

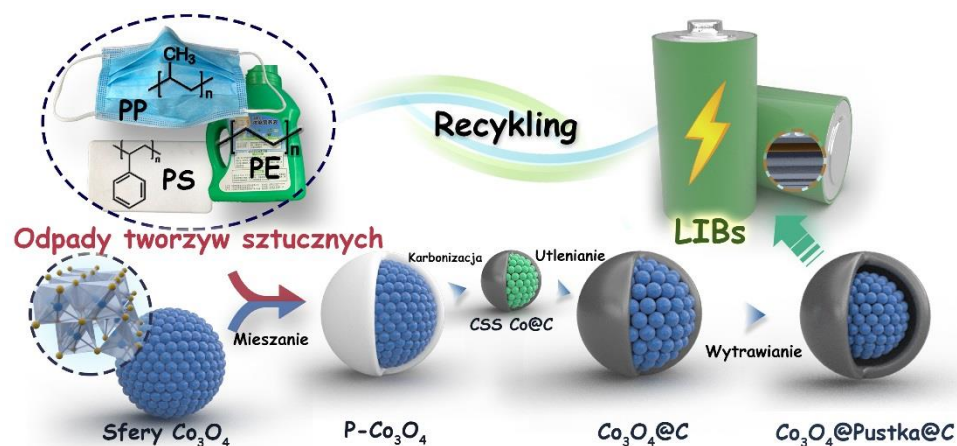
## Streszczenie

### Materiały oparte na węglu do wysoko wydajnych urządzeń do magazynowania energii

Jiaxin Li

Promotor: dr hab. Xuecheng Chen, prof. ZUT

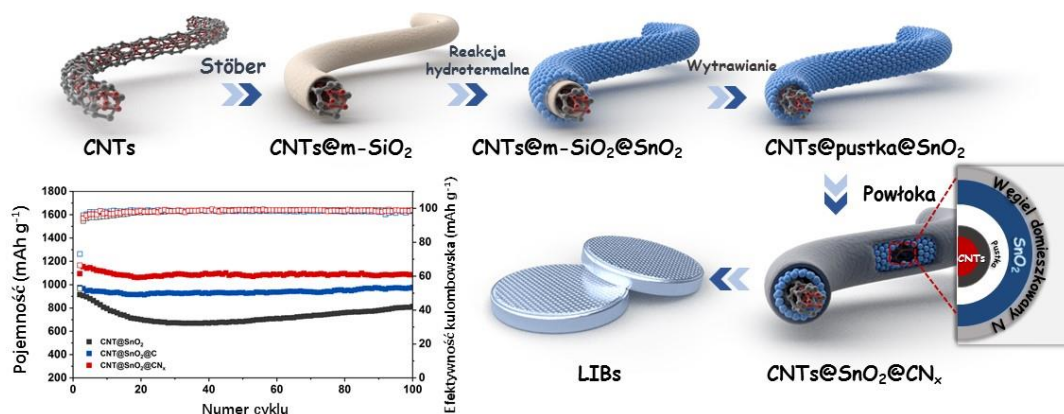
Przez ostatnie kilkadziesiąt lat paliwa kopalne stanowiły źródło energii dla nowoczesnego społeczeństwa gospodarczego. Jednakże zużycie paliw kopalnych prowadzi do negatywnego wpływu na środowisko. Tymczasem rozwój energii odnawialnej, takiej jak energia słoneczna i wiatrowa, jest bardzo ograniczony przez przerwy w ich produkcji i nieefektywność w przechowywaniu energii. Dlatego też istotne jest opracowanie opłacalnych i bezpiecznych elektrochemicznych urządzeń do magazynowania energii (ang. *electrochemical energy storage devices*, EES) w celu akumulacji energii elektrycznej pochodzącej z zasobów odnawialnych przed wprowadzeniem jej do systemu energetycznego. Ostatnio, dokonany postęp w rozwoju nowych materiałów elektrodowych, sprzyja temu celowi, zwłaszcza dla wysokoenergetycznych ogniw litowo-jonowych (ang. *lithium ion batteries*, LIBs) i kondensatorów o dużej mocy. Nanonauka doprowadziła do znacznej poprawy wydajności EES poprzez optymalne projektowanie struktur i materiałów elektrodowych. W szczególności, nanomateriały oparte na węglu zostały uznane za materiały elektrodowe, które umożliwiają stworzenie wysokowydajnych EES. W niniejszej pracy, różne nanomateriały węglowe, otrzymane z różnych nanostrukturalnych prekursorów węglowa zostały przygotowane poprzez zrównoważone strategie i zastosowane w elektrochemicznych urządzeniach do magazynowania energii. Graficzne streszczenia i opis wytwarzania każdego nanomateriału na bazie węgla przedstawionego w pracy zostały zestawione poniżej:



**Graficzny abstract 1).** Schematyczna ilustracja procesu recyklingu odpadów z tworzyw sztucznych do kompozytów Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@pusta\_przestrzeń@C dla ogniw litowo-

jonowych (ang. *lithium ion batteries*, LIBs).

