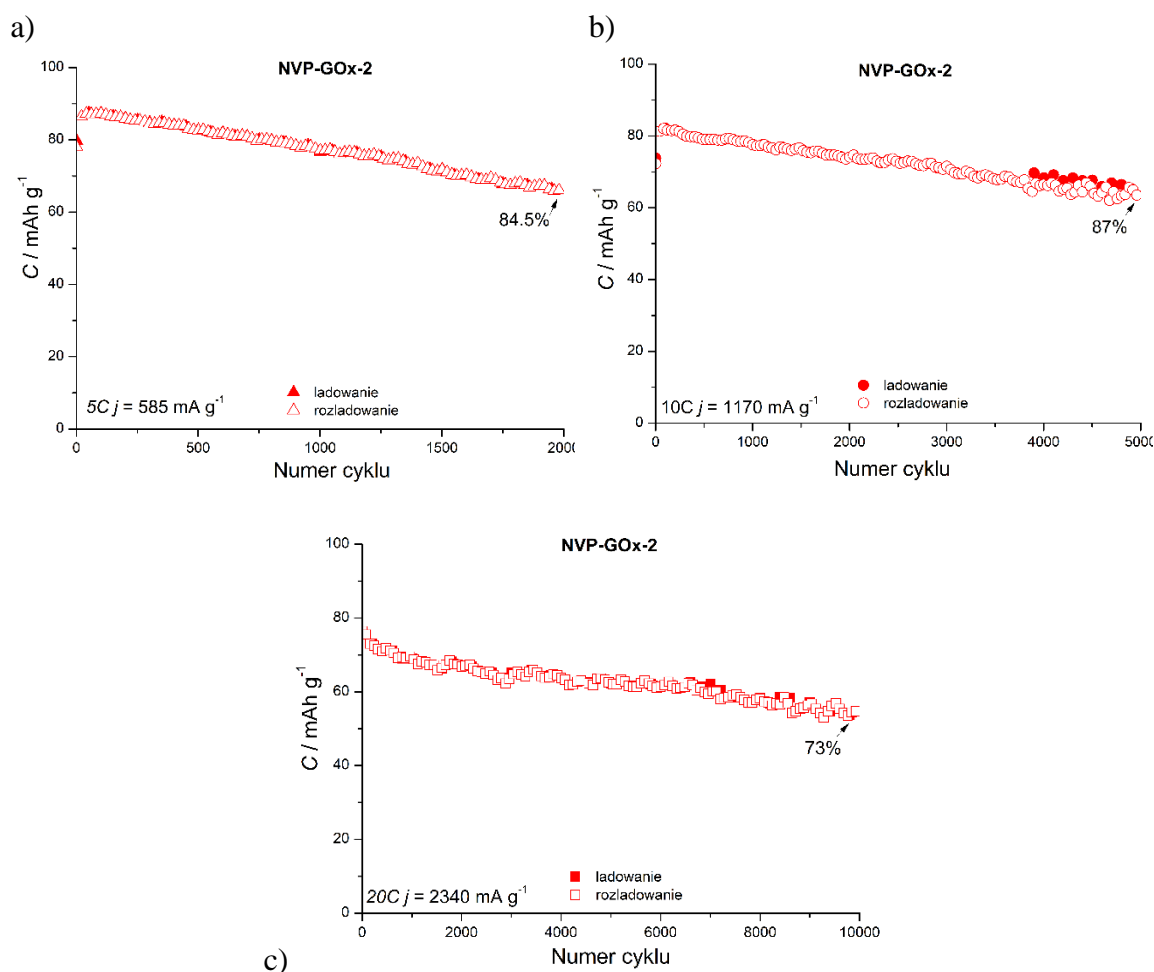
Badania elektrochemiczne pokazały poprawę pojemności dla trzech z czterech modyfikacji (NVP-GOx-2, NVP-GOx-4 oraz NVP-GOx-6.8) w porównaniu do materiału (NVP/C). W zakresie potencjałów 2,0 – 4,4 V, dla prądu ładowania/rozładowania C/2 badane

materiały wykazują pojemność: 80,1 mAh g⁻¹, 34,5 mAh g⁻¹, 100,3 mAh g⁻¹, 86,6 mAh g⁻¹ oraz 86,2 mAh g⁻¹ odpowiednio dla NVP/C, NVP-GOx-1, NVP-GOx-2, NVP-GOx-4 oraz NVP-GOx-6.8. Najlepsza modyfikacja, z wykorzystaniem tlenku grafenu w ilości 2 g L⁻¹ pozwala na uzyskanie wysokich wartości pojemności 90.6 mAh g⁻¹ dla wysokich prądów: 5C, co stanowi ponad 90% pojemności uzyskanej dla prądu C/2 (Rysunek 9.18a). Z kolei niemodyfikowany materiał NVP/C osiąga dla 5C pojemność 62.2 mAh g⁻¹, co stanowi zaledwie 77% początkowej pojemności zmierzonej dla prądu C/2. Pomiar stabilności pojemności dla prądu 1C podczas 200 cykli ładowania/rozładowania prądem przedstawiono na Rysunku 9.18b. Najmniej stabilny okazał się NVP/C, osiągając w ostatnim cyklu (dla 1C) zaledwie 81% pojemności początkowej, natomiast najbardziej stabilny - NVP-GOx-4. Zachowuje on aż 94% początkowej pojemności po 200 cyklach GCD (1C). Pojemność materiału NVP-GOx-2 również szybko maleje w czasie pracy, osiągając 83% początkowej pojemności (dla 1C) po 200 cyklach ładowania/rozładowania. Analiza elementarna dla materiału NVP-GOx-2 pokazała, że zawartość węgla jest na poziomie 9,8% (wagowo) i jest zbliżona do ilości węgla w NVP/C (10,3%). Udało się zatem poprawić pojemność fosforanu sodowo-wanadowego poprzez bardziej jednorodne rozłożenie węgla w materiale katodowym NVP-GOx-2. Zawartość węgla w pozostałych materiałach NVP-GOx-1, NVP-GOx-4 oraz NVP-GOx-6.8 wynosi odpowiednio 0,6%, 15,2% oraz 13,9%. Obecność węgla jest kluczowa do osiągnięcia odpowiedniej przewodności materiału NVP, stąd też nie dziwi niska pojemność dla NVP-GOx-1. Ponownie różnica w zawartości węgla w próbkach może wynikać z różnic w przepływie Argonu w trakcie syntezy.



Rysunek 9.19 Stabilność pracy materiału NVP-GOx-2 dla prądu 1C w trakcie 200 cykli dla prądu 1C, mierzona w różnych zakresach pracy.

Dzięki zmniejszeniu potencjałowego zakresu pracy materiału NVP-GOx-2 stabilność po 200 cyklach ładowania/rozładowania prądem 1C rośnie (Rysunek 9.19). Przykładowo, po redukcji okna potencjałowego do 2,3 – 4,2 V materiał zachowuje niemal 89% początkowej pojemności. Dalsze ograniczenie górnego potencjału pracy do 4 V (2,5 – 4,0 V) pozwala uzyskać nawet 94% początkowej pojemności. Wysoka pojemność dla najszerszego zakresu potencjałowego związana jest prawdopodobnie z rozkładem elektrolitu, który jednocześnie będzie wpływał na szybki spadek pojemności w czasie pracy. Z kolei zmniejszenie zakresu pracy do 3.8 V względem Na/Na⁺ powoduje, że nie zachodzi drugi proces de/insercji jonów sodu związanych ze zmianą stopnia utlenienia wanadu z V⁴⁺/V⁵⁺, a pojemność zmniejsza się tym samym do poziomu ok. 74 mAh g⁻¹. Można zatem oszacować udział drugiego zestawu pików redoks w całkowitej pojemności materiału. Para pików redoks zlokalizowana przy potencjale 3,9 V zwiększa pojemność materiału o około 13%.

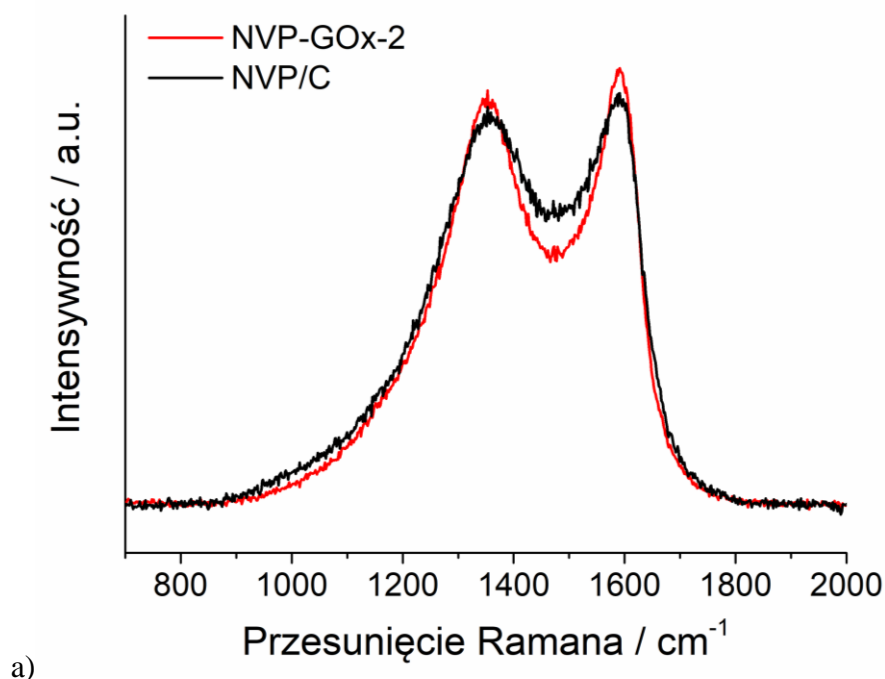


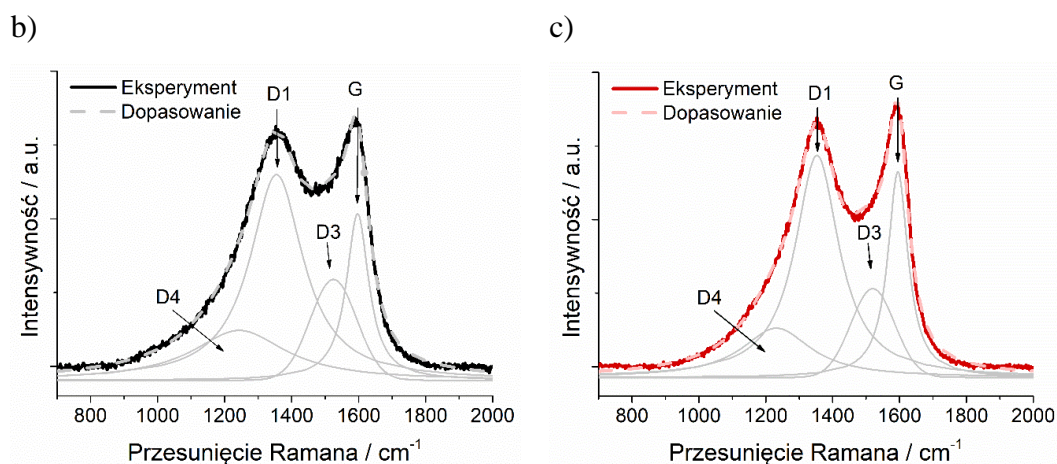
Rysunek 9.20 Wartości pojemności w trakcie cykli ładowania/rozładowania prądem a) 5C, b) 10C oraz c) 20C dla materiału NVP-GOx-2 w układzie półogniwa w zakresie potencjałów 2,0 – 4,2 V.

Przeprowadzono również badania stabilności pojemności dla wyższych prądów: 5C, 10C oraz 20C w ograniczonym zakresie potencjałów do 2,0 – 4,2 V (Rysunek 9.20a-c). Wykorzystane prądy wynoszą odpowiednio: 0,585 A g⁻¹, 1,17 A g⁻¹ oraz 2,34 A g⁻¹. Stabilność pojemności po dwóch tysiącach cykli dla prądu 5C wyniosła 84,5%. Po 5 tysiącach cykli dla prądu 10 C materiał zachowuje 87% początkowej pojemności, natomiast w trakcie 10 tysięcy cykli ładowania/rozładowania prądem 20C – pojemność utrzymuje się na poziomie 73% (w porównaniu do pojemności pierwszego cyklu). Qi wraz ze współpracownikami [267] uzyskali stabilność niemal 90% po 2 tysiącach cykli ładowania/rozładowania prądem 20C. Wynik ten jest zbliżony do wartości uzyskanej przeze mnie, czyli 88% początkowej pojemności. Jednakże, pojemność zmierzona przez Qi i innych [267] przyjmuje wyższe wartości – prawdopodobnie ze względu na zastosowany elektrolit: 1,0 mol·L⁻¹ NaClO₄ in EC/DMC (1:1 objętościowo) z dodatkiem 5% FEC. Ze względu na wybuchowe właściwości soli NaClO₄ unika się jego wykorzystania w przemyśle [268]. Wysokie wartości pojemności uzyskiwane

w elektrolitach tego typu nie będą miały odzwierciedlenia w zastosowaniu komercyjnym, gdzie wykorzystuje się między innymi elektrolity oparte na soli NaPF_6 . Stąd też sześćfluorofosforan sodu rozpuszczony w rozpuszczalnikach węglanowych stanowi idealny elektrolit w badaniach baterii sodowo-jonowych, a także w firmach typu start-up.

Widma Ramana I rzędu dla NVP/C oraz modyfikowanego NVP wykazującego najlepsze właściwości elektrochemiczne zestawiono na Rysunku 9.21a. Pasmo przypisywane obecności nieuporządkowanego węgla D1 zlokalizowane jest w przypadku obu materiałów w okolicach 1355 cm^{-1} , natomiast pasmo G przy 1595 cm^{-1} . Analizę widm I rzędu przeprowadzono zgodnie z pracą Sadezky'ego et al. [264] za pomocą 4 pasm składowych: D4, D1, D3 oraz G i przedstawiono na Rysunkach 9.21b (NVP/C) oraz 9.21c (NVP-GO_x-2). Dane uzyskane z dopasowania widm Ramana dla NVP-GO_x-2 oraz próbki referencyjnej NVP/C, pozycje pasm, ich intensywności (*I*) oraz powierzchnie (*A*) zestawiono dla badanych materiałów w Tabeli 9.4.





Rysunek 9.21 a) Porównanie widm Ramana dla NVP-GOx-2 oraz NVP/C; dopasowania pasm dla b) NVP/C oraz c) NVP-GOx-2.

Materiał uzyskany w wyniku modyfikacji z wytworzeniem hydrożelu tlenku grafenu wykazał niższy stosunek intensywności (I_{D1}/I_G) oraz powierzchni pasm (A_{D1}/A_G), w porównaniu do materiału NVP/C (bez dodatku GOx). Świadczy to o lepszym uporządkowaniu struktur węglowych obecnych w materiale modyfikowanym. Oba badane materiały, podobnie jak w przypadku próbek modyfikowanych za pomocą emulsji Pickeringa, wykazują podobną zawartość węgla: 10,3% (NVP/C) oraz 9,8% (NVP-GOx-2). Ten ostatni pomimo niższej ilości węgla na gram próbki wykazuje wyższą pojemność. Ponownie, w wyniku modyfikacji udało się uzyskać bardziej uporządkowaną strukturę węgla w porównaniu do NVP/C. Tak jak w przypadku modyfikacji za pomocą emulsji Pickeringa, tak i w przypadku syntezy z wytworzeniem tlenku grafenu, udowodniono, że struktura węgla i jego rozmieszczenie w próbce materiału aktywnego jest bardzo ważne do uzyskania pożądaných właściwości elektrochemicznych.

Tabela 9.4. Dane uzyskane z dopasowania widm Ramana materiałów NVP syntezowanych przy użyciu metody wykorzystując hydrożel zredukowanego tlenku grafenu, pozycje pasm, ich intensywności (I) oraz powierzchnie (A).

	D4			D1			D3			G			I_{D1}/I_G	A_{D1}/A_G
	pozycja / cm^{-1}	<i>I</i>	<i>A</i>	pozycja / cm^{-1}	<i>I</i>	<i>A</i>	pozycja / cm^{-1}	<i>I</i>	<i>A</i>	pozycja / cm^{-1}	<i>I</i>	<i>A</i>		
NVP/C	1244	0.17	19.03	1355	0.70	48.48	1525	0.34	15.09	1597	0.56	17.39	1.23	2.79
NVP-GO_x-2	1231	0.17	16.08	1353	0.75	48.58	1520	0.30	13.80	1595	0.70	21.54	1.08	2.25

10. PODSUMOWANIE

Prowadzone przeze mnie badania właściwości strukturalnych oraz elektrochemicznych materiałów kompozytowych w zastosowaniu do magazynowania energii elektrycznej są szeroko zakrojone. Obejmują różne rodzaje materiałów elektrodowych, m.in. polimer przewodzący – PEDOT; materiały węglowe magazynujące energię głównie w procesie fizycznym (podwójnej warstwy elektrycznej na granicy elektroda-elektrolit) – węgle aktywowane pozyskiwane z biomasy, nanorurki węglowe; struktury metaloorganiczne o rozwiniętej powierzchni właściwej – MOF z centrum kobaltowym: CoBDC oraz CoBTC oraz niemniej ważne materiały katodowe o strukturze typu NASICON – NVP. Wszystkie badane materiały mają jedną wspólną cechę – są idealnymi kandydatami do tworzenia materiałów elektrodowych o wysokiej gęstości mocy charakteryzując się stosunkowo wysokimi pojemnościami dla dużych prądów ładowania/rozładowania.

