



Streszczenie pracy doktorskiej

**Multifunkcjonalne kompozyty oparte na
węglu do różnych zastosowań**

**Multifunctional Carbon-Based Composites
for Different Applications**

Shi Xiaoze

promotor Prof. dr hab. Ewa Mijowska

Katedra Fizykochemii Nanomateriałów

Zachodniopomorski Uniwersytet technologiczny w Szczecinie

Szczecin 2019

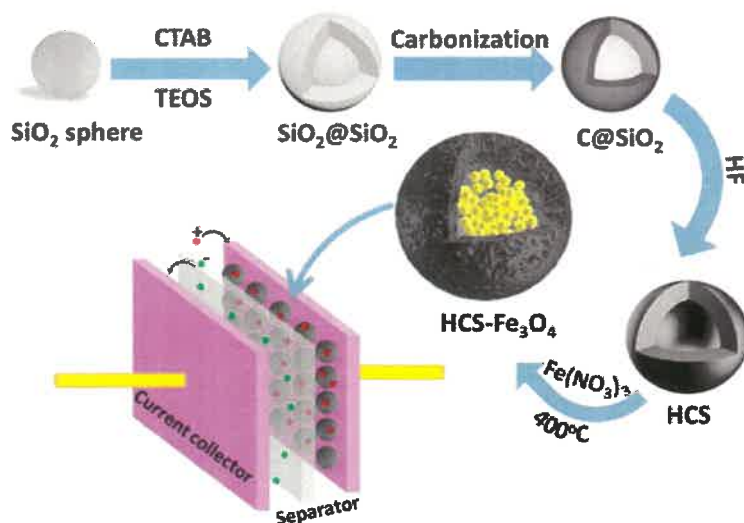
Streszczenie

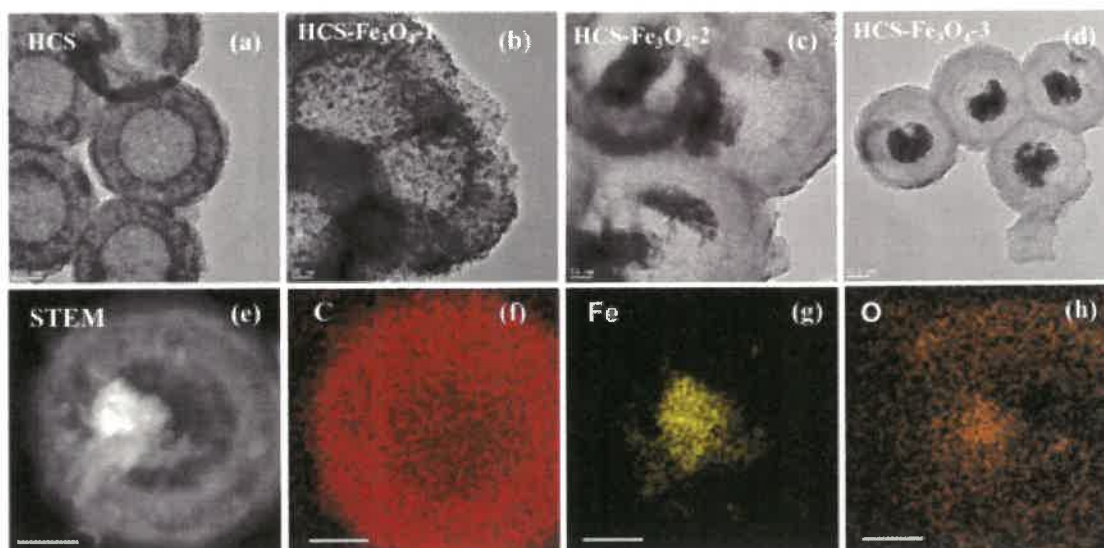
Materiały węglowe, takie jak puste w środku sfery węglowe (HCS) i węgiel nanoporowaty (NPC) mają doskonałe właściwości mechaniczne i elektryczne i wykazują duże możliwości zastosowania w magazynowaniu energii, katalizie, adsorpcji, magazynowaniu gazów i innych dziedzinach (Rozdział I). W prezentowanej pracy przedstawiono HCS przygotowane z szablonów krzemionki rdzeń-otoczka. Otrzymane materiały zostały scharakteryzowane następującymi metodami (Rozdział II):

