



Streszczenie pracy doktorskiej

**Porowate materiały węglowe do zastosowań
w energetyce**

**Porous Carbon Nanomaterials for Energy
Storage Application**

Zhang Shuai

promotor Prof. dr hab. Ewa Mijowska

*Katedra Fizykochemii Nanomateriałów
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie*

Szczecin 2019

Streszczenie

Materiały porowate dzięki wysokiej powierzchni właściwej, dobrej przewodności i stabilności chemicznej są wykorzystywane w różnych dziedzinach, szczególnie w magazynowaniu energii. Superkondensator jest jednym z urządzeń magazynujących energię o dużej gęstości mocy i nadzwyczajnej cykliczności nawet przy dużej gęstości prądu. Jednakże niska gęstość energii urządzenia ogranicza jego zastosowanie w praktyce. W oparciu o tą tezę przygotowano serię nanoporowatych materiałów węglowych z metaloorganicznego szkieletu (MOF) do zastosowań w superkondensatorach. Wyniki pokazały, że porowate materiały węglowe z MOF mają wielki potencjał dla materiałów elektrodowych.

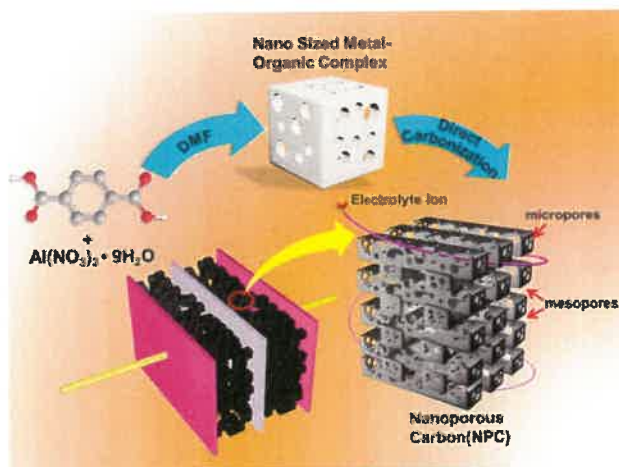
W rozdziale I podsumowano właściwości i metody otrzymywania materiałów na bazie węgla, a następnie zbadano mechanizm magazynowania energii przez superkondensatory zgodnie z modelem elektrycznym dwuwarstwowych kondensatorów i pseudokondensatorów. Na podstawie badań wybrano materiały NPC pochodzące z MOF jako budulec elektrod w superkondensatorach ze względu na ich wyjątkowy charakter fizyczny i chemiczny.

Rozdział II podsumowano techniki badawcze, podstawowe metody eksperymentalne i obliczeniowe stosowane w badaniach.

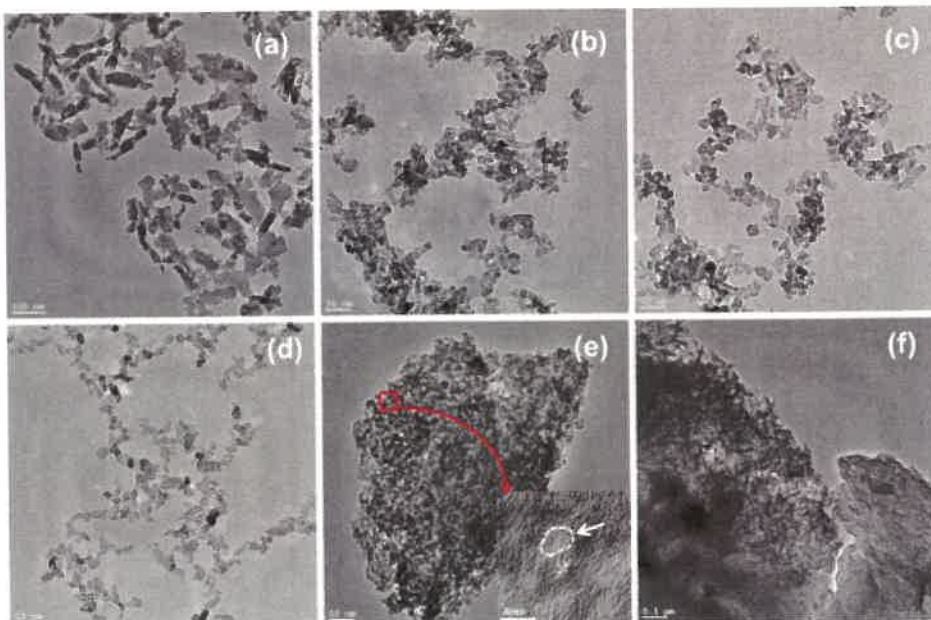
Do charakterystyki otrzymanych materiałów wykorzystano następujące techniki pomiarowe:

- a) Spektroskopia Ramana z wykorzystaniem następujących długości lasera: 457 nm, 514 nm, 785 nm, 830 nm - Renishaw InVia Raman Microscope spectrometer-
- b) Analiza termograwimetryczna (TGA) DTA-Q600
- c) Wysokorozdzielcza Transmisyjna Mikroskopia Elektronowa (HR-TEM) z trybem spektrometru EDX do badania składu pierwiastkowego próbki - FEI Tecnai F20
- 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)

W rozdziale III przygotowano materiał MOF na bazie Al, a następnie materiał NPC na drodze karbonizacji w określonej temperaturze (Rysunek 1). Zdjęcia otrzymanych materiałów przedstawia Rysunek 2. Do oceny właściwości elektrochemicznych tego materiału użyto symetrycznego superkondensatora. Wykorzystano różne elektrolity w celu zbadania wpływu połączenia różnych struktur jako budulec elektrod.

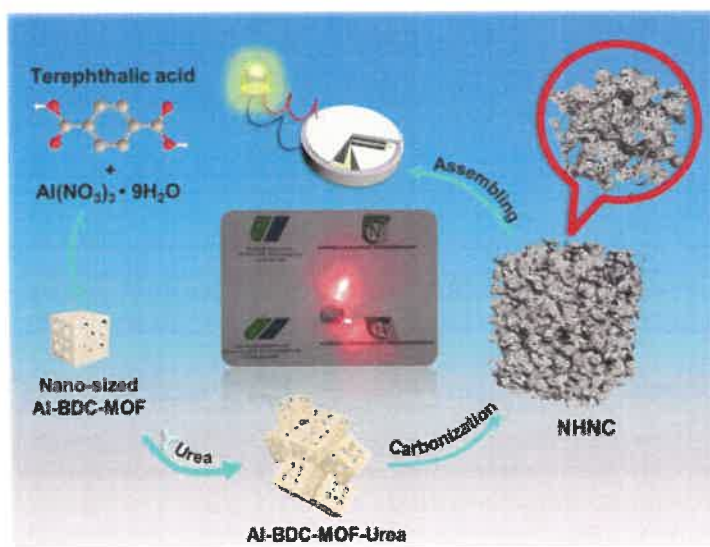


Rysunek 1. Schematyczna ilustracja otrzymywania materiału węglowego NPC.

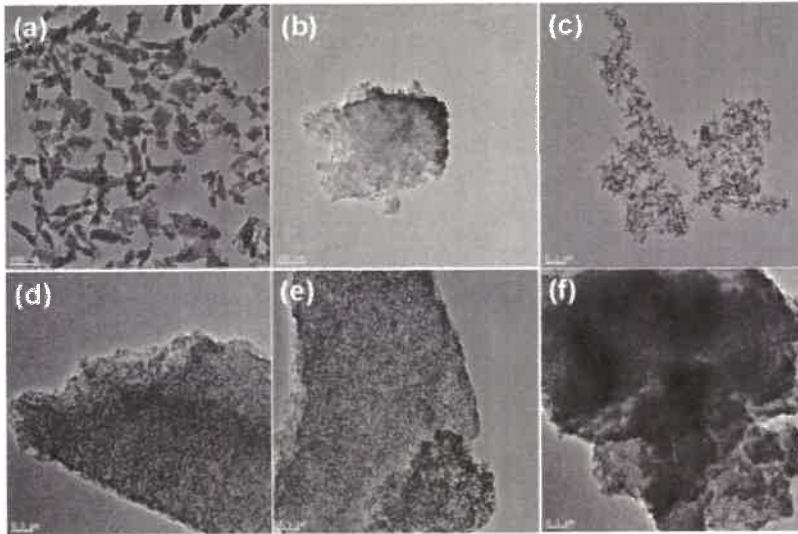


Rysunek 2. Obrazy z transmisyjnego mikroskopu elektronowego materiałów węglowych otrzymanych w różnych temperaturach: (a) Al-based metal-organic framework, (b) NPC-650, (c) NPC-750, (d) NPC-850, (e) NPC-950, (f) NPC-1050.

W rozdziale IV ~ V zaprezentowano dwa rodzaje materiałów NPC domieszkowanych azotem, przygotowanych za pomocą różnych metod domieszkowania heteroatomem (Rysunek 3.). Domieszkowanie przeprowadzono używając różnych prekursorów azotu jak np. mocznik, amoniak. Wysoka zawartość azotu > 10% (stosunek atomów) osiągnięto dla materiału N-NPC (Rysunek 4). Korzystne dla prekursorów MOF, dwa materiały N-NPC wykazują wysoce porowate i wzajemnie połączone struktury. Dzięki unikalnym strukturom i wysokiej zawartości azotu obydwa materiały N-NPC prezentowały dobrą wydajność w kilku elektrolitach. Wysokie gęstości energii tych materiałów spowodowały ich wykorzystanie w akumulatorach litowo-jonowych.