W powyższej pracy szukałam korelacji pomiędzy strukturą materiałów elektrodowych a uzyskiwanymi właściwościami elektrochemicznymi. Komentowałam również konieczność odpowiedniego doboru rozmiaru jonów w elektrolicie do porowatości materiału elektrodowego.

W ramach prowadzonych badań wytworzyłam szereg kompozytów składających się z elementów o różnych mechanizmach magazynowania ładunku elektrycznego. Połączenie polimeru przewodzącego (PEDOT) z nanomateriałami węglowymi (utleniane wielościenne nanorurki węglowe, oxMWCNTs oraz tlenek grafenu, GOx) przyczyniło się do poprawy zarówno pojemności jak i stabilności materiału kompozytowego. Usztywnienie struktury kompozytu poprzez wprowadzenie do matrycy polimerowej nanorurek węglowych pozwoliło ograniczyć znaczne zmiany objętości materiału elektrodowego w czasie ładowania i rozładowania, a tym samym niszczenie struktury polimeru.

Analiza Conway'a-Dunna oraz Trasatiego pozwoliła określić udział pojemności ograniczonej dyfuzyjnie (pojemnościowy charakter magazynowania ładunku) w całkowitej pojemności trójskładnikowych kompozytów: PEDOT/GOx/oxMWCNTs.

Opracowałam dwie metody syntezy fosforanu sodowo-wanadowego, które zostały zgłoszone do nadania ochrony patentowej. Pierwsza modyfikacja syntezy opiera się na

wytworzeniu emulsji Pickeringa stabilizowanej cząstkami tlenku grafenu, przez co uzyskałam materiał typu rdzeń-otoczka. Równomierna dyspersja węgla w strukturach typu NASICON jest kluczowa do osiągnięcia odpowiedniej przewodności materiału elektrodowego. Obrazy SEM oraz TEM potwierdzają wytworzenie cienkiej, o grubości rzędu kilku nanometrów otoczki węglowej wokół cząstek NVP. Równomierne pokrycie cząstek materiału katodowego przewodzącą warstwą węgla pozwoliło uzyskać wyższe pojemności oraz lepszą stabilność w trakcie wielu cykli ładowania/rozładowania w porównaniu do materiału niemodyfikowanego. Jak pokazują wyniki elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS) opór związany z przeniesieniem ładunku na granicy elektroda/elektrolit jest mniejszy dla struktury typu rdzeń@otoczka w porównaniu do materiału o niejednorodnym rozkładzie węgla.

Druga zaproponowana modyfikacja syntezy NVP (zol-żel) opiera się na syntezie cząstek $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ w przewodzącej matrycy węglowej bazującej na hydrożelu zredukowanego tlenku grafenu. Udowodniłam, że tlenek grafenu dodany do mieszaniny substratów NVP katalizuje reakcję redukcji wanadu $\text{V}^{5+}/\text{V}^{3+}$ na takim samym poziomie jak powszechnie stosowane w tym celu kwasy organiczne. Pokazałam również, że to nie ilość węgla, a jego równomierna dystrybucja w materiale elektrodowym oraz struktura są istotne do uzyskania dobrych właściwości elektrochemicznych materiału katodowego.

W trakcie prowadzonych badań zdobyłam doświadczenie w pracy z elektrolitami wodnymi oraz niewodnymi. Badania elektrochemiczne prowadziłam w różnych konfiguracjach – zarówno w systemie trój- jak i dwu-elektrodowym, w układzie półogniwa (katody do baterii sodowo-jonowych) oraz symetrycznego kondensatora elektrochemicznego.

W trakcie ostatnich pięciu lat wzięłam udział w kilku międzynarodowych (ISEECap), jak i krajowych (PTChem) konferencjach związanych z badaną przeze mnie tematyką, gdzie miałam możliwość przedstawienia wyników swoich badań – najczęściej w formie plakatu. Dwukrotnie prezentowałam wyniki prac eksperymentalnych w formie ustnej w trakcie międzynarodowych konferencji (ISEECAP'22 – Bolonia, Włochy oraz ISE Regional Meeting – Praga, Czechy). Odbyte staże w Darmstadt (pod opieką dr inż. Magdaleny Graczyk-Zajęc) oraz w Warszawie (pod czujnym okiem dr hab. inż. Wojciecha Nogali) pozwoliły mi zdobyć doświadczenie pracy w laboratorium w międzynarodowej grupie naukowców. Swoją wiedzę teoretyczną oraz praktyczną poszerzałam w trakcie szkół

letnich: Kuźnia Młodych Talentów przy AMU PAN (Jabłonna, 2019) oraz e-SPARK – Międzynarodowa Szkoła Letnia Eksperymentalnej Elektrochemii (IChF PAN, Warszawa).

Chciałabym zaznaczyć jednocześnie, że czas studiów doktoranckich był dla mnie intensywnym czasem nauki wielu technik, zarówno strukturalnych, jak i elektrochemicznych. Wszystkie przedstawione wyniki elektrochemiczne, obrazy SEM, widma Ramana, FTIR, również te które znalazły się w publikacjach z mojego dorobku zostały wykonane przeze mnie. Był to więc intensywny czas nauki obsługi przeróżnych urządzeń pomiarowych.

Od września 2022 równoległe z prowadzeniem badań w ramach studium doktoranckiego wykonywałam badania dla firmy zajmującej się syntezą oraz charakterystyką materiałów elektrodowych do baterii sodowo- oraz litowo-jonowych. W ramach zatrudnienia prowadziłam badania nad prototypami baterii litowo-jonowych w układzie pełnego ogniwa.

SPIS LITERATURY

- [1] International Electrotechnical Commission, Electrical Energy Storage, International Electrochemical Commission, Geneva, 2011, White Paper (2011) 1–80.
- [2] F.S. Barnes, J.G. Levine, Large Energy Storage Systems Handbook, CRC Press, 2011. <https://doi.org/10.1201/b10778>.
- [3] S. Rehman, L.M. Al-Hadhrami, M.M. Alam, Pumped hydro energy storage system: A technological review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 44 (2015) 586–598. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.12.040>.
- [4] EMPA, Synthetic natural gas from excess electricity, *Synth. Nat. Gas from Excess Electr. Sci. Dly.* (2014) 1–3. <https://doi.org/https://www.sciencedaily.com/releases/2014/01/140106094557.html>.
- [5] A.A. Sallam, O.P. Malik, *Electric Distribution Systems*, Second Edition, John Wiley & Sons, Inc., 2019.
- [6] B.E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors - Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Springer, 1999 <http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4757-3058-6>
- [7] W. Schmickler, ELECTROCHEMICAL THEORY | Double Layer, in: *Encycl. Electrochem. Power Sources*, Elsevier, 2009: pp. 8–13. <https://doi.org/10.1016/B978-044452745-5.00020-4>.
- [8] D.C. Grahame, The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapillarity., *Chem. Rev.* 41 (1947) 441–501. <https://doi.org/10.1021/cr60130a002>.
- [9] L.S. Palmer, A. Cunliffe, J.M. Hough, Dielectric constant of water films, *Nature.* 170 (1952) 796. <https://doi.org/10.1038/170796a0>.
- [10] S.J. Moura, J.B. Siegel, D.J. Siegel, H.K. Fathy, A.G. Stefanopoulou, Education on vehicle electrification: Battery systems, fuel cells, and hydrogen, 2010 IEEE Veh. Power Propuls. Conf. VPPC 2010. (2010). <https://doi.org/10.1109/VPPC.2010.5729150>.
- [11] M. Horn, J. MacLeod, M. Liu, J. Webb, N. Motta, Supercapacitors: A new source of power for electric cars?, *Econ. Anal. Policy.* 61 (2019) 93–103. <https://doi.org/10.1016/j.eap.2018.08.003>.
- [12] Z. Bououchma, J. Sabor, H. Aitbouh, New electrical model of supercapacitors for electric hybrid vehicle applications, *Mater. Today Proc.* 13 (2019) 688–697. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.04.029>.
- [13] K. Fic, A. Platek, J. Piwek, E. Frackowiak, Sustainable materials for electrochemical capacitors, *Mater. Today.* 21 (2018) 437–454. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.03.005>.
- [14] J. Piwek, A. Platek, K. Fic, E. Frackowiak, Carbon-based electrochemical capacitors with acetate aqueous electrolytes, *Electrochim. Acta.* 215 (2016) 179–186. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.08.061>.
- [15] A. Platek, J. Piwek, K. Fic, E. Frackowiak, Ageing mechanisms in electrochemical capacitors with aqueous redox-active electrolytes, *Electrochim. Acta.* 311 (2019) 211–220. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.04.117>.
- [16] P. Bujewska, B. Gorska, K. Fic, Redox activity of selenocyanate anion in electrochemical capacitor application, *Synth. Met.* 253 (2019) 62–72. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2019.04.024>.
- [17] E. Frackowiak, G. Lota, J. Machnikowski, C. Vix-Guterl, F. Béguin, Optimisation of supercapacitors using carbons with controlled nanotexture and nitrogen content, *Electrochim. Acta.* 51 (2006) 2209–2214. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.04.080>.
- [18] Philips Semiconductor Ltd, NiMH and NiCd battery management, *Microprocess. Microsyst.* 19 (1995) 165–174. [https://doi.org/10.1016/0141-9331\(95\)90005-5](https://doi.org/10.1016/0141-9331(95)90005-5).
- [19] M.H. Noh, P.X. Thivel, C. Lefrou, Y. Bultel, Fast-charging of lithium iron phosphate battery with

- ohmic-drop compensation method, *J. Energy Storage*. 8 (2016) 160–167. <https://doi.org/10.1016/j.est.2016.10.005>.
- [20] Poonam, K. Sharma, A. Arora, S.K. Tripathi, Review of supercapacitors: Materials and devices, *J. Energy Storage*. 21 (2019) 801–825. <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.01.010>.
- [21] A.G. Pandolfo, A.F. Hollenkamp, Carbon properties and their role in supercapacitors, *J. Power Sources*. 157 (2006) 11–27. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.065>.
- [22] Z. Yu, L. Tetard, L. Zhai, J. Thomas, Supercapacitor electrode materials: Nanostructures from 0 to 3 dimensions, *Energy Environ. Sci.* 8 (2015) 702–730. <https://doi.org/10.1039/c4ee03229b>.
- [23] Y. Zhu, S. Murali, M.D. Stoller, K.J. Ganesh, W. Cai, P.J. Ferreira, A. Pirkle, R.M. Wallace, K.A. Cychosz, M. Thommes, D. Su, E.A. Stach, R.S. Ruoff, Carbon-Based Supercapacitors Produced by Activation of Graphen, *Science* (80-.). 332 (2011) 1537–1541.
- [24] S.B. Yoon, K.B. Kim, Effect of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) on the pseudocapacitive properties of manganese oxide (MnO₂) in the PEDOT/MnO₂/multiwall carbon nanotube (MWNT) composite, *Electrochim. Acta*. 106 (2013) 135–142. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.05.058>.
- [25] J. Chen, C. Jia, Z. Wan, Novel hybrid nanocomposite based on poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/multiwalled carbon nanotubes/graphene as electrode material for supercapacitor, *Synth. Met.* 189 (2014) 69–76. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2014.01.001>.
- [26] M. Wilamowska, M. Kujawa, M. Michalska, L. Lipińska, A. Lisowska-Oleksiak, Electroactive polymer/graphene oxide nanostructured composites; evidence for direct chemical interactions between PEDOT and GOx, *Synth. Met.* 220 (2016) 334–346. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2016.07.002>.
- [27] A. Dettlaff, P.R. Das, L. Komsiyiska, O. Ostera, J. Łuczak, M. Wilamowska-Zawłocka, Electrode materials for electrochemical capacitors based on poly(3,4 ethylenedioxythiophene) and functionalized multi-walled carbon nanotubes characterized in aqueous and aprotic electrolytes, *Synth. Met.* 244 (2018) 80–91. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2018.07.006>.
- [28] L. Wei, G. Yushin, Nanostructured activated carbons from natural precursors for electrical double layer capacitors, *Nano Energy*. 1 (2012) 552–565. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2012.05.002>.
- [29] D. Qiu, N. Guo, A. Gao, L. Zheng, W. Xu, M. Li, F. Wang, R. Yang, Preparation of oxygen-enriched hierarchically porous carbon by KMnO₄ one-pot oxidation and activation: Mechanism and capacitive energy storage, *Electrochim. Acta*. 294 (2019) 398–405. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.10.049>.
- [30] R. Manikandan, C.J. Raj, S.E. Moulton, T.S. Todorov, K.H. Yu, B.C. Kim, High Energy Density Heteroatom (O, N and S) Enriched Activated Carbon for Rational Design of Symmetric Supercapacitors, *Chem. - A Eur. J.* 27 (2021) 669–682. <https://doi.org/10.1002/chem.202003253>.
- [31] R. Zeng, X. Tang, B. Huang, K. Yuan, Y. Chen, Nitrogen-Doped Hierarchically Porous Carbon Materials with Enhanced Performance for Supercapacitor, *ChemElectroChem*. 5 (2018) 515–522. <https://doi.org/10.1002/celec.201701021>.
- [32] Y. Gao, Q. Wang, G. Ji, A. Li, J. Niu, Doping strategy, properties and application of heteroatom-doped ordered mesoporous carbon, *RSC Adv.* 11 (2021) 5361–5383. <https://doi.org/10.1039/d0ra08993a>.
- [33] T. Sesuk, P. Tammawat, P. Jivaganont, K. Somton, P. Limthongkul, W. Kobsiriphat, Activated carbon derived from coconut coir pith as high performance supercapacitor electrode material, *J. Energy Storage*. 25 (2019) 100910. <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.100910>.
- [34] J. Zhang, M. Terrones, C.R. Park, R. Mukherjee, M. Monthieux, N. Koratkar, Y.S. Kim, R. Hurt, E. Frackowiak, T. Enoki, Y. Chen, Y. Chen, A. Bianco, Carbon science in 2016: Status, challenges and perspectives, *Carbon N. Y.* 98 (2016) 708–732. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.11.060>.

- [35] T. Wei, X. Wei, Y. Gao, H. Li, Large scale production of biomass-derived nitrogen-doped porous carbon materials for supercapacitors, *Electrochim. Acta.* 169 (2015) 186–194. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.04.082>.
- [36] T. Lin, I.-W. Chen, F. Liu, C. Yang, H. Bi, F. Xu, F. Huang, Nitrogen-doped mesoporous carbon of extraordinary capacitance for electrochemical energy storage, *Science* (80-.). 350 (2015) 1508–1513. <https://doi.org/10.1126/science.aab3798>.
- [37] J. Kim, M. Choi, R. Ryoo, Synthesis of mesoporous carbons with controllable N-content and their supercapacitor properties, *Bull. Korean Chem. Soc.* 29 (2008) 413–416. <https://doi.org/10.5012/bkcs.2008.29.2.413>.
- [38] Y.H. Kim, I.J. Kim, B.G. Min, S.J. Park, Electrical double-layer capacitor performance of nitrogen-doped ordered mesoporous carbon prepared by nanotemplating method, *Res. Chem. Intermed.* 36 (2010) 703–713. <https://doi.org/10.1007/s11164-010-0172-z>.
- [39] D. Qu, J. Wen, D. Liu, Z. Xie, X. Zhang, D. Zheng, J. Lei, W. Zhong, H. Tang, L. Xiao, D. Qu, Hydrogen ion supercapacitor: A new hybrid configuration of highly dispersed MnO₂ in porous carbon coupled with nitrogen-doped highly ordered mesoporous carbon with enhanced H-insertion, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 6 (2014) 22687–22694. <https://doi.org/10.1021/am506816b>.
- [40] L. Fan, P. Sun, L. Yang, Z. Xu, J. Han, Facile and scalable synthesis of nitrogen-doped ordered mesoporous carbon for high performance supercapacitors, *Korean J. Chem. Eng.* 37 (2020) 166–175. <https://doi.org/10.1007/s11814-019-0414-8>.
- [41] X. Xin, Z. Wang, R. Jia, C. Gao, L. Sui, H. Dong, J. Feng, S. Ma, B. Pang, Y. Chen, L. Dong, L. Yu, Dual nitrogen sources co-doped mesoporous carbon with ultrahigh rate capability for high-performance supercapacitors, *J. Alloys Compd.* 822 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153627>.
- [42] T.E. Rufford, D. Hulicova-Jurcakova, Z. Zhu, G.Q. Lu, Nanoporous carbon electrode from waste coffee beans for high performance supercapacitors, *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 1594–1597. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.08.022>.
- [43] S. Zhang, M. Zheng, Y. Tang, R. Zang, X. Zhang, X. Huang, Y. Chen, Y. Yamauchi, S. Kaskel, H. Pang, Understanding Synthesis–Structure–Performance Correlations of Nanoarchitected Activated Carbons for Electrochemical Applications and Carbon Capture, *Adv. Funct. Mater.* 32 (2022) 1–59. <https://doi.org/10.1002/adfm.202204714>.
- [44] E. Raymundo-Piñero, F. Leroux, F. Béguin, A high-performance carbon for supercapacitors obtained by carbonization of a seaweed biopolymer, *Adv. Mater.* 18 (2006) 1877–1882. <https://doi.org/10.1002/adma.200501905>.
- [45] A.J. Heeger, Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials, *J. Phys. Chem. B.* 105 (2001) 8475–8491. <https://doi.org/10.1021/jp011611w>.
- [46] P. Bernier, S. Lefrant, G. Bidan, Advances in Synthetic Metals Twenty Years of Progress in Science and Technology, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A. Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 348 (2000) 337–340. <https://doi.org/10.1080/10587250008024817>.
- [47] Z. Chen, G. Kim, Z. Wang, D. Bresser, B. Qin, D. Geiger, U. Kaiser, X. Wang, Z.X. Shen, S. Passerini, 4-V flexible all-solid-state lithium polymer batteries, *Nano Energy.* 64 (2019) 103986. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.103986>.
- [48] J. Chen, C. Jia, Z. Wan, Novel hybrid nanocomposite based on poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/multiwalled carbon nanotubes/graphene as electrode material for supercapacitor, *Synth. Met.* 189 (2014) 69–76. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2014.01.001>.
- [49] G.Y. Karaca, E. Eren, G.C. Cogal, E. Uygun, L. Oksuz, A. Uygun Oksuz, Enhanced electrochromic characteristics induced by Au/PEDOT/Pt microtubes in WO₃ based electrochromic devices, *Opt. Mater. (Amst).* 88 (2019) 472–478. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.11.052>.
- [50] J. Gao, Polymer light-emitting electrochemical cells—Recent advances and future trends, *Curr.*