- a) Spektroskopia Ramana,
- b) Analiza termogravimetryczna (TGA) DTA-Q600 SDT,
- c) Wysokorozdzielcza Transmisyjna Mikroskopia Elektronowa (HR-TEM),
- e) Skaningowy Mikroskop Elektronowy (SEM) Zeiss, Leo1530,
- f) Dyfraktometria rentgenowska (XRD) X'Pert Philips PRO X-ray Diffractometer ,
- h) Pomiar powierzchni właściwej (BET) i objętości porów ,
- i) Spektroskopia elektronów w zakresie promieniowania X (XPS),

Ze względu na małą gęstość, dobrą przepuszczalność powierzchni, dużą powierzchnię właściwą, dużą porowatość i duże wewnętrzne wgłębienia, HCS można stosować do enkapsulacji tlenków metali, takich jak Fe_3O_4 i Mn_3O_4 , oraz kompozytów ($\text{HCS-Fe}_3\text{O}_4$ i $\text{HCS-Mn}_3\text{O}_4$). Materiały te mogą być również stosowane jako materiały elektrodowe dla superkondensatorów (Rysunek 1.). $\text{HCS-Fe}_3\text{O}_4$ ma najwyższą pojemność właściwą 193 F g^{-1} przy szybkości skanowania 1 mV s^{-1} i zachowuje 94,75% stabilności do 10 000 cykli ładowania i rozładowania. Najwyższa pojemność właściwa otrzymano dla $\text{HCS-Mn}_3\text{O}_4$, która wynosi 430 F g^{-1} przy szybkości skanowania 1 mV s^{-1} z retencją 93,15% po 10 000 cyklach, a największa gęstość energii wynosi $22,6 \text{ Wh kg}^{-1}$ (rozdział III-IV).

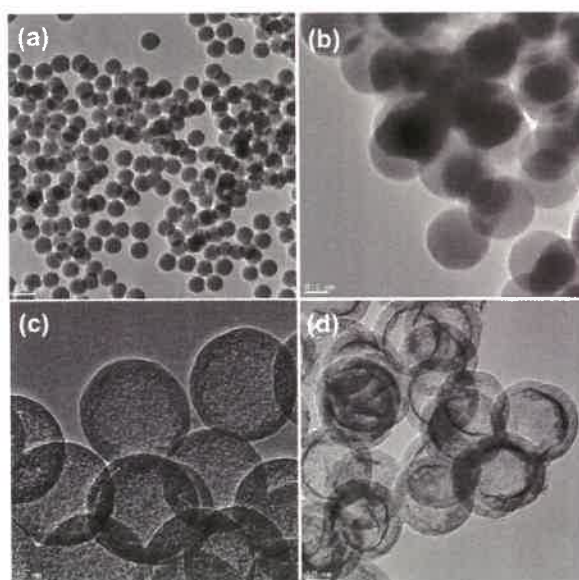
A



B

Rysunek 1. Schematyczna ilustracja otrzymywania HCS-Fe₃O₄ (A) oraz obrazy z transmisyjnego mikroskopu elektronowe wraz z analizą pierwiastkową EDS (B).