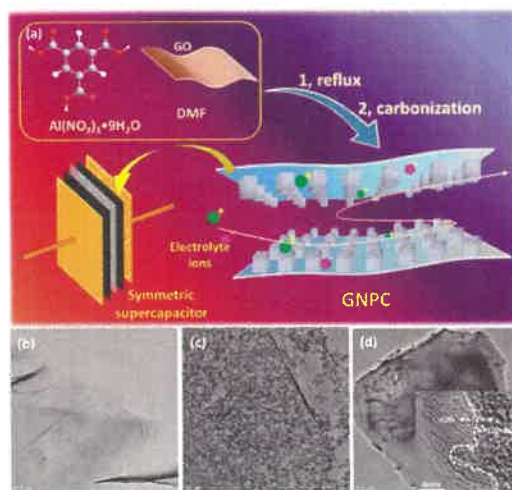


Rysunek 2. Schematyczna ilustracja otrzymywania materiałów węglowych NPC domieszkowanych azotem.



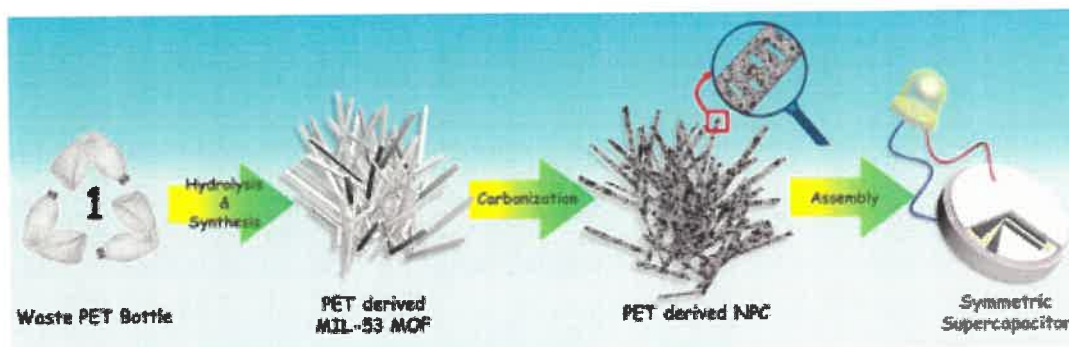
Rysunek 4. Obrazy z transmisyjnego mikroskopu elektronowego materiałów NPC domieszkowanych azotem w różnych temperaturach (a) Al-MOF; (b) Al-MOF-mocznik; (c) NHNC-750; (d) NHNC-850; (e) NHNC-950 and (f) NHNC-1050.

W rozdziale VI opisano otrzymywanie kompleksu tlenek grafenu - MOF (GO-MOF). Materiał został przygotowany za pomocą prostej metody wzrostu in situ (Rysunek 5). Dodanie grafenu nie tylko sprzyja agregacji monomerów NPC, ale także zwiększa przewodność materiałów NPC. Ponadto umieszczenie na powierzchni grafenu NPC zapobiega ponownemu tworzeniu grafenu, dzięki czemu warstwy grafenu mogą być w pełni dostępne dla elektrolitu i można go wykorzystać do przechowywania energii. Dzięki unikalnej strukturze tego materiału uzyskano wysoką pojemność 472 F g^{-1} w superkondensatorze, który jest najwyższą wartością pojemności mierzoną w czystym materiale węglowym.



Rysunek 5. Schematyczna ilustracja (a) wytwarzania symetrycznego GNPC oraz obrazy TEM (b) tlenku grafenu, (c) kompleksu GO-MOF i (d) GNPC.

W rozdziale VII jako surowiec do syntezy MOF zastosowano odpadową butelkę PET, a materiał pochodzący z NPC pochodził z MOF na bazie PET (Rysunek 6). Ulepszona metoda syntezy prowadzi do wydajnego wytwarzania produktu o wysokiej wydajności, co jest uważane za obiecujący sposób rozwiązania problemu dotyczącego zanieczyszczenia tworzywami sztucznymi. Materiał NPC wytworzono przez karbonizację PET-MOF. Materiał ten wykazuje dobre właściwości elektrochemiczne zarówno w elektrolicie kwasowym, jak i organicznym.



Rysunek 6. Schemat reakcji przygotowania materiałów MOF z odpadowego PET.

Badania nanoporowatych materiałów węglowych do zastosowania jako budulec elektrod w superkondensatorach w tej pracy pomogą innym badaczom w badaniach nanoporowatych materiałów węglowych oraz dostarczą nowych pomysłów dotyczących dziedziny magazynowania energii.

Słowa klucze: MOF, superkondensatory, nanoporowaty węgiel, domieszka heteroatomami

Zhy Shun

2019 03. 08