- Opin. Electrochem. 7 (2018) 87–94. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2017.10.027>.
- [51] H. Sustkova, A. Posta, J. Voves, Polyaniline emeraldine salt as an ammonia gas sensor - Comparison of quantum-based simulation with experiment, *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures*. 114 (2019) 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2019.113621>.
- [52] B. Scrosatti, Applications of electroactive polymers. Edited by B. Scrosati. Chapman and Hall, London, 1993. pp. 354 price £40.00. ISBN 0-412-41430-9, *Polym. Int.* 33 (1994) 343–343. <https://doi.org/10.1002/pi.1994.210330323>.
- [53] S.L. James, Metal-organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.* 32 (2003) 276–288. <https://doi.org/10.1039/b200393g>.
- [54] H. Furukawa, N. Ko, Y.B. Go, N. Aratani, S.B. Choi, E. Choi, A.Ö. Yazaydin, R.Q. Snurr, M. O’Keeffe, J. Kim, O.M. Yaghi, Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks, *Science* (80-.). 329 (2010) 424–428. <https://doi.org/10.1126/science.1192160>.
- [55] L. Feng, K.Y. Wang, X.L. Lv, T.H. Yan, H.C. Zhou, Hierarchically porous metal-organic frameworks: Synthetic strategies and applications, *Natl. Sci. Rev.* 7 (2020) 1743–1758. <https://doi.org/10.1093/nsr/nwz170>.
- [56] H. Furukawa, K.E. Cordova, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks, *Science* (80-.). 341 (2013) 1–38. <https://doi.org/10.1126/science.1230444>.
- [57] O.K. Farha, I. Eryazici, N.C. Jeong, B.G. Hauser, C.E. Wilmer, A.A. Sarjeant, R.Q. Snurr, S.T. Nguyen, A.Ö. Yazaydin, J.T. Hupp, Metal-organic framework materials with ultrahigh surface areas: Is the sky the limit?, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 15016–15021. <https://doi.org/10.1021/ja3055639>.
- [58] I.M. Hönicke, I. Senkovska, V. Bon, I.A. Baburin, N. Bönisch, S. Raschke, J.D. Evans, S. Kaskel, Balancing Mechanical Stability and Ultrahigh Porosity in Crystalline Framework Materials, *Angew. Chemie Int. Ed.* 57 (2018) 13780–13783. <https://doi.org/10.1002/anie.201808240>.
- [59] R. Vanaraj, R. Vinodh, T. Periyasamy, S. Madhappan, C.M. Babu, S.P. Asrafali, R. Haldhar, C. Jayprakash Raorane, H. Hwang, H.J. Kim, M. Yi, S.C. Kim, Capacitance Enhancement of Metal-Organic Framework (MOF) Materials by Their Morphology and Structural Formation, *Energy and Fuels*. 36 (2022) 4978–4991. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c00364>.
- [60] N. Stock, S. Biswas, Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites, *Chem. Rev.* 112 (2012) 933–969. <https://doi.org/10.1021/cr200304e>.
- [61] Y.R. Lee, J. Kim, W.S. Ahn, Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review, *Korean J. Chem. Eng.* 30 (2013) 1667–1680. <https://doi.org/10.1007/s11814-013-0140-6>.
- [62] Q. Qian, P.A. Asinger, M.J. Lee, G. Han, K. Mizrahi Rodriguez, S. Lin, F.M. Benedetti, A.X. Wu, W.S. Chi, Z.P. Smith, MOF-Based Membranes for Gas Separations, *Chem. Rev.* 120 (2020) 8161–8266. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00119>.
- [63] M.P. Suh, H.J. Park, T.K. Prasad, D.-W. Lim, Hydrogen Storage in Metal–Organic Frameworks, *Chem. Rev.* 112 (2012) 782–835. <https://doi.org/10.1021/cr200274s>.
- [64] R.C. Huxford, J. Della Rocca, W. Lin, Metal-organic frameworks as potential drug carriers, *Curr. Opin. Chem. Biol.* 14 (2010) 262–268. <https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2009.12.012>.
- [65] M. Mon, R. Bruno, J. Ferrando-Soria, D. Armentano, E. Pardo, Metal-organic framework technologies for water remediation: Towards a sustainable ecosystem, *J. Mater. Chem. A*. 6 (2018) 4912–4947. <https://doi.org/10.1039/c8ta00264a>.
- [66] R. Das, P. Pachfule, R. Banerjee, P. Poddar, Metal and metal oxide nanoparticle synthesis from metal organic frameworks (MOFs): Finding the border of metal and metal oxides, *Nanoscale*. 4 (2012) 591–599. <https://doi.org/10.1039/c1nr10944h>.
- [67] C. Pettinari, F. Marchetti, N. Mosca, G. Tosi, A. Drozdov, Application of metal – organic frameworks,

- Polym. Int. 66 (2017) 731–744. <https://doi.org/10.1002/pi.5315>.
- [68] K.M. Choi, H.M. Jeong, J.H. Park, Y.B. Zhang, J.K. Kang, O.M. Yaghi, Supercapacitors of nanocrystalline metal-organic frameworks, *ACS Nano*. 8 (2014) 7451–7457. <https://doi.org/10.1021/nn5027092>.
- [69] Z. Cao, R. Momen, S. Tao, D. Xiong, Z. Song, X. Xiao, W. Deng, H. Hou, S. Yasar, S. Altin, F. Bulut, G. Zou, X. Ji, Metal–Organic Framework Materials for Electrochemical Supercapacitors, Springer Nature Singapore, 2022. <https://doi.org/10.1007/s40820-022-00910-9>.
- [70] A.K. Pahari, B.S. Chauhan, Engineering Chemistry, Lexmi Publications, New Delhi, 2006. ISBN, 8170089565
- [71] R. Dell, D.A.J. Rand, P. Connor, Understanding Batteries - Ronald Dell, David Anthony James Rand - Google Books, RSC Paperbacks, 2007.
- [72] M. V. Reddy, A. Mauger, C.M. Julien, A. Paoletta, K. Zaghib, Brief history of early lithium-battery development, *Materials*. 13 (2020) 1–9. <https://doi.org/10.3390/MA13081884>.
- [73] Y. Zhao, O. Pohl, A.I. Bhatt, G.E. Collis, P.J. Mahon, T. R  ther, A.F. Hollenkamp, A Review on Battery Market Trends, Second-Life Reuse, and Recycling, *Sustain. Chem.* 2 (2021) 167–205. <https://doi.org/10.3390/suschem2010011>.
- [74] C. Buechel, L. Bednrski, Wietlisbach, As lithium-ion battery materials evolve, suppliers face new challenges, *IHS Markit S&P Glob.* (2021). <https://www.spglobal.com/commodityinsights/en/ci/research-analysis/lithiumion-battery-materials-evolve-suppliers-face-new-challenges.html> (dost  p 03.07.2023)
- [75] Amnesty International, This is What We Die For: Human Rights Abuses in the Democratic Republic, (2016) 88. http://www.amnestyusa.org/sites/default/files/this_what_we_die_for_-_report.pdf.
- [76] Forsal.pl, Oto surowce krytyczne dla gospodarki UE. KE przedstawiła wykaz [LISTA I MAPA ŹRÓDEŁ].pdf, Oto Surowce Kryt. Dla Gospod. UE. (2020). <https://forsal.pl/swiat/unia-europejska/artykuly/7813518,ke-surowce-krytyczne-lista-i-mapa-zrodel.html>.
- [77] P. Yadav, V. Shelke, A. Patrike, M. Shelke, Sodium-based batteries: development, commercialization journey and new emerging chemistries, *Oxford Open Mater. Sci.* 3 (2023). <https://doi.org/10.1093/oxfmat/itac019>.
- [78] L. Zhao, T. Zhang, W. Li, T. Li, L. Zhang, X. Zhang, Z. Wang, Engineering of sodium-ion batteries: Opportunities and challenges, *Engineering.* (2022). <https://doi.org/10.1016/j.eng.2021.08.032>.
- [79] Q. Meng, Y. Lu, F. Ding, Q. Zhang, L. Chen, Y.S. Hu, Tuning the Closed Pore Structure of Hard Carbons with the Highest Na Storage Capacity, *ACS Energy Lett.* 4 (2019) 2608–2612. <https://doi.org/10.1021/acscenergylett.9b01900>.
- [80] A. Bauer, J. Song, S. Vail, W. Pan, J. Barker, Y. Lu, The Scale-up and Commercialization of Nonaqueous Na-Ion Battery Technologies, *Adv. Energy Mater.* 8 (2018) 1–13. <https://doi.org/10.1002/aenm.201702869>.
- [81] G. Yan, S. Mariyappan, G. Rousse, Q. Jacquet, M. Deschamps, R. David, B. Mirvaux, J.W. Freeland, J. Tarascon, Higher energy and safer sodium ion batteries via an electrochemically made disordered Na₃V₂(PO₄)₂F₃ material, *Nat. Commun.* 10 (2019) 585. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-08359-y>.
- [82] V.R. Reddy Boddu, M. Palanisamy, L. Sinha, S.C. Yadav, V.G. Pol, P.M. Shirage, Hysteresis abated P2-type NaCoO₂ cathode reveals highly reversible multiple phase transitions for high-rate sodium-ion batteries, *Sustain. Energy Fuels*. 5 (2021) 3219–3228. <https://doi.org/10.1039/d1se00490e>.
- [83] X. Liu, X. Wang, A. Iyo, H. Yu, D. Li, H. Zhou, High stable post-spinel NaMn₂O₄ cathode of sodium ion battery, *J. Mater. Chem. A*. 2 (2014) 14822–14826. <https://doi.org/10.1039/c4ta03349c>.

- [84] S.N. Yadav, S.J. Rajoba, R.S. Kalubarme, V.G. Parale, L.D. Jadhav, Solution combustion synthesis of NaFePO₄ and its electrochemical performance, *Chinese J. Phys.* 69 (2021) 134–142. <https://doi.org/10.1016/j.cjph.2020.11.020>.
- [85] I.U. Mohsin, L. Schneider, Z. Yu, W. Cai, C. Ziebert, Enabling the Electrochemical Performance of Maricite-NaMnPO₄ and Maricite-NaFePO₄ Cathode Materials in Sodium-Ion Batteries, *Int. J. Electrochem.* 2023 (2023) 1–9. <https://doi.org/10.1155/2023/6054452>.
- [86] G. Çakmak, T. Öztürk, Continuous synthesis of graphite with tunable interlayer distance, *Diam. Relat. Mater.* 96 (2019) 134–139. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2019.05.002>.
- [87] P. GE, F. M., Electrochemical intercalation of sodium in graphite, *Solid State Ionics.* 28–30 (1988) 1172–1175. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(88\)90351-7](https://doi.org/10.1016/0167-2738(88)90351-7).
- [88] D.A. Stevens, J.R. Dahn, The Mechanisms of Lithium and Sodium Insertion in Carbon Materials, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A803. <https://doi.org/10.1149/1.1379565>.
- [89] Y. Wen, K. He, Y. Zhu, F. Han, Y. Xu, I. Matsuda, Y. Ishii, J. Cumings, C. Wang, Expanded graphite as superior anode for sodium-ion batteries, *Nat. Commun.* 5 (2014) 1–10. <https://doi.org/10.1038/ncomms5033>.
- [90] X. Li, Z. Liu, J. Li, H. Lei, W. Zhuo, W. Qin, X. Cai, K.N. Hui, L. Pan, W. Mai, Insights on the mechanism of Na-ion storage in expanded graphite anode, *J. Energy Chem.* 53 (2020) 56–62. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.05.022>.
- [91] H. Hou, X. Qiu, W. Wei, Y. Zhang, X. Ji, Carbon Anode Materials for Advanced Sodium-Ion Batteries, *Adv. Energy Mater.* 7 (2017) 1–30. <https://doi.org/10.1002/aenm.201602898>.
- [92] C. Bommier, X. Ji, Recent development on anodes for Na-ion batteries, *Isr. J. Chem.* 55 (2015) 486–507. <https://doi.org/10.1002/ijch.201400118>.
- [93] B. Cao, H. Liu, B. Xu, Y. Lei, X. Chen, H. Song, Mesoporous soft carbon as an anode material for sodium ion batteries with superior rate and cycling performance, *J. Mater. Chem. A.* 4 (2016) 6472–6478. <https://doi.org/10.1039/c6ta00950f>.
- [94] D.A. Stevens, J.R. Dahn, High Capacity Anode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 1271. <https://doi.org/10.1149/1.1393348>.
- [95] Y. Lu, J. Liang, Y. Hu, Y. Liu, K. Chen, S. Deng, D. Wang, Accurate Control Multiple Active Sites of Carbonaceous Anode for High Performance Sodium Storage: Insights into Capacitive Contribution Mechanism, *Adv. Energy Mater.* 10 (2020) 1–11. <https://doi.org/10.1002/aenm.201903312>.
- [96] J. Chen, T. Hu, Z. Zou, Q. Zeng, Y. Jiang, C. Tang, C. Tang, W. Li, C. Fang, W. Sun, L. Zeng, C.M. Li, Pre-doping iodine to restrain formation of low-active graphitic-N in hard carbon for significantly boosting sodium storage performance, *Carbon N. Y.* 186 (2022) 193–204. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.09.061>.
- [97] A. Ponrouch, A.R. Goñi, M.R. Palacín, High capacity hard carbon anodes for sodium ion batteries in additive free electrolyte, *Electrochem. Commun.* 27 (2013) 85–88. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2012.10.038>.
- [98] M. Dahbi, T. Nakano, N. Yabuuchi, T. Ishikawa, K. Kubota, M. Fukunishi, S. Shibahara, J.Y. Son, Y.T. Cui, H. Oji, S. Komaba, Sodium carboxymethyl cellulose as a potential binder for hard-carbon negative electrodes in sodium-ion batteries, *Electrochem. Commun.* 44 (2014) 66–69. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2014.04.014>.
- [99] Y. Li, Y. Yang, Y. Lu, Q. Zhou, X. Qi, Q. Meng, X. Rong, Ultralow-Concentration Electrolyte for Na-Ion Batteries, *ACS Energy Lett.* 5 (2020) 1156–1158. <https://doi.org/https://dx.doi.org/10.1021/acsenergylett.0c00337>.
- [100] J.B. Goodenough, Y. Kim, Challenges for rechargeable Li batteries, *Chem. Mater.* 22 (2010) 587–603. <https://doi.org/10.1021/cm901452z>.