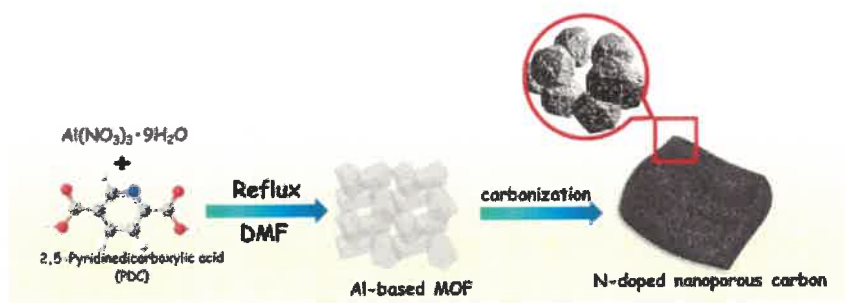
Inaczej było w przypadku sfer litą powłoką węglową. HCS-Fe₃O₄ i HCS-Mn₃O₄, NiO@HCS, które otrzymano posiadały litą powłokę węglową, która może ograniczyć ekspansję objętościową, chronić rdzeń przed agregacją i umożliwić selektywną dyfuzję jonów. Otrzymane sfery NiO @ HCS (Rysunek 2.) mają wysoką wydajność 598 mA h g⁻¹ przy 0,1 A g⁻¹, a także dobrą stabilność cyklu przy wysokiej gęstości prądu, gdy badane są jako materiały anodowe dla baterii litowo-jonowych (rozdział V).



Rysunek 2. Obrazy z transmisyjnego mikroskopu elektronowego sfer krzemionkowych modyfikowanych grupami aminowymi (a), SiO₂@glukoza (b), HCS (c) i NiO@HCS (d).

Przedstawione zostały również materiały węglowe NPC syntetyzowane z bezpośredniej karbonizacji opartych na glinie (Al) strukturach metaloorganicznych (MOF). Badano NPC w aplikacjach do magazynowania energii. Bez aktywacji chemicznej materiał NPC wykazuje pojemność 298 Fg⁻¹ przy szybkości skanowania 1 mV s⁻¹ i retencji 97% po 5000 cykli w symetrycznym superkondensatorze. Poza tym, NPC wykazuje doskonałą zdolność adsorpcji dla błękitu metylenowego (MB) o maksymalnej zdolności adsorpcji 415 mg/g. Stwierdzono, że proces adsorpcji przebiega w procesie fizycznym i ma właściwości samorzutne i endotermiczne (Rozdział VI).

W celu polepszenia mechanicznych, hydrofilowych, chemicznych i elektrycznych właściwości przygotowano NPC, NPC z domieszką N (N-NPC) (Rysunek 3). Otrzymano ulepszone wielofunkcyjne kompozyty na bazie węgla do różnych zastosowań takich jak przechowywanie CO₂ i akumulatory litowo-jonowe. N-NPC wykazywał wysoką pojemność CO₂ 10 mmol g⁻¹ przy 45 barach w 40 ° C i utrzymywał adsorpcję 7,2 mmol g⁻¹ w temperaturze 100 ° C. Poza tym, N-NPC wykazywał wysoką początkową pojemność rozładowania 820 mAh g⁻¹ i odwracalną pojemność ładowania 762 mA h g⁻¹ z szybkością skanowania 0,1 A g⁻¹. Co więcej, N-NPC wykazywał dobrą stabilność w długim cyklu ładowania i rozładowania. Ponadto wykazano, że dopowany NPC znacznie przyczynia się do dobrego transportu elektronów i jonów, co czyni go dobrym kandydatem jako materiał na elektrody dla superkondensatorów (Rozdział VII).