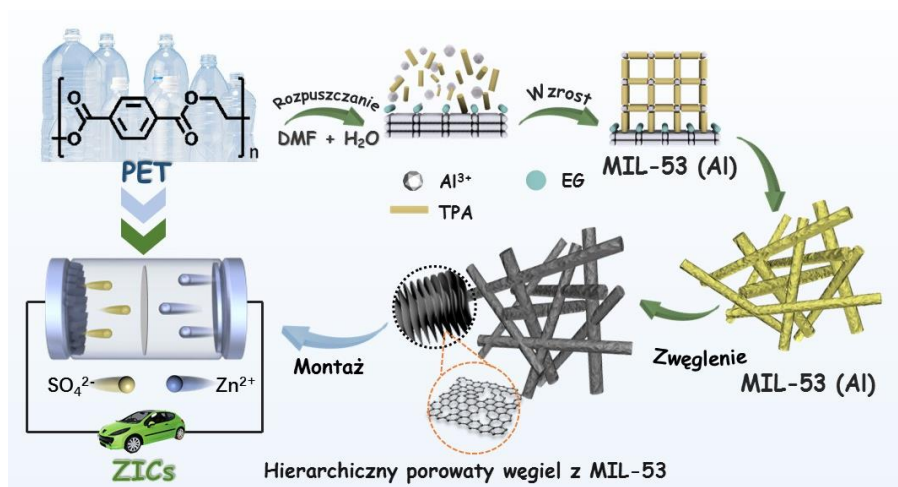
- 1) Recykling tworzyw sztucznych wykorzystywanych w życiu codziennym (odpadowa maseczka ochronna-PP, opakowania z tworzywa sztucznego-PE i piankowe arkusze-PS) prowadził do otrzymania nanomateriałów  $\text{Co}_3\text{O}_4@pusta\_przestrzeń@C$  poprzez zastosowanie nanocząstek  $\text{Co}_3\text{O}_4$  jako katalizatora w wysokotemperaturowej karbonizacji ( $800\text{ }^\circ\text{C}$ ), a następnie częściowe wytrawienie  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Uzyskane struktury  $\text{Co}_3\text{O}_4@pusta\_przestrzeń@C$  posiadały pustą przestrzeń pomiędzy wewnętrznym  $\text{Co}_3\text{O}_4$  i zewnętrzną powłoką węglową, które tworzą miejsce na rozchodzenie się naprężeń powstających od powtarzających się cykli litowania/delitowania i poprawiają wydajność elektrochemiczną.  $\text{Co}_3\text{O}_4@pusta\_przestrzeń@C$  wykazał wysoką pojemność właściwą  $1190\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  i nadal utrzymywał pojemność  $1066\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  przy  $0,1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  po 100 cyklach. Praca ta nie tylko wskazuje na skuteczną strategię przygotowania nanomateriałów elektrodowych o wysokiej wydajności dla LIB, ale także proponuje praktyczny sposób recyklingu odpadów z tworzyw sztucznych.



**Graphical abstract 2).** Schemat wytwarzania struktur typu miecz-powłoka  $\text{CNT}@SnO_2$  z powłoką z węgla domieszkowanego N dla ogniw litowo-jonowych (LIBs).