- [101] M.Á. Muñoz-Márquez, M. Zarrabeitia, S. Passerini, T. Rojo, Structure, Composition, Transport Properties, and Electrochemical Performance of the Electrode-Electrolyte Interphase in Non-Aqueous Na-Ion Batteries, *Adv. Mater. Interfaces*. 9 (2022). <https://doi.org/10.1002/admi.202101773>.
- [102] A.K. Padhi, V. Manivannan, J.B. Goodenough, Tuning the Position of the Redox Couples in Materials with NASICON Structure by Anionic Substitution, *J. Mater. Process. Technol.* 145 (1998) 1518–1520. <https://doi.org/10.1149/1.1838513>
- [103] A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough, Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 1188. <https://doi.org/10.1149/1.1837571>
- [104] Q. Ni, Y. Bai, F. Wu, C. Wu, Polyanion-type electrode materials for sodium-ion batteries, *Adv. Sci.* 4 (2017) 1600275. <https://doi.org/10.1002/advs.201600275>.
- [105] T. Jin, H. Li, K. Zhu, P.F. Wang, P. Liu, L. Jiao, Polyanion-type cathode materials for sodium-ion batteries, *Chem. Soc. Rev.* 49 (2020) 2342–2377. <https://doi.org/10.1039/c9cs00846b>.
- [106] Y. Zhu, H. Xu, J. Ma, P. Chen, Y. Chen, The recent advances of NASICON-Na₃V₂(PO₄)₃ cathode materials for sodium-ion batteries, *J. Solid State Chem.* 317 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123669>.
- [107] I. V. Zatovsky, NASICON-type Na₃V₂(PO₄)₃, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online*. 66 (2010) 0–5. <https://doi.org/10.1107/S1600536810002801>.
- [108] R. Klee, P. Lavela, M.J. Aragón, R. Alcántara, J.L. Tirado, Enhanced high-rate performance of manganese substituted Na₃V₂(PO₄)₃/C as cathode for sodium-ion batteries, *J. Power Sources*. 313 (2016) 73–80. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.02.066>.
- [109] O. Arcelus, S. Nikolaev, J. Carrasco, I. Solovyev, Magnetism of NaFePO₄ and related polyanionic compounds, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20 (2018) 13497–13507. <https://doi.org/10.1039/c8cp01961d>.
- [110] H. Xiao, X. Huang, Y. Ren, H. Wang, J. Ding, S. Zhou, X. Ding, Y. Chen, Enhanced sodium ion storage performance of Na₃V₂(PO₄)₃ with N-doped carbon by folic acid as carbon-nitrogen source, *J. Alloys Compd.* 732 (2018) 454–459. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.195>.
- [111] M.J. Aragón, P. Lavela, R. Alcántara, J.L. Tirado, Effect of aluminum doping on carbon loaded Na₃V₂(PO₄)₃ as cathode material for sodium-ion batteries, *Electrochim. Acta*. 180 (2015) 824–830. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.09.044>.
- [112] R. Chen, D.S. Butenko, S. Li, D. Li, X. Zhang, J. Cao, I. V. Ogorodnyk, N.I. Klyui, W. Han, I. V. Zatovsky, Effects of low doping on the improvement of cathode materials Na₃⁺: X₂-xMx(PO₄)₃ (M = Co²⁺, Cu²⁺; X = 0.01-0.05) for SIBs, *J. Mater. Chem. A*. 9 (2021) 17380–17389. <https://doi.org/10.1039/d1ta05000a>.
- [113] J. Lee, J.-Y. Hwang, J. Kim, Electrode Design for High-Power Sodium-Ion Batteries: Cr Doping into Nasicon-Structured Na₃V₂(PO₄)₃ Cathode with Self-Carbon-Coating, *ECS Meet. Abstr.* MA2022-01 (2022) 539–539. <https://doi.org/10.1149/ma2022-014539mtgabs>.
- [114] M.J. Aragón, P. Lavela, G.F. Ortiz, J.L. Tirado, Benefits of Chromium Substitution in Na₃V₂(PO₄)₃ as a Potential Candidate for Sodium-Ion Batteries, *ChemElectroChem*. 2 (2015) 995–1002. <https://doi.org/10.1002/celec.201500052>.
- [115] B. Mai, B. Xing, Y. Yue, N. Cai, C. Cai, S. Lian, H. Fan, M. Yan, T. Zhu, P. Hu, X. Wang, L. Mai, Cr-doped Na₃V₂(PO₄)₃@C enables high-capacity with V²⁺/V⁵⁺ reaction and stable sodium storage, *J. Mater. Sci. Technol.* 165 (2023) 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2023.05.005>.
- [116] X. Liu, G. Feng, E. Wang, H. Chen, Z. Wu, W. Xiang, Y. Zhong, Y. Chen, X. Guo, B. Zhong, Insight into Preparation of Fe-Doped Na₃V₂(PO₄)₃@C from Aspects of Particle Morphology Design, Crystal Structure Modulation, and Carbon Graphitization Regulation, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 11 (2019)

12421–12430. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b21257>.

- [117] T. Wu, J. Sun, Z.Q. Jeremy Yap, M. Ke, C.Y.H. Lim, L. Lu, Substantial doping engineering in $\text{Na}_3\text{V}_2\text{xFe}_x(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$) as high-rate cathode for sodium-ion battery, *Mater. Des.* 186 (2020) 108287. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108287>.
- [118] Y. Bhaskara Rao, K.R. Achary, L.N. Patro, Enhanced Electrochemical Performance of the $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ Cathode Material upon Doping with Mn/Fe for Na-Ion Batteries, *ACS Omega*. 7 (2022) 48192–48201. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c06261>.
- [119] X. Liu, R. Deng, X. Wei, Z. Chen, Q. Zheng, C. Xu, D. Lin, Mg^{2+} and Mn^{2+} bimetallic co-doped $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as advanced cathode for sodium-ion batteries, *J. Alloys Compd.* 895 (2022). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162511>.
- [120] H. Li, X. Yu, Y. Bai, F. Wu, C. Wu, L.Y. Liu, X.Q. Yang, Effects of Mg doping on the remarkably enhanced electrochemical performance of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode materials for sodium ion batteries, *J. Mater. Chem. A*. 3 (2015) 9578–9586. <https://doi.org/10.1039/c5ta00277j>.
- [121] D. Meghnani, S. Kumar Singh, N. Srivastava, R. Kumar Tiwari, R. Mishra, A. Patel, A. Tiwari, R. Kumar Singh, Electrochemical Performance of High-Valence Mo^{6+} and Low-Valence Mn^{2+} Doped- $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ Cathode for Sodium-Ion Batteries, *ChemPhysChem*. 23 (2022). <https://doi.org/10.1002/cphc.202200459>.
- [122] X. Li, Y. Huang, J. Wang, L. Miao, Y. Li, Y. Liu, Y. Qiu, C. Fang, J. Han, Y. Huang, High valence Mo-doped $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ as a high rate and stable cycle-life cathode for sodium battery, *J. Mater. Chem. A*. 6 (2018) 1390–1396. <https://doi.org/10.1039/c7ta08970h>.
- [123] X. Wang, W. Wang, B. Zhu, F. Qian, Z. Fang, Mo-doped $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ composites for high stable sodium ion battery cathode, *Front. Mater. Sci.* 12 (2018) 53–63. <https://doi.org/10.1007/s11706-018-0414-3>.
- [124] J.S. Park, J. Kim, J.H. Jo, S.T. Myung, Role of the Mn substituent in $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ for high-rate sodium storage, *J. Mater. Chem. A*. 6 (2018) 16627–16637. <https://doi.org/10.1039/c8ta06162a>.
- [125] X. Zhang, Z. Zhang, X. Zhang, H. Sun, Q. Hu, H. Wang, Carbon-coated Mn-doped $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as cathode material with superior rate capability and robust cycling stability for sodium-ion batteries, *Ionics (Kiel)*. 29 (2023) 1419–1429. <https://doi.org/10.1007/s11581-023-04923-1>.
- [126] L. Shen, Y. Li, C. Hu, Z. Huang, B. Wang, Y. Wang, Q. Liu, F. Ye, A high-rate cathode material based on potassium-doped $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ for high/low-temperature sodium-ion batteries, *Mater. Today Chem.* 30 (2023) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2023.101506>.
- [127] J. Li, J. Cheng, Y. Chen, C. Wang, L. Guo, Effect of K/Zr co-doping on the elevated electrochemical performance of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode material for sodium ion batteries, *Ionics (Kiel)*. 27 (2021) 181–190. <https://doi.org/10.1007/s11581-020-03791-3>.
- [128] A. Das, S.B. Majumder, A. Roy Chaudhuri, K^+ and Mg^{2+} co-doped bipolar $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$: An ultrafast electrode for symmetric sodium ion full cell, *J. Power Sources*. 461 (2020) 158. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228149>.
- [129] L. Bi, X. Liu, X. Li, B. Chen, Q. Zheng, F. Xie, Y. Huo, D. Lin, Modulation of the Crystal Structure and Ultralong Life Span of a $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ -Based Cathode for a High-Performance Sodium-Ion Battery by Niobium-Vanadium Substitution, *Ind. Eng. Chem. Res.* 59 (2020) 21039–21046. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c04187>.
- [130] B. Zhang, T. Zeng, Y. Liu, J.F. Zhang, Effect of Ti-doping on the electrochemical performance of sodium vanadium(III) phosphate, *RSC Adv.* 8 (2018) 5523–5531. <https://doi.org/10.1039/c7ra12743j>.
- [131] S. Sun, Y. Chen, J. Cheng, Z. Tian, C. Wang, G. Wu, C. Liu, Y. Wang, L. Guo, Constructing dimensional gradient structure of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}/\text{CNTs-WC}$ by wolfram substitution for superior sodium storage, *Chem. Eng. J.* 420 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130453>.

- [132] T. Tong, Z. Tian, W. Chen, Y. Linghu, D. Li, Z. Tian, Y. Wang, Y. Chen, L. Guo, Unveiling Zn substitution and carbon nanotubes enwrapping in $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ with high performance for sodium ion batteries: Experimental and theoretical study, *Electrochim. Acta.* 411 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140073>.
- [133] H. Ma, B. Zhao, J. Bai, K. Li, Z. Fang, P. Wang, W. Li, X. Zhu, Y. Sun, Improved Electrochemical Performance of $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Zr}_x(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ Through Electronic and Ionic Conductivities Regulation, *J. Electrochem. Soc.* 167 (2020) 070548. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab812b>.
- [134] L.L. Zhang, Y.X. Zhou, T. Li, D. Ma, X.L. Yang, Multi-heteroatom doped carbon coated $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ derived from ionic liquids, *Dalt. Trans.* 47 (2018) 4259–4266. <https://doi.org/10.1039/c8dt00062j>.
- [135] H. Liu, Y. Guo, Novel design and preparation of N-doped graphene decorated $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ composite for sodium-ion batteries, *Solid State Ionics.* 307 (2017) 65–72. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.04.015>.
- [136] Y. Jiang, H. Zhang, H. Yang, Z. Qi, Y. Yu, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ @nitrogen,sulfur-codoped 3D porous carbon enabling ultra-long cycle life sodium-ion batteries, *Nanoscale.* 9 (2017) 6048–6055. <https://doi.org/10.1039/c7nr01280b>.
- [137] R. Ling, B. Cao, W. Qi, C. Yang, K. Shen, Z. Sang, J. Guo, Three-dimensional $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ @carbon/N-doped graphene aerogel: A versatile cathode and anode host material with high-rate and ultralong-life for sodium storage, *J. Alloys Compd.* 869 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159307>
- [138] H. Kim, H. Lim, H.S. Kim, K.J. Kim, D. Byun, W. Choi, Polydopamine-derived N-doped carbon-wrapped $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode with superior rate capability and cycling stability for sodium-ion batteries, *Nano Res.* 12 (2019) 397–404. <https://doi.org/10.1007/s12274-018-2229-z>.
- [139] J. Li, Y. Chen, S. He, Y. Yang, Y. Wang, L. Guo, High performance $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ with nitrogen-chlorine co-doped carbon matrix in-situ synthesized in chitosan quaternary ammonium hydrogel for sodium ion batteries, *Chem. Eng. J.* 452 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139311>.
- [140] D. Yan, S. Xiao, X. Li, R. Wu, J. Jiang, X. Niu, J.S. Chen, Tailoring the Boron Configurations in B-doped $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ @Carbon for Fast and Durable Sodium Storage, *ChemSusChem.* 15 (2022). <https://doi.org/10.1002/cssc.202201121>.
- [141] W. Shen, H. Li, C. Wang, Z. Li, Q. Xu, H. Liu, Y. Wang, Improved electrochemical performance of the $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode by B-doping of the carbon coating layer for sodium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A.* 3 (2015) 15190–15201. <https://doi.org/10.1039/c5ta03519h>.
- [142] S.Y. Lim, H. Kim, R.A. Shakoor, Y. Jung, J.W. Choi, Electrochemical and Thermal Properties of NASICON Structured $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as a Sodium Rechargeable Battery Cathode: A Combined Experimental and Theoretical Study, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) A1393–A1397. <https://doi.org/10.1149/2.015209jes>.
- [143] Z. Jian, W. Han, X. Lu, H. Yang, Y.S. Hu, J. Zhou, Z. Zhou, J. Li, W. Chen, D. Chen, L. Chen, Superior electrochemical performance and storage mechanism of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode for room-temperature sodium-ion batteries, *Adv. Energy Mater.* 3 (2013) 156–160. <https://doi.org/10.1002/aenm.201200558>.
- [144] K. Momma, F. Izumi, VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, *J. Appl. Crystallogr.* 44 (2011) 1272–1276. <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>.
- [145] W.J. Kirsten, *Organic Elemental Analysis*, 1st ed., Elsevier, 1983. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-410280-4.X5001-3>.
- [146] D. Wang, N. Chen, M. Li, C. Wang, H. Ehrenberg, X. Bie, Y. Wei, G. Chen, F. Du, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ composite as the intercalation-type anode material for sodium-ion batteries with superior rate capability and long-cycle life, *J. Mater. Chem. A.* 3 (2015) 8636–8642. <https://doi.org/10.1039/c5ta00528k>.

- [147] Z. Jian, Y. Sun, X. Ji, A new low-voltage plateau of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as an anode for Na-ion batteries, *Chem. Commun.* 51 (2015) 6381–6383. <https://doi.org/10.1039/c5cc00944h>.
- [148] X.H. Rui, N. Yesibolati, C.H. Chen, $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ composite as an intercalation-type anode material for lithium-ion batteries, *J. Power Sources.* 196 (2011) 2279–2282. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.09.024>.
- [149] X. Zhang, R.S. Kühnel, M. Schroeder, A. Balducci, Revisiting $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as an anode-an outstanding negative electrode for high power energy storage devices, *J. Mater. Chem. A.* 2 (2014) 17906–17913. <https://doi.org/10.1039/c4ta03845b>.
- [150] T. Akçay, M. Häringer, K. Pfeifer, J. Anhalt, J.R. Binder, S. Dsoke, D. Kramer, R. Mönig, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ -A Highly Promising Anode and Cathode Material for Sodium-Ion Batteries, *ACS Appl. Energy Mater.* 4 (2021) 12688–12695. <https://doi.org/10.1021/acsaem.1c02413>.
- [151] M.K. Sadan, H. Kim, C. Kim, S.H. Cha, K.K. Cho, K.W. Kim, J.H. Ahn, H.J. Ahn, Enhanced rate and cyclability of a porous $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode using dimethyl ether as the electrolyte for application in sodium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A.* 8 (2020) 9843–9849. <https://doi.org/10.1039/d0ta02721a>.
- [152] M.K. Sadan, A.K. Haridas, H. Kim, C. Kim, G.B. Cho, K.K. Cho, J.H. Ahn, H.J. Ahn, High power $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ symmetric full cell for sodium-ion batteries, *Nanoscale Adv.* 2 (2020) 5166–5170. <https://doi.org/10.1039/d0na00729c>.
- [153] Q. Zhu, B. Nan, Y. Shi, Y. Zhu, S. Wu, L. He, Y. Deng, L. Wang, Q. Chen, Z. Lu, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ nanofiber bifunction as anode and cathode materials for sodium-ion batteries, *J. Solid State Electrochem.* 21 (2017) 2985–2995. <https://doi.org/10.1007/s10008-017-3627-y>.
- [154] S. Li, P. Ge, C. Zhang, W. Sun, H. Hou, X. Ji, The electrochemical exploration of double carbon-wrapped $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$: Towards long-time cycling and superior rate sodium-ion battery cathode, *J. Power Sources.* 366 (2017) 249–258. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.09.032>.
- [155] S. Luo, J. Li, S. Bao, Y. Liu, Z. Wang, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ Composite Prepared by Sol-Gel Method as Cathode for Sodium Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) A1460–A1465. <https://doi.org/10.1149/2.0961807jes>.
- [156] S. Luo, J. Li, S. Bao, Y. Liu, Z. Wang, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ Composite Prepared by Sol-Gel Method as Cathode for Sodium Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) A1460–A1465. <https://doi.org/10.1149/2.0961807jes>.
- [157] J. Fang, S. Wang, Z. Li, H. Chen, L. Xia, L. Ding, H. Wang, Porous $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ nanoparticles enwrapped in three-dimensional graphene for high performance sodium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A.* 4 (2016) 1180–1185. <https://doi.org/10.1039/c5ta08869k>.
- [158] H. bo Huang, C. ling Liu, Y. Yang, S. hua Luo, Citric acid-assisted synthesis of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ composite as high-performance electrode material for sodium-ion batteries, *Ionics (Kiel).* 28 (2022) 4631–4639. <https://doi.org/10.1007/s11581-022-04696-z>.
- [159] Y. Jiang, X. Zhou, D. Li, X. Cheng, F. Liu, Y. Yu, Highly Reversible Na Storage in $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ by Optimizing Nanostructure and Rational Surface Engineering, *Adv. Energy Mater.* 8 (2018) 1–7. <https://doi.org/10.1002/aenm.201800068>.
- [160] X. Huang, X. Yi, Q. Yang, Z. Guo, Y. Ren, X. Zeng, Outstanding electrochemical performance of N/S co-doped carbon/ $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ hybrid as the cathode of a sodium-ion battery, *Ceram. Int.* 46 (2020) 28084–28090. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.07.303>.
- [161] L. Xu, J. Li, Y. Li, P. Cai, C. Liu, G. Zou, H. Hou, L. Huang, X. Ji, Nitrogen-doped Carbon Coated $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ with Superior Sodium Storage Capability, *Chem. Res. Chinese Univ.* 36 (2020) 459–466. <https://doi.org/10.1007/s40242-020-9088-3>.
- [162] X. Cao, A. Pan, B. Yin, G. Fang, Y. Wang, X. Kong, T. Zhu, J. Zhou, G. Cao, S. Liang, Nanoflake-constructed porous $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ hierarchical microspheres as a bicontinuous cathode for