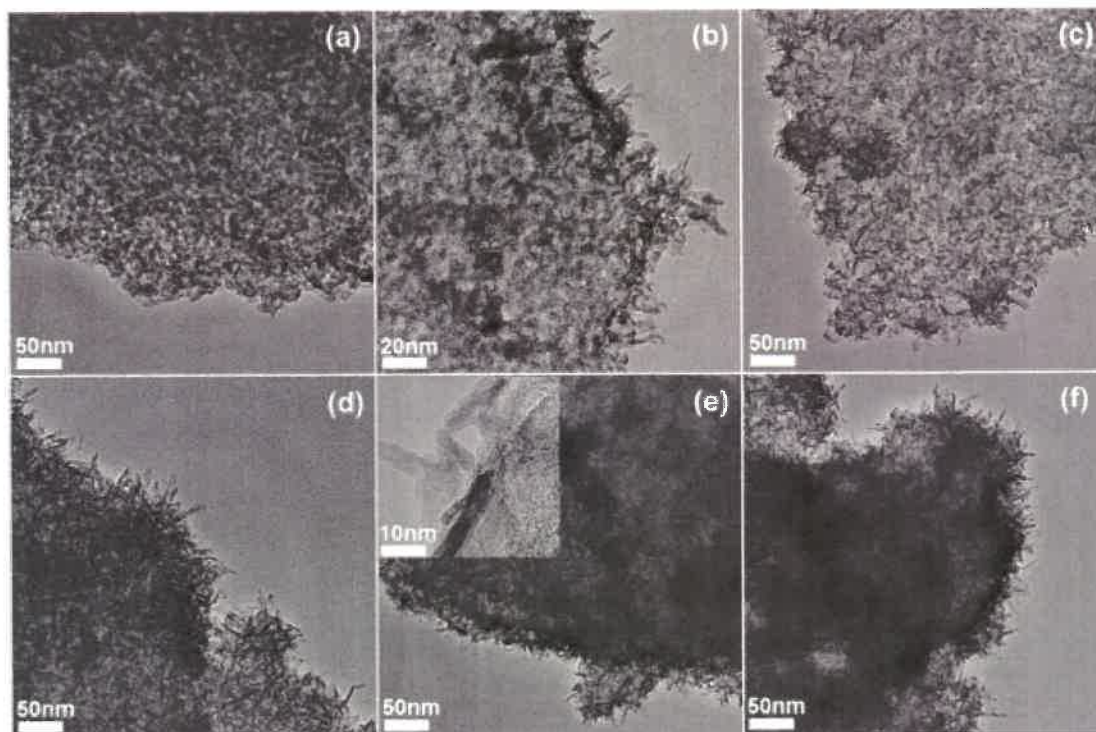
Rysunek 3. Schematyczna ilustracja syntezy N-NPC.

Kolejnym otrzymanym materiałem były kompozyty oparte na NPC (NPC-MnOOH), które były syntetyzowane i analizowane jako budulec elektrod w superkondensatorach (rysunek 4). Kompozyty NPC-MnOOH z 26,7% wag. MnOOH wykazał najwyższą pojemność właściwą 410 F g^{-1} przy szybkości skanowania 1 mV s^{-1} . Co ciekawsze, to symetryczne urządzenie może być skanowane przy szerokim oknie napięciowym od $0 \sim 1,6 \text{ V}$ z $1 \text{ M Li}_2\text{SO}_4$ osiągając wysoką gęstość energii $33,5 \text{ Wh kg}^{-1}$ (rozdział VIII).

A



B



Rysunek 4. (A) Schematyczna ilustracja otrzymywania kompozytu NPC_MnOOH, oraz (B) obrazy z transmisyjnego mikroskopu elektronowego przedstawiające materiały węglowe z różną zawartością procentową MnOOH: (a) NPC, (b) NPC-MnOOH-1, (c) NPC-MnOOH-2, (d) NPC-MnOOH-3, (e) NPC-MnOOH-4, (f) NPC-MnOOH-5.

Stwierdzono, że materiały węglowe i kompozyty na bazie węgla mają duży potencjał w zastosowaniach związanych z przechowywaniem energii. Wydajność elektrochemiczną kompozytów na bazie HCS można dodatkowo zoptymalizować, dostosowując grubość powłoki i rozmiar rdzenia. Ponadto takie struktury nadają się również do innych tlenków metali grup przejściowych, siarki lub krzemu, umożliwiając dalsze zastosowania. Kompozyty na bazie NPC można dalej modyfikować za pomocą innych domieszek heteroatomowych (B, P, S, itd.) i innych tlenków metali przejściowych w celu poprawy wydajności i dalszych zastosowań.

Słowa kluczowe: sferyczne kule węglowe, węgiel nanoporowaty, kompozyty, domieszkowanie heteroatomami, superkondensatory, bateria litowo-jonowa, adsorpcja barwników, wychwytywanie CO₂

Sti Xkore