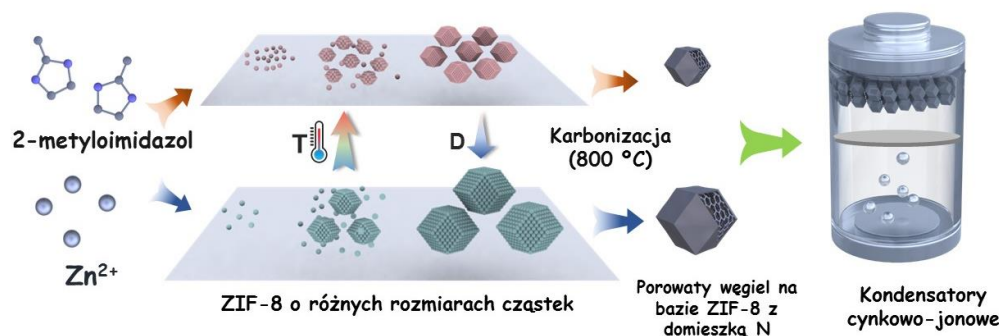
- 2) Unikalne nanokompozyty o strukturze typu miecz-powłoka z pustą przestrzenią pomiędzy nanorurkami węglowymi (ang. *carbon nanotubes*, CNTs) a  $\text{SnO}_2$  zostały wytworzone metodą „krok po kroku”. Unikalna nanostruktura w połączeniu z właściwościami elektrochemicznymi pozwala na znaczną poprawę wydajności ogniw litowo-jonowych.  $\text{CNT}@SnO_2@CN_x$ , zmontowane jako anoda dla LIBs, wykazały doskonałą stabilność cykliczną i wydajność, dostarczając pojemności właściwej  $1087,5\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  przy  $0,1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  po 100 cyklach i  $533,6\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  przy  $5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ . Uważa się, że inteligentnie zaprojektowana architektura nanokompozytów  $\text{CNT}@SnO_2@CN_x$  może

stanowiąc praktyczne wytyczne do przygotowania wysokowydajnych elektrochemicznych urządzeń do magazynowania energii.



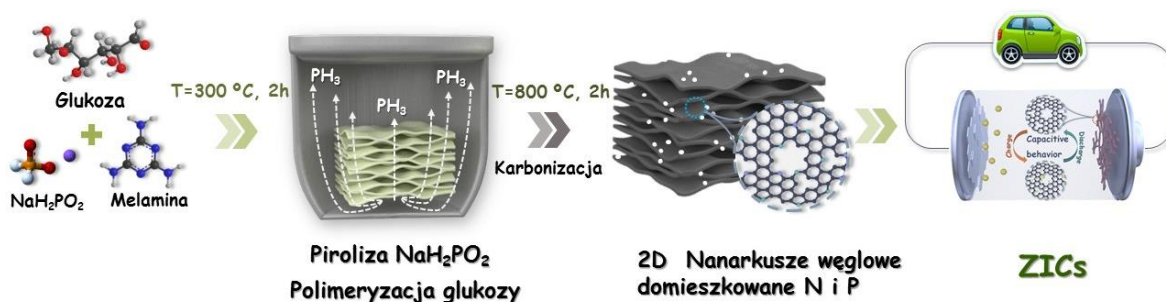
**Graphical abstract 3).** Schemat ilustrujący bezpośredni recykling zużytych butelek PET do MIL-53(Al), a następnie użyty do syntezy porowatego węgla o strukturze podobnej do harmonijki i jego zastosowania jako wysokowydajny kondensator cynkowo-jonowy (ang. *Zinc-ion capacitors*, ZICs).

- 3) Nanostrukturalny porowaty węgiel o kształcie harmonijki został wytworzony przez bezpośrednie zwęglanie metaliczno-organicznego szkieletu (ang. *metal-organic framework*, MOF), który został uzyskany z odpadów PET za pomocą metody hydrotermalnej ze 100% konwersją. Wyniki wskazały, że zsyntetyzowany węgiel wykazywał wysokie powierzchnie właściwe (ang. *specific surface area*, SSA) wynoszące 1712 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> i unikalną strukturę harmonijki o hierarchicznej porowatości. Wykorzystując te korzystne cechy, zmontowany trójelektrodowy superkondensator (ang. *supercapacitor*, SC) i kondensator cynkowo-jonowy (ang. *zinc-ion capacitor*, ZIC) wykazały doskonałą wydajność. Zmontowany trójelektrodowy SC wykazał pojemność właściwą 391 F·g<sup>-1</sup> przy gęstości prądu 0,5 A·g<sup>-1</sup> i poprawioną retencją 73,6% przy 20 A·g<sup>-1</sup> w elektrolicie 6M KOH. W ZICs uzyskano wysoką pojemność właściwą 335 F·g<sup>-1</sup> przy gęstości prądu 0,1 A·g<sup>-1</sup>, doskonałą retencję cykliczną 92,2% po 10 000 cyklach oraz doskonałą gęstość energii 150,3 Wh·kg<sup>-1</sup>. Praca ta pokazuje praktyczną metodę recyklingu odpadów z tworzyw sztucznych do materiałów węglowych dla ZICs.