- sodium-ion batteries applications, *Nano Energy*. 60 (2019) 312–323. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.03.066>.
- [163] W. Shen, C. Wang, Q. Xu, H. Liu, Y. Wang, Nitrogen-doping-induced defects of a carbon coating layer facilitate Na-storage in electrode materials, *Adv. Energy Mater.* 5 (2015). <https://doi.org/10.1002/aenm.201400982>.
- [164] L. Chen, Z. Zhong, S. Ren, D.M. Han, Carbon-Coated Na₃V₂(PO₄)₃ Supported on Multiwalled Carbon Nanotubes for Half-/Full-Cell Sodium-Ion Batteries, *Energy Technol.* 8 (2020). <https://doi.org/10.1002/ente.201901080>.
- [165] A. Chekannikov, R. Kapaev, S. Novikova, N. Tabachkova, T. Kulova, A. Skundin, A. Yaroslavl'tsev, Na₃V₂(PO₄)₃/C/Ag nanocomposite materials for Na-ion batteries obtained by the modified Pechini method, *J. Solid State Electrochem.* 21 (2017) 1615–1624. <https://doi.org/10.1007/s10008-017-3524-4>.
- [166] Y. Jiang, Y. Wu, Y. Chen, Z. Qi, J. Shi, L. Gu, Y. Yu, Design Nitrogen (N) and Sulfur (S) Co-Doped 3D Graphene Network Architectures for High-Performance Sodium Storage, *Small*. 14 (2018) 1–11. <https://doi.org/10.1002/smll.201703471>.
- [167] W. Shen, C. Wang, H. Liu, W. Yang, Towards Highly Stable Storage of Sodium Ions : A Porous Na₃V₂(PO₄)₃/C Cathode Material for Sodium-Ion Batteries, *Chem. - A Eur. J.* 19 (2013) 14712–14718. <https://doi.org/10.1002/chem.201300005>.
- [168] Y. Xu, Q. Wei, C. Xu, Q. Li, Q. An, P. Zhang, J. Sheng, L. Zhou, L. Mai, Layer-by-Layer Na₃V₂(PO₄)₃ Embedded in Reduced Graphene Oxide as Superior Rate and Ultralong-Life Sodium-Ion Battery Cathode, *Adv. Energy Mater.* 6 (2016) 1–9. <https://doi.org/10.1002/aenm.201600389>.
- [169] Y. Yan, Z. Ma, H. Lin, K. Rui, Q. Zhang, Q. Wang, M. Du, D. Li, Y. Zhang, J. Zhu, W. Huang, Hydrogel self-templated synthesis of Na₃V₂(PO₄)₃@C@CNT porous network as ultrastable cathode for sodium-ion batteries, *Compos. Commun.* 13 (2019) 97–102. <https://doi.org/10.1016/j.coco.2019.03.006>.
- [170] X. Li, S. Wang, X. Tang, R. Zang, P. Li, P. Li, Z. Man, C. Li, S. Liu, Y. Wu, G. Wang, Porous Na₃V₂(PO₄)₃/C nanoplates for high-performance sodium storage, *J. Colloid Interface Sci.* 539 (2019) 168–174. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.12.071>.
- [171] Y. Ruan, J. Liu, S. Song, N. Jiang, V. Battaglia, Multi-hierarchical nanosheet-assembled chrysanthemum-structured Na₃V₂(PO₄)₃/C as electrode materials for high-performance sodium-ion batteries, *Ionics (Kiel)*. 24 (2018) 1663–1673. <https://doi.org/10.1007/s11581-017-2342-0>.
- [172] Y. Jiang, Y. Yao, J. Shi, L. Zeng, L. Gu, Y. Yu, One-Dimensional Na₃V₂(PO₄)₃/C Nanowires as Cathode Materials for Long-Life and High Rate Na-Ion Batteries, *ChemNanoMat*. 2 (2016) 726–731. <https://doi.org/10.1002/cnma.201600111>.
- [173] N. Van Nghia, S. Jafian, I.M. Hung, Synthesis and Electrochemical Performance of the Na₃V₂(PO₄)₃ Cathode for Sodium-Ion Batteries, *J. Electron. Mater.* 45 (2016) 2582–2590. <https://doi.org/10.1007/s11664-016-4425-5>.
- [174] P. Sun, Y. Wang, X. Wang, Q. Xu, Q. Fan, Y. Sun, Off-stoichiometric Na_{3-3x}V_{2+x}(PO₄)₃/C nanocomposites as cathode materials for high-performance sodium-ion batteries prepared by high-energy ball milling, *RSC Adv.* 8 (2018) 20319–20326. <https://doi.org/10.1039/c8ra02843e>.
- [175] C. Zhu, K. Song, P.A. Van Aken, J. Maier, Y. Yu, Carbon-coated Na₃V₂(PO₄)₃ embedded in porous carbon matrix: An ultrafast Na-storage cathode with the potential of outperforming Li cathodes, *Nano Lett.* 14 (2014) 2175–2180. <https://doi.org/10.1021/nl500548a>.
- [176] G. Li, D. Jiang, H. Wang, X. Lan, H. Zhong, Y. Jiang, Glucose-assisted synthesis of Na₃V₂(PO₄)₃/C composite as an electrode material for high-performance sodium-ion batteries, *J. Power Sources*. 265 (2014) 325–334. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.04.054>.
- [177] X. Liu, X. Zheng, Y. Dai, W. Wu, Y. Huang, H. Fu, Y. Huang, W. Luo, Fluoride-Rich Solid-Electrolyte-

- Interface Enabling Stable Sodium Metal Batteries in High-Safe Electrolytes, *Adv. Funct. Mater.* 31 (2021) 1–8. <https://doi.org/10.1002/adfm.202103522>.
- [178] Q. Wei, X. Chang, J. Wang, T. Huang, X. Huang, J. Yu, H. Zheng, J. hui Chen, D.L. Peng, An Ultrahigh-Power Mesocarbon Microbeads|Na+-Diglyme|Na₃V₂(PO₄)₃ Sodium-Ion Battery, *Adv. Mater.* 34 (2022) 1–8. <https://doi.org/10.1002/adma.202108304>.
- [179] B. Pandit, M. Tahar, B. Fraisse, L. Monconduit, Exploration of a Na₃V₂(PO₄)₃/C – Pb full cell Na-ion prototype, *Nano Energy*. 95 (2022). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2022.107010>.
- [180] J.M. Le Meins, M.P. Crosnier-Lopez, A. Hemon-Ribaud, G. Courbion, Phase Transitions in the Na₃M₂(PO₄)₂F₃ Family (M = Al³⁺, V³⁺, Cr³⁺, Fe³⁺, Ga³⁺): Synthesis, Thermal, Structural, and Magnetic Studies, *J. Solid State Chem.* 148 (1999) 260–277. <https://doi.org/10.1006/jssc.1999.8447>.
- [181] M. Bianchini, F. Fauth, N. Brisset, F. Weill, E. Suard, C. Masquelier, L. Croguennec, Comprehensive investigation of the Na₃V₂(PO₄)₂F₃-NaV₂(PO₄)₂F₃ system by operando high resolution synchrotron X-ray diffraction, *Chem. Mater.* 27 (2015) 3009–3020. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b00361>.
- [182] Q. Liu, D. Wang, X. Yang, N. Chen, C. Wang, X. Bie, Y. Wei, G. Chen, F. Du, Carbon-coated Na₃V₂(PO₄)₂F₃ nanoparticles embedded in a mesoporous carbon matrix as a potential cathode material for sodium-ion batteries with superior rate capability and long-term cycle life, *J. Mater. Chem. A*. 3 (2015) 21478–21485. <https://doi.org/10.1039/c5ta05939a>.
- [183] W. Song, X. Cao, Z. Wu, J. Chen, Y. Zhu, H. Hou, Q. Lan, X. Ji, Investigation of the Sodium Ion Pathway and Cathode Behavior in Na₃V₂(PO₄)₂F₃ Combined via a First Principles Calculation, *Langmuir*. 30 (2014) 12438–12446. <https://doi.org/10.1021/la5025444>.
- [184] W. Song, X. Ji, Z. Wu, Y. Zhu, Y. Yang, J. Chen, M. Jing, F. Li, C.E. Banks, First exploration of Na-ion migration pathways in the NASICON structure Na₃V₂(PO₄)₃, *J. Mater. Chem. A*. 2 (2014) 5358–5362. <https://doi.org/10.1039/c4ta00230j>.
- [185] S. Liu, L. Wang, J. Liu, M. Zhou, Q. Nian, Y. Feng, Z. Tao, L. Shao, Na₃V₂(PO₄)₂F₃-SWCNT: A high voltage cathode for non-aqueous and aqueous sodium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A*. 7 (2019) 248–256. <https://doi.org/10.1039/c8ta09194c>.
- [186] R.A. Shakoore, D.H. Seo, H. Kim, Y.U. Park, J. Kim, S.W. Kim, H. Gwon, S. Lee, K. Kang, A combined first principles and experimental study on Na₃V₂(PO₄)₂F₃ for rechargeable Na batteries, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 20535–20541. <https://doi.org/10.1039/c2jm33862a>.
- [187] D.O. Semykina, M.A. Kirsanova, Y.M. Volkovich, V.E. Sosenkin, N. V. Kosova, Porosity, microstructure and electrochemistry of Na₃V₂(PO₄)₂F₃/C prepared by mechanical activation, *J. Solid State Chem.* 297 (2021) 122041. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122041>.
- [188] C. Zhu, C. Wu, C.C. Chen, P. Kopold, P.A. Van Aken, J. Maier, Y. Yu, A High Power-High Energy Na₃V₂(PO₄)₂F₃ Sodium Cathode: Investigation of Transport Parameters, Rational Design and Realization, *Chem. Mater.* 29 (2017) 5207–5215. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b00927>.
- [189] T.M. Roane, I.L. Pepper, *Microscopic Techniques*, in: *Microsc. Tech.*, Academic Press Inc., 2015: pp. 177–193. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-394626-3.00009-0>.
- [190] A. Barbacki, Barbacki - 2007 -Mikroskopia-elektronowa.pdf, Wydanie: I, Poznań, 2007. https://www.wydawnictwo.put.poznan.pl/books/isbn_978-83-7143-339-9.
- [191] E. Smith, G. Dent, *Modern raman spectroscopy: A practical approach*, 2019. <https://doi.org/10.1002/0470011831>.
- [192] K. Grodecki, Spektroskopia ramanowska grafenu, *Mater. Elektron.* 41 (2013) 47–53.
- [193] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd Editio, John Wiley & Sons, Ltd, New York, 2001.

- [194] A. Kiswa, Kiswa - Elektrochemia II Elektrodyka, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2001.
- [195] J.R. Scully, D.C. Silverman, M.W. Kendig, *Electrochemical Impedance Analysis and Interpretation*, 1993.
https://www.google.pl/books/edition/Electrochemical_Impedance/TkF2iTw69AC?hl=pl&gbpv=1&dq=EIS+meaning+of+elements+basics&pg=PA39&printsec=frontcover.
- [196] A. Dettlaff, M. Sawczak, E. Klugmann-Radziemska, D. Czyrkowski, R. Miotk, M. Wilamowska-Zawłocka, High-performance method of carbon nanotubes modification by microwave plasma for thin composite films preparation, *RSC Adv.* 7 (2017) 31940–31949.
<https://doi.org/10.1039/c7ra04707j>.
- [197] T. Giannakopoulou, N. Todorova, A. Erotokritaki, N. Plakantonaki, A. Tsetsekou, C. Trapalis, Electrochemically deposited graphene oxide thin film supercapacitors: Comparing liquid and solid electrolytes, *Appl. Surf. Sci.* 528 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146801>.
- [198] D. Karačić, S.J. Gutić, B. Vasić, V.M. Mirsky, N. V Skorodumova, S. V Mentus, I.A. Pašti, Electrochemical reduction of thin graphene-oxide films in aqueous solutions – Restoration of conductivity, *Electrochim. Acta.* 410 (2022) 140046.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140046>.
- [199] J. Sengupta, C. Jacob, The effect of Fe and Ni catalysts on the growth of multiwalled carbon nanotubes using chemical vapor deposition, *J. Nanoparticle Res.* 12 (2010) 457–465.
<https://doi.org/10.1007/s11051-009-9667-1>.
- [200] A. Cymann, M. Sawczak, J. Ryl, E. Klugmann-Radziemska, M. Wilamowska-Zawłocka, Capacitance enhancement by incorporation of functionalised carbon nanotubes into Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene)/Graphene oxide composites, *Materials (Basel)*. 13 (2020) 2419.
<https://doi.org/10.3390/ma13102419>.
- [201] R. Al-Gaashani, A. Najjar, Y. Zakaria, S. Mansour, M.A. Atieh, XPS and structural studies of high quality graphene oxide and reduced graphene oxide prepared by different chemical oxidation methods, *Ceram. Int.* 45 (2019) 14439–14448. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.04.165>.
- [202] V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis, J. Parthenios, D. Tasis, A. Siokou, I. Kallitsis, C. Galiotis, Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes, *Carbon N. Y.* 46 (2008) 833–840.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.02.012>.
- [203] S.A. Curran, J.A. Talla, D. Zhang, D.L. Carroll, Defect-induced vibrational response of multi-walled carbon nanotubes using resonance Raman spectroscopy, *J. Mater. Res.* 20 (2005) 3368–3373.
<https://doi.org/10.1557/jmr.2005.0414>.
- [204] A. Lisowska-Oleksiak, A.P. Nowak, M. Wilamowska, M. Sikora, W. Szczerba, C. Kapusta, Ex situ XANES, XPS and Raman studies of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) modified by iron hexacyanoferrate, *Synth. Met.* 160 (2010) 1234–1240.
<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2010.03.015>.
- [205] S. Roldán, D. Barreda, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría, C. Blanco, An approach to classification and capacitance expressions in electrochemical capacitors technology, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 1084–1092. <https://doi.org/10.1039/c4cp05124f>.
- [206] Q. Cui, D.J. Bell, S. Wang, M. Mohseni, D. Felder, J. Lölsberg, M. Wessling, Wet-Spun PEDOT/CNT Composite Hollow Fibers as Flexible Electrodes for H₂O₂ Production**, *ChemElectroChem.* 8 (2021) 1665–1673. <https://doi.org/10.1002/celec.202100237>.
- [207] K. Zhuo, Y. Chen, W. Wang, J. Wang, Volumetric and viscosity properties of MgSO₄/CuSO₄ in sucrose + water solutions at 298.15 K, *J. Chem. Eng. Data.* 53 (2008) 2022–2028.
<https://doi.org/10.1021/je700732u>.
- [208] I.M. Abdulagatov, N.D. Azizov, Thermal conductivity and viscosity of aqueous K₂SO₄ solutions at temperatures from 298 to 575 K and at pressures up to 30 MPa, *Int. J. Thermophys.* 26 (2005) 593–

635. <https://doi.org/10.1007/s10765-005-5567-5>.
- [209] I.M. Abdulagatov, A. Zeinalova, N.D. Azizov, Viscosity of aqueous Na 2SO 4 solutions at temperatures from 298 to 573 K and at pressures up to 40 MPa, *Fluid Phase Equilib.* 227 (2005) 57–70. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2004.10.028>.
- [210] R.M.M. Silva, L.A. Minim, J.S.R. Coimbra, E.E. Garcia Rojas, L.H. Mendes Da Silva, V.P.R. Minim, Density, electrical conductivity, kinematic viscosity, and refractive index of binary mixtures containing polyethylene glycol 4000, lithium sulfate, and water at different temperatures, *J. Chem. Eng. Data.* 52 (2007) 1567–1570. <https://doi.org/10.1021/je060480v>.
- [211] Y. Marcus, Ionic Radii in Aqueous Solutions, *Chem. Rev.* 88 (1988) 1475–1498. <https://doi.org/10.1021/cr00090a003>.
- [212] J. Mähler, I. Persson, A study of the hydration of the alkali metal ions in aqueous solution, *Inorg. Chem.* 51 (2012) 425–438. <https://doi.org/10.1021/ic2018693>.
- [213] E. Gileadi, E. Kirowa-Eisner, Electrolytic conductivity-the hopping mechanism of the proton and beyond, *Electrochim. Acta.* 51 (2006) 6003–6011. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.03.084>.
- [214] T. Miyake, M. Rolandi, Grotthuss mechanisms: From proton transport in proton wires to bioprotonic devices, *J. Phys. Condens. Matter.* 28 (2016) 23001. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/28/2/023001>.
- [215] M. Seredych, M. Koscinski, M. Sliwinska-Bartkowiak, T.J. Bandoz, Active pore space utilization in nanoporous carbon-based supercapacitors: Effects of conductivity and pore accessibility, *J. Power Sources.* 220 (2012) 243–252. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.07.074>.
- [216] H.A. Andreas, B.E. Conway, Examination of the double-layer capacitance of an high specific-area C-cloth electrode as titrated from acidic to alkaline pHs, *Electrochim. Acta.* 51 (2006) 6510–6520. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.04.045>.
- [217] A. Śliwak, B. Grzyb, J. Ćwikła, G. Gryglewicz, Influence of wet oxidation of herringbone carbon nanofibers on the pseudocapacitance effect, *Carbon N. Y.* 64 (2013) 324–333. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.07.082>.
- [218] K. Fic, E. Frackowiak, F. Béguin, Unusual energy enhancement in carbon-based electrochemical capacitors, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 24213–24223. <https://doi.org/10.1039/c2jm35711a>.
- [219] Y. Xia, K. Sun, J. Ouyang, Solution-processed metallic conducting polymer films as transparent electrode of optoelectronic devices, *Adv. Mater.* 24 (2012) 2436–2440. <https://doi.org/10.1002/adma.201104795>.
- [220] J. Zhu, Y. Xu, J. Wang, J. Lin, X. Sun, S. Mao, The effect of various electrolyte cations on electrochemical performance of polypyrrole/RGO based supercapacitors, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 28666–28673. <https://doi.org/10.1039/c5cp04080a>.
- [221] H. Lindström, S. Södergren, A. Solbrand, H. Rensmo, J. Hjelm, A. Hagfeldt, S.E. Lindquist, Li⁺ ion insertion in TiO₂ (anatase). 1. Chronoamperometry on CVD films and nanoporous films, *J. Phys. Chem. B.* 101 (1997) 7710–7716. <https://doi.org/10.1021/jp970489r>.
- [222] T.-C. Liu, W.G. Pell, B.E. Conway, S.L. Roberson, Behavior of Molybdenum Nitrides as Materials for Electrochemical Capacitors: Comparison with Ruthenium Oxide, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 1882–1888. <https://doi.org/10.1149/1.1838571>.
- [223] J. Wang, J. Polleux, J. Lim, B. Dunn, Pseudocapacitive contributions to electrochemical energy storage in TiO₂ (anatase) nanoparticles, *J. Phys. Chem. C.* 111 (2007) 14925–14931. <https://doi.org/10.1021/jp074464w>.
- [224] K. Brezesinski, J. Wang, J. Haetge, C. Reitz, S.O. Steinmueller, S.H. Tolbert, B.M. Smarsly, B. Dunn, T. Brezesinski, Pseudocapacitive contributions to charge storage in highly ordered mesoporous group v transition metal oxides with iso-oriented layered nanocrystalline domains, *J. Am. Chem. Soc.* 132

- (2010) 6982–6990. <https://doi.org/10.1021/ja9106385>.
- [225] V. Augustyn, P. Simon, B. Dunn, Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 1597–1614. <https://doi.org/10.1039/c3ee44164d>.
- [226] S. Ardizzone, G. Fregonara, S. Trasatti, "INNER" AND "OUTER" ACTIVE SURFACE ELECTRODES OF RuO₂ ELECTRODES, *Electrochim. Acta.* 35 (1990) 263–267. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(90\)85068-X](https://doi.org/10.1016/0013-4686(90)85068-X)
- [227] D. Baronetto, N. Krstajic, S. Trasatti, REPLY TO "NOTE ON A METHOD TO INTERRELATE INNER AND OUTER ELECTRODE AREAS" by H. Vogt*, *Electrochim. Acta.* 39 (1994) 2359–2362. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(94\)85077-1](https://doi.org/10.1016/0013-4686(94)85077-1).
- [228] S. Fleischmann, J.B. Mitchell, R. Wang, C. Zhan, D.E. Jiang, V. Presser, V. Augustyn, Pseudocapacitance: From Fundamental Understanding to High Power Energy Storage Materials, *Chem. Rev.* 120 (2020) 6738–6782. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00170>.
- [229] J. Yan, C.E. Ren, K. Maleski, C.B. Hatter, B. Anasori, P. Urbankowski, A. Sarycheva, Y. Gogotsi, Flexible MXene/Graphene Films for Ultrafast Supercapacitors with Outstanding Volumetric Capacitance, *Adv. Funct. Mater.* 27 (2017) 1–10. <https://doi.org/10.1002/adfm.201701264>.
- [230] D. Shan, J. Yang, W. Liu, J. Yan, Z. Fan, Biomass-derived three-dimensional honeycomb-like hierarchical structured carbon for ultrahigh energy density asymmetric supercapacitors, *J. Mater. Chem. A.* 4 (2016) 13589–13602. <https://doi.org/10.1039/c6ta05406d>.
- [231] S.I. Mamatkulov, K.F. Rinne, R. Buchner, R.R. Netz, D.J. Bonthuis, Water-separated ion pairs cause the slow dielectric mode of magnesium sulfate solutions, *J. Chem. Phys.* 148 (2018). <https://doi.org/10.1063/1.5000385>.
- [232] A. Cymann-Sachajdak, M. Graczyk-Zajac, G. Trykowski, M. Wilamowska-Zawłocka, Understanding the capacitance of thin composite films based on conducting polymer and carbon nanostructures in aqueous electrolytes, *Electrochim. Acta.* 383 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138356>.
- [233] D. Ge, J. Peng, G. Qu, H. Geng, Y. Deng, J. Wu, X. Cao, J. Zheng, H. Gu, Nanostructured Co(II)-based MOFs as promising anodes for advanced lithium storage, *New J. Chem.* 40 (2016) 9238–9244. <https://doi.org/10.1039/c6nj02568d>.
- [234] L. Hamidipour, F. Farzaneh, Cobalt metal organic framework as an efficient heterogeneous catalyst for the oxidation of alkanes and alkenes, *React. Kinet. Mech. Catal.* 109 (2013) 67–75. <https://doi.org/10.1007/s11144-012-0533-2>.
- [235] J. Yang, Z. Ma, W. Gao, M. Wei, Layered Structural Co-Based MOF with Conductive Network Frames as a New Supercapacitor Electrode, *Chem. - A Eur. J.* 23 (2017) 631–636. <https://doi.org/10.1002/chem.201604071>.
- [236] Z.-L. Huang, M. Drillon, N. Masciocchi, A. Sironi, J.-T. Zhao, P. Rabu, P. Panissod, Ab-Initio XRPD Crystal Structure and Giant Hysteretic Effect ($H_c = 5.9$ T) of a New Hybrid Terephthalate-Based Cobalt(II) Magnet, *Chem. Mater.* 12 (2000) 2805–2812. <https://doi.org/10.1021/cm000386c>.
- [237] D.Y. Lee, S.J. Yoon, N.K. Shrestha, S.H. Lee, H. Ahn, S.H. Han, Unusual energy storage and charge retention in Co-based metal-organic-frameworks, *Microporous Mesoporous Mater.* 153 (2012) 163–165. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.12.040>.
- [238] M. Ryms, K. Januszewicz, P. Kazimierski, J. Łuczak, E.K. Radziemska, W.M. Lewandowski, Post-Pyrolytic Carbon as a Phase Change Materials (PCMs) Carrier for Application in Building Materials, *Materials (Basel)*. 13 (2020) 1268. <https://doi.org/doi:10.3390/ma13061268>.
- [239] K. Januszewicz, A. Cymann-Sachajdak, P. Kazimierski, M. Klein, J. Łuczak, M. Wilamowska-Zawłocka, Chestnut-derived activated carbon as a prospective material for energy storage, *Materials (Basel)*. 13 (2020). <https://doi.org/10.3390/ma13204658>.

- [240] W. Lu, X. Cao, L. Hao, Y. Zhou, Y. Wang, Activated carbon derived from pitaya peel for supercapacitor applications with high capacitance performance, *Mater. Lett.* 264 (2020) <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.127339>.
- [241] G. Sun, W. Song, X. Liu, D. Long, W. Qiao, L. Ling, Capacitive matching of pore size and ion size in the negative and positive electrodes for supercapacitors, *Electrochim. Acta.* 56 (2011) 9248–9256. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.07.139>.
- [242] L. Zhang, Y. Guo, K. Shen, J. Huo, Y. Liu, S. Guo, Ion-matching porous carbons with ultra-high surface area and superior energy storage performance for supercapacitors, *J. Mater. Chem. A.* 7 (2019) 9163–9172. <https://doi.org/10.1039/c9ta00781d>.
- [243] K. Fic, M. Meller, G. Lota, E. Frackowiak, Quinone/hydroquinone redox couple as a source of enormous capacitance of activated carbon electrodes, *MRS Proc.* 1505 (2013) mrsf12-1505-w17-45. <https://doi.org/10.1557/opl.2013.268>.
- [244] L. Cheng, P. Guo, R. Wang, L. Ming, F. Leng, H. Li, W.S. Zhao, Electrocapacitive properties of supercapacitors based on hierarchical porous carbons from chestnut shell, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 446 (2014) 127–133. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.01.057>
- [245] P. Hong, X. Liu, X. Zhang, S. Peng, Z. Wang, Y. Yang, R. Zhao, Y. Wang, Hierarchically porous carbon derived from the activation of waste chestnut shells by potassium bicarbonate (KHCO₃) for high-performance supercapacitor electrode, *Int. J. Energy Res.* 44 (2020) 988–999. <https://doi.org/10.1002/er.4970>.
- [246] P. Hong, X. Liu, X. Zhang, S. Peng, T. Zou, Z. Wang, Y. Yang, R. Zhao, Y. Chen, Y. Wang, Potassium sulphate (K₂SO₄) activation of chestnut shell to oxygen-enriched porous carbons with enhanced capacitive properties, *Int. J. Energy Res.* 44 (2020) 5385–5396. <https://doi.org/10.1002/er.5288>.
- [247] K.J. Beata Barczak, Paweł Kazimierski, Justyna Łuczak, Ewa Klugmann-Radziemska, Activated Biochar As an Adsorbent of Organic Pollutants for Water and Wastewater Treatment, *Water Air Soil Pollut.* (2021) 230. https://promovendi.pl/wp-content/uploads/2021/12/The-Book-of-Articles-National-Scientific-Conferences-UtS_-eFoS.pdf
- [248] G. Dai, L. Zhang, Y. Liao, Y. Shi, J. Xie, F. Lei, L. Fan, Multi-Scale Model for Describing the Effect of Pore Structure on Carbon-Based Electric Double Layer, *J. Phys. Chem. C.* 124 (2020) 3952–3961. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b10587>.
- [249] K.M. Jiang, C.G. Cheng, M. Ran, Y.G. Lu, Q.L. Wu, Preparation of a biochar with a high calorific value from chestnut shells, *Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Mater.* 33 (2018) 183–187. [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(18\)60333-6](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(18)60333-6).
- [250] L. Wan, X. Li, N. Li, M. Xie, C. Du, Y. Zhang, J. Chen, Multi-heteroatom-doped hierarchical porous carbon derived from chestnut shell with superior performance in supercapacitors, *J. Alloys Compd.* 790 (2019) 760–771. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.03.241>.
- [251] M. Jiang, J. Zhang, L. Xing, J. Zhou, H. Cui, W. Si, S. Zhuo, KOH-Activated Porous Carbons Derived from Chestnut Shell with Superior Capacitive Performance, *Chinese J. Chem.* 34 (2016) 1093–1102. <https://doi.org/10.1002/cjoc.201600320>.
- [252] H. Hoppe, H. Strehblow, XPS and UPS Examinations of the Formation of Passive Layers on Ni in 1M Sodium Hydroxide and 0.5M Sulphuric Acid, *Surf. Interface Analysis.* 14 (1989) 121–131. <https://doi.org/10.1002/sia.740140305>
- [253] N.A. Salleh, S. Kheawhom, A.A. Mohamad, Characterizations of nickel mesh and nickel foam current collectors for supercapacitor application, *Arab. J. Chem.* 13 (2020) 6838–6846. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.06.036>.
- [254] İ. Yılmaz, A. Gelir, O. Yargı, U. Sahinturk, O.K. Ozdemir, Electrodeposition of zinc and reduced graphene oxide on porous nickel electrodes for high performance supercapacitors, *J. Phys. Chem. Solids.* 138 (2020) 3–8. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2019.109307>.



- [255] L. Wan, X. Li, N. Li, M. Xie, C. Du, Y. Zhang, J. Chen, Multi-heteroatom-doped hierarchical porous carbon derived from chestnut shell with superior performance in supercapacitors, *J. Alloys Compd.* 790 (2019) 760–771. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.03.241>
- [256] Y. Cui, L. Cheng, C. Wen, Y. Sang, P. Guo, X.S. Zhao, Capacitive behavior of chestnut shell-based porous carbon electrode in ionic liquid electrolytes, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 508 (2016) 173–177. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.08.044>.
- [257] W. Duan, Z. Zhu, H. Li, Z. Hu, K. Zhang, F. Cheng, J. Chen, Na₃V₂(PO₄)₃@C core-shell nanocomposites for rechargeable sodium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A.* 2 (2014) 8668–8675. <https://doi.org/10.1039/c4ta00106k>.
- [258] K. Momma, F. Izumi, VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, *J. Appl. Crystallogr.* 44 (2011) 1272–1276. <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>.
- [259] B. Spencer, Emulsions, in: *J. Chem. Soc. B*, 1907: pp. 2001–2021. <https://doi.org/10.1039/CT9079102001>
- [260] W. Ramsden, Separation of Solids in the Surface-Layers of Solutions and ' Suspensions ' (Observations on Surface-Membranes , Bubbles , Emulsions , and Mechanical Coagulation). *Proceedings of the Royal Society, Proc. R. Soc. London.* 72 (1904) 156–164. <https://doi.org/10.1098/rspl.1903.0034>
- [261] L. Zhao, X. Liu, J. Li, X. Diao, J. Zhang, One-Step Synthesis of Three-Dimensional Na₃V₂(PO₄)₃/Carbon Frameworks as Promising Sodium-Ion Battery Cathode, *Nanomaterials.* 13 (2023) 446–455. <https://doi.org/https://doi.org/10.3390/nano13030446>.
- [262] L. Chen, Y. Zhao, S. Liu, L. Zhao, Hard Carbon Wrapped Na₃V₂(PO₄)₃@C Porous Composite Extending Cycling Lifespan for Sodium-Ion Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 9 (2017) 44485–44493. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b14006>.
- [263] A.C. Ferrari, J. Robertson, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, *Phys. Rev. B.* 61 (2000) 14095. <https://doi.org/https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.14095>.
- [264] A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, U. Pöschl, Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information, *Carbon N. Y.* 43 (2005) 1731–1742. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.02.018>.
- [265] K.C. Wasalathilake, D.G.D. Galpaya, G.A. Ayoko, C. Yan, Understanding the structure-property relationships in hydrothermally reduced graphene oxide hydrogels, *Carbon*, 137 (2018) 282–290. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.05.036>.
- [266] M. Chen, W. Hua, J. Xiao, J. Zhang, V.W.H. Lau, M. Park, G.H. Lee, S. Lee, W. Wang, J. Peng, L. Fang, L. Zhou, C.K. Chang, Y. Yamauchi, S. Chou, Y.M. Kang, Activating a Multielectron Reaction of NASICON-Structured Cathodes toward High Energy Density for Sodium-Ion Batteries, *J. Am. Chem. Soc.* 143 (2021) 18091–18102. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c06727>.
- [267] X.R. Qi, Y. Liu, L.L. Ma, B.X. Hou, H.W. Zhang, X.H. Li, Y.S. Wang, Y.Q. Hui, R.X. Wang, C.Y. Bai, H. Liu, J.J. Song, X.X. Zhao, Delicate synthesis of quasi-inverse opal structural Na₃V₂(PO₄)₃/N-C and Na₄MnV(PO₄)₃/N-C as cathode for high-rate sodium-ion batteries, *Rare Met.* 41 (2022) 1637–1646. <https://doi.org/10.1007/s12598-021-01900-3>.
- [268] I. Hasa, S. Mariyappan, D. Saurel, P. Adelhelm, A.Y. Kozlov, C. Masquelier, L. Croguennec, M. Casas-Cabanas, Challenges of today for Na-based batteries of the future: From materials to cell metrics, *J. Power Sources.* 482 (2021) 228872. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228872>.