**Graficzny abstrakt 4).** Schematyczna ilustracja zależności rozmiaru ZIF-8 od temperatury stosowanych do kondensatorów cynkowo-jonowych (ang. *zinc-ion capacitor*, ZICs) opartych na nanowęglu.

- 4) Serię jednorodnych węgli domieszkowanych N o hierarchicznej strukturze porów (CZ-Y) o wąskim rozkładzie wielkości struktur ZIF-8 otrzymano w procesie, w którym kontrolowano temperaturę. Porowatość i zawartość azotu była istotnie zależna od temperatury procesu. Otrzymane materiały węglowe o optymalnym rozmiarze cząstek, który może skutecznie zwiększać współczynnik dyfuzji jonów w procesie szybkiego transportu jonów elektrolitu, spowodowanym krótką drogą transportu i szybkim współczynnikiem dyfuzji jonów. Zmontowany symetryczny superkondensator (ang. *supercapacitor*, SC) z optymalnych elektrod wykazały pojemności 137 F·g<sup>-1</sup> i 15,4 Wh·kg<sup>-1</sup>. Uzyskano pojemność grawimetryczną 291 F·g<sup>-1</sup> przy 0,2 A·g<sup>-1</sup>, ze 100% retencją pojemności po 10 000 cyklach przy 5 A·g<sup>-1</sup> w ZICs.



**Graphical abstract 5).** Schemat otrzymywania dwuwymiarowych arkuszy węglowych z domieszkami N, P metodą gazowo-parową dla wysokowydajnego kondensatora cynkowo-jonowego (ang. *zinc-ion capacitor*, ZIC).

- 5) 2D współdomieszkowane N, P nanoarkusze porowatej matrycy węglowej są otrzymane przez proces parowo-gazowym. Dobrze zaprojektowane hierarchiczne porowate materiały wykazały dużą powierzchnię właściwą i efektywne kanały dla szybkiego transportu elektrolitu, a wprowadzone

dompanty N i P, sprzyjały adsorpcji chemicznej jonów elektrolitu, co prowadzi do poprawy wydajności na SCs i ZICs. Pojemność właściwa  $167 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$  została osiągnięta w symetrycznym SC w  $1\text{M Li}_2\text{SO}_4$ . Zmontowane ZICs wykazały pojemność właściwą  $401 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ , wysoką gęstość energii  $180 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$  przy gęstości mocy  $85 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$  dla  $0,1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ . Ponadto, retencja pojemności wynosiła 95% po 10 000 cykli przy gęstości prądu  $5 \text{ A}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Niniejsza praca wskazuje praktyczny sposób syntezy porowatych nanoarkuszy 2D z domieszką N i P z biomasy dla SCs i ZIC o wysokiej gęstości energii.



**Graficzny abstrakt 6).** Proces syntezy porowatych materiałów węglowych 3D z domieszką N dla superkondensatora (ang. *supercapacitor*, SC).

- 6) Hierarchiczny porowaty węgiel z domieszką N uzyskano z liofilizowanego miąższu banana poprzez niskotemperaturową karbonizację, a następnie aktywację KOH. Zgodnie z oczekiwaniami, porowate materiały węglowe z domieszką N charakteryzują się wysoką powierzchnią właściwą (ang. *specific surface area*, SSA) wynoszącą  $2335 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  i rozkładem wielkości porów w zakresie  $0,9\text{-}1,2 \text{ nm}$ . Wysoka pojemność właściwa  $264 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$  została osiągnięta przy gęstości prądu  $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  w trójelektrodowym układzie dla superkondensatora w  $3\text{M KOH}$ . Co ważniejsze, maksymalną pojemność właściwą  $155 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$  i gęstość energii  $49 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$  uzyskano w układzie dwuelektrodowym w  $1 \text{ M EMIMBF}_4$ . Wyniki te obrazują przykład przygotowania materiałów węglowych z biomasy do superkondensatorów.

**Słowa kluczowe:** porowate węgle; nanomateriały; MOF; polimery odpadowe; biomasa; cząsteczka organiczna; ogniwa litowo-jonowe; superkondensatory; kondensatory cynkowo-jonowe

Jiixin Li

03.04.2023