SPIS RYSUNKÓW

- Rysunek 3.1 Wykres Ragone'a przedstawiający urządzenia do magazynowania energii elektrycznej w zależności od gęstości energii oraz gęstości mocy, na podstawie [10] str. 24
- Rysunek 3.2 Schemat naładowanego kondensatora elektrochemicznego. Na rysunku pominięto występowanie cząsteczek rozpuszczalnika w celu zachowania lepszej przejrzystości. str.27
- Rysunek 3.3. Struktury molekularne wybranych polimerów sprzężonych, opracowanie własne. str.34
- Rysunek 3.4. Wybrane przykłady cząstek budujących struktury metaloorganiczne: A. węzły metaliczne oraz B. ligandy koordynujące węzeł [56]. str.36
- Rysunek 3.5. Rynek komercyjnie stosowanych materiałów katodowych wraz z prognozą rozwoju od 2020 do roku 2030; LCO = LiCoO_2 , LFP = LiFePO_4 , LMO = LiMn_2O_4 , LMNO = $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$, NCA80 = $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,16}\text{Al}_{0,04}\text{O}_2$, NCA90 = $\text{LiNi}_{0,9}\text{Co}_{0,09}\text{Al}_{0,01}\text{O}_2$, NMC XYZ = $\text{LiNi}_{0,x}\text{Mn}_{0,y}\text{Co}_{0,z}\text{O}_2$ [74] str.45
- Rysunek 4.1 Struktura $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ wygenerowana za pomocą programu VESTA® [144] na podstawie artykułu [107]. Atomy sodu zajmują w komórce elementarnej dwie różne pozycje, które rozróżniono kolorystycznie. Pozycje te są obsadzone częściowo – poziom obsadzenia odzwierciedla kolorowa część symbolu atomu..... str. 57
- Rysunek 4.2 Struktura $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ wygenerowana na podstawie artykułu [180] za pomocą programu VESTA® [144]. Atomy sodu zajmują w komórce elementarnej dwie różne pozycje, z czego jedna obsadzona jest całkowicie (pomarańczowy symbol), a druga zapełniona jest w połowie (symbol biało-pomarańczowy). str. 68
- Rysunek 5.1 Zmieniający się w czasie potencjał, zadawany przez potencjostat w trakcie pomiaru techniką woltamperometrii cyklicznej, (opracowanie własne). str. 80
- Rysunek 6.1 Schemat układu do osadzania elektrochemicznego warstw PEDOT/GOx/oxMWCNTs z jednoczesnym mieszaniem roztworu za pomocą mieszadła magnetycznego; WE – elektroda pracująca, CE – przeciwelektroda, RE – elektroda referencyjna. str. 88
- Rysunek 6.2 Wyznaczanie potencjału półfali dla mieszaniny EDOT/PSS/GOx/p(N)MWCNTs. str. 89
- Rysunek 6.3 Przykładowe krzywe osadzania na węglu szklistym (GC, $d = 2$ mm) a) ładunkiem 200 mC cm^{-2} materiałów kompozytowych z mieszaniny zawierającej monomer EDOT, a także różne dodatki: PSS, GOx, p(N)MWCNTs oraz oxMWCNTs; b) ładunkiem 800 mC cm^{-2} kompozytu EDOT/GOx/(0.1)oxMWCNTs. str. 90
- Rysunek 6.4 Krzywe a) CV dla szybkości skanowania 100 mV s^{-1} oraz b) galwanostatycznego ładowania i rozładowania prądem o gęstości $j = 0,5 \text{ mA cm}^{-2}$ w $0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ w zakresie potencjałów $-0,9 - 0,6 \text{ V vs Ag/AgCl/3 M KCl}$ zmierzone dla szeregu kompozytów: PEDOT/PSS, PEDOT/PSS/GOx/p(N)MWCNTs, PEDOT/GOx/(0.1)oxMWCNTs oraz PEDOT/GOx/(0.5)oxMWCNTs. str. 92
- Rysunek 6.5 Obrazy SEM warstwy kompozytu PEDOT/GOx/(0.1)oxMWCNTs osadzonej na szkle pokrytym FTO. (a, c) przekrój poprzeczny i (b, d) powierzchnia próbek. Wartość osadzonego ładunku (a, b) 200 mC cm^{-2} oraz (c, d) 800 mC cm^{-2} str. 94

Rysunek 6.6 Obrazy SEM warstwy kompozytu PEDOT/GOx/(0.5)oxMWCNTs osadzonej na FTO potencjostaticznie, ładunkiem 800 mC cm^{-2} . Przekrój poprzeczny (a, c) oraz widok powierzchni próbki (b, d). str. 95

Rysunek 6.7 Spektrum C1s zmierzone dla a) utlenionego i b) zredukowanego GOx, c) utlenionego i d) zredukowanego PEDOT/GOx/(0.1)oxMWCNTs oraz e) utlenionego i f) zredukowanego PEDOT/GOx/(0.5)oxMWCNTs [200]. str.98

Rysunek 6.8 Spektrum S2p zmierzone dla a) utlenionego i b) zredukowanego PEDOT/GOx/(0.1)oxMWCNTs oraz c) utlenionego i d) zredukowanego PEDOT/GOx/(0.5)oxMWCNTs [200]. str.100

Rysunek 6.9. Porównanie znormalizowanych widma Ramana dla kompozytów: PEDOT/PSS, PEDOT/GOx/(0.1)oxMWCNT i PEDOT/GOx/(0.5)oxMWCNT oraz dla tlenu grafenu (GOx) i utlenianych wielościennych nanorurek węglowych (oxMWCNTs); laser argonowy, zielony: 514 nm [200]. str.101

Rysunek 6.10 Widma Ramana wraz z dopasowaniami dla a) PEDOT/PSS oraz trójskładnikowych kompozytów b) PEDOT/GOx/(0.1)oxMWCNTs oraz c) PEDOT/GOx/(0.5)oxMWCNTs [200]. str. 102

Rysunek 6.11 Zdjęcie warstwy PEDOT/GOx/(1.0)oxMWCNTs osadzonej ładunkiem 800 mC cm^{-2} na podłożu FTO, po wysuszeniu. str. 103

Rysunek 6.12 Krzywe CV kompozytów PEDOT/GOx/oxMWCNTs osadzanych z roztworów zawierających różną ilość nanorurek w mieszaninie do osadzania (stężenie nanorurek wyrażone w mg./ml podano w nawiasie). str. 104

Rysunek 6.13 Obrazy SEM przekrojów warstw kompozytowych a) PEDOT/GOx/(0.1)oxMWCNTs, b) PEDOT/GOx/(0.3)oxMWCNTs oraz c) PEDOT/GOx/(0.5)oxMWCNTs osadzonych ładunkiem 800 mC cm^{-2} na szkłe pokrytym FTO. str. 105

Rysunek 6.14 a) Zależność pojemności wyliczonej na podstawie galwanostaticznego rozładowania od gęstości prądu dla kompozytów PEDOT/GOx/oxMWCNTs o różnej zawartości oxMWCNTs w mieszaninie do osadzania; b) krzywe ładowania/rozładowania dla prądu 1 mA cm^{-2} zmierzone w $0,5 \text{ M K}_2\text{SO}_4$ str. 106

Rysunek 6.15 Wykres pojemności PEDOT/GOx/(0.1)oxMWCNTs w czasie 1500 cykli ładowania/rozładowania prądem o gęstości 1 mA cm^{-2} dla zakresu potencjałów $-0,8 - 0,5 \text{ V}$ vs Ag/AgCl/3 M KCl w $0,5 \text{ M K}_2\text{SO}_4$. Krzywe ładowania/rozładowania dla pierwszych i ostatnich pięciu cykli porównano we wstawce. str. 108

Rysunek 6.16 a) Krzywe CV oraz b) pojemność w trakcie ładowania/rozładowania dla szeregu kompozytów PEDOT/GOx/oxMWCNTs z różną zawartością nanorurek węglowych, PEDOT/GOx i PEDOT/PSS w układzie symetrycznym dla zakresu potencjałów $0 - 0,5 \text{ V}$, szybkość skanowania 100 mV s^{-1} , prąd ładowania/rozładowania 1 mA cm^{-2} ; elektrolit: $0,5 \text{ M K}_2\text{SO}_4$ str. 109

Rysunek 6.17. Krzywa ładowania - rozładowania prądem $0,05 \text{ mA cm}^{-2}$ w $0,5 \text{ M K}_2\text{SO}_4$ dla symetrycznego układu dwuelektrodowego z elektrodą pracującą: PEDOT/GOx/(0.1)oxMWCNTs na węglu szklistym. Czarna krzywa - napięcie pracy celki, zaś niebieska i czerwona - odpowiednio zakresy potencjałów pracy elektrody ujemnej i dodatniej. str. 110

Rysunek 6.18. a) Krzywe CV (prąd przeliczono na wartość pojemności na jednostkę powierzchni), b) krzywe ładowania/rozładowania dla prądu o gęstości $j = 1 \text{ mA cm}^{-2}$, zależność pojemności w funkcji gęstości prądu oraz d) wykresy Nyquista dla PEDOT/GOx/(0.1)oxMWCNTs

w elektrolitach wodnych zawierających anion siarczanowy (SO_4^{2-}) oraz kationy: H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ oraz Mg^{2+} str. 113

Rysunek 6.19 Właściwości elektrochemiczne symetrycznego superkondensatora z warstwą elektrodową PEDOT/GOx/oxMWCNTs w obecności różnych elektrolitów wodnych: a) CV dla szybkości skanowania 100 mV/s oraz b) zmiana pojemności w trakcie 10 000 cykli ładowania i rozładowania prądem o gęstości 1 mA cm⁻² dla zakresu 0.5 V..... str. 115

Rysunek 6.20 a) Zależność prądu od szybkości skanowania przedstawiona w skali logarytmicznej dla napięcia celki 0,1 V z dopasowaniem liniowym, na podstawie którego wyznacza się wartość parametru b (informującym o rodzaju kinetyki), b) zależność wartości parametru b od napięcia celki. str. 117

Rysunek 6.21 Krzywe CV z zaznaczonym wkładem pojemności niekontrolowanej dyfuzyjnie do całkowitej pojemności dla szybkości polaryzacji: a) 10 mV s⁻¹, b) 50 mV s⁻¹, c) 200 mV s⁻¹, d) 500 mV s⁻¹. e) Dopasowanie liniowe w celu wyznaczenia parametrów k_1 oraz k_2 w zakresie potencjałów 10 – 500 mV s⁻¹; f) udział pojemności o charakterze niedyfuzyjnym dla każdej szybkości skanowania. str. 118

Rysunek 6.22 Ekstrapolacja wartości: a) pojemności gromadzonej w tzw. „warstwie zewnętrznej” (C_z) oraz b) pojemności całkowitej (C_c); c) udział pojemności magazynowanej na powierzchni zewnętrznej oraz wewnętrznej dla różnych szybkości polaryzacji; C_z , C_w – pojemność wynikająca z gromadzenia ładunku na tzw. powierzchni „zewnętrznej” (w wyniku procesów niekontrolowanych dyfuzyjnie) oraz „wewnętrznej” (kontrolowanych dyfuzyjnie). str. 120

Rysunek 6.23 Wkład pojemności niekontrolowanej dyfuzyjnie wyznaczony przy pomocy metody Conway’a, przy uwzględnieniu różnych zakresów szybkości polaryzacji: a) 2-20 mV/s, b) 2-100 mV/s oraz c) 10-100 mV/s. str. 121

Rysunek 6.24 Porównanie udziału pojemności niekontrolowanej dyfuzyjnie zmierzonej dla symetrycznego kondensatora PEDOT/GOx/oxMWCNTs za pomocą techniki CV przy szybkości skanowania 10 mV/s w różnych elektrolitach wodnych: a-e) wartości wyznaczone dzięki równaniu Conway’a, f) udział pojemności wynikającej z magazynowania ładunku kontrolowanego (C_w) i niekontrolowanego dyfuzyjnie (C_z) dla $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$, wyznaczone na podstawie równania Trasattiego; dopasowanie liniowe przeprowadzono dla zakresu potencjałów 10 - 100 mV s⁻¹ [232]. str. 123

Rysunek 7.1. Reprezentacja struktur metaloorganicznych MOF z centrum Co: a) Co-BTC [234] oraz b) Co-BDC [235]. str. 126

Rysunek 7.2 Porównanie krzywych CV kompozytu PEDOT/GOx/Co-BTC oraz PEDOT/GOx zmierzonych w układzie trójelektrodowym, elektrolit: 0.5 M Na₂SO₄, szybkość skanowania: 10 mV s⁻¹, prądy przeliczono na wartości pojemności właściwej na podstawie wzoru (6.1). str. 127

Rysunek 7.3 Krzywe CV kompozytu PEDOT/PSS/Co-BTC zmierzone w układzie trójelektrodowym w zasadowym elektrolicie wodnym (6 M KOH) a) porównanie krzywych CV dla czystego polimeru pEDOT/PSS oraz kompozytu pEDOT/PSS/Co- BTC oraz b) dla kompozytu przy różnych prędkościach polaryzacji (10 – 500 mV s⁻¹). str. 128

Rysunek 7.4 Krzywe ładowania/rozładowania dla kompozytu pEDOT/PSS/Co-BTC oraz czystego polimeru (pEDOT/PSS) zmierzone w 6 M KOH dla gęstości prądu ładowania/rozładowania $j = 0,1 \text{ mA cm}^{-2}$ str. 129

Rysunek 7.5 Krzywe CV zmierzone w obecności 6 M KOH na podłożu stalowym dla kompozytu składającego się z materiału aktywnego (72%, Co-BTC), dodatku przewodzącego (15%, C65) oraz spoiwa (13%, NaCMC); szybkość polaryzacji: 10 mV s⁻¹. str. 130

Rysunek 7.6 a) Porównanie krzywych CV dla Co-BTC zmierzonych w 0,5 M elektrolitach KOH oraz Na₂SO₄, a także 5 M KOH, $\nu = 20$ mV s⁻¹; b) pojemność w trakcie 10 000 cykli ładowania/rozładowania w 5 M KOH prądem o różnej gęstości (0,1 A g⁻¹ oraz 0,25 A g⁻¹) w zakresie potencjałów -0,3 – 0,45 V; Krzywe GCPL zmierzone dla gęstości prądu: 0,1 A g⁻¹ (c) oraz 0,25 A g⁻¹ (d) dla wybranych cykli. str. 131

Rysunek 7.7 Krzywe CV dla Co-BTC mierzone w elektrolicie niewodnym 1 M LiPF₆ (EC:DEC 1:1 obj.) w różnych zakresach potencjałów: a) (0,01 – 3,0) V oraz b) (1,0 – 4,3) V względem Li/Li⁺. str. 132

Rysunek 7.8 a) Krzywa CV dla różnych szybkości skanowania 1, 2 oraz 5 mV s⁻¹ oraz b) pojemności dla różnych gęstości ładowania/rozładowania (0,1 – 1 A g⁻¹) zmierzone dla Co-BTC w 1 M LiPF₆ (EC:DEC 1:1 obj.) w układzie trójelektrodowym oraz krzywe ładowania/rozładowania we wstawce. str. 134

Rysunek 7.9 Krzywe CV zmierzone w układzie trójelektrodowym w 6 M KOH dla a) Co-BDC-1 oraz b) Co-BDC-2 dla różnych szybkości polaryzacji: 50 – 500 mV s⁻¹. str. 136

Rysunek 7.10 Porównanie krzywych CV w 5 M KOH dla struktur Co-BDC-X (X=1, 2, 3), uzyskiwanych w wyniku różnych syntez; szybkość skanowania 20 mV s⁻¹. Prądy przeliczono na pojemność zgodnie ze wzorem (7.1). str. 137

Rysunek 7.11 Pojemności struktur metaloorganicznych Co-BDC-1, Co-BDC-2 oraz Co-BDC-3 dla gęstości prądu $j = 0,1$ A g⁻¹ w zakresie potencjałów -0,2 – 0,45 V w trakcie 1000 cykli ładowania/rozładowania. Krzywe GCPL dla pierwszego cyklu zestawiono na wykresie we wstawce. str. 138

Rysunek 7.12 Pojemności elektrochemiczne Co-BDC-1 w 5 M KOH dla gęstości prądowych w zakresie 0,1 – 1 A g⁻¹, porównanie krzywych ładowania/rozładowania (wstawka). str. 139

Rysunek 7.13 a) Krzywe CV zmierzone dla Co-BDC-1 dla szybkości skanowania 20 mV s⁻¹ w 0,5 i 5 M KOH oraz w 0,5 M H₂SO₄ (dolna wstawka) oraz 0,5 M Na₂SO₄ (górną wstawka); wartości prądowe przeliczono na pojemności zgodnie ze wzorem (7.1); b) Porównanie wartości pojemności Co-BDC-1 w 0,5 M oraz 5 M KOH wyliczone na podstawie krzywych GCD dla gęstości prądu $j = 0,25$ A g⁻¹ w zakresie potencjałów -0,2 – 0,4 V. Krzywe GCD dla pierwszych cykli zestawiono na wykresie we wstawce. str. 140

Rysunek 8.1 Obrazy SEM karbonizatu (a,d) oraz węgla aktywowanego za pomocą CO₂ w czasie 0,5 h (b, e) oraz przez 1 h (c, f). str. 143

Rysunek 8.2 a) porównanie krzywych CV dla C-non oraz C-CO₂ ($\nu = 10$ mV s⁻¹); krzywe voltamperometryczne dla szybkości skanowania od 5 do 500 mV s⁻¹ dla b) węgla nieaktywowanego (C-non) oraz c) po aktywacji CO₂ przez 0,5 h (C-CO₂).str. 144

Rysunek 8.3 Porównanie pojemności materiałów węglowych C-non oraz C-CO₂ dla a) różnych gęstości prądu ładowania/rozładowania z zakresu 5 – 50 A g⁻¹, b) w trakcie 10 000 cykli GCD dla prądu o gęstości $j = 1$ A g⁻¹; c) krzywe GCD dla C-non i C-CO₂ zarejestrowane dla $j = 50$ A g⁻¹. str. 145

Rysunek 8.4 Porównanie obrazów SEM biomasy po pirolizie (a, d), karbonizatu po modyfikacji: fizycznej (b, e) oraz chemicznej (c, f); a-c skala 60 μ m, d-f skala 30 μ m. str. 149

Rysunek 8.5 Porównanie krzywych CV dla biomasy (kaształy) po pirolizie: C- non, a także modyfikowanych fizycznie (C-CO ₂) oraz chemicznie (C-KOH) węgla aktywowanych dla napięcia 0,8 V i szybkości skanowania a) 10 mV s ⁻¹ oraz b) 100 mV s ⁻¹ . Krzywe CV dla C-KOH c) dla $\nu = 10$ mV s ⁻¹ zmierzone dla różnych napięć, d) dla $U = 0,8$ V dla szybkości skanowania 5 – 500 mV s ⁻¹	str. 150
Rysunek 8.6 Porównanie krzywych ładowania/rozładowania dla C-non, C-CO ₂ oraz C-KOH dla a) 0,1 A g ⁻¹ oraz b) 1 A g ⁻¹ ; c) Pojemności materiału C-KOH wyliczone dla różnych gęstości prądowych wraz z przykładowymi krzywymi GCD dla 1, 2, 5 i 10 A g ⁻¹ we wstawce.	str. 151
Rysunek 8.7 a) Wykresy Nyquista oraz b) zależność pojemności od częstotliwości dla badanych materiałów węglowych	str. 154
Rysunek 8.8 a) Pojemność właściwa badanych materiałów węglowych podczas 1000 cykli ładowania/rozładowania prądem o gęstości 1 A g ⁻¹ dla napięcia $U = 0,8$ V; b) Spadek pojemności kondensatora symetrycznego z elektrodami na bazie C-KOH w zależności od napięcia pracy podczas 10 tysięcy cykli ładowania/rozładowania.	str. 155
Rysunek 8.9 Wykres Ragone'a - porównanie energii i mocy właściwych dla symetrycznego urządzenia z elektrodami na bazie C-KOH w porównaniu do wartości literaturowych: a [245], b [244], c [246], d [249], e [248].	str. 156
Rysunek 9.1 Schemat syntezy hydrotermalnej związku Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₃ z dodatkiem węgla NVP/C z wykorzystaniem różnych prekursorów węglowych: a) kwasu cytrynowego oraz b) kwasu askorbinowego.	str. 158
Rysunek 9.2 Dyfraktogramy związków NVP z różnymi prekursorami węgla: kwasem cytrynowym (NVP/C-1) oraz kwasem askorbinowym (NVP/C-2) wraz z dyfraktogramem wygenerowanym dla Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₃ na podstawie [107] (NVP*) za pomocą programu VESTA® [258].	str. 159
Rysunek 9.3 Schemat celki typu Swagelok® do pomiarów elektrochemicznych w układzie półogniwa.	str. 159
Rysunek 9.4 Porównanie charakterystyki elektrochemicznej związków NVP/C-1 oraz NVP/C-2 a) krzywa CV dla 0,1 mV s ⁻¹ oraz b) pojemności dla różnych wartości prądu ładowania/rozładowania wyrażonych jako stosunek prądu $1C = 117$ mA g ⁻¹ . Badania przeprowadzono w zakresie potencjałów 2,0-4,4 V względem Na/Na ⁺	str. 161
Rysunek 9.5 Zdjęcia SEM żelu - prekursora NVP/C (przed pirolizą) z widoczną nierównomierną warstwą węgla na powierzchni.	str. 162
Rysunek 9.6 Zdjęcia z mikroskopu optycznego emulsji Pickeringa stabilizowanych cząstkami tlenku grafenu, dla powiększenia x50, po trzech dniach od syntezy. Stosunek objętości fazy hydrofilowej do hydrofobowej wynosił odpowiednio a) 3:1 (1 mg GOx na każdy 1 ml emulsji) b) 6:1 (~1,1 mg ml ⁻¹ GOx) c) 5:1 (0,67 mg ml ⁻¹ GOx) oraz d) 2:1 (0,57 mg ml ⁻¹ GOx).	str. 165
Rysunek 9.7 Dyfraktogramy materiałów NVP modyfikowanych za pomocą emulsji Pickeringa, materiału niemodyfikowanego (NVP/C) oraz modelowego wykresu XRD uzyskanego za pomocą programu VESTA® dla pojedynczego kryształu NVP.	str. 166
Rysunek 9.8 Zdjęcia SEM żeli – prekursorów NVP modyfikowanych z wytworzeniem emulsji Pickeringa (po wysuszeniu) oraz materiałów po pirolizie.	str. 167
Rysunek 9.9 Obrazy TEM materiału NVP@C-PE-10 po pirolizie.	str. 168

Rysunek 9.10 Krzywe CV zmierzone dla szybkości skanowania 0,1 mV/s dla niemodyfikowanego NVP/C oraz materiałów uzyskanych w wyniku modyfikacji za pomocą emulsji Pickeringa. str. 168

Rysunek 9.11 Porównanie pojemności materiału elektrodowego NVP/C, NVP dostępnego komercyjnie, oraz NVP modyfikowanego za pomocą emulsji Pickeringa (NVP@C-PE-X) a) dla różnych prądów z zakresu C/2 – 50C oraz b) wartości średnie wraz z odchyleniem standardowym w trakcie 200 cykli GCD prądem 1C (przed i po każdym 100 cyklach dla 1C wykonano 5 cykli dla C/2). str. 170

Rysunek 9.12 Wartości pojemności materiału NVP@C-PE-10 w trakcie 10 000 cykli GCD w zakresie 2,0 - 4,2 V dla prądu 20C. Przed i po każdym 5 tysiącach cykli wykonano 5 cykli prądem C/2. str. 172

Rysunek 9.13 Badanie stabilności pracy dla prądu dla NVP@C-PE-10 oraz NVP/C dla 200 cykli prądem 1C w zakresie potencjałów 2,0 - 4,4 V. Przed i po każdym 100 cyklach 1C wykonano 2 cykle GCD prądem C/2. str. 173

Rysunek 9.14 a) Porównanie widm Ramana dla NVP/C oraz materiałów po modyfikacji za pomocą emulsji Pickeringa oraz dopasowania widm dla b) NVP/C, c) NVP@C-PE-5, d) NVP@C-PE-10, e) NVP@C-PE-20. str. 175

Rysunek 9.15 Przykładowy hydrożel zredukowanego tlenku grafenu z cząstkami prekursora NVP, otrzymany podczas syntezy hydrotermalnej. str. 177

Rysunek 9.16 Dyfraktogramy materiałów NVP-GOx-X po pirolizie, (gdzie X oznacza stężenie zawiesiny GOx użytej do syntezy) w porównaniu z dyfraktogramem dla NVP/C oraz modelowego dyfraktogramu pojedynczego kryształu NVP wygenerowanego dzięki oprogramowaniu Vesta® (model^[k] - [144]) na podstawie [107]; długość fali 1,54 Å.str. 179

Rysunek 9.17 Porównanie a) krzywych CV dla szybkości skanowania 0,1 mV s⁻¹ dla NVP-GOx-X oraz b) zależności urojonej części impedancji od części rzeczywistej (wykres Nyquista) dla niemodyfikowanego NVP/C oraz NVP - GOx-2. str. 180

Rysunek 9.18 a) Wartości pojemności dla różnych prądów ładowania/rozładowania oraz b) stabilność pracy w trakcie 200 cykli ładowania/rozładowania prądem 1C, przed i po każdym 100 cyklach 1C wykonano dla 2 cykle GCD prądem C/2; E = 2,0 – 4,4 V. str. 181

Rysunek 9.19 Stabilność pracy materiału NVP-GOx-2 dla prądu 1C w trakcie 200 cykli dla prądu 1C, mierzona w różnych zakresach pracy. str. 183

Rysunek 9.20 Wartości pojemności w trakcie cykli ładowania/rozładowania prądem a) 5C, b) 10C oraz c) 20C dla materiału NVP-GOx-2 w układzie półogniwa w zakresie potencjałów 2,0 – 4,2 V. str. 184

Rysunek 9.21 a) Porównanie widm Ramana dla NVP-GOx-2 oraz NVP/C; dopasowania pasm dla b) NVP/C oraz c) NVP-GOx-2. str. 186

SPIS TABEL

Tabela 3.1 Przykłady stosowanych komercyjnie ogniw pierwotnych wraz z ich charakterystycznymi cechami oraz przykładami zastosowań.	str. 41
Tabela 3.2 Przykłady komercyjnie stosowanych ogniw wtórnych wraz z ich charakterystycznymi cechami oraz przykładami zastosowań.	str. 43
Tabela 3.3 Zestawienie przykładów najczęściej stosowanych materiałów elektrodowych w bateriach Li-ion.	str. 44
Tabela 4.1 Metody syntezy NVP z dodatkiem węgla i ich właściwości fizykochemiczne oraz elektrochemiczne.	str. 61-65
Tabela 6.1 Wartości pojemności właściwej w przeliczeniu na jednostkę powierzchni dla szeregu kompozytów osadzanych ładunkiem 200 mC cm^{-2} . Pojemność wyliczono na podstawie krzywych galwanostatycznego rozładowania, prądem o gęstości $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$ w jednakowym zakresie potencjałów $-0,9 - 0,6 \text{ V}$ względem $\text{Ag/AgCl}/3 \text{ M KCl}$	str. 92
Tabela 6.2 Skład chemiczny kompozytów PEDOT/GOx/oxMWCNT oraz utlenianych nanorurek węglowych (oxMWCNTs) uzyskany przy wykorzystaniu analizy elementarnej.	str. 96
Tabela 6.3 Grubości warstw kompozytowych PEDOT/GOx/oxMWCNTs osadzanych z mieszaniny zawierającej różne ilości utlenianych nanorurek węglowych: $0,1, 0,3$ oraz $0,5 \text{ mg ml}^{-1}$. Średnia wartość na podstawie 10 pomiarów grubości warstwy (obrazy SEM przekrojów, Rysunek 6.10). ...	str. 104
Tabela 6.4 Właściwości wodnych elektrolitów siarczanowych z różnymi kationami dla stężenia $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$	str. 112
Tabela 8.1 Wyniki analizy BET biomasy przed i po aktywacji fizycznej (CO_2 , czas aktywacji: $0,5 \text{ h}$ i 1 h).	str. 142
Tabela 8.2 Skład chemiczny (analiza elementarna) próbek kasztanów przed i po pirolizie oraz po aktywacji chemicznej i fizycznej.	str. 147
Tabela 8.3 Powierzchnia właściwa oraz objętość porów dla próbki po pirolizie (C-non), a także po aktywacji fizycznej (C- CO_2) i chemicznej (C-KOH).	str. 147
Tabela 9.1 Wyniki analizy elementarnej fosforanu sodowo-wanadowego uzyskanego w wyniku hydrotermalnie wspomaganą syntezę zol-żel przy użyciu dwóch prekursorów węgla kwasu cytrynowego (NVP/C-1) oraz kwasu askorbinowego (NVP/C-2).	str. 162
Tabela 9.2 Dane uzyskane z dopasowania widm Ramana materiałów NVP syntezowanych przy użyciu metody Pickeringa, pozycje pasm, ich intensywności (I) oraz powierzchnie (A).	str. 176
Tabela 9.3 Stężenie zawiesin tlenku grafenu (GOx) wykorzystanych do syntezy NVP wraz z odpowiadającym pH.	str. 178
Tabela 9.4. Dane uzyskane z dopasowania widm Ramana materiałów NVP syntezowanych przy użyciu metody wykorzystując hydrożel zredukowanego tlenku grafenu, pozycje pasm, ich intensywności (I) oraz powierzchnie (A).	str. 187



DOROBEK NAUKOWY

Publikacje:

1. A. Zieliński, **A. Cymann-Sachajdak**, A. Gumiński, A. Hernik, G. Gajowiec, Influence of High Temperature Oxidation on Hydrogen Absorption and Degradation of Zircaloy-2 and Zr 700 Alloys, High Temperature Materials and processes, 38, 8-15 (2019), <https://doi.org/10.1515/htmp-2017-0074>
IF = 0,677, 20 punktów ministerialnych, 3. kwartyl
2. M. Łapiński, R. Koziół, **A. Cymann-Sachajdak**, W. Sadowski, B. Kościelska, Substrate Dependence in the Formation of Au Nanoislands for Plasmonic Platform Application, PLASMONICS 15, 101-107 (2020),
<https://doi.org/10.1007/s11468-019-01021-9>
IF= 2,335, 70 punktów ministerialnych, 2. kwartyl
3. **A. Cymann-Sachajdak**, M. Sawczak, J. Ryl, E. Klugmann-Radziemska, M. Wilamowska-Zawłocka, Capacitance Enhancement by Incorporation of Functionalised Carbon Nanotubes into Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene)/Graphene Oxide Composites, Materials 13, 2419-2435 (2020),
<https://doi.org/10.3390/ma13102419>
IF = 3,057, 140 punktów ministerialnych, 3. kwartyl
4. K. Januszewicz, **A. Cymann-Sachajdak**, P. Kazimierski, M. Klein, J. Łuczak, M. Wilamowska-Zawłocka, Chestnut-Derived Activated Carbon as a Prospective Material for Energy Storage, Materials, 13, 4658 (2020).
<https://doi.org/10.3390/ma13204658>
IF = 3,057, 140 punktów ministerialnych, 3. Kwartyl
5. **A. Cymann-Sachajdak**, M. Graczyk-Zajac, G. Trykowski, M. Wilamowska-Zawłocka, Understanding the capacitance of thin composite films based on conducting polymer and carbon nanostructures in aqueous electrolytes, Electrochimica Acta, 383, 138356 (2021),
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138356>
IF = 7,336, 100 punktów ministerialnych, 1 kwartyl

Manuskrypt w recenzji:

6. K. Januszewicz, P. Kazimierski, **A. Cymann-Sachajdak**, P. Hercel, B. Barczak, M. Wilamowska-Zawłocka, D. Kardaś, J. Łuczak, Conversion of waste biomass to designed and tailored activated chars with valuable properties for adsorption and electrochemical applications, Environmental Science and Pollution Research, zaakceptowany, IF = 5,19, 100 punktów ministerialnych, 1 kwartyl

Rozdział w monografii (w druku):

Rozdział pt. “Cathodes for Sodium-ion Batteries” w książce zatytułowanej “New Trends in Rechargeable Battery, The Advanced Energy Solutions” wydawnictwa Taylor and Francis, autorzy rozdziału: M. Wilamowska-Zawłocka, **A. Cymann-Sachajdak**, Z. Zarach, M. Graczyk- Zajac

Zgłoszenia patentowe:

- 1) Zgłoszenie patentowe nr P.444757 „Metoda syntezy kompozytowego materiału elektrodowego typu rdzeń-otoczka i materiał elektrodowy typu rdzeń-otoczka”
- 2) Zgłoszenie patentowe nr P.445468 „Metoda syntezy kompozytowego materiału elektrodowego opartego o fosforan sodowo wanadowy i węgle o dwuwymiarowej strukturze”

Wystąpienie ustne:

1. „Kompozytowe materiały elektrodowe w kondensatorach elektrochemicznych” podczas: letniej szkoły dla doktorantów Kuźnia Młodych Talentów Akademii Młodych Uczonych PAN, Jabłonna, Polska, 2-5.07.2019
2. “Novel synthesis method of carbon decorated $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ flower-structured hybrids to boost the electrochemical performance of sodium-ion cathodes” podczas międzynarodowej konferencji: 7th edition International Symposium on Enhanced Electrochemical Capacitors, ISEECap 2022 w Bolonii, Włochy, 12.07.2022
3. “Pickering emulsion-assisted sol-gel synthesis of core-shell $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ -carbon composite as cathode for fast charging sodium-ion batteries” podczas międzynarodowej konferencji: “ISE Regional Meeting in Prague”, Praga, Czechy, 18.08.2022

Plakaty naukowe:

1. „The Influence of Type and Concentration of Electrolyte on Capacitive Properties of Ternary Composites Consisting of Graphene Oxide, Functionalized Carbon Nanotubes and Poly (3,4-ethylene-1,4-dioxytiophene)” podczas: 6th International Symposium on Electrochemical Enhanced Capacitors ISEECap 2019 w Nantes, Francja, 6 - 10.05.2019 r.
2. „Composites based on conducting polymer, graphene oxide and functionalized carbon nanotubes as electrodes for electrochemical capacitors” podczas: 62. Zjazdu Naukowego Polskiego Towarzystwa Chemicznego PTCHEM 2019, Warszawa, 2-6.09.2019
3. “Synthesis, structural and electrochemical characteristics of multi-component nanocomposites as electrode materials in energy storage devices” podczas szkoły letniej e-SPARK w Warszawie, Polska, 08.06. 2022 r.
4. “Boosting the capacity of Na ion cathode $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ nanomaterial by tailoring the composition and structure” podczas 7th International Conference on Sodium Batteries, ICNaB 2022, Ulm, Niemcy, 5-8.12.2022

Staż:

1. Dwumiesięczny staż zagraniczny – Technische Universität Darmstadt, FG Disperse Feststoffe, Niemcy 02.05.2019 – 27.06.2019 - *Analiza elementarna materiałów kompozytowych opartych na bazie tlenowęglików krzemu oraz badania strukturalne (spektroskopia Ramana oraz podczerwieni) materiałów kompozytowych opartych na polimerze przewodzącym i nanostrukturach węglowych; badania elektrochemiczne w układzie dwu- i trójelektrodowym materiałów ceramicznych (SiOC) oraz kompozytów na bazie polimeru przewodzącego*
2. Miesięczny staż w Instytucie Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie, 3-30.01.2021 - *Przygotowanie mikroelektrod platynowych oraz złotych; badania materiałów elektrodowych z użyciem mikroelektrod oraz techniki skaningowej mikroskopii elektrochemicznej (SECM)*



MOST WIEDZY

Pobrano z mostwiedzy